

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

Université du 20 août 1955 – SKIKDA



Faculté des Sciences

Département de Chimie

Mémoire de Master

Filière : Chimie - Spécialité : Chimie des Matériaux

Présenté par :

Sami FEDJI

Oussama LAOUAR

Etude physico-chimique des couches

Minces de sulfure d'étain

Soutenu le : 06/07/2022

Devant le jury :

C. HAMIDACHE	Prof.	Univ. de Skikda	Président
Z. HADEF	M. C. A	Univ. de Skikda	Rapporteur
Y. BOUAOUD	M. C. B	Univ. de Skikda	Examineur

Année Universitaire : 2021/2022

Remerciements

Le présent travail du mémoire a été réalisé au niveau du département de chimie, université 20 Aout 1955 Skikda.

Nous voudrions exprimer notre profonde reconnaissance à notre Encadreur, Monsieur **Zakaria HADEF** (M. C. A, Université 20 Aout 1955 Skikda), qui m'a soutenu dans cette épreuve. Il m'a surtout encouragé à travers ses orientations, ses conseils, son suivi permanent, ses discussions, son assistance tout le long de la réalisation de ce travail. Il m'a encadré avec beaucoup de savoir-faire, compétences scientifiques et une grande patience particulièrement lors de la finalisation de ce mémoire. Qu'il soit assuré de ma profonde gratitude.

Je remercie les membres du jury d'avoir accepté d'évaluer ce travail en dépit des différentes responsabilités qui leur incombent et pour l'attention qu'ils ont porté au manuscrit de thèse.

La présence de Madame C. HAMIDACHE (Professeur, Université 20 Aout 1955 Skikda), comme présidente dans mon jury du mémoire m'honore. Qu'elle trouve ici le témoignage de ma profonde reconnaissance et l'expression de mes sentiments respectueux.

Mes vifs remerciements sont distingués aussi vers Monsieur Y. BOUAOUD (M. C. B, Université 20 Aout 1955 Skikda), qui a bien voulu accepter de faire partie du jury et d'examiner ce travail.

Mes remerciements vont également à tous mes collègues de chimie des matériaux

Dédicaces

*Avec un énorme plaisir, un cœur ouvert et une immense joie que je dédie
mon travail :*

*A mes très chers parents : qui m'ont donnée la vie et qui ont fait tout
le possible pour que je puisse accomplir mes études.*

*Je vous remercie pour tout le soutien et l'amour que vous me portez
depuis mon enfance et j'espère que votre bénédiction m'accompagne
toujours. Puisse Dieu, le très Haut, vous accorder santé, bonheur et
longue vie.*

*A mes chères et adorables frères et sœurs, je vous souhaite une vie
pleine de bonheur et de succès et que Dieu, le tout puissant, vous
protège et vous garde.*

*A mes meilleurs amis un vif merci pour leur amitié, leur aide et tous les
beaux moments passés en leur compagnie.*

*Je vous aime énormément et grâce à vous, je suis la personne que je
suis aujourd'hui.*

Oussama

Dédicaces

Pour m'avoir donné le courage, la volonté, la patience et la sagesse pour accomplir ce travail, et surtout pour ca bien vaillance, car sans lui je n'aurai rien pu faire et grâce a lui je suis devenu celle qui je suis aujourd'hui et j'ai eu tous ce que j'ai, alors je dois avant tout dire « هل الحمد و الشكر », merci ALLAH.

Et parce que c'est lui qui nous a dit : « لوالديك و لي اشكر أن و », je tiens à dire mercia l'ange qui à veiller sur moi toute ma vie et à celle qui m'a appris comment être plus forte en soignant moi-même, et comment rencontré triomphe après défaite, à ma mère je dédie ce mémoire et je lui dis que si je suis arrivé la c'est je dédie ce travail et je lui dis merci pour tous tu es le meilleur.

Et bien évidemment je dédie ce travail, pour son encouragement, sa patiente A la seul et l'unique, à qui j'ai supporté de très longue nuit et jour de sérieux travail, grande patience et plein de défi avec tout mon courage, car elle

