

**Synthèse et caractérisation de couches minces de ferrite de bismuth pour leur intégration dans des photodétecteurs**

par

**Soraya BOUZIDI**

**MÉMOIRE PRÉSENTÉ À L'ÉCOLE DE TECHNOLOGIE SUPÉRIEURE  
COMME EXIGENCE PARTIELLE À L'OBTENTION DE LA MAÎTRISE  
AVEC MÉMOIRE EN GÉNIE ÉLECTRIQUE  
M. Sc. A.**

**MONTRÉAL, LE 04 NOVEMBRE 2020**

**ÉCOLE DE TECHNOLOGIE SUPÉRIEURE  
UNIVERSITÉ DU QUÉBEC**



Soraya Bouzidi, 2020



Cette licence [Creative Commons](#) signifie qu'il est permis de diffuser, d'imprimer ou de sauvegarder sur un autre support une partie ou la totalité de cette œuvre à condition de mentionner l'auteur, que ces utilisations soient faites à des fins non commerciales et que le contenu de l'œuvre n'ait pas été modifié.

**PRÉSENTATION DU JURY**

CE MÉMOIRE A ÉTÉ ÉVALUÉ

PAR UN JURY COMPOSÉ DE :

M. Sylvain G. Cloutier, directeur de mémoire  
Département de génie électrique à l'École de technologie supérieure

M. Ricardo Zednik, président du jury  
Département de génie mécanique à l'École de technologie supérieure

M. Ricardo Izquierdo, membre du jury  
Département de génie électrique à l'École de technologie supérieure

M. Alain Pignolet, examinateur externe  
INRS Énergie Matériaux Télécommunications Research Centre

IL A FAIT L'OBJET D'UNE SOUTENANCE DEVANT JURY ET PUBLIC

LE 20 OCTOBRE 2020

À L'ÉCOLE DE TECHNOLOGIE SUPÉRIEURE



## REMERCIEMENTS

Je remercie tout d'abord mon directeur de recherche Professeur Sylvain G. Cloutier et mon codirecteur de recherche Docteur Riad Néchache pour m'avoir permis d'intégrer l'École de Technologie Supérieure (ÉTS) afin d'y effectuer une maîtrise en génie électrique pour compléter mon projet de fin d'étude. Je les remercie de m'avoir fait confiance et d'avoir cru en mes compétences pour mener à bien mon projet de recherche. Je tiens particulièrement à les remercier pour m'avoir permis de réaliser un travail très intéressant et aussi enrichissant en toute autonomie, tout en m'accordant de leur temps pour discuter de mon projet et répondre à mes questions lorsque cela était nécessaire. Je remercie aussi les membres du jury pour l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail et pour le temps qu'ils ont investi pour son évaluation.

Je tiens aussi à remercier les membres du groupe de recherche NOMAD, dirigé par Professeur Sylvain G. Cloutier, que j'ai intégré en arrivant à l'ÉTS. Merci à Ivy M. Asuo, François-Xavier Fortier, Paul Fourmont, Jaime A. Benavides Guerrero, Luis F. Gerlein Reyes, Xiaohang Gao, Docteure Debika Banerjee, Alain Picard, Arjun Wadhwa et Somaieh Yousefi. Je les remercie pour leur soutien et leur entraide. Je remercie tous les membres de ce groupe pour leur bonne humeur quotidienne, leur gentillesse et pour avoir facilité mon intégration à l'ÉTS. Un grand merci à Suchismita Basu, Charles Trudeau, Docteur Dawit Gedamu et Docteur Ibrahima Ka à qui je souhaite une très bonne continuation.

Au cours de ma maîtrise, j'ai eu l'occasion de travailler en interaction avec des employés et doctorants de l'ÉTS, de l'UQAM et de l'INRS pour m'accompagner dans ma recherche ou me former à des techniques de caractérisation. Je remercie Docteur Mohammad Saadati, Docteure Karine Inaekyan, Galyna Shul, Shyamashis Das, Joel Edouard Nkeck, Matteo Basti, Docteur Wei Huang et Docteur Catalin Harnagea.

Un grand merci à Polytech Grenoble pour m'avoir permis d'acquérir un maximum de connaissances dans le domaine des matériaux, de la microélectronique et nanotechnologie. Cela m'a été très profitable tout au long de ma maîtrise.

Enfin, je souhaite exprimer ma gratitude envers l'ÉTS pour m'avoir permis d'approfondir mes connaissances dans le domaine des systèmes photovoltaïques et de la caractérisation des matériaux aussi bien d'un point de vue théorique, par des cours dispensés par des professeurs de l'ÉTS, que d'un point de vue pratique par des expériences au laboratoire. Cela m'a ainsi permis de consolider mes connaissances et d'acquérir une expérience très enrichissante dans le domaine de la micro/nanotechnologie.

# **Synthèse et caractérisation de couches minces de ferrite de bismuth pour leur intégration dans des photodétecteurs**

Soraya BOUZIDI

## **RÉSUMÉ**

L'effet ferroélectrique et photovoltaïque (FEPV) de la ferrite de bismuth ( $\text{BiFeO}_3$  ou BFO), pourtant très prometteur, n'a que rarement été étudié dans des dispositifs optoélectroniques. Dans cette étude, nous avons souhaité comprendre comment les propriétés d'une couche mince de ferrite de bismuth, et plus particulièrement son effet FEPV, pouvaient impacter les performances d'un dispositif optoélectronique.

Pour ce faire, nous avons développé, par voie chimique, une couche mince de ferrite de bismuth polycristalline que nous avons intégrée dans un dispositif photodétecteur actif à base de pérovskite pseudo organométallique. Hautement efficaces, et économiques, les dispositifs développés avec la couche de BFO ont montré une amélioration considérable de la responsivité et de la détectivité, sur tout le spectre du visible, par rapport aux dispositifs sans BFO. Ces caractéristiques sont davantage améliorées par l'introduction dans le dispositif d'une couche de BFO dopé à 10 mol% de chrome. Aussi les temps de réponse sont réduits de près de 20% par l'intégration du BFO pur dans les dispositifs et de près de 50% par l'intégration du BFO dopé au chrome.

Nous avons pu mettre en évidence que la couche de ferrite de bismuth joue, dans ce dispositif, le rôle de couche bloquante de porteurs de charge positive (HBL) et de couche de passivation réduisant considérablement les courants de fuite du dispositif. L'introduction de la couche de ferrite de bismuth dans le photodétecteur a aussi permis d'améliorer le photo-courant généré par le dispositif. Ainsi, nous avons pu mettre en évidence que l'insertion de la couche de BFO, dopé au chrome ou non, améliorait nettement les performances du photodétecteur.

**Mots-clés :** Ferrite de bismuth, BFO, effet ferroélectrique et photovoltaïque, FEPV, chrome, dopage, photodétecteur, pérovskite pseudo organométallique.



## **Synthesis and characterization of bismuth ferrite thin films for its integration in photodetectors**

Soraya BOUZIDI

### **ABSTRACT**

Ferroelectric and photovoltaic (FEPV) effect of bismuth ferrite ( $\text{BiFeO}_3$  or BFO) is extremely promising but has rarely been studied in optoelectronic devices. In this study, we wanted to understand how the properties of bismuth ferrite, especially its FEPV effect, can affect the performances of an optoelectronic device.

Here, we developed, by chemical solution deposition, a thin layer of polycrystalline bismuth ferrite that we integrated into an active photodetector based of pseudo organometallic perovskite. Highly efficient and low cost, the devices made of BFO showed a significant improvement of responsivity and detectivity, over the visible spectrum, compared to the device without BFO. These features are further improved by the introduction of a 10 mol% chromium doped BFO layer into the device. Also, response times were reduced by around 20% by the integration of pure BFO in the device and 50% by the integration of chromium doped BFO.

In this study, we first showed that BFO layer played the role of a hole blocking layer (HBL) and passivation layer reducing drastically the leakage current of the device. The introduction of BFO layer into the photodetector leads to an increase of generated photo-current in the device. Here, we highlighted that the introduction of BFO layer, pure or chromium doped, into a photodetector results in a considerable improve in the photodetector performances.

**Keywords:** Bismuth ferrite, BFO, ferroelectric and photovoltaic effect, FEPV, chromium, doping, photodetector, pseudo organometallic perovskite.



## TABLE DES MATIÈRES

	Page
INTRODUCTION .....	1
CHAPITRE 1    ETAT DE L'ART SUR LA FERRITE DE BISMUTH ET INTRODUCTION AUX PHOTODÉTECTEURS.....	5
1.1    La ferrite de bismuth, un matériau pérovskite aux multiples propriétés.....	5
1.1.1    La structure cristalline de la ferrite de bismuth .....	6
1.1.2    Les propriétés de la ferrite de bismuth.....	9
1.1.3    Domaines d'application actuels de la ferrite de bismuth .....	18
1.2    Les photodéTECTEURS .....	23
1.2.1    Principe de fonctionnement et caractéristiques des photodéTECTEURS .....	24
1.2.1.1    Principe de fonctionnement d'un photodéTECTEUR actif .....	24
1.2.1.2    Caractéristiques d'un photodéTECTEUR.....	29
1.2.2    Les photodéTECTEURS en lien avec notre étude .....	35
1.2.2.1    PhotodéTECTEURS à base de ferrite de bismuth.....	36
1.2.2.2    PhotodéTECTEURS à base de pérovskite organométallique.....	37
CHAPITRE 2    OBJECTIF ET MÉTHODOLOGIE EMPLOYÉE .....	39
2.1    Objectif .....	39
2.2    Méthodologie employée.....	40
2.2.1    Sélection des méthodes de synthèse et de dépôt.....	41
2.2.2    Sélection du substrat .....	42
2.2.3    Protocole suivi pour le développement des couches minces de BFO .....	43
2.2.4    Outils de caractérisation structurale, morphologique et optique .....	46
2.2.5    Architecture du dispositif.....	51
2.2.6    Protocole suivi pour le développement de la couche de pérovskite organométallique pseudo halogénique.....	55
2.2.7    Méthode employée pour le développement complet du dispositif final ..	57
2.2.8    Réalisation des mesures optoélectroniques.....	58
2.2.9    Optimisation des paramètres de synthèse .....	60
CHAPITRE 3    RÉSULTATS ET DISCUSSION CONCERNANT LA SYNTHÈSE DES COUCHES MINCES DE FERRITE DE BISMUTH .....	61
3.1    Résultats des caractérisations structurale, morphologique et optique .....	61
3.2    Discussion.....	69
CHAPITRE 4    CARACTÉRISATIONS OPTOELECTRONIQUES DES DISPOSITIFS À BASE DE BFO DÉVELOPPÉS .....	81
4.1    Résultats optoélectroniques des photodéTECTEURS à base de BFO pur .....	81
4.1.1    Expériences préliminaires.....	81
4.1.2    Mesures optoélectroniques.....	93
4.2    Discussion.....	102

4.3	Voie d'optimisation des photodétecteurs explorée par le dopage au chrome.....	116
4.4	Discussion des premiers résultats concernant le dopage de la ferrite de bismuth .....	125
CONCLUSION .....		133
PERSPECTIVES .....		136
LISTE DE RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....		157

## LISTE DES TABLEAUX

	Page	
Tableau 1.1	Tableau résumant les études antérieures sur l'intégration de la ferrite de bismuth dans un dispositif photodétecteur actif.....	36
Tableau 3.1	Tableau répertoriant le diamètre équivalent/taille moyenne des cristallites de BFO dans les différents films synthétisés.....	73
Tableau 3.2	Tableau répertoriant les distances interplanaires $d_{hkl}$ calculées pour chacun des pics de diffraction des diffractogrammes des échantillons BFO(EG), BFO(2M) et BFO(AA) ainsi que les paramètres de mailles de leur structure cristalline .....	77
Tableau 4.1	Tableau répertoriant les valeurs de taille moyenne de grains et de rugosité moyenne RMS des films en surface des échantillons de FTO/BFO/PE, de FTO/PE, de FTO/BFO et de FTO seul .....	86
Tableau 4.2	Tableau répertoriant la valeur moyenne des courants $I_{On}$ et $I_{Off}$ relevés à 2 V et de la valeur moyenne des ratios des courants $I_{On}/I_{Off}$ des photodétecteurs FTO/PE et FTO/BFO/PE étudiés .....	97
Tableau 4.3	Tableau répertoriant les valeurs des largeurs à mi-hauteur B des pics de diffraction sélectionnés de la phase de pérovskite pseudo organométallique et des tailles moyenne de cristallites correspondantes, dans les échantillon FTO/PE et FTO/BFO/PE.....	103
Tableau 4.4	Tableau résumant les caractéristiques du film de pérovskite pseudo organométallique PE et de la sous-couche sur laquelle PE cristallise dans les échantillons FTO/PE et FTO/BFO/PE .....	105
Tableau 4.5	Tableau résumant les performances de photodétecteurs de configuration planaire à base de ferrite de bismuth ou de pérovskite organométallique.....	113
Tableau 4.6	Tableau répertoriant la valeur moyenne des courants $I_{On}$ et $I_{Off}$ relevés à 2 V et de la valeur moyenne des ratios des courants $I_{On}/I_{Off}$ des photodétecteurs FTO/PE, FTO/BFO/PE et FTO/BFO,9C0,1O/PE étudiés.....	122
Tableau 4.7	Tableau répertoriant la position des pics les plus intenses de la phase hexagonale présente dans les diffractogrammes obtenus suite à l'analyse des films de BFO pur et de BFO dopé à 10 mol% de Cr et mettant en évidence leurs paramètres de maille.....	126



## LISTE DES FIGURES

	Page	
Figure 1.1	Représentation schématique de la structure pérovskite dite <i>idéale</i> du cristal $AMX_3$ réalisée à partir du logiciel libre d'analyse structurale VESTA 3 .....	7
Figure 1.2	Représentations schématiques de la structure cristalline du $BiFeO_3$ a) de type hexagonal, b) sous la forme de double pérovskites distordues .....	8
Figure 1.3	Représentation de courbe d'hystérésis mettant en évidence le phénomène de ferroélectricité .....	10
Figure 1.4	Représentation schématique du couplage photostrictif dans la ferrite de bismuth .....	12
Figure 1.5	Représentation de la courbe d'hystérésis mettant en évidence le phénomène de ferromagnétisme .....	13
Figure 1.6	Représentation schématique simplifiée de l'ordre antiferromagnétique (AFM) de type G abordé dans ce chapitre .....	15
Figure 1.7	Représentation schématique de la coexistence des ordres ferroélectrique et ferromagnétique dans un matériau multiferroïque .....	16
Figure 1.8	Représentation de la répartition des articles sur le BFO publiés, entre les années 2000 et 2015, en fonction de la propriété étudiée .....	18
Figure 1.9	Représentation schématique de l'effet ferroélectrique et photovoltaïque (FEPV) dans un dispositif composé d'une couche de BFO prise en sandwich entre deux électrodes .....	21
Figure 1.10	Représentation schématique d'un photodétecteur .....	25
Figure 1.11	Représentation des spectres de responsivité de différents types de photodétecteurs .....	31
Figure 1.12	Représentation schématique de la mesure des temps de réponse d'un photodétecteur .....	33
Figure 2.1	Représentation schématique du procédé de préparation de la solution de précurseurs de BFO avec le solvant X .....	45

Figure 2.2	Représentation schématique de la fabrication de la couche mince de BFO .....	46
Figure 2.3	Représentation schématique simplifiée du fonctionnement du Microscope à Force Piézoélectrique .....	50
Figure 2.4	Schéma de l'architecture choisie du photodétecteur planaire étudié dans le cadre de ma recherche .....	53
Figure 2.5	Image MEB de la rainure réalisée à l'aide de la pointe diamantée sur le film de FTO pour la séparation des électrodes .....	53
Figure 2.6	Diagramme d'alignement théorique des bandes d'énergie dans le dispositif photodétecteur FTO/BFO/PE élaboré .....	54
Figure 2.7	Représentation schématique du procédé de préparation de la solution de pérovskite organométallique pseudo halogénique .....	56
Figure 2.8	Représentation schématique de la fabrication de la couche mince de pérovskite pseudo organométallique .....	57
Figure 2.9	Représentation schématique des étapes de fabrication du photodétecteur à base d'hétérostructure de BFO/Pérovskite pseudo organométallique .....	58
Figure 3.1	a) Diffractogrammes obtenus suite à l'analyse des couches minces de BFO synthétisées à partir des solvants EG (en noir), 2M (en bleu) et AA (en rouge) ainsi que celui d'un substrat de FTO (en vert), b) Diffractogramme de référence de la ferrite de bismuth, <i>fichier JCPDS n° 86-1518</i> .....	62
Figure 3.2	Image MEB à un grossissement de 30 000× de la surface du FTO .....	64
Figure 3.3	Images MEB de la surface des films de BFO réalisés à partir du solvant : a) d'éthylène glycol a)i. à 2 500×, a)ii. à 30 000×, b) de 2-methoxyéthanol b)i. à 2 500× et b)ii. à 30 000× et c) d'acide acétique c)i. à 2 500× et c)ii. à 30 000× .....	65
Figure 3.4	Image MEB de la coupe transversale de l'échantillon BFO(AA) .....	67
Figure 3.5	Représentation a) du spectre d'absorption des différents échantillons de BFO étudiés entre 300 nm et 800 nm et b) du tracé de Tauc de ces mêmes échantillons entre 1,5 et 3,5 eV .....	68
Figure 3.6	Photographies réalisées après recuit à 500 °C des échantillons synthétisés à partir des différentes solutions de BFO : a) à base	

d'éthylène glycole, b) à base de 2-methoxyéthanol et c) à base d'acide acétique .....	72
Figure 3.7 Images MEB mettant en évidence les pinholes en rouge des échantillons a) BFO(2M) et b) BFO(AA), à un grossissement de 2 500×.....	74
Figure 4.1 Diffractogrammes réalisés entre les angles $2\theta$ de $10^\circ$ à $50^\circ$ des échantillons de FTO seul (en vert), de BFO déposé sur un substrat de FTO (FTO/BFO en bleu), de la pérovskite pseudo organométallique déposée sur un substrat de FTO (FTO/PE en noir) et de la pérovskite pseudo organométallique déposée sur un substrat de FTO sur lequel a été préalablement déposé un film de BFO (FTO/BFO/PE en rouge).....	82
Figure 4.2 Images MEB des surfaces des échantillons de a) FTO seul, b) FTO/PE, c) FTO/BFO et d) FTO/BFO/PE à un grossissement de $30\,000\times$ .....	84
Figure 4.3 Images AFM obtenues, en mode contact intermittent, de la surface de l'échantillon a) de FTO/BFO, b) FTO/PE et c) FTO/BFO/PE .....	85
Figure 4.4 Image MEB de la coupe transverse de l'échantillon FTO/BFO/PE .....	87
Figure 4.5 a) Image AFM et b) image PFM obtenue de la polarisation en z de la surface de l'échantillon de n-Si/BFO.....	89
Figure 4.6 Représentation de l'hystérésis obtenue par la mesure, au point A, de la polarisation a) spontanée selon la direction z b) rémanente selon la direction z d'un domaine ferroélectrique du film de BFO, en variant le champ électrique entre la pointe et le substrat de -15 V à +20 V .....	90
Figure 4.7 Représentation graphique du : a) spectre d'absorption de la pérovskite pseudo organométallique déposée sur de la ferrite de bismuth (en rouge), de la pérovskite pseudo organométallique seule (en noir), de la ferrite de bismuth seule (en bleu), et b) tracé de Tauc dit « Tauc plot » de ces deux derniers échantillons .....	92
Figure 4.8 Montage expérimentale pour les mesures de courant et tension du dispositif photodétecteur FTO/BFO/PE développé. ....	94
Figure 4.9 Représentation de la variation du courant traversant les dispositifs FTO/PE (en noir) et FTO/BFO/PE (en rouge) a) en fonction de la tension aux bornes du dispositif (I-V), avec et sans illumination (courbe nommée respectivement « L » et « D »), b) en fonction du	

Figure 4.10	Représentation graphique des spectres de responsivité des dispositifs FTO/BFO/PE (en rouge), FTO/BFO et du dispositif de référence FTO/PE sous une polarisation de 10 V .....	98
Figure 4.11	Représentation semilogarithmique des spectres de détectivité du photodétecteur FTO/BFO/PE (en rouge) et du dispositif de référence FTO/PE (en noir) .....	99
Figure 4.12	Représentation de la variation de la tension normalisée en fonction du temps lorsque les dispositifs FTO/BFO/PE (en rouge) et de référence FTO/PE (en noir) sont illuminés par intermittence .....	100
Figure 4.13	Représentation graphique de l'évolution du courant en fonction de l'illumination selon la présence ou non de la couche de ferrite de bismuth dans les différents photodétecteurs polarisés à 2 V .....	101
Figure 4.14	Images MEB mettant en évidence les pinholes en rouge des échantillons a) FTO/PE et b) FTO/BFO/PE, à un grossissement de 30 000×.....	105
Figure 4.15	Représentation des diffractogrammes obtenus suite à l'analyse des échantillons de BFO dopés au chrome à différentes proportions théoriques (0 mol%, 10 mol%, 30 mol%, 50 mol% et 100 mol%).....	118
Figure 4.16	Représentation du tracé de Tauc dit « Tauc plot » de l'échantillon $\text{BiFe}_{0,9}\text{Cr}_{0,1}\text{O}_3$ (en bleu), de l'échantillon $\text{BiFeO}_3$ (en rouge) et de l'échantillon de pérovskite pseudo organométallique (en noir).....	120
Figure 4.17	Représentation de la variation du courant traversant les dispositifs FTO/PE (en noir), FTO/BFO/PE (en rouge) et FTO/BF <sub>0,9</sub> C <sub>0,1</sub> O/PE (en bleu) en fonction du temps (I-t) lorsqu'on varie l'illumination de la position On à la position Off et avec une tension de polarisation maintenue à 2 V .....	121
Figure 4.18	Représentation graphique des spectres de a) responsivité et de b) détectivité spécifique (en échelle semi-logarithmique), des dispositifs FTO/BF <sub>0,9</sub> C <sub>0,1</sub> O/PE (en bleu), FTO/BFO/PE (en rouge), FTO/BFO et du dispositif de référence FTO/PE sous une polarisation de 10 V .....	123
Figure 4.19	Représentation de la variation de la tension normalisée en fonction du temps lorsque les dispositifs FTO/BF <sub>0,9</sub> C <sub>0,1</sub> O/PE (en bleu),	

FTO/BFO/PE (en rouge) et de référence FTO/PE (en noir) sont illuminés par intermittence. ....	124
Figure 4.20 Représentation des diffractogrammes des échantillons de BFO pur (en rouge) et de BFO dopé à 10 mol% de Cr (en bleu) .....	126



## LISTE DES ABRÉVIATIONS, SIGLES ET ACRONYMES

<b>ÉTS</b>	École de Technologie Supérieure	<b>NOMAD</b>	Nano-engineered Optoelectronic Materials & Advanced Devices
<b>UQAM</b>	Université du Québec À Montréal	<b>INRS</b>	Institut National de Recherche Scientifique
<b>FEPV</b>	Effet Ferroélectrique et Photovoltaïque	<b>BFO</b>	Ferrite de Bismuth
<b>T<sub>c</sub></b>	Température de Curie	<b>T<sub>N</sub></b>	Température de Néel
<b>P<sub>s</sub></b>	Polarisation spontanée	<b>P<sub>r</sub></b>	Polarisation rémanente
<b>PE</b>	Pérovskite pseudo organométallique	<b>FTO</b>	Oxyde d'étain dopé au fluor
<b>AFM</b>	Microscope à Force Atomique	<b>UV</b>	Ultra-Violet
<b>PZT</b>	Titano-Zirconate de Plomb	<b>PFM</b>	Microscope à Force Piézoélectrique
<b>V<sub>oc</sub></b>	Tension de circuit ouvert	<b>EQE</b>	Efficacité Quantique Externe
<b>BC</b>	Bandé de conduction	<b>BV</b>	Bandé de valence
<b>E<sub>v</sub></b>	Plus haut niveau d'énergie de la couche de valence	<b>E<sub>c</sub></b>	Plus bas niveau d'énergie de la couche de conduction
<b>IoT</b>	Internet of Things	<b>E<sub>g</sub></b>	Energie de bande interdite
<b>E<sub>ph</sub></b>	Énergie d'un photon	<b>I<sub>d</sub> ou I<sub>off</sub></b>	Courant dans le noir
<b>I<sub>on</sub></b>	Courant sous illumination	<b>P<sub>opt</sub></b>	Puissance optique
<b>I<sub>p</sub></b>	Photo-courant généré	<b>EG</b>	Ethylène glycol
<b>2M</b>	Di-methoxyéthanol	<b>AA</b>	Acide acétique



## LISTE DES SYMBOLES ET UNITÉS DE MESURE

---

### UNITÉS DE BASE

#### Longueur

m mètre

Å Angström

nm nanomètres

#### Aire

cm<sup>2</sup> centimètre carré

#### Volume

L litre

mL millilitre

µL microlitre

---

### UNITÉS DE MASSE

#### Masse

g gramme

mg milligramme

---

### UNITÉS MÉCANIQUES

#### Angle plan

° degré

---

### UNITÉS DE TEMPS

#### Temps

h heure

s seconde

#### Energie

J Joule

eV electronVolt

#### Puissance

W Watt

#### Vitesse angulaire

rpm tour par minute

#### Vitesse d'échange de données

Gbit/s Gigabits par seconde

#### Fréquence

Hz Hertz

#### Force

N Newton

#### Différence de potentiel (ou tension)

MV mégaVolt

kV kiloVolt

V Volt

---

---

### UNITÉS ÉLECTRIQUE ET MAGNÉTIQUE

#### Intensité de courant électrique

A Ampère

nA nanoAmpère

pA picoAmpère

#### Quantité d'électricité – charge électrique

C Coulomb

---

### UNITÉS CALORIFIQUES

°C Degré Celsius

K Kelvin

---

### UNITÉS DE QUANTITÉ DE MATIÈRE

#### Quantité de matière

mol mole

#### Concentration

mol/L mol par litre

---

### UNITÉS OPTIQUES

#### Irradiance

W/m<sup>2</sup> Watt par mètre carré

W/cm<sup>2</sup> Watt par centimètre carré

#### DéTECTIVITÉ

Jones cm.H<sup>1/2</sup>.W<sup>-1</sup>

---

### LISTE DES SYMBOLES

ω angle de pivot

α absorbance

τ<sub>RT</sub> temps de montée

τ<sub>DT</sub> temps de descente

#### Symboles chimiques

Ca Calcium

Bi Bismuth

Fe Fer

O Oxygène

Cr Chrome

Pr Praséodyme

Mn Manganèse

La Lanthane



## INTRODUCTION

Actuellement, les photodéTECTeurs font partie des dispositifs optoélectroniques les plus répandus dans le monde (Jiang, Xu, Lin, & Liu, 2016; Johnson, 2018; Pittalwala, 2017). On les retrouve dans le domaine de la communication, du médical ainsi que dans les dispositifs électroniques qu'on utilise au quotidien (Boisvert, 2014; Fay, 2001; Lerner, 1996; Omnès, Monroy, Muñoz, & Reverchon, 2007). Une majeure partie d'entre eux sont composés de silicium atteignant de hautes performances pour des coûts de fabrication relativement élevés, principalement dus aux procédés de développement complexes (Dou et al., 2014; Liu, Wang, Chen, & Xiao, 2016; Zhao, Li, & Shen, 2019). Depuis peu, face aux besoins énergétiques et économiques actuels, un intérêt sans précédent s'est porté vers le développement de dispositifs photodéTECTeurs hautement efficaces et à faibles coûts de fabrication (Dou et al., 2014; Liu et al., 2016; Sutherland et al., 2015; Zhao et al., 2019).

Depuis la découverte de l'effet ferroélectrique et photovoltaïque (FEPV) dans les matériaux pérovskites ferroélectriques, les pérovskites oxydes ferroélectriques ont été poussées vers le devant de la scène pour leur intégration dans des dispositifs optoélectroniques afin d'en améliorer l'efficacité, tout en gardant leurs coûts de fabrication bas (Li et al., 2019; Swain, Rath, Biswas, Rao, & Murugavel, 2019; Zhu, 2009). Ces oxydes présentent de nombreux avantages. Ils sont économiques, la plupart d'entre eux sont composés d'éléments abondants et non toxiques, et surtout ils présentent des propriétés facilement ajustables par la modification de la méthode de synthèse ou par l'introduction de dopants (Bretos, Jiménez, Ricote, & Calzada, 2018; Dong, Wu, Wang, Duan, & Li, 2013; Fix, 2019; Lin, Lan, & Nan, 2019; Zhu, 2009).

La ferrite de bismuth ( $\text{BiFeO}_3$  ou BFO) est un matériau pérovskite oxyde ferroélectrique (Arti, Kumar, Kumar, Walia, & Verma, 2019; Huang, Deng, Yang, & Chu, 2010; Lubk, Gemming, & Spaldin, 2009; Yang et al., 2009). Elle se démarque des autres matériaux ferroélectriques principalement grâce à sa grande polarisation électrique spontanée et sa faible énergie de bande

interdite qu'elle possède à température ambiante, idéales pour l'application de l'effet FEPV (Arti et al., 2019; Yang et al., 2009).

Pour assurer sa pureté et donc ses propriétés, la ferrite de bismuth a été grandement synthétisée à l'aide de techniques de synthèse et de dépôt onéreuses permettant un contrôle pointu des paramètres de synthèse des couches minces ou autres nanostructures de BFO (Khikhlovskyi, 2010; Lim et al., 2008; Zhang, Cheng, Chen, Yu, & Meng, 2006). Cependant, rares sont les études ayant abouti à l'élaboration de photodétecteurs. En effet, une grande majorité des recherches réalisées sur ce matériau sont destinées à l'étude de ses propriétés électriques et magnétiques pour son intégration dans des dispositifs de stockage de l'information (Ederer & Spaldin, 2005b; Kadomtseva et al., 2006; Khikhlovskyi, 2010; Khist et al., 2017).

Dans ce travail de recherche, nous souhaitons mettre l'emphase sur l'étude des propriétés ferroélectriques et photovoltaïques de couches minces de ferrite de bismuth, élaborées à partir de méthodes de synthèse et de dépôt économiques, par leur intégration dans des photodétecteurs. En effet, comme l'effet ferroélectrique et photovoltaïque (FEPV) de la ferrite de bismuth ( $\text{BiFeO}_3$  ou BFO) a rarement été étudié dans des dispositifs optoélectroniques, nous souhaitons, dans cette étude, comprendre comment les propriétés FEPV du BFO peuvent impacter les performances d'un dispositif optoélectronique.

Ainsi, notre projet a pour objectif de synthétiser et de développer, au sein des laboratoires de l'ETS, des couches minces de ferrite de bismuth pure à partir de méthodes de synthèse et de dépôt peu coûteuses, pour leur intégration dans des dispositifs opto-électroniques. Les dispositifs opto-électroniques que l'on souhaite développer sont des photodétecteurs à base de  $\text{BiFeO}_3$  à rendement élevé et à faibles coûts. Dispositifs de référence dans le domaine de l'optoélectronique, les photodétecteurs ont, ici, été choisis pour leur simplicité de développement et surtout pour la facilité de compréhension des phénomènes physiques mis en jeu simultanément dans le dispositif.

Les caractérisations structurales, morphologiques, optiques et ferroélectriques des films de BFO, ainsi que les mesures optoélectroniques des photodétecteurs à base de BFO, nous permettront de comprendre comment les propriétés ferroélectriques et photovoltaïques de la ferrite de bismuth peuvent impacter les performances d'un dispositif optoélectronique. L'originalité de cette étude est apportée par l'intégration de ces films, synthétisés à partir de méthode économique, dans des dispositifs optoélectroniques de nouvelle génération pour étudier les phénomènes à l'origine du comportement des dispositifs fabriqués.

Nous avons décidé de diviser ce rapport en quatre parties. Dans un premier chapitre, nous présenterons la revue de littérature réalisée pour mener à bien ce projet. Nous introduirons tout d'abord la ferrite de bismuth puis les photodétecteurs en lien avec notre étude. Nous décrirons ainsi la structure cristalline et les propriétés de la ferrite de bismuth ainsi que les applications dans lesquelles on la retrouve. Ensuite le principe de fonctionnement des photodétecteurs et les caractéristiques permettant de décrire leurs performances seront présentés. Nous aborderons aussi les photodétecteurs en lien avec notre étude.

Dans une seconde partie, nous présenterons clairement l'objectif de nos travaux et introduirons notre méthodologie de recherche.

Dans le chapitre trois, nous mettrons en avant les résultats obtenus suite à la caractérisation des films de BFO synthétisés à partir de différents solvants. Nous discuterons des résultats pour évaluer lequel des solvants nous permettra d'obtenir des films de BFO pur de meilleur qualité et qui sera le plus adapté aux dispositifs optoélectroniques que nous souhaitons développer.

Dans une dernière partie, nous présenterons les résultats obtenus des caractérisations optoélectroniques des photodétecteurs après l'intégration des films de BFO pur dans ces derniers. Suite à ces résultats, nous mettrons en évidence l'impact de la couche de BFO sur les performances du photodétecteur et discuterons de l'influence des propriétés du BFO sur ces photodétecteurs. Nous aborderons brièvement l'influence du dopage du BFO par le chrome sur les performances des photodétecteurs développés.



## CHAPITRE 1

### ETAT DE L'ART SUR LA FERRITE DE BISMUTH ET INTRODUCTION AUX PHOTODÉTECTEURS

Ce premier chapitre a pour objectif de présenter la revue de littérature effectuée dans le cadre de notre projet de recherche. Elle est divisée en deux parties. Une première partie sera dédiée à un état de l'art sur la ferrite de bismuth. Nous présenterons ainsi sa structure cristalline, ses principales propriétés et quelques domaines d'applications, à ce jour répertoriés, dans lesquelles on retrouve la ferrite de bismuth. Dans une seconde partie, nous introduirons les photodéTECTEURS en lien avec notre étude. Nous aborderons aussi le principe de fonctionnement des photodéTECTEURS et les principales caractéristiques qui permettent de juger de leur performance.

#### 1.1 La ferrite de bismuth, un matériau pérovskite aux multiples propriétés

La ferrite de bismuth ( $\text{BiFeO}_3$  ou BFO) est un matériau semi-conducteur connu pour faire partie de la famille des rares matériaux qu'on appelle matériaux multiferroïques.(Eerenstein, Mathur, & Scott, 2006; Wu, Fan, Xiao, Zhu, & Wang, 2016) Cet oxyde se démarque des autres matériaux multiferroïques principalement parce qu'il fait partie des quelques très rares matériaux à présenter, à l'état pur, plusieurs ordres ferroïques qui coexistent à température ambiante (Catalan & Scott, 2009; Hill, 2000; Wu et al., 2016).

Ce matériau a été en grande partie étudié pour son intégration dans des dispositifs de mémoire de stockage de l'information dû à ses propriétés à la fois ferromagnétiques et ferroélectriques (Jain et al., 2015; Larousserie, 2013; Nechache, 2009; Prokhorenko, 2015). La découverte du couplage entre ces deux propriétés a rendu ce matériau encore plus attrayant et intriguant pour les scientifiques, qui n'hésitent pas à qualifier ce matériau de « magique et fascinant » (Larousserie, 2013). L'engouement actuel pour la ferrite de bismuth s'explique par le grand nombre de propriétés et de couplages qui ont été découverts, au cours des dernières décennies, dans ce matériau lui permettant ainsi d'être utilisé dans diverses applications.

Depuis sa découverte, il y a près de 60 ans, on lui découvre de nouvelles propriétés tous les 20 ans, cela en fait un matériau très prometteur susceptible de révolutionner l'informatique, l'électronique et la télécommunication dans un futur très proche (Larousserie, 2013).

Dans cette partie, nous allons tout d'abord nous intéresser à la structure cristalline de la ferrite de bismuth et mettre en évidence les diverses propriétés qu'elle exhibe à température ambiante. Par la suite, les applications dans lesquelles on retrouve la ferrite de bismuth seront présentées. Dans le cadre de mes travaux de recherche, nous nous arrêterons sur les actuels travaux réalisés concernant l'intégration de BFO dans des dispositifs destinés au domaine de l'optoélectronique et plus précisément des photodéTECTeurs actifs.

### **1.1.1 La structure cristalline de la ferrite de bismuth**

On qualifie la ferrite de bismuth de matériau péroVskite. Cette appellation prend son origine de la structure du minéral de titanate de calcium,  $\text{CaTiO}_3$ , découvert pour la première fois par Gustav Rose et qui l'a nommée en l'honneur du minéralogiste Lev Alekseevich von Perovski (Locock & Mitchell, 2018).

Un matériau péroVskite est donc un matériau possédant une structure cristalline similaire au  $\text{CaTiO}_3$ . Dans la nature, ces matériaux péroVskites se présentent généralement sous la structure quadratique/tétragonale, orthorhombique voire rhomboédrique, selon la qualité de la symétrie de la structure (Brivio et al., 2015; Harari & Baffier, 2015; Perca, 2007). Ces différentes structures cristallines peuvent être assimilées à des structures cubiques distordues (Brivio et al., 2015; Harari & Baffier, 2015; Perca, 2007). Pour décrire ces matériaux péroVskites, on privilégie alors l'emploi de la structure de type cubique. Ainsi on dit qu'un matériau péroVskite possède une structure cubique dans laquelle les cations A et M et les anions X du cristal  $\text{AMX}_3$  s'organisent d'une manière particulière dans le cristal (Lelièvre, 2017; Wu et al., 2016). La structure idéale de la péroVskite est présentée en figure 1.1. On retrouve les cations sur les sommets et au centre du cube, ils suivent l'arrangement de la structure cristalline de  $\text{NaCl}$  (Lelièvre, 2017; Wu et al., 2016). Les anions X sont centrés sur chacune des faces du

cube formant un octaèdre autour du plus petit cation M central (Lelièvre, 2017; Néchache, 2009; Wu et al., 2016). Le barycentre des charges positives et celui des charges négatives sont alors confondus et centrés dans cette structure idéale.

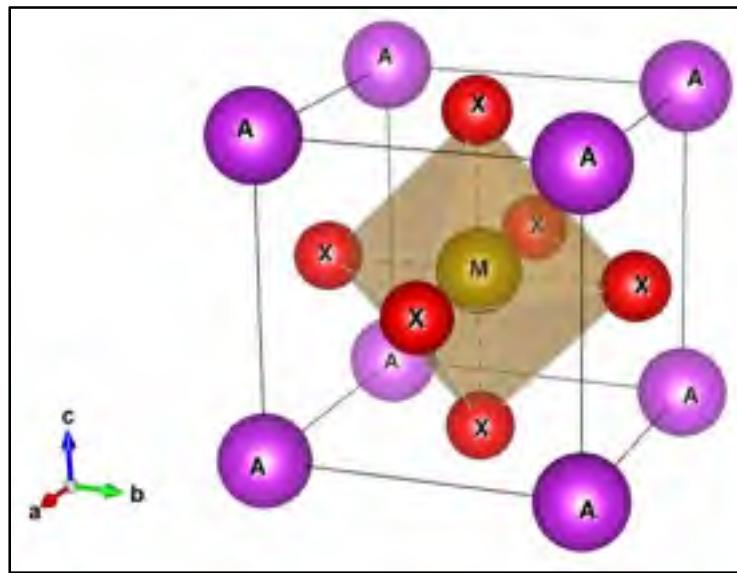


Figure 1.1 Représentation schématique de la structure pérovskite dite *idéale* du cristal  $\text{AMX}_3$  réalisée à partir du logiciel libre d'analyse structurale VESTA 3

Dans le cas de la ferrite de bismuth, la position du cation A est attribuée à l'ion de bismuth  $\text{Bi}^{3+}$ , celle de M est associée au fer  $\text{Fe}^{3+}$  et le X à l'oxygène  $\text{O}^{2+}$  (Wu et al., 2016). Dépendamment des divers phénomènes qui accompagnent sa cristallisation, cette structure pérovskite peut être déformée et prendre la forme d'un cristal pseudo-cubique ou aussi appelée *structure cubique distordue* : elle est donc non idéale (Guennou, Viret, & Kreisel, 2015). Dans la structure non idéale, on constate un déplacement différent des charges positives (portées par les cations) et/ou des charges négatives (portées par les anions) dans la maille élémentaire du cristal. Cela peut être causé par une orientation particulière des octaèdres  $\text{MX}_6$  ou par d'autres phénomènes tels que des lacunes d'oxygène ou la substitution partielle du cation M par dopage engendrant un ordre cationique partiel de M dans la structure (Néchache, 2009). Dans cette structure pseudo-cubique, les barycentres des charges ne sont plus confondus.

À température ambiante, la ferrite de bismuth se présente sous la forme d'une structure cristalline dite de *pérovskite déformée* où le paramètre de maille  $a_p$  vaut 3,96 Å et l'angle  $\alpha_p$  vaut 89,47 ° (Dupe, 2011; Ederer & Spaldin, 2005b). En règle générale, elle cristallise suivant la structure de double pérovskites distordues ou suivant la structure de type rhomboédrique distordue de groupe d'espace R3c où le paramètre de maille  $a_{rh}$  vaut 5,63 Å et l'angle rhomboédrique  $\alpha_{rh}$  est de 59,35 °, que l'on peut aussi décrire par la structure hexagonale de paramètres de maille  $a_{hex}$  valant 5,58 Å et  $c_{hex}$  de 13,90 Å de même groupe d'espace (voir figure 1.2) (Godara, Sinha, Ray, & Kumar, 2014; Nchache, 2009; Wu et al., 2016).

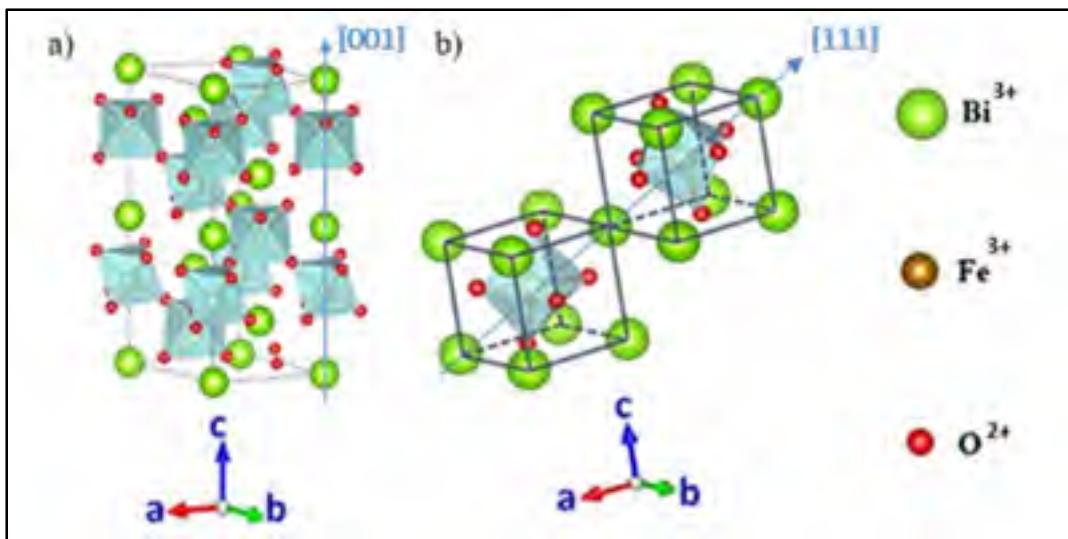


Figure 1.2 Représentations schématiques de la structure cristalline du  $\text{BiFeO}_3$

a) de type hexagonal, b) sous la forme de double pérovskites distordues

Adaptées de Wu et al. (2016, p. 339), Copyright (2016), avec la permission de Elsevier

Comme on peut le voir dans la figure 1.2, les octaèdres formés par les oxygènes s'orientent différemment l'un par rapport à l'autre, autour de l'axe [001] de la structure hexagonale représentée en figure 1.2 a) et autour de l'axe [111] de la structure de double pérovskites distordues représentée dans la figure 1.2 b). En effet, dans le cas du BFO, à température ambiante la rotation des octaèdres est nécessaire pour pouvoir s'insérer dans la maille cristalline qui est trop petite pour eux s'ils ne pivotent pas (Catalan & Scott, 2009). Pour la structure de double pérovskites distordues, on note l'angle de pivot  $\omega$  de ces octaèdres autour

de l'axe [111] valant 11 à 14 ° par rapport à ceux de la structure de la pérovskite idéale (Catalan & Scott, 2009; Pillai et al., 2016). Aussi, dans le BFO, l'angle  $\widehat{Fe-O-Fe}$  vaut 154 à 156 ° et non 180 ° (Catalan & Scott, 2009; Pillai et al., 2016).

Il a été mis en évidence que cette légère inclinaison des octaèdres entraîne la superposition des orbitales des ions d'oxygènes jouant ainsi un rôle sur la conductivité du matériau et sur la température d'ordre magnétique (Catalan & Scott, 2009). Ainsi nous pouvons dire que la structure cristalline d'un matériau est directement responsable des propriétés physiques qu'il démontre.

### 1.1.2 Les propriétés de la ferrite de bismuth

Comme on a pu le voir précédemment, la structure cristalline de la ferrite de bismuth est à l'origine des diverses propriétés qui lui sont associées. Ce matériau, dit *multifonctionnel*, présente simultanément des propriétés électriques, magnétiques, mécaniques, thermiques et optiques que je décris ci-dessous. Nous exposerons, tout d'abord, les propriétés électriques et photovoltaïques de la ferrite de bismuth, puis nous présenterons ses autres propriétés.

À l'état massif, la ferrite de bismuth présente un ordre ferroélectrique en dessous de sa température de Curie  $T_c$  située à 1103 K (Ghosh, Dasgupta, Sen, & Maiti, 2005). Au-delà de cette température le matériau devient paraélectrique (Jenus, 2014).

L'ordre ferroélectrique se caractérise par une polarisation électrique spontanée dans le matériau (Cohen, 1992; Prellier, Singh, Simon, & Raveau, 2008). Cette polarisation mesurable à l'échelle macroscopique s'explique au niveau atomique par la disposition des ions dans la maille cristalline (Cohen, 1992; Prellier et al., 2008). Lors du passage aux températures  $T$  inférieures à la température de Curie  $T_c$ , on observe une distorsion structurale de la maille cristalline du matériau qui perd alors sa forte symétrie (Cohen, 1992; Prellier et al., 2008). La nouvelle position des ions dans cette maille crée une polarisation électrique interne qu'on appelle polarisation rémanente  $P_r$  (Catalan & Scott, 2009; Khikhlovskyi, 2010). Dans le cas du

BFO, cette polarisation est orientée selon l'axe [111] de la structure pseudo cubique (Catalan & Scott, 2009; Ederer & Spaldin, 2005b; Khikhlovskyi, 2010).

Cette polarisation électrique interne peut être gouvernée par un champ électrique externe qui pourra diriger les dipôles électriques du matériau (Cohen, 1992; Eerenstein et al., 2006). Sous un champ électrique suffisamment élevé, les dipôles vont tous être orientés selon une direction spécifique permise par le réseau cristallin : la polarisation de saturation  $P_s$  est atteinte (Acosta et al., 2017). Une hystérésis décrit ce comportement ferroélectrique (Acosta et al., 2017) (voir figure 1.3). Hors champ électrique externe, on retrouve la polarisation électrique interne du matériau c'est-à-dire sa polarisation rémanente (Acosta et al., 2017).

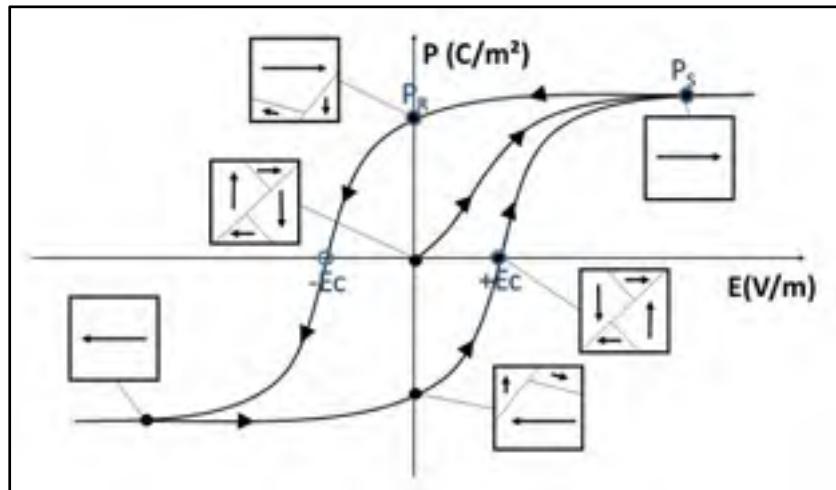


Figure 1.3 Représentation de courbe d'hystérésis mettant en évidence le phénomène de ferroélectricité

Dans les matériaux pérovskites, les mécanismes pouvant engendrer la ferroélectricité ne sont pas toujours les mêmes. Dans certains cas, elle peut être causée par le métal de transition M qui en se décentrant créé une ou plusieurs liaisons fortes avec les ions d'oxygène en utilisant son orbitale d inoccupée (Khikhlovskyi, 2010). Dans d'autres cas, incluant celui de la ferrite de bismuth, la ferroélectricité peut être causée par les deux électrons appariés situés dans l'orbitale  $6s^2$  de l'ion A correspondant à  $Bi^{3+}$  (Khikhlovskyi, 2010). Comme cette paire d'électron est appariée, elle n'interagit pas avec les autres ions de la structure pour former des

liaisons (Catalan & Scott, 2009; Khikhlovskyi, 2010). Cela a tendance à briser localement la symétrie d'inversion du cristal obligeant ainsi le petit cation ( $Fe^{3+}$ ) à se décaler suivant l'axe [111] (Catalan & Scott, 2009; Khikhlovskyi, 2010). On dit alors que la ferroélectricité est induite, dans ce système, par l'effet de paire solitaire (Catalan & Scott, 2009; Khikhlovskyi, 2010).

Les symétries de la maille élémentaire de la ferrite de bismuth qui engendrent sa ferroélectricité font qu'elle appartient également à la famille des matériaux pyroélectriques et piézoélectriques (voir annexe I) (Bowen, Kim, Weaver, & Dunn, 2014; Khanbareh, 2016). Étant un matériau pyroélectrique, la ferrite de bismuth présente un couplage entre la température et le champ électrique (Gautreau, 2008; Whatmore, 1991; Yao, Ploss, Mak, & Wong, 2009). De ce fait, un changement de température peut modifier la polarisation électrique interne du matériau (Whatmore, 1991). La piézoélectricité décrit un couplage entre le champ électrique et la déformation (Loussert, Debus, & Vanderborck, 2013; Whatmore, 1991). Ainsi dans le BFO, le champ électrique externe peut provoquer une déformation de la maille cristalline (effet piézoélectrique inverse), et aussi une contrainte externe appliquée sur le matériau peut modifier la polarisation électrique du matériau (effet piézoélectrique direct) (Sankar Ganesh et al., 2017; Vila-fungueiriño et al., 2018).

Depuis peu, la ferrite de bismuth est étudiée au vu d'applications optoélectroniques. En effet, la ferrite de bismuth est aussi connue pour être un semi-conducteur. Sa largeur de bande interdite directe peut varier entre 1,8 et 3,0 eV (Catalan & Scott, 2009; Gao et al., 2015; Lv et al., 2015; Mocherla, Karthik, Ubic, Rao, & Sudakar, 2013; Wu, Xue, Lu, & Zhu, 2018; Wu et al., 2016; Zhang, Sando, & Nagarajan, 2016). Elle est capable de convertir les photons d'une partie du spectre de rayonnement électromagnétique en excitons (paire électrons-trous) (Gao et al., 2015; Zhang et al., 2016). C'est donc un matériau photovoltaïque (Gao et al., 2015; Zhang et al., 2016). En effet, il peut ainsi absorber les photons appartenant à la gamme de longueurs d'onde allant de l'ultra-violet au visible (UV-Visible) d'une lumière blanche pour, par la suite, générer du courant (Gao et al., 2015).

En lien avec cette propriété, on retrouve dans ce matériau un couplage qu'on appelle couplage photostrictif (Kundys, Viret, Colson, & Kundys, 2010). Découverte il y a quelques années, cette propriété met en avant le couplage entre l'illumination et la déformation (Kundys et al., 2010). Ce phénomène de photostriction s'explique par l'absorption de photons générant, au sein du matériau, des porteurs de charge qui à l'aide du champ électrique interne, induit par la polarisation ferroélectrique, se séparent dans le matériau (Kundys et al., 2010). Ce champ électrique entraîne, de la même manière qu'un matériau piézoélectrique, la déformation du matériau (Kundys et al., 2010) (voir figure 1.4).

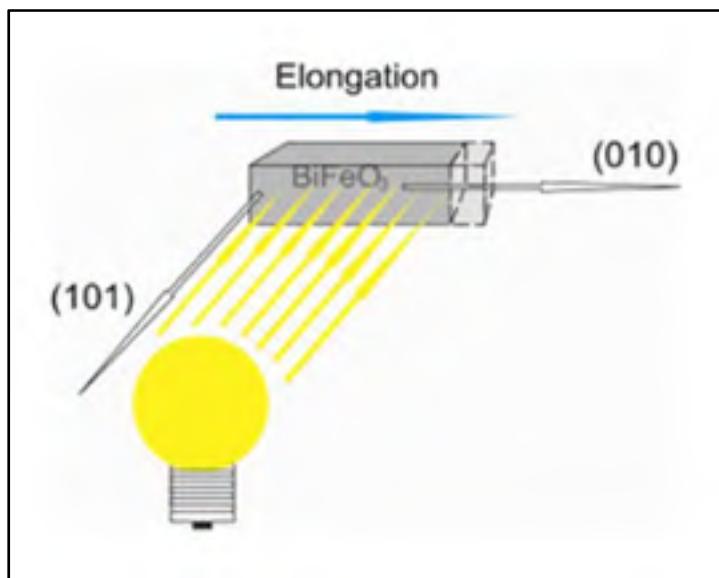


Figure 1.4 Représentation schématique du couplage photostrictif dans la ferrite de bismuth

Tirée de Kundys et al. (2010, p. 803), Copyright (2010), avec la permission de Springer Nature

En plus d'être un matériau ferroélectrique, la ferrite de bismuth est aussi un matériau ferrimagnétique (Ederer & Spaldin, 2005a, 2005b; Wu et al., 2018). En règle générale, la ferroélectricité et le ferromagnétisme sont deux propriétés difficilement compatibles dans un matériau (Catalan & Scott, 2009; Khikhlovskyi, 2010). En effet, pour que la ferroélectricité apparaisse dans un matériau, il faut que l'orbitale  $d$  du métal de transition M (ici le fer) soit vide (Catalan & Scott, 2009; Khikhlovskyi, 2010). Or pour que le ferromagnétisme ait lieu, il est nécessaire que l'orbitale du même métal de transition M soit partiellement occupée (les

électrons ne doivent pas tous être appariés) (Catalan & Scott, 2009; Khikhlovskyi, 2010). Pourtant, dans le BiFeO<sub>3</sub>, ces deux propriétés coexistent à température ambiante (Catalan & Scott, 2009; Khikhlovskyi, 2010). Cela s'explique par le fait que dans le cas du BFO la ferroélectricité n'est pas produite par le métal de transition M mais est induite, comme vu précédemment, par l'ion bismuth Bi<sup>3+</sup> et que le ferromagnétisme lui provient de l'ion métal de transition Fe<sup>3+</sup> (Catalan & Scott, 2009; Khikhlovskyi, 2010).

Le ferrimagnétisme et le ferromagnétisme se traduisent par la présence d'un magnétisme rémanent au sein du matériau et dont la magnétisation peut varier en fonction de la direction et de l'intensité d'un champ magnétique externe (Eerenstein et al., 2006). La courbe d'hystérésis présentée en figure 1.5 illustre bien ce phénomène.

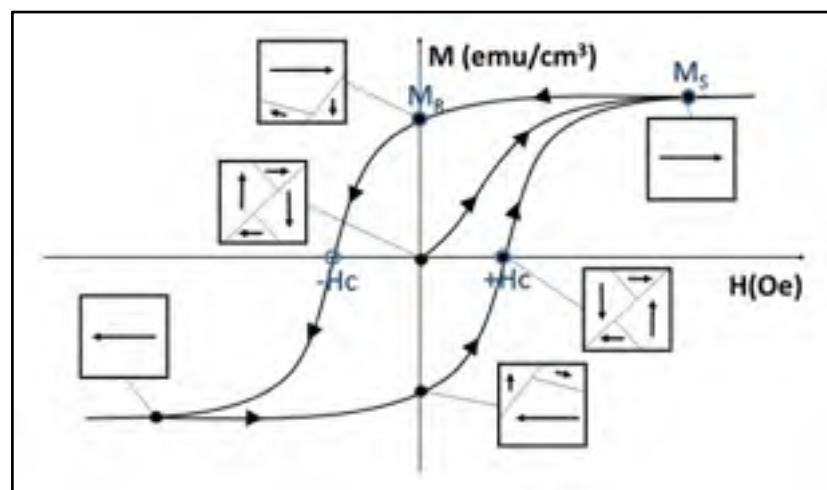


Figure 1.5 Représentation de la courbe d'hystérésis mettant en évidence le phénomène de ferromagnétisme

En chacun des points de la courbe d'hystérésis, on a une organisation des moments magnétiques en domaines magnétiques (Néel, 1940). Chaque domaine magnétique est composé de plusieurs moments magnétiques tous orientés dans le même sens et vers la même direction (Néel, 1940). Au fur et à mesure que le champ magnétique externe s'intensifie vers une direction, les moments magnétiques des différents domaines auront tendance à suivre la direction du champ externe jusqu'à former un seul et grand domaine magnétique dans lequel

tous les moments magnétiques sont parallèles et dirigés vers la même direction (Buurma, Blake, Palstra, & Adem, 2016; Jiles, 2016; Marghussian, 2015). Hors champ magnétique externe, on retrouve l'aimantation rémanente (Eerenstein et al., 2006; Jiles, 2016; Marghussian, 2015; Néel, 1940).