Sami

Table des matières

Introduction générale	01
Chapitre-I: Synthèse bibliographique sur les couches minces	
I.1. Introduction	04
I.2. Bref historique	04
I.3. Principe de dépôt de couches minces	05
I.4. Techniques de dépôt des couches minces	05
I.4.1. Procédés physiques	06
I.4.1.1. Evaporation thermique	06
I.4.1.2. Ablation laser	07
I.4.1.3. Pulvérisation cathodique	07
I.4.2. Procédés chimiques	08
I.4.2.1. Dépôt chimique en phase vapeur (CVD).	08
I.4.2.2. Dépôt par bain chimique (CBD)	09
I.4.2.3. Dépôt Sol gel	10
I.4.2.4. Dépôt par spray ultrasonique	11
I.5. Techniques de caractérisations	12
I.5.1. Caractérisation optique	12
I.5.1.1. Spectroscopie UV-Visible	12
I.5.1.2. Spectres de transmission	13
I.5.1.3. Détermination du coefficient d'absorption	14
I.5.1.4. Détermination de la largeur de la bande interdite et de l'énergie d'Urbach	15
I.5.2. Caractérisation C structural	16
I.5.2.1. Diffraction de rayons X (DRX)	16
I.5.2.2. Détermination des propriétés structurales	17
I.5.3. Caractérisation morphologique	18
I.5.3.1. Microscopie électronique à balayage (SEM)	18
I.5.3.2. Analyse par dispersion de rayons X	19
I.6. Conclusion	20
Références	20
Chapitre-II: Elaboration et caractérisation des films de SnS₂	23

II.1.	Introduction	24
II.2.	Généralité sur le Système Sn-S (Diagramme de phase)	24
II.3.	Composé SnS ₂	25
II.3.1.	Propriétés structurales	25
II.3.2.	Propriétés optiques	26
II.3.3.	Propriétés électriques	27
II.4.	Technique de spray ultrasonique	27
II.4.1.	Pulvérisation ultrasonique des liquides	27
II.4.2.	Montage expérimental utilisé	28
II.4.3.	Principe de la technique	29
II.5.	Elaboration des films de SnS ₂	29
II.5.1.	Préparation des substrats	29
II.5.2.	Paramètre expérimental	30
II.5.3.	Préparation des solutions	31
II.5.4.	Procédure de dépôt	31
II.6.	Caractérisations des couches minces SnS ₂	32
II. 6.1.	Caractérisation structurale	32
II. 6.2.	Caractérisation morphologique par MEB	33
II. 6.3.	Caractérisation optique	33
II.7.	Conclusion	34
	Références	34
	Chapitre-III : Résultats et Discussions	37
III.1.	Introduction	38
III.2.	Caractérisation structurale	38
III.2.1.	Spectres de diffraction	38
III.2.2.	Paramètres de maille	39
III.2.3.	Taille des grains et paramètres structurales	40
III.3.	Propriétés morphologiques	42
III.4.	Conclusion	44
	Références	44
	Conclusions générales	46

Liste des figures

Figure	Désignation	Page
Chapitre-I		
I-1	Méthodes générales de dépôt des couches minces	6
I-2	Méthodes chauffage en évaporation thermique sous vide	6
I-3	Principe du dépôt des couches minces par ablation laser	7
I-4	Principe d'installation de dépôt par pulvérisation	8
I-5	Schéma de principe d'une installation de production à basse température 200 -250 °C (LTCVD) [8].	9
I-6	Schéma représentatif d'un équipement de dépôt par bain chimique	10
I-7	Principes des méthodes sol-gel : a) Spin-coating, b) Dip coating	11
I-8	Schéma descriptif du procédé de dépôt par spray pyrolyse	12
I-9	Représentation schématique du spectrophotomètre UV-Visible	13
I-10	Spectre typique de transmittance d'une couche mince de CZTS déposée par spray ultrasonique	14
I-11	Détermination du gap d'énergie par la méthode d'extrapolation à partir de la variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ pour une couche mince de CZTS	15
I-12	Détermination du gap d'énergie par la méthode d'extrapolation à partir de la variation pour une couche mince de CZTS	16
I-13	Géométrie de détection du diffractomètre	16
I-14	Illustration montrant la définition de β à partir de la courbe de diffraction des rayons X	18
I-15	Représentation schématique d'un microscope électronique à balayage équipé d'un système de microanalyse de rayons.	19

Chapitre-II

II-1	Diagramme de phase du système Sn-S[5].	24
II-2	Structure cristalline du composé SnS ₂ [12,13]	25
II-3	Spectre de diffraction RX du SnS ₂ pour différentes molarités et à 350 °C [14]	26
II-4	Le dispositif complet de dépôt de couche mince par la technique de Spray Ultrasonique	28
II-5	Substrat de verre utilisé dans cette étude	30
II-6	Diffractomètre de type X'pert pro analytical	32
II-7	Microscope électronique à balayage type « FEI -QUANTA 200 » équipé d'analyse EDS	33
I-8	Spectrophotomètre UV-visible	33

Chapitre-III

III-1	Spectres de rayons X des échantillons de SnS ₂	38
III-2	ASTM files of SnS ₂ et SnS.	39
III-3	Largeur à mi-hauteur (FWHM) des pics	41
III-4	Images MEB des films SnS ₂ Déposés à différents temps de dépôt	42
III-5	Spectres EDX des couches minces de SnS ₂ préparées à différentes temps de dépôts.	43

Liste des Tableaux

Tableau	Désignation	Page
Chapitre-II		
II-1	Valeurs du gap optique de SnS ₂ élaboré par différentes techniques de dépôt	26
II-2	Conductivités électriques du composé SnS ₂ élaboré par différente technique	27
II-3	Conditions expérimentales utilisées pour le dépôt des films de SnS ₂	31
Chapitre-III		
III-1	Paramètres structuraux des couches minces de SnS ₂ déposées à différents	40

Introduction générale

L'étude de la matière sous forme de couches minces est le sujet d'un nombre croissant d'études depuis la seconde moitié du 20^{ème} siècle, en raison des avancées technologiques dans l'élaboration et la caractérisation de ces couches.

Dans le contexte général du développement des matériaux sous la forme de couches minces qui présente un intérêt majeur dans des domaines d'applications très variés, et pour répondre à un ensemble de besoins de plus en plus grandissant un important effort de recherche a été entreprises ces dernières années dans plusieurs domaines technologiques allant de la microélectronique, capteurs à gaz, transducteurs et jusqu'à l'optoélectronique.

Dans ce travail, on s'est intéressés à l'élaboration des couches minces d'un matériau binaire de type IV-VI, le disulfure d'étain (SnS_2), et à l'étude de ses propriétés optiques, structurales et morphologiques qui ont été préparées par la technique de Spray Pyrolytique. Le SnS_2 est un semi-conducteur de large gap Qui est considéré parmi les matériaux les plus adéquats pour

l'application aux cellules solaires du point de vue de ses caractéristiques électriques et optiques, il est aussi un matériau non-toxique et relativement facile à élaborer.

L'objectif de ce mémoire porte sur la préparation des couches minces de disulfure d'étain par la technique de spray ultrasonique en utilisant une solution composée de deux précurseurs dissous dans l'eau distillée. Dans le but de réaliser des couches avec de bonnes propriétés physico-chimiques nous avons étudié l'influence d'un paramètre de dépôt important, en l'occurrence celui du temps d'élaboration et son effet sur les propriétés physiques et structurales des films.

Ce travail de recherche est présenté dans un manuscrit structuré en trois parties; Le premier chapitre est consacré à la présentation de quelques notions sur les semi-conducteurs et les couches minces suivie par la description de quelques méthodes d'élaborations et de caractérisation ses films. Dans le deuxième chapitre nous avons présenté dans un premier temps l'étude bibliographique du composé disulfure d'étain en l'occurrence la présentation générale de ses propriétés optiques, structurales et électriques. Nous avons également présenté dans cette partie la technique d'élaboration que nous avons utilisée dans cette étude ainsi que les différentes méthodes expérimentales utilisées pour la caractérisation des films. Dans le troisième chapitre, nous regroupons et discutons les résultats expérimentaux concernant l'influence du temps de dépôt sur les propriétés optiques, structurales et morphologique des couches minces de SnS₂.

Enfin, nous présentons une conclusion générale retraçant l'ensemble des résultats obtenus qui entrent dans l'amélioration de la qualité des films SnS₂.

Chapitre-I:

Synthèse bibliographique

I.1. Introduction

Nous présentons dans ce chapitre des généralités sur les couches minces, ainsi que les principales technologies d'élaboration et de caractérisations utilisés dans le domaine de recherche des films minces.

I.2. Bref historique

Une couche mince est une fine pellicule d'un matériau déposée sur un autre matériau. I. Ce dernier est appelé « substrat ». L'une des dimensions de cette couche est son épaisseur qui a été fortement réduite de telle sorte qu'elle varie de quelques "nm" à quelques "µm". Le but du dépôt en couches minces est de doter la surface des pièces de propriétés particulières tout en gardant le bénéfice des propriétés massives du substrat [1]

La principale ambiguïté attachée à la technologie des couches minces est contenue dans son nom, à savoir la notion de couche mince comparée à celle de couche épaisse.

Les couches minces sont utilisées depuis plusieurs décennies dans un grand nombre d'applications. Les plus anciennes et encore les plus répandues sont probablement les applications optiques. La métallurgie et la photographie ont également utilisé les couches minces mais dans les applications les plus modernes, on rencontre maintenant la chimie, la biochimie et la médecine, autour de capteurs de toutes sortes, de gaz mais aussi d'ADN (les biopuces)

Le développement de la micro-électronique a comme point de départ l'invention des premiers transistors, à la fin des années 1940. Les premiers circuits intégrés apparus quelques années plus tard (1958) en utilisant principalement les matériaux en couches minces tels que des couches de métal, des couches de semi-conducteurs, des revêtements d'oxyde diélectrique, etc.... [2].