Ce comportement ferrimagnétique est induit par les moments magnétiques des atomes de fer composant le matériau (Catalan & Scott, 2009; Khikhlovskyi, 2010). En effet, l'ensemble des spins des électrons non appariés de la couche d de valence des atomes de la structure s'oriente d'une façon telle qu'il permet de décrire un comportement magnétique. À l'état massif, on décrit la ferrite de bismuth comme ayant un comportement antiferromagnétique en dessous de la température de Néel  $T_N$  qui vaut 643 K (Albrecht et al., 2010; Ghosh et al., 2005). Cela se caractérise par une organisation de façon antiparallèle, tout au long de l'axe [111], de plans (111) ferromagnétiques perpendiculaire à cet axe (Albrecht et al., 2010; Dupe, 2011; Martin et al., 2008). En effet, les moments magnétiques des atomes de fer s'organisent de façon ferromagnétique dans chacun des plans (111), c'est-à-dire qu'ils sont tous parallèles les uns aux autres et dirigés vers le même sens. Ces plans (111) s'organisent de façon antiferromagnétique entre voisins : on parle d'ordre antiferromagnétique de type G (voir figure 1.6) (Albrecht et al., 2010; Dupe, 2011; Martin et al., 2008).

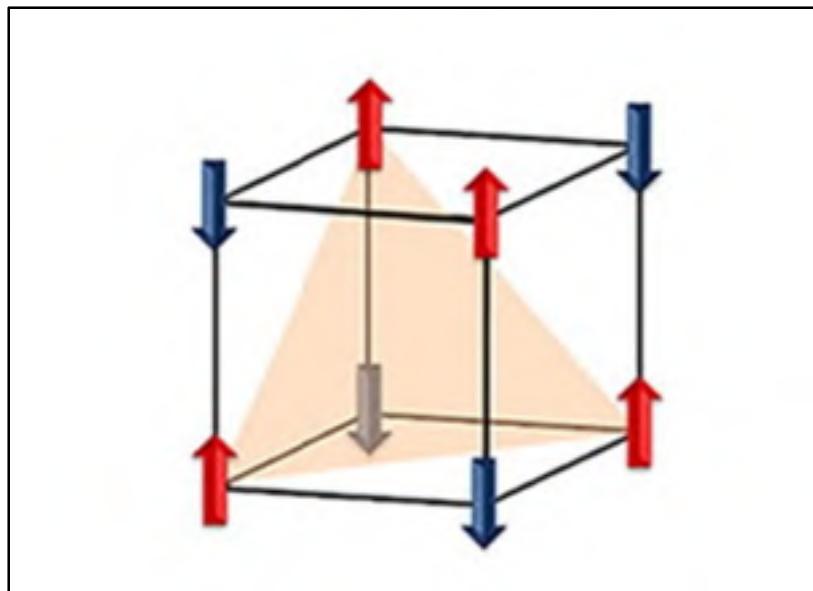


Figure 1.6 Représentation schématique simplifiée de l'ordre antiferromagnétique (AFM) de type G abordé dans ce chapitre

Tirée de Wu et al. (2016, p. 340), Copyright (2016), avec la permission de Elsevier

Contrairement au paramètre d'ordre ferromagnétique, l'aimantation résultante  $M$  est nulle au-dessus de la température de Néel et est quasiment nulle en dessous. En effet, dans la structure du BFO, on identifie l'interaction d'échange Dzyaloshinskii-Moriya (DMI) induit par la perte de la symétrie d'inversion et le couplage spin-orbite, qui engendre une légère inclinaison des moments magnétiques (« *spin canting* » en anglais). Cette dernière a pour conséquence la création d'une faible aimantation (Dong et al., 2009; Ederer & Spaldin, 2005b; Wang et al., 2020). La ferrite de bismuth présent alors un faible ferromagnétisme (Ederer & Spaldin, 2005b).

Un matériau multiferroïque est un matériau dans lequel coexistent plusieurs ordres ferroïques couplés ou non (Buurma et al., 2016; Dupe, 2011; Eerenstein et al., 2006) (voir figure 1.7). Comme la ferrite de bismuth présente à la fois un ordre ferroélectrique et ferrimagnétique, on peut dire que c'est un matériau multiferroïque. Ces deux ordres coexistant simultanément à température ambiante, la ferrite de bismuth fait partie des très rares matériaux purs multiferroïques à température ambiante (Catalan & Scott, 2009; Hill, 2000; Wu et al., 2016).

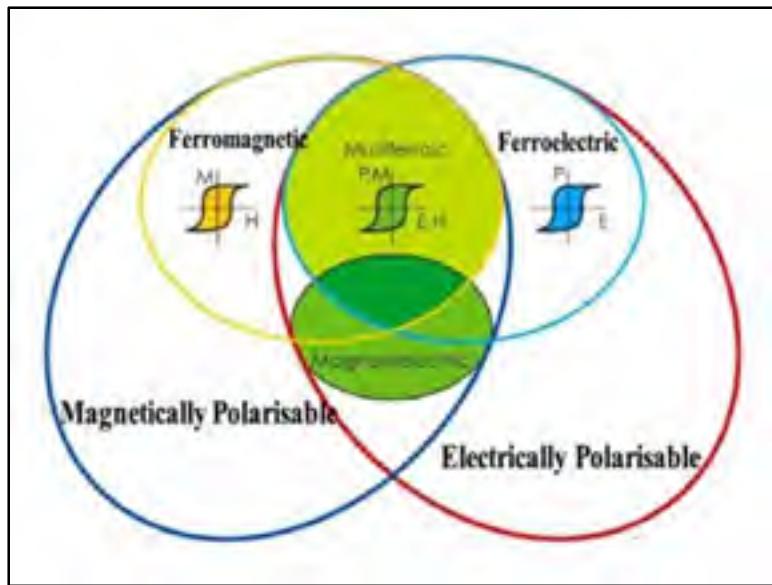


Figure 1.7 Représentation schématique de la coexistence des ordres ferroélectrique et ferromagnétique dans un matériau multiferroïque

Tirée de Lone et al. (2019, p. 3), Copyright (2019), avec la permission de CC BY 04

En plus de présenter ces deux ordres ferroïques simultanément, il a été observé dans le BFO que celui-ci présentait un couplage entre ces ordres (Béa et al., 2008). C'est-à-dire que le champ électrique externe peut influencer la direction de la polarisation magnétique interne du matériau, et vice versa pour un champ magnétique externe sur la polarisation électrique interne du matériau (Lawes & Srinivasan, 2011; Spaldin & Fiebig, 2005). Il s'agit alors d'un des rares matériaux multiferroïques et magnétoélectriques à température ambiante (Eerenstein et al., 2006; Kreisel & Kenzelmann, 2006). Ce couplage a longtemps été étudié sur des matériaux exotiques à très basse température (Bibes & Barthélémy, 2008; Catalan & Scott, 2012; Folen, Rado, & Stalder, 1961; Ortega, Kumar, Scott, & Katiyar, 2015). Le fait d'avoir ce couplage magnétoélectrique à température ambiante a propulsé la ferrite de bismuth sur le devant de la scène (Jain et al., 2015; Ortega et al., 2015; Wu et al., 2016).

Le  $\text{BiFeO}_3$  présente un autre ordre ferroïque primaire que nous n'avons pas encore abordé dans ce chapitre. Il s'agit d'un matériau ferroélastique (Bruyer, 2012; Kundys et al., 2010; Yang, Ma, Xu, Deng, & Wang, 2019). Comme les ordres ferromagnétique et ferroélectrique qui

s'accompagnent respectivement d'une hystérésis de l'aimantation sous champ magnétique externe et de la polarisation électrique sous champ électrique externe, celui-ci s'accompagne d'une hystérésis de la déformation sous contrainte cyclique externe (Bruyer, 2012; Castel, 2010). Cet ordre impacte directement le réarrangement des domaines ferroélastiques du matériau ce qui joue ainsi un rôle majeur dans les couplages des autres ordres ferroïques par exemple les domaines ferroélastiques agissent comme force motrice mécanique dans les systèmes magnétoélectriques (Castel, 2010).

Aussi, des études ont pu souligner la relation entre l'ordre ferroélectrique et ferroélastique (Vorobiev, Ahmed, & Gevorgian, 2012). Ainsi sous un champ électrique externe, on a pu constater une variation de la distorsion du réseau cristallin (Vorobiev et al., 2012). Le couplage électrostrictif est différent de l'effet piézoélectrique inverse du BFO. L'effet piézoélectrique inverse est un effet du premier ordre, c'est-à-dire que la variation de l'elongation est proportionnelle au champ électrique externe appliqué (Abergel, 2015; Bennett, 2014; Furukawa & Seo, 1990). Dans le cas du couplage électrostrictif, elle est proportionnelle au carré du champ électrique appliqué : il s'agit d'un effet du second ordre (Abergel, 2015; Bennett, 2014; Furukawa & Seo, 1990).

Ces diverses propriétés restent inchangées sur plusieurs centaines de degrés Celsius (Kundys et al., 2010). De part ces nombreux couplages, on peut dire de la ferrite de bismuth que c'est un matériau multifonctionnel fascinant. En effet, il permet de commuter, les paramètres d'ordres (ferromagnétisme, ferroélectricité, ferroélasticité...) qui découlent de ces propriétés en fonction de l'excitation extérieure appliquée au matériau (température, contrainte mécanique, excitation électrique, champ magnétique, illumination,...) même lorsque celles-ci sont de natures différentes (Kundys et al., 2010). Tous ces couplages réunis dans un seul et même matériau suscitent chez les scientifiques un attrait sans précédent pour la réalisation de toutes sortes de capteurs à fort potentiel.

Il faut toutefois prendre en compte que la morphologie (massif, couche minces ou nanostructures), la taille des cristallites, des grains, des domaines et leur orientation, la pureté

(présence de phases secondaires ou le dopage) et la cristallinité (monocristal, polycristallin, semi-cristallin,) de ce matériau peuvent considérablement modifier ces propriétés.

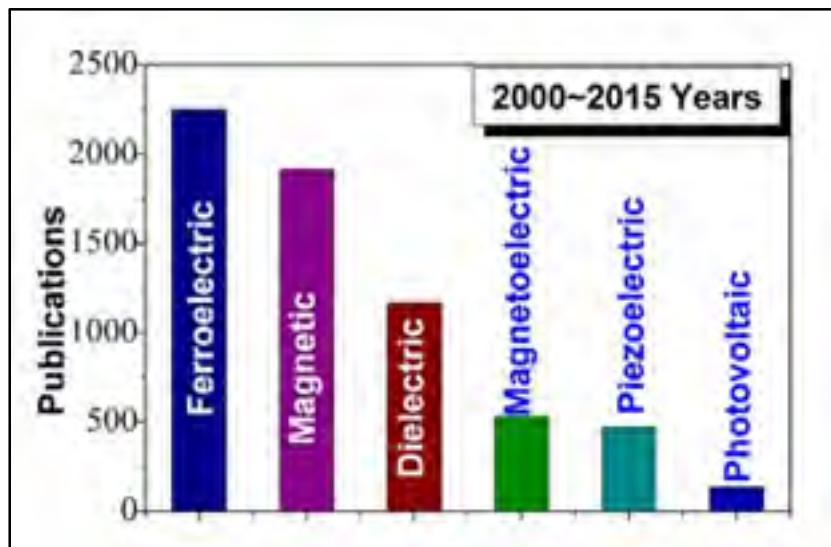


Figure 1.8 Représentation de la répartition des articles sur le BFO publiés, entre les années 2000 et 2015, en fonction de la propriété étudiée

Tirée de Wu et al. (2016, p. 337), Copyright (2016), avec la permission de Elsevier

Toutes les propriétés, à ce jour connues, de la ferrite de bismuth ont été grandement étudiées sous différentes morphologies depuis de nombreuses années (Castro et al., 2019; Gao et al., 2015; Hu et al., 2011; Xu, Ke, Jia, Wang, & Zhou, 2009). Cependant, une grande partie des recherches concernent ses propriétés ferroélectriques et ferromagnétiques, principalement pour des applications de mémoire de stockage à la lecture non destructive (voir figure 1.8) (Jalkanen et al., 2014; Wu et al., 2016).

### 1.1.3 Domaines d'application actuels de la ferrite de bismuth

Dans ce chapitre, nous avons pu voir que la ferrite de bismuth pure présentait un grand nombre de propriétés. Il est possible d'ajuster ces propriétés en modifiant quelques-uns de ses paramètres de synthèse. La variété de propriétés que possède la ferrite de bismuth lui permet d'être intégrée dans de nombreuses applications touchant divers domaines de recherche.

Quelques-unes d'entre elles sont exposées ci-dessous. On souligne tout de même que son état massif est très souvent mis de côté pour laisser place aux couches minces, micro ou nanostructurées. En effet, au-delà de faciliter son intégration dans des dispositifs de faibles dimensions, autant rigides que flexibles, sa miniaturisation permet parfois d'améliorer certaines de ses propriétés et d'en faire apparaître de nouvelles.

Les propriétés ferroélectriques et ferromagnétiques de la ferrite de bismuth, ainsi que leur couplage, très étudiés, lui ont permis d'être intégrée dans des dispositifs de mémoire de stockage non volatile (Bozgeyik, Katiyar, & Katiyar, 2018; Huang et al., 2019; Khikhlovskyi, 2010; Khist et al., 2017). L'information stockée se présente alors sous forme de domaines magnétiques (bit de donnée 0 ou 1) (Barbier, 2018). L'un des principaux avantages de l'usage de la ferrite de bismuth, comparée à d'autres matériaux magnétoélectriques, est le fait de pouvoir travailler à température ambiante (Catalan & Scott, 2012; Kotnala & Shah, 2015; Wu et al., 2016). De nombreuses études ont montré qu'il était possible d'augmenter la capacité de stockage par la manipulation des quatre états de spin présents la ferrite de bismuth (états électriques et états magnétiques), si le couplage magnétoélectrique est très faible ou inexistant (Ederer & Spaldin, 2005b; Huang et al., 2019).

Aussi le couplage magnétoélectrique du BFO permet de contrôler l'écriture des données par le champ électrique et la lecture de celles-ci par le champ magnétique (Catalan & Scott, 2009; Khikhlovskyi, 2010). Cela permet de réduire considérablement les coûts énergétiques par l'usage de faibles énergies pour l'écriture des données, qui peuvent être encore réduits par l'optimisation des dimensions du dispositif (la réduction de l'épaisseur de la couche mince par exemple) (Khikhlovskyi, 2010). Le développement d'hétérostructures rend possible la modification de l'aimantation des couches voisines ferromagnétiques en appliquant un champ électrique dans le BFO qui jouera le rôle de commutateur (Huang, Yang, & Li, 2015).

La ferrite de bismuth est aussi un candidat potentiel pour des applications de télécommunication à ultra haute vitesse ou de sécurité principalement grâce au rayonnement TéraHertz THz qu'il émet lorsqu'il est illuminé par un laser (Bain & Chand, 2017;

Khikhlovskyi, 2010). Le signal émis est même corrélé à l'état de polarisation électrique du matériau (Catalan & Scott, 2009).

Aussi il a été démontré que le BFO était un matériau très prometteur pour l'élaboration de capteurs de gaz de haute qualité aussi bien pour des composés organiques qu'inorganiques (Dziubaniuk, Bujakiewicz-Korońska, Suchanicz, Wyrwa, & Rękas, 2013; Poghossian, Abovian, Avakian, Mkrtchian, & Haroutunian, 1991). Les travaux réalisés avec le BFO ont montré que, grâce à sa faible largeur de bande interdite, sa grande stabilité thermique et sa forte sensibilité à certains gaz environnants, la ferrite de bismuth présentait un fort potentiel d'échange d'électron entre ses atomes de surface et le gaz adsorbé, et ceci avec des temps de réponse très rapides (Chakraborty & Pal, 2018; Dziubaniuk et al., 2013).

Pour répondre aux exigences des dispositifs de nouvelles générations, il y a, actuellement, une grande volonté de supprimer les matériaux à base de plomb (reconnu comme étant toxique pour l'Homme) de nombreux dispositifs électroniques. Par exemple, la pérovskite de titan-zirconate de plomb (PZT), matériau à base de plomb très populaire, constitue la base de plusieurs dispositifs tels que ceux destinés au stockage de données ou à la piézoélectricité (Yang et al., 2009). La ferrite de bismuth fait ainsi partie des quelques oxydes envisagés pour le remplacer. Sa grande polarisation électrique spontanée (variant entre 50 et 90  $\mu\text{C}/\text{m}^2$ ) et sa constante piézoélectrique de 70 pm/V font du BFO un sérieux candidat dans le domaine de la piézoélectricité par exemple (Aksel & Jones, 2010; Sankar Ganesh et al., 2017). Ainsi ces dispositifs pourront être intégrés dans des chaussures ou T-shirt pour jouer le rôle de générateur de courant ou plus généralement dans des dispositifs capteurs de contrainte (Sankar Ganesh et al., 2017).

Dans le but de répondre aux besoins énergétiques, économique et environnementaux actuels, l'activité photocatalytique s'est très rapidement développée pour permettre la génération d'hydrogène comme source d'énergie renouvelable ou pour le traitement des eaux usées ou la dégradation de composés organiques (Gao et al., 2015). Parmi les différents semi-conducteurs utilisés dans ce domaine de recherche, on retrouve en premier lieu le dioxyde de titane  $\text{TiO}_2$

ainsi que le ZnO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et d'autres matériaux ayant une structure pérovskite tels que le LaMnO<sub>3</sub> et le LaCoO<sub>3</sub> (Gao et al., 2015; Wang, Lin, Ding, & Jiang, 2011). Utilisée depuis peu dans ce domaine, la ferrite de bismuth apparaît alors comme matériau très prometteur pour ce domaine au vu de la portion de l'énergie solaire totale qu'il est capable de convertir : évaluée à presque 48% de l'énergie solaire totale (de l'UV-Visible) contre 4% pour les dispositifs à base de TiO<sub>2</sub> qui convertissent majoritairement la lumière appartenant à la gamme de ultra-violet (Gao et al., 2015).

Pour finir, face à cette même crise énergétique et économique, les matériaux ferroélectriques se sont vus, ces dernières années, intégrer des dispositifs photovoltaïques et photodétecteurs. En effet, la découverte de l'effet ferroélectrique et photovoltaïque (FEPV), qui consiste en la génération et la séparation de porteurs de charge au sein du matériau (voir figure 1.9), a propulsé les matériaux ferroélectriques vers le devant de la scène.

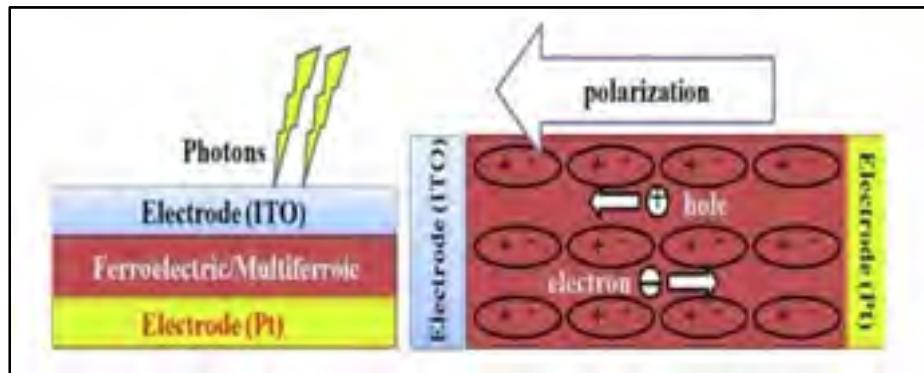


Figure 1.9 Représentation schématique de l'effet ferroélectrique et photovoltaïque (FEPV) dans un dispositif composé d'une couche de BFO prise en sandwich entre deux électrodes

Tirée de Arti et al. (2019, p. 2), Copyright (2019), avec la permission de CC BY-NC-ND

La grande polarisation électrique rémanente de la ferrite de bismuth et sa faible énergie de bande interdite, comparée à celle des autres matériaux présentant l'effet FEPV, lui ont permis de se démarquer des autres semi-conducteurs (Arti et al., 2019; Yang et al., 2009). En effet, son énergie de bande interdite permet de convertir les photons, du rayonnement visible à l'ultra-violet, en porteurs de charge augmentant ainsi les performances des dispositifs dans

cette région du spectre électromagnétique (Arti et al., 2019; Loh, Briscoe, & Dunn, 2013). De plus, contrairement aux cellules photovoltaïques conventionnelles où une jonction P-N est indispensable pour la création d'un champ électrique dans le dispositif optoélectronique (et donc pour séparer les porteurs de charge photo-générés), la présence de la ferroélectricité dans le matériau permet de créer un champ électrique interne (présent dans chaque domaine ferroélectrique) qui améliore la séparation et le transport des porteurs de charge photo-générés dans tout le volume du matériau de BFO (Gao et al., 2015). Lorsque la couche de BFO est polarisée, c'est-à-dire lorsque la majorité des spins ferroélectriques sont orientés dans la même direction et le même sens, les performances des dispositifs optoélectroniques sont amplifiées (Yang et al., 2009). Pour les cellules solaires, on note une amélioration de l'efficacité quantique externe (EQE) et de la tension de circuit ouvert ( $V_{oc}$ ) (Yang et al., 2009). En effet, cette dernière n'est plus limitée par la largeur de bande interdite et peut même atteindre 50 V dans certains cas (Bhatnagar, Roy Chaudhuri, Heon Kim, Hesse, & Alexe, 2013). En plus de contribuer à la génération de porteurs de charge et de faciliter la séparation de ces derniers, un film de BFO peut jouer le rôle de couche protectrice UV aux matériaux sensibles à ce rayonnement (Mondal et al., 2018).

Cette partie nous a permis de nous rendre compte du potentiel de la ferrite de bismuth en tant que matériau multifonctionnel. Ce matériau appartenant à la famille des oxydes inorganiques est un candidat prometteur pour le développement de dispositifs optoélectroniques hautement efficaces. Au-delà des multiples propriétés précédemment présentées qu'il possède à température ambiante, il présente d'autres avantages comme sa stabilité thermique, l'abondance des éléments qui le composent et sa non toxicité (à l'opposé de certains pérovskites inorganiques ou organométalliques). Aussi, l'ajustement des propriétés de cet oxyde par simple dopage peut considérablement améliorer les performances du dispositif dans lequel il est intégré (Arti et al., 2019; Peng, Chiou, Hsiao, Ouyang, & Tu, 2017). Pour finir, l'avantage le plus conséquent est la possibilité de synthétiser le  $\text{BiFeO}_3$  sous diverses morphologies et tailles, par le moyen d'un éventail de méthodes de synthèse présentées en annexe II. Ainsi les méthodes de synthèse et de dépôt choisies impacteront directement les propriétés, la morphologie du matériau et surtout le prix final du dispositif.

## 1.2 Les photodétecteurs

Un photodétecteur est un dispositif optoélectronique permettant de capter un rayonnement électromagnétique, de l'absorber et de le convertir en énergie thermique, mécanique ou dans la majorité des cas en énergie électrique (Desmarais, 1998). Ce dispositif met en pratique un exemple direct du phénomène d'interaction lumière-matière. On s'intéresse ici aux dispositifs permettant de générer un signal électrique suite à une excitation optique (Shi, 2016).

Aujourd'hui, on retrouve les photodétecteurs dans de nombreux dispositifs industriels pour des activités de contrôle ou de communication, dans le domaine militaire avec les caméras infrarouges ainsi que dans le domaine médical pour des applications en imagerie médicale par exemple (Boisvert, 2014; Fay, 2001; Omnes et al., 2007). Aussi, on peut facilement les croiser devant les portes automatiques des supermarchés ou tout simplement dans nos téléphones intelligents, nos télécommandes et autres appareils électroniques qu'on utilise au quotidien. Éléments de base dans le domaine de l'électronique, les photodétecteurs occupent aujourd'hui une place importante dans nos vies. En effet, à ce jour, le photodétecteur est l'un des dispositifs le plus rependu dans le monde de par les nombreux domaines d'applications qu'il occupe (Omnes et al., 2007).

En 2018, les analystes de Technavio, un institut publant des rapports annuels concernant les semi-conducteurs et disques durs, évaluent le taux de croissance annuel moyen du marché global de photodétecteurs à 10,43% entre 2018 et 2022 (Research Technavio, 2018). Cette croissance est directement reliée à la croissance du nombre de consommateurs dans le marché électronique ainsi qu'à la multiplication des dispositifs électroniques nécessitant des photodétecteurs (Research Technavio, 2018).

Depuis peu, cette technologie fait face à de nouveaux challenges dont les deux plus importants sont les coûts élevés de fabrication et de mise à jour de la technologie. Ces derniers sont liés à l'émergence de photodétecteurs organiques, organométalliques, pseudo organiques et/ou sans plomb dans le but de répondre à des besoins écologiques et surtout économiques (Fang, Armin,

Meredith, & Huang, 2019; Fang, Dong, Shao, Yuan, & Huang, 2015). De plus, afin de permettre leur introduction dans de nouveaux domaines d'applications tels que le biomédical ou *Internet of Things (IoT)*, les photodétecteurs doivent respecter de nouveaux critères en termes de caractéristiques et propriétés permettant d'obtenir des dispositifs portables, flexibles et à faible en coûts de fabrication (Asuo et al., 2018). Ainsi, selon les besoins et les applications, les caractéristiques requises d'un photodétecteur peuvent beaucoup varier.

### **1.2.1 Principe de fonctionnement et caractéristiques des photodétecteurs**

Il existe différents types de photodétecteurs. On peut les séparer en deux catégories distinctes : les photodétecteurs passifs et les photodétecteurs actifs. Les photodétecteurs passifs génèrent un signal électrique à partir d'un signal optique sans avoir besoin de sources d'électricité externe (comme par exemple les cellules solaires) (Shi, 2016). Tandis que les dispositifs actifs, eux, ont besoin d'avoir une source externe d'énergie, par exemple pour pouvoir polariser les bornes du dispositif (photodiodes et phototransistors) et ainsi générer un signal électrique différent selon la quantité de photons incidents (Shi, 2016). Pour notre étude, nous nous concentrerons sur les photodétecteurs actifs à base de semi-conducteur.

#### **1.2.1.1 Principe de fonctionnement d'un photodétecteur actif**

Les photodétecteurs sont composés d'un matériau semi-conducteur, dit *photosensible*, pris en sandwich entre deux électrodes qui permettent d'appliquer une tension aux bornes du matériau. Le rayonnement électromagnétique incident sur le matériau est en partie absorbé par le matériau entraînant la génération du photo-courant  $I_p$  (voir figure 1.10).

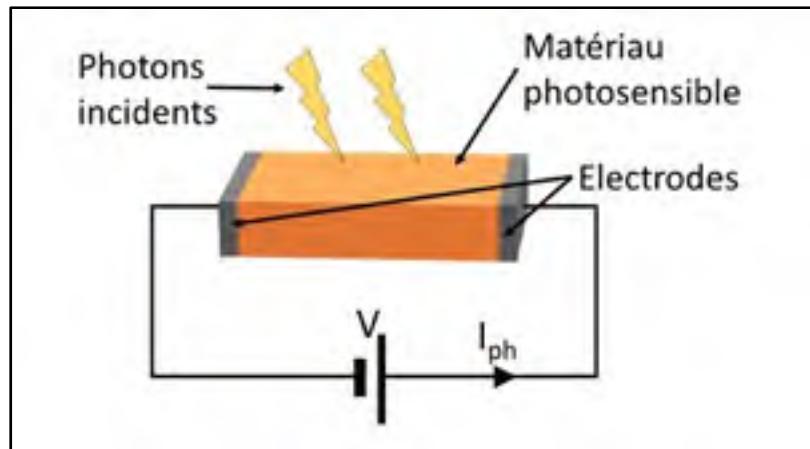


Figure 1.10 Représentation schématique d'un photodétecteur

Le processus de génération du courant dans un photodétecteur se compose de quatre étapes distinctes :

- 1) l'absorption des photons incidents,
- 2) génération d'excitons (paires électron-trous) dans le matériau,
- 3) séparation des porteurs de charge,
- 4) collecte des porteur de charge par les électrodes (Centronic LTD, 2019; Sze, 2002).

Ces étapes sont décrites ci-dessous.

### Étape 1 : L'absorption des photons incidents

Pour expliquer le phénomène d'absorption des photons, on doit comprendre le rôle du matériau semi-conducteur dans le dispositif. En effet, chaque matériau semi-conducteur possède une bande de conduction (BC) et une bande de valence (BV) (Kasap, 2006; Sze, 2002). Ces deux bandes sont composées de niveaux d'énergie qui peuvent être occupés par des électrons (Kasap, 2006; Sze, 2002). À température ambiante, les niveaux d'énergie de la bande de valence sont majoritairement occupés par des électrons tandis que les niveaux d'énergie de la bande de conduction sont, eux, majoritairement vides. Le plus haut niveau d'énergie de la bande de valence (Ev) et le plus bas niveau d'énergie de la bande de conduction (Ec) sont séparés par une énergie qu'on appelle *énergie de bande interdite* ou *largeur de bande interdite* (Eg) (Kasap, 2006; Sze, 2002).

$$Eg = Ec - Ev \text{ [eV]} \quad (1.1)$$

La conduction d'un matériau consiste à permettre aux électrons qui le composent de se déplacer dans le matériau (Kasap, 2006; Sze, 2002). Pour les matériaux non conducteurs, cela consiste à faire passer les électrons de la bande de valence à la bande de conduction pour qu'il puisse par la suite se déplacer dans le matériau (Kasap, 2006; Sze, 2002). Ainsi plus la valeur de la largeur bande interdite d'un matériau est grande plus celui-ci sera qualifié matériau isolant, c'est-à-dire plus il va falloir de l'énergie pour permettre l'accès à la bande de conduction par les électrons (provenant initialement de la bande de valence) (Kasap, 2006; Sze, 2002). On note que cette énergie  $Eg$  dépend du matériau et de la température. Pour le silicium, un matériau semi-conducteur par excellence, cette énergie est de 1,12 eV à 300 K (Kasap, 2013).

L'énergie pour exciter l'électron de la bande de valence à la bande de conduction est apportée par les photons. Chaque photon possède une énergie  $E_{ph}$  et une longueur d'onde  $\lambda$  spécifiques (Kasap, 2006; Sze, 2002). On calcule l'énergie du photon de la façon suivante (Kasap, 2006; Sze, 2002) :

$$E_{ph} = \frac{hc}{\lambda} = h\nu \text{ [eV]} \quad (1.2)$$

Où  $h$  est la constante de Planck ;  
 $c$  est la vitesse de la lumière dans le vide ;  
 $\nu$  est la fréquence du photon ;  
 $\lambda$  est la longueur d'onde du photon.

Généralement, pour que le photon incident puisse être absorbé par le semi-conducteur, son énergie doit être supérieure ou égale à l'énergie de la largeur de bande interdite  $Eg$  du matériau (Kasap, 2006; Sze, 2002).

$$E_{ph} \geq Eg \text{ [eV]} \quad (1.3)$$

## Étape 2 : La génération d'excitons dans le matériau

Lors de l'absorption d'un photon, deux principaux phénomènes peuvent se produire : la photoémission ou la photoconductivité. La photoémission consiste en le fait d'arracher un électron d'atomes situés en surface du matériau. Cela se produit lorsque l'énergie du photon est supérieure au travail de sortie du matériau (Kasap, 2006; Sze, 2002). La photoconductivité, elle, consiste en la création d'une paire électron-trou au sein du matériau qui sera l'origine de la conductivité dans le matériau (Kasap, 2006; Sze, 2002).

Le principe de génération du photo-courant repose de manière générale sur le phénomène de photoconductivité. Ainsi en absorbant un photon d'énergie  $E_{ph}$  supérieure ou égale à l'énergie de bande interdite du matériau, ce dernier génère un exciton, c'est-à-dire une paire électron-trou (Kasap, 2006; Sze, 2002). Dans un matériau semi-conducteur, l'électron se trouve donc dans la bande de conduction tandis que le trou se situe dans la bande de valence (Kasap, 2006; Sze, 2002).

## Étape 3 : La séparation des porteurs de charge

Pour permettre l'extraction des porteurs de charge, il faut pouvoir les séparer avant toute recombinaison. Pour les dispositifs photodétecteurs de type photoconducteurs, il est nécessaire d'appliquer un champ électrique externe, par le biais des électrodes en contact avec le matériau semi-conducteur, afin de séparer les deux porteurs de charge (l'électron  $e^-$  et le trou  $h^+$ ) générés suite à l'absorption du photon (Kasap, 2006; Omnès, 2009; Sze, 2002). Dans le cas où les photodétecteurs sont de type photovoltaïques, un champ électrique interne permanent est initialement présent dans le dispositif et permet la séparation des porteurs de charge photo-générés (Kasap, 2006; Omnès, 2009; Sze, 2002).

En général, dans un photodétecteur de type photovoltaïque, la création du champ électrique interne repose sur l'association de matériaux chargés différemment (Kasap, 2006; Omnès, 2009; Sze, 2002). Dans un photodétecteur à jonction P-N, par exemple, est associé un semi-conducteur de type P, dopé positivement (où les porteurs de charge positive  $h^+$  sont excédentaires par rapport aux porteurs de charge négative  $e^-$  :  $n_{h^+} >> n_{e^-}$ ) et un semi-conducteur

de type N, dopé négativement (où  $n_{h+} \ll n_{e-}$ ) (Kasap, 2006; Omnes, 2009; Sze, 2002). Le champ électrique interne ainsi créé se situe au niveau de la jonction de ces deux matériaux. Selon les matériaux utilisés (semi-conducteurs ou métalliques) dans le dispositif, on parle de jonctions P-N, P-I-N ou Schottky (Kasap, 2006; Omnes, 2009; Sze, 2002). Le champ électrique interne dans un photodétecteur peut être créé par l'accepteur et le donneur ou les dipôles initialement présents dans le semi-conducteur, comme par exemple dans des matériaux pérovskites non centro-symétriques (Chakrabartty, 2018; Hu et al., 2016; Omnes, 2009).

#### **Étape 4 : L'extraction des porteurs de charge**

Pour permettre l'extraction des porteurs de charge, un champ électrique externe est appliqué par les électrodes en contact avec le matériau afin de séparer davantage les deux porteurs de charge (l'électron et le trou) et les transporter vers les électrodes (Kasap, 2006; Sze, 2002). La photodiode fonctionne sous polarisation inverse (« *reverse bias* » en anglais). Ainsi les trous, porteurs de charges positives, seront attirés par la borne polarisée négativement tandis que les électrons, porteurs de charges négatives, seront attirés par l'électrode opposée polarisée positivement (Kasap, 2006; Sze, 2002). Arrivés aux électrodes, ces porteurs de charges peuvent être extraits du matériau.

La réponse électrique mesurée, c'est-à-dire le photo-courant  $I_p$ , sera proportionnelle à la puissance optique du rayonnement incident (qui correspond à l'énergie des photons incidents multipliée par le flux de photons incidents).

Au-delà de la prise en compte de l'énergie de la bande interdite du matériau photosensible et de l'énergie des photons incidents, pour la conception d'un photodétecteur nous devons aussi considérer la profondeur de pénétration des photons dans le matériau. En effet, la profondeur jusqu'à laquelle peut pénétrer un photon dans un matériau dépend de la longueur d'onde du photon incident et du coefficient d'absorption du matériau. Pour un même matériau, plus la longueur d'onde du photon est courte plus sa profondeur de pénétration se limitera à la surface du matériau : le photon sera peu pénétrant.

Ainsi l'énergie du photon (sa longueur d'onde), l'architecture du photodétecteur et les caractéristiques du ou des matériaux composant le photodétecteur (sa structure, son épaisseur, son coefficient d'absorption, sa pureté, sa cristallinité...) sont autant de paramètres qui peuvent influencer les processus de séparation, transport et collection des porteurs de charge et donc influencer la génération du photo-courant.

### 1.2.1.2 Caractéristiques d'un photodétecteur

Le photodétecteur est le premier élément qui capte le signal incident dans un montage receveur. On attend de lui à ce qu'il présente de hautes performances. Selon les besoins et applications visées, les critères demandés au photodétecteur peuvent différer.

En effet, pour des applications de communication par exemple, on préférera travailler avec des dispositifs à faibles coûts, très fiables et surtout ayant des temps de réponse ultra courts (permettant des vitesses d'échange de données supérieures à la dizaine de Gbit/s) (Zhao, Liu, Liu, & Zhu, 2017). Cependant on sera tout de même plus tolérants sur les critères d'un photodétecteur à intégrer dans une télécommande plutôt que pour des dispositifs de fibres optiques. Aussi pour des photodétecteurs destinés au domaine biomédical, on choisira plutôt un photodétecteur avec une très haute sensibilité à une certaine gamme de longueurs d'onde pour permettre la mesure de réactions biochimiques par exemple (Omnès et al., 2007). En tout temps, le photodétecteur doit respecter ces exigences tout en étant insensible aux changements de conditions environnementales.

Ainsi pour répondre à une application visée, il est important de connaître le comportement électrique d'un photodétecteur en fonction des rayonnements optiques incidents. Pour cela, on présente ci-après les différentes caractéristiques pouvant décrire au mieux les performances d'un photodétecteur.

### L'efficacité quantique externe EQE

Pour évaluer l'efficacité d'un photodétecteur, on introduit le terme d'efficacité quantique externe EQE. L'efficacité quantique externe ou le rendement quantique externe apporte des informations sur le nombre de paires électron-trou générées par photon incident (Centronic LTD, 2019). Il informe sur la capacité à convertir l'énergie provenant des photons en énergie électrique. On l'exprime de la façon suivante (Sze, 2002) :

$$\eta(\lambda) = \frac{I_p h \nu}{q P_{opt}} = \frac{I_p h c}{q P_{opt} \lambda} [\%] \quad (1.4)$$

Où :  $I_p$  est le photo-courant généré par le photodétecteur suite à l'excitation optique ;

$h$  est la constante de Planck ;

$\nu$  est la fréquence du photon ;

$P_{opt}$  est la puissance optique de la lumière incidente ;

$q$  est la charge élémentaire d'un électron ;

$c$  est la vitesse de la lumière dans le vide ;

$\lambda$  est la longueur d'onde du photon.

La valeur de l'efficacité quantique externe varie en fonction de la longueur d'onde des photons incidents. Ainsi pour un photodétecteur donnée, on peut établir un spectre d'efficacité quantique externe. Ce spectre d'efficacité permet de définir un domaine spectrale d'utilisation du dispositif avec un maximum d'efficacité quantique.

### La réponse spectrale $R(\lambda)$

La responsivité ou réponse spectrale  $R(\lambda)$  est un moyen de quantifier la sensibilité d'un photodétecteur. Cette caractéristique découle de l'efficacité quantique et relie directement le photo-courant généré par le photodétecteur à la puissance optique de la lumière incidente (Ghione, 2009; Sze, 2002). La valeur de la responsivité est donnée par :

$$R(\lambda) = \frac{\eta q}{h\nu} = \frac{I_p}{P_{opt}} [A/W] \quad (1.5)$$

De la même façon que pour l'efficacité quantique externe, la réponse spectrale décrit le comportement du photodétecteur en fonction de la longueur d'onde (ou l'énergie) des photons incidents (voir figure 1.11). On choisira ainsi un photodétecteur avec une forte réponse spectrale pour une application à une longueur d'onde donnée.

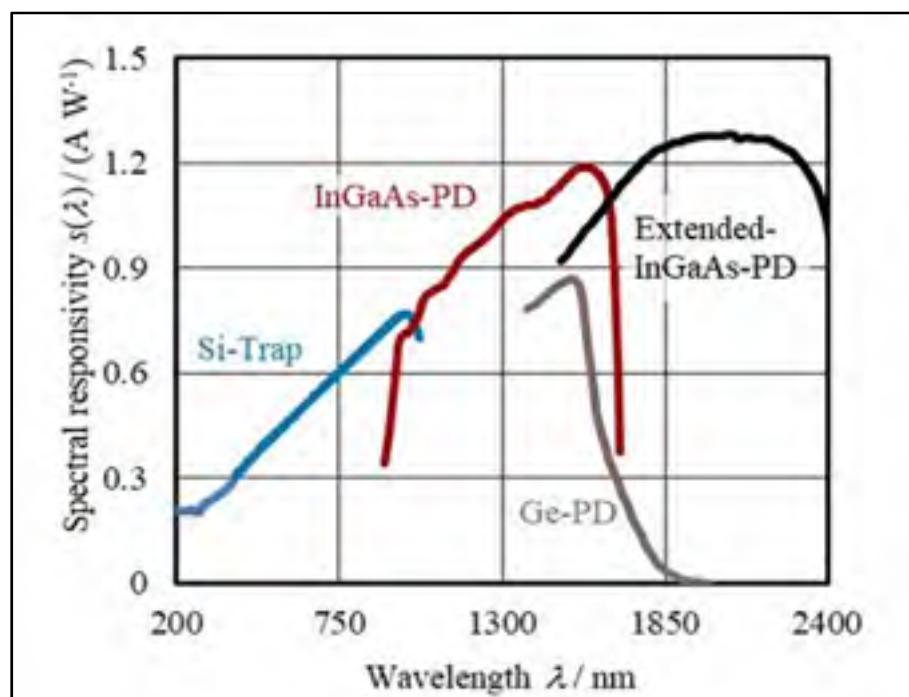


Figure 1.11 Représentation des spectres de responsivité de différents types de photodétecteurs

Tirée de Pohl, Meindl, Johannsen, Taubert, & Werner (2019),  
Copyright (2019), avec la permission de CC BY 04

### Étendue de la mesure

L'étendue de la mesure est la plage de longueur d'onde pour laquelle le photodétecteur présentera des valeurs de responsivité et de rendement quantique élevés. Il s'agit de la plage de fonctionnement d'un photodétecteur. On utilise plus généralement le terme de bande passante. La limite de la bande passante est calculée lorsque que le signal perd 3dB de son intensité maximal aux faibles fréquences (Destouches, 2019; FOSCO, 2019).

### Les temps de réponse $\tau_{RT}$ et $\tau_{DT}$

Les temps de réponse d'un photodétecteur sont les temps que prend le photodétecteur pour réagir à un changement d'illumination entre un minimum d'illumination (dans l'obscurité, position Off du simulateur solaire) et un maximum d'illumination (sous illumination, position On du simulateur solaire) (ou entre le maximum et le minimum d'illumination). Ces temps dépendent de facteurs intrinsèques aux matériaux : le temps de transit des porteurs de charge photo-générés, la capacitance de la zone de déplétion et les porteurs de charge de diffusion en dehors de la zone de déplétion attirés par l'électrode opposée (Sze, 2002).

En général, un temps de réponse en montée  $\tau_{RT}$  est mesuré lorsqu'on passe de la position Off à la position On du simulateur solaire. De la même façon, le temps de réponse en descente  $\tau_{DT}$  est mesuré lorsqu'on passe de la position On à la position Off du simulateur solaire.

On calcule le temps de réponse en montée  $\tau_{RT}$  (*Rise Time*) et le temps de réponse en descente  $\tau_{DT}$  (*Decay Time*) de la manière suivante (voir figure 1.12) (EOT Electro-Optics Technology Inc, 2020) :

$$\tau_{RT} = \tau_{90\%} - \tau_{10\%} \text{ [s]} \quad (1.6)$$

$$\tau_{DT} = \tau_{10\%} - \tau_{90\%} \text{ [s]} \quad (1.7)$$

Où  $\tau_{10\%}$  est le temps mesuré à 10% du courant maximal photo-généré sous illumination ;  $\tau_{90\%}$  est le temps mesuré à 90% du courant maximal photo-généré sous l'illumination.

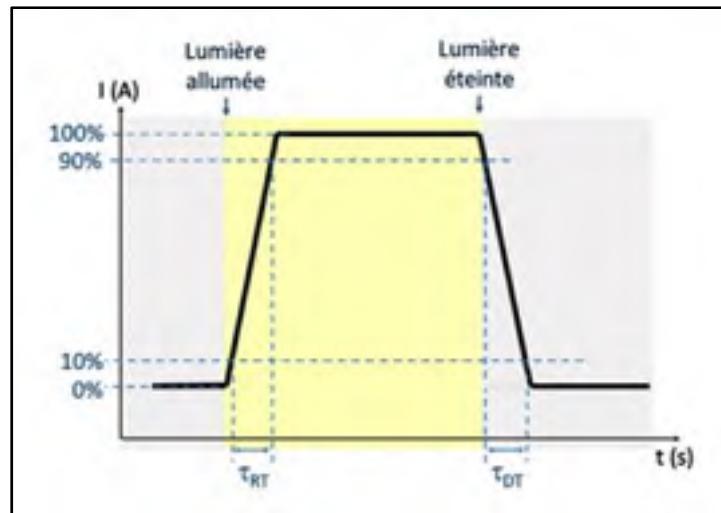


Figure 1.12 Représentation schématique de la mesure des temps de réponse d'un photodétecteur

### Le courant dans le noir $I_d$

Le courant dans le noir  $I_d$  est le courant qui traverse le photodétecteur placé dans l'obscurité (EOT Electro-Optics Technology Inc, 2020). On le définit principalement par le bruit de fond. Ce courant représente alors la valeur minimale de courant détectable par le photodétecteur. Sa valeur peut considérablement changer en fonction de la température de fonctionnement du photodétecteur, de la tension de polarisation à ses bornes et du type de photodétecteur.

$$I_d = I_{Sat} \left( e^{\frac{qV_A}{k_B T}} - 1 \right) [A] \quad (1.8)$$

Où :  $I_{Sat}$  est le courant de saturation inverse ;  
 $q$  est la charge élémentaire d'un électron ;  
 $V_A$  est la tension de polarisation appliquée ;  
 $k_B$  est la constante de Boltzmann ;  
 $T$  est la température.

### **La puissance minimale détectable ou flux équivalent au bruit (FEB) (ou *Noise Equivalent Power (NEP)* en anglais)**

La puissance minimale détectable est la puissance optique minimale permettant de générer du photo-courant dans le photodétecteur. Il permet de comparer directement le bruit présent dans le détecteur à la puissance optique incidente (Ghione, 2009; Wang, 2019). Il est calculé de la manière suivante (EOT Electro-Optics Technology Inc, 2020; Ghione, 2009; Wang, 2019) :

$$FEB = \frac{I_d}{R(\lambda)} [W] \quad (1.9)$$

### **La détectivité spécifique $D^*$**

La détectivité spécifique est un facteur de mérite calculé à partir du niveau de bruit FEB du dispositif. Normalisé en fonction de la surface du photodétecteur et de sa bande passante, il permet d'évaluer le niveau de bruit du signal d'un photodétecteur et de le comparer à d'autres (Fay, 2001; Nudelman, 1962). Cette valeur, dépendant de  $\lambda$  et de la température, s'exprime de la façon suivante (FOSCO, 2019) :

$$D^* = \frac{\sqrt{A\Delta f}}{FEB} [Jones] \quad (1.10)$$

Où  $A$  est la aire analysée du dispositif ;

$\Delta f$  est la bande passante du photodétecteur.

D'après Dou et al. (2014), il est aussi possible d'exprimer la détectivité spécifique  $D^*$  sous la forme de suivante :

$$D^* = \frac{R(\lambda)}{(2qI_d)^{\frac{1}{2}}} [Jones] \quad (1.11)$$

### Le ratio des courants $\frac{I_{on}}{I_{off}}$

Le rapport entre le courant mesuré sous illumination et celui mesuré dans l'obscurité est aussi une caractéristique qui permet d'évaluer les performances d'un photodétecteur. Elle permet de juger de la qualité de réaction du photodétecteur face à la lumière incidente. Plus cette valeur sera élevée plus le détecteur aura généré de porteur de charge par l'absorption de photons.

Pour estimer toutes les caractéristiques précédemment détaillées, il faut prendre en compte la dépendance du photodétecteur à la température. En effet, l'augmentation de la température du photodétecteur modifie la valeur de ses caractéristiques en agissant directement sur la largeur de bande interdite  $E_g$  du matériau photosensible ( $E_g$  diminue quand la température augmente). Ainsi avec l'élévation de la température, un grand nombre de paires électron-trou (excitées thermiquement) est généré, engendrant une augmentation du courant dans le noir et donc du bruit dans le système. De manière générale, on estime que le courant dans le noir double tous les  $10\text{ }^{\circ}\text{C}$  (Destouches, 2019).

#### 1.2.2 Les photodétecteurs en lien avec notre étude

Dans ce projet, nous désirons développer un photodétecteur à base de ferrite de bismuth hautement efficace et à faible coût dans le but d'étudier les propriétés ferroélectriques et photovoltaïques de la couche de ferrite de bismuth synthétisée. L'investigation de ses propriétés s'effectuera par le biais de l'étude de l'influence de l'introduction de la couche de BFO dans le photodétecteur sur les performances (l'évolution des caractéristiques) de ce dernier.

Dans un premier temps, nous avons mis en évidence les quelques articles publiés concernant l'étude de photodétecteurs à base de ferrite de bismuth. Dans un second temps, nous présenterons le dispositif photodétecteur choisi dans lequel nous souhaitons intégrer la couche de BFO.

### 1.2.2.1 PhotodéTECTEURS à base de ferrite de bismuth

À ce jour, les travaux réalisés sur l'intégration de couches minces ou nanostructures de BFO dans des photodéTECTEURS actifs sont rares (voir tableau 1.1). Les caractéristiques des photodéTECTEURS présentés dans la littérature sont résumées dans le tableau 1.1. Dans ce tableau, on répertorie la structure du photodéTECTEUR à base de BFO, la morphologie de la ferrite de bismuth, la gamme de longueur d'onde des photons incidents pour exciter le matériau et quelques caractéristiques des mesures optoélectroniques effectuées.

Tableau 1.1 Tableau résumant les études antérieures sur l'intégration de la ferrite de bismuth dans un dispositif photodéTECTEUR actif

Structure du dispositif (Référence)	Méthode de synthèse du BFO	Morphologie de la structure de BFO	Longueur d'onde d'excitation	Caractéristiques du photodéTECTEUR	
				R (mA/W)	$\frac{I_{on}}{I_{off}}$
<b>Au/BFO/Au</b> ( <i>Xing et al., 2015</i> )	Dépôt par ablation Laser Pulsé	Film Ep = 150 nm	365 nm	0,15 --	100 10 ns
<b>ZnO/BFO/PEDOT:PSS</b> ( <i>Mondal et al., 2018</i> )	Solvothermal Spin coating	Film Ep = 150 nm	Visible	37 --	105 9 / 6 s
<b>ITO/BFO/Ag</b> ( <i>Qi, Ma, Ma, Adelung, &amp; Yang, 2018</i> )	Hydrothermal	Pastille A = 70 mm <sup>2</sup>	365 nm	0,6 $4 \cdot 10^{11}$	-- 10,8 / 0,6 s
<b>Pt/BFO/Pt</b> ( <i>Anshul et al., 2014</i> )	Dépôt par ablation Laser Pulsé	--	--	--	40 6 / 8 s
<b>LAO/LSMO/BFO/Au</b> ( <i>Wang et al., 2019</i> )	Dépôt par ablation Laser Pulsé	Nano-iles Ep = 250 nm A = $1,13 \cdot 10^{-8}$ mm <sup>2</sup>	405 nm	$1,8 \cdot 10^6$ --	$1,15 \cdot 10^4$ 6,97 / 1,20 ms

La revue de littérature a montré que la plupart des photodéTECTEURS à base de BFO avaient été développés dans le but d'étudier l'effet de la polarisation électrique du matériau ou alors l'effet

d'autres propriétés comme le ferromagnétisme ou l'effet thermoélectrique sur le photo-courant généré par le dispositif (Huang et al., 2017; Lee et al., 2012; Qi et al., 2018; Wang et al., 2019). On retrouve même des cas où la limite de phase morphotropique (limite entre la phase rhomboédrique et tétragonale) du BFO est étudiée (Zeches et al., 2009). Les quelques études qui ont mesuré les caractéristiques du photodétecteur développé sont présentés dans le tableau 1.1. Plusieurs d'entre elles ont été réalisés à partir de films de BFO élaborés par PLD et crus sur un substrat de STO (Anshul et al., 2014; Wang et al., 2019; Xing et al., 2015). Cette méthode de dépôt permet d'obtenir de couches minces de qualité, cependant elle rend les coûts du dispositif développé considérablement élevés. La seule étude qui présente un dispositif à base de BFO à faibles coûts de fabrication est l'étude réalisée par S. Mondal *et al.* où les films de BFO sont réalisés à partir de nanoparticules (NPs) de BFO qui ont été synthétisées par procédé solvothermal (Mondal et al., 2018). Les films de BFO ainsi élaborés sont certes plus économique mais ils nécessitent des durées de synthèse relativement élevées (plus de 21 h pour seulement synthétiser les NPs de BFO). Le film de BFO synthétisé à partir de ces NPs de BFO n'est pas pur, il présente quelques impuretés/phases secondaires.

### 1.2.2.2 Photodétecteurs à base de pérovskite organométallique

Parmi tous les dispositifs photodétecteurs existants, nous nous sommes intéressés aux dispositifs à base de pérovskites organométalliques. Ces photodétecteurs à fort potentiel ont prouvé qu'ils étaient des candidats très prometteurs pour les photodétecteurs émergents. Ces derniers, ultra rapides, hautement efficaces et de faibles coûts, sont destinés au domaine du biomédical ou aux dispositifs d'Internet des Objets (*Internet of Things (IoT)* en anglais) (Asuo et al., 2019; Hao, Stoumpos, Cao, Chang, & Kanatzidis, 2014).

En effet, les matériaux pérovskites organométalliques présentent de nombreux avantages. Tout d'abord, la pérovskite organométallique possède une faible énergie de bande interdite (1,6 à 2,2 eV) ayant pour avantage de convertir les photons provenant d'une large gamme de longueur d'onde du visible en porteurs de charge (Asuo et al., 2018; Hu et al., 2014). De plus, comme son énergie de bande interdite est directe, le matériau ne présentera pas de perte d'énergie lors

de la conversion photons-porteurs de charge, contrairement au dispositif de silicium cristallin qui possède une largeur de bande interdite indirecte engendrant à la génération d'un phonon lors de la conversion (Xing et al., 2013). De plus, ils exhibent d'autres avantages remarquables qui sont par exemple des coefficients d'absorption élevés, des longueurs de diffusion de porteurs de charge relativement élevées (Feng et al., 2018; Hu et al., 2014; Leung et al., 2018). Aussi, l'élaboration de la couche de pérovskite organométallique, qui repose sur une méthode par voie liquide et une méthode de dépôt à bas coûts, permet de réduire considérablement les coûts de fabrication du dispositif final (Asuo et al., 2019, 2018; Gedamu et al., 2018; Ka et al., 2018).

Dans ce chapitre, nous avons pu présenter la structure cristalline et les propriétés de la ferrite de bismuth ainsi que les applications dans lesquelles on la retrouve. Nous avons aussi été en mesure de mettre en évidence le principe et les caractéristiques d'un photodétecteur et de comprendre l'enjeu de l'intégration de la ferrite de bismuth dans un dispositif photodétecteur.

## CHAPITRE 2

### OBJECTIF ET MÉTHODOLOGIE EMPLOYÉE

#### 2.1 Objectif

L'objectif principal de ces travaux de recherche est de synthétiser et caractériser, au sein des laboratoires de l'ÉTS, des couches minces de ferrite de bismuth ( $\text{BiFeO}_3$ ) pure pour leur intégration dans des dispositifs optoélectroniques. Les dispositifs optoélectroniques que l'on souhaite développer sont des photodétecteurs à base de  $\text{BiFeO}_3$  à rendement élevé et à faibles coûts de fabrication.

Les travaux à ce jour réalisés sur l'élaboration de couches minces de BFO mettent très souvent en avant l'usage de méthodes de synthèse et de dépôt onéreuses telles que le dépôt par ablation laser pulsé (Wang et al., 2019; Wang et al., 2003; Yun, Noda, & Okuyama, 2003) et très peu d'entre eux sont destinés au développement de dispositifs optoélectroniques (Anshul et al., 2014; Xing et al., 2015). En effet, ils sont majoritairement orientés vers l'étude des propriétés ferromagnétiques et ferroélectriques du BFO pour leur intégration dans des dispositifs de stockage de l'information (Chu et al., 2008; Jalkanen et al., 2014; Martin et al., 2008). Ici nous souhaitons étudier comment ses propriétés ferroélectriques et photovoltaïques peuvent impacter les performances d'un dispositif optoélectronique. L'originalité de cette étude réside dans l'intégration de ces films, synthétisés à partir de méthodes économiques, dans des dispositifs optoélectroniques de nouvelle génération pour étudier les phénomènes à l'origine du comportement des dispositifs fabriqués.

Ainsi, à partir des équipements disponibles dans nos laboratoires, nous souhaitons mettre en place des techniques pour élaborer des couches minces de BFO en utilisant des méthodes de synthèse et de dépôt simples et à faible coût permettant d'avoir un contrôle sur la structure et la morphologie des films déposés.

Dans un premier temps, nous procèderons à la mise en place d'une approche expérimentale pour le développement des films minces de BFO pur et fonctionnel. La caractérisation de ces films, à la fois structurale, optique et morphologique, nous permettra de déterminer la pureté et la morphologie des matériaux synthétisés pour évaluer leur compatibilité avec les dispositifs optoélectroniques que nous souhaitons développer.