Dès les années 1960, le besoin d'intégrer les fonctions électroniques a conduit à utiliser la technologie des couches minces pour la réalisation des tout premiers circuits intégrés, les circuits intégrés hybrides ou CIH, en concurrence avec les technologies d'intégration monolithiques sur silicium.

Au début des années 1980, les technologies à couches épaisses détrônent les premières, handicapées par leur coût de réalisation et certaines difficultés techniques à réaliser des multicouches. Seules des applications très spécifiques comme les réseaux de haute précision, les circuits hyperfréquences, certains capteurs, subsistent alors en couches minces.

Et au cours des années la technologie des couches minces n'ont cessé d'accroître dans des divers domaines comme l'industrie de la microélectronique qui a largement exploitées le silicium.

On peut citer aussi l'alliage Si Ge dérivés, des semi-conducteurs du groupe IVIV, et les alliages de In As et Ga As de l'association III-V comme étant largement étudiés.

Aujourd'hui, les couches minces sont utilisées dans une logique de miniaturisation des composants dans de nombreux domaines tels que l'électronique, l'optique, photonique et du magnétisme dans ses applications pour les capteurs, les actionneurs micro ou l'enregistrement sur bande (stockage d'une grande densité) [3].

I.3. Principe de dépôt de couches minces

Pour former une couche mince sur une surface solide (substrat). Les particules du matériau du revêtement doivent, dans certains processus, traverser un milieu conducteur jusqu'à un contact intime avec le substrat. Alors que dans d'autres processus un milieu neutre est suffisant. A l'arrivée sur le substrat, une fraction de la particule de revêtement adhère (grâce aux forces de Van der Waals) ou réagissent chimiquement avec le substrat. Les particules peuvent être des atomes, molécules, ions ou fragments de molécules ionisées. Le milieu de transport peut être solide, liquide, gaz ou le vide.

- a) **Solide** : dans cette situation le substrat est en contact avec le solide, seules les particules qui diffusent du solide vers le substrat qui forment une couche. Souvent il est très difficile d'obtenir des films minces par contact t entre solide exemple : la diffusion de l'oxygène de la silice pour former une couche mince SiO_2 sur un substrat de silicium
- b) **Milieu liquide** : il est facilement utilisable que le premier cas, car le matériau est plus versatile dans cet état (épitaxie en phase liquide, électrochimique et le sol gel).
- c) **Gaz ou vide** : dépôt CVD la différence entre le milieu gazeux et le vide est le libre parcourt moyen des particules.

I.4. Techniques de dépôt des couches minces

Pratiquement, il y a deux grandes familles de méthodes de dépôt de films minces : les méthodes physiques et les méthodes chimiques. La classification des méthodes est présentée sur le schéma de la figure I.1.