Dans une seconde étape, nous intégrerons ces films dans des dispositifs de type photodétecteur dans le but d'étudier l'effet du BFO sur les performances optoélectroniques des dispositifs. Pour ce faire, nous procéderons à la fabrication complète des dispositifs en laboratoire et ensuite nous effectuerons les caractérisations optoélectroniques de ces photodétecteurs. Cette démarche nous permettra d'étudier en profondeur la relation entre les propriétés du BFO et les performances du photodétecteur.

## 2.2 Méthodologie employée

Les différentes étapes qui composent la méthodologie employée sont décrites ci-après. La première étape repose sur la sélection des méthodes de synthèse et de dépôt de la ferrite de bismuth qui nous permettront d'obtenir des couches minces de BFO pur et à faibles coûts. Cette étape est suivie par la sélection du substrat sur lequel sera déposé le film de BFO. Dans une troisième partie, nous établirons le protocole suivi pour le développement des couches minces de BFO, de la synthèse des solutions de BFO au procédé de dépôt. Par la suite, nous mettrons en avant les différents outils de caractérisations structurale et morphologique que nous allons utiliser pour évaluer la pureté et la morphologie des films synthétisés. Nous introduirons aussi les moyens de caractérisations optique et ferroélectrique qui permettront de juger de la fonctionnalité du matériau synthétisé.

Pour atteindre notre second sous objectif qui est l'intégration de la ferrite de bismuth pure dans un photodétecteur, nous présenterons, dans une cinquième partie, l'architecture du photodétecteur choisie pour cette étude. Par la suite, nous décrirons la technique de développement utilisée pour la fabrication du dispositif final. Nous introduirons ensuite les

outils de caractérisations optoélectroniques utilisés pour évaluer les performances de nos dispositifs. Enfin, dans une dernière partie, nous mettrons en avant les différentes voies d'optimisation que nous tenterons d'explorer afin d'atteindre les meilleures performances possibles pour les photodétecteurs à base de BFO.

### 2.2.1 Sélection des méthodes de synthèse et de dépôt

Différentes méthodes de synthèse et de dépôt de couches minces de ferrite de bismuth ont été répertoriées au cours des dernières années (Chen et al., 2019; Wu et al., 2016). Parmi ces méthodes, on retrouve les techniques de dépôt par laser pulsé PLD (Palkar, John, & Pinto, 2002), par vapeur chimique CVD (Yang et al., 2005), ou dépôt par immersion ou induction centrifuge (plus connus sous leur nom anglais « *dip coating* » ou « *spin coating* ») par l'usage de solution chimique CSD (Cetinkaya, Kaya, Aktag, Budak, & Yilmaz, 2015; Khikhlovskyi, 2010; Loh et al., 2013; Simões et al., 2009; Tian et al., 2007). Pour sélectionner la méthode adaptée à notre étude, on pose les critères suivants :

- avoir la possibilité de travailler avec de larges substrats d'environ 3,5 cm<sup>2</sup> ;
- avoir un procédé de fabrication non complexe permettant d'avoir un contrôle de la pureté, la morphologie et de l'épaisseur du film grâce aux paramètres de synthèse et de dépôt ;
- obtenir des films chimiquement homogènes sur toute la surface du substrat ;
- obtenir des films minces d'épaisseur homogène sur l'ensemble de l'échantillon ;
- permettre la cristallisation des films de BFO à faibles températures (température maximale de 500 °C, facilement atteignable par une grande majorité d'équipements de chauffage) ;
- avoir la possibilité de synthétiser des films en quelques heures ;
- permettre de développer des films à faibles coûts de fabrication.

La technique de dépôt par induction centrifuge (« *spin coating* » en anglais) à partir d'une solution chimique est la méthode de synthèse de couches minces qui semble la meilleure candidate pour répondre au mieux à ces critères. Elle a prouvé qu'il était possible d'obtenir des couches minces de BFO pur en quelques heures grâce au procédé de dépôt extrêmement rapide (variant entre 15 s et 60 s par couche) comparé aux autres méthodes citées (Bahuguna, Mishra,

Chaudhary, Kumar, & Singh, 2016; Casper, Losego, & Maria, 2013; Liu, Liu, Liu, & Yao, 2006). En plus d'être contrôlable et reproductible, le procédé permet la réalisation de dépôts homogènes sur presque toute la surface de l'échantillon, aussi bien en termes de composition qu'en termes d'épaisseur (Bahuguna et al., 2016; Ossila, 2020b; Tyona, 2013). De plus, ne nécessitant pas un contrôle de la pression environnante (contrairement à la PLD), cette technique présente une simplicité de mise en œuvre permettant ainsi de réaliser des échantillons avec des coûts de fabrication plus faibles. Au-delà de nos critères, cette méthode de synthèse présente de nombreux autres avantages comme par exemple la possibilité de production de masse (Gabovich, 2015; Kojundo Chemical Lab. Co. Ltd., 2019). Le dépôt par solution chimique, CSD, par enduction centrifuge est d'ailleurs une des méthodes de synthèse de couches minces couramment utilisées dans l'industrie de la microélectronique (Mammeri, 2019; Ossila, 2020b; Sahu, Parija, & Panigrahi, 2009).

La solution de BFO sera ainsi synthétisée et déposée sur un substrat et étalée par enduction centrifuge. L'échantillon sera finalement recuit suivant une certaine procédure pour obtenir une couche mince de ferrite de bismuth cristallisée et pure.

### **2.2.2 Sélection du substrat**

Le substrat sur lequel sera déposé le film de BFO devra également respecter quelques critères. Tout d'abord, il devra résister aux traitements thermiques (avec des températures allant jusqu'à 500 °C) que devra subir l'échantillon pour permettre la cristallisation du film de BFO (Chen et al., 2019; Gao et al., 2015; Simões et al., 2009; Wang et al., 2019). Il devra être adapté à notre équipement permettant le dépôt par enduction centrifuge, c'est-à-dire avoir une surface comprise entre 1 cm<sup>2</sup> et 4 cm<sup>2</sup> et avoir une épaisseur inférieure à 4 mm. Enfin il devra être facilement accessible par le laboratoire aussi bien en termes de facilité d'approvisionnement que de coûts. Aucun critère concernant la transparence et la flexibilité du substrat n'est imposé. En effet, pour notre étude, toutes les caractérisations prévues pourront être réalisées à partir de la face où aura lieu le dépôt de BFO.

Le substrat d'oxyde d'étain dopé au fluor (qu'on appellera *substrat de FTO*) est un substrat qui est très couramment utilisé dans les travaux en lien avec l'optoélectronique (Gedamu et al., 2018; Ka et al., 2018). Il s'agit d'une plaquette de verre amorphe de 3 cm<sup>2</sup> et de 2,2 mm d'épaisseur sur laquelle a été préalablement déposée, sur une seule des deux faces, une électrode transparente d'oxyde d'étain dopé au fluor (FTO) d'environ 200 nm d'épaisseur (Ossila, TEC 15). Ce substrat est transparent (jusqu'à 83% de transmission des photons sur une plage de longueur d'onde allant de l'UV au visible (Ossila, 2020a)), rigide, reste stable à des températures allant jusqu'à 550 °C et est parfaitement adapté à notre équipement d'enduction centrifuge (Ossila, 2020a).

Des expériences préliminaires ont été réalisées sur chacune des deux faces du substrat (coté verre et coté FTO) pour déterminer laquelle serait la plus adaptée pour le dépôt de films de BFO. En effet, il a été reporté que le substrat a une influence sur la cristallinité et la structure cristalline du film de BFO (Hayashi, Yasui, Funakubo, & Uchida, 2011; Singh et al., 2018). Ainsi, sur chacune des faces, nous avons déposé la même solution de BFO que nous avons faite recuire en suivant une procédure identique. Le protocole suivi est inspiré d'un article de M. D. Casper *et al.* publié en 2013 (Casper et al., 2013). Les tests ont démontré que la cristallisation du BFO avait lieu sur la face de FTO du substrat et non pas sur le côté verre du substrat (voir annexe III). Pour que la cristallisation du BFO ait lieu, il semblerait qu'il soit nécessaire, dans notre cas, que le substrat soit cristallisé pour permettre la croissance du film de BFO. Il s'agirait peut-être de contraintes au niveau des interfaces qui faciliteraient la cristallisation du film de BFO ou du moins qui stabiliseraient sa structure (Zeches et al., 2009). Ainsi, en se basant sur ces résultats, nous avons décidé que les films de BFO seront déposés sur le côté FTO des substrats.

### **2.2.3 Protocole suivi pour le développement des couches minces de BFO**

Le protocole établi pour ces travaux est présenté ci-après. Nous décidons, ici, de comparer les couches minces obtenues par trois solutions de précurseurs de BFO. Le paramètre qui diffère entre ces solutions est le solvant utilisé pour dissoudre les précurseurs. Ces trois solvants sont

l'éthylène glycol (Sigma-Aldrich, SKU 324558-1L), le 2-methoxyethanol (Sigma-Aldrich, SKU 284467-100ML) et l'acide acétique (Sigma-Aldrich, SKU 338826-100ML). Ils sont très souvent utilisés pour la synthèse de nanostructures ou couches minces de BFO (Huang et al., 2010; Jo, Lee, & Lee, 2012; Zhang et al., 2016). En ce qui concerne les précurseurs, nous utiliserons du nitrate de bismuth pentahydraté (Sigma-Aldrich, SKU 467839-50G) et de l'acetylacetonate de fer (Sigma-Aldrich, SKU 517003-10G).

Le procédé expérimental de synthèse de la solution de précurseurs est schématisé en figure 2.1. On dissout dans un premier récipient 291,04 mg de nitrate de bismuth pentahydraté dans 2 mL du solvant X (correspondant à un des solvants précédemment cités). Dans un autre récipient, on dissout 211,90 mg d'acetylacetonate de fer dans le même volume du solvant X. La concentration de précurseur dans les deux solvants est de  $0,3 \text{ mol.L}^{-1}$ . Les deux solutions sont agitées séparément à l'aide d'agitateurs aimantés pendant deux heures pour permettre une bonne dissolution des précurseurs et ainsi obtenir des solutions homogènes.

Par la suite, ces deux solutions sont mélangées et sont à nouveau agitées pendant une heure. On considère alors que les ions de bismuth et de fer dans la solution sont en proportion stœchiométrique.

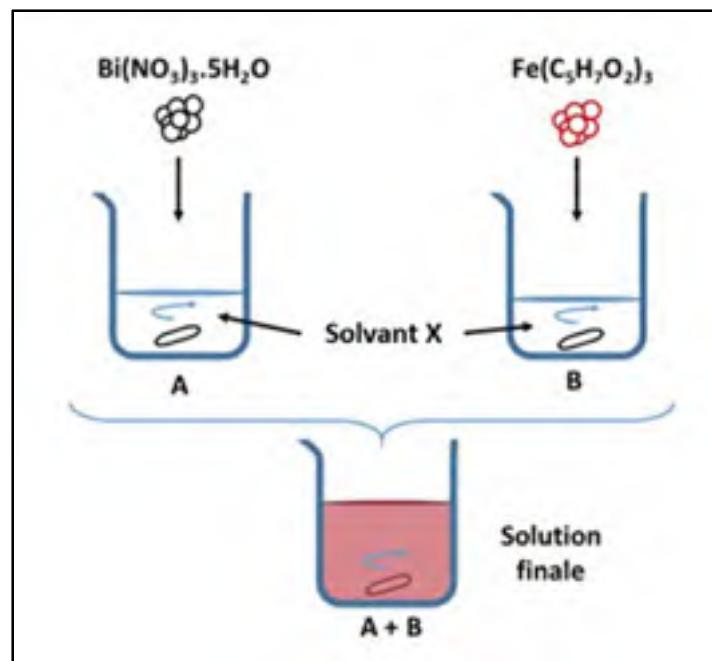


Figure 2.1 Représentation schématique du procédé de préparation de la solution de précurseurs de BFO avec le solvant X

Le substrat sur lequel sera déposé la solution doit être nettoyé de toutes contaminations qu'il peut avoir en surface (Ossila, 2020a). Ainsi, pour le nettoyage du substrat de FTO, on répète trois fois la procédure suivante en changeant de solution à chaque fois. On utilise d'abord une solution de détergent diluée à 2 vol% dans de l'eau déionisée et ensuite une solution d'acétone pur et puis, pour finir, une solution d'isopropanol pur. La procédure est résumée comme suit :

- 1) le substrat de FTO est immergée dans la solution ;
- 2) la solution est placée sous bain ultrasonique pendant 15 min ;
- 3) le substrat de FTO est rincée à l'eau déionisée et séchée.

Ensuite, nous réaliserons un traitement UV de la surface de FTO pour permettre une meilleure adhésion de la couche qui la recouvrira. Ce traitement UV est réalisé à l'aide d'une lampe UV-Ozone (Ossila, UVO) de densité de puissance de  $20 \mu\text{W}.\text{cm}^{-2}$ . En effet, cela permet d'activer la surface de FTO par la création de radicaux hydroxides en surface et ainsi lui apporter une meilleure mouillabilité.

Après 15 min de traitement UV, on dépose, à l'aide d'une micropipette, 50  $\mu\text{L}$  de la solution de précurseurs de BFO sur le substrat. Après deux minutes de temps de charge, on étale la solution par enduction centrifuge en suivant ces paramètres : une vitesse de rotation de 2 000 rpm pendant 20 s puis 3 000 rpm pendant 30 s. Le film formé est alors placé sur une plaque chauffante à 110 °C pendant 10 min. Cette étape permet de sécher le film et laisser évaporer le solvant composant le film. On augmente ensuite la température de la plaque à 350 °C pendant 10 min pour s'assurer que toute partie organique soit retirée du film avant de recuire le film à 500 °C pendant 15 min permettant ainsi la cristallisation de la couche de BFO. Le procédé de dépôt est schématisé ci-dessous (voir figure 2.2).

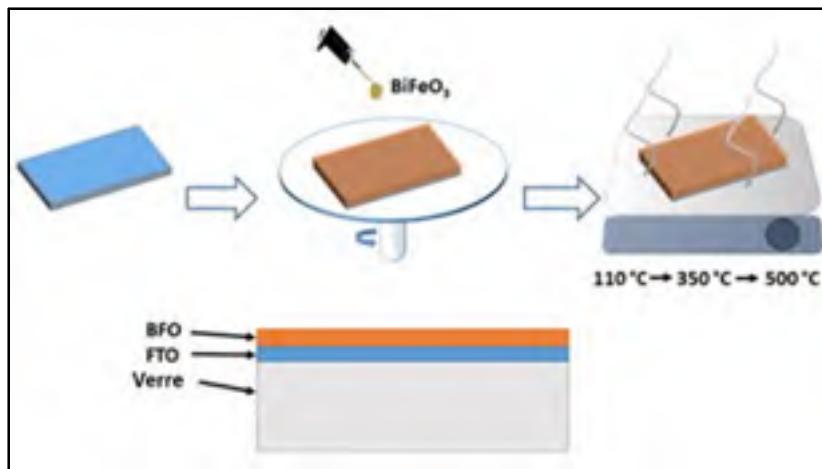


Figure 2.2 Représentation schématique de la fabrication de la couche mince de BFO

#### 2.2.4 Outils de caractérisation structurale, morphologique et optique

Les équipements utilisés, dans le cadre de cette étude, pour la caractérisation des propriétés structurales et morphologiques des films développés sont le Diffractomètre à Rayons X (DRX) (PANalytical, X'Pert Pro), le Microscope Électronique à Balayage (MEB) (Hitachi, SU-8230), le Microscope à Force Atomique (AFM) (Veeco Instruments Inc., EnviroScope) accompagné d'un cantilevier (Bruker, DCS-40) de fréquence de résonnance de 320 KHz et de constante de force de 42 N.m<sup>-1</sup>. Pour obtenir des informations sur la fonctionnalité du film déposé, on réalise des caractérisations optiques à l'aide d'un spectromètre UV-Visible (Varian, Cary 300 Bio) et

des mesures ferroélectriques par le biais d'un Microscope à Force Piézoélectrique (PFM) (Veeco Instruments Inc., EnviroScope) accompagné d'un cantilevier (NT-MDT Spectrum Instruments, HA\_FM/W2C+ Etalon) de fréquence de résonnance de 114 KHz et de constante de force de  $6 \text{ N.m}^{-1}$ , et raccordé à un amplificateur à détection synchrone (AMETEK Scientific Instruments, Amplificateur Lock-in DSP Dual Phase 7265) et à un générateur de tension/courant (Keithley, 2400).

La technique de diffraction des rayons X est une technique qui permet d'obtenir des informations sur la structure cristalline de l'échantillon analysé (Chatterjee, 2001; Khoomortezaei, Golobostanfar, & Abdizadeh, 2017). Cet outil nous permettra d'identifier la ou les phases présentes dans la couche de BFO et d'évaluer la pureté du film synthétisé. La technique consiste à envoyer un faisceau de rayons X sur la surface de l'échantillon et de collecter les rayons X une fois que ceux-ci ont été diffractés par les atomes composant l'échantillon (Chatterjee, 2001; Lee, 2017; Snellings, 2015). Le détecteur collectant les rayons X réalise un balayage sur une plage d'angles  $\theta$  (où  $\theta$  est l'angle que le détecteur fait par rapport à la surface de l'échantillon) (Chatterjee, 2001). On obtient finalement un diffractogramme avec des pics correspondant aux différentes distances interplanaires des plans cristallins sur lesquels se trouvent les atomes ayant diffracté les rayons X (Chatterjee, 2001; Lee, 2017; Snellings, 2015). Pour obtenir un diffractogramme exploitable, le matériau analysé doit être cristallin ou semi-cristallin : les atomes le composant doivent présenter un certain ordre (Chatterjee, 2001; Lee, 2017; Snellings, 2015). C'est une technique de caractérisation non destructive (Chatterjee, 2001; Lee, 2017; Snellings, 2015).

La famille de plans diffractés (pics sur le diffractogramme) nous permet ainsi de retrouver la ou les phases cristallines présentes dans notre échantillon (Chatterjee, 2001; Lee, 2017; Snellings, 2015). La position, l'intensité et la largeur des pics peuvent permettre d'extraire beaucoup d'informations structurales sur notre échantillon, notamment la taille de grain ou les contraintes résiduelles (Chatterjee, 2001; Lee, 2017; Snellings, 2015). Une analyse plus détaillée des données nous permet de déterminer les paramètres et le type de maille cristalline du matériau composant l'échantillon (Chatterjee, 2001; Lee, 2017; Snellings, 2015).

Le microscope électronique à balayage est un microscope qui nous permet, selon le mode employé, d'obtenir des informations sur la morphologie et la composition chimique relative de la couche de surface de micro/nanostructures ou de films (Nanoscience Instruments, 2019). Contrairement aux microscopes optiques qui utilisent des photons, ce microscope utilise un faisceau d'électrons sous vide pour analyser la surface des échantillons. Cela permet d'obtenir des images avec une meilleure résolution (de l'ordre de la dizaine de nanomètres) (Akhtar, Khan, Khan, & Asiri, 2018; Nanoscience Instruments, 2019).

En général, les électrons sont générés par un canon à électrons composé d'un filament de tungstène porté à haute température et d'une anticathode (Akhtar et al., 2018; Nanoscience Instruments, 2019). Les électrons sont accélérés à l'aide d'une forte différence de potentiel entre les deux électrodes (Akhtar et al., 2018; Nanoscience Instruments, 2019). Des lentilles magnétiques permettent de focaliser le faisceau d'électron sur la surface (Akhtar et al., 2018; Nanoscience Instruments, 2019). L'interaction entre les électrons et les atomes de surface peuvent entraîner l'émission d'électrons secondaires ou d'électrons rétrodiffusés (Akhtar et al., 2018; Nanoscience Instruments, 2019). Les premiers donnent essentiellement des informations sur la topographie de l'échantillon tandis que les seconds donnent des informations sur la composition chimique de la couche de surface de l'échantillon par un contraste sur l'image (Akhtar et al., 2018; Nanoscience Instruments, 2019). Les échantillons analysés doivent cependant être conducteurs ou semi-conducteurs (Akhtar et al., 2018; Leng, 2008; Nanoscience Instruments, 2019). Dans le cas d'un matériau isolant, il est souvent nécessaire de déposer une couche conductrice pour éviter tout effet d'accumulation de charges en surface (Akhtar et al., 2018; Leng, 2008; Nanoscience Instruments, 2019).

Le microscope à force atomique est très souvent utilisé dans le domaine de la nanotechnologie. Il permet d'avoir des informations sur la topographie d'un échantillon à l'échelle nanométrique (Binnig, Quate, & Gerber, 1986; Leng, 2008; Li, 2013). Le principe consiste à scanner la surface d'un échantillon à l'aide d'une pointe extrêmement fine située au bout d'un micro-levier (Binnig et al., 1986; Leng, 2008; Li, 2013). Lors du balayage de la surface de l'échantillon par la pointe (en mode « *contact* »), l'AFM détecte et mesure, grâce à la déflection

du micro-levier, des forces d'interaction (forces de répulsion, électrostatique, de Van der Waals...) entre les atomes de la surface de l'échantillon et ceux de la pointe (Binnig et al., 1986; Leng, 2008; Li, 2013). Il fournit ainsi une image hautement résolue de la surface de notre échantillon. Ainsi, l'image obtenue permet d'extraire des informations sur la taille des particules dans l'échantillon, leur distribution ainsi que la rugosité de l'échantillon (Binnig et al., 1986; Leng, 2008; Li, 2013).

Le microscope à force piézoélectrique souvent intégré au dispositif AFM est un microscope qui permet de faire des mesures à l'échelle nanométrique de la réponse piézoélectrique ou ferroélectrique d'un échantillon (Lusiola & Clemens, 2016; Park systems, 2010). Ce dernier est ainsi placé entre deux électrodes : la pointe et le substrat tout deux conducteurs (Lusiola & Clemens, 2016; Park systems, 2010). En balayant en mode contact la surface de l'échantillon tout en appliquant un champ électrique entre ces deux électrodes, le matériau va s'étendre ou se contracter en fonction du sens de sa polarisation électrique interne et de sa valeur (voir figure 2.3) (Gruverman, Alexe, & Meier, 2019; Park systems, 2010). Aussi si la surface de l'échantillon est balayée en mode contact avec une tension alternative entre ces deux électrodes, la surface du matériau va vibrer en phase ou en opposition de phase selon le sens de sa polarisation électrique interne. La mesure de la déflection du micro-levier permet ainsi de mesurer la polarisation interne du matériau ferroélectrique ou piézoélectrique en tout point (Gruverman et al., 2019; Park systems, 2010). L'image obtenue est alors une cartographie mettant en évidence les domaines ferroélectriques de l'échantillon (Gruverman et al., 2019; Park systems, 2010). Tout comme le mode contact de l'AFM, le mode contact de cette technique de caractérisation peut endommager la surface de l'échantillon analysé.

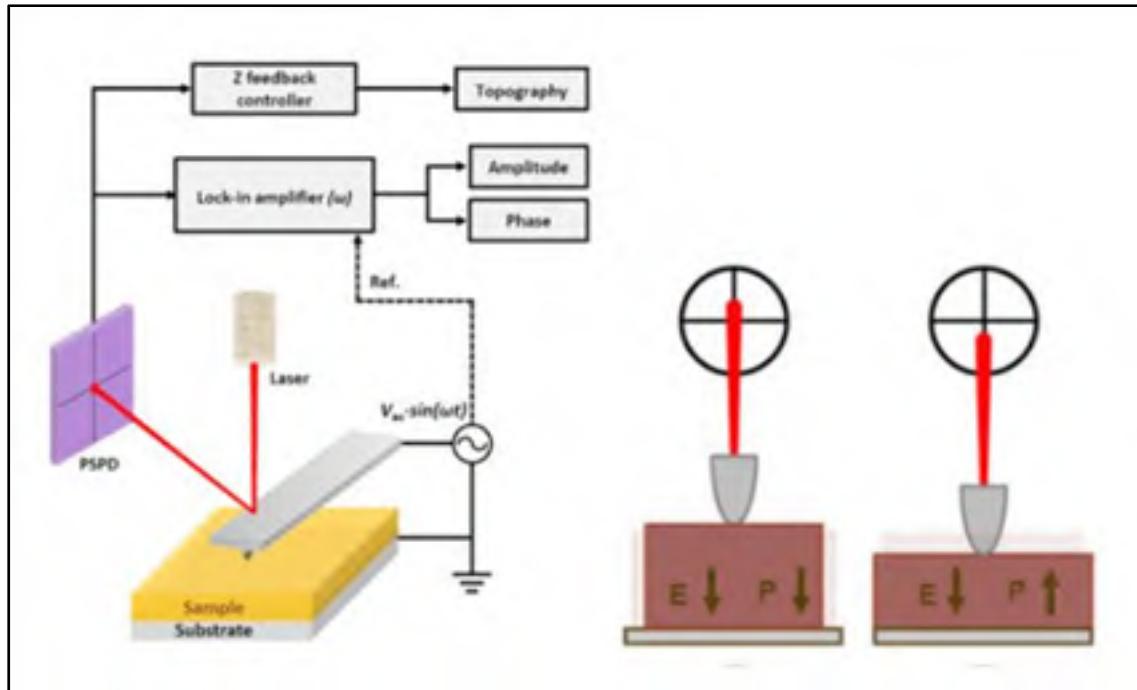


Figure 2.3 Représentation schématique simplifiée du fonctionnement du Microscope à Force Piézoélectrique  
 Tirée de Seol, Kim, & Kim, (2017, p. 2), Copyright (2017),  
 avec la permission de Elsevier

Quant au spectrophotomètre UV-Visible, il permet d'analyser des échantillons solides et liquides (Zhang, Kumar, & Li, 2009). Le principe consiste à émettre un faisceau de lumière d'une certaine longueur d'onde sur un échantillon et de collecter la partie de la lumière transmise (non absorbée) par l'échantillon (Perkampus, 1992). On réalise alors un balayage de l'échantillon à différentes longueurs d'onde allant du rayonnement ultra-violet au rayonnement visible pour obtenir un spectre de transmission ou d'absorption de l'échantillon (Perkampus, 1992; Zhang et al., 2009). Dans le domaine de la microélectronique, ce spectre nous permet souvent de déterminer l'énergie de bande interdite, c'est-à-dire l'énergie à partir de laquelle l'échantillon commence à absorber des photons si celle-ci se trouve dans le domaine de l'UV-Visible (Perkampus, 1992; Zhang et al., 2009).

### 2.2.5 Architecture du dispositif

En ce qui concerne l'architecture du dispositif, nous avons le choix entre deux structures : un dispositif vertical et un dispositif planaire. Nos connaissances au laboratoire et des tests préliminaires ont montré que le dispositif vertical avait de grands avantages. En effet, il permet de s'affranchir du risque de perte de porteurs de charge par recombinaison que l'on pourrait rencontrer dans le dispositif planaire (par la présence d'un large espace entre les deux électrodes) (Lian et al., 2015). Aussi, avec ce type de dispositif, nous pouvons plus facilement travailler avec de faibles tensions de polarisation entre les électrodes étant donné leur proximité. Cependant, l'inconvénient principal, contre lequel on se heurte souvent avec ce type de dispositif, est le risque de court-circuit lors des caractérisations optoélectroniques dans le cas où le film déposé est non continu. Or, il est très souvent reporté que les dépôts de couches minces par CSD sont discontinus (Casper et al., 2013; Zhang et al., 2016). Nous préférons donc dans cette étude travailler avec un photodétecteur planaire.

Ainsi, nous voulons intégrer le film de BFO dans un dispositif photodétecteur planaire. Cependant il est difficile de mesurer et d'exploiter ses propriétés optoélectroniques avec nos instruments si on le dépose seul entre deux électrodes (voir annexe IV). En effet, la ferrite de bismuth est un semi-conducteur à énergie de bande interdite élevée (environ 2.7 eV) comparée à celle d'autres semi-conducteurs utilisés dans le domaine, il ne pourra donc convertir qu'une faible partie du spectre solaire comparés aux autres matériaux à faible énergie de bande interdite. De plus comme les travaux de recherche sur la ferrite de bismuth sont encore à leur début dans ce laboratoire, nous avons préféré intégrer le BFO dans un photodétecteur qui a déjà fait ses preuves et ainsi former un photodétecteur hétérostructuré.

Pour cela, nous nous inspirons des travaux d'une étudiante en doctorat Mme. Ivy M. Asuo qui a permis de développer un photodétecteur à base de pérovskite pseudo organométallique, aussi dite pseudo halogénique,  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}(\text{SCN})_x$  hautement efficace (Asuo et al., 2018). Le procédé de fabrication de ce photodétecteur est simple et ne nécessite pas de travailler dans un environnement très contrôlé. Le photodétecteur organométallique pseudo halogénique sous

forme de nanofils a présenté des résultats très remarquables comparés à ceux à ce jour publiés dans le domaine des photodétecteurs organométalliques : une forte responsivité 230 mA/W, une forte détectivité  $7,1 \cdot 10^{11}$  Jones, des temps de réponse extrêmement courts (en montée 53,2  $\mu$ s et en descente 50,2  $\mu$ s) à 532 nm ainsi qu'une grande stabilité chimique sous encapsulation.

Nous allons, ici, utiliser un photodétecteur à base de pérovskite pseudo organométallique  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}(\text{SCN})_x$  sous forme de couche mince et y intégrer une couche mince de ferrite de bismuth. Au-delà de la photo-génération de porteurs de charge, la couche de BFO ainsi introduite pourra à la fois agir en tant que couche passivatrice qui diminuera les courants de fuite mais aussi en tant que couche extractrice de porteurs de charge grâce à ses propriétés ferroélectriques.

Pour savoir quelle architecture choisir, nous nous concentrerons sur les traitements thermiques que chacune de ces couches va subir. En ce qui concerne les températures de recuit du BFO, elles sont de l'ordre de 400-550°C. Celles de la pérovskite organométallique pseudo halogénique varient entre 100°C et 130°C. Ainsi pour éviter d'endommager la pérovskite organométallique, nous déposerons tout d'abord sur le substrat de FTO la ferrite de bismuth puis la pérovskite pseudo organométallique et enfin les électrodes d'argent.

En ce qui concerne l'absorption du rayonnement pour la génération du courant, avec cette hétérostructure tous les photons qui ne seront pas absorbés par la pérovskite organométallique le seront par le BFO (étant donné qu'ils ont des spectres d'absorption différents). Le BFO aurait pu être utilisé comme une couche protectrice d'UV pour la pérovskite organométallique qui y est sensible mais les conditions de recuit nous empêchent d'intervertir les deux couches du photodétecteur.

Ainsi notre dispositif planaire est représenté en figure 2.4. Il est constitué d'un substrat de verre sur lequel a été préalablement déposé une couche mince de FTO. Ce dernier a été strié à l'aide d'une pointe diamantée pour permettre de séparer les deux électrodes de FTO et ainsi créer un

canal d'environ 330  $\mu\text{m}$  non conducteur (voir figure 2.5). Ensuite la couche de BFO sera déposée sur ce substrat et sera recouverte par la pérovskite organométallique.

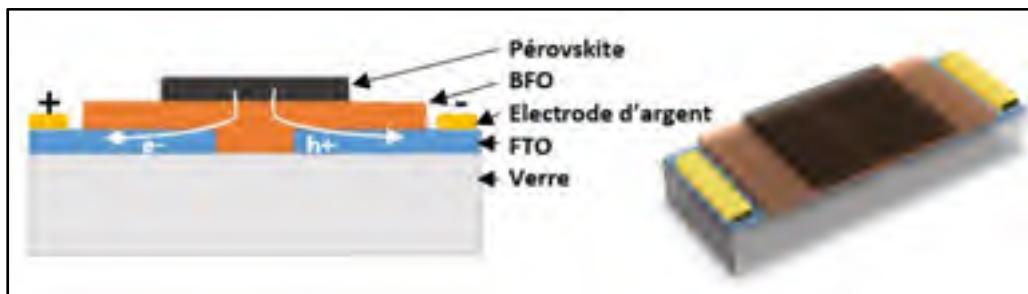


Figure 2.4 Schéma de l'architecture choisie du photodéTECTeur planaire étudié dans le cadre de ma recherche

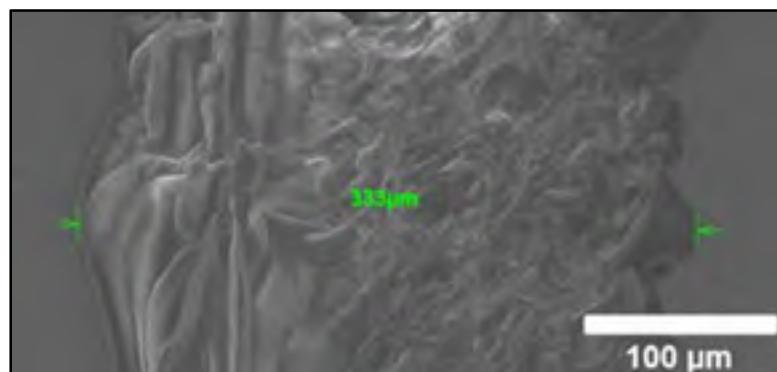


Figure 2.5 Image MEB de la rainure réalisée à l'aide de la pointe diamantée sur le film de FTO pour la séparation des électrodes

En se basant sur les diagrammes d'alignement de bandes d'énergie reportés dans la littérature concernant les dispositifs à base de BFO (Chakrabartty, Nchache, Harnagea, Li, & Rosei, 2016; L. Zhao et al., 2015) et celui à base de pérovskite pseudo organométallique  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}(\text{SCN})_x$  inspirant nos travaux (Asuo et al., 2018), nous avons été en mesure de tracer, de manière qualitative, l'alignement théorique de bandes d'énergie du dispositif photodéTECTeur que nous souhaitons développer dans cet étude. Le diagramme d'alignement théorique est présenté en figure 2.6.

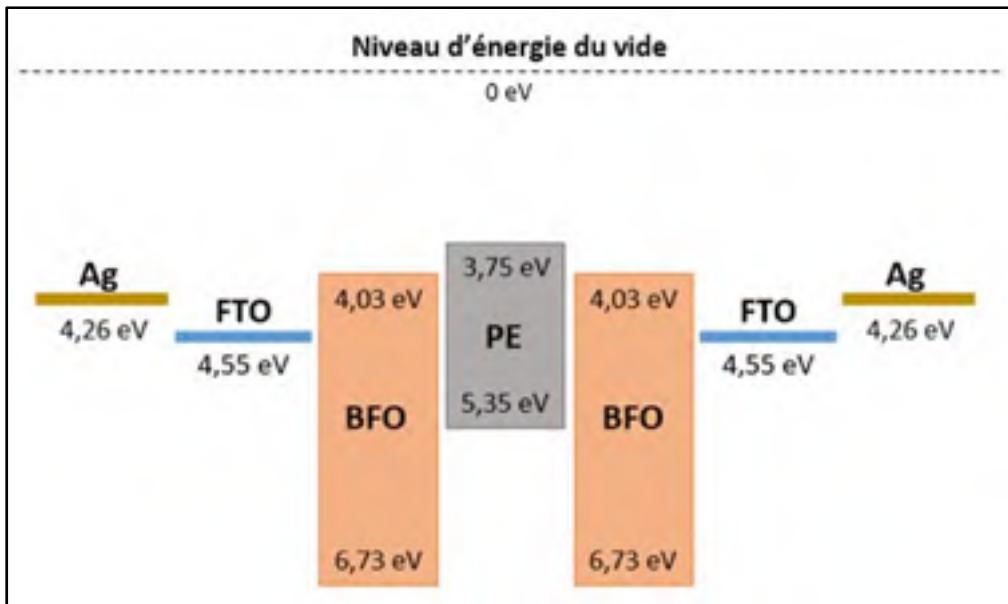


Figure 2.6 Diagramme d'alignement théorique des bandes d'énergie dans le dispositif photodétecteur FTO/BFO/PE élaboré

Ce diagramme théorique de bandes d'énergie permet de mettre en évidence l'influence de l'introduction de la couche de ferrite de bismuth sur les performances du photodétecteur. Il semblerait que la couche de BFO permette de réduire la barrière d'énergie que les électrons doivent franchir pour traverser le dispositif. En effet, le plus bas niveau d'énergie de la bande de conduction du BFO ( $E_{BC\ BFO} = 4,03\text{ eV}$ ) est situé entre celui de la couche de PE ( $E_{BC\ PE} = 3,75\text{ eV}$ ) et le travail de sortie de la couche de FTO. On peut dire que la couche de BFO facilitera le transfert des électrons de la couche active de PE vers les électrodes, favorisant ainsi l'extraction des porteurs de charge négative. La couche de BFO jouera ainsi le rôle de couche de transport d'électron (*Electron Transport Layer* ou *ETL* en anglais) dans ce dispositif si bien sûr le transport d'électron est meilleur dans la couche BFO que dans la couche de PE.

De plus, à partir de ce même diagramme, on remarque que la couche de BFO peut jouer le rôle de couche bloquante des porteurs de charge positive (*Hole Blocking Layer* ou *HBL* en anglais). En effet, le plus haut niveau d'énergie de la bande de valence de la couche de BFO est très inférieur à celui de la couche de PE ( $E_{BV\ BFO} \ll E_{BV\ PE}$ ).

Ainsi on peut dire que la même couche de ferrite de bismuth facilitera le transport des porteurs de charges négatives dans ce photodétecteur, tout en contribuant à bloquer les porteurs de charge positive.

Dans la littérature, on souligne le lien direct entre l'amélioration du transport et de la collection des porteurs de charges aux électrodes avec la diminution des temps de réponse du dispositif (Dou et al., 2014). On reporte aussi qu'une couche bloquante de trous peut entraîner une considérable réduction des courants de fuite dans un photodétecteur, améliorant, de ce fait, la détectivité du dispositif (Dou et al., 2014; Gong et al., 2010). Ainsi ce diagramme théorique d'alignement de bandes laisse supposer que, par la combinaison des deux phénomènes précédemment exposés, au moyen de l'insertion de la couche de BFO dans le dispositif photodétecteur, nous pourrions améliorer, à la fois, la détectivité et les temps de réponse du dispositif final. On s'attend toutefois à ce que le photocourant soit limité étant donné que la couche bloquante de trou est présente au niveau des deux bornes opposées du dispositif.

## **2.2.6 Protocole suivi pour le développement de la couche de pérovskite organométallique pseudo halogénique**

Le procédé expérimental de synthèse de la solution de pérovskite pseudo organométallique est schématisé en figure 2.7. Pour le développement de la couche de pérovskite pseudo organométallique, nous devons préparer deux solutions que nous mélangerons ensemble seulement au moment du dépôt. Dans un premier temps, pour la solution n°1, on mélange 405,70 mg d'iodure de plomb ( $PbI_2$ ) (Sigma-Aldrich, SKU 203602-50G) avec 90,00 mg de thiocyanate de plomb ( $Pb(CSN)_2$ ) (Sigma-Aldrich, SKU 208302-100G) dans 1 mL de solution de N,N-Diméthylformamide (DMF) (Sigma-Aldrich, SKU 227056-1L) et 100  $\mu$ L de diméthylsulfoxyde (DMSO) (Sigma-Aldrich, SKU 276855-250ML). Pour la seconde solution, on dissout 12 mg d'iodure de méthylammonium (MAI) (Ossila, SKU M272-10G) dans une solution d'isopropanol (IPA) (Sigma-Aldrich, SKU 278475-1L). Les deux solutions sont agitées séparément à l'aide d'agitateurs aimantés pendant deux heures pour permettre une bonne dissolution des précurseurs et ainsi obtenir des solutions homogènes.

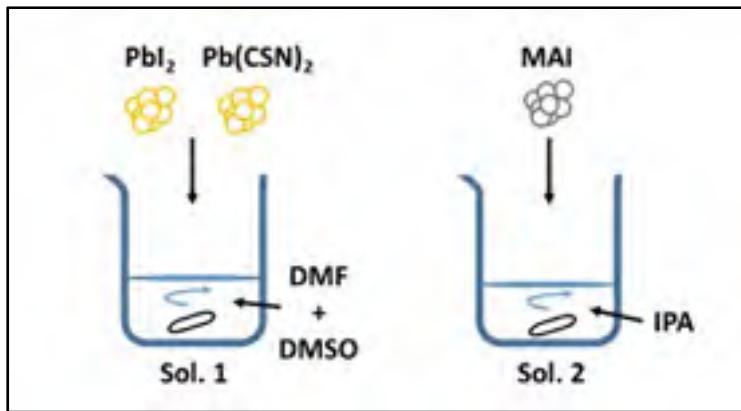


Figure 2.7 Représentation schématique du procédé de préparation de la solution de pérovskite organométallique pseudo halogénique

Après le nettoyage et le traitement UV de la surface à recouvrir, on dépose à l'aide d'une micropipette 50 µL de la solution 1 sur le substrat. Après 30 s de temps de charge, on étale la solution par enduction centrifuge avec une vitesse de rotation de 3 000 rpm pendant 15 s. Ensuite on dépose par-dessus ce premier film 80 µL de la solution 2 qu'on répartit bien sur la surface de l'échantillon. Un temps de charge de 30 s est respecté avant d'étaler cette nouvelle solution par enduction centrifuge à 4 000 rpm pendant 25 s.

Le film formé est alors placé sur une plaque chauffante à 110 °C pendant 5 min permettant à la couche de pérovskite pseudo organométallique de cristalliser. Le procédé de dépôt est schématisé ci-après (voir figure 2.8).

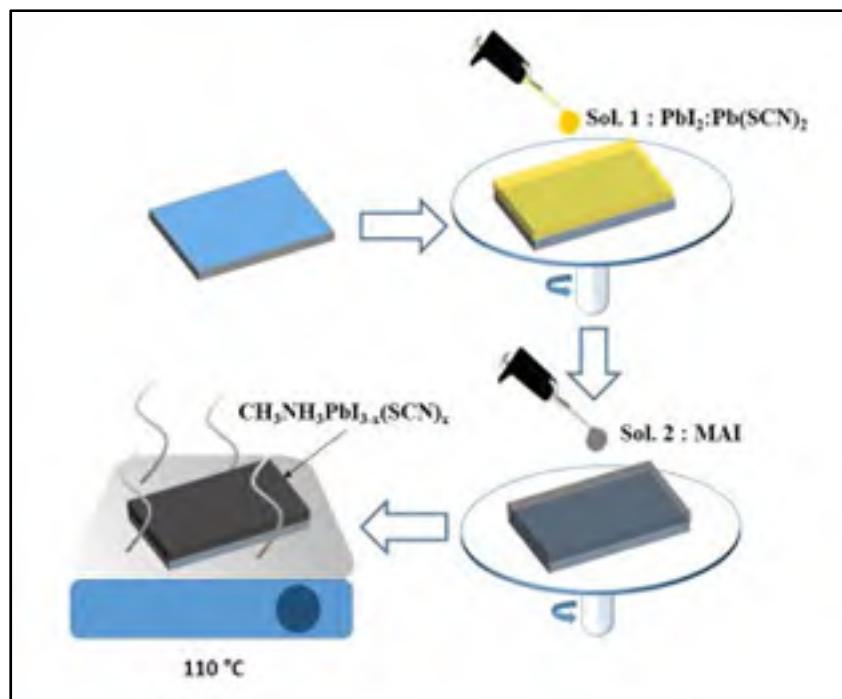


Figure 2.8 Représentation schématique de la fabrication de la couche mince de pérovskite pseudo organométallique

### 2.2.7 Méthode employée pour le développement complet du dispositif final

Les différentes étapes de développement du photodétecteur complet sont présentées en figure 2.9. Celles-ci montrent un procédé de fabrication simple et à faible coût qui ne nécessite pas d'environnement hautement contrôlé pour la réalisation complète du dispositif.

Le procédé de fabrication consiste tout d'abord à tracer une rainure sur la face de FTO de la plaquette ensuite on la nettoie et la sensibilise par un traitement UV. Les bords du substrat de FTO sont recouverts de Kapton adhésif (de 2 mm de largeur) afin de protéger les futures zones de contact des électrodes, qui permettront par la suite de réaliser les caractérisations optoélectroniques. Ensuite, on dépose la solution de BFO par-dessus la surface de FTO. Après avoir subi une enduction centrifuge, l'échantillon est recuit sur une plaque chauffante à différentes températures : à 110 °C pendant 10 min, à 350 °C pendant 10 min puis 500 °C pendant 15 min. L'échantillon est à nouveau placé sur l'équipement de dépôt pour le développement de la pérovskite pseudo organométallique. On dépose, sur la surface de

l'échantillon de BFO, la solution 1 qu'on étale par enduction centrifuge puis la solution 2 qu'on étale à nouveau. On recuit la plaquette à 110°C pendant 5 min. Nous avons ainsi notre dispositif final. Des électrodes d'argent sont déposées par la suite sur chacun des bords du substrat de FTO pour permettre un bon contact électrique lors de la réalisation de nos caractérisations optoélectroniques. À des fins de comparaison, des dispositifs avec seulement des couches de pérovskites pseudo organométallique sont aussi fabriqués et leurs performances mesurées.

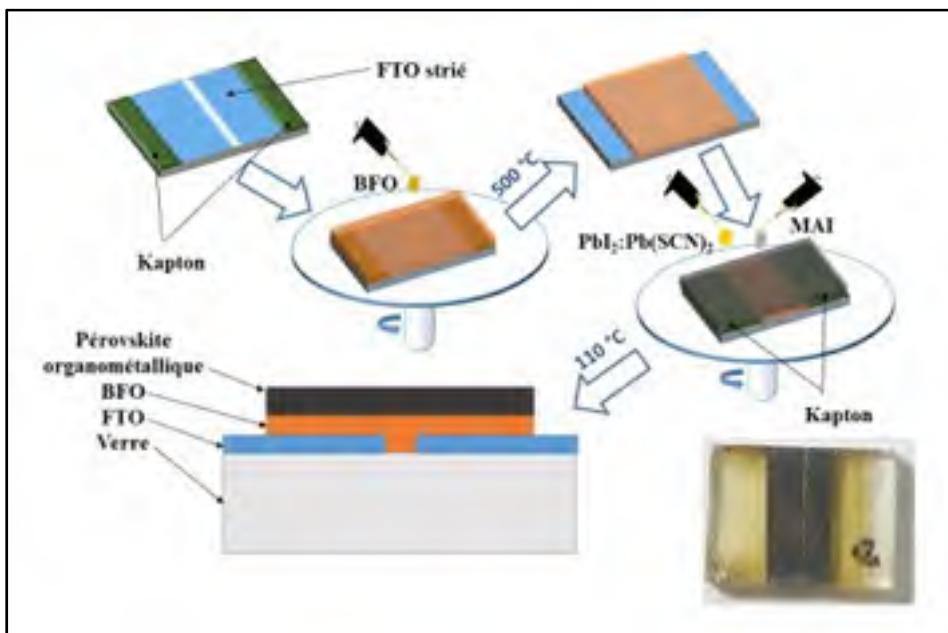


Figure 2.9 Représentation schématique des étapes de fabrication du photodétecteur à base d'hétérostructure de BFO/Pérovskite pseudo organométallique

### 2.2.8 Réalisation des mesures optoélectroniques

Pour les caractérisations optoélectroniques, nous avons à notre disposition un simulateur solaire (Newport, 91160-1000), une lampe Xenon, et un monochromateur (Horiba Scientific, TRIAX 320) qui combinés à d'autres équipements de mesures tels que des générateurs courant/tension (Keysight Technologies, B2901A Precision et Keithley, 2400), un oscilloscope (Agilent, DSO-X 3034A) et un amplificateur à détection synchrone (Stanford Research

Systems, SR830 DSP Lock In Amplifier) permettent de réaliser des mesures Courant-Tension, Courant-Temps, et de responsivité.

Le simulateur solaire, comme son nom l'indique, permet de simuler le spectre la lumière du soleil. Il est possible de varier la puissance de la lumière blanche émise par l'équipement. Pour nos mesures de courbes Courant-Tension (I-V) et de Courant-Temps (I-t), on limite la puissance à  $100 \text{ mW.cm}^{-2}$  (équivalent à 1 soleil à AM 1,5G).

Les courbes I-V sont alors obtenues en réalisant un balayage en tension entre -10 V et 10 V par pas de 0,2 V tout en relevant, pour chacune de ces tensions, le courant traversant le dispositif, illuminé ou dans l'obscurité.

Pour la mesure des courbes Courant-Temps (I-t), nous plaçons entre le simulateur solaire et notre échantillon un dispositif permettant de moduler l'intensité de la lumière qu'on appelle en anglais « *chopper* ». Ce dernier permet alors de bloquer la lumière arrivant sur le dispositif par intermittence à une certaine fréquence. Pour la mesure des courbes I-t, on applique, tout d'abord, une différence de potentiel de 2 V entre les bornes du dispositif et on module la lumière incidente à une fréquence de 7 Hz. Par la suite, on mesure, par le biais d'un oscilloscope, la variation du courant traversant le dispositif illuminé et dans l'obscurité en fonction du temps. Les résultats obtenus de l'intensité du courant en fonction du temps permettent d'extraire les temps de réponse du dispositif.

Pour les mesures de responsivité, on utilise un monochromateur qui permet de sélectionner dans un faisceau de lumière provenant de la lampe Xenon, des photons d'une certaine longueur d'onde, et de les diriger vers l'échantillon à analyser. Avant d'atteindre l'échantillon, le faisceau de lumière est modulé, à l'aide d'un *chopper* à une fréquence de 7 Hz, et traverse un diaphragme de 2 mm. L'échantillon, quant à lui, est branché à un générateur de tension/courant, un amplificateur à détection synchrone et un ordinateur pour le traitement des résultats. Après la calibration du système à l'aide d'un photodétecteur de silicium (Newport,918D-SL-OD3R), on applique 10 V entre les bornes du dispositif et on fait varier la longueur d'onde du faisceau

incident sur le dispositif de 400 nm à 820 nm. Sa réponse électrique (le courant photo-généré par watt) est alors mesurée pour chacune des longueurs d'onde. Les résultats obtenus sur une plage de longueur d'onde donnée nous permettent de tracer le spectre de responsivité du photodétecteur en question.

### 2.2.9 Optimisation des paramètres de synthèse

Dans le but d'améliorer les performances des photodétecteurs à base de BFO pur, nous allons explorer quelques voies d'optimisation en variant quelques paramètres de synthèse.

La première voie d'amélioration que nous avons souhaité étudier est la concentration de BFO dans la solution. Cette concentration peut avoir un effet direct sur la morphologie et l'épaisseur de ces films et aussi produire des films de BFO plus ou moins compact ce qui peut impacter les performances du dispositif final. On peut ainsi trouver une valeur optimale qui améliorera considérablement l'efficacité des dispositifs.

Dans le même ordre d'idée, on peut aussi modifier l'épaisseur de la couche de BFO par superposition successive de plusieurs couches de BFO pour optimiser les performances du dispositif.

Une des voies d'amélioration à explorer est le dopage de la ferrite de bismuth par du chrome pour améliorer ses propriétés ferroélectriques. En effet, l'insertion de chrome dans la structure peut augmenter le potentiel de séparation des porteurs de charges pour ainsi améliorer les performances du dispositif notamment la sensibilité. Ce dopage peut affecter les propriétés optiques et électriques du BFO de telle sorte que les porteurs de charge photo-générés plus nombreux soient collectés par les électrodes plus efficacement (Ameer et al., 2018).

Pour finir, ajustant la largeur du canal tracé entre les deux électrodes nous pourrons être en mesure de déterminer la distance optimale entre les deux électrodes permettant d'atteindre les meilleures performances du dispositif.

## CHAPITRE 3

### RÉSULTATS ET DISCUSSION CONCERNANT LA SYNTHESE DES COUCHES MINCES DE FERRITE DE BISMUTH

Dans cette partie, nous allons présenter les résultats des caractérisations réalisées sur les films de BFO synthétisés en suivant les protocoles précédemment présentés. Dans une seconde partie, ces résultats seront discutés et analysés en détail pour mettre en évidence la solution de BFO qui permettra de développer des couches minces de BFO pur, de haute qualité cristalline et qui présenteront les caractéristiques les mieux adaptées pour leur intégration dans des dispositifs optoélectroniques performants de type photodétecteurs.

#### 3.1 Résultats des caractérisations structurale, morphologique et optique

Les résultats des caractérisations structurale, morphologique et optique des couches minces de ferrite de bismuth synthétisés sont présentés ci-après. On y retrouve les analyses par DRX, les images obtenues par MEB, et les spectres UV-Visible des différents échantillons. On rappelle que trois échantillons sont comparés en fonction des solvants qui ont permis leur synthèse, à savoir : l'éthylène glycol, le 2-methoxyéthanol et l'acide acétique, nommés respectivement BFO(EG), BFO(2M) et BFO(AA). Ces mêmes caractérisations sont réalisées sur le substrat de FTO à des fins de comparaison.

Les diffractogrammes DRX obtenus suite à l'analyse des différents films de BFO sont illustrés dans la figure 3.1. Les analyses ont été effectuées à l'aide d'un diffractomètre à rayons X avec un tube ayant une cathode de cuivre générant un faisceau monochromatique de rayons X CuK $\alpha$  de longueur d'onde  $\lambda_x$  1,5405 Å. Les diffractogrammes ont été réalisés selon le mode dit «  $\theta - 2\theta$  » pour des angles  $2\theta$  variant entre 20 ° et 50 °.

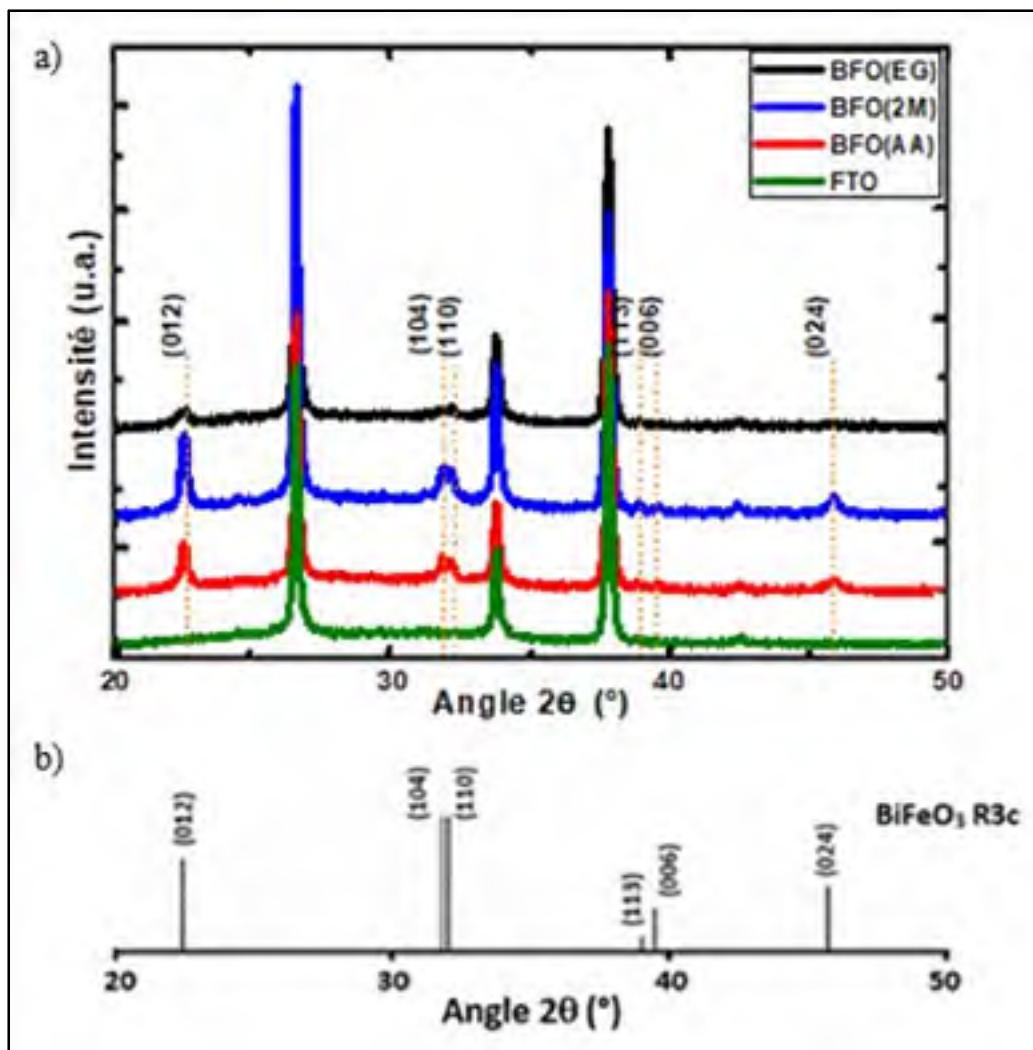


Figure 3.1 a) Diffractogrammes obtenus suite à l'analyse des couches minces de BFO synthétisées à partir des solvants EG (en noir), 2M (en bleu) et AA (en rouge) ainsi que celui d'un substrat de FTO (en vert), b) Diffractogramme de référence de la ferrite de bismuth, *fichier JCPDS n° 86-1518*

Tirée de Sanjoom, Pengpat, Eitssayeam, Rujijanagul, & Jarupoom (2013),

Copyright (2013), avec la permission de IEEE

Les diffractogrammes des trois films de BFO synthétisés montrent la présence des pics correspondant à la phase hexagonale R3c de la ferrite de bismuth. Ces pics ont été indexés avec leurs indices de Miller caractéristiques. Dans chacun de ces échantillons, on retrouve des pics vers  $26,48 \pm 0,02^\circ$ ,  $33,70 \pm 0,02^\circ$ ,  $37,74 \pm 0,02^\circ$  et  $42,57 \pm 0,02^\circ$ . Il s'agit des pics représentatifs de la phase de FTO identiques à ceux du diffractogramme réalisé sur le substrat de FTO pure (en vert sur la figure 3.1). La présence de ces pics s'explique par le mode

d'analyse choisi qui permet de faire une analyse en profondeur (dans la limite de quelques micromètres de profondeur comparé au mode « rasant » qui permet de faire une analyse de surface de l'échantillon sur seulement quelques centaines de nanomètres de profondeur (Buenconsejo, 2019; Sardela, 2008)). Ainsi, les rayons X ont pénétré en profondeur l'échantillon, ceux qui ont traversé le film de BFO ont été diffractés par les atomes composant le substrat de FTO.

Les pics de diffraction caractéristiques de la structure de BFO sont plus définis sur les échantillons BFO(2M) et BFO(AA) que sur l'échantillon BFO(EG). Les diffractogrammes des films de BFO obtenus à partir des solvants 2M et AA sont très similaires. Dans ces deux diffractogrammes, le premier pic caractéristique de la phase de BFO indiqué (012) est plus intense que le doublet (pics (104) et (110)) qui le suit.

Comme différentes familles de plans cristallins de la ferrite de bismuth sont observables dans les diffractogrammes de BFO(EG), BFO(2M) et BFO(AA), ces résultats permettent de conclure sur le fait que les films obtenus sont des couches minces de ferrite de bismuth pure polycristallines. Ainsi, les conditions de synthèse suivies permettent dans les trois cas d'obtenir la cristallisation du BFO sur le substrat de FTO.

L'image MEB de la surface du substrat de FTO réalisée avec un grossissement de  $30\,000\times$  est présentée en figure 3.2. Celle-ci nous servira de référence pour analyser la surface des échantillons de BFO. Les images MEB de la surface des films de BFO obtenus à partir des différents solvants sont présentées en figure 3.3. Elles ont été réalisées avec un grossissement de  $2\,500\times$  et de  $30\,000\times$ . Les films de BFO ont été préalablement recouverts d'une couche conductrice de platine de 4 nm d'épaisseur pour avoir des images de qualité sans effet de charge. La couche de platine est invisible sur ces images.

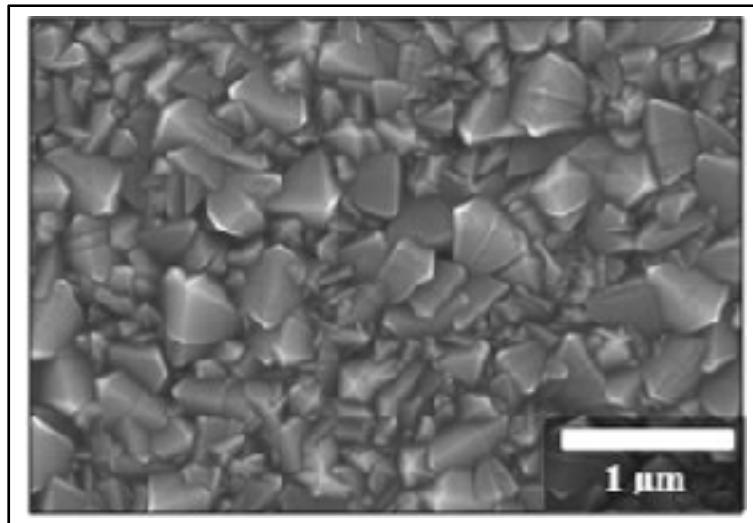


Figure 3.2 Image MEB à un grossissement de 30 000× de la surface du FTO

L'image MEB en figure 3.2 montre que la surface du FTO est constituée de larges grains. Ils semblent en majorité croître selon l'axe z c'est-à-dire en dehors du plan de surface de l'échantillon. Cette image révèle un aspect rugueux à la surface du FTO. Une image MEB de la surface de FTO à plus faible grossissement, 5 000×, présentée en annexe V, montre que la surface du substrat est très homogène.

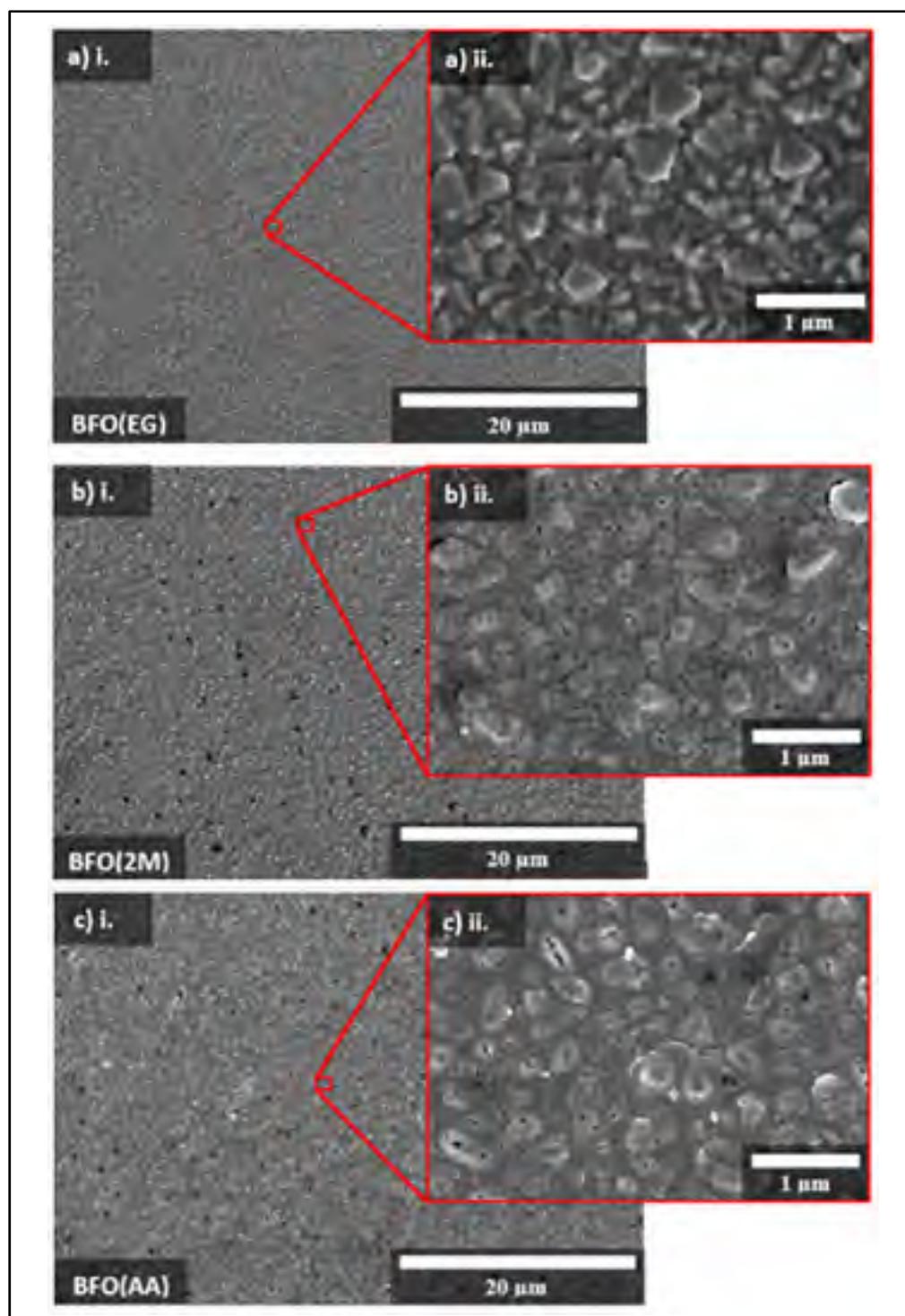


Figure 3.3 Images MEB de la surface des films de BFO réalisés à partir du solvant : a) d'éthylène glycol a)i. à 2 500×, a)ii. à 30 000×, b) de 2-methoxyéthanol b)i. à 2 500× et b)ii. à 30 000× et c) d'acide acétique c)i. à 2 500× et c)ii. à 30 000×

Le film de BFO(EG) est difficilement observable sur les figures 3.3 a)i. et 3.3 a)ii.. On peut observer la présence de larges grains très similaires à ceux de la surface du FTO précédemment observés en figure 3.2. Il est même difficile de différencier les grains de BFO de ceux du substrat de FTO. Aucune limite de grain n'est discernable sur cette image. L'image à plus faible grossissement montre une surface d'échantillon très homogène sur plusieurs dizaines de micromètres.

Pour l'échantillon BFO(2M), de petits grains sont visibles sur la surface de l'échantillon. Contrairement à la précédente image, la couche de FTO n'est pas discernable sur cette image. On constate aussi bien sur la figure 3.3 b)i. que sur la figure 3.3 b)ii. que la surface de BFO est constellée de « *pinholes* » c'est-à-dire de petits trous (représentés en noir sur l'image) entre les grains.

Enfin, les images MEB de la surface du dernier échantillon BFO(AA), en figure 3.3 c)i. et 3.3 c)ii., montrent une surface semblable à celle de l'échantillon BFO(2M). Les larges grains de la couche de FTO sont bien recouverts par le film de BFO. Ce revêtement montre des grains de ferrite de bismuth plus larges que sur celui du précédent échantillon BFO(2M). De plus, sur cette image, le film de BFO semble être plus compacte et moins rugueux que celui de BFO(2M). On constate à nouveau la présence de pinholes sur toute la surface de l'échantillon.

On peut ainsi conclure que la morphologie du film de BFO est clairement influencée par le solvant dans lequel il est dilué lors de sa synthèse.

Une image MEB de la coupe de transversale de l'échantillon BFO(AA) est présentée en figure 3.4. Cette image nous permet d'estimer l'épaisseur de la couche de BFO déposée qui équivaut à environ  $60 \pm 10$  nm.

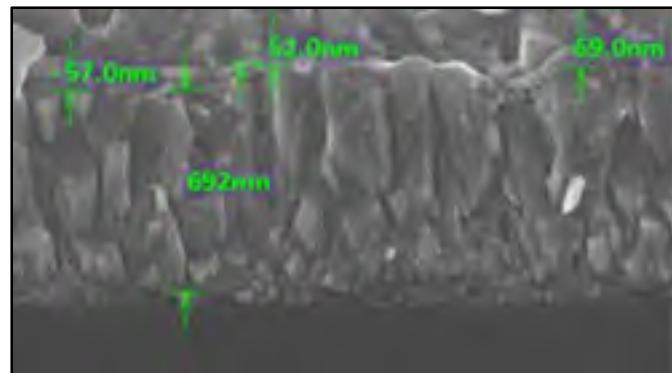


Figure 3.4 Image MEB de la coupe transversale de l'échantillon BFO(AA)

Les analyses optiques effectuées sur ces mêmes échantillons de BFO sont présentées en figure 3.5. Dans la figure 3.5 a) sont mis en avant les spectres d'absorption des échantillons BFO(AA) en rouge, BFO(EG) en noir et BFO(2M) en bleu. Le calcul du tracé de Tauc (plus connu sous le nom de « *Tauc plot* ») pour chacun de ces échantillons est réalisé et est représenté en figure 3.5 b). Il met en évidence la variation du carré du terme  $\alpha h\nu$  en fonction de l'énergie des photons  $h\nu$  où  $\alpha$  est le coefficient d'absorption pour les semi-conducteurs à bande interdite directe. En effet, la ferrite de bismuth est considérée comme un semi-conducteur à bande interdite directe (Mushtaq et al., 2018).

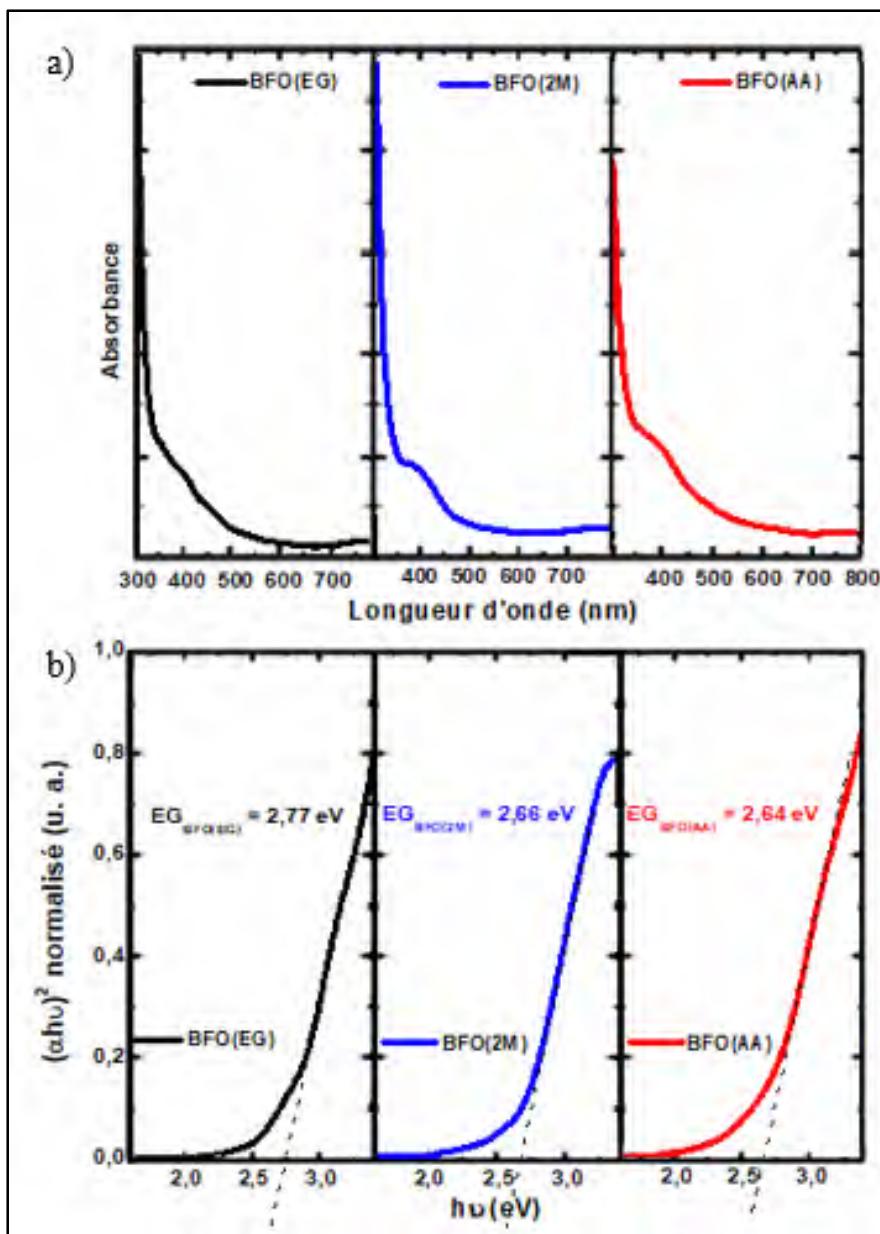


Figure 3.5 Représentation a) du spectre d'absorption des différents échantillons de BFO étudiés entre 300 nm et 800 nm et b) du tracé de Tauc de ces mêmes échantillons entre 1,5 et 3,5 eV

On constate que les différents échantillons de BFO ont un comportement similaire face à une excitation optique sur la plage de longueurs d'ondes allant de 300 nm à 800 nm. La figure 3.5 a) montre que les films BFO(2M) et BFO(EG) commencent à absorber les photons lorsque leur longueur d'onde est inférieure à 500 nm. Pour le film BFO(AA), il semble commencer à

les absorber à partir de 550 nm. Cela indiquerait que son énergie de bande interdite est plus petite que celles des deux autres films. Les tracés de Tauc nous permettent d'en faire la mesure. Pour BFO(AA), l'énergie de bande interdite  $E_g$  est estimée à  $2,64 \pm 0,07$  eV, pour BFO(2M)  $E_g$  vaut  $2,66 \pm 0,03$  eV et pour BFO(EG)  $E_g$  équivaut à  $2,74 \pm 0,17$  eV. Le film BFO(AA) permet d'absorber des photons de plus faible énergie que ceux absorbés par les autres films de BFO.

Ces différents résultats mettent en évidence la possibilité de synthétiser des couches minces de ferrite de bismuth pure à partir des différents solvants utilisés. Ces derniers affectent tout de même la morphologie et les propriétés optiques de ceux-ci.

### 3.2 Discussion

Il est possible d'extraire de nombreuses informations à partir de la comparaison des diffractogrammes DRX obtenus en figure 3.1. Avant toute analyse, il est indispensable de normaliser tous les diffractogrammes en fonction d'une phase de référence pour pouvoir les comparer. Ici, on décide de prendre pour référence la phase représentative du substrat de FTO. Ainsi, en supposant que pour les mêmes conditions expérimentales d'analyse, la même profondeur d'échantillon est analysée, on peut considérer que la portion de FTO détectée par le diffractomètre sera la même pour tous les échantillons. De ce fait, on décide d'ajuster la hauteur des pics des diffractogrammes de façon à ce que le pic de FTO situé à  $37,70^\circ$  (le plus grand) soit, dans chacun des diffractogrammes, de la même hauteur. On a ainsi normalisé les diffractogrammes en fonction de la phase de FTO.

À partir du diffractogramme de l'échantillon BFO(EG), on a constaté que les pics de la phase de BFO étaient peu intenses comparés à ceux des deux autres échantillons. Cela signifie que la ferrite de bismuth cristallisée dans le film BFO(EG) est présente en plus faible quantité comparée aux échantillons BFO(2M) et BFO(AA). On peut émettre deux hypothèses qui pourraient expliquer ce résultat.

La première hypothèse serait que le protocole suivi pour le développement de la couche de BFO à partir de la solution d'éthylène glycol n'ait pas permis la cristallisation complète du film de BFO : le film serait composé à la fois de BFO pur cristallisé et d'une phase BFO amorphe. Dans un diffractogramme, une phase amorphe n'est pas clairement identifiable, elle apparaît sous forme de bosse (sans pic de diffraction) (Buenconsejo, 2019; Cyr, 2010). Or, comme ici notre substrat est composé en grande partie de verre amorphe, nous avons remarqué, dans tous les diffractogrammes, la présence d'une légère bosse aux petits angles  $\theta$  que nous avons identifiée comme bruit et l'avons soustraite au signal. Dans le cas de l'échantillon BFO(EG), il nous a été impossible de déterminer si une partie de cette bosse provenait de la phase amorphe de BFO dans le film.

Cette cristallisation incomplète de BFO(EG) pourrait être dû aux propriétés du solvant utilisé inadaptées au protocole suivi pour la synthèse des couches minces de ferrite de bismuth. De nombreuses études ont montré que le solvant utilisé a une importance considérable dans les processus solvothermal de synthèse de particules et couches minces (Liu et al., 2017; Lv et al., 2015; Wang et al., 2015). Grâce à ses propriétés, le solvant permet de gouverner la cristallisation des particules en favorisant souvent un type de nanostructures donné (Liu et al., 2017; Zhang et al., 2016). La synthèse de nanofils d'argent par l'usage d'éthylène glycol en est un exemple (Liu et al., 2017). La synthèse des nanostructures est davantage sensible aux propriétés du solvant utilisé que le procédé de synthèse des couches minces est rapide. En effet, la cinétique de transport des ions et d'échanges thermiques, par exemple, n'est pas la même selon le solvant utilisé (Gonzalez, Marshall, Molina, Dengra, & Rosso, 2001; Shirsath, Wang, Jadhav, Mane, & Li, 2018; Zhang et al., 2016). Ici, malgré sa capacité à dissoudre efficacement les précurseurs (Wang et al., 2015), l'usage de l'éthylène glycol pourrait ne pas être adapté à notre procédé de synthèse de couches minces de ferrite de bismuth polycristalline par induction centrifuge.

La seconde hypothèse expliquant la présence de BFO cristallisé en faible quantité dans le film BFO(EG) serait que ce dernier ait été plus fin que les autres. Cela pourrait être dû au fait que le solvant utilisé pour développer le film n'avait pas la même viscosité que les deux autres. En

effet, dans les dépôts par enduction centrifuge, le procédé de formation de couche mince est principalement gouverné par la vitesse de rotation sélectionnée et/ou la viscosité de la solution (Sahu et al., 2009). Ces deux paramètres sont primaires pour contrôler l'épaisseur d'une couche mince (Sahu et al., 2009). La littérature rapporte que l'éthylène glycol est bien plus visqueux que l'acide acétique et le 2-methoxyéthanol, avec pour viscosité dynamique à 25 °C de 16,1 cP contre 1,1 cP et 1,7 cP respectivement (Diversified Enterprises, 2019; Simons & Wilson, 1955). D'ailleurs, on peut se rendre compte de la forte viscosité de la solution d'éthylène glycol lors du prélèvement de la solution de BFO(EG) et de son dépôt sur le substrat de FTO. En règle générale, une solution plus visqueuse aura tendance à former, après dépôt par enduction centrifuge et recuit, une couche plus épaisse (Scriven, 1988). Mais ici, on peut supposer qu'au cours de l'étape d'enduction centrifuge (identique pour les trois protocoles), il y aurait plus de solution de BFO qui aurait quitter la surface de FTO par manque d'adhérence avec cette dernière. En effet, la solution étant trop visqueuse et le substrat de FTO très rugueux (rugosité moyenne théorique estimée à 12,5 nm par le fournisseur de substrat de FTO (Ossila, 2020a)), il se peut que la solution n'ait pas mouillée convenablement la surface de chaque grain de FTO et qu'elle n'a donc pas pu s'infiltre jusqu'à la base de chacun de ces grains avant la fin du temps de charge administré. De ce fait, l'épaisseur du film de BFO(EG) déposé avant le recuit est beaucoup plus faible que celui obtenu par les autres synthèses. Cela expliquerait la faible quantité de BFO cristallisé mis en évidence par le diffractogramme de l'échantillon BFO(EG).

L'analyse des images MEB des coupes transversales des échantillons de BFO, dont celle présentée en figure 3.4, n'a pas permis de mettre en évidence des différences en terme d'épaisseur entre les différents échantillons. Elles semblent infirmer cette seconde hypothèse. Il serait toutefois intéressant de réaliser des mesures d'angles de contact pour évaluer la qualité de mouillage des différentes solutions utilisées pour la synthèse du BFO. Ces mesures nous permettront peut-être de connaître le temps de charge adéquat pour nos expériences.

Les images de la couche de BFO(EG) obtenues par MEB (Figure 3.3 a)i. et a)ii.) permettent d'appuyer la première hypothèse. En effet, sur cette image, la couche de BFO est difficilement observable et les joints de grains indiscernables. L'image semble floutée. La surface de FTO

est visible sur cette image mais les grains qui la composent ne sont pas bien définis. Il s'agit des caractéristiques que nous avions déjà observées au MEB lorsque la couche de BFO analysée était amorphe (voir annexe VI). Ainsi, ces résultats semblent valider la première hypothèse.

Une observation à l'œil nu des différents échantillons après recuit à 500 °C permettait de prédire la faible quantité de BFO cristallisé dans l'échantillon BFO(EG) (voir photographies des échantillons en figure 3.6). En effet, lors du recuit, les films de BFO prennent généralement une couleur marron, ça a été le cas des films BFO(2M) et BFO(AA). Cependant celui réalisé à base d'éthylène glycol a seulement pris une teinte jaunâtre. Cela laissait à penser qu'il y avait une faible quantité de BFO cristallisé sur cet échantillon.

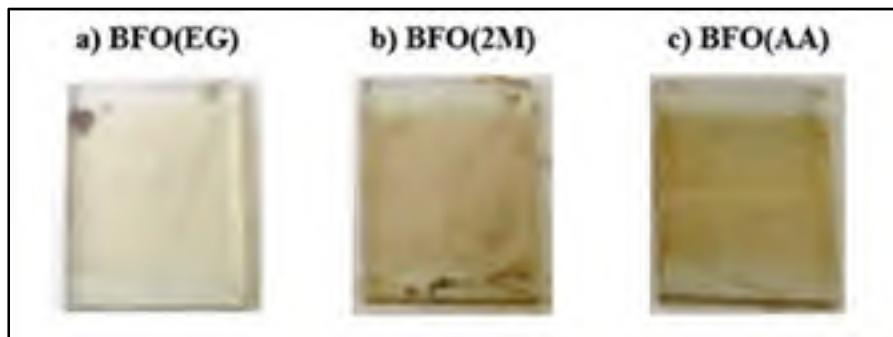


Figure 3.6 Photographies réalisées après recuit à 500 °C des échantillons synthétisés à partir des différentes solutions de BFO :  
 a) à base d'éthylène glycole, b) à base de 2-methoxyéthanol et  
 c) à base d'acide acétique

En ce qui concerne les deux autres échantillons, les diffractogrammes des échantillons BFO(2M) et BFO(AA) montrent clairement la présence de ferrite de bismuth cristallisée dépourvue de phase secondaire. En se basant sur l'intensité des pics correspondants, on peut constater une orientation préférentielle des grains suivant le plan de diffraction (012) dans ces deux échantillons.

Une autre information qui peut être extraite par les diffractogrammes est le diamètre équivalent des cristallites de BFO dans les couches minces. En effet, à partir des conditions d'analyse des

échantillons et de l'équation de Debye-Scherrer, on est en mesure d'extraire la taille moyenne de cristallites dans les films synthétisés (Cullity & Stock, 2001; Holzwarth & Gibson, 2011). L'équation se présente sous la forme suivante (Azeem et al., 2019; Holzwarth & Gibson, 2011) :

$$t = \frac{0,9 \cdot \lambda_x}{B \cdot \cos(\theta)} \quad (3.1)$$

Où  $t$  est la taille moyenne des cristallites ;

$\lambda_x$  est la longueur d'onde du faisceau monochromatique de rayons X ;

B la largeur à mi-hauteur du pic (012) de BFO situé à l'angle de diffraction  $2\theta$  valant  $22,47^\circ$  (Azeem et al., 2019; Holzwarth & Gibson, 2011).

En utilisant cette équation, on réalise une approximation sur le facteur de forme, le facteur de taille, le facteur de contrainte, le facteur d'orientation préférentielle des cristaux dans le film et le facteur instrumental. On pose l'hypothèse qu'ils sont identiques dans chacun des cas traités. Les résultats obtenus sur la taille des cristallites à partir des diffractogrammes sont présentés dans le tableau ci-dessous.

Tableau 3.1 Tableau répertoriant le diamètre équivalent/taille moyenne des cristallites de BFO dans les différents films synthétisés

Échantillon	BFO(EG)	BFO(2M)	BFO(AA)
Valeur de B	$0,40 \pm 0,08^\circ$	$0,32 \pm 0,04^\circ$	$0,24 \pm 0,04^\circ$
Diamètre équivalent de cristallites	$20 \pm 4 \text{ nm}$	$25 \pm 3 \text{ nm}$	$33 \pm 6 \text{ nm}$

À partir de ces résultats, on peut dire que la taille moyenne des cristallites du film obtenu par le solvant d'acide acétique est plus grande que celle obtenue par les deux autres solvants : 33 nm pour BFO(AA) contre 25 nm pour BFO(2M) et 20 nm pour BFO(EG).

On constate une évolution similaire de la taille des grains composant les différents échantillons. En effet, les images MEB montrent que les grains composant le film BFO(AA) semblent plus gros que ceux des deux autres échantillons. En ce qui concerne le film BFO(EG), il était difficile de distinguer les grains de BFO présents peut-être parce qu'ils sont en très faible quantité par rapport à la portion de phase amorphe et/ou qu'ils sont bien dispersés sur toute la surface de l'échantillon. Un grossissement plus élevé ou une distance de travail plus courte auraient peut-être pu mettre en avant ces quelques grains grâce à une meilleure résolution.

En ce qui concerne les pinholes observés sur les images des figures 3.3 b)i., b)ii., c)i. et c)ii., des analyses à partir du logiciel de traitement d'images « *ImageJ* » ont montré qu'il était possible de quantifier approximativement la portion de surface qu'ils occupent sur les images des échantillons BFO(2M) et BFO(AA). Les images ci-dessous correspondent aux figures 3.3 b)i. de BFO(2M) et c)i. de BFO(AA) dans lesquelles les zones identifiées comme pinholes sont représentées en rouge (voir figure 3.7 a) et b)).

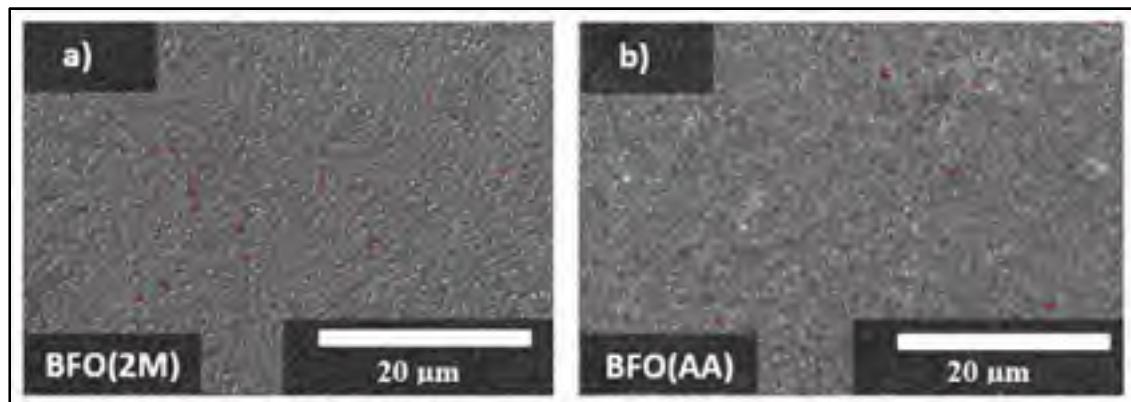


Figure 3.7 Images MEB mettant en évidence les pinholes en rouge des échantillons a) BFO(2M) et b) BFO(AA), à un grossissement de 2 500 $\times$

Les analyses ont montré que pour l'échantillon BFO(2M) la portion de surface occupée par les pinholes était de près de 0,75% de la surface totale analysée de 1 800  $\mu\text{m}^2$ . Pour une surface de même aire, les analyses ont montré que les pinholes occupaient 0,66% de la surface de l'échantillon BFO(AA). Ces résultats montrent que le film BFO(AA) recouvre un peu plus la

surface de FTO que le film de BFO(2M). La différence entre ces résultats reste toute de même négligeable.

La détermination approximative de la surface occupée par les pinholes à partir du logiciel *ImageJ* présente tout de même quelques limites. Tout d'abord, le résultat obtenu par le traitement d'image effectué va fortement être influencé par la qualité de l'image et de la surface de l'échantillon. Ainsi un échantillon très rugueux présentera des pinholes de tailles diverses et de teintes variables. Comme une gamme de nuances de gris est sélectionnée par l'opérateur pour la détermination des pinholes sur l'image, il se peut que quelques pinholes ne soient pas identifiés comme tels, tandis que quelques concavités seraient détectées comme pinholes. Aussi par cette technique, on se heurte à une limite de mesure de la taille du plus petit pinhole détectable par le logiciel *ImageJ* sur les images SEM analysées. Ici, à un grossissement de  $2\,500\times$ , la taille du plus petit pinhole détectable par le logiciel *ImageJ* est évaluée  $3\cdot10^{-2}\,\mu\text{m}^2$ .

Les mesures optiques ont montré que l'énergie de bande interdite du film BFO(AA) était plus petite que celle du film BFO(2M), qui elle-même était plus petite que celle du film BFO(EG). À partir des résultats précédemment obtenus, nous pouvons dire que l'énergie de bande interdite augmente avec la diminution de la taille de particule de BFO. En effet, parmi les échantillons de BFO étudiés, l'échantillon BFO(AA) est celui qui possède la plus petite énergie de bande interdite et la plus grande taille de particules.

Le phénomène observé semble être lié aux contraintes présentes dans le matériau. En effet, ces dernières peuvent modifier la largeur de bande interdite du matériau par la modification de la distance entre les atomes le composant (Bir & Pikus, 1974; Minot et al., 2003; Nataraj, Xu, & Cloutier, 2010; Seeger, 2004).

En fait, la valeur de la largeur de bande interdite  $Eg$  résulte des interactions entre les orbitales liantes et anti-liantes et de la périodicité des atomes composant le matériau cristallin (Jasprit Singh, 2001; Kasap, 2006; Nataraj et al., 2010; Seeger, 2004). Plus la distance entre les atomes composant un milieu diminue, plus on observe des interactions entre les orbitales atomiques

de valence de chacun des atomes pour former des liaisons entre elles et donc des orbitales moléculaires (Kasap, 2006; Sze, 2002). Dans le cas d'un solide, là où les atomes sont extrêmement proches les uns des autres et interagissent par des forces de répulsion et d'attraction, les orbitales des électrons de valence de chacun des atomes composant le matériau interagissent aussi entre elles pour s'organiser de façon à former des structures de bandes continues d'énergie : la bande de conduction et la bande de valence (Kasap, 2006; Sze, 2002). Pour un matériau (semi-conducteur ou isolant) et à une température donnée, l'énergie de bande interdite  $Eg$ , qui sépare ces deux bandes, varie, entre autres, en fonction de l'énergie de liaisons et la distance entre les atomes du matériau (Kasap, 2006; Novák, Hasenöhrl, Alonso, & Garriga, 2001; Rockett, 2008; Sze, 2002). En effet plus la distance interatomique  $r$  qui sépare les atomes du matériau est courte, plus la liaison entre atomes sera forte, et donc plus il faudra fournir de l'énergie à l'électron de la bande valence pour le faire accéder à la bande de conduction et le rendre mobile (on rappelle  $Eg = Ec - Ev$ ) (H. Dong et al., 2013; Harrison, 1980; Kasap, 2006; Rockett, 2008). En général, on peut dire que l'énergie de bande interdite  $Eg$  augmente avec l'inverse de la distance interatomique  $r$  et c'est le cas de la ferrite de bismuth (Acton, 2013; Dong et al., 2013; Harrison, 1980; Néchache et al., 2014; Rockett, 2008).

La distance entre les atomes dans un matériau est liée aux paramètres de maille de la structure cristalline du matériau. Ici, la ferrite de bismuth cristallise suivant une structure cristalline de type hexagonale dont les paramètres de maille  $a_{hex}$  et  $c_{hex}$  peuvent être extraits à partir des diffractogrammes présentés en figure 3.1. Pour ce faire, on calcule dans un premier temps la distance interplanaire  $d_{hkl}$  de chacun des pics de diffraction en utilisant la loi de Bragg (Broll, 1996; Ladd & Palmer, 2003).

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin(\theta_{hkl}) \text{ [Å]} \quad (3.2)$$

Où  $n$  est un nombre entier ;

$\lambda$  est la longueur d'onde des rayons X ;

$\theta_{hkl}$  est l'angle de diffraction du plan  $hkl$ .

À partir des distances interplanaires calculées (voir tableau 3.2) et sachant que le BFO cristallise suivant la structure hexagonale, nous pouvons relier ces distances aux paramètres de maille de la structure de BFO dans chacune des couches minces grâce à l'équation suivante (Ladd & Palmer, 2003) :

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4 \cdot (h^2 + hk^2 + k^2)}{3 \cdot a_{hex}^2} + \frac{l^2}{c_{hex}^2} \quad (3.3)$$

Dans le tableau 3.2 suivant, on reporte les valeurs de  $d_{hkl}$  calculées pour chacun des pics de BFO présents dans les diffractogrammes obtenus des films BFO(EG), BFO(2M) et BFO(AA) et les paramètres de maille déterminés pour les différentes couches minces de BFO.

Tableau 3.2 Tableau répertoriant les distances interplanaires  $d_{hkl}$  calculées pour chacun des pics de diffraction des diffractogrammes des échantillons BFO(EG), BFO(2M) et BFO(AA) ainsi que les paramètres de mailles de leur structure cristalline

Échantillon	$2\theta$ (°)	$\theta$ (°)	hkl	$d_{hkl}$ (Å)	Paramètres de maille
<b>BFO(EG)</b>	22,45 ± 0,09	11,23 ± 0,05	012	3,956 ± 0,017	N/A
<b>BFO(2M)</b>	22,47 ± 0,02	11,24 ± 0,01	012	3,952 ± 0,003	$a_{hex} = 5,578$ ± 0,004 Å
	31,80 ± 0,02	15,90 ± 0,01	104	2,811 ± 0,002	
	32,06 ± 0,02	16,03 ± 0,01	110	2,789 ± 0,002	
<b>BFO(AA)</b>	22,47 ± 0,02	11,24 ± 0,01	012	3,952 ± 0,003	$a_{hex} = 5,582$ ± 0,004 Å
	31,76 ± 0,02	15,88 ± 0,01	104	2,815 ± 0,002	
	32,04 ± 0,02	16,02 ± 0,01	110	2,791 ± 0,002	

Les pics des plans de diffraction (104) et (110), difficilement discernables dans le diffractogramme de l'échantillon BFO(EG), n'ont pas été reportés dans le tableau 3.2. En ce qui concerne le pic du plan de diffraction (012) du diffractogramme de l'échantillon BFO(EG), il ne permet pas, à lui seul, de déterminer les paramètres de maille de la structure cristalline de

la ferrite de bismuth dans BFO(EG). De plus, le manque de définition de ce pic de diffraction ne permet pas de conclure avec certitude sur la distance interplanaire séparant les plans de même famille que le plan (012) de la structure cristalline de BFO dans l'échantillon BFO(EG) et de le comparer aux deux autres échantillons. Il n'est donc pas possible d'extraire des informations concluantes concernant la structure cristalline de la ferrite de bismuth composant l'échantillon BFO(EG).

En ce qui concerne les deux autres échantillons, le premier pic de diffraction (012) des diffractogrammes des échantillons BFO(AA) et BFO(2M) ne nous permet pas de mettre en évidence une différence notable en terme de distance interplanaire. Cependant les pics de diffraction nous permettent de souligner que pour un même plan de diffraction (hkl), on a :

$$d_{hkl \text{ BFO(AA)}} > d_{hkl \text{ BFO(2M)}} \quad (3.4)$$

On peut alors dire des paramètres de maille des échantillons de BFO que :

$$a_{hex \text{ BFO(AA)}} > a_{hex \text{ BFO(2M)}} \quad (3.5)$$

$$c_{hex \text{ BFO(AA)}} > c_{hex \text{ BFO(2M)}} \quad (3.6)$$

En comparant les paramètres de mailles de l'échantillon BFO(AA) avec ceux de l'échantillon BFO(2M), on constate un plus grand écart entre les paramètres *c* de la structure. La diminution du paramètre *c* pourrait être attribué à d'une réduction de la distorsion rhomboédrique de la structure de ferrite de bismuth (Mocherla et al., 2013).

Ces résultats mettent en avant que les paramètres de maille de la structure cristalline du BFO sont plus grands dans l'échantillon BFO(AA) que dans l'échantillon BFO(2M). Comme les paramètres de maille  $a_{hex \text{ BFO}}$  varient de façon proportionnel avec la distance interatomique

$r_{BFO}$ , on peut alors dire que la distance interatomique de l'échantillon BFO(AA)  $r_{BFO(AA)}$  est plus grande que celui de l'échantillon BFO(2M) ( $r_{BFO(AA)} > r_{BFO(2M)}$ ).

Ces résultats justifient l'évolution, précédemment observée, de l'énergie de bande interdite  $E_g$  entre les différents échantillons de BFO et le décalage du spectre d'absorption vers les petites longueurs d'onde entre l'échantillon BFO(AA) et l'échantillon BFO(2M). Ils montrent aussi que le film de BFO(2M) semble être le plus contraint, exhibant une distance interatomique plus courte que celle de BFO(AA). Malgré le manque d'information sur la structure cristalline de la ferrite de bismuth dans BFO(EG), son énergie de bande interdite laisse suggérer que sa structure cristalline est plus contrainte que les deux autres échantillons.

Il est difficile d'identifier l'origine exact de ce phénomène, mais il est fortement probable que les propriétés du solvant utilisé en sont en grande partie responsable. Ils ont ainsi pu impacter la thermodynamique et la cinétique de transport des ions et d'échanges thermiques engendrant un système plus contraint dans notre synthèse de couches minces de ferrite de bismuth polycristalline par enduction centrifuge.

À partir de ces résultats, nous pouvons dire qu'en suivant le même protocole et en variant le solvant dans lequel ont été dilué les précurseurs de la ferrite de bismuth, nous avons été en mesure de réaliser des couches minces de BFO pur. Cependant, il a été prouvé que le solvant choisi engendre des modifications sur le taux de cristallinité du film, la taille des particules de BFO composant le film ainsi que la morphologie de ce dernier. Nous avons aussi pu constater que les propriétés optiques du film de BFO ont été altérées par ces conditions de synthèse.

Ces résultats montrent que les échantillons réalisés à partir des solvants de 2-methoxyéthanol et d'acide acétique sont des candidats potentiels pour le développement de photodétecteurs à base de BFO pure de haute cristallinité. Ils présentent très peu de différence aussi bien en termes de qualité cristalline que de recouvrement du substrat ou en ce qui concerne leurs propriétés optiques.

En se fiant aux caractéristiques nécessaires pour la fabrication d'un photodétecteur performant, nous avons choisi de poursuivre notre étude avec l'échantillon de BFO synthétisé avec le solvant d'acide acétique. En effet, comme l'échantillon BFO(AA) possède une plus faible énergie de bande interdite, il pourra convertir une plus grande quantité de photons en paire électron-trous qui pourront être collectées au niveau des électrodes du dispositif, comparé à l'échantillon BFO(2M). De plus, comme les grains composant le film BFO(AA) sont légèrement plus grands que ceux du film BFO(2M), on peut envisager qu'il y aura moins de perte de porteur charges, avec le film BFO(AA) au niveau des joints de grains. En effet, ces derniers sont présents en plus grand nombre dans l'échantillon BFO(2M).

Ces deux paramètres ajoutés aux propriétés électriques (abordées dans le chapitre suivant) sont importants à prendre en compte dans la fabrication de dispositifs optoélectroniques. Pour la suite de notre étude, nous avons ainsi développé nos photodétecteurs à base de pérovskite pseudo organométallique en y intégrant le film de BFO synthétisé à partir du solvant d'acide acétique.

## CHAPITRE 4

### CARACTÉRISATIONS OPTOELECTRONIQUES DES DISPOSITIFS À BASE DE BFO DÉVELOPPÉS

Après avoir été synthétisé, le film de BFO(AA) est intégré dans le photodétecteur à base de pérovskite pseudo organométallique. Dans cette partie, les résultats des caractérisations optoélectroniques de ce dispositif seront présentés et comparés à un dispositif composé seulement de pérovskite pseudo organométallique qu'on utilise comme référence. Ces résultats seront, ensuite, discutés et comparés à la littérature. Par la suite, nous mettrons en évidence l'effet du dopage du film de BFO par 10 mol% de chrome sur les performances du photodétecteur développé. Les résultats obtenus seront discutés et comparés à la littérature dans une dernière partie.

#### 4.1 Résultats optoélectroniques des photodétecteurs à base de BFO pur

Dans cette partie, on compare les résultats des caractérisations optoélectroniques de deux photodétecteurs. Le premier est un dispositif de référence qui est seulement composé de pérovskite pseudo organométallique appelé *FTO/PE* (selon l'empilement des couches qui le composent). Le second photodétecteur est celui dans lequel nous avons intégré la couche de BFO(AA) pur intercalée entre la couche de FTO et la couche de pérovskite pseudo organométallique (PE) qu'on nomme *FTO/BFO/PE*. Ces dispositifs ont été développés en suivant le protocole décrit dans la partie méthodologie. La surface active correspond ici à la surface séparant les électrodes de FTO de ces dispositifs et est évaluée à 4,5 mm<sup>2</sup>.

##### 4.1.1 Expériences préliminaires

Pour comparer les comportements optoélectroniques des deux dispositifs développés, il nous est indispensable de vérifier, dans un premier temps, que la pérovskite PE, qui a été déposée et recuite sur la couche de BFO, n'ait pas été affectée d'un point de vue structural par le changement de substrat. En effet, on veut voir si elle a pu cristalliser et si cette cristallisation a

permis d'obtenir la même structure cristallographique que celle obtenue lorsque la pérovskite pseudo organométallique cristallise sur le substrat de FTO. Nous souhaitons aussi vérifier que la couche de BFO n'ait pas été affectée par le dépôt de la couche de PE. Pour se faire, nous comparons, dans la figure 4.1, les diffractogrammes des échantillons avec l'empilement de couches suivant : FTO/BFO/PE (celui du photodétecteur à base de BFO), FTO/PE (celui du photodétecteur référence), FTO/BFO et FTO nu.

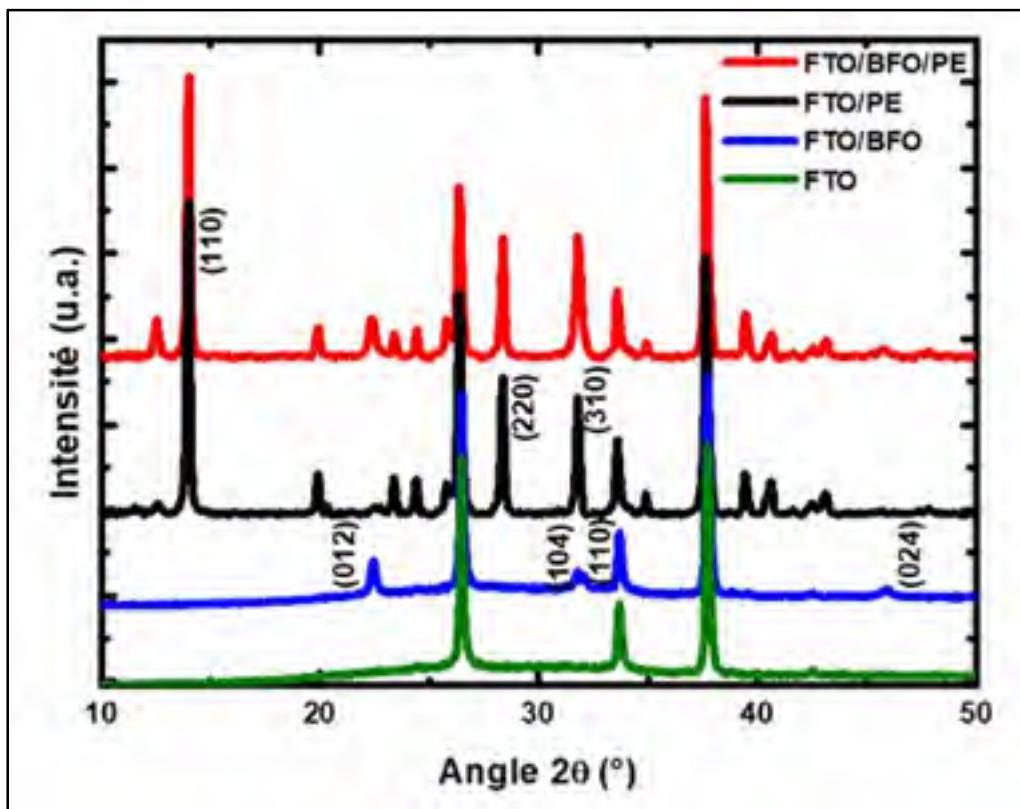


Figure 4.1 Diffractogrammes réalisés entre les angles  $2\theta$  de  $10^\circ$  à  $50^\circ$  des échantillons de FTO seul (en vert), de BFO déposé sur un substrat de FTO (FTO/BFO en bleu), de la pérovskite pseudo organométallique déposée sur un substrat de FTO (FTO/PE en noir) et de la pérovskite pseudo organométallique déposée sur un substrat de FTO sur lequel a été préalablement déposé un film de BFO (FTO/BFO/PE en rouge)

Sur chacun de ces diffractogrammes, on retrouve les trois grands pics de diffraction de la phase de FTO qui sert de substrat pour chacun des échantillons. En ce qui concerne le diffractogramme du photodétecteur intégrant à la fois la pérovskite pseudo organométallique

et la ferrite de bismuth FTO/BFO/PE, on retrouve tous les pics de diffraction présents dans les diffractogrammes des échantillons FTO/BFO et FTO/PE aux mêmes angles de diffraction et avec le même rapport d'intensité. Le diffractogramme de l'échantillon FTO/BFO/PE semble, en fait, être la superposition des diffractogrammes des échantillons FTO/BFO et FTO/PE.

Ces résultats montrent que la couche de BFO dans le dispositif FTO/BFO/PE n'a pas été affectée par le dépôt et démontre le recuit de la couche de pérovskite pseudo organométallique. En effet, sur le diffractogramme du dispositif FTO/BFO/PE, on retrouve quelques pics de diffraction provenant de la structure du BFO tels que ceux indexés (012) et (024) (les autres pics indexés (104) et (110) sont difficilement visibles dû à leur superposition avec l'intense pic de diffraction de la pérovskite pseudo organométallique indexé (310)). La couche de BFO semble être intacte.

On constate la même chose avec les pics de diffraction de la pérovskite pseudo organométallique. Cela indique que la pérovskite a pu cristalliser par-dessus la couche de BFO tout en gardant la même structure que lorsqu'elle croît sur le substrat de FTO.

Les images MEB de la surface de ces échantillons sont présentées en figure 4.2. En figure 4.2 a), on retrouve la surface de la couche de FTO nue. En figure 4.2 b), il s'agit de la surface de l'échantillon de pérovskite pseudo organométallique PE cristallisée sur la couche de FTO : FTO/PE. En figure 4.2 c), on peut observer la surface de la couche de BFO cristallisée sur le substrat de FTO : FTO/BFO. En figure 4.2 d), on retrouve la surface de l'échantillon FTO/BFO/PE.

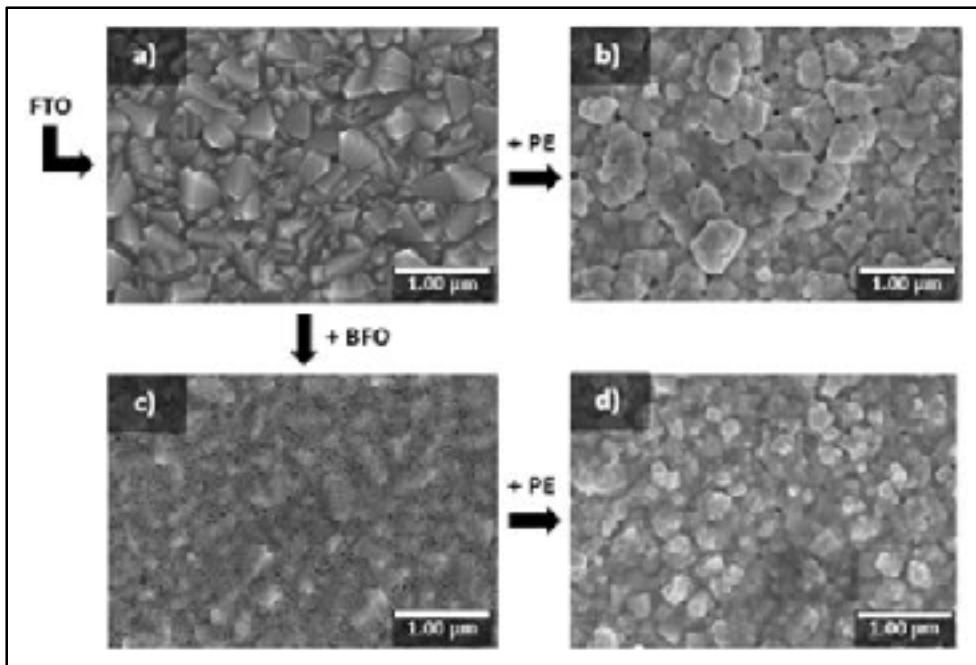


Figure 4.2 Images MEB des surfaces des échantillons de a) FTO seul, b) FTO/PE, c) FTO/BFO et (d) FTO/BFO/PE à un grossissement de 30 000 $\times$

Dans les figures 4.2 a) et c), on retrouve les mêmes caractéristiques mises en avant dans le chapitre 3 précédent : pour la couche de FTO la présence de larges grains et une surface homogène d'apparence rugueuse, et pour la couche de BFO la présence de petits grains repartis de façon homogène sur la surface de l'échantillon et des pinholes.

En comparant les images de la deuxième colonne, on peut remarquer que même si la couche de pérovskite possède la même structure cristalline dans les échantillons FTO/PE et FTO/BFO/PE, la morphologie des grains qui la composent change considérablement. En effet, lorsque la pérovskite pseudo organométallique est cristallisée sur le substrat de FTO (FTO/PE en figure 4.2 b)), elle se présente sous la forme d'agglomérats de petits grains et le film semble être très rugueux. De plus sur ce même échantillon, la couche de pérovskite est parsemée de pinholes.

En ce qui concerne le film de pérovskite PE cristallisé sur la couche de BFO (FTO/BFO/PE en figure 4.2 d)), celui-ci est composé de petits grains qui semblent être plus petits que ceux dans

l'échantillon FTO/PE. Ces grains semblent être répartis de façon homogène sur toute la surface du film avec une relativement faible distribution de taille de grains. Il y a aussi des pinholes dans ce film mais ils semblent être présents en plus faible quantité, comparés à ceux présents dans l'échantillon FTO/PE.

Ces images nous permettent de conclure sur le fait que l'utilisation de la couche de BFO pour la croissance de la couche de pérovskite pseudo organométallique a une influence considérable sur la topographie du film de PE synthétisé ainsi que sur la taille des grains qui le composent.

Des analyses complémentaires, à l'aide de l'AFM, ont été réalisées sur ces mêmes échantillons dans le but d'obtenir plus de détails sur la topographie des films précédemment observés au MEB. Les images obtenues suite à ces analyses sont présentées en figure 4.3. En figure 4.3 a), on retrouve l'image AFM de la surface de la couche de BFO de l'échantillon FTO/BFO. La figure 4.3 b) et c) montrent la surface de la couche de pérovskite pseudo organométallique respectivement de l'échantillon FTO/PE et de l'échantillon FTO/BFO/PE.

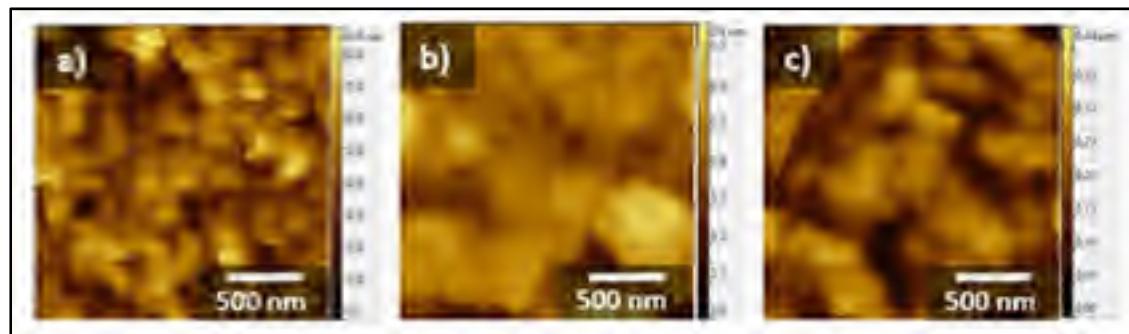


Figure 4.3 Images AFM obtenues, en mode contact intermittent, de la surface de l'échantillon a) de FTO/BFO, b) FTO/PE et c) FTO/BFO/PE

Ces images AFM nous permettent de confirmer les résultats précédemment obtenus à partir des images SEM des différents films. En effet, sur ces images, on constate une faible distribution de taille de grains dans chacun des films qu'on avait précédemment qualifié d'homogène. Ici, on peut clairement voir la différence de taille de grains entre les divers films et surtout entre les échantillons FTO/PE et FTO/BFO/PE. On répertorie, dans le tableau 4.1

suivant, les valeurs de taille moyenne de grains et de rugosité moyenne RMS ( « *Root Mean Square* » en anglais) qu'on a mesurées dans chacun de ces films. Les mêmes mesures ont été réalisées sur le film de FTO dont l'image AFM est présentée en annexe VII. Les données récoltées de cette dernière image sont ajoutées au tableau 4.1.

Tableau 4.1 Tableau répertoriant les valeurs de taille moyenne de grains et de rugosité moyenne RMS des films en surface des échantillons de FTO/BFO/PE, de FTO/PE, de FTO/BFO et de FTO seul

Échantillon	Taille de grains moyenne (nm)	Rugosité moyenne RMS (nm)
<b>FTO</b>	$102 \pm 4$	13
<b>FTO/BFO</b>	$35 \pm 3$	12
<b>FTO/PE</b>	$105 \pm 8$	74
<b>FTO/BFO/PE</b>	$79 \pm 2$	70

Dans ce tableau, on peut voir que la taille moyenne de grains mesurée dans le film de BFO, cristallisé sur un substrat de FTO, est de 35 nm. Pour la pérovskite pseudo organométallique cristallisée sur le même substrat, celle-ci s'élève à 105 nm. Pour le même matériau mais cette fois-ci cristallisé par-dessus la couche de BFO, on retrouve une taille de grain moyenne de 79 nm. Ces valeurs confirment nos précédentes observations concernant la taille de grains de la pérovskite pseudo organométallique qui semblait être plus petite dans le film de PE de l'échantillon de FTO/BFO/PE que dans celui de l'échantillon FTO/PE.

En ce qui concerne la rugosité moyenne des films de pérovskite pseudo organométallique, on constate le même comportement. La rugosité moyenne du film de PE est réduite passant de 74 nm pour l'échantillon FTO/PE à 70 nm pour l'échantillon FTO/BFO/PE. Ces valeurs confirment l'aspect qu'avaient les films sur les images des figures 4.2 b) et d) (un film plus rugueux dans la figure 4.2 b) que dans la figure 4.2 d)).