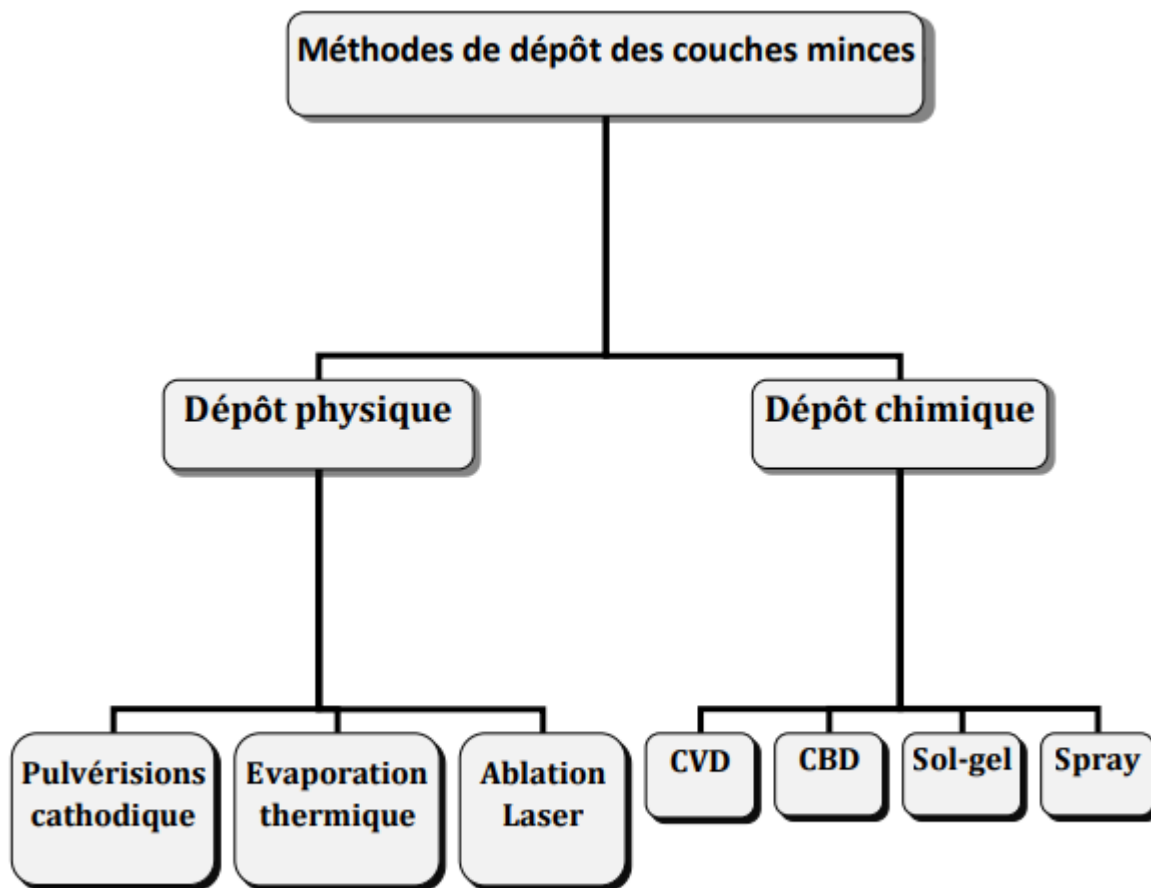


Figure I.1 : Méthodes générales de dépôt des couches minces.

1.4.1. Procédés physiques

1.4.1.1. Evaporation thermique

Cette méthode consiste simplement à évaporer ou à sublimer le matériau à déposer dans un creuset sous vide en le chauffant à haute température. Le matériau évaporé est déposé par condensation sur le substrat à recouvrir. Il existe plusieurs méthodes pour chauffer les matériaux, les différents modes de chauffage sont présentés sur la figure I.2, [4].

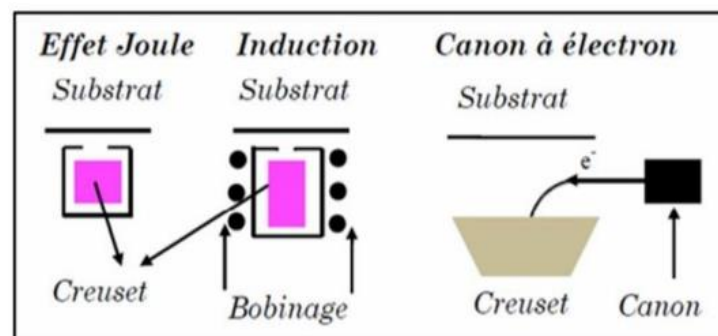


Figure I.2 : Méthodes de chauffage en évaporation thermique sous vide.

L'évaporation thermique est une méthode particulièrement appréciée car elle conduit à l'élaboration de matériaux très purs et d'autant plus que la pression pendant le dépôt est faible [4].

1.4.1. 2. Ablation laser

Le dépôt de couche mince par ablation laser (PLD : Pulse Laser Déposition) est une technique relativement récente par rapport à la plupart des autres techniques [5]. Le principe de ce dépôt, représenté sur la figure I.3 est relativement simple. Il consiste à focaliser un faisceau laser impuissance sur une cible massive, placée dans une enceinte sous vide. Les impulsions laser permettent la vaporisation de matériaux sous forme de panache plasma. Le panache de matière ainsi éjecté perpendiculairement à la cible vient se condenser sur un substrat placé en vis à vis pour former un revêtement [6].

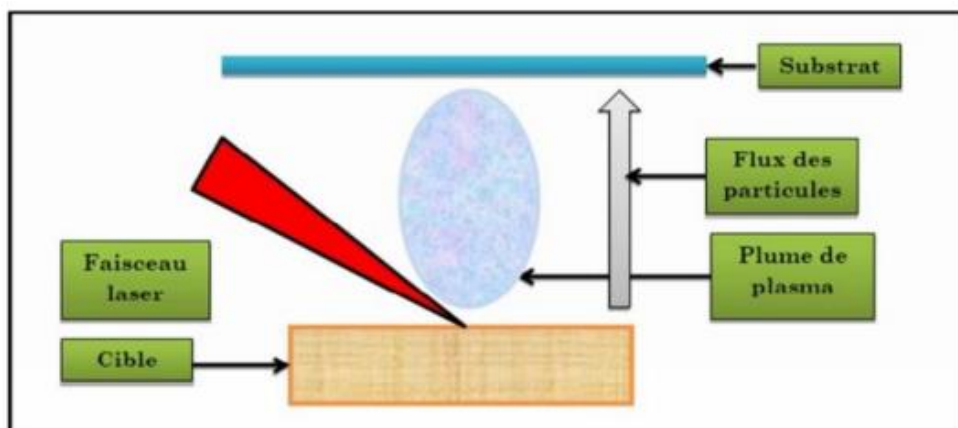


Figure I.3 : Principe du dépôt de couches minces par ablation laser.

1.4.1. 3. Pulvérisation cathodique

Le principe de base de la pulvérisation cathodique (figure I.4) est de bombarder une cible (cathode) à l'aide d'un gaz neutre (en général l'argon) afin de pulvériser les atomes constituant la cible. Ces atomes pulvérisés vont alors se déposer sur le substrat qui joue le rôle, d'anode. Une tension de quelques KV appliquée entre l'anode et la cathode entraîne une décharge électrique dans le gaz sous basse pression (10 à 500 m torr) [4].

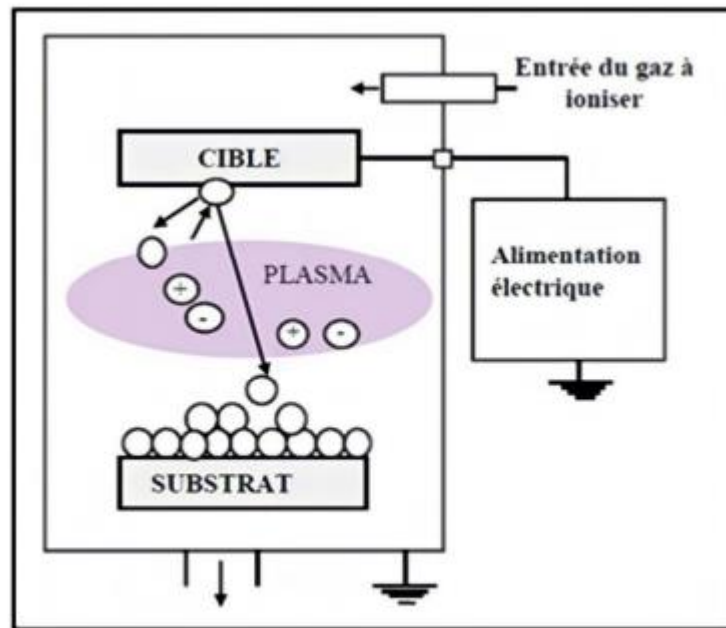


Figure I. 4 : Principe d'installation de dépôt par pulvérisation.

En pulvérisation cathodique, on distingue la pulvérisation simple et la pulvérisation réactive. Dans la pulvérisation simple l'atmosphère de la décharge est chimiquement neutre c'est à dire on utilise un gaz d'argon pur pour créer le plasma. Dans le cas de la pulvérisation cathodique réactive l'atmosphère du plasma est réactive, c'est à dire on introduit un certain pourcentage de gaz actif dans l'argon (de l'oxygène O_2 ou de l'azote N_2).

Dans chacun de ces deux cas, la cible peut être constituée d'un élément simple ou bien d'un composé. Il existe différents types de systèmes de pulvérisation cathodique, suivant le mode de création du plasma ou la nature de la cible (conductrice ou isolante) : diode à courant continu, triode à courant continu, ou haute fréquence.

1.4.2. Procédés chimiques

1.4.2. 1. Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)

Le procédé de dépôt chimique en phase vapeur (CVD) consiste à provoquer des réactions chimiques entre plusieurs gaz ou vapeurs pour former un dépôt solide sur un substrat chauffé.