Ainsi nous pouvons conclure sur le fait que l'introduction de la ferrite de bismuth entre la couche de FTO et le film de pérovskite pseudo organométallique permet de réduire la taille de grains et la rugosité moyennes de ce dernier.

Pour évaluer l'épaisseur des différentes couches qui composent l'échantillon FTO/BFO/PE, on réalise une analyse à l'aide du MEB de la surface de la coupe transverse de l'échantillon en question. L'image obtenue est présentée en figure 4.4.

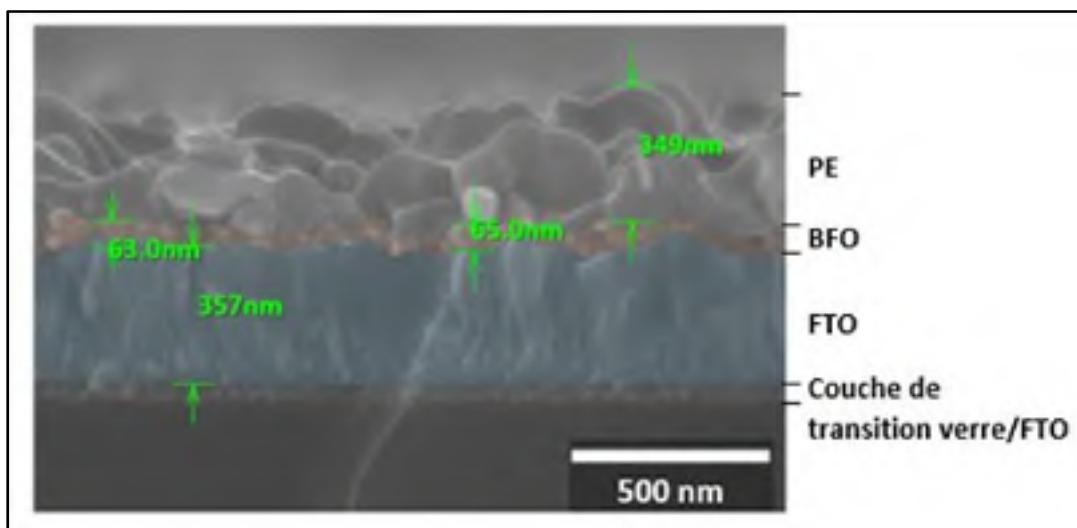


Figure 4.4 Image MEB de la coupe transverse de l'échantillon FTO/BFO/PE

À partir de la mesure de l'épaisseur des couches composant l'échantillon FTO/BFO/PE en différents points de la coupe transversale, nous avons pu déterminer l'épaisseur moyenne de chacune d'entre elle. Pour la couche de BFO, l'épaisseur moyenne est de  $60 \pm 10$  nm. Celle de la couche de pérovskite pseudo organométallique, beaucoup plus épaisse, est évaluée à  $380 \pm 80$  nm. Ces résultats montrent que nous avons été en mesure d'intégrer une couche mince de BFO d'environ 60 nm d'épaisseur (représentée en orange sur la figure 4.4) entre la couche de FTO (représentée en bleu) et la couche de PE (représentée par de larges grains gris par-dessus la couche de BFO).

Les précédents résultats ont montré qu'une fine couche de BFO avait permis d'influencer considérablement le mode de croissance de la couche de pérovskite pseudo organométallique affectant directement la morphologie des grains qui la composent sans en modifier sa structure cristalline.

Pour avoir une idée claire de l'influence de la couche de BFO sur les performances du dispositif optoélectronique fabriqué, il est important d'étudier les propriétés électriques de ce matériau et plus particulièrement sa ferroélectricité. Nous avons, ici, réalisé des mesures de ferroélectricité, à l'aide de la PFM, sur une couche mince de BFO préalablement déposée sur un substrat de silicium dopé N (qui sert de substrat conducteur). Ce substrat de silicium dopé n (n-Si) a été choisi pour cette mesure principalement parce qu'il présente une surface moins rugueuse que celle du FTO. En effet, comme cette analyse nécessite de réaliser un balayage avec une pointe « en mode contact » sur toute la surface de l'échantillon, il est préférable de travailler avec un échantillon ayant la surface la moins rugueuse possible pour avoir des résultats exploitables et avec le moins de bruit tout en réduisant le risque d'endommager la pointe.

En figure 4.5 a), on retrouve l'image, obtenue par l'AFM en mode contact intermittent, de la surface de l'échantillon de BFO déposé sur le silicium dopé N que l'on souhaite analyser par PFM. Avant la caractérisation ferroélectrique de l'échantillon, il nous est nécessaire de procéder à l'écriture de la surface de l'échantillon. Pour cela, on polarise la totalité de la surface de l'échantillons à analyser en réalisant un balayage de la surface tout en appliquant une différence de potentiel de 5 V<sub>DC</sub> entre la pointe et le substrat, c'est-à-dire à travers l'épaisseur du film de BFO. Ce procédé d'écriture permet de mettre en évidence les domaines ferroélectriques présents sur la surface à analyser de l'échantillon. Sur cette même surface, on procède, par la suite, à la lecture des domaines ferroélectriques pour les cartographier. Pour ce faire, des mesures de polarisation spontanée selon la direction z (hors plan) ont été réalisées en appliquant une tension alternative entre la pointe et le substrat de 0,5 V<sub>AC</sub> à 20 KHz. L'image PFM de la surface de l'échantillon n-Si/BFO obtenue est présentée en figure 4.5 b).

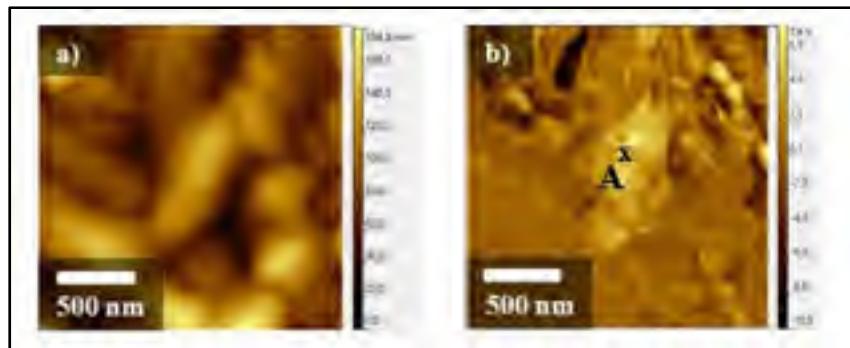


Figure 4.5 a) Image AFM et b) image PFM obtenue de la polarisation en z de la surface de l'échantillon de n-Si/BFO

Sur la figure 4.5 a), on retrouve les petits grains précédemment observés ainsi que la surface relativement rugueuse du film de BFO. Sur l'image PFM de l'échantillon de BFO présentée en figure 4.5 b), on retrouve la polarisation électrique spontanée du matériau (sous l'effet du champ électrique existant entre la pointe et le substrat), selon la direction z, en tout point de la surface balayée. Cette image fait apparaître des domaines ferroélectriques polarisés positivement (en clair) et négativement (en foncé). La présence de contraste sur cette image montre que la couche de BFO synthétisée par le solvant d'acide acétique présente des domaines ferroélectriques aléatoirement orientés. Les zones foncées correspondent à des endroits où la polarisation électrique spontanée selon  $\vec{z}$  est négative et les zones claires correspondent aux endroits où la polarisation électrique spontanée selon  $\vec{z}$  est positive (cf. figure 2.3). Après une polarisation à 5 VDC, on s'attend à ce qu'une majorité de la surface analysée soit polarisée positivement et donc représentée par une teinte claire. Or ici ce n'est pas le cas. Cela peut s'expliquer par une difficulté de commuter ou polariser certains domaines ferroélectriques peut-être à cause de domaines dits « figés ».

Des mesures locales de ferroélectricité ont été réalisées sur le domaine claire situé au centre de l'image figure 4.5 b). En effet, cette fois-ci, le micro-levier est immobilisé à la position A de la figure 4.5 b). À cette position, on applique, de la même façon que précédemment, une tension de polarisation continue entre la pointe et le substrat pour permettre l'écriture du domaine. Une tension alternative de 0,5 V<sub>AC</sub> à 20 KHz est utilisée pour permettre la lecture du domaine ferroélectrique. On fait ainsi varier la tension de polarisation entre la pointe et substrat de +20

V à -15 V (de +3,3 MV/cm à -2,5 MV/cm) puis de -15 V à +20 V (de -2,5 MV/cm à +3,3 MV/cm), par pas de 20 mV et on mesure à chaque pas, la valeur de la polarisation électrique spontanée locale du matériau. La mesure a été effectuée sur deux cycles pour confirmer le comportement ferroélectrique du BFO. Les hystérésis obtenues caractéristiques de la ferroélectricité dans le matériau sont présentées en figure 4.6. Les figures 4.6 a) et b) mettent en évidence les hystérésis obtenues par les mesures locales respectives de la polarisation électrique spontanée (c'est-à-dire que la lecture à lieu juste après l'écriture) selon la direction z, de la polarisation électrique rémanente (c'est-à-dire que la lecture à lieu deux secondes après l'écriture) selon la direction z lorsque la tension entre la pointe et le substrat varie entre -15 V et +20 V.

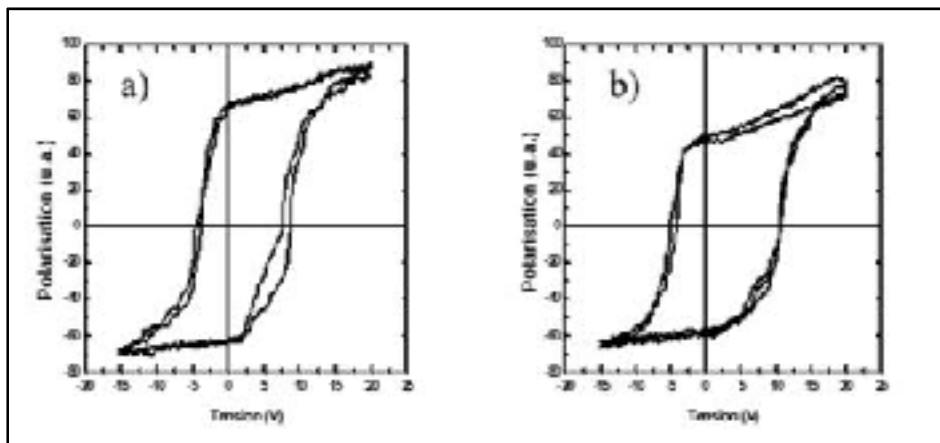


Figure 4.6 Représentation de l'hystérésis obtenue par la mesure, au point A, de la polarisation a) spontanée selon la direction z aussi appelé « *out-of-plane PFM measurement* » b) rémanente selon la direction z d'un domaine ferroélectrique du film de BFO, en variant le champ électrique entre la pointe et le substrat de -15 V à +20 V

Ces mesures nous permettent de souligner que la polarisation électrique spontanée dans ce domaine électrique de l'échantillon BFO est bien influencée par le champ électrique externe appliqué dans la structure de BFO. Les figures 4.6 a) et b) montrent que la polarisation électrique spontanée en z est très sensible au champ électrique appliqué. Ces hystérésis permettent de mettre en avant qu'un alignement de tous les dipôles, dans la région analysée, a lieu pour des tensions de polarisation dites de saturation de +20 V et de -15 V. À partir de la

figure 4.6 a), on relève les tensions coercitives à -4,6 V et +8,5 V (champs coercitifs  $E_{c-}$  de -766,7 kV/cm et  $E_{c+}$  1416,7 kV/cm). En figure 4.6 b), on retrouve la réponse de la polarisation rémanente du matériau suite à l'application du champ électrique. Cette mesure montre qu'en plus d'avoir une polarisation électrique spontanée facilement variable en fonction du champ électrique externe, celle-ci ne s'annule pas lorsque le champ électrique externe est retiré. Elle reste stable hors champ électrique. À partir de la figure 4.6 b), on relève les tensions coercitives à -4,9 V et +10,3 V ( $E_{c-}$  816,7 kV/cm et  $E_{c+}$  1716,7 kV/cm).

Ces mesures nous permettent de dire qu'en plus de répondre à un champ électrique par un alignement de ces dipôles électriques dans le matériau, ce dernier présente une polarisation rémanente après application du champ électrique. Ces résultats nous permettent de conclure sur le fait que le film de BFO synthétisé présente bien la propriété de ferroélectricité.

Les spectres d'absorption des échantillons FTO/BFO et FTO/PE et de l'échantillon combinant ces deux couches FTO/BFO/PE sont présentés en figure 4.7 a). En considérant ces deux matériaux comme ayant une largeur de bande interdite directe, on peut mettre en évidence le tracé de Tauc pour chacune des couches déposées (voir figure 4.7 b)). À partir de ces courbes, nous pouvons extraire l'énergie de bande interdite du BFO et de PE.

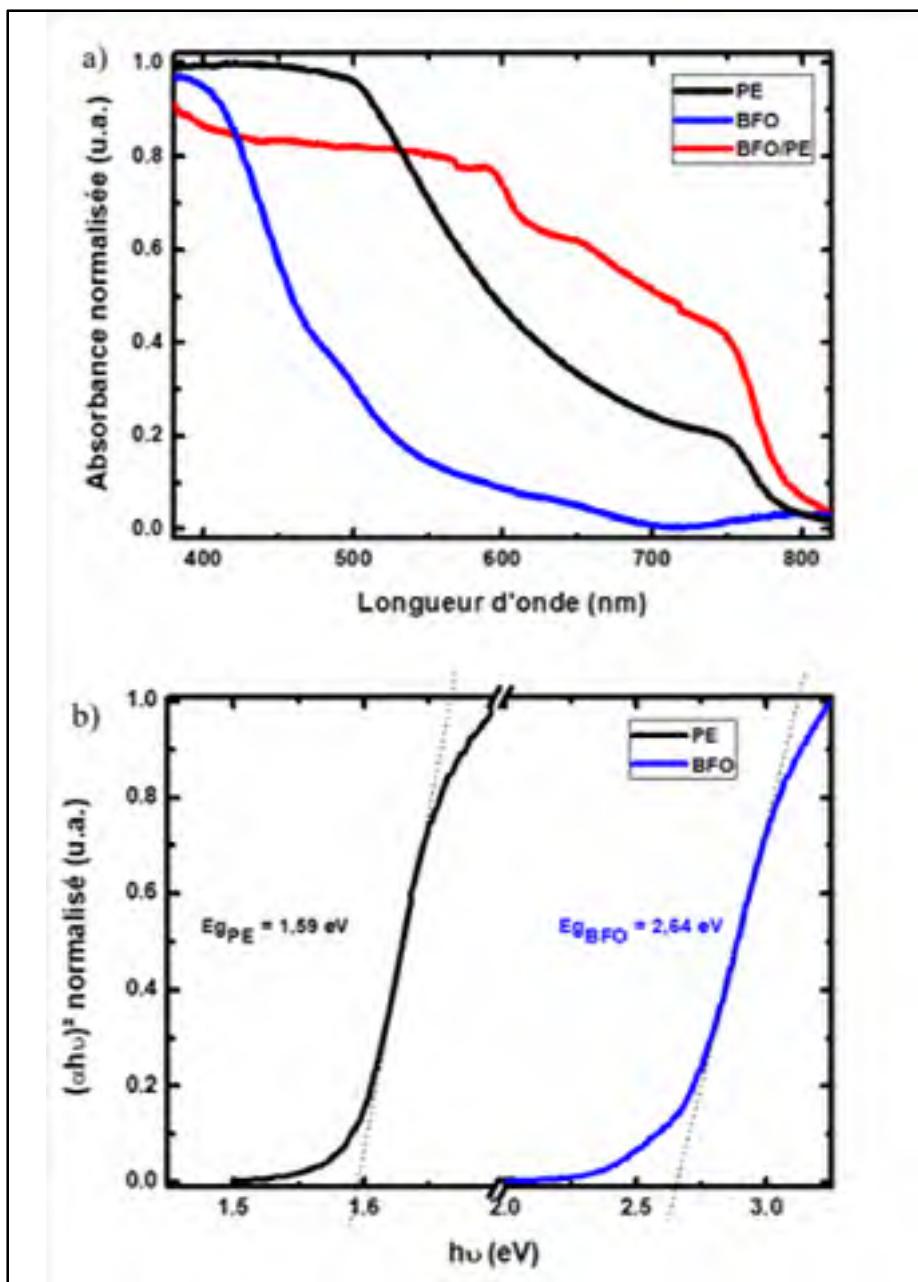


Figure 4.7 Représentation graphique du : a) spectre d'absorption de la pérovskite pseudo organométallique déposée sur de la ferrite de bismuth (en rouge), de la pérovskite pseudo organométallique seule (en noir), de la ferrite de bismuth seule (en bleu), et b) tracé de Tauc dit « Tauc plot » de ces deux derniers échantillons

L'analyses des spectres d'absorption nous permettent d'identifier les longueurs d'onde auxquelles les photons peuvent être absorbés par ces matériaux. Ainsi on peut voir que la

pérovskite pseudo organométallique absorbe les photons ayant une longueur d'onde inférieure à environ 780 nm, c'est-à-dire tous les photons ayant une énergie supérieure ou égale à son énergie de bande interdite de  $1,59 \pm 0,02$  eV. En ce qui concerne la ferrite de bismuth, celle-ci absorbe tous les photons ayant une énergie supérieure ou égale à son énergie de bande interdite qui est de  $2,64 \pm 0,07$  eV et donc de longueurs d'onde inférieures à environ 470 nm. En superposant la pérovskite pseudo organométallique avec la ferrite de bismuth, on retrouve un spectre d'absorption similaire à celui de la pérovskite pseudo organométallique, c'est-à-dire avec une longueur d'onde maximale d'absorption de 780 nm, mais avec en plus un léger surplus d'absorption de photons vers les faibles longueurs d'onde (proche ultra-violet).

Ces résultats montrent que la pérovskite pseudo organométallique absorbe les photons dont les longueurs d'onde appartiennent à celles du visible et de l'ultra-violet tandis que la ferrite de bismuth absorbe les photons appartenant principalement à l'UV. En combinant ces deux couches, on s'attend à ce que le dispositif ait une plus grande capacité d'absorption des photons dans le domaine du visible (entre 550 nm et 800 nm) comparée à un dispositif à base de pérovskite pseudo organométallique seule.

#### 4.1.2 Mesures optoélectroniques

À partir de la comparaison des mesures optoélectroniques des photodétecteurs avec et sans BFO, nous allons être en mesure d'évaluer comment les propriétés de la couche de ferrite de bismuth, précédemment observées, influencent la génération de courant du dispositif FTO/BFO/PE.

Ainsi pour chacun des photodétecteurs, FTO/PE et FTO/BFO/PE, on mesure la variation du courant traversant le dispositif (sous illumination « L » et dans l'obscurité « D ») lorsque la tension de polarisation à ses bornes varie de -10 V à +10 V par pas de 0,2 V. Le montage expérimental pour ces mesures de courant et de tension aux bornes du dispositif FTO/BFO/PE est représenté en figure 4.8.

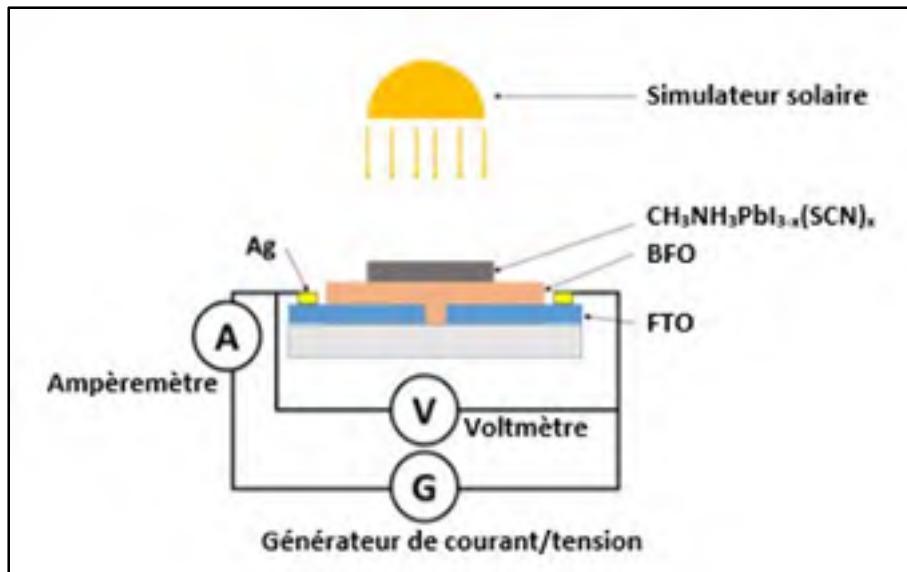


Figure 4.8 Montage expérimentale pour les mesures de courant et tension du dispositif photodéTECTeur FTO/BFO/PE développé

Ces courbes I-V sont présentées en figure 4.9 a). Les courbes nommées L ont été réalisées sous illumination à l'aide d'un simulateur solaire à une puissance surfacique de 100 mW/cm<sup>2</sup> (cf. partie méthodologie).

La figure 4.9 b) représente la variation de courant traversant ces mêmes dispositifs en fonction du temps (courbes I-t), lorsque l'illumination varie entre la position On (sous 100% d'illumination) à la position Off (dans l'obscurité) (cf. partie méthodologie). Pour ces mesures, on maintient la polarisation aux bornes du dispositif à 2 V.

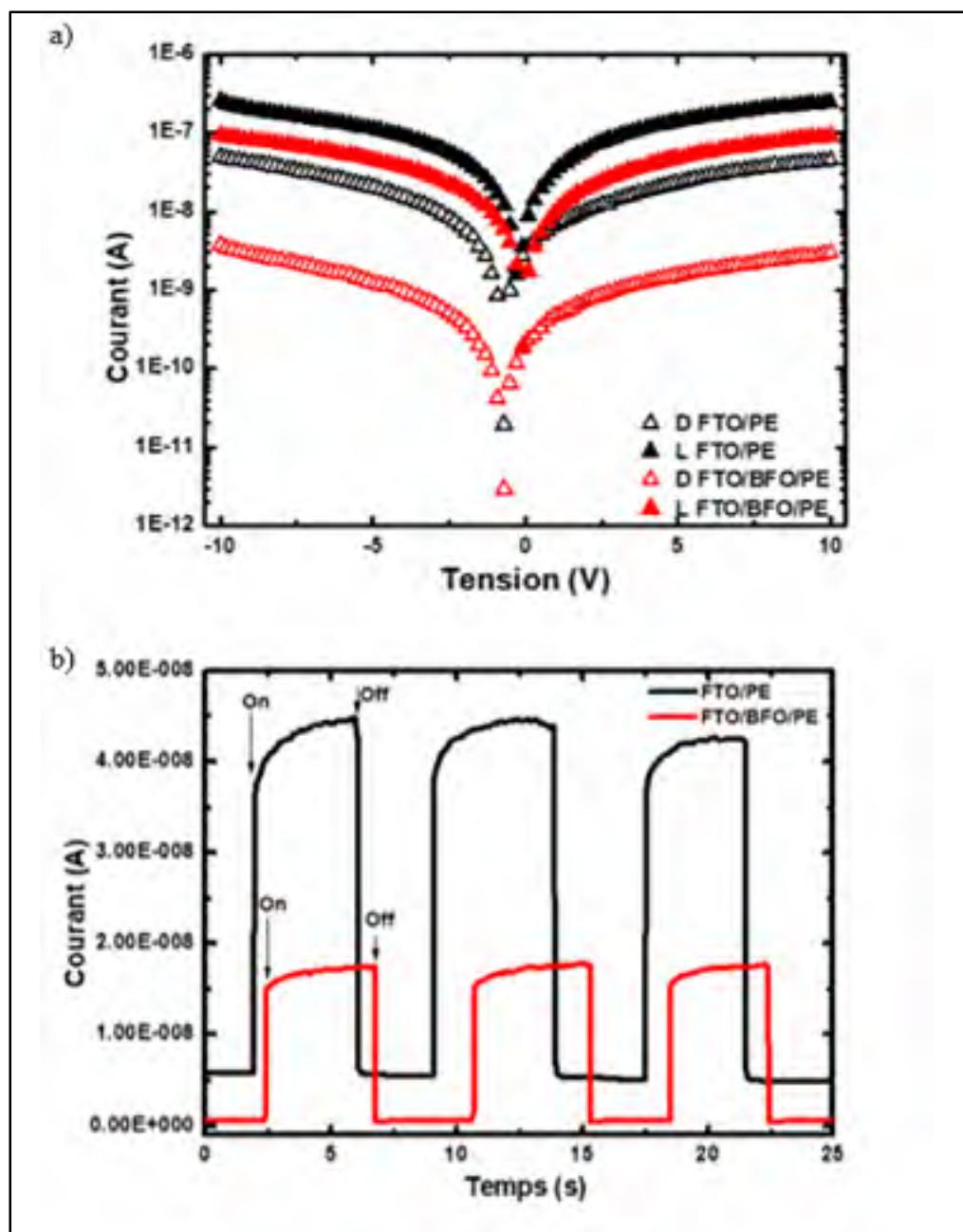


Figure 4.9 Représentation de la variation du courant traversant les dispositifs FTO/PE (en noir) et FTO/BFO/PE (en rouge) a) en fonction de la tension aux bornes du dispositif (I-V), avec et sans illumination (courbe nommée « L » et « D »), b) en fonction du temps (I-t) lorsqu'on varie l'illumination de la position On à la position Off et avec une tension de polarisation maintenue à 2 V

Dans la figure 4.9, on retrouve en noir les courbes appartenant au dispositif de référence et en rouge celles du dispositif FTO/BFO/PE. Sur le graphique de la figure 4.9 a), on remarque que le dispositif qui génère le plus de courant sous illumination est le photodétecteur de référence FTO/PE (en noir). Celui qui génère le plus de courant dans l'obscurité (courbes notées D) est aussi le photodétecteur de référence. Cela veut dire que le photodétecteur FTO/PE est le photodétecteur qui génère le plus de courant sous illumination mais qui génère à la fois aussi beaucoup de courant de fuite.

Un dispositif efficace est un dispositif qui génère un photo-courant élevé, c'est à dire un fort courant sous illumination et de faibles courants de fuite. En effet, le photo-courant est obtenu par la différence du courant photo-induit traversant le dispositif sous illumination, ici  $I_L$ , avec les courants de fuite mesurés dans l'obscurité  $I_D$  (Ghione, 2009). En comparant ce photodétecteur à celui à base de BFO, on constate que leurs valeurs de courants obtenues sous illumination sont relativement proches. En effet, pour une polarisation de -5 V, sous illumination, on a obtenu un courant de 110 nA pour le photodétecteur FTO/PE contre 45 nA pour le photodétecteur FTO/BFO/PE (soit deux fois plus petit que dans le FTO/PE). En ce qui concerne les valeurs de courant dans l'obscurité, on constate une très grande différence entre ces deux dispositifs. En effet, pour une même polarisation de -5 V, on passe de près 20 nA pour FTO/PE à environ 1 nA pour FTO/BFO/PE soit un peu plus d'un ordre de grandeur de différence. On peut ainsi dire que le dispositif FTO/BFO/PE présente beaucoup moins de courants de fuite que le dispositif FTO/PE.

Ce contraste entre les valeurs de courant sous illumination et dans l'obscurité pour chacun de ces photodétecteurs est davantage mis en évidence par les courbes de la figure 4.9 b). Dans cette figure, les courbes de courant se présentent sous la forme de créneaux en réponse à l'excitation lumineuse (l'alternance de lumière entre la position On et Off). À partir de ces courbes, on peut extraire la valeur moyenne des ratios des courants  $I_{On}/I_{Off}$  (calculés sur plusieurs cycles) de chacun des dispositifs étudiés. Ce rapport entre les valeurs de courant sous illumination et courant de fuite à une tension donnée est une des figures de mérite

(caractéristiques de la performance) d'un dispositif photodéTECTeur. On répertorie dans le tableau 4.2 suivant la valeur moyenne de ces ratios calculés à 2 V.

Tableau 4.2 Tableau répertoriant la valeur moyenne des courants  $I_{on}$  et  $I_{off}$  relevés à 2 V et de la valeur moyenne des ratios des courants  $I_{on}/I_{off}$  des photodéTECTeurs FTO/PE et FTO/BFO/PE étudiés

Échantillon	FTO/PE	FTO/BFO/PE
<b>Valeur moyenne des courants à 2 V sous illumination (<math>I_{on}</math>)</b>	$43,7 \pm 7,2$ nA	$17,3 \pm 4,7$ nA
<b>Valeur moyenne des courants à 2 V dans le noir (<math>I_{off}</math>)</b>	$5,2 \pm 0,8$ nA	$0,5 \pm 0,2$ nA
<b>Valeur moyenne des ratios des courants <math>I_{on}/I_{off}</math></b>	$8 \pm 2$	$33 \pm 17$

Ces résultats montrent que le ratio des courants  $I_{on}/I_{off}$  du dispositif FTO/BFO/PE est quatre fois plus élevé que celui du dispositif FTO/PE (33 pour FTO/BFO/PE contre 8 pour FTO/PE). On peut remarquer que la valeur de l'écart type relatif du ratio des courants  $I_{on}/I_{off}$  du dispositif FTO/BFO/PE est élevé. Cela s'explique par le fait qu'on travaille avec des valeurs de courant extrêmement faibles (de l'ordre du nanoampère) aussi bien pour les courants sous illumination que ceux dans l'obscurité.

Ces résultats confirment nos précédentes constatations : l'ajout de la couche de BFO engendre une diminution des courants sous illumination et dans le noir mais la diminution des courants dans le noir est nettement plus conséquente que celle des courants sous illumination ( $I_{on}/I_{off}$  FTO/BFO/PE de l'hétérostructure à base de BFO est supérieure à  $I_{on}/I_{off}$  FTO/PE du dispositif de référence). Ainsi, même si le courant photo-généré reste plus élevé dans le dispositif FTO/PE, l'insertion de la couche de BFO dans le dispositif permet d'améliorer considérablement le ratio des courants et les figures de mérite du photodéTECTeur.

Les réponses spectrales du photodéTECTeur FTO/BFO/PE (en rouge), celui de référence FTO/PE (en noir) et un photodéTECTeur suivant l'empilement FTO/BFO (en bleu) obtenues pour une tension de polarisation de 10 V sont présentés en figure 4.10.

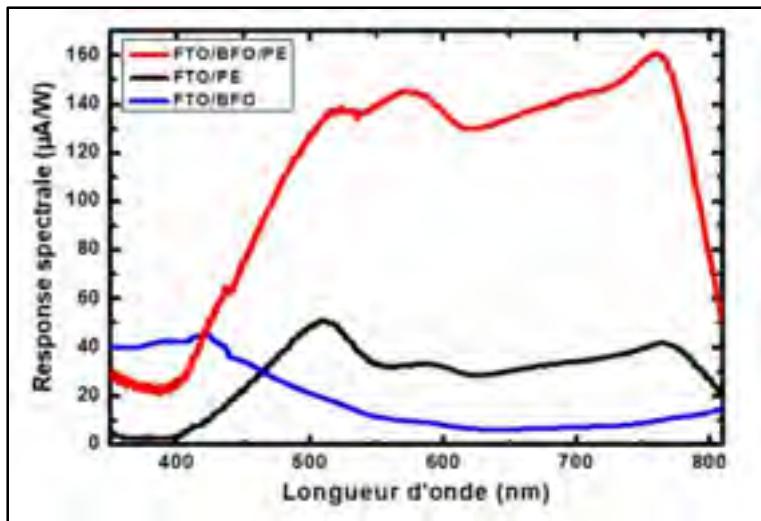


Figure 4.10 Représentation graphique des spectres de responsivité des dispositifs FTO/BFO/PE (en rouge), FTO/BFO et du dispositif de référence FTO/PE sous une polarisation de 10 V

Le spectre de responsivité du photodétecteur de référence FTO/PE montre que pour une puissance lumineuse donnée la génération de courant a principalement lieu entre 400 et 800 nm, c'est-à-dire sur toute la partie du spectre du visible. Une responsivité maximale de 51  $\mu\text{A}/\text{W}$  est obtenue autour de 509 nm. Dans le cas du spectre de responsivité du BFO, nous pouvons voir que la génération de courant a lieu aux plus faibles longueurs d'onde (inférieures à 450 nm). Un courant maximal photo-généré, par puissance optique, de 45  $\mu\text{A}/\text{W}$  est relevé à 421 nm.

Sur le spectre de responsivité du photodétecteur FTO/BFO/PE, on peut voir à la fois la contribution du BFO aux plus faibles longueurs d'onde mais aussi une amélioration considérable de la génération de courant dans toutes les longueurs d'onde du visible. En effet, une responsivité maximale est notée à 760 nm atteignant 161  $\mu\text{A}/\text{W}$ , soit plus de trois fois ( $3\times$ ) celui mesuré par le photodétecteur de référence.

Les spectres de responsivité des différents dispositifs, présentés en figure 4.10, sont en corrélation avec la tendance observée des résultats exposés en figure 4.9. En effet, à partir des résultats de la figure 4.9, on a observé que le photo-courant généré par le dispositif

FTO/BFO/PE semblait être plus élevé que celui généré par le dispositif FTO/PE ( $I_P = I_L - I_D$ ). Ici, la mesure de responsivité permet de confirmer cette observation puisqu'elle présente directement la valeur du photo-courant généré par le dispositif à une certaine longueur d'onde pour une puissance donnée. L'intégration des spectres de responsivité obtenus dans la plage de longueurs d'onde de la lumière blanche, en prenant en compte l'allure du spectre solaire et la puissance du simulateur solaire, permet de comparer les résultats de courant photo-généré  $I_P$  à ceux que l'on obtient par les courbes I-V lorsque la tension est à 10 V. Ainsi on constate que :

$$I_{P \text{ FTO/BFO/PE}} > I_{P \text{ FTO/PE}} \quad (4.1)$$

Le spectre de détectivité du photodétecteur FTO/BFO/PE (en rouge) et de celui du photodétecteur de référence FTO/PE (en noir) sont obtenus en utilisant l'équation 1.11 et sont représentés en figure 4.11. Les spectres s'étendent de 400 nm à 800 nm.

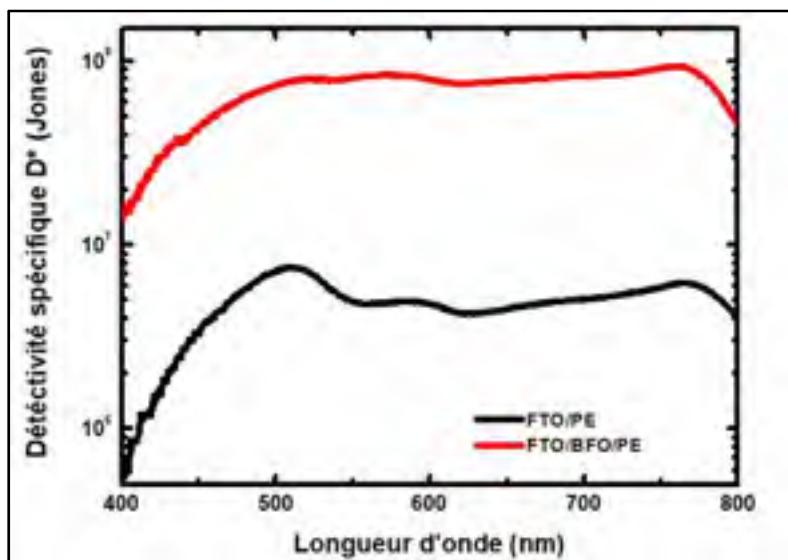


Figure 4.11 Représentation semilogarithmique des spectres de détectivité du photodétecteur FTO/BFO/PE (en rouge) et du dispositif de référence FTO/PE (en noir)

La détectivité est relativement stable entre 500 nm et 780 nm pour les deux photodéTECTeurs. Une détectivité maximale est mesurée à 509 nm valant  $7,64 \cdot 10^6$  Jones pour le photodéTECTeur de référence. Pour le photodéTECTeur FTO/BFO/PE, elle est mesurée à 760 nm et vaut  $9,39 \cdot 10^7$  Jones, soit un ordre de grandeur de plus que celle du photodéTECTeur de référence. La comparaison de ces spectres permet de mettre en évidence que la détectivité est nettement améliorée sur tout le spectre du visible par l'intégration de la couche de BFO dans le photodéTECTeur.

Pour mesurer les temps de réponse des deux photodéTECTeurs étudiés, on mesure la variation de la tension aux bornes des deux photodéTECTeurs en fonction du temps lorsque l'intensité de lumière incidente varie entre 0% à 100% et entre 100% et 0%. À partir de ces courbes tension-temps, on peut extraire les temps de réponse à l'excitation optique de chacun des dispositifs aussi bien en monté qu'en descente. Dans le figure 4.12, on montre les courbes qui ont permis de déterminer ces temps de réponses. En noir est représenté la réponse du dispositif FTO/PE et en rouge la réponse du dispositif FTO/BFO/PE.

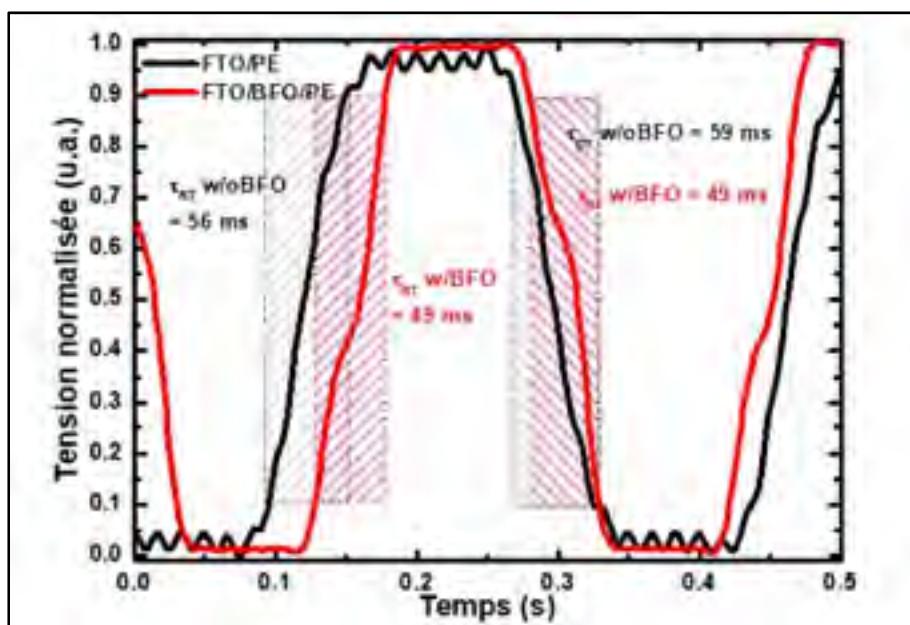


Figure 4.12 Représentation de la variation de la tension normalisée en fonction du temps lorsque les dispositifs FTO/BFO/PE (en rouge) et de référence FTO/PE (en noir) sont illuminés par intermittence

À partir des courbes représentées en figure 4.12, nous avons été en mesure de calculer les temps de réponse des dispositifs entre 10% et 90% de la tension maximale photo-induite, aussi bien en monté qu'en descente. On constate que les temps en monté et en descente sont réduits par l'insertion BFO dans le dispositif. En effet, du dispositif FTO/PE au dispositif FTO/BFO/PE, on passe de 56 ms à 49 ms en monté et de 59 ms à 49 ms en descente.

À la suite de ces résultats, une étude de reproductibilité a été réalisée, sur les mesures de courant en fonction du temps ( $I-t$ ) et de l'illumination, sur quatre photodéTECTeurs dit de référence (sans la couche de BFO) et quatre photodéTECTeurs FTO/BFO/PE. Pour ces mesures, une différence de potentiel de 2 V a été appliquée entre les bornes des photodéTECTeurs. Les résultats obtenus sont présentés dans la figure 4.13 suivante, où en rouge est représenté la valeur des courants dans l'obscurité et en noir les valeurs de courant sous illumination.

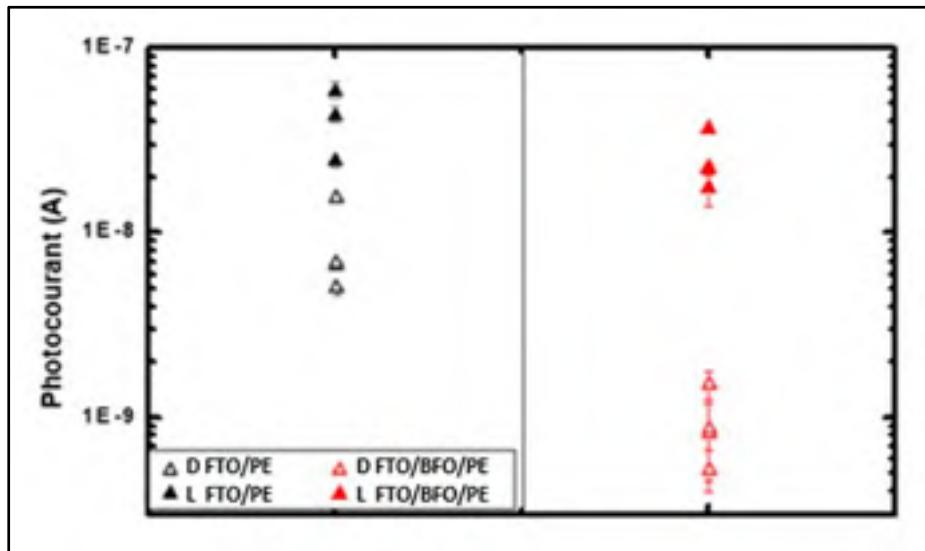


Figure 4.13 Représentation graphique de l'évolution du courant en fonction de l'illumination selon la présence ou non de la couche de ferrite de bismuth dans les différents photodéTECTeurs polarisés à 2 V

Ces résultats mettent en avant l'influence de l'intégration de la couche de BFO sur le photocourant généré par les photodéTECTeurs. Ils montrent aussi que les résultats précédemment obtenus sont reproductibles. Pour chacun de ces échantillons, on retrouve la même tendance que celle observé précédemment. Lors de l'insertion la couche de BFO dans le photodéTECTeur,

il y a une diminution des courants sous illumination et dans l'obscurité comparé au dispositif de référence sans couche BFO. La réduction du courant dans le noir est beaucoup plus forte que celle du courant sous illumination, permettant ainsi d'augmenter le ratio des courants  $I_{on}/I_{off}$  des photodétecteurs et d'améliorer leurs performances globales.

Ces résultats ont pu montrer que l'insertion de la couche mince de BFO dans le dispositif ne change pas la structure cristalline de la pérovskite mais améliore considérablement le ratio des courants, la responsivité, la détectivité et aussi les temps de réponse qui sont légèrement raccourcis.

## 4.2 Discussion

Au cours de cette étude, nous avons été en mesure de développer un photodétecteur à base de ferrite de bismuth présentant de meilleures performances que le même photodétecteur sans la couche de BFO. Les diffractogrammes réalisés sur l'échantillon FTO/BFO/PE ont montré que toutes les couches qui le composent ont cristallisé suivant les structures cristallines attendues (structure hexagonale de groupe d'espace R3c pour la ferrite de bismuth (Liu, Xu, & Zhao, 2010) et structure tétragonale pour la pérovskite pseudo organométallique (Asuo et al., 2018)). Les images MEB et AFM ont montré que la taille de grains et la topographie des films de pérovskite pseudo organométallique variaient en fonction de la couche sur laquelle ils cristallisaien. Et enfin, les mesures optoélectroniques ont mis en évidence que les performances du photodétecteur de pérovskite pseudo organométallique s'amélioraient lorsqu'on y intégrait la couche de ferrite de bismuth. Pour expliquer ce phénomène, nous allons discuter des résultats précédemment obtenus.

Les diffractogrammes ont montré que les rapports d'intensité entre les pics de diffraction de l'échantillon FTO/BFO/PE et des échantillons FTO/PE et FTO/BFO étaient similaires. Cela indique qu'aucune orientation préférentielle, lors de la croissance de la pérovskite pseudo organométallique, n'a été engendrée par l'insertion de la couche de BFO.

En comparant la taille moyenne des cristallites composant la couche de pérovskite pseudo organométallique cristallisée sur la couche de FTO avec celle des cristallites présentes dans la couche de PE cristallisée par-dessus la couche de BFO, nous avons pu constater une certaine tendance. En effet, à partir des diffractogrammes FTO/PE et FTO/BFO/PE, nous avons extrait la largeur à mi-hauteur B des trois pics de diffraction les plus intenses et les mieux définis correspondant à la couche de pérovskite pseudo organométallique. Les valeurs relevées de B et des tailles de cristallites calculées, à partir de l'équation de Debye Scherrer, sont répertoriées dans le tableau 4.3 ci-dessous.

Tableau 4.3 Tableau répertoriant les valeurs des largeurs à mi-hauteur B des pics de diffraction sélectionnés de la phase de pérovskite pseudo organométallique et des tailles moyenne de cristallites correspondantes, dans les échantillon FTO/PE et FTO/BFO/PE

Échantillon	Angle du pic concerné		Indice de Miller du plan	Valeur de la largeur à mi-hauteur B	Taille moyenne de cristallites t
	2θ (°)	θ (°)		B (°)	
<b>FTO/PE</b>	14,04 ± 0,02	7,02 ± 0,01	(110)	0,17 ± 0,04	46 ± 12
<b>FTO/BFO/PE</b>				0,20 ± 0,04	39 ± 8
<b>FTO/PE</b>	28,37 ± 0,02	14,18 ± 0,01	(220)	0,17 ± 0,04	46 ± 12
				0,18 ± 0,04	45 ± 11
<b>FTO/PE</b>	31,79 ± 0,02	15,89 ± 0,01	(310)	0,19 ± 0,04	43 ± 10
				0,25 ± 0,04	33 ± 5

À partir de ce tableau, on peut remarquer que la largeur à mi-hauteur B des pics correspondant à la phase de pérovskite est à chaque fois plus grande dans le film FTO/BFO/PE que dans le film de FTO/PE. Comme nous le montre l'équation de Debye Scherrer (équation 3.1), nous pouvons dire que cette largeur B est inversement proportionnelle à la taille moyenne des cristallites dans le film analysé. Cette dernière, calculée et présentée dans le tableau 4.3, est plus petite dans le film de l'échantillon FTO/BFO/PE que celle dans l'échantillon FTO/PE, avec pour valeur moyenne 39 nm pour FTO/BFO/PE contre 45 nm pour FTO/PE.

Ces résultats nous permettent de dire que l'insertion de la couche de BFO dans le dispositif entraîne une diminution de la taille moyenne de cristallites composant le film de pérovskite pseudo organométallique PE. Cette diminution peut s'expliquer par le changement de la couche sur laquelle le film de PE a cristallisé. En effet, les couches de BFO et de FTO ne présentent pas les mêmes caractéristiques morphologiques. Le film de BFO est composé de petits grains d'environ 33 nm (valeur obtenue à partir du diffractogramme en figure 3.1 et confirmé par les mesures AFM tableau 4.1) et les mesures AFM ont montré que la rugosité moyenne du film était d'environ 12 nm (cf. tableaux 3.1 et 4.1). En ce qui concerne le film de FTO, il est composé de plus gros grains, environ 49 nm (valeur obtenue à partir du diffractogramme de FTO) et sa rugosité moyenne est de 13 nm (cf. tableau 4.1).

En considérant toutes les conditions de synthèse identiques (de la concentration de la solution de PE, aux lois thermodynamiques qui gouvernent la cristallisation du matériau PE en passant par la pression environnante et la température de la sous-couche), la formation d'une couche mince reste influencée par les contraintes interfaciales (interaction entre les adatomes et la sous-couche, les défauts de surface...), la mobilité des atomes sur la sous-couche, la rugosité, taille de gains et la pureté de cette dernière (Irisawa, 2003; Valente-Feliciano, 2015). La couche ainsi formée présentera des caractéristiques, en terme de cristallinité, pureté, taille et orientation de grains et rugosité, différentes selon le substrat utilisé. De manière générale, il a été remarqué que les couches minces ont tendance à copier les caractéristiques morphologiques des substrats sur lesquels elles croissent (Valente-Feliciano, 2015).

Dans notre cas, on peut dire que la taille moyenne des grains, la rugosité du film de BFO ainsi que les ions le composant ont permis la formation de nucléi (points de nucléation ou arrangements locaux des atomes) densément répartis dans la couche de PE qui sont à l'origine de la petite taille de grains du film de PE dans l'échantillon FTO/BFO/PE comparés à ceux présents dans le film de PE de l'échantillon FTO/PE. Le film de BFO, en moyenne moins rugueux que le film de FTO, a aussi permis de réduire la rugosité moyenne RMS du film de PE dans l'échantillon FTO/BFO/PE, comparé au film de PE dans l'échantillon FTO/PE. On résume tous ces résultats dans le tableau 4.4 ci-après.

Tableau 4.4 Tableau résumant les caractéristiques du film de pérovskite pseudo organométallique PE et de la sous-couche sur laquelle PE cristallise dans les échantillons FTO/PE et FTO/BFO/PE

Échantillon	Caractéristiques de la sous-couche			Caractéristiques du film de pérovskite pseudo organométallique	
	Matériaux	Taille moyenne de cristallites t	Rugosité moyenne RMS	Taille moyenne de cristallites t	Rugosité moyenne RMS
FTO/PE	FTO	49 nm	13 nm	45 nm	74 nm
FTO/BFO/PE	BFO	33 nm	12 nm	39 nm	70 nm

Dans ce tableau, sont pris en compte les valeurs de tailles de cristallites obtenues par l'analyse des différents diffractogrammes. La valeur de la taille moyenne de cristallites dans la couche BFO est proche de la valeur de taille de particules de la couche de ferrite de bismuth obtenue par l'analyse AFM (estimée à environ 35 nm).

À partir des images MEB des surfaces des échantillons de FTO/PE et FTO/BFO/PE, nous avons été en mesure d'évaluer la proportion approximative de surface désignée comme pinholes à l'aide du logiciel de traitement d'image « *Image J* ». Les pinholes sont mis en évidence en rouge sur les images de la surface du film de PE dans les échantillons FTO/PE (voir figure 4.14 a)) et FTO/BFO/PE (voir figure 4.14 b)).

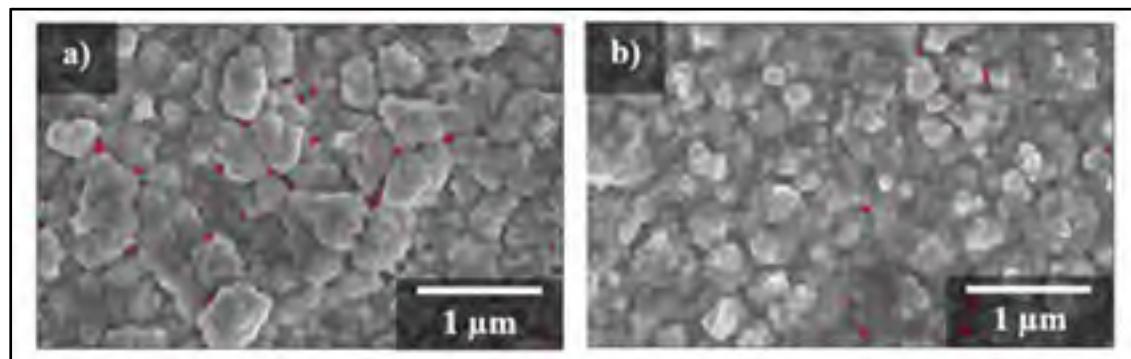


Figure 4.14 Images MEB mettant en évidence les pinholes en rouge des échantillons a) FTO/PE et b) FTO/BFO/PE, à un grossissement de 30 000 $\times$

Les analyses ont montré que, pour le film de pérovskite pseudo organométallique cristallisée sur le substrat de FTO (FTO/PE, voir figure 4.14 a)), la portion de surface occupée par les pinholes était de près de 0,5% de la surface totale analysée de  $11 \mu\text{m}^2$ . Pour une surface de même aire, les analyses ont montré que les pinholes occupaient près de 0,3% de la surface de PE de l'échantillon FTO/BFO/PE (voir figure 4.14 b)). Pour information, le plus petit pinhole détecté sur les images SEM obtenues à ce grossissement ( $30\,000\times$ ) est de  $260 \text{ nm}^2$ . Ces résultats montrent que l'échantillon FTO/BFO/PE présente près de deux fois moins de pinholes que l'échantillon FTO/PE. On peut alors dire que l'insertion de la couche de BFO permet de réduire considérablement la proportion de pinholes dans le dispositif.

Les analyses par PFM ont permis de mettre en évidence l'existence de la propriété ferroélectrique dans le matériau de ferrite de bismuth. Les hystérésis caractéristiques de la ferroélectricité dans l'épaisseur du matériau se présentent avec une légère dissymétrie. En effet, on constate un léger décalage de l'hystérésis vers les hautes tensions de polarisation (vers les valeurs positives de champ électrique) : la valeur absolue du champ coercitif positif ( $|E_{c+}| = 1416,7 \text{ kV/cm}$ ) est presque deux fois plus grande que celle du champ coercitif négatif ( $|E_{c-}| = 766,7 \text{ kV/cm}$ ).

Ce décalage dans l'axe des ordonnées est caractéristique du phénomène dit « *imprint* » dans le matériau. Le phénomène *imprint* peut s'expliquer par la présence d'un état de polarisation préférentiel qui est favorisé dans un matériau ferroélectrique (Menou, 2004). Il y a donc une difficulté de commuter la polarisation spontanée, dans l'épaisseur du matériau sondé, principalement due à un effet d'écrantage du champ électrique appliqué. Cet effet est induit par la présence de domaines dits « gelés », dans l'épaisseur du matériau, qui, possédant une polarisation propre, sont à l'origine des états de polarisation privilégiés (Menou, 2004). En général, on explique leurs existences par la présence de contraintes interfaciales, entre le matériau et l'électrode, ou de défauts chargés (défaut d'alignement de dipôles ou existence de lacunes ou d'accepteur d'impureté) (Gautreau, 2008; Hajlaoui, 2017; Y. Zhou, Chan, Lam, & Shin, 2005).

D'après les travaux réalisés sur les couches minces de ferrite de bismuth, ce phénomène imprint est très souvent associé à la présence de défauts chargés et plus exactement de lacunes d'oxygène dans le matériau pouvant être à l'origine de mécanismes de conduction (Gautreau, 2008; You, Chua, Yao, Chen, & Wang, 2009; Zhou et al., 2005). Ces lacunes d'oxygène résultent de la coexistence, au sein du matériau, d'ion ferrique de différentes valences :  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$  (Wang et al., 2019; Zhu & Ye, 2004). En plus, de la polarisation et de la conduction, ces défauts chargés peuvent aussi influencer le vieillissement, et la résistance à la fatigue du matériau ferroélectrique (Menou, 2004).

Les champs coercitifs moyens  $\text{Ec}$ , mesuré à partir des hystérésis P-E obtenues en figure 4.6, sont du même ordre de grandeur que ceux reportés dans la littérature (Chen et al., 2008; Nakamura, Nakashima, & Okuyama, 2011; Zhang et al., 2016). Cette valeur relativement élevée de  $\text{Ec}$  indiquerait une difficulté à commuter la polarisation spontanée présente dans l'épaisseur du matériau, liée à la difficulté à déplacer les parois des domaines ferroélectriques sondés (Haussonne, 2002). Aussi, le tracé rectiligne de l'hystérésis obtenue en  $\vec{z}$  (presque carrée) est caractéristique d'un matériau présentant de faibles fuites de courant (Haussonne, 2002; Nakamura et al., 2011). Des mesures complémentaires sont nécessaires pour réaliser une étude complète du comportement ferroélectrique de la ferrite de bismuth synthétisée.

À partir des spectres d'absorption des matériaux étudiés, nous avons été en mesure d'en extraire l'énergie de bande interdite de la pérovskite pseudo organométallique et de la ferrite de bismuth synthétisées. Ces valeurs d'énergie sont proches de celles reportées dans la littérature (Asuo et al., 2018; Chakrabartty et al., 2016; Zhao et al., 2015). Ces données nous permettent alors de confirmer le tracé d'alignement théorique de bandes d'énergie, représenté en figure 2.6, et de nous appuyer sur celui-ci pour évaluer et comprendre les phénomènes mis en jeu dans la génération du courant par l'introduction de la couche de BFO dans le photodétecteur à base de pérovskite pseudo organométallique.

Les mesures optoélectroniques réalisées ont permis de valider les hypothèses mentionnées dans la partie méthodologie. En effet, les résultats optoélectroniques ont montrés que l'insertion

d'une couche de ferrite de bismuth dans le photodétecteur à base de pérovskite pseudo organométallique a permis d'améliorer considérablement le ratio des courants Ion/Ioff, la responsivité, la détectivité sur tout le spectre du visible ainsi que les vitesses de réponse du dispositif. On peut ainsi confirmer la double fonction de la ferrite de bismuth dans notre dispositif FTO/BFO/PE qui, d'une part, facilite le transport des porteurs de charges négatives et d'autre part, qui contribue à bloquer les porteurs de charge positive.

Les explications à ces différentes améliorations sont apportées ci-dessous.