Les composés volatils du matériau à déposer sont éventuellement dilués dans un gaz porteur et introduits dans une enceinte où sont placés les substrats. Ce procédé utilise une chambre de réaction, généralement constituée d'un tube de quartz ou d'une cloche en pyrex connecté par un système de tube, vannes et débitmètres qui permettent d'amener les gaz dosés dans la chambre. Dans cette technique la température nécessaire pour provoquer les réactions chimiques dépend

du type de réactants utilisés et du type de réactions désirées. Il existe deux types de réacteurs : le réacteur à paroi chaude et le réacteur à paroi froide :

- Les composés volatils du matériau à déposer sont éventuellement dilués dans un gaz porteur et introduits dans une enceinte où sont placés les substrats. Ce procédé utilise une chambre de réaction, généralement constituée d'un tube de quartz ou d'une cloche en pyrex connecté par un système de tube, vannes et débitmètres qui permettent d'amener les gaz dosés dans la chambre. Dans cette technique la température nécessaire pour provoquer les réactions chimiques dépend du type de réactants utilisés et du type de réactions désirées. Il existe deux types de réacteurs : le réacteur à paroi chaude et le réacteur à paroi froide
- Dans le cas du réacteur à paroi froide, seul le substrat est chauffé, si bien que la réaction n'est effective qu'au niveau du substrat chauffé et on évite ainsi d'avoir des dépôts sur les parois, c'est la technique dite (LTCVD) (Low température Chemical vapor Déposition). Le principe de cette méthode de dépôt est présenté dans la figure I.5.

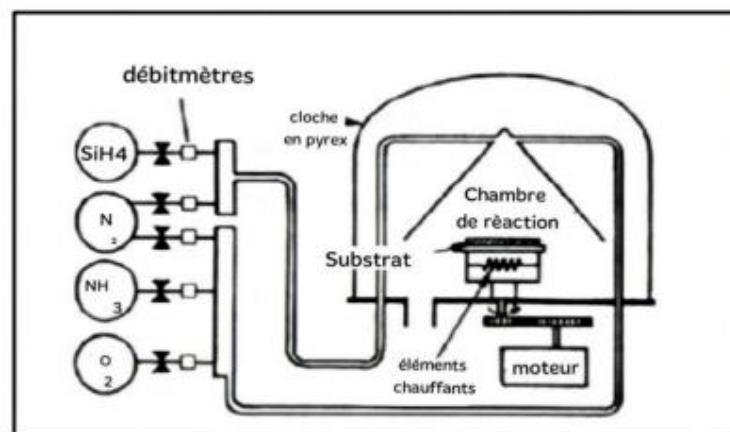


Figure I.5 : Schéma de principe d'une installation de production à basse température 200 -250 °C (LTCVD) [8].

1.4.2. 2. Dépôt par bain chimique (CBD)

Cette méthode de dépôt a été découverte depuis presque deux siècles mais ne cesse d'évoluer et de faire ses preuves. En 1835 Liebig a reporté le premier dépôt de miroir d'argent en solution chimique [9]. Le dépôt par bain chimique CBD (Chemical Bath Déposition) est une technique dans laquelle les couches minces sont déposées sur des substrats immergés dans des solutions diluées contenant des ions métalliques et une source d'halogénure [10]. Le dépôt par bain chimique peut se produire de deux façons selon le mécanisme de dépôt : par nucléation

homogène en solution ou par hétéro nucléation sur un substrat [11]. Dans la nucléation hétérogène, les particules, ou même les ions individuels, peuvent adsorber sur le substrat