### **1. Diminution du courant dans le noir et augmentation de la détectivité et du ratio $I_{on}/I_{off}$**

Dans un photodétecteur, les courants dans le noir (aussi appelés *courants de fuite*) résultent de l'accumulation de défauts provenant de la surface/interface des matériaux composant le dispositif, ainsi que de défauts présents dans leur volume (Lee et al., 2019; Rodriguez et al., 2007). Ces courants sont généralement décrits par des courants de génération et de recombinaison (thermiques ou dus à des défauts de structure par exemple), des courants de fuite aux surfaces et interfaces, des courants dus aux phénomènes de recombinaison de type Shockley-Read-Hall (assistés par des pièges), des courants de diffusion (induits par les porteurs minoritaires présents dans le dispositif) (Lee et al., 2019; Rodriguez et al., 2007).

Dans notre étude, on a constaté une diminution considérable des courants dans le noir (courant près de 20 fois plus petit à -5 V), lors des mesures I-V dans l'obscurité, dans le photodétecteur FTO/BFO/PE comparé au photodétecteur de référence.

Dans un premier temps, on peut expliquer ce comportement par l'introduction de la couche de BFO qui, jouant le rôle de couche bloquante de trous HBL, a permis de réduire les courants induits par les trous dans le dispositif. En effet, dans le photodétecteur FTO/BFO/PE, par l'ajout de la couche de BFO, on a élevé la barrière d'énergie que les trous doivent franchir pour traverser le dispositif. On a ainsi limité le transport de ce type de porteur de charge, qui sont les porteurs minoritaires dans le dispositif (les couches de BFO et de PE sont des semi-conducteurs de type n<sup>+</sup> et n). Il y a donc une réduction des courants de diffusions.

Aussi, on sait qu'un film de bonne qualité d'un point de vue morphologique et structural permet de réduire les courants de fuite (Tian, Zhou, & Li, 2017). Ici, les résultats des analyses structurale, morphologique et topographique ont montré que l'insertion de la couche de BFO dans le dispositif a permis de réduire la taille de grains composant la couche de pérovskite ainsi que la rugosité du film.

La diminution de la taille de grains laisse envisager une augmentation du nombre de défauts de type joint de grains (qu'on qualifie généralement de zones de recombinaison), dans la couche PE, qui pourraient être à l'origine de perte de porteurs de charge (Asuo et al., 2018; Sze, 2002). Cela pourrait engendrer une augmentation des courants de fuite. Aussi, le fait d'ajouter d'une couche mince, celle de BFO, entre la couche active et l'électrode, rallonge la distance que les porteurs de charge doivent parcourir pour être extraits (temps de transit plus élevé), favorisant ainsi les phénomènes de pertes de porteurs de charges.

La combinaison de ces deux phénomènes entraîne certainement une perte de porteurs de charge et donc une augmentation des courants de fuite mais elle semble être compensée par la diminution drastique de la proportion de pinholes dans le film (près de 50% en moins dans FTO/BFO/PE par rapport à FTO/PE) réduisant considérablement les courants de fuite (Tian et al., 2017). Aussi la réduction de la rugosité de la sous-couche, sur laquelle le film de PE a cristallisé, a peut-être amélioré le contact électrique au niveau des interfaces des couches, favorisant la réduction des courants de fuite.

Aussi on peut émettre l'hypothèse que la couche de BFO pourrait participer à l'immobilisation de défauts chargés présents dans la couche de PE. De par sa stabilité thermique et électrique, on peut dire que la couche de ferrite de bismuth ajoutée dans le photodétecteur joue ainsi le rôle de couche de passivation diélectrique. En effet, elle permettrait de réduire la densité de défauts, sans nuire au bon fonctionnement du dispositif et voire même en améliorant les performances du dispositif.

Comme la détectivité est inversement proportionnelle aux courants de fuite du dispositif (cf. équation 1.11), on peut dire que la diminution de ces courants de fuite engendre une augmentation de la détectivité. Le signal devient plus facilement détectable, menant à la possibilité de travailler avec de faibles tensions de polarisation. Et de la même manière, on constate l'augmentation du ratio des courants  $I_{On}/I_{Off}$  du photodétecteur FTO/BFO/PE.

## 2. Amélioration du photo-courant généré

Les mesures de réponse spectrale ont montré que, pour une même puissance lumineuse, le courant photo-généré était plus élevé, sur tout le spectre du visible, lorsqu'on travaillait avec le dispositif FTO/BFO/PE que lorsqu'il s'agit du dispositif FTO/PE. Cela signifie qu'il y a plus de porteurs de charge extraits du dispositif FTO/BFO/PE que du dispositif FTO/PE, lorsqu'ils sont étudiés dans les mêmes conditions expérimentales. En règle générale, l'augmentation du courant photo-généré est en partie due à la réduction des courants de fuite mais aussi à un meilleur transport et une meilleure extraction des porteurs de charge.

Les résultats des analyses structurale, morphologique et topographique laissent supposer que les dispositifs à base de BFO généreront un plus faible photo-courant que les dispositifs de référence FTO/PE. En effet, en plus de la diminution de la taille de grains de PE et l'augmentation du temps de transit des porteurs de charge, précédemment commenté, on s'attend à ce que la diminution de la rugosité du film de PE entraîne une plus faible absorption des photons incidents. Or ces phénomènes n'ont pas induit pour autant une diminution du photo-courant généré par le dispositif. En effet, les mesures optoélectroniques montrent que ce comportement est, incontestablement, compensé par d'autres phénomènes qui ont même conduit à une remarquable amélioration du courant photo-généré par rapport à celui du photodétecteur de référence. Nous les décrivons ci-dessous.

En plus de la réduction de proportion de pinholes dans le film et l'amélioration du contact électrique entre les différentes couches du dispositif, les caractéristiques intrinsèques de la couche de BFO ont aussi permis une augmentation non négligeable du photo-courant généré par le dispositif. Ces caractéristiques sont décrites ci-dessous.

### **L'effet photovoltaïque de la ferrite de bismuth :**

Du fait, de sa capacité à absorber les photons de faibles longueurs d'onde, prouvée par les mesures UV-Vis (voir figure 4.7), nous pouvons dire que la ferrite de bismuth synthétisé a pu générer des paires électron-trou dans le matériau.

Même si on sait que l'absorption des photons ultraviolets s'effectue en surface de l'échantillon, c'est à dire dans la première centaine de nanomètres de profondeur, on peut voir la contribution de l'effet photovoltaïque de BFO dans les mesures de responsivité pour des longueurs d'onde inférieures à 470 nm.

### **L'effet ferroélectrique de la ferrite de bismuth :**

La ferrite de bismuth synthétisée, étant un matériau ferroélectrique non centrosymétrique, peut augmenter le potentiel de séparation des porteurs de charge dans le dispositif et, dans le cas où le matériau est polarisé, participer efficacement au transport des porteurs de charge vers les électrodes. Pour notre étude, plusieurs tentatives de polarisation (« *polling* » en anglais) de la couche ferrite de bismuth ont été réalisées sans aboutir à des résultats concluants. Les mesures de PFM ont montré que la ferroélectricité, au sein du matériau BFO, se présente sous la forme de dipôles électriques aléatoirement orientés dans toute la couche de BFO mais dont l'orientation pouvait être modifiée par la différence de potentiel appliquée aux bornes de la couche. Ici la présence de champs électriques internes localisés au niveau de chacun de ces dipôles (domaines ferroélectriques), peut avoir permis une séparation efficace des porteurs de charges photo-générés dans la couche de PE. En séparant ainsi les porteurs de charge, on évite leur recombinaison. À la suite de la séparation des porteurs de charges, ces derniers peuvent s'être dirigés vers les électrodes grâce à la différence de potentiel appliquée aux bornes des électrodes pour leur extraction. Ainsi, les phénomènes de perte de charges par recombinaison peuvent avoir été en partie réduits par l'insertion de la couche de BFO.

### **La conductivité de la ferrite de bismuth :**

Les analyses PFM ont souligné la présence de défauts chargés au sein du matériau BFO mis en avant par le phénomène imprint observé sur les mesures de ferroélectricité. Au-delà de

phénomène de transport et d'extraction, on peut dire que l'insertion de la couche de BFO peut avoir amélioré le courant généré sous illumination grâce à l'intégration, dans le système, de nouveaux défauts chargés, comme des lacunes d'oxygène de (*OV* ou « *oxygen vacancies* » en anglais), participant au phénomène de conduction.

### 3. Diminution des temps de réponse du photodétecteur

Dans cette étude, on a constaté une diminution des temps de réponses, de près de 20%, du photodétecteur après intégration de la couche de BFO. Cela peut s'expliquer par le rôle que joue la couche de BFO en tant que couche de transport d'électron (réduisant la barrière énergétique que les électrons doivent franchir pour être extraits), la diminution des pinholes, l'augmentation des contacts électriques au niveau des interfaces, mais aussi par la diminution des défauts de surface/interface (Li et al., 2019; Wang et al., 2015; Zhang et al., 2013).

L'étude de reproductibilité montre que ces résultats sont reproductibles. Les performances atteintes, par les photodétecteurs dans lesquelles ont été intégrés la couche de BFO, ne sont pas identiques mais reproduisent une même tendance : une amélioration par rapport aux performances des photodétecteurs de référence. La légère variation des courants obtenus dans les mêmes conditions, aussi bien dans le cas des photodétecteurs de référence que ceux avec la couche de BFO, observée en figure 4.13, peut provenir de l'étape de préparation de l'échantillon et plus particulièrement de l'étape de création du canal entre les deux électrodes de FTO. Ce canal réalisé manuellement à l'aide d'une pointe diamantée n'a pas exactement les mêmes dimensions sur chaque échantillon. Il pourrait donc influencer le transport et la collecte de porteur de charges dans le dispositif. Pour pouvoir compléter cette étude, il serait intéressant d'utiliser un système de gravure automatisé (par photolithographie par exemple) et refaire ces mesures.

Les résultats, mis en avant dans cette étude, sont comparés à ceux publiés dans des revues scientifiques concernant des photodétecteurs, de configuration planaire, à base de ferrite de bismuth ou de pérovskite organométallique  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ . On répertorie les performances de ces dispositifs dans le tableau 4.5 ci-après.

Tableau 4.5 Tableau résumant les performances de photodéTECTeurs de configuration planaire à base de ferrite de bismuth ou de péroVskite organométallique

Structure du photodéTECTeur (Référence)	Responsivité (A.W <sup>-1</sup> ) Tension app.   $\lambda$	DéTECTivité (Jones)	Temps de réponse $\tau_{RT}$ / $\tau_{DT}$
<b>FTO/BFO/CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>Pb(SCN)<sub>x</sub>I<sub>3-x</sub></b> <i>Dans notre étude</i>	1,6.10 <sup>-4</sup> 10 V   White	9,4.10 <sup>7</sup> 10 V   White	46 / 49 ms
<b>FTO/CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>Pb(SCN)<sub>x</sub>I<sub>3-x</sub></b> <i>Dans notre étude</i>	5,1.10 <sup>-5</sup> 10 V   White	7,6.10 <sup>6</sup> 10 V   White	56 / 59 ms
<b>FTO/BFO</b> <i>Dans notre étude</i>	4,5.10 <sup>-5</sup> 10 V   White	--	--
<b>BFO</b> (Xing et al., 2015)	1,5 10 <sup>-4</sup> 0 V   365 nm	--	12 / 24 ns
<b>PET/ZNO/BFO/PEDOT:PSS</b> (Mondal et al., 2018)	3,7 10 <sup>-2</sup> -- V   450-650 nm	--	9 / 6 s
<b>FTO/CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>Pb(SCN)<sub>x</sub>I<sub>3-x</sub> (NWs)</b> (Asuo et al., 2018)	2,3 10 <sup>-1</sup> 2 V   490 nm	7,0.10 <sup>11</sup> 1 V   490 nm	53 / 50 $\mu$ s
<b>CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>Pb(SCN)<sub>x</sub>I<sub>3-x</sub> (NWs)</b> (Asuo et al., 2019)	6,2 10 <sup>-1</sup> 2 V   760 nm	7,3.10 <sup>12</sup> 1 V   340 nm	227 / 215 $\mu$ s
<b>CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>Pb(SCN)<sub>x</sub>I<sub>3-x</sub></b> (Chu, Chen, Zhou, Zhou, & Huang, 2019)	12,3 10 V   550 nm	1,3.10 <sup>13</sup> 10 V   550 nm	8 / 11 ms
<b>TiO<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub></b> (Xia, Li, Sun, & Peng, 2014)	4,9 10 <sup>-7</sup> 3 V   --	--	20 ms
<b>PbS-SCN/CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub></b> (Zhang, Xu, Chen, Gao, & Wang, 2019)	255,0 10 V   365 nm	4,9.10 <sup>13</sup> 10 V   365 nm	42 ms
<b>ITO/Gd doped ZnO (NRs)/CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub></b> (Cao et al., 2017)	0,7 1 V   <400 nm	1,0.10 <sup>13</sup> 1 V   <400 nm	200 ms
<b>SnO<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub></b> (Wu et al., 2018)	1,7 1 V   705 nm	1,0.10 <sup>12</sup> --   --	10 ms

À partir des données répertoriées dans le tableau 4.5 précédent, on peut se rendre compte qu'il est difficile de comparer nos résultats à ceux de la littérature. La méthode de synthèse des couches, les conditions expérimentales d'analyse (comme par exemple la surface active, la tension de polarisation), le type de substrat utilisé, l'architecture du dispositif, la distance entre les électrodes et le matériau composant l'électrode des dispositifs référencés ne sont pas toujours les mêmes que ceux utilisés dans notre analyse. Ces paramètres peuvent pourtant

influencer considérablement les performances du dispositif final. Dans la majorité des cas, les performances de nos dispositifs sont plus faibles que celles mises en avant dans la littérature. Le dispositif FTO/BFO/PE n'est que très rarement plus rapide ou plus efficace que les dispositifs référencés (Xia et al., 2014; Wu et al., 2018; Cao et al., 2017). On peut expliquer cela par le fait que les couches ne sont pas encore optimisées pour la réalisation d'un dispositif photodétecteur hautement efficaces. Elles présentent par exemple de petits grains et des pinholes. Aussi il serait intéressant d'optimiser leur épaisseur, la concentration des précurseurs. De plus, l'architecture du dispositif pourrait être améliorée. Par exemple, l'association d'une couche de BFO polycristalline composée de petits grains avec une couche compacte de BFO, à l'instar de ce que l'on peut trouver dans les dispositifs à base de TiO<sub>2</sub> (TiO<sub>2</sub> mesoporeux/TiO<sub>2</sub> compact), pourrait améliorer nettement nos résultats.

Si on souhaite comparer ces premiers résultats avec les performances de dispositifs à base de silicium actuellement sur le marché, il apparaît clairement que les performances de nos dispositifs sont bien inférieures à celles des dispositifs à base de silicium. En effet, de manière générale, pour de faibles tensions de polarisation, il est possible d'atteindre de très hautes responsivités (de l'ordre de quelques dixième d'Ampère par Watt pour des dispositifs standards de silicium) et des temps de réponse courts (OSI Optoelectronics, 2013; Thorlabs, 2017). Par exemple, le dispositif *FD11A* de Thorlabs présente les caractéristiques suivantes : une responsivité de 0,60 A/W, une détectivité de  $1,5 \cdot 10^{15}$  Jones, des temps de réponse de 400 ns, des courant de fuite de 2 pA et une gamme de longueur d'onde allant du visible à l'infrarouge pour une surface active de 1,2 mm<sup>2</sup>. Il est possible d'atteindre de telles performances avec des photodétecteurs à base de silicium car la technologie pour le développement de ces photodétecteurs est bien connue et maîtrisée et les paramètres de synthèse, l'architecture, et les composants se sont vu optimiser au fil du temps.

Ici, la comparaison la plus pertinente est celle de FTO/BFO/PE avec notre dispositif de référence FTO/PE. Les résultats ont montré une amélioration considérable de la responsivité, la détectivité spectrale, des temps de réponse du dispositif de référence par simple ajout d'une couche fine de BFO. Ces résultats sont extrêmement prometteurs.

En comparant les performances du dispositif à base de ferrite de bismuth seule élaborée dans nos conditions expérimentales avec celles des dispositifs à base de BFO de la littérature, on constate que les dispositifs répertoriés présentent, dans la plupart des cas, de meilleures performances. Il est important de souligner que, contrairement à notre dispositif, ces hautes performances sont atteintes en polarisant la couche de BFO.

Dans cette étude, nous avons mis en avant que l'insertion d'une couche de ferrite de bismuth dans le photodétecteur à base de pérovskite pseudo organométallique pouvait améliorer considérablement le ratio des courants Ion/Ioff, la responsivité, la détectivité sur tout le spectre du visible ainsi que les vitesses de réponse du dispositif. Les résultats obtenus nous ont, plus particulièrement, permis de mettre en évidence l'impact de l'insertion de la couche de ferrite de bismuth sur les courants de fuite du photodétecteur à base de pérovskite pseudo organométallique. À ce stade, nous n'avons pas été en mesure d'étudier également l'effet de la ferroélectricité de la ferrite de bismuth sur les performances du photodétecteur. Des études complémentaires sont nécessaires pour comprendre comment la ferrite de bismuth et, plus particulièrement son effet FEPV, peut impacter les performances d'un photodétecteur.

La ferrite de bismuth, de par sa morphologie et ses propriétés électroniques, joue le rôle de couche bloquante de porteurs de charge positive (HBL) et de couche de passivation réduisant, de ce fait, de façon considérable les courants de fuite du dispositif.

La couche de ferrite de bismuth a ainsi permis d'améliorer le transport et l'extraction des porteurs de charge engendrant une remarquable amélioration du photo-courant généré par le dispositif. Ses propriétés ont aussi influencé les temps de réponse du photodétecteur en les réduisant de près 20%. L'introduction de lacunes d'oxygène par la ferrite de bismuth semble aussi participer au phénomène de conduction dans le système.

#### 4.3 Voie d'optimisation des photodétecteurs explorée par le dopage au chrome

Le dopage est une des voies d'optimisation que nous avons entreprises d'explorer afin d'améliorer les performances des photodétecteurs tout en maintenant bas leurs coûts de fabrication. À partir de ces manipulations, nous serons aussi en mesure d'étudier comment les propriétés ferroélectriques et photovoltaïques de la ferrite de bismuth dopée affectent les performances des dispositifs.

À ce jour, de nombreux travaux ont été réalisés sur le dopage de la ferrite de bismuth, principalement dans le but d'en augmenter la résistivité ou d'optimiser ses propriétés ferrimagnétiques et/ou ferroélectriques (Jarrier, 2012). En fonction des caractéristiques du substituant tels que son rayon atomique ou son degré d'ionisation, de sérieuses modifications peuvent être apportées aux propriétés du matériau dopé. Dans la littérature, il est rapporté que le dopage de la ferrite de bismuth concerne, à la fois, la substitution chimique du site A et celle du site M de la pérovskite  $AMO_3$  et, parfois même, les deux en même temps, on parle alors de co-dopage (Lin et al., 2017; Sati, Kumar, & Chhoker, 2015).

Parmi les différents substituants reportés dans la littérature pour le dopage de la ferrite de bismuth, on s'intéresse, ici, au chrome. Cet élément présente des caractéristiques similaires à celles du fer. Également métal de transition 3d, l'ion de chrome  $Cr^{3+}$  est très proche de l'ion substitué de fer  $Fe^{3+}$  en terme de numéro atomique ( $Z_{Cr} = 24$  protons et  $Z_{Fe} = 26$  protons) et de rayon ionique ( $r_{Cr} = 0,615 \text{ \AA}$  et  $r_{Fe} = 0,645 \text{ \AA}$ ) (Mao et al., 2016; Sinha et al., 2019). Des études ont montré que substituer partiellement l'ion de fer par l'ion isovalent de chrome permettait d'améliorer les propriétés électriques de la ferrite de bismuth (Du, Cheng, Dou, Shahbazi, & Wang, 2010; Guo et al., 2017; Lee et al., 2007; Murari et al., 2009; Sinha et al., 2019). En effet, en plus de réduire les courants de fuite du matériau dopé, le dopage au chrome permet d'augmenter considérablement la polarisation électrique spontanée du matériau (jusqu'à trois fois), améliorant ainsi la propriété ferroélectrique du matériau dopé (Sinha et al., 2019). Le chrome semble être un candidat prometteur pour nos expérimentations.

Dans le but d'étudier les propriétés ferroélectriques et photovoltaïques de la ferrite de bismuth dopée au chrome, nous allons, de la même façon que dans la précédente partie, étudier l'effet du dopage de la couche de BFO sur les performances du photodétecteur dans laquelle elle sera intégrée.

Pour le dopage des couches de BFO, nous avons procédé à la substitution partielle, par voie chimique, de l'ion fer  $Fe^{3+}$  par du chrome  $Cr^{3+}$ . La méthode de synthèse employée pour le dopage de la ferrite de bismuth par le chrome est décrite ci-dessous (la représentation schématique de la préparation de la solution de BFO dopé est mise en avant en annexe VIII).

On dissout dans un premier récipient 291,04 mg de nitrate de bismuth pentahydraté dans 2 mL d'acide acétique. Dans un autre récipient contenant aussi 2 mL d'acide acétique, on dissout  $60 \cdot 10^{-5} \cdot (1-x)$  mol d'acetylacetonate de fer avec  $60 \cdot 10^{-5} \cdot (x)$  mol de nitrate de chrome nonahydraté (Sigma-Aldrich, SKU 379972-50G), où  $x$  vaut [0 0,1 0,3 0,5 1]. La concentration des deux solutions est de 0,3 mol.L<sup>-1</sup>. Les deux solutions sont agitées séparément à l'aide d'agitateurs aimantés pendant 2h pour permettre une bonne dissolution des précurseurs et ainsi obtenir des solutions homogènes.

Par la suite, ces deux solutions sont mélangées et sont à nouveau agitées pendant 1h. Pour le développement des couches minces de BFO dopé, on procède de la même manière que pour le développement de la couche de BFO pure sur FTO (voir section 2.2.3 et Figure 2.2).

Pour évaluer les effets de la proportion atomique de fer à substituer pour nos expérimentations, nous avons souhaité, dans un premier temps, étudier l'effet du dopage au chrome sur la structure cristalline du BFO dopé. Pour se faire, nous avons effectué des analyses au diffractomètre à rayons X sur différents films de BFO dopé. Ces films, déposés sur un substrat de FTO, diffèrent par la proportion théorique du substituant de chrome dans le film. Pour cela, cinq échantillons sont analysés :  $BiFeO_3$ ,  $BiFe_{0,9}Cr_{0,1}O_3$  (BFO dopé avec 10 mol% de Cr),  $BiFe_{0,7}Cr_{0,3}O_3$  (BFO dopé avec 30 mol% de Cr),  $BiFe_{0,5}Cr_{0,5}O_3$  (BFO dopé avec 50 mol% de Cr),  $BiCrO_3$ . Les diffractogrammes de ces échantillons sont représentés en figure 4.15.

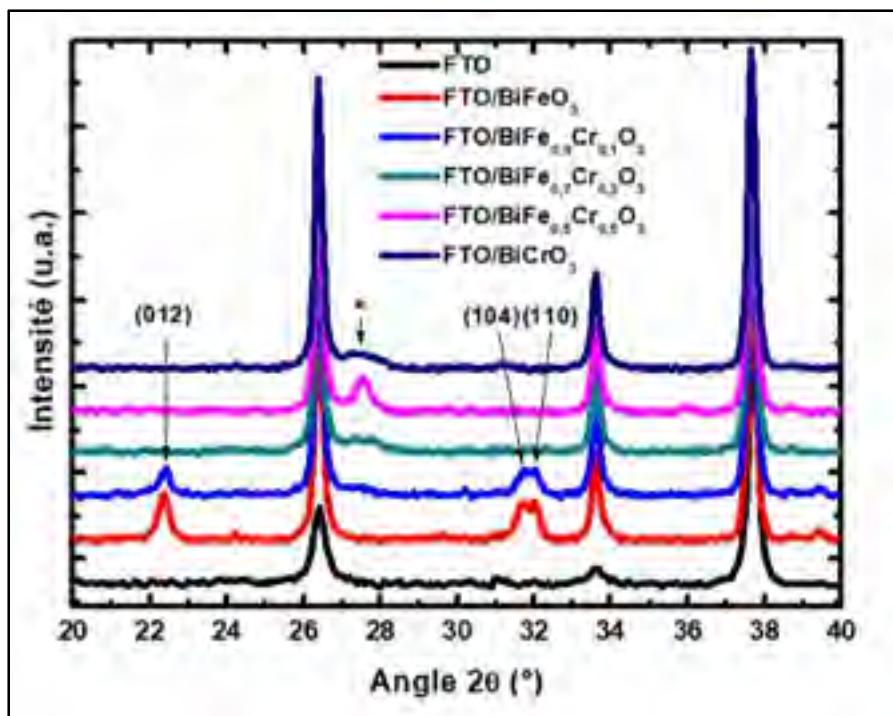


Figure 4.15 Représentation des diffractogrammes obtenus suite à l'analyse des échantillons de BFO dopés au chrome à différentes proportions théoriques (0 mol%, 10 mol%, 30 mol%, 50 mol% et 100 mol%)

Sur chacun des diffractogrammes obtenus en figure 4.15, on retrouve les pics représentatifs de la structure cristalline de la couche de FTO, constituant le substrat. Tracé en rouge sur la figure 4.15, le diffractogramme du film de BFO présente les pics caractéristiques de la phase hexagonale de la ferrite de bismuth, il est identique à celui obtenu dans les précédentes parties. On y retrouve les trois principaux pics de la phase hexagonale indéxés (012), (010) et (104). Le diffractogramme de l'échantillon avec 10 mol% de chrome, en bleu, est similaire à celui de la ferrite de bismuth pure. En effet, on observe la présence des trois pics distinctifs de la structure hexagonale du BFO. Sur ce même diffractogramme, une très légère bosse, marquée d'une étoile (\*), est distinguable autour de 27,50 °. Cela indiquerait qu'une phase secondaire est présente dans l'échantillon  $\text{BiFe}_{0.9}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_3$ .

Les diffractogrammes des échantillons ayant subi un dopage supérieur à 10 mol% de chrome ne présentent pas les pics représentatifs de la phase hexagonale R3c. Seul le pic autour de

27,50 ° (plus ou moins intense selon la proportion de chrome) est discernable sur les diffractogrammes correspondant aux échantillons dopés théoriquement à 30 mol%, 50 mol% et 100 mol% de Cr (représentés respectivement en vert, rose et bleu foncé sur la figure 4.15). On peut dire que ce pic est l'un des pics représentatifs de la phase cristalline majoritairement présente dans ces échantillons.

Ces premiers résultats montrent que la proportion de dopant dans film de BFO influence considérablement la structure cristalline de la ferrite de bismuth. Le seul échantillon qui a permis de conserver la structure hexagonale de la ferrite de bismuth est celui qui a été dopé théoriquement à 10 mol%. Souhaitant conserver cette structure cristalline pour pouvoir assurer des propriétés similaires à la ferrite de bismuth précédemment étudiée et surtout appuyer nos résultats avec des travaux semblables reportés dans littérature, nous avons décidé de poursuivre nos travaux avec le film de  $\text{BiFe}_{0,9}\text{Cr}_{0,1}\text{O}_3$ . Confortant notre décision, la littérature souligne que le dopage de la ferrite de bismuth à 10 mol% de chrome est celui qui permet une réduction optimale des courants de fuite tout en augmentant la ferroélectricité de la ferrite de bismuth (Lin et al., 2017).

Pour le développement du photodétecteur à base de pérovskite pseudo organométallique avec la couche ferrite de bismuth dopé, nous avons procédé de la même manière que lors de l'élaboration des photodétecteurs hétérostructurés à base de ferrite de bismuth et de pérovskite pseudo organométallique. Les résultats préliminaires des caractérisations électrooptiques réalisées sur le photodétecteur à base de BFO dopé sont présentés ci-après. On nomme le photodétecteur composé de la couche de BFO dopé ( $\text{BiFe}_{0,9}\text{Cr}_{0,1}\text{O}_3$ ) et de la couche de pérovskite pseudo organométallique PE « *FTO/BF<sub>0,9</sub>C<sub>0,1</sub>O/PE* ».

À partir d'analyses optiques réalisées à l'aide du spectromètre UV-Visible, nous avons pu représenter, en figure 4.16, le tracé de Tauc permettant d'extraire l'énergie de bande interdite de  $\text{BiFe}_{0,9}\text{Cr}_{0,1}\text{O}_3$ .

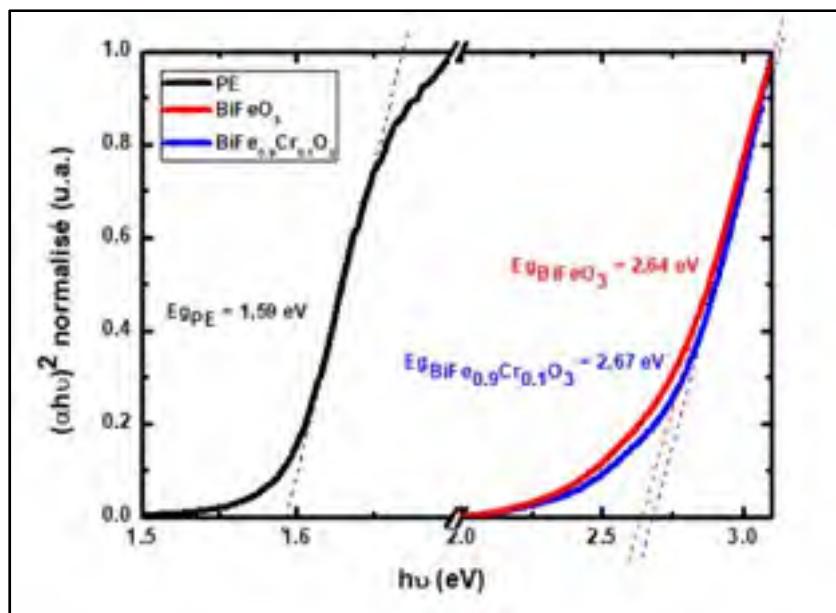


Figure 4.16 Représentation du tracé de Tauc dit « Tauc plot » de l'échantillon  $\text{BiFe}_{0,9}\text{Cr}_{0,1}\text{O}_3$  (en bleu), de l'échantillon  $\text{BiFeO}_3$  (en rouge) et de l'échantillon de pérovskite pseudo organométallique (en noir)

L'analyse du tracé de Tauc, représenté en figure 4.16, permet de dire que le film de  $\text{BiFe}_{0,9}\text{Cr}_{0,1}\text{O}_3$  absorbe les photons ayant une longueur d'onde inférieure à environ 465 nm, c'est-à-dire tous les photons ayant une énergie supérieure ou égale à son énergie de bande interdite de  $2,67 \pm 0,07$  eV. Ce résultat est semblable à celui obtenu par l'analyse de la couche de ferrite de bismuth pure absorbant les photons appartenant principalement à l'UV, avec  $E_{\text{gBFO}}$  valant  $2,64 \pm 0,07$  eV (voir figure 4.16 en rouge). Cela laisse supposer que la contribution apportée par le comportement photovoltaïque du film  $\text{BiFe}_{0,9}\text{Cr}_{0,1}\text{O}_3$ , dans le dispositif FTO/BFO<sub>0,9</sub>Cr<sub>0,1</sub>O/PE, serait similaire à celui de la ferrite de bismuth dans le dispositif FTO/BFO/PE.

Pour mettre en avant l'influence du dopage de la couche de BFO sur les performances du photodétecteur, nous avons décidé de représenter dans chacune des figures suivantes les résultats des échantillons, précédemment étudiés, FTO/PE et FTO/BFO/PE. Cela a pour but de faciliter la comparaison des mesures optoélectroniques.

Dans la figure 4.17, on représente les résultats obtenus suite à la mesure de la variation du courant traversant le dispositif FTO/BF<sub>0,9</sub>C<sub>0,1</sub>O/PE en fonction du temps (courbes I-t), lorsque l'illumination varie entre la position On (sous 100% d'illumination) à la position Off (dans l'obscurité). Pour cette mesure, on a maintenu la polarisation aux bornes du dispositif à 2 V.

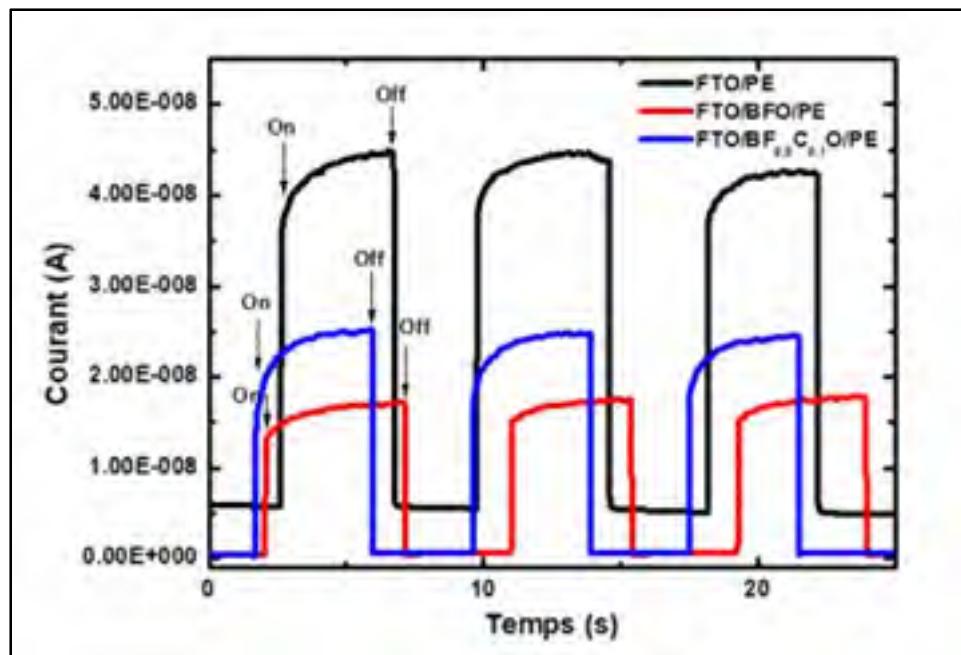


Figure 4.17 Représentation de la variation du courant traversant les dispositifs FTO/PE (en noir), FTO/BFO/PE (en rouge) et FTO/BF<sub>0,9</sub>C<sub>0,1</sub>O/PE (en bleu) en fonction du temps (I-t) lorsqu'on varie l'illumination de la position On à la position Off et avec une tension de polarisation maintenue à 2 V

Dans la figure 4.17, on peut voir que le dispositif FTO/BF<sub>0,9</sub>C<sub>0,1</sub>O/PE (représenté en bleu) génère plus de courant sous illumination que le dispositif FTO/BFO/PE (en rouge) mais moins que le photodétecteur de référence FTO/PE (en noir). Celui qui génère le plus de courant dans l'obscurité est le photodétecteur de référence.

À partir de ces courbes, on peut répertorier, dans le tableau 4.6 ci-après, la valeur moyenne des ratios des courants I<sub>on</sub>/I<sub>off</sub> (calculés sur plusieurs cycles) de chacun des dispositifs polarisés à 2 V.

Tableau 4.6 Tableau répertoriant la valeur moyenne des courants  $I_{on}$  et  $I_{off}$  relevés à 2 V et de la valeur moyenne des ratios des courants  $I_{on}/I_{off}$  des photodéTECTEURS FTO/PE, FTO/BFO/PE et FTO/BF<sub>0,9</sub>C<sub>0,1</sub>O/PE étudiés

Échantillon	FTO/PE	FTO/BFO/PE	FTO/BF <sub>0,9</sub> C <sub>0,1</sub> O/PE
<b>Valeur moyenne des courants à 2 V sous illumination (<math>I_{on}</math>)</b>	$43,7 \pm 7,2$ nA	$17,3 \pm 4,7$ nA	$24,5 \pm 3,8$ nA
<b>Valeur moyenne des courants à 2 V dans le noir (<math>I_{off}</math>)</b>	$5,2 \pm 0,8$ nA	$0,5 \pm 0,2$ nA	$0,6 \pm 0,2$ nA
<b>Valeur moyenne des ratios des courants <math>I_{on}/I_{off}</math></b>	$8 \pm 2$	$33 \pm 17$	$44 \pm 17$

Ces résultats montrent que le ratio des courants  $I_{on}/I_{off}$  du dispositif FTO/BF<sub>0,9</sub>C<sub>0,1</sub>O/PE est plus de cinq fois plus élevé que celui du dispositif FTO/PE (44 pour FTO/BF<sub>0,9</sub>C<sub>0,1</sub>O/PE contre 8 pour FTO/PE). Le dopage de la couche de ferrite de bismuth permet d'améliorer le ratio des courants  $I_{on}/I_{off}$  des dispositifs à base de ferrite de bismuth pure de près de 33%.

Les réponses spectrales du photodéTECTEUR FTO/BF<sub>0,9</sub>C<sub>0,1</sub>O/PE (en bleu), de FTO/BFO/PE (en rouge), celui de référence FTO/PE (en noir) obtenues pour une tension de polarisation de 10 V sont présentés en figure 4.18 a). Le spectre de détectivité spécifique de ces trois échantillons est représenté en figure 4.18 b).

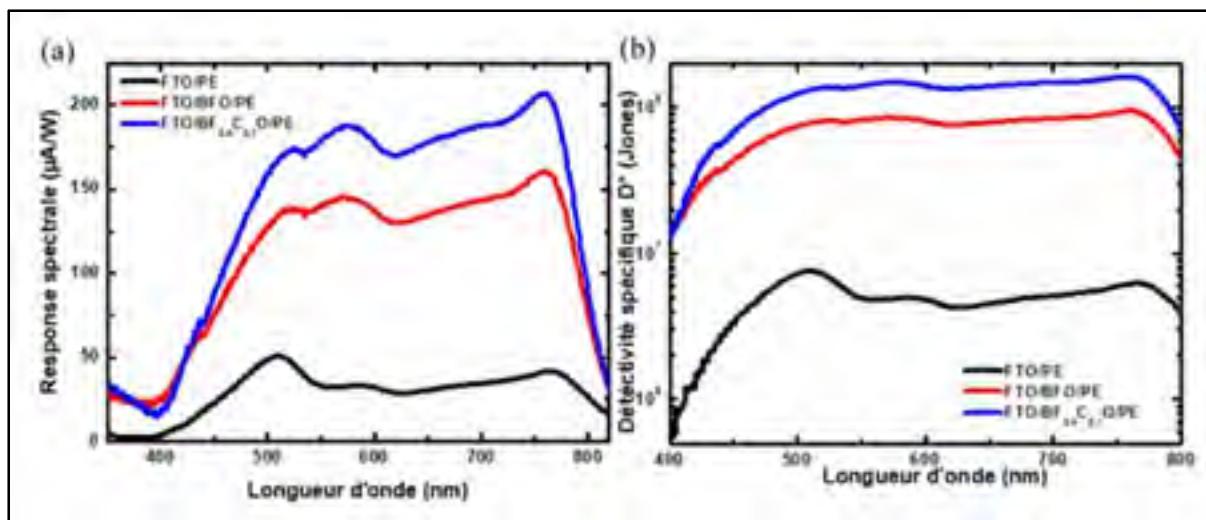


Figure 4.18 Représentation graphique des spectres de a) responsivité et de b) détectivité spécifique (en échelle semi-logarithmique), des dispositifs FTO/BF<sub>0.9</sub>C<sub>0.1</sub>O/PE (en bleu), FTO/BFO/PE (en rouge), FTO/BFO et du dispositif de référence FTO/PE sous une polarisation de 10 V

Sur le spectre de responsivité du photodétecteur FTO/BF<sub>0.9</sub>C<sub>0.1</sub>O/PE, représenté en bleu dans la figure 4.18 a), on peut voir une amélioration considérable de la génération de courant sur toutes les longueurs d'onde du visible, par rapport au photodétecteur de référence mais aussi au photodétecteur FTO/BFO/PE. On note un maximum de courant photo-généré, par puissance optique, à 760 nm atteignant 207  $\mu\text{A/W}$ . Cette valeur est près de quatre fois plus élevée que la responsivité maximale du photodétecteur de référence.

La détectivité spécifique est relativement stable entre 500 nm et 780 nm pour tous les photodétecteurs développés (voir figure 4.18 b)). Une détectivité maximale est mesurée à 760 nm valant  $1.62 \cdot 10^8$  Jones pour le photodétecteur FTO/BF<sub>0.9</sub>C<sub>0.1</sub>O/PE. La comparaison entre ces spectres permet de mettre en évidence que la détectivité spécifique est nettement améliorée sur tout le spectre du visible par l'intégration de la couche de BFO dopé dans le photodétecteur.

Le dispositif qui présente, à la fois, la réponse spectrale la plus élevée et la détectivité spécifique la plus élevée sur tout le spectre du visible est celui composé de la couche de BFO dopée au chrome.

Pour mesurer les temps de réponse du photodéTECTeur FTO/BF<sub>0,9</sub>C<sub>0,1</sub>O/PE, on procède de la même manière que dans la partie précédente. On mesure la variation de la tension aux bornes des deux photodéTECTeurs en fonction du temps lorsque l'intensité de lumière incidente varie entre 0% à 100% et entre 100% et 0%. Dans le figure 4.19, on représente en bleu la réponse du dispositif FTO/BF<sub>0,9</sub>C<sub>0,1</sub>O/PE, en noir celle de la référence FTO/PE et en rouge la réponse du dispositif FTO/BFO/PE.

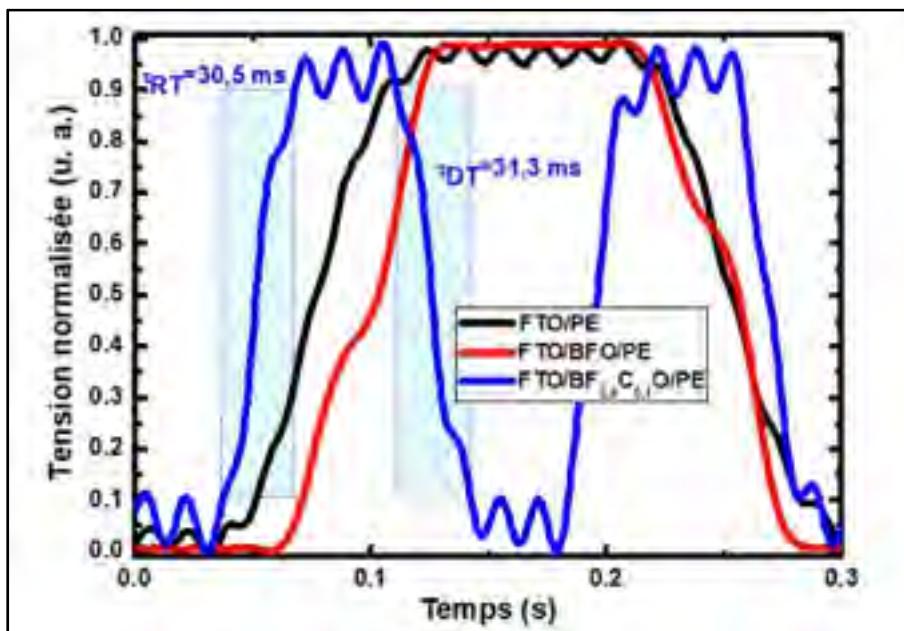


Figure 4.19 Représentation de la variation de la tension normalisée en fonction du temps lorsque les dispositifs FTO/BF<sub>0,9</sub>C<sub>0,1</sub>O/PE (en bleu), FTO/BFO/PE (en rouge) et de référence FTO/PE (en noir) sont illuminés par intermittence

À partir des courbes représentés en figure 4.19, nous avons été en mesure de calculer les temps de réponse des dispositifs entre 10% et 90% de la tension maximale photo-induite aussi bien en monté qu'en descente. On a constaté précédemment que les temps en montée et en descente étaient réduits par l'insertion BFO dans le dispositif photodéTECTeur. Ici, on remarque que les temps de réponse sont davantage réduits après introduction d'une couche de BFO dopé au chrome dans le photodéTECTeur : on a des temps des réponses en montée et en descente de l'ordre de la trentaine de millisecondes, contre près de 60 ms pour le photodéTECTeur de référence.

Les premières caractérisations optoélectroniques réalisées concernant le dopage de la couche de BFO par du chrome, pour l'optimiser des performances des photodétecteurs, ont donné des résultats remarquables. On constate qu'un dopage à 10 mol% de chrome de la couche de bismuth permet à la fois, d'améliorer le ratio  $I_{on}/I_{off}$ , la responsivité du photodétecteur, sa détection mais aussi ses temps de réponse.

#### **4.4 Discussion des premiers résultats concernant le dopage de la ferrite de bismuth**

Nous avons pu voir, à partir des résultats précédemment obtenus, que le dopage au chrome de la couche de ferrite de bismuth pouvait significativement améliorer les performances des photodétecteurs étudiés. Les origines des phénomènes observés sont discutés ci-dessous.

Les diffractogrammes obtenus à partir des analyses DRX ont montré qu'au fur et à mesure de l'augmentation du dopage de la couche de ferrite de bismuth, la phase hexagonale, qui la compose, tend à disparaître pour laisser place à une nouvelle phase (figure 4.15). Cette nouvelle phase est distinguable par l'un de ses pics représentatifs visible autour de 27,5 ° sur tous les diffractogrammes des films de BFO dopé au chrome.

En comparant le diffractogramme du film de BFO dopé à 10 mol% de chrome (10 mol% de Cr) avec celui du film de BFO pur, on constate un léger décalage des pics représentatifs de la phase hexagonale vers les plus grands angles  $2\theta$  (voir figure 4.20). On note aussi, après normalisation des diffractogrammes, une réduction de l'intensité de ces pics sur le film de BFO dopé à 10 mol% de Cr. La position des trois pics les plus intenses de cette phase est mesurée, dans ces deux diffractogrammes, et répertoriée dans le tableau 4.9. À partir de la loi de Bragg, on est détermine la distance interplanaire  $d_{hkl}$  de chacun des plans ( $hkl$ ) diffractés (voir tableau 4.7).

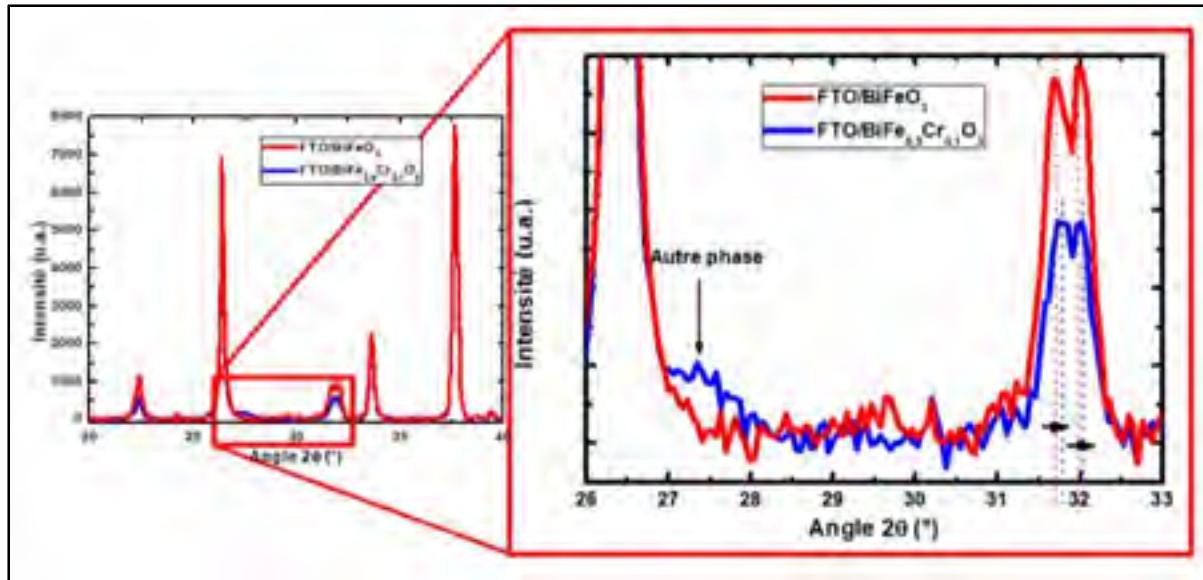


Figure 4.20 Représentation des diffractogrammes des échantillons de BFO pur (en rouge) et de BFO dopé à 10 mol% de Cr (en bleu)

Tableau 4.7 Tableau répertoriant la position des pics les plus intenses de la phase hexagonale présente dans les diffractogrammes obtenus suite à l'analyse des films de BFO pur et de BFO dopé à 10 mol% de Cr et mettant en évidence leurs paramètres de maille

Échantillon	$2\theta$ (°)	$\theta$ (°)	hkl	$d_{hkl}$ (Å)	Paramètres de maille
$\text{BiFeO}_3$	22,37 ± 0,02	11,18 ± 0,01	012	3,971 ± 0,004	$a = 5,594$ ± 0,004 Å $c = 13,887$ ± 0,030 Å
	31,68 ± 0,02	15,84 ± 0,01	104	2,822 ± 0,002	
	31,96 ± 0,02	15,98 ± 0,01	110	2,797 ± 0,002	
$\text{BiFe}_{0.9}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_3$	22,43 ± 0,02	11,21 ± 0,01	012	3,961 ± 0,003	$a = 5,585$ ± 0,006 Å $c = 13,860$ ± 0,040 Å
	31,73 ± 0,06	15,86 ± 0,03	104	2,817 ± 0,005	
	32,02 ± 0,04	16,01 ± 0,02	110	2,793 ± 0,003	

Ce tableau permet de mettre en évidence l'évolution des paramètres de maille de la structure hexagonale en fonction du dopage du film de BFO. On observe une très légère diminution des

paramètres de maille  $a_{\text{hex}}$  et  $c_{\text{hex}}$  de maille de la structure cristalline du film BFO lorsqu'il est dopé.

$$a_{\text{hex BiFeO}_3} > a_{\text{hex BiFe}_{0.9}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_3} \quad (4.2)$$

$$c_{\text{hex BiFeO}_3} > c_{\text{hex BiFe}_{0.9}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_3} \quad (4.3)$$

Cette diminution du paramètre de maille pourrait s'expliquer soit par la présence de contrainte dans le matériau ou soit par la substitution partielle, au sein de la maille élémentaire, de l'ion de fer par l'ion de chrome qui est de plus petite taille (on rappelle la valeur du rayon ionique de Fer  $\text{Fe}^{3+}$  valant 0,645 Å et celui du rayon ionique de chrome  $\text{Cr}^{3+}$  valant 0,615 Å) (Sinha et al., 2019). La diminution du paramètre de maille  $c_{\text{hex}}$  par l'introduction du chrome dans la couche de BFO a déjà été observé dans la littérature (Du et al., 2010; Sinha et al., 2019). Au-delà de 10 mol% de Cr, on ne permet plus à la phase hexagonale d'être assez stable pour cristalliser.

La différence entre la position des pics de l'échantillon de BFO pur, mis en avant dans la figure 4.15, avec ceux de l'échantillon de BFO pur, présentés dans la figure 4.1, est liée à un léger écart involontaire dans le protocole expérimental suivi pour la synthèse des cinq échantillons de BFO présentés en figure 4.15. En effet, ces cinq échantillons de BFO dopés au chrome à différentes proportions théoriques (0 mol%, 10 mol%, 30 mol%, 50 mol% et 100 mol%), ont subi une montée en température brutale entre 350°C et 500 °C comparé aux autres échantillons présentés dans cette étude. Seuls les échantillons destinés à la caractérisation structurale par le DRX et présentés en figure 4.15 ont subi cette variation dans le protocole expérimental.

Le décalage des pics de la phase hexagonale vers les plus grands angles, dans le diffractogramme de l'échantillon de BFO dopé théoriquement à 10 mol% de Cr, s'accompagne d'une diminution de leur intensité par rapport à ceux présent dans le diffractogramme du film de  $\text{BiFeO}_3$ . Cette réduction indique qu'il y a une diminution de la proportion de phase

hexagonale cristallisée dans le film de BFO dopé à 10 mol% de chrome, estimée à -40% de la phase hexagonale cristallisée présente dans l'échantillon de BFO pur.

À partir du dopage théoriquement à 10 mol% de chrome, une phase secondaire, dont l'un des pics est discernable à 27,5 °, fait son apparition dans le diffractogramme. Au-delà de 10 mol% de Cr dans le film de BFO, cette phase devient majoritaire : les conditions de synthèse semblent privilégier le développement de cette structure cristalline, beaucoup plus stable, par rapport à la phase hexagonale attendue.

Même si le pic observé est présent dans les diffractogrammes des différents échantillons de BFO dopé au chrome dont celui dopé à 100 mol% de Cr ( $\text{BiCrO}_3$ ), nous ne pouvons pas dire qu'il provient seulement d'une phase composée de chrome. En effet, il n'y a, tout d'abord, pas de corrélation entre l'augmentation de la proportion de chrome et l'intensité du pic. Aussi dans l'échantillon  $\text{BiFe}_{0,9}\text{Cr}_{0,1}\text{O}_3$ , alors qu'on a constaté une diminution très modeste du paramètre de maille de la structure informant d'une substitution partielle du fer par du chrome ou de la présence de contrainte, nous avons aussi remarqué une diminution de près de 40% de la proportion de la phase hexagonale cristallisée par rapport à celle présente dans le film de BFO. Ainsi la phase observée autour de 27,5 ° peut à la fois être composée de bismuth, fer, oxygène et/ou chrome.

De ce fait, en plus d'une phase à base de chrome, il y aurait peut-être aussi d'autres phases à base de fer et à base de bismuth. La définition du pic situé à 27,5 ° ne nous permet pas de conclure sur la présence d'un seul pic. Il se pourrait que plusieurs pics soient très proches voire se superposent autour de 27,5 °.

Dans la littérature, on relie, très fréquemment, le pic observable autour de 27,5 ° au pic du plan de réfraction (310) de la phase de  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$  (Kim, Kim, Kim, Bhalla, & Guo, 2006; Sinha et al., 2019; Wang & Qi, 2012). Cette phase apparaît souvent comme phase secondaire autour de 27,7 ° lors de la synthèse de nanoparticules de BFO dopé au chrome ou au nickel (Kim et al., 2006; Sinha et al., 2019; Wang & Qi, 2012). On indique même qu'elle apparaît dès lors que le

dopage dépasse 3 mol% de chrome dans le BFO. Cette phase riche en bismuth est souvent la cause d'une réaction incomplète.

Aussi, on retrouve dans la littérature d'autres pics d'impureté au même angle provenant de structure cristalline de type  $\text{Bi}_{25}\text{CrO}_{40}$ ,  $\text{Bi}_{14}\text{Cr}_2\text{O}_{25}$ ,  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ ,  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$  ou de dioxyde de bismuth  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  très souvent retrouver lors de la synthèse de BFO (Deng, Deng, Yang, & Chu, 2012; Guo et al., 2017; Lopes, Araujo, & Ferdov, 2014; Sheoran, Kumar, & Kumar, 2018).

Il se pourrait aussi qu'il y ait des phases amorphes indiscernables par l'XRD qui expliqueraient l'absence d'autres pics. Il serait intéressant de compléter cette étude avec des analyses structurales à l'aide d'autres techniques de caractérisation comme le Raman, le FTIR qui pourront mettre en avant les liaisons entre les atomes présents dans l'échantillon ou la DSC qui pourra informer sur les températures de cristallisation et de fusion des matériaux synthétisés lors du recuit des films et ainsi les identifier.

L'insertion d'une couche de ferrite de bismuth dopée à 10 mol% de chrome dans le photodétecteur à base de pérovskite pseudo organométallique a permis d'améliorer considérablement le ratio  $I_{\text{On}}/I_{\text{off}}$ , la responsivité et la détectivité spécifique sur tout le spectre du visible ainsi que les vitesses de réponse du dispositif. Ces résultats sont même meilleurs, en terme de performances, que ceux précédemment obtenus avec la couche de ferrite de bismuth pure introduite dans le photodétecteur. Plusieurs hypothèses permettent d'apporter des explications à ces différentes améliorations dans le dispositif.

La valeur de la largeur de bande interdite de la couche de  $\text{BiFe}_{0.9}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_3$ , et sa structure cristalline permettent d'émettre l'hypothèse que la structure de bande électronique du film de  $\text{BiFe}_{0.9}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_3$  est semblable à celle de la ferrite de bismuth. À partir de cette hypothèse, on peut envisager de très fortes similitudes entre le diagramme théorique d'alignement de bandes d'énergie du dispositif FTO/BFO/PE et celui du dispositif FTO/ $\text{BiFe}_{0.9}\text{Cr}_{0.1}\text{O}/\text{PE}$ .

De ce fait, les différents points abordés précédemment expliquant la diminution du courant sous illumination et du courant dans le noir, des temps de réponse ainsi que l'augmentation du photo-courant par rapport au dispositif de référence peuvent aussi s'appliquer ici pour le dispositif FTO/BF<sub>0,9</sub>C<sub>0,1</sub>O/PE.

En comparant ces résultats à ceux obtenus avec le dispositif FTO/BFO/PE, on constate :

1. Une légère augmentation de la détectivité,
2. Une forte augmentation du photo-courant accompagnée d'une remarquable réduction des temps de réponse.

### **1. Augmentation de la détectivité et du ratio des courants I<sub>on</sub>/I<sub>off</sub>**

L'augmentation de la détectivité est en lien direct avec la diminution des courants de fuite dans le dispositif. Dans cette étude, nous n'avons pas réalisé de caractérisations morphologiques des films synthétisés de BiFe<sub>0,9</sub>Cr<sub>0,1</sub>O<sub>3</sub> mais dans la littérature, il est indiqué que le dopage de la couche de ferrite de bismuth au chrome entraîne une augmentation de la taille de grains et de la compacité du film par rapport au film de BFO pur (Guo et al., 2017). Ces deux paramètres peuvent avoir permis la réduction de pinholes et de défauts de type joints de grains réduisant ainsi les courants de fuite par rapport à l'échantillon FTO/BFO/PE.

Aussi, la littérature rapporte que le dopage de la ferrite de bismuth permet de réduire les courants de fuite, présents dans le film, induits par le mouvement des lacunes d'oxygène Vo<sup>..</sup> (Das, Khan, & Mandal, 2013; Sinha et al., 2019). Ainsi, on peut supposer que le dopage de la couche de BFO par du chrome ait permis de réduire la densité de lacunes d'oxygène dans la couche de BFO dopé et donc d'augmenter la détectivité du dispositif final.

On remarque que lors des mesures de courant en fonction du temps, nous n'avions pas obtenu des courants dans l'obscurité inférieurs à ceux du dispositif FTO/BFO/PE, avec le dispositif FTO/BF<sub>0,9</sub>C<sub>0,1</sub>O/PE (contradictoirement à ce qui est présenté par les spectres de détectivité spécifique). Cela pourrait être dû à la limite des instruments de mesures que nous avons utilisés lors de la mesure des courants en fonction du temps.

On peut aussi souligner que la phase secondaire présente dans le diffractogramme de l'échantillon  $\text{BiFe}_{0.9}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_3$  ne semble pas contribuer à l'augmentation des courants de fuite.

## 2. Augmentation du photo-courant et réduction des temps de réponse du photodétecteur

Nous avons vu, précédemment, que l'augmentation du courant photo-généré est en grande partie due à la réduction des courants de fuite mais aussi à un meilleur transport et une meilleure extraction des porteurs de charges.

Le dopage de la couche de ferrite de bismuth avait pour but initial d'augmenter sa ferroélectricité, comme l'ont reporté de nombreuses publications (Kim et al., 2006; Sinha et al., 2019). Il se pourrait que l'augmentation de la ferroélectricité ait permis d'accroître le potentiel de séparation, transport et d'extraction des porteurs de charge dans le dispositif. Ces phénomènes auraient un impact direct que l'augmentation du photo-courant et la diminution du temps de réponse du dispositif final.

Pour confirmer ces résultats, il serait indispensable d'étudier la morphologie et la topographie du film de  $\text{BiFe}_{0.9}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_3$ , sa structure cristalline et ses propriétés ferroélectriques. Aussi, une étude de répétabilité permettrait d'appuyer ces résultats.

Ces premiers résultats, sur le dopage de la ferrite de bismuth, ont permis de mettre en évidence l'influence du dopage de la couche de ferrite de bismuth sur les performances du photodétecteur à base de pérovskite pseudo organométallique. Nous avons pu constater une net amélioration du ratio des courants  $I_{\text{On}}/I_{\text{off}}$ , de la responsivité et de la détectivité sur tout le spectre du visible. Aussi avec ce dispositif FTO/BF<sub>0.9</sub>C<sub>0.1</sub>O/PE dopé au chrome, nous avons pu mesurer des temps de réponse deux fois plus courts que ceux du photodétecteur de référence. Pour comprendre et expliquer au mieux les phénomènes mis en jeu, il faudrait compléter notre étude avec d'autres caractérisations morphologique, structurale, électrique. Aussi de nouvelles expériences pourraient permettre d'améliorer ces résultats en optimisant la proportion de chrome dans la ferrite de bismuth.

Dans cette partie, nous avons pu mettre en avant les résultats optoélectroniques obtenus à partir de deux dispositifs développés à base de ferrite de bismuth et de pérovskite pseudo organométallique ainsi que ceux obtenus à partir d'un dispositif de référence composé seulement de pérovskite pseudo organométallique. Nous avons pu observer une net amélioration des performances du dispositif par l'insertion de la couche de ferrite de bismuth pure. L'introduction d'une couche de ferrite de bismuth dopée à 10 mol% de chrome dans le dispositif a permis d'accroître davantage les performances du photodétecteur.

Les résultats obtenus nous ont permis de mettre en évidence l'impact direct de l'introduction de la couche de ferrite de bismuth (dopé ou non) sur les courants de fuite du dispositif à base de pérovskite pseudo organométallique. Ils n'ont cependant pas encore permis de comprendre comment les propriétés ferroélectriques et photovoltaïques FEPV de la ferrite de bismuth pouvaient impacter les performances du dispositif photodétecteur. Des études complémentaires sont indispensables pour étudier davantage l'effet FEPV et évaluer l'impact de cet effet sur les performances d'un photodétecteur.

Nous avons ici pu mettre en avant le rôle de la ferrite de bismuth en tant que couche bloquante de porteurs de charge positive (HBL), de couche de passivation (réduisant de façon considérable les courants de fuite du dispositif) et en tant que couche de transport et d'extraction des porteurs de charge négatif (engendrant une remarquable amélioration du photo-courant généré par le dispositif).

Le dopage de la couche de ferrite de bismuth au chrome a permis de réduire davantage les courants de fuite du photodétecteur, augmentant de ce fait la déetectivité du dispositif et son ratio des courants. Et l'introduction de chrome dans le dispositif a aussi permis d'améliorer le photo-courant généré par le dispositif, sa responsivité et ses vitesses de réponse par rapport au dispositif de référence.

## CONCLUSION

Ces travaux de recherche nous ont permis d'étudier l'effet ferroélectrique et photovoltaïque FEPV de couches minces de ferrite de bismuth, élaborées à partir de méthodes de synthèse et de dépôt économiques. Par l'intégration de ces couches minces dans des photodétecteurs à base de pérovskite pseudo organométallique, nous avons été en mesure d'observer comment les propriétés ferroélectriques et photovoltaïques de la ferrite de bismuth pouvaient impacter les performances d'un dispositif optoélectronique.

En premier lieu, nous avons procédé à la synthèse, par voie chimique, de couches minces de ferrite de bismuth pure polycristalline. La caractérisation structurale, morphologique, optique et électrique de ces couches minces ont permis de mettre en évidence l'effet du solvant utilisé sur les propriétés du matériau synthétisé. La comparaison des propriétés de ces différentes couches de BFO a permis de sélectionner le solvant d'acide acétique comme solvant adéquat pour le développement d'une couche mince de ferrite de bismuth destiné à être introduite dans un dispositif optoélectronique.

Dans un second temps, nous avons mis en avant les résultats optoélectroniques obtenus des deux dispositifs hétérostructurés développés à base de ferrite de bismuth et de pérovskite pseudo organométallique et de celui à base de pérovskite pseudo organométallique seul qui constitue le dispositif de référence. L'analyse de ces résultats a permis de souligner que l'insertion d'une couche mince de ferrite de bismuth dans le photodétecteur à base de pérovskite pseudo organométallique pouvait nettement améliorer les performances du dispositif optoélectronique.

Hautement efficaces, et économiques, les dispositifs développés avec la couche de BFO ont montré une amélioration considérable de la responsivité, sur tout le spectre du visible, avec un maximum s'élevant à  $161 \mu\text{A/W}$  à 760 nm, contre  $51 \mu\text{A/W}$  à 509 nm pour le dispositif sans la couche de BFO. La détectivité est aussi nettement améliorée par l'introduction de la couche de BFO, sur tout le spectre du visible, passant d'un maximum de  $7,64 \cdot 10^6$  Jones à 509 nm à

$9,39 \cdot 10^7$  Jones à 760 nm, soit un ordre de grandeur en plus. Les temps de réponse, en montée  $\tau_{RT}$  et en descente  $\tau_{DT}$ , sont, tous les deux, réduits de près de 20%, par rapport à ceux des dispositifs sans couche de BFO. Ces dispositifs ont aussi permis d'augmenter significativement le ratio de courants  $I_{On}/I_{Off}$ , allant jusqu'à le multiplier par quatre.

Le dopage au chrome de la couche de ferrite de bismuth a même permis d'optimiser ces résultats, déjà très prometteurs. Le dispositif constitué d'une couche de ferrite de bismuth dopée à 10 mol% de chrome présente une responsivité et une détectivité spécifique nettement améliorées, sur tout le spectre du visible, atteignant, respectivement,  $207 \mu\text{A/W}$  et  $1,62 \cdot 10^8$  Jones. Quant au ratio des courants  $I_{On}/I_{Off}$ , celui-ci est multiplié par six par rapport au photodétecteur de référence sans BFO. Les temps de réponse sont, eux, considérablement réduits, divisant par deux fois les temps de réponse du dispositif de référence.

L'analyse de ces résultats nous a permis de mettre en évidence le rôle de la ferrite de bismuth en tant que couche bloquante de porteurs de charge positive (HBL), de couche de passivation (réduisant de façon considérable les courants de fuite du dispositif) et en tant que couche de transport et d'extraction des porteurs de charge négatif (engendrant une amélioration du photo-courant généré par le dispositif).

Le dopage de la couche de ferrite de bismuth a permis de réduire fortement les courants de fuite et d'augmenter remarquablement le photo-courant généré par le dispositif. L'introduction de chrome dans le dispositif a ainsi permis d'améliorer davantage les performances du dispositif, augmentant de ce fait sa détectivité, son ratio des courants, sa responsivité et ses vitesses de réponse par rapport au dispositif de référence.

Ces premiers résultats sont loin de pouvoir concurrencer les photodétecteurs à base de silicium dont les procédés de synthèse et développement se sont vu optimiser au fil du temps et sont, à ce jour, très bien maîtrisés. De plus, leur prix a pu devenir de plus en plus abordable avec le temps. Ces dispositifs de silicium sont, à ce jour, très répandus au vu des performances qu'ils exhibent, ainsi qu'à la stabilité thermique et chimique qu'ils présentent sous encapsulation. Un

espoir serait de pouvoir un jour concurrencer sérieusement le silicium. Mais pour l'instant nous sommes qu'aux prémisses de notre longue étude.

Dans cette étude, nous n'avons pas pu évaluer l'impact de l'effet ferroélectrique et photovoltaïque (FEPV) de la ferrite de bismuth sur les performances d'un dispositif photodétecteur à base de pérovskite pseudo organométallique. Mais nous avons mettre en avant que ces dispositifs à base de ferrite de bismuth, élaborés, au sein des laboratoires de l'ETS, à partir de méthode de synthèse et de dépôts à faibles coûts, ont exhibé de remarquables performances surtout concernant la réduction des courants de fuite. Nous avons aussi pu mettre en évidence l'effet du dopage au chrome de la couche de BFO sur les propriétés et les performances des dispositifs optoélectroniques. Plusieurs voies d'optimisation sont envisageables et discutés dans la partie suivante concernant les perspectives futures de ce projet.

## PERSPECTIVES

À la suite de cette étude, nous avons été en mesure de mettre en avant un grand nombre de perspectives. On les aborde dans cette partie en soulignant les futurs travaux qui seraient intéressant d'effectuer pour compléter notre étude et poursuivre ce projet.

Dans un premier temps, dans le but de compléter les résultats précédemment obtenus et comprendre tous les phénomènes mis en jeu dans cette étude, nous pourrions réaliser de nouvelles caractérisations sur les échantillons développés au cours de ce projet.

Tout d'abord, des analyses quantitatives sur les mesures de ferroélectricité pourraient être effectuées sur les films de BFO pour déterminer la polarisation spontanée, rémanente et de saturation des couches de BFO et ainsi permettre de comparer ces résultats avec ceux présents dans la littérature. On pourrait même déterminer le coefficient diélectrique des couches de ferrite de bismuth synthétisée (dopée et non dopée).

Aussi, une analyse quantitative de ces mêmes couches, à l'aide du spectromètre photoélectronique à rayonnement X (XPS), permettrait de mettre en avant l'existence de défauts, de lacunes d'oxygène ou de défauts cationiques ( $Fe^{2+}$ ), présents dans le matériau. Ainsi, nous serions en mesure d'expliquer, avec plus de détails, le phénomène *imprint* observé et aussi les phénomènes de conduction contribuant aux performances des dispositifs finaux.

De plus, pour identifier les processus de transport et mettre en évidence la présence de défauts, de surface ou de volume, dans ces dispositifs, il serait intéressant d'effectuer une analyse de spectrométrie de photoluminescence (PL). Nous serions en mesure d'évaluer la durée de vie des porteurs de charge, les comparer à ceux disponibles dans la littérature et confirmer ou infirmer la présence de défauts dans le système. Cette analyse nous permettrait de confirmer l'influence de la couche de BFO sur les phénomènes de conduction, de transports et d'extraction dans ces dispositifs planaires. Ces résultats pourraient éventuellement nous

informer sur la nécessité d'optimiser l'architecture du dispositif fabriqué, l'épaisseur des couches et la disposition de celles-ci.

Afin d'explorer davantage les propriétés photovoltaïques du BFO, il serait intéressant de réaliser des dispositifs avec une plus fine couche de pérovskite pseudo organométallique ou alors en éclairant le dispositif à travers la plaquette de verre. Cela permettrait à la couche de BFO d'absorber une plus grande quantité de photons ultraviolet. On pourrait aussi modifier légèrement l'architecture du dispositif pour réaliser un dispositif asymétrique laissant apparaître une partie de la couche de BFO (voir annexe IX). Cela permettrait à la couche de BFO d'absorber un plus grand nombre de photons, de simplifier le diagramme de bandes et de plus facilement comprendre l'impact de chacune des couches sur les performances du photodétecteur final.

Dans le cas où l'architecture du dispositif reste identique à celle présentée dans nos travaux, il serait intéressant de mettre en évidence l'influence de plusieurs paramètres, présentés ci-après, sur les performances du photodétecteurs. En effet, l'épaisseur des couches composant le photodétecteur (en variant soit la concentration de BFO, soit le nombre de couches superposées), la taille de grains composant la couche de ferrite de bismuth et de pérovskite pseudo organométallique, la largeur du canal, les températures de recuit du dispositif, le type de substrat utilisé (plus ou moins rugueux) sont tous des paramètres à optimiser pour permettre l'amélioration des performances du photodétecteurs.

Au-delà de l'impact de la taille de grains des films, il serait intéressant d'étudier l'influence de la morphologie des films sur les performances du photodétecteur. Pour cela, l'usage de la technique de synthèse de type hydrothermal et sol gel sont fortement conseillés pour le développement de nanostructures telles que des nanofils ou des nanoplaquettes.

De plus, des études ont montré que polariser la couche de ferrite de bismuth (c'est-à-dire orienter tous les dipôles électriques parallèlement vers la même direction) ou appliquer un chauffage lors des mesures électrooptiques pouvaient améliorer les performances du dispositif

(Qi et al., 2018; Xing et al., 2015). Il serait intéressant d'étudier l'effet de ces deux paramètres sur les performances du photodétecteur développé.

Le dopage est très souvent reporté comme étant un moyen d'améliorer les performances des dispositifs à base de BFO. C'est aussi ce qu'on a pu constater dans la partie 4.3 de notre étude. Il serait intéressant d'optimiser ce dopage au chrome pour améliorer les performances à ce jour obtenus des photodétecteurs. Il existe aussi de nombreux autres éléments avec lesquels on peut doper la ferrite de bismuth tels que le praséodyme Pr, le manganèse Mn ou le lanthane La (Das et al., 2013; Delfard, Maleki, Mohammadi Badizi, & Taraz, 2019; Yang et al., 2019). Selon les résultats obtenus, nous pourrions peut-être améliorer davantage les performances des photodétecteurs, ou ouvrir la voie à de nombreuses autres applications.

Aussi au-delà des performances atteintes par le dispositif, le dopage pourrait être une solution pour permettre de répondre à des besoins industriels, sanitaires et environnementaux dans le but de faciliter la commercialisation du dispositif. Par exemple, le bismuth est souvent considéré comme le moins toxique des métaux lourds, mais sa toxicité limite sa commercialisation dans certaines applications (DiPalma, 2001; Lenntech, 2020).

De plus, la couche de ferrite de bismuth pourrait être intégrée dans une grande variété de dispositifs allant de la cellule solaire au générateur de courant.

Toutes ces perspectives sont extrêmement prometteuses pour une étude complète des propriétés de la ferrite de bismuth ainsi que pour une amélioration des performances du photodétecteur étudié.

## ANNEXE I

### SCHEMA REPRESENTATIF DU CLASSEMENT DES FAMILLES DE MATERIAUX PIEZOELECTRIQUES, PYROELECTRIQUES ET FERROELECTRIQUES

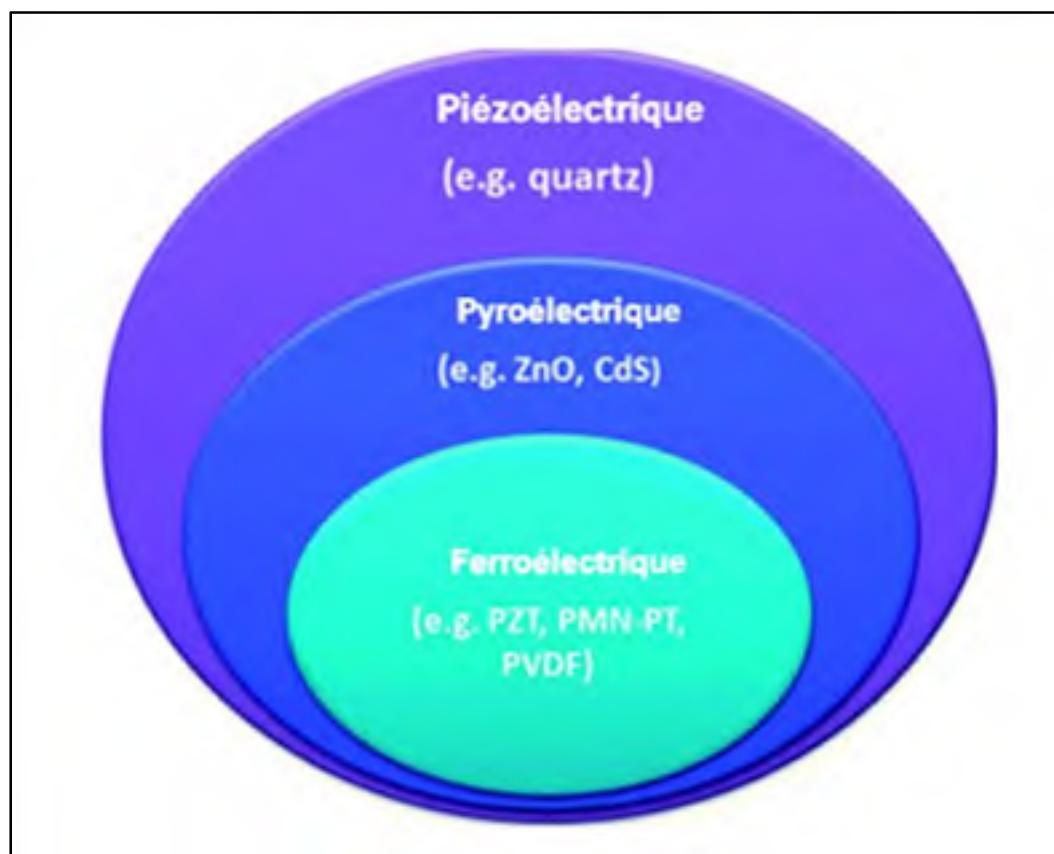


Figure-A I-1 Schéma représentatif du classement des familles de matériaux piézoélectriques, pyroélectrique et ferroélectrique

Tirée de Bowen et al. (2014), Copyright (2013), avec la permission de Royal Society of Chemistry



## ANNEXE II

### TABLEAU RÉPERTORIANT LES DIVERSES MÉTHODES DE SYNTHÈSE DE LA FERRITE DE BISMUTH ET LES MORPHOLOGIES DES STRUCTURES QU'ELLES PERMETTENT DE METTRE EN ŒUVRE

Tableau-A I-1 Tableau répertoriant les diverses méthodes de synthèse de la ferrite de bismuth et les morphologies des structures qu'elles permettent de mettre en œuvre

Méthode de synthèse (Référence)	Précureurs principaux	Conditions thermiques	Taille de grain moyen	Morphologie
<b>Décomposition thermique</b> (Maleki, Haselpour, & Fathi, 2018; Paraschiv, Jurca, Ianculescu, & Carp, 2008; Yang et al., 2011)	KOH NaOH	500-850 °C	50-500 nm	Particules irrégulières
<b>Sol/Gel</b> (Hu et al., 2011; Wang, Lin, Zhang, & Bian, 2011; Xiong Wang et al., 2011)	PVA AA BA SA Glycol	450-600 °C	5-100 nm	Sphérique
<b>Hydrothermal</b> (Delfard et al., 2019; Gao et al., 2015; Wang et al., 2008; Yang et al., 2014; Zhou, Yang, Xiao, Chen, & Deng, 2012)	PVP TEA FeCl3 NaOH KOH KNO3	200°C	10-20 000 nm D=40nm	Nanofils, Tige, Tube Plaquette, Cubique, Sphérique,
<b>Hydrothermal par micro-onde</b> (Li et al., 2016; Ponzoni et al., 2013; Prado-Gonjal, Villafuerte-Castrejón, Fuentes, & Morán, 2009; Tan, Zheng, Miao, Xia, & Ren, 2012)	KOH NaOH HNO3	< 200 °C	200-1 300 nm	Cubique, Plaquette, Sphérique, Forme hexagonal
<b>Technique d'électrofilage</b> (Baji et al., 2011; Wang et al., 2013)	PVP	550-600°C	30-90 nm D=200-1 000 nm	Fibres



### ANNEXE III

#### DIFFRACTOGRAMMES OBTENUS SUITE À L'ANALYSE DE LA COUCHE DE BFO DÉPOSÉE SUR UN SUBTRAT DE VERRE ET SUR UN SUBSTRAT DE FTO

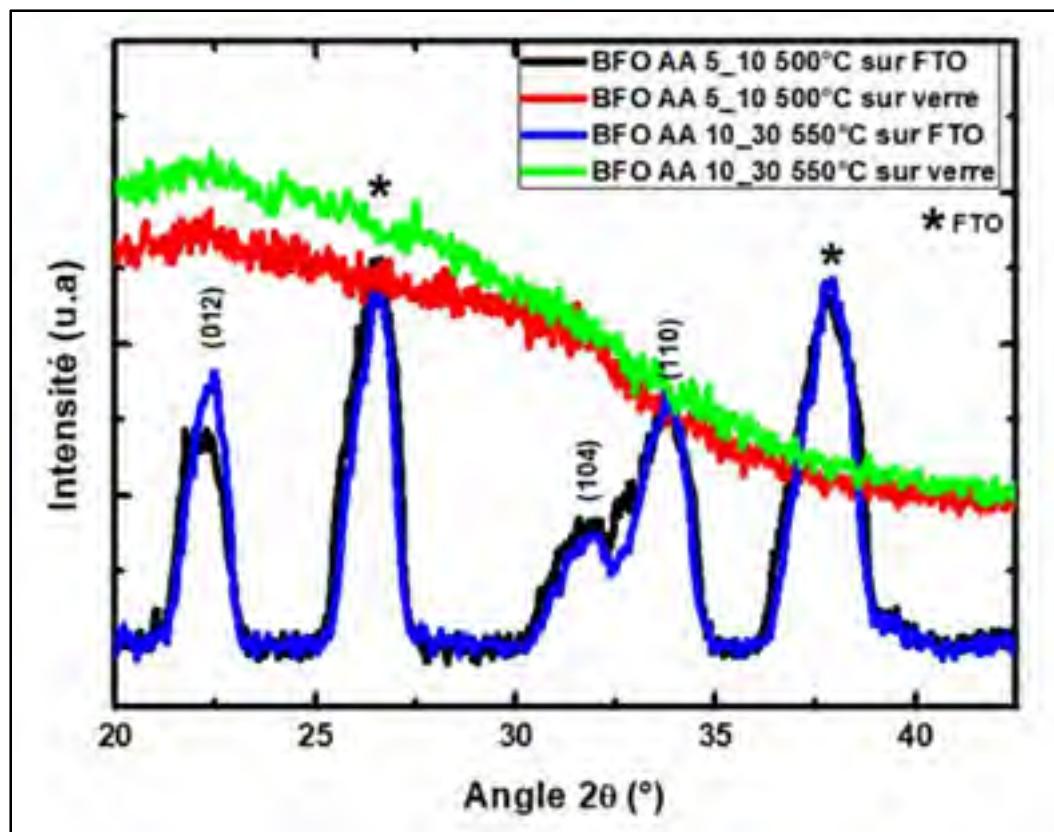


Figure-A II-1 Représentation des diffractogrammes obtenus suite à l'analyse de la couche de BFO(AA) déposée sur du verre et sur un substrat de FTO à deux température différentes (500 °C et 550 °C)



## ANNEXE IV

### REPRÉSENTATION GRAPHIQUE DE L'ÉVOLUTION DU COURANT I TRAVERSANT UN PHOTODETECTEUR COMPOSÉ SEULEMENT D'UNE COUCHE MINCE DE BFO EN FONCTION DE LA TENSION V À SES BORNES

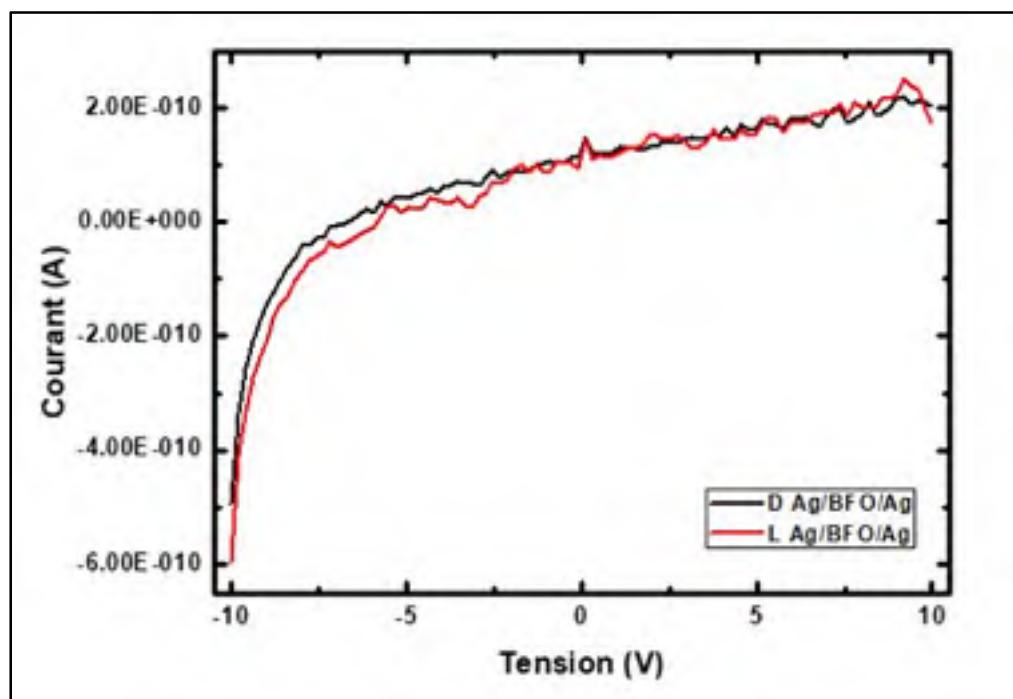


Figure-A III-1 Représentation graphique de l'évolution du courant I traversant un photodéTECTeur composé d'une couche mince de BFO en fonction de la tension V à ses bornes



## ANNEXE V

### IMAGE MEB DE LA SURFACE DE LA COUCHE DE FTO À UN GROSSISSEMENT DE 5K

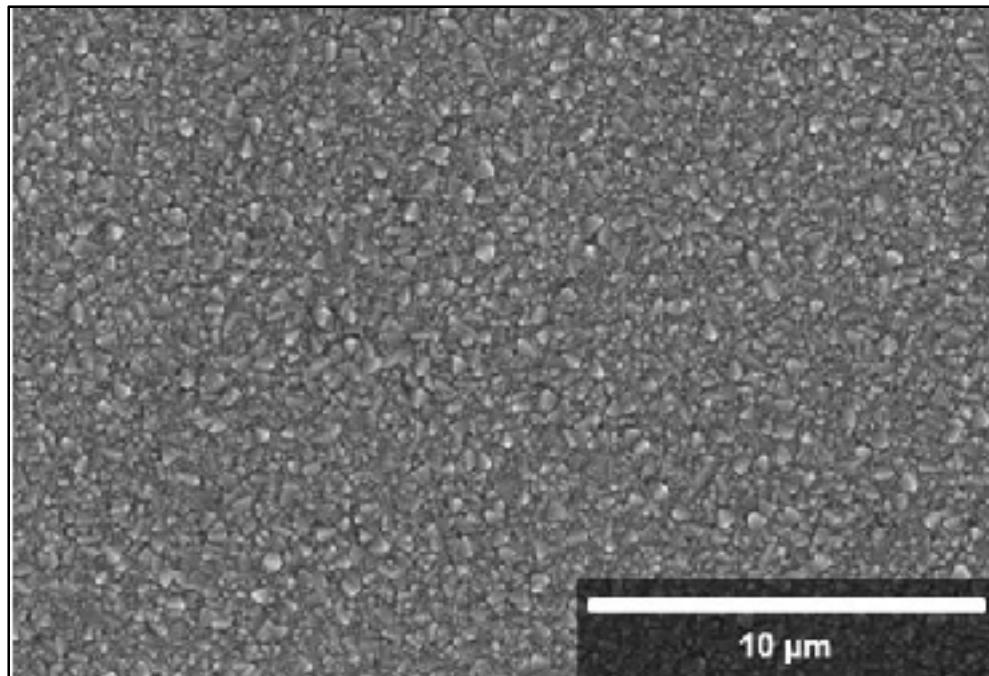


Figure-A IV-1 Image MEB de la surface de la couche de FTO à un grossissement de 5 000×



## ANNEXE VI

### IMAGE MEB DE LA SURFACE DE LA SURFACE DE L'ÉCHANTILLON DE BFO AMORPHE

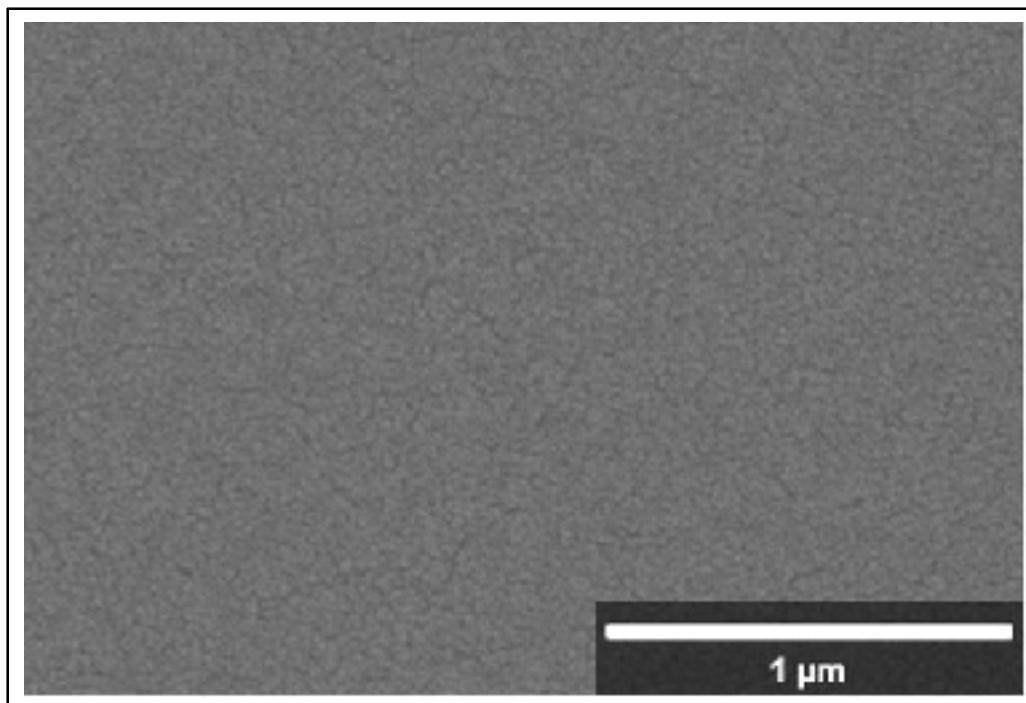


Figure-A V-1 Image MEB de la surface de la surface de l'échantillon de BFO amorphe



## ANNEXE VII

### IMAGE AFM OBTENUE EN MODE CONTACT INTERMITTENT DE LA SURFACE DE LA COUCHE DE FTO

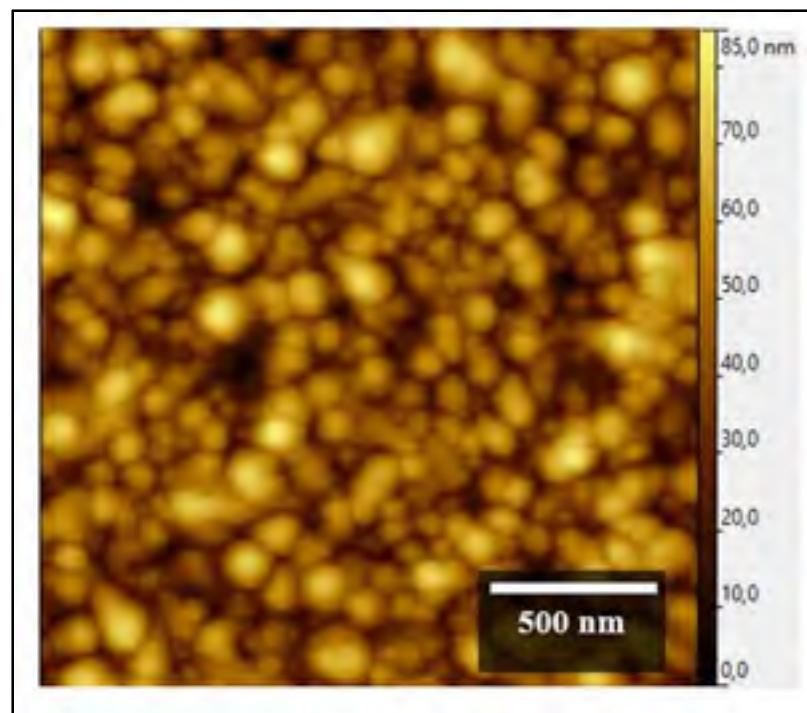


Figure-A VI-1 Image AFM obtenue en mode contact intermittent de la surface de la couche de FTO



## ANNEXE VIII

### MÉTHODE DE SYNTHÈSE DE LA SOLUTION DE BFO DOPÉ AU CHROME

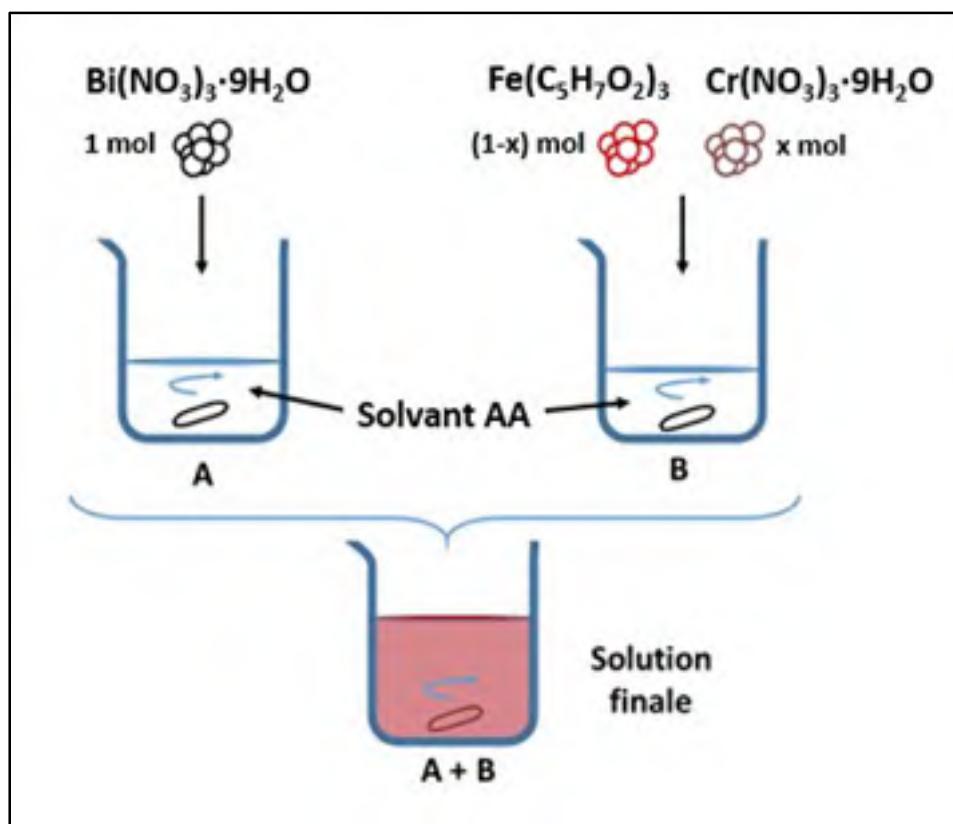


Figure-A VII-1 Représentation schématique de la méthode de synthèse de la solution de BFO dopé au chrome



## ANNEXE IX

### REPRÉSENTATION SCHEMATIQUE DE L'ARCHITECTURE DU DISPOSITIF PHOTODÉTECTEUR ENVISAGÉE POUR DE FUTURS TRAVAUX

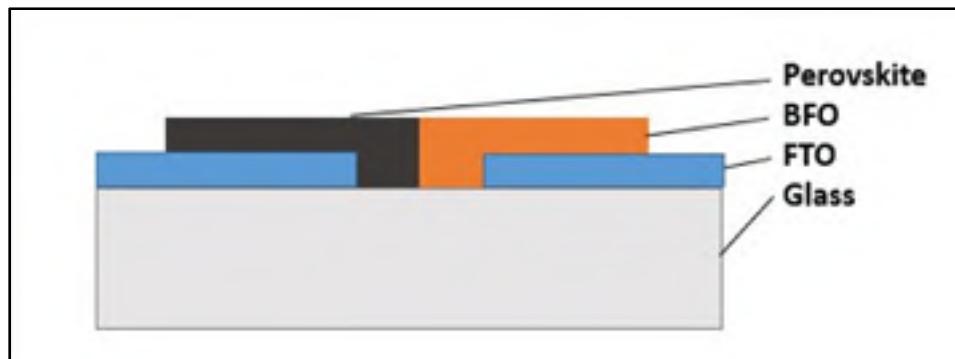


Figure-A VIII-1 Représentation schématique de l'architecture du photodétecteur envisagée pour des futurs travaux



## LISTE DE RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Abergel, J. (2015). *Matériaux piézoélectriques à forte déformation pour l'actionnement microsystème*. Université de Grenoble, Grenoble, France. Retrieved from <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01192910>
- Acosta, M., Novak, N., Rojas, V., Patel, S., Vaish, R., Koruza, J., ... Rödel, J. (2017). BaTiO<sub>3</sub>-Based Piezoelectrics: Fundamentals, Current Status, and Perspectives. *Applied Physics Reviews*, 4. <https://doi.org/10.1063/1.4990046>
- Acton, Q. A. (2013). *Advances in Nanotechnology Research and Application*. (Q. A. Acton, Ed.) (2013th ed.). Atlanta, GA, U.S.A: ScholarlyEditions.
- Akhtar, K., Khan, S. A., Khan, S. B., & Asiri, A. M. (2018). Scanning Electron Microscopy: Principle and Applications in Nanomaterials Characterization. In S. K. Sharma (Ed.), *Handbook of Materials Characterization* (pp. 113–145). Cham, Switzerland: Springer International Publishing AG. [https://doi.org/10.1007/978-3-319-92955-2\\_4](https://doi.org/10.1007/978-3-319-92955-2_4)
- Aksel, E., & Jones, J. L. (2010). Advances in Lead-Free Piezoelectric Materials for Sensors and Actuators. *Sensors*, 10, 1935–1954. <https://doi.org/10.3390/s100301935>
- Albrecht, D., Lisenkov, S., Ren, W., Rahmedov, D., Kornev, I. A., & Bellaiche, L. (2010). Ferromagnetism in Multiferroic BiFeO<sub>3</sub> films : A First-Principles-Based Study. *Physical Review B*, 81. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.81.140401>
- Ameer, S., Jindal, K., Sharma, S., Jha, P. K., Tomar, M., & Gupta, V. (2018). Structural, Morphological and Optical Properties of BiFe0.99Cr0.01O<sub>3</sub> Thin Films. *Vacuum*, 158, 166–171. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2018.09.051>
- Anshul, A., Borkar, H., Singh, P., Pal, P., Kushvaha, S. S., & Kumar, A. (2014). Photoconductivity and Photo-Detection Response of Multiferroic Bismuth Iron Oxide. *Applied Physics Letters*, 104. <https://doi.org/10.1063/1.4870626>
- Arti, Kumar, S., Kumar, P., Walia, R., & Verma, V. (2019). Improved Ferroelectric, Magnetic and Photovoltaic Properties of Pr Doped Multiferroic Bismuth Ferrites for Photovoltaic Application. *Results in Physics*, 14. <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2019.102403>
- Asuo, I. M., Fourmont, P., Ka, I., Gedamu, D., Bouzidi, S., Pignolet, A., ... Cloutier, S. G. (2019). Highly Efficient and Ultrasensitive Large-Area Flexible Photodetector Based on Perovskite Nanowires. *Small*, 15, 1804150–1804156. <https://doi.org/10.1002/smll.201804150>

- Asuo, I. M., Gedamu, D., Ka, I., Gerlein, L. F., Fortier, F.-X., Pignolet, A., ... Netchache, R. (2018). High-performance pseudo-halide perovskite nanowire networks for stable and fast-response photodetector. *Nano Energy*, 51, 324–332. <https://doi.org/10.1016/J.NANOEN.2018.06.057>
- Azeem, W., Riaz, S., Bukhtiar, A., Sajjad Hussain, S., Xu, Y., & Naseem, S. (2019). Ferromagnetic Ordering and Electromagnons in Microwave Synthesized BiFeO<sub>3</sub> Thin Films. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 475, 60–69. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2018.11.089>
- B. Kundys, M. Viret, D. C. (2010). Un oxyde aux propriétés vraiment multiples ! Retrieved from <http://iramis.cea.fr>
- Bahuguna, G., Mishra, N. K., Chaudhary, P., Kumar, A., & Singh, R. (2016). Thin Film Coating through Sol-Gel Gel Technique. *Research Journal of Chemical Sciences*, 6(7), 65–72.
- Bain, A. K., & Chand, P. (2017). *Ferroelectrics: Principles and Applications*. (John Wiley & Sons, Ed.). Weinheim, Germany: Wiley-VCH.
- Baji, A., Mai, Y. W., Li, Q., Wong, S. C., Liu, Y., & Yao, Q. W. (2011). One-Dimensional Multiferroic Bismuth Ferrite Fibers Obtained by Electrospinning Techniques. *Nanotechnology*, 22(23), 235702–235707. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/22/23/235702>
- Barbier, A. (2018). Single and Heterostructure Multiferroic Thin Films. In B. D. Stojanovic (Ed.), *Magnetic, Ferroelectric, and Multiferroic Metal Oxides* (1st ed., pp. 485–514). Belgrade, Serbie: Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-811180-2.00023-2>
- Béa, H., Lebeugle, D., Bibes, M., Colson, D., Ott, F., Dupé, B., ... Barthélémy, A. (2008). Magnetoelectric Coupling in BiFeO<sub>3</sub> Single Crystals and Thin Films. *Condensed Matter*. Retrieved from <http://www-lb.cea.fr/fr-en/activ08-09/H03.pdf>
- Bennett, J. T. (2014). *Development of Bismuth Ferrite Derived Piezoelectric Ceramics for High Temperature Applications*. University of Leeds, Leeds, United Kingdom. Retrieved from <https://www.semanticscholar.org/paper/Development-of-bismuth-ferrite-derived-ceramics-for-Bennett/ed60df5f17135dafcdd6554ef2b020ec3ec1868f>
- Bhatnagar, A., Roy Chaudhuri, A., Heon Kim, Y., Hesse, D., & Alexe, M. (2013). Role of Domain Walls in the Abnormal Photovoltaic Effect in BiFeO<sub>3</sub>. *Nature Communications*, 4. <https://doi.org/10.1038/ncomms3835>
- Bibes, M., & Barthélémy, A. (2008). Towards a Magnetoelectric Memory. *Nature Materials*, 7. Retrieved from [www.nature.com/naturematerials](http://www.nature.com/naturematerials)

- Binnig, G., Quate, C. F., & Gerber, C. (1986). Atomic Resolution with Atomic Force Microscope. *Physical Review Letters*, 56(9).  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.56.930>
- Bir, G. L., & Pikus, G. E. (1974). *Symmetry and Strain-induced Effects in Semiconductors*. (G. L. Bir & G. E. Pikus, Eds.) (1st ed.). New-York, NY, U.S.A.: John Wiley & Sons.
- Boisvert, A. (2014). *Conception d'un circuit d'étoffement pour photodiodes à avalanche en mode geiger pour intégration hétérogène 3D*. Université de Sherbrooke, Sherbrooke, QC. Retrieved from <https://savoirs.usherbrooke.ca/handle/11143/6153>
- Bowen, C. R., Kim, H. A., Weaver, P. M., & Dunn, S. (2014). Piezoelectric and Ferroelectric Materials and Structures for Energy Harvesting Applications. *Energy and Environmental Science*, 7, 25–44. <https://doi.org/10.1039/c3ee42454e>
- Bozgeyik, M. S., Katiyar, R. K., & Katiyar, R. S. (2018). Improved Magnetic Properties of Bismuth Ferrite Ceramics by La and Gd co-Substitution. *Journal of Electroceramics*, 40, 247–256. <https://doi.org/10.1007/s10832-018-0126-1>
- Bretos, I., Jiménez, R., Ricote, J., & Calzada, L. (2018). Synthesis by Low Temperature Solution Processing of Ferroelectric Perovskite Oxide Thin Films as Candidate Materials for Photovoltaic Applications. In M. Lira-Cantu (Ed.), *The Future of Semiconductor Oxides in Next-Generation Solar Cells*. Matthew Deans.
- Brivio, F., Frost, J. M., Skelton, J. M., Jackson, A. J., Weber, O. J., Weller, M. T., ... Walsh, A. (2015). Lattice Dynamics and Vibrational Spectra of the Orthorhombic, Tetragonal and Cubic Phases of Methylammonium Lead Iodide. *Physical Review B*, 92. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.92.144308>
- Broll, N. (1996). Caractérisation de solides critallisés par diffraction X. Retrieved from <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/mesures-analyses-th1/etudes-de-structure-et-caracterisation-42386210/caracterisation-de-solides-cristallisés-par-diffraction-x-p1080/>
- Bruyer, E. (2012). *Propriétés structurales, électroniques et ferroélectriques de systèmes Ln<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (Ln = lanthanides) et d'hétérostructures SrTiO<sub>3</sub>/BiFeO<sub>3</sub>*. Université d'Artois, Artois, France.
- Buenconsejo, P. J. (2019). Short Course on X-ray Diffraction Analysis of Thin Films and Surfaces. Retrieved from <https://research.ntu.edu.sg/facts/Training/Courses/Documents/Short Course Thin film XRD GIXRD RSA Buenconsejo 2019.pdf>
- Buurma, A. J. C., Blake, G. R., Palstra, T. T. M., & Adem, U. (2016). Multiferroic Materials : Physics and Properties. *Reference Module in Materials Science and Materials Engineering*. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803581-8.09245-6>

- Cao, F., Tian, W., Gu, B., Ma, Y., Lu, H., & Li, L. (2017). High-Performance UV–Vis Photodetectors Based on Electrospun ZnO Nanofiber-Solution Processed Perovskite Hybrid Structures. *Nano Research*, 10(7), 2244–2256. <https://doi.org/10.1007/s12274-016-1413-2>
- Casper, M. D., Losego, M. D., & Maria, J. P. (2013). Optimizing Phase and Microstructure of Chemical Solution-Deposited Bismuth Ferrite ( $\text{BiFeO}_3$ ) Thin Films to Reduce DC Leakage. *Journal of Materials Science*, 48, 1578–1584. <https://doi.org/10.1007/s10853-012-6914-0>
- Castel, E. (2010). *Synthèse de nouveaux matériaux multiferroïques au sein de la famille des bronzes quadratiques de formule  $\text{Ba}_2\text{LnFeNb}_4\text{O}_15$* . Université de Bordeaux 1, Bordeaux, France. Retrieved from <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00464154>
- Castro, A., Martins, M. A., Ferreira, L. P., Godinho, M., Vilarinho, P. M., & Ferreira, P. (2019). Multifunctional Nanopatterned Porous Bismuth Ferrite Thin Films. *Journal of Materials Chemistry C*, 7(25), 7788–7797. <https://doi.org/10.1039/C9TC01174A>
- Catalan, G., & Scott, J. F. (2009). Physics and Applications of Bismuth Ferrite. *Advanced Materials*, 21, 2463–2485. <https://doi.org/10.1002/adma.200802849>
- Catalan, G., & Scott, J. F. (2012). Magnetoelectric Coupling and Multiferroic Materials. In E. Y. Tsymbal, E. R. A. Dagotto, C.-B. Eom, & R. Ramamoorthy (Eds.), *Multifunctional Oxide Heterostructures* (1st ed.). Oxford, United Kingdom: Oxford University Press.
- Centronic LTD. (2019). Silicon Photodiode Structure & Operation. Retrieved from <http://www.centronic.co.uk/>
- Cetinkaya, A. O., Kaya, S., Aktag, A., Budak, E., & Yilmaz, E. (2015). Structural and Electrical Characterizations of  $\text{BiFeO}_3$  Capacitors Deposited by Sol-Gel Dip Coating Technique. *Thin Solid Films*, 590, 7–12. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2015.07.053>
- Chakrabarty, J. (2018). *Oxide Perovskites for Solar Energy Conversion*. INRS, Varennes, QC, CA. Retrieved from <http://espace.inrs.ca/id/eprint/7633/>
- Chakrabarty, J., Nechache, R., Harnagea, C., Li, S., & Rosei, F. (2016). Enhanced Photovoltaic Properties in Bilayer  $\text{BiFeO}_3/\text{Bi}-\text{Mn}-\text{O}$  Thin Films. *Nanotechnology*, 27. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/27/21/215402>
- Chakraborty, S., & Pal, M. (2018). Highly Efficient Novel Carbon Monoxide Gas Sensor based on Bismuth Ferrite Nanoparticles for Environmental Monitoring. *New Journal of Chemistry*, 42(9), 7188–7196. <https://doi.org/10.1039/c8nj01237g>
- Chatterjee, A. K. (2001). X-Ray Diffraction. In V. S. Ramachandran & J. J. Beaudoin (Eds.), *Handbook of Analytical Techniques in Concrete Science and Technology* (1st ed., pp. 1–10). London, UK: Taylor & Francis.

- 275–332). Norwich, New York, U.S.A.: William Andrew.
- Chen, G., Chen, J., Pei, W., Lu, Y., Zhang, Q., Zhang, Q., & He, Y. (2019). Bismuth Ferrite Materials for Solar Cells: Current Status and Prospects. *Materials Research Bulletin*, 110, 39–49. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2018.10.011>
- Chen, X., Hu, G., Yan, J., Wang, X., Yang, C., & Wu, W. (2008). Enhanced Multiferroic Properties of (1 1 0)-Oriented BiFeO<sub>3</sub> Film Deposited on Bi<sub>3.5</sub>Nd<sub>0.5</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub> -Buffered Indium Tin Oxide/Si Substrate. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 41. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/41/22/225402>
- Chu, Y., Chen, Y., Zhou, J., Zhou, B., & Huang, J. (2019). Efficient and Stable Perovskite Photodetectors Based on Thiocyanate-Assisted Film Formation. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 11(16), 14510–14514. rapid-communication. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b01715>
- Chu, Y. H., Martin, L. W., Holcomb, M. B., Gajek, M., Han, S. J., He, Q., ... Ramesh, R. (2008). Electric-Field Control of Local Ferromagnetism Using a Magnetoelectric Multiferroic. *Nature Materials*, 7, 478–482. <https://doi.org/10.1038/nmat2184>
- Cohen, R. E. (1992). Origin of Ferroelectricity in Perovskite Oxides. *Nature*, 358, 136–138. <https://doi.org/10.1038/358136a0>
- Cullity, B. D., & Stock, S. R. (2001). *Elements of X-Ray Diffraction*. (B. D. Cullity & S. R. Stock, Eds.) (3rd ed.). Ann Arbor, MI, U.S.A.: Prentice-Hall.
- Cyr, M. (2010). *Contribution à la caractérisation des fines minérales et à la compréhension de leur rôle joué dans le comportement rhéologique des matrices cimentaires*. Université de Sherbrooke, QC, CA. Retrieved from <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00489599>
- Das, R., Khan, G. G., & Mandal, K. (2013). Pr and Cr Co-Doped BiFeO<sub>3</sub> Nanotubes: An Advance Multiferroic Oxide Material. *EPJ Web of Conferences*, 40. <https://doi.org/10.1051/epjconf/20134015015>
- Delfard, N. B., Maleki, H., Mohammadi Badizi, A., & Taraz, M. (2019). Enhanced Structural, Optical , and Multiferroic Properties of Rod-Like Bismuth Iron Oxide Nanoceramics by Dopant Lanthanum. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 33. <https://doi.org/10.1007/s10948-019-05294-3>
- Deng, H., Deng, H., Yang, P., & Chu, J. (2012). Effect of Cr Doping on the Structure, Optical and Magnetic Properties of Multiferroic BiFeO<sub>3</sub> Thin Films. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 23, 1215–1218. <https://doi.org/10.1007/s10854-011-0575-7>

- Destouches, N. (2019). *Capteurs Photoniques*. Saint-Etienne, France. Retrieved from <https://perso.univ-st-etienne.fr/destoucn/>
- DiPalma, J. (2001). Bismuth Toxicity, Often Mild, Can Result in Severe Poisonings. Retrieved from [https://journals.lww.com/em-news/fulltext/2001/04000/bismuth\\_toxicity,\\_often\\_mild,\\_can\\_result\\_in\\_severe.12.aspx](https://journals.lww.com/em-news/fulltext/2001/04000/bismuth_toxicity,_often_mild,_can_result_in_severe.12.aspx)
- Diversified Enterprises. (2019). Viscosity, Surface Tension, Specific Density and Molecular Weight of Selected Liquids. Retrieved from [https://www.accudynetest.com/visc\\_table.html](https://www.accudynetest.com/visc_table.html)
- Dong, H., Wu, Z., Wang, S., Duan, W., & Li, J. (2013). Improving the Optical Absorption of BiFeO<sub>3</sub> for Photovoltaic Applications via Uniaxial Compression or Biaxial Tension. *Applied Physics Letters*, 102. <https://doi.org/10.1063/1.4793397>
- Dong, S., Yamauchi, K., Yunoki, S., Yu, R., Liang, S., Moreo, A., ... Dagotto, E. (2009). Exchange bias driven by the dzyaloshinskii-moriya interaction and ferroelectric polarization at G-type antiferromagnetic perovskite interfaces. *Physical Review Letters*, 103(12), 1–4. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.103.127201>
- Dou, L., Yang, Y. M., You, J., Hong, Z., Chang, W. H., Li, G., & Yang, Y. (2014). Solution-processed hybrid perovskite photodetectors with high detectivity. *Nature Communications*, 5, 1–6. <https://doi.org/10.1038/ncomms6404>
- Du, Y., Cheng, Z. X., Dou, S. X., Shahbazi, M., & Wang, X. L. (2010). Enhancement of Magnetization and Dielectric Properties of Chromium-Doped BiFeO<sub>3</sub> with Tunable Morphologies. *Thin Solid Films*, 518. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2010.03.118>
- Dupe, B. (2011). *Propriétés structurales et diélectrique de BiFeO<sub>3</sub> en couche mince*. Ecole Centrale Paris, Paris, France. Retrieved from <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00646714>
- Dziubaniuk, M., Bujakiewicz-Korońska, R., Suchanicz, J., Wyrwa, J., & Rękas, M. (2013). Application of Bismuth Ferrite Protonic Conductor for Ammonia Gas Detection. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 188, 957–964. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2013.08.020>
- Ederer, C., & Spaldin, N. A. (2005a). Influence of Strain and Oxygen Vacancies on the Magnetoelectric Properties of Multiferroic Bismuth Ferrite. *Physical Review B*, 71. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.71.224103>
- Ederer, C., & Spaldin, N. A. (2005b). Weak Ferromagnetism and Magnetoelectric Coupling in Bismuth Ferrite. *Physical Review B*, 71. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.71.060401>

- Eerenstein, W., Mathur, N. D., & Scott, J. F. (2006). Multiferroic and Magnetoelectric Materials. *Nature*, 442(7104), 759–765. <https://doi.org/10.1038/nature05023>
- EOT Electro-Optics Technology Inc. (2020). Photodetectors. Retrieved from <https://www.eotech.com/>
- Fang, Y., Armin, A., Meredith, P., & Huang, J. (2019). Accurate Characterization of Next-Generation Thin-Film Photodetectors. *Nature Photonics*, 13. <https://doi.org/10.1038/s41566-018-0288-z>
- Fang, Y., Dong, Q., Shao, Y., Yuan, Y., & Huang, J. (2015). Highly Narrowband Perovskite Single-Crystal Photodetectors Enabled by Surface-Charge Recombination. *Nature Photonics*, 9(10), 679–686. <https://doi.org/10.1038/nphoton.2015.156>
- Fay, P. (2001). Photodetectors. In K. H. J. Buschow, R. Cahn, M. Flemings, B. Ilschner, E. Kramer, S. Mahajan, & P. Veyssiére (Eds.), *Encyclopedia of Materials: Science and Technology* (pp. 6909–6923). <https://doi.org/10.1016/b0-08-043152-6/01225-0>
- Feng, J., Gong, C., Gao, H., Wen, W., Gong, Y., Jiang, X., ... Zhang, X. (2018). Single-Crystalline Layered Metal-Halide Perovskite Nanowires for Ultrasensitive Photodetectors. *Nature Electronics*, 1(7), 404–410. <https://doi.org/10.1038/s41928-018-0101-5>
- Fix, T. (2019). Oxide and Ferroelectric Solar Cells. In D. Ginley & T. Fix (Eds.), *Advanced Micro- and Nanomaterials for Photovoltaics* (pp. 19–34). Matthew Deans.
- Folen, V. J., Rado, G. T., & Stalder, E. W. (1961). Anisotropy of the Magnetoelectric Effect in Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Physical Review Letters*, 6(11). <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.6.607>
- FOSCO. (2019). FOSCO Connect : Fiber Optics for Sale CO. Retrieved from <https://www.fiberoptics4sale.com/blogs/archive-posts/95046662-pin-photodetector-characteristics-for-optical-fiber-communication>
- Furukawa, T., & Seo, N. (1990). Electrostriction as the Origin of Piezoelectricity in Ferroelectric Polymers. *Japanese Journal of Applied Physics*, 29(4). <https://doi.org/10.1143/JJAP.29.675/meta>
- Gabovich, A. (2015). *Superconductors: New Developments*. (A. Gabovich, Ed.). Riejska, Croatia: InTech.
- Gao, T., Chen, Z., Huang, Q., Niu, F., Huang, X., Qin, L., & Huang, Y. (2015). A Review : Preparation of Bismuth Ferrite Nanoparticles and its Applications in Visible-Light Induced Photocatalyses. *Reviews on Advanced Materials Science*, 40(2), 97–109. Retrieved from [https://www.researchgate.net/publication/281704565\\_A\\_review\\_Preparation\\_of\\_bismut](https://www.researchgate.net/publication/281704565_A_review_Preparation_of_bismut)

## h\_ferrite\_nanoparticles\_and\_its\_applications\_in\_visible-light\_induced\_photocatalyses

Gautreau, O. (2008). *Élaboration et étude d'hétérostructures épitaxiales bicouches Bi-Fe-O-Bi<sub>3.25</sub>La<sub>0.75</sub>ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub> comme système multiferroïque performant*. INRS-Énergie, Matériaux et Télécommunications, Varennes, QC. Retrieved from <http://espace.inrs.ca/id/eprint/6834/>

Gedamu, D., Asuo, I. M., Benetti, D., Basti, M., Ka, I., Cloutier, S. G., ... Néchache, R. (2018). Solvent-Antisolvent Ambient Processed Large Grain Size Perovskite Thin Films for High-Performance Solar Cells. *Scientific Reports*, 8. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-31184-0>

Ghione, G. (2009). *Semiconductor Devices for High-Speed Optoelectronics*. (G. Ghione, Ed.) (1st ed.). New-York, NY, U.S.A.: Cambridge University Press.

Ghosh, S., Dasgupta, S., Sen, A., & Maiti, H. S. (2005). Low Temperature Synthesis of Bismuth Ferrite Nanoparticles by a Ferrioxalate Precursor Method. *Materials Research Bulletin*, 40, 2073–2079. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2005.07.017>

Godara, S., Sinha, N., Ray, G., & Kumar, B. (2014). Combined Structural, Electrical, Magnetic and Optical Characterization of Bismuth Ferrite Nanoparticles Synthesized by Auto-Combustion Route. *Journal of Asian Ceramic Societies*, 2, 416–421. <https://doi.org/10.1016/j.jascer.2014.09.001>

Gong, X., Tong, M. H., Park, S. H., Liu, M., Jen, A., & Heeger, A. J. (2010). Semiconducting Polymer Photodetectors with Electron and Hole Blocking Layers: High Detectivity in the Near-Infrared. *Sensors*, 10, 6488–6496. <https://doi.org/10.3390/s100706488>

Gonzalez, G., Marshall, G., Molina, F. V., Dengra, S., & Rosso, M. (2001). Viscosity Effects in Thin-Layer Electrodeposition. *Journal of The Electrochemical Society*, 148, 479–487. <https://doi.org/10.1149/1.1377280>

Gruverman, A., Alexe, M., & Meier, D. (2019). Piezoresponse Force Microscopy and Nanoferroic Phenomena. *Nature Communications*, 10. <https://doi.org/10.1038/s41467-019-09650-8>

Guennou, M., Viret, M., & Kreisel, J. (2015). Bismuth-Based Perovskites as Multiferroics. *Comptes Rendus Physique*, 16(2), 182–192. <https://doi.org/10.1016/j.crhy.2015.01.008>

Guo, B., Deng, H., Zhai, X., Zhou, W., Meng, X., Weng, G., ... Chu, J. (2017). Cr Doping-Induced Structural Phase Transition, Optical Tuning and Magnetic Enhancement in BiFeO<sub>3</sub> Thin Films. *Materials Letters*, 186, 198–201. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2016.09.094>

- Hajlaoui, T. (2017). *Synthèse et étude des couches minces composites multiferroïques à base des bronzes de tungstène quadratiques*. Institut National de la Recherche Scientifique, Varenne, QC, CA. Retrieved from <http://espace.inrs.ca/view/creators/Hajlaoui=3AThameur=3A=3A.type.html>
- Hao, F., Stoumpos, C. C., Cao, D. H., Chang, R. P. H., & Kanatzidis, M. G. (2014). Lead-Free Solid-State Organic-Inorganic Halide Perovskite Solar Cells. *Nature Photonics*, 8(6), 489–494. <https://doi.org/10.1038/nphoton.2014.82>
- Harari, A., & Baffier, N. (2015). Des symétries aux propriétés : les systèmes quadratique (ou tétragonal) et orthorhombique. Retrieved from <https://www.mediachimie.org/ressource/cristaux-cristallographie-et-cristallochimie>
- Harrison, W. A. (1980). *Electronic Structure and the Properties of Solids: the Physics of Chemical Bonds*. (W. A. Harrison, Ed.) (1st ed.). New-York, NY, U.S.A.: Dover Publications, Inc.
- Haussonne, J.-M. (2002). *Céramiques pour l'électronique et l'électrotechnique*. (J.-M. Haussonne, Ed.) (1st ed.). Lausanne, Suisse: Presses polytechniques et universitaires romandes.
- Hayashi, M., Yasui, S., Funakubo, H., & Uchida, H. (2011). Preferential Crystal Growth of (100)-Oriented BiFeO<sub>3</sub> Films on Si Substrate. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 18. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/18/9/092033>
- Hill, N. A. (2000). Why Are There So Few Magnetic Ferroelectrics? *The Journal of Physical Chemistry B*, 104, 6694–6709. <https://doi.org/10.1021/jp000114x>
- Holzwarth, U., & Gibson, N. (2011). The Scherrer Equation Versus the ‘Debye – Scherrer Equation.’ *Nature Nanotechnology*, 6, 534. <https://doi.org/10.1038/nnano.2011.145>
- Hu, Q., Wu, H., Sun, J., Yan, D., Gao, Y., & Yang, J. (2016). Large-Area Perovskite Nanowire Arrays Fabricated by Large-Scale Roll-to-Roll Micro-Gravure Printing and Doctor Blading. *Nanoscale*, 8(9), 5350–5357. <https://doi.org/10.1039/C5NR08277C>
- Hu, X., Zhang, X., Liang, L., Bao, J., Li, S., Yang, W., & Xie, Y. (2014). High-Performance Flexible Broadband Photodetector Based on Organolead Halide Perovskite. *Advanced Functional Materials*, 24, 7373–7380. <https://doi.org/10.1002/adfm.201402020>
- Hu, Y., Fei, L., Zhang, Y., Yuan, J., Wang, Y., & Gu, H. (2011). Synthesis of Bismuth Ferrite Nanoparticles Via a Wet Chemical Route at Low Temperature. *Journal of Nanomaterials*, 2011. <https://doi.org/10.1155/2011/797639>
- Huang, D., Deng, H., Yang, P., & Chu, J. (2010). Optical and Electrical Properties of Multiferroic Bismuth Ferrite Thin Films Fabricated by Sol-Gel Technique. *Materials*

- Letters*, 64(20), 2233–2235. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2010.07.020>
- Huang, W., Li, S., Bouzidi, S., Lei, L., Zhang, Z., Xu, P., ... Néchache, R. (2019). Epitaxial Patterned Bi<sub>2</sub>FeCrO<sub>6</sub> Nanoisland Arrays with Room Temperature Multiferroic Properties. *Nanoscale Advances*, 1, 2139–2145. <https://doi.org/10.1039/c9na00111e>
- Huang, W., Yang, S., & Li, X. (2015). Multiferroic Heterostructures and Tunneling Junctions. *Journal of Materiomics*, 1(4), 263–284. <https://doi.org/10.1016/j.jmat.2015.08.002>
- Huang, Z., Li, P., Fan, Z., Fan, H., Luo, Q., Chen, C., ... Liu, J. M. (2017). Thickness Dependence of Photoconductance in Strained BiFeO<sub>3</sub> Thin Films With Planar Device Geometry. *Physica Status Solidi - Rapid Research Letters*, 12(1). <https://doi.org/10.1002/pssr.201700301>
- Irisawa, T. (2003). Theory of Crystal Growth from Vapor and Solution. In K. Byrappa & T. Ohachi (Eds.), *Crystal Growth Technology* (1st ed.). Norwich, NY, U.S.A.: William Andrew Inc.
- Jain, P., Wang, Q., Roldan, M., Glavic, A., Lauter, V., Urban, C., ... Fitzsimmons, M. R. (2015). Synthetic Magnetoelectric Coupling in a Nanocomposite Multiferroic. *Scientific Reports*. <https://doi.org/10.1038/srep09089>
- Jalkanen, P., Tuboltsev, V., Marchand, B., Savin, A., Puttaswamy, M., Vehkämäki, M., ... Leskelä, M. (2014). Magnetic Properties of Polycrystalline Bismuth Ferrite Thin Films Grown by Atomic Layer Deposition. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 5(24), 4319–4323. <https://doi.org/10.1021/jz502285f>
- Jarrier, R. (2012). *Influence de la stœchiométrie sur les propriétés physiques du multiferroïque BiFeO<sub>3</sub>*. Université Paris Sud XI, Paris, France. Retrieved from <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00676879> Submitted on 6 Mar 2012%0AHAL
- Jasprit Singh. (2001). Electrons in Semiconductors. In B. Zobrist (Ed.), *Semiconductor Devices: Basic Principles* (1st ed., pp. 50–88). New-York, NY, U.S.A.: John Wiley & Sons.
- Jenus, P. (2014). *Assembly of Magnetic Nanoparticles as a Basis for the Preparation of Hierarchically Structured Materials*. Jožef Stefan Institute, Ljubljana, Slovenia.
- Jiang, J., Xu, Z., Lin, J., & Liu, G. L. (2016). Lithography-Free, Low-Cost Method for Improving Photodiode Performance by Etching Silicon Nanocones as Antireflection Layer. *Journal of Sensors*, 2016. <https://doi.org/10.1155/2016/4019864>
- Jiles, D. (2016). *Introduction to Magnetism and Magnetic Materials* (3rd ed.). CRC Press. <https://doi.org/10.1201/b18948>

- Jo, S. H., Lee, S. G., & Lee, Y. H. (2012). Ferroelectric Properties of PZT/BFO Multilayer Thin Films Prepared Using the Sol-Gel Method. *Nanoscale Research Letters*, 7, 54–63. <https://doi.org/10.1186/1556-276X-7-54>
- Johnson, D. (2018). Graphene Membranes Enable a Novel Approach to Ubiquitous Photodetectors. Retrieved from <https://www.thegraphenecouncil.org/blogpost/1501180/296437/Graphene-Membranes-Enable-a-Novel-Approach-to-Ubiquitous-Photodetectors?tag=Andre+Geim>
- Ka, I., Asuo, I. M., Basu, S., Fourmont, P., Gedamu, D. M., Pignolet, A., ... Néchache, R. (2018). Hysteresis-Free 1D Network Mixed Halide-Perovskite Semitransparent Solar Cells. *Small*, 14, 1802319–1802326. <https://doi.org/10.1002/smll.201802319>
- Kadomtseva, A. M., Popov, Y. F., Pyatakov, A. P., Vorob'Ev, G. P., Zvezdin, A. K., & Viehland, D. (2006). Phase Transitions in Multiferroic BiFeO<sub>3</sub> Crystals, Thin-Layers, and Ceramics: Enduring Potential for a Single Phase, Room-Temperature Magnetoelectric “Holy Grail.” *Phase Transitions*, 79, 1019–1042. <https://doi.org/10.1080/01411590601067235>
- Kasap, S. O. (2006). *Principles of Electronic Materials and Devices*. (McGraw-Hill Education, Ed.) (3rd ed.). Suzanne Jeans.
- Kasap, S. O. (2013). *Optoelectronics and Photonics. Principles and Practices*. (Pearson Education, Ed.) (2nd ed.). Upper Saddle River, NJ, US.
- Khanbareh, H. (2016). *Expanding the Functionality of Piezo-Particulate Composites*. Delft University of Technology, Delft, Pays-Bas. <https://doi.org/10.4233/uuid:aab2497d-6eec-4956-8c15-8f5fdedc94f3>
- Khikhlovskyi, S. V. (2010). *The Renaissance of Multiferroics: Bismuth Ferrite (BiFeO<sub>3</sub>)--a Candidate Multiferroic Material in Nanoscience*. University of Groningen, Groningen, Pays-Bas. Retrieved from <http://www.rug.nl/research/zernike/education/topmasternanoscience/ns190khikhlovskyi.pdf>
- Khist, V. V., Eliseev, E. A., Glinchuk, M. D., Silibin, M. V., Karpinsky, D. V., & Morozovska, A. N. (2017). Size Effects of Ferroelectric and Magnetoelectric Properties of Semi-Ellipsoidal Bismuth Ferrite Nanoparticles. *Journal of Alloys and Compounds*, 714, 303–310. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.04.201>
- Khoomortezaei, S., Golobostanfard, M. R., & Abdizadeh, H. (2017). Phase Purity Control of Nanostructured Bismuth Ferrite Thin Film Synthesized via Sol – Gel Method with Heat Treatment Parameters. *11th Biennial Congress of the Iranian Ceramic Society. The 2nd International Conference on Ceramics*. Retrieved from <https://www.researchgate.net/publication/324587177>

- Kim, J. K., Kim, S. S., Kim, W. J., Bhalla, A. S., & Guo, R. (2006). Enhanced Ferroelectric Properties of Cr-Doped BiFeO<sub>3</sub> Thin Films Grown by Chemical Solution Deposition. *Applied Physics Letters*, 88(13). <https://doi.org/10.1063/1.2189453>
- Kojundo Chemical Lab. Co. Ltd. (2019). CSD Materials. Retrieved from [https://www.kojundo.co.jp/en\\_index/material/thin\\_film\\_material/csd.html](https://www.kojundo.co.jp/en_index/material/thin_film_material/csd.html)
- Kotnala, R. K., & Shah, J. (2015). Ferrite Materials : Nano to Spintronics Regime. In K. H. J. Buschow (Ed.), *Handbook of Magnetic Materials* (Vol. 23, pp. 291–379). Oxford, United Kingdom: Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63528-0.00004-8>
- Kreisel, J., & Kenzelmann, M. (2006). Multiferroics: The Challenge of Coupling Magnetism and Ferroelectricity. *Europhysics News*, 17–20. <https://doi.org/10.1051/epn/2009702>
- Kundys, B., Viret, M., Colson, D., & Kundys, D. O. (2010). Light-Induced Size Changes in BiFeO<sub>3</sub> Crystals. *Nature Materials*, 9, 803–805. <https://doi.org/10.1038/nmat2807>
- Ladd, M. F. C., & Palmer, R. A. (2003). *Structure Determination by X-Ray Crystallography*. (M. F. C. Ladd & R. A. Palmer, Eds.) (4th ed.). New-York, NY, U.S.A.: Kluwer Academic/Plenum Publishers.
- Larousserie, D. (2013). Ferrite de bismuth, le solide surdoué. Retrieved from [https://www.lemonde.fr/sciences/article/2013/06/24/ferrite-de-bismuth-le-solide-surdoue\\_3435707\\_1650684.html](https://www.lemonde.fr/sciences/article/2013/06/24/ferrite-de-bismuth-le-solide-surdoue_3435707_1650684.html)
- Lawes, G., & Srinivasan, G. (2011). Introduction to Magnetoelectric Coupling and Multiferroic Films. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 44. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/44/24/243001>
- Lee, C. C., Biring, S., Ren, S. J., Li, Y. Z., Li, M. Z., Al Amin, N. R., & Liu, S. W. (2019). Reduction of Dark Current Density in Organic Ultraviolet Photodetector by Utilizing an Electron Blocking Layer of TAPC Doped with MoO<sub>3</sub>. *Organic Electronics*, 65, 150–155. <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2018.11.016>
- Lee, M. (2017). *X-Ray Diffraction for Materials Research: From Fundamentals to Applications*. (M. Lee, Ed.) (1st ed.). Oakville, ON, CA: Apple Academic Press, Inc.
- Lee, S. U., Kim, S. S., Jo, H. K., Park, M. H., Kim, J. W., & Bhalla, A. S. (2007). Electrical Properties of Cr-Doped BiFeO<sub>3</sub> Thin Films Fabricated on the p-Type Si (100) Substrate by Chemical Solution Deposition. *Journal of Applied Physics*, 102. <https://doi.org/10.1063/1.2769786>
- Lee, W. M., Sung, J. H., Chu, K., Moya, X., Lee, D., Kim, C. J., ... Jo, M. H. (2012). Spatially Resolved Photodetection in Leaky Ferroelectric BiFeO<sub>3</sub>. *Advanced Materials*, 24(10), 49–53. <https://doi.org/10.1002/adma.201102816>

- Lelièvre, J. (2017). *Nouveaux matériaux sans plomb à base de bismuth : vers des composés de type (A,A')(B)O<sub>3</sub> et (A,A')(BB')O<sub>3</sub>*. Université de Limoges, Limoges, France.
- Leng, Y. (2008). Scanning Electron Microscope. In Y. Leng (Ed.), *Materials Characterization: Introduction to Microscopic and Spectroscopic Methods* (1st ed., pp. 121–144). Clementi Loop, Singapour: John Wiley & Sons.
- Lenntech. (2020). Bismuth. Retrieved from <https://www.lenntech.com/periodic/elements/bi.htm>
- Lerner, E. J. (1996). Photodetectors Cover the Applications Spectrum. Retrieved from <https://www.laserfocusworld.com/detectors-imaging/article/16549047/photodetectors-cover-the-applications-spectrum>
- Leung, S. F., Ho, K. T., Kung, P. K., Hsiao, V. K. S., Alshareef, H. N., Wang, Z. L., & He, J. H. (2018). A Self-Powered and Flexible Organometallic Halide Perovskite Photodetector with Very High Detectivity. *Advanced Materials*, 30, 1704611–1704618. <https://doi.org/10.1002/adma.201704611>
- Li, C. (2013). How Does Atomic Force Microscopy Work and What Can It Do ? Retrieved from [https://www.bruker.com/fileadmin/user\\_upload/8-PDF-Docs/SurfaceAnalysis/AFM/Webinars/How\\_Does\\_Atomic\\_Force\\_Microscopy\\_Work\\_and\\_What\\_Can\\_It\\_Do-Webinar.pdf](https://www.bruker.com/fileadmin/user_upload/8-PDF-Docs/SurfaceAnalysis/AFM/Webinars/How_Does_Atomic_Force_Microscopy_Work_and_What_Can_It_Do-Webinar.pdf)
- Li, C., Cui, A., Chen, F., Jiang, K., Shang, L., Jiang, J., ... Chu, J. (2019). Preparation and Characterization of Narrow Bandgap Ferroelectric (K, Ba)(Ni, Nb)O<sub>3-δ</sub> Films for Mesoporous All-Oxide Solar Cells. *New Journal of Physics*, 21. <https://doi.org/10.1088/1367-2630/aaf8eb>
- Li, S., Zhang, G., Zheng, H., Wang, N., Zheng, Y., & Wang, P. (2016). Microwave-assisted synthesis of BiFeO<sub>3</sub> nanoparticles with high catalytic performance in microwave-enhanced Fenton-like process. *RSC Advances*, 6(85), 82439–82446. <https://doi.org/10.1039/c6ra12728b>
- Lian, Z., Yan, Q., Lv, Q., Wang, Y., Liu, L., Zhang, L., ... Sun, J. L. (2015). High-Performance Planar-Type Photodetector on (100) Facet of MAPbI<sub>3</sub> Single Crystal. *Scientific Reports*, 5. <https://doi.org/10.1038/srep16563>
- Lim, S. H., Murakami, M., Yang, J. H., Young, S. Y., Hattrick-Simpers, J., Wuttig, M., ... Takeuchi, I. (2008). Enhanced Dielectric Properties in Single Crystal-Like BiFeO<sub>3</sub> Thin Films Grown by Flux-Mediated Epitaxy. *Applied Physics Letters*, 92. <https://doi.org/10.1063/1.2831665>
- Lin, F., Yu, Q., Deng, L., Zhang, Z., He, X., Liu, A., & Shi, W. (2017). Effect of La/Cr Codoping on Structural Transformation, Leakage, Dielectric and Magnetic Properties of

- BiFeO<sub>3</sub> Ceramics. *Journal of Materials Science*, 52(12), 7118–7129.  
<https://doi.org/10.1007/s10853-017-0947-3>
- Lin, Y.-H., Lan, J., & Nan, C. (2019). *Oxide Thermoelectric Materials: from Basic Principles to Applications*. (John Wiley & Sons, Ed.). Wiley-VCH.
- Liu, B., Yan, H., Chen, S., Guan, Y., Wu, G., Jin, R., & Li, L. (2017). Stable and Controllable Synthesis of Silver Nanowires for Transparent Conducting Film. *Nanoscale Research Letters*, 12. <https://doi.org/10.1186/s11671-017-1963-6>
- Liu, H., Liu, Z., Liu, Q., & Yao, K. (2006). Ferroelectric Properties of BiFeO<sub>3</sub> Films Grown by Sol-Gel Process. *Thin Solid Films*, 500, 105–109.  
<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2005.11.041>
- Liu, T., Xu, Y., & Zhao, J. (2010). Low-Temperature Synthesis of BiFeO<sub>3</sub> via PVA Sol-Gel Route. *Journal of the American Ceramic Society*, 93(11), 3637–3641.  
<https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2010.03945.x>
- Liu, Y., Wang, S., Chen, Z., & Xiao, L. (2016). Applications of Ferroelectrics in Photovoltaic Devices. *Science China Materials*, 59, 851–866.  
<https://doi.org/10.1007/s40843-016-5102-0>
- Locock, A. J., & Mitchell, R. H. (2018). Perovskite Classification : An Excel Spreadsheet to Determine and Depict End- Member Proportions for the Perovskite- and Vapnikite- Subgroups of the Perovskite Supergroup. *Computers and Geosciences*, 113, 106–114.  
<https://doi.org/10.1016/j.cageo.2018.01.012>
- Loh, L., Briscoe, J., & Dunn, S. (2013). Perovskite Enhanced Solid State ZnO Solar Cells. *Journal of Physics: Conference Series*, 476. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/476/1/012008>
- Lone, I. H., Aslam, J., Radwan, N. R. E., Bashal, A. H., Ajlouni, A. F. A., & Akhter, A. (2019). Multiferroic ABO<sub>3</sub> Transition Metal Oxides : a Rare Interaction of Ferroelectricity and Magnetism. *Nanoscale Research Letters*. <https://doi.org/10.1186/s11671-019-2961-7>
- Lopes, A. M. L., Araujo, J. P., & Ferdov, S. (2014). Room Temperature Synthesis of Bi<sub>25</sub>FeO<sub>39</sub> and Hydrothermal Kinetic Relations between Sillenite- and Distorted Perovskite-Type Bismuth Ferrites. *Dalton Transactions*, 43.  
<https://doi.org/10.1039/C4DT01825G>
- Louis Desmarais. (1998). *Applied Electro Optics*. (P. Education, Ed.). Upper Saddle River, NJ, US: Prentice-Hall, Inc.

- Loussert, A., Debus, J.-C., & Vanderborck, G. (2013). Studying the Behavior of Piezoelectric Single Crystals for Sonar Using ATILA. In K. Uchino & J.-C. Debus (Eds.), *Applications of ATILA FEM Software to Smart Materials : Case Studies in Designing Devices* (1st ed., pp. 203–229). Woodhead Publishing. <https://doi.org/10.1533/9780857096319.2.203>
- Lubk, A., Gemming, S., & Spaldin, N. A. (2009). First-Principles Study of Ferroelectric Domain Walls in Multiferroic Bismuth Ferrite. *Physical Review B*, 80. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.80.104110>
- Lusiola, T., & Clemens, F. (2016). Ferroelectric of One-Dimensional Nano- and Microstructures by Different Spinning Techniques and Their Characterization. In M. Alguero, J. M. Gregg, & L. Mitoseriu (Eds.), *Nanoscale Ferroelectrics and Multiferroics: Key Processing and Characterization Issues, and Nanoscale Effects* (1st ed.). West Sussex, UK: John Wiley & Sons.
- Lv, Y., Xing, J., Zhao, C., Chen, D., Dong, J., Hao, H., ... Zheng, Z. (2015). The Effect of Solvents and Surfactants on Morphology and Visible-Light Photocatalytic Activity of BiFeO<sub>3</sub> Microcrystals. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 26, 1525–1532. <https://doi.org/10.1007/s10854-014-2571-1>
- Maleki, H., Haselpour, M., & Fathi, R. (2018). The Effect of Calcination Conditions on Structural and Magnetic Behavior of Bismuth Ferrite Synthesized by Co-Precipitation Method. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 29, 4320–4326. <https://doi.org/10.1007/s10854-017-8379-z>
- Mammeri, F. (2019). Nanostructured Flexible PVDF and Fluoropolymer-Based Hybrid Films. *Nanostructured Thin Films*. In M. Benelmekki & A. Erbe (Eds.), *Nanostructured Thin Films: Fundamentals and Applications* (pp. 67–101). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102572-7.00003-9>
- Mao, W., Wang, X., Chu, L., Zhu, Y., Wang, Q., Zhang, J., ... Huang, W. (2016). Simultaneous Enhancement of Magnetic and Ferroelectric Properties in Dy and Cr Co-Doped. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 18, 6399–6405. <https://doi.org/10.1039/c5cp07327h>
- Marghussian, V. (2015). Magnetic Properties of Nano-Glass Ceramics. In *Nano-Glass Ceramics: Processing, Properties and Applications* (1st ed., pp. 181–223). Téhéran, Iran: Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-35386-1.00004-9>
- Martin, L. W., Crane, S. P., Chu, Y. H., Holcomb, M. B., Gajek, M., Huijben, M., ... Ramesh, R. (2008). Multiferroics and Magnetoelectrics: Thin Films and Nanostructures. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 20. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/20/43/434220>

Menou, N. (2004). *Technologie FeRAM : fiabilité et mécanismes de défaillance de condensateurs ferroélectriques élémentaires et intégrés*. Université du Sud Toulon, Toulon, France. Retrieved from <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00008576>

Minot, E. D., Yaish, Y., Sazonova, V., Park, J., Brink, M., & McEuen, P. L. (2003). Tuning Carbon Nanotube Bandgaps with Strain. *Physical Review Letters*, 90(15). <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.90.156401>

Mocherla, P. S. V., Karthik, C., Ubic, R., Rao, M. S. R., & Sudakar, C. (2013). Tunable Bandgap in BiFeO<sub>3</sub> Nanoparticles : The Role of Microstrain and Oxygen Defects. *Applied Physics Letters*, 103. <https://doi.org/10.1063/1.4813539>

Mondal, S., Dutta, K., Dutta, S., Jana, D., Kelly, A. G., & De, S. (2018). Efficient Flexible White-Light Photodetectors Based on BiFeO<sub>3</sub> Nanoparticles. *ACS Applied Nano Materials*, 1(2), 625–631. <https://doi.org/10.1021/acsanm.7b00123>

Murari, N. M., Thomas, R., Winterman, A., Melgarejo, R. E., Pavunny, S. P., & Katiyar, R. S. (2009). Structural, Electrical, and Magnetic Properties of Chemical Solution Deposited Bi ( Fe0 . 95 Cr0.05 ) O<sub>3</sub> Thin Films on Platinized Silicon Substrates. *Journal of Applied Physics*, 105, 1–7. <https://doi.org/10.1063/1.3116506>

Mushtaq, F., Chen, X., Hoop, M., Gattinoni, C., Nelson, B. J., & Pané, S. (2018). Piezoelectrically Enhanced Photocatalysis with BiFeO<sub>3</sub> Nanostructures for Efficient Water Remediation. *IScience*, 4, 236–246. <https://doi.org/10.1016/j.isci.2018.06.003>

Nakamura, Y., Nakashima, S., & Okuyam, M. (2011). BiFeO<sub>3</sub> Thin Films Prepared by Chemical Solution Deposition with Approaches for Improvement of Ferroelectricity. In M. Lallart (Ed.), *Ferroelectrics - Material Aspects* (1st ed.). Rijeka, Croatie: InTech. <https://doi.org/10.5772/16841>

Nanoscience Instruments. (2019). Scanning Electron Microscopy. Retrieved from [www.nanoscience.com/techniques/scanning-electron-microscopy/](http://www.nanoscience.com/techniques/scanning-electron-microscopy/)

Nataraj, L., Xu, F., & Cloutier, S. G. (2010). Direct-Bandgap Luminescence at Room-Temperature from Highly-Strained Germanium Nanocrystals. *Optics Express*, 18(7), 11272–11277. <https://doi.org/10.1364/OE.18.007085>

Nechache, R. (2009). *Synthèse et caractérisation de couche mince épitaxiées de matériaux multiferroïques*. INRS - Energie, Matériaux et Télécommunications, Varennes, QC.

Nechache, R., Harnagea, C., Li, S., Cardenas, L., Huang, W., Chakrabartty, J., & Rosei, F. (2014). Bandgap Tuning of Multiferroic Oxide Solar Cells. *Nature Photonics*, 9(1), 61–67. <https://doi.org/10.1038/nphoton.2014.255>

- Néel, L. (1940). Le ferromagnétisme et l'état métallique. *Journal de Physique*, 1(7), 242–250. Retrieved from <https://hal.archives-ouvertes.fr/jpa-00233750>
- Novák, J., Hasenöhrl, S., Alonso, M. I., & Garriga, M. (2001). Influence of Tensile and Compressive Strain on the Band Gap Energy of Ordered InGaP. *Applied Physics Letters*, 79, 2758–2761. <https://doi.org/10.1063/1.1413725>
- Nudelman, S. (1962). The Detectivity of Infrared Photodetectors. *Applied Optics*, 1(5). <https://doi.org/10.1364/ao.1.000627>
- Omnès, F. (2009). Introduction to Semiconductor Photodetectors. In D. Decoster & J. Harari (Eds.), *Optoelectronic Sensors*. ISTE.
- Omnès, F., Monroy, E., Muñoz, E., & Reverchon, J. (2007). Wide Bandgap UV Photodetectors : A Short Review of Devices and Applications. *Gallium Nitride Materials and Devices II*, 6473. <https://doi.org/10.1117/12.705393>
- Ortega, N., Kumar, A., Scott, J. F., & Katiyar, R. S. (2015). Multifunctional Magnetoelectric Materials for Device Applications. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 27. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/27/50/504002>
- OSI Optoelectronics. (2013). Photoconductive Series. Retrieved from <http://www.osioptoelectronics.com/Libraries/Datasheets/Photoconductive-Photodiodes.sflb.ashx>
- Ossila. (2020a). Fto Coated Glass (Unpatterned). Retrieved from <https://www.ossila.com/products/fto-glass-unpatterned?variant=21518956481>
- Ossila. (2020b). Spin Coating: Complete Guide to Theory and Techniques. Retrieved from <https://www.ossila.com/pages/spin-coating>
- Palkar, V. R., John, J., & Pinto, R. (2002). Observation of Saturated Polarization and Dielectric Anomaly in Magnetoelectric BiFeO<sub>3</sub> Thin Films. *Applied Physics Letters*, 80, 1628–1630. <https://doi.org/10.1063/1.1458695>
- Paraschiv, C., Jurca, B., Ianculescu, A., & Carp, O. (2008). Synthesis of Nanosized Bismuth Ferrite (BiFeO<sub>3</sub>) by a Combustion Method Starting from Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O-Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O-Glycine or Urea Systems. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 94(2), 411–416. <https://doi.org/10.1007/s10973-008-9145-5>
- Park systems. (2010). Piezoelectric Force Microscopy (PFM). Retrieved from <https://parksystems.com/park-spm-modes/93-dielectric-piezoelectric/230-piezoelectric-force-microscopy-pfm>

- Peng, Y. T., Chiou, S. H., Hsiao, C. H., Ouyang, C., & Tu, C. S. (2017). Remarkably Enhanced Photovoltaic Effects and First-Principles Calculations in Neodymium Doped BiFeO<sub>3</sub>. *Scientific Reports*, 7. <https://doi.org/10.1038/srep45164>
- Perca, C. (2007). *Structure cristalline et magnétique de perovskites RBaMn<sub>2</sub>O<sub>6-d</sub> (où d=0 et 0.5)*. Université Paris XI, Paris, France. Retrieved from <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00076575v2>
- Perkampus, H.-H. (1992). *UV-VIS Spectroscopy and Its Applications*. (H.-H. Perkampus, Ed.) (1st ed.). Berlin, Germany: Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
- Pillai, S., Tripathi, D., Ahmad Para, T., Das, A., Shripathi, T., & Shelke, V. (2016). Confirmation of Enhanced Magnetic Moment in Interface-Engineered BiFeO<sub>3</sub>-LaMnO<sub>3</sub> Composites. *Journal of Applied Physics*, 120. <https://doi.org/10.1063/1.4966610>
- Pittalwala, I. (2017). Prototype Shows How Tiny Photodetectors Can Double Their Efficiency. Retrieved from <https://ucrtoday.ucr.edu/49282>
- Poghossian, A. S., Abovian, H. V., Avakian, P. B., Mkrtchian, S. H., & Haroutunian, V. M. (1991). Bismuth Ferrites: New Materials for Semiconductor Gas Sensors. *Sensors and Actuators: B*, 4, 545–549. [https://doi.org/10.1016/0925-4005\(91\)80167-I](https://doi.org/10.1016/0925-4005(91)80167-I)
- Pohl, T., Meindl, P., Johannsen, U., Taubert, D., & Werner, L. (2019). Measurement of the Absolute Spectral Responsivity in the Mid-Infrared Based on the Cryogenic Electrical Substitution Radiometer and an Optimized Thermopile Detector. *Journal of Sensors and Sensors Systems*, 8, 195–205. <https://doi.org/10.5194/jsss-8-195-2019>
- Ponzoni, C., Rosa, R., Cannio, M., Buscaglia, V., Finocchio, E., Nanni, P., & Leonelli, C. (2013). Optimization of BFO Microwave-Hydrothermal Synthesis : Influence of Process Parameters. *Journal of Alloys and Compounds*, 558, 150–159. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.01.039>
- Prado-Gonjal, J., Villafuerte-Castrejón, M. E., Fuentes, L., & Morán, E. (2009). Microwave-Hydrothermal Synthesis of the Multiferroic BiFeO<sub>3</sub>. *Materials Research Bulletin*, 44(8), 1734–1737. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2009.03.015>
- Prellier, W., Singh, M. P., Simon, C., & Raveau, B. (2008). Des composés massifs aux couches minces. *Reflets de La Physique*, 8, 14–16.
- Prokhorenko, S. (2015). *Multiscale Modeling of Multiferroic Nanocomposites*. Ecole Centrale Paris, Paris, France. Retrieved from <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01127181>
- Qi, J., Ma, N., Ma, X., Adelung, R., & Yang, Y. (2018). Enhanced Photocurrent in BiFeO<sub>3</sub> Materials by Coupling Temperature and Thermo-Phototronic Effects for Self-Powered

- UV Photodetector System. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 10, 13712–13719. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b02543>
- Research Technavio. (2018). Global Photo Detector Market 2018-2022. Retrieved from <https://www.technavio.com/report/global-photo-detector-market-analysis-share-2018?tnplus>
- Rockett, A. (2008). *The Materials Science of Semiconductors*. (A. Rockett, Ed.) (1st ed.). New-York, NY, U.S.A.: Springer Science+Business Media.
- Rodriguez, J. B., Plis, E., Bishop, G., Sharma, Y. D., Kim, H., Dawson, L. R., & Krishna, S. (2007). n B n Structure Based on InAs/GaSb Type-II Strained Layer Superlattices. *Applied Physics Letters*, 91, 91–93. <https://doi.org/10.1063/1.2760153>
- Sahu, N., Parija, B., & Panigrahi, S. (2009). Fundamental Understanding and Modeling of Spin Coating Process: A Review. *Indian Journal of Physics*, 83(4), 493–502. <https://doi.org/10.1007/s12648-009-0009-z>
- Sanjoom, K., Pengpat, K., Eitssayeam, S., Rujijanagul, G., & Jarupoom, P. (2013). Dielectric Properties of Modified BiFeO<sub>3</sub> Ceramics. *Joint IEEE International Symposium on Applications of Ferroelectric and Workshop on Piezoresponse Force Microscopy (ISAF/PFM)*, 50, 201–204. <https://doi.org/10.1109/ISAF.2013.6748733>
- Sankar Ganesh, R., Sharma, S. K., Sankar, S., Divyapriya, B., Durgadevi, E., Raji, P., ... Kim, D. Y. (2017). Microstructure, Structural, Optical and Piezoelectric Properties of BiFeO<sub>3</sub> Nanopowder Synthesized from Sol-Gel. *Current Applied Physics*, 17, 409–416. <https://doi.org/10.1016/j.cap.2016.12.008>
- Sardela, M. (2008). X-Ray Analysis Methods. Retrieved from [https://mrl.illinois.edu/sites/default/files/pdfs/Workshop08\\_X-ray\\_Handouts.pdf](https://mrl.illinois.edu/sites/default/files/pdfs/Workshop08_X-ray_Handouts.pdf)
- Sati, P. C., Kumar, M., & Chhoker, S. (2015). Phase Evolution, Magnetic, Optical, and Dielectric Properties of Zr-Substituted Bi<sub>0.9</sub>Gd<sub>0.1</sub>FeO<sub>3</sub> Multiferroics. *Journal of the American Ceramic Society*, 98(6), 1884–1890. <https://doi.org/10.1111/jace.13562>
- Scriven, L. E. (1988). Physics and Applications of Dip Coating and Spin Coating. *MRS Proceedings*, 121, 717–729. <https://doi.org/10.1557/proc-121-717>
- Seeger, K. (2004). *Semiconductor Physics: An Introduction*. (K. Seeger, Ed.) (9th ed.). Berlin, Germany: Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
- Sheoran, N., Kumar, V., & Kumar, A. (2018). Comparative Study of Structural, Magnetic and Dielectric Properties of CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/BiFeO<sub>3</sub> and BiFeO<sub>3</sub>/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Core-Shell Nanocomposites. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 475, 30–37. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2018.11.120>

- Shi, W. (2016). PhotodéTECTeurs. Retrieved from <http://docplayer.fr/72300880-Photodetecteurs-wei-shi-departement-de-genie-electrique-et-de-genie-informatique-laval-universite-octobre-2016-gel-4203-optoelectronique.html>
- Shirsath, S. E., Wang, D., Jadhav, S. S., Mane, M. L., & Li, S. (2018). Ferrites Obtained by Sol-Gel Method. In L. Klein, M. Aparicio, & A. Jitianu (Eds.), *Handbook of Sol-Gel Science and Technology* (2nd ed., pp. 696–732). Cham, Switzerland: Springer International Publishing AG. [https://doi.org/10.1007/978-3-319-32101-1\\_125](https://doi.org/10.1007/978-3-319-32101-1_125)
- Simões, A. Z., Riccardi, C. S., Dos Santos, M. L., González Garcia, F., Longo, E., & Varela, J. A. (2009). Effect of Annealing Atmosphere on Phase Formation and Electrical Characteristics of Bismuth Ferrite Thin Films. *Materials Research Bulletin*, 44, 1747–1752. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2009.03.011>
- Simons, J. H., & Wilson, W. H. (1955). Surface Tension and Viscosity of Liquids. *The Journal of Chemical Physics*, 23, 613–617. <https://doi.org/10.1063/1.1742066>
- Singh, G., Yadav, R. P., Bhasker, H. P., Kumar, M., Rajput, P., Rao, P. N., ... Singh, M. K. (2018). Investigation of Fractal Feature of Multiferroic BiFeO<sub>3</sub> Thin Films Deposited on Different Substrates. *Materials Research Express*, 5. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/aae1c0>
- Sinha, A. K., Bhushan, B., Jagannath, Sharma, R. K., Sen, S., Mandal, B. P., ... Gadkari, S. C. (2019). Enhanced Dielectric, Magnetic and Optical Properties of Cr-Doped BiFeO<sub>3</sub> Multiferroic Nanoparticles Synthesized by Sol-Gel Route. *Results in Physics*, 13. <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2019.102299>
- Snellings, R. (2015). X-ray powder diffraction (XRD): Basic principles & practical applications. Retrieved from [https://documents.epfl.ch/users/s/st/ston/www/2LC3Course\\_XRD-Rietveld.pdf](https://documents.epfl.ch/users/s/st/ston/www/2LC3Course_XRD-Rietveld.pdf)
- Spaldin, N. A., & Fiebig, M. (2005). The Renaissance of Magnetoelectric Multiferroics. *Science*, 309, 391–392. <https://doi.org/10.1126/science.1113357>
- Sutherland, B. R., Johnston, A. K., Ip, A. H., Xu, J., Adinolfi, V., Kanjanaboos, P., & Sargent, E. H. (2015). Sensitive, Fast, and Stable Perovskite Photodetectors Exploiting Interface Engineering. *ACS Photonics*, 2, 1117–1123. <https://doi.org/10.1021/acspophotonics.5b00164>
- Swain, A. B., Rath, M., Biswas, P. P., Rao, M. S. R., & Murugavel, P. (2019). Polarization Controlled Photovoltaic and Self-Powered Photodetector Characteristics in Pb-Free Ferroelectric Thin Film. *APL Materials*, 7(1), 0–7. <https://doi.org/10.1063/1.5064454>
- Sze, S. M. (2002). *Semiconductor Devices Physics Technology. 2nd Edition.* (W. Zobrist, Ed.) (2nd ed.). New-York, NY, US: John Wiley & Sons.

- Tai, Q., You, P., Sang, H., Liu, Z., Hu, C., Chan, H. L. W., & Yan, F. (2016). Efficient and Stable Perovskite Solar Cells Prepared in Ambient Air Irrespective of the Humidity. *Nature Communications*, 7. <https://doi.org/10.1038/ncomms11105>
- Tan, G. Q., Zheng, Y. Q., Miao, H. Y., Xia, A., & Ren, H. J. (2012). Controllable Microwave Hydrothermal Synthesis of Bismuth Ferrites and Photocatalytic Characterization. *Journal of the American Ceramic Society*, 95(1), 280–289. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2011.04775.x>
- Thorlabs. (2017). Si Photodiode FD11A. Retrieved from <https://www.thorlabs.com/thorproduct.cfm?partnumber=FD11A>
- Tian, W., Vaithyanathan, V., Schlom, D. G., Zhan, Q., Yang, S. Y., Chu, Y. H., & Ramesh, R. (2007). Epitaxial Integration of (0001) BiFeO<sub>3</sub> with (0001) GaN. *Applied Physics Letters*, 90, 88–91. <https://doi.org/10.1063/1.2730580>
- Tian, W., Zhou, H., & Li, L. (2017). Hybrid Organic–Inorganic Perovskite Photodetectors. *Small*, 13. <https://doi.org/10.1002/smll.201702107>
- Tyona, M. D. (2013). A Theoretical Study on Spin Coating Technique. *Advances in Materials Research*, 2(4), 195–208. <https://doi.org/10.12989/amr.2013.2.4.195>
- Valente-Feliciano, A.-M. (2015). *Development of SRF Monolayer/Multilayer Thin Film Materials to Increase the Performance of SRF Accelerating Structures beyond Bulk Nb*. Université Paris-Sud, Paris, France. Retrieved from <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01126883>
- Vila-fungueiriño, J. M., Gómez, A., Antoja-lleonart, J., Gázquez, J., Magén, C., Noheda, B., & Carretero-genevrier, A. (2018). Direct and Converse Piezoelectric Responses at the Nanoscale from Epitaxial BiFeO<sub>3</sub> Thin Films Grown by Polymer Assisted Deposition. *Nanoscale*, 10. <https://doi.org/10.1039/c8nr05737k>
- Vorobiev, A., Ahmed, T., & Gevorgian, S. (2012). Microwave Response of BiFeO<sub>3</sub> Films in Parallel-Plate Capacitors. *Integrated Ferroelectrics*, 134(1), 111–117. <https://doi.org/10.1080/10584587.2012.665307>
- Wang, D., Wang, M., Liu, F., Cui, Y., Zhao, Q., Sun, H., ... Cao, M. (2015). Sol-Gel Synthesis of Nd-doped BiFeO<sub>3</sub> Multiferroic and its Characterization. *Ceramics International*, 41, 8768–8772. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.03.100>
- Wang, H., Dai, Y., Liu, Z., Xie, Q., Liu, C., Lin, W., ... Chen, J. (2020). Overcoming the Limits of the Interfacial Dzyaloshinskii–Moriya Interaction by Antiferromagnetic Order in Multiferroic Heterostructures. *Advanced Materials*, 32(14), 1–9. <https://doi.org/10.1002/adma.201904415>

- Wang, H., Khatkhatay, F., Jian, J., Huang, J., Fan, M., & Wang, H. (2019). Strain Tuning of Ferroelectric and Optical Properties of Rhombohedral-like BiFeO<sub>3</sub> Thin Films on SrRuO<sub>3</sub>-buffered Substrates. *Materials Research Bulletin*, 110, 120–125. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2018.10.016>
- Wang, J., Luo, L., Han, C., Yun, R., Tang, X., Zhu, Y., ... Feng, Z. (2019). The Microstructure, Electric, Optical and Photovoltaic Properties of BiFeO<sub>3</sub> Thin Films Prepared by Low Temperature Sol-Gel Method. *Materials*, 12(9), 1444–1454. <https://doi.org/10.3390/ma12091444>
- Wang, J., Ma, J., Yang, Y., Chen, M., Zhang, J., Ma, J., & Nan, C.-W. (2019). Ferroelectric Photodetector with High Current on-off Ratio ( $\sim 1 \times 104\%$ ) in Self-Assembled Topological Nanoislands. *ACS Applied Electronic Materials*, 1, 862–868. <https://doi.org/10.1021/acsaelm.9b00060>
- Wang, J., Neaton, J. B., Zheng, H., Nagarajan, V., Ogale, S. B., Liu, B., ... Ramesh, R. (2003). Epitaxial BiFeO<sub>3</sub> Multiferroic Thin Film Heterostructures. *Science*, 299(5613), 1719–1722. <https://doi.org/10.1126/science.1080615>
- Wang, W.-C. (2019). Optical Detectors - Photodiodes and Phototransistors. Retrieved from <https://depts.washington.edu/mictech/optics/me557/detector.pdf>
- Wang, W., Li, N., Chi, Y., Li, Y., Yan, W., Li, X., & Shao, C. (2013). Electrospinning of Magnetical Bismuth Ferrite Nanofibers with Photocatalytic Activity. *Ceramics International*, 39, 3511–3518. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.10.175>
- Wang, X., Lin, Y., Ding, X., & Jiang, J. (2011). Enhanced Visible-Light-Response Photocatalytic Activity of Bismuth Ferrite Nanoparticles. *Journal of Alloys and Compounds*, 509, 6585–6588. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.03.074>
- Wang, X., Lin, Y., Zhang, Z. C., & Bian, J. Y. (2011). Photocatalytic Activities of Multiferroic Bismuth Ferrite Nanoparticles Prepared by Glycol-based Sol-Gel Process. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 60(1). <https://doi.org/10.1007/s10971-011-2542-4>
- Wang, X., Wang, P., Wang, J., Hu, W., Zhou, X., Guo, N., ... Chu, J. (2015). Ultrasensitive and Broadband MoS<sub>2</sub> Photodetector Driven by Ferroelectrics. *Advanced Materials*, (October 2017). <https://doi.org/10.1002/adma.201503340>
- Wang, Y. H., & Qi, X. (2012). The Effects of Nickel Substitution on Bismuth Ferrite. *Procedia Engineering*, 36, 455–461. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2012.03.066>
- Wang, Y., Xu, G., Ren, Z., Wei, X., Weng, W., Du, P., ... Han, G. (2008). Low Temperature Polymer Assisted Hydrothermal Synthesis of Bismuth Ferrite Nanoparticles. *Ceramics International*, 34(6), 1569–1571. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2007.04.013>

- Whatmore, R. W. (1991). Piezoelectric and Pyroelectric Materials and Their Applications. In L. S. Miller & J. B. Mullin (Eds.), *Electronic Materials From Silicon to Organics* (eds, pp. 283–290). Boston, MA: Springer. <https://doi.org/10.1007/978-1-4615-3818-9>
- Wu, H., Su, Z., Jin, F., Zhao, H., Li, W., & Chu, B. (2018). Improved Performance of Perovskite Photodetectors based on a Solution-Processed CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> /SnO<sub>2</sub> Heterojunction. *Organic Electronics*, 57, 206–210. <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2018.03.018>
- Wu, H., Xue, P., Lu, Y., & Zhu, X. (2018). Microstructural, Optical and Magnetic Characterizations of BiFeO<sub>3</sub> Multiferroic Nanoparticles Synthesized Via a Sol-Gel Process. *Journal of Alloys and Compounds*, 731, 471–477. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.10.087>
- Wu, J., Fan, Z., Xiao, D., Zhu, J., & Wang, J. (2016). Multiferroic Bismuth Ferrite-Based Materials for Multifunctional Applications: Ceramic Bulks, Thin Films and Nanostructures. *Progress in Materials Science*, 84, 335–402. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2016.09.001>
- Xia, H. R., Li, J., Sun, W. T., & Peng, L. M. (2014). Organohalide Lead Perovskite based Photodetectors with Much Enhanced Performance. *Chemical Communications*, 50(89), 13695–13697. <https://doi.org/10.1039/c4cc05960c>
- Xing, G., Mathews, N., Sun, S., Lim, S. S., Lam, Y. M., Graetzel, M., ... Sum, T. C. (2013). Long-Range Balanced Electron- and Hole-Transport Lengths in Organic-Inorganic CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>. *Science*, 342(6156), 344–347. <https://doi.org/10.1126/science.1243167>
- Xing, J., Guo, E. J., Dong, J., Hao, H., Zheng, Z., & Zhao, C. (2015). High-Sensitive Switchable Photodetector Based on BiFeO<sub>3</sub> Film with in-Plane Polarization. *Applied Physics Letters*, 106(3). <https://doi.org/10.1063/1.4906450>
- Xu, J. H., Ke, H., Jia, D. C., Wang, W., & Zhou, Y. (2009). Low-Temperature Synthesis of BiFeO<sub>3</sub> Nanopowders via a Sol-Gel Method. *Journal of Alloys and Compounds*, 472, 473–477. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.04.090>
- Yang, J., Li, X., Zhou, J., Tang, Y., Zhang, Y., & Li, Y. (2011). Factors Controlling Pure-Phase Magnetic BiFeO<sub>3</sub> Powders Synthesized by Solution Combustion Synthesis. *Journal of Alloys and Compounds*, 509, 9271–9277. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.07.023>
- Yang, S., Ma, G., Xu, L., Deng, C., & Wang, X. (2019). Improved Ferroelectric Properties and Band-Gap Tuning in BiFeO<sub>3</sub> films: Via Substitution of Mn. *RSC Advances*, 9, 29238–29245. <https://doi.org/10.1039/c9ra05914h>

- Yang, S. Y., Martin, L. W., Byrnes, S. J., Conry, T. E., Basu, S. R., Paran, D., ... Ramesh, R. (2009). Photovoltaic Effects in BiFeO<sub>3</sub>. *Applied Physics Letters*, 95. <https://doi.org/10.1063/1.3204695>
- Yang, S. Y., Zavaliche, F., Mohaddes-Ardabili, L., Vaithyanathan, V., Schlom, D. G., Lee, Y. J., ... Ramesh, R. (2005). Metalorganic Chemical Vapor Deposition of Lead-Free Ferroelectric BiFeO<sub>3</sub> Films for Memory Applications. *Applied Physics Letters*, 87. <https://doi.org/10.1063/1.2041830>
- Yang, X., Xu, G., Ren, Z., Wei, X., Chao, C., Gong, S., ... Han, G. (2014). The Hydrothermal Synthesis and Formation Mechanism of Single-Crystalline Perovskite BiFeO<sub>3</sub> Microplates with Dominant (012) Facets. *CrystEngComm*, 16(20), 4176–4182. <https://doi.org/10.1039/c3ce42488j>
- Yao, Y., Ploss, B., Mak, C. L., & Wong, K. H. (2009). Pyroelectric Properties of BiFeO<sub>3</sub> Ceramics Prepared by a Modified Solid-State-Reaction Method. *Applied Physics A*, 99, 211–216. <https://doi.org/10.1007/s00339-009-5499-1>
- You, L., Chua, N. T., Yao, K., Chen, L., & Wang, J. (2009). Influence of Oxygen Pressure on the Ferroelectric Properties of Epitaxial BiFeO<sub>3</sub> Thin Films by Pulsed Laser Deposition. *Physical Review B*, 80. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.80.024105>
- Yun, K. Y., Noda, M., & Okuyama, M. (2003). Prominent Ferroelectricity of BiFeO<sub>3</sub> Thin Films Prepared by Pulsed-Laser Deposition. *Applied Physics Letters*, 83(19), 3981–3983. <https://doi.org/10.1063/1.1626267>
- Zeches, R. J., Rossell, M. D., Zhang, J. X., Hatt, A. J., He, Q., Yang, C. H., ... Ramesh, R. (2009). A Strain-Driven Morphotropic Phase Boundary in BiFeO<sub>3</sub>. *Science*, 326(5955), 977–980. <https://doi.org/10.1126/science.1177046>
- Zhang, G., Cheng, J., Chen, R., Yu, S., & Meng, Z. (2006). Preparation of BiFeO<sub>3</sub> Thin Films by Pulsed Laser Deposition Method. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 16, 123–125. Retrieved from [www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com)
- Zhang, J.-Y., Xu, J.-L., Chen, T., Gao, X., & Wang, S.-D. (2019). Toward Broadband Imaging : Surface Engineered PbS Quantum Dot / Perovskite Composite Integrated Ultrasensitive Photodetectors. *ACS Applied Materials & Interfaces*. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b14645>
- Zhang, J., Su, X., Shen, M., Dai, Z., Zhang, L., He, X., ... Zou, G. (2013). Enlarging Photovoltaic Effect: Combination of Classic Photoelectric and Ferroelectric Photovoltaic Effects. *Scientific Reports*, 3. <https://doi.org/10.1038/srep02109>
- Zhang, Q., Sando, D., & Nagarajan, V. (2016). Chemical Route Derived Bismuth Ferrite Thin Films and Nanomaterials. *Journal of Materials Chemistry C*, 4, 4092–4124.

<https://doi.org/10.1039/c6tc00243a>

Zhang, S., Kumar, A., & Li, L. (2009). *Materials Characterization Techniques*. (S. Zhang, A. Kumar, & L. Li, Eds.) (1st ed.). Boca Raton, FL, USA: Taylor & Francis Group, LLC.

Zhao, L., Lu, Z., Zhang, F., Tian, G., Song, X., Li, Z., ... Liu, J. M. (2015). Current Rectifying and Resistive Switching in High Density BiFeO<sub>3</sub> Nanocapacitor Arrays on Nb-SrTiO<sub>3</sub> Substrates. *Scientific Reports*, 5. <https://doi.org/10.1038/srep09680>

Zhao, Y., Li, C., & Shen, L. (2019). Recent Advances on Organic-Inorganic Hybrid Perovskite Photodetectors with Fast Response. *InfoMat*, 164–182. <https://doi.org/10.1002/inf2.12010>

Zhao, Z., Liu, J., Liu, Y., & Zhu, N. (2017). High-Speed Photodetectors in Optical Communication System. *Journal of Semiconductors*, 38(12). <https://doi.org/10.1088/1674-4926/38/12/121001>

Zhou, J. P., Yang, R. L., Xiao, R. J., Chen, X. M., & Deng, C. Y. (2012). Structure and Phase Transition of BiFeO<sub>3</sub> Cubic Micro-Particles Prepared by Hydrothermal Method. *Materials Research Bulletin*, 47(11), 3630–3636. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2012.06.050>

Zhou, Y., Chan, H. K., Lam, C. H., & Shin, F. G. (2005). Mechanisms of Imprint Effect on Ferroelectric Thin Films. *Journal of Applied Physics*, 98(2). <https://doi.org/10.1063/1.1984075>

Zhu, W. M., & Ye, Z. G. (2004). Effects of Chemical Modification on the Electrical Properties of 0.67BiFeO<sub>3</sub>-0.33PbTiO<sub>3</sub> Ferroelectric Ceramics. *Ceramics International*, 30, 1435–1442. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2003.12.072>

Zhu, X. (2009). Recent Patents on Perovskite Ferroelectric Nanostructures. *Recent Patents on Nanotechnology*, 3, 42–52.