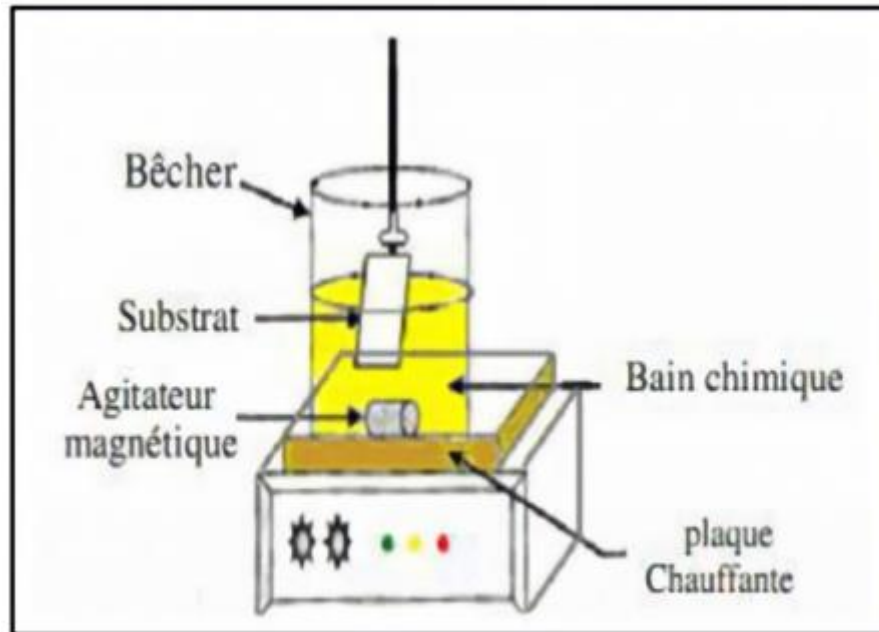


Figure I.6 : Schéma représentatif d'un équipement de dépôt par bain chimique

1.4.2. 3. Dépôt Sol gel

Le procédé sol-gel est l'une des voies chimiques de préparation des matériaux de type oxyde métallique tels que les céramiques et les verres. Il consiste tout d'abord en la mise au point d'une suspension stable (SOL) à partir de précurseurs chimiques en solution. Ces " sols " vont évoluer au cours de l'étape de gélification par suite d'interactions entre les espèces en suspension et le solvant, pour donner naissance à un réseau solide tridimensionnel expansé au travers du milieu liquide. Le système est alors dans l'état " GEL ". Ces gels dits " humides " sont ensuite transformés en matière sèche amorphe par évacuation des solvants (on obtient alors un aérogel) ou par simple évaporation sous pression atmosphérique (xérogel). Le dépôt proprement dit peut être réalisé de deux manières différentes :

- A. Le " spin-coating " ou centrifugation ; consiste à verser le sol ou le gel sur un substrat mis en rotation par une tournette. Le liquide en excès est éjecté sous l'action de la force centrifuge, et l'épaisseur du dépôt est alors fonction de la vitesse de rotation du substrat et du temps de dépôt [12].

B. Le " dip-coating " ou trempé est le procédé qui consiste à tremper le substrat dans la solution à déposer et à le retirer ensuite avec une vitesse constante qui conditionne l'épaisseur du dépôt

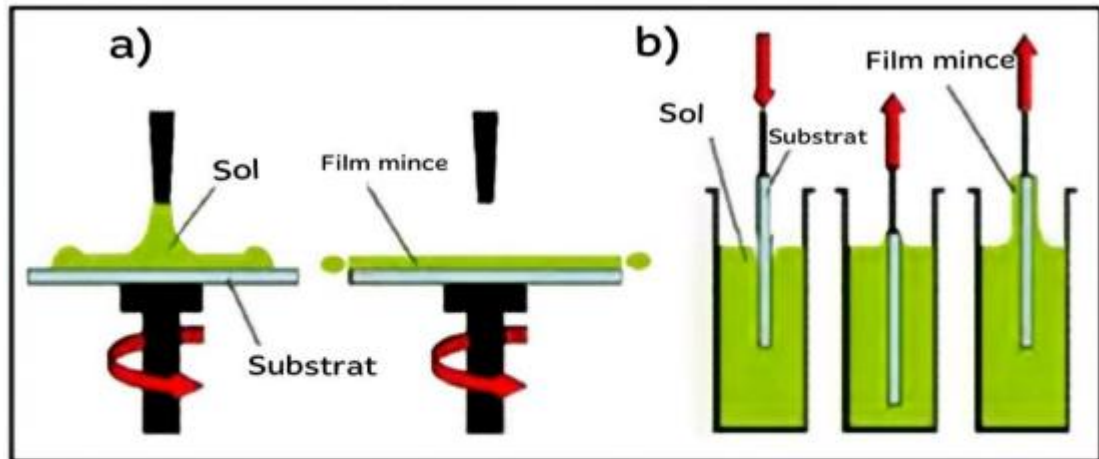


Figure I.7 : Principes des méthodes sol-gel: a) Spin-coating, b) Dip coating

1.4.2. 4. Dépôt par spray ultrasonique

Le spray pyrolyse est une technique de dépôt utilisée pour préparer les films minces et épais, Les revêtements en céramique et les poudres. A la différence de beaucoup d'autres techniques de dépôt de films, le spray pyrolyse représente une méthode très simple et relativement rentable. C'est une technique extrêmement facile pour la préparation de couches de toute composition. La méthode a été utilisée pour le dépôt des films denses, et la production de poudres, même des dépôts multicouches peuvent être facilement préparés en utilisant cette technique. Le spray pyrolyse a été employé pour plusieurs décennies dans l'industrie du verre [13] et dans la production de pile solaire [14] L'équipement typique du spray pyrolyse se compose d'un atomiseur, une solution de précurseur, réchauffeur de substrat et un régulateur de température. Les atomiseurs suivants sont habituellement utilisés dans la technique de spray pyrolyse :

- Jet d'air (le liquide est exposé à un jet d'air) [15].
- Ultrasonique (les fréquences ultrasonique produisent les ondes courtes nécessaire pour l'atomisation fine) ; [16].
- Electrostatique (le liquide est exposé à un champ électrique élevé) [17]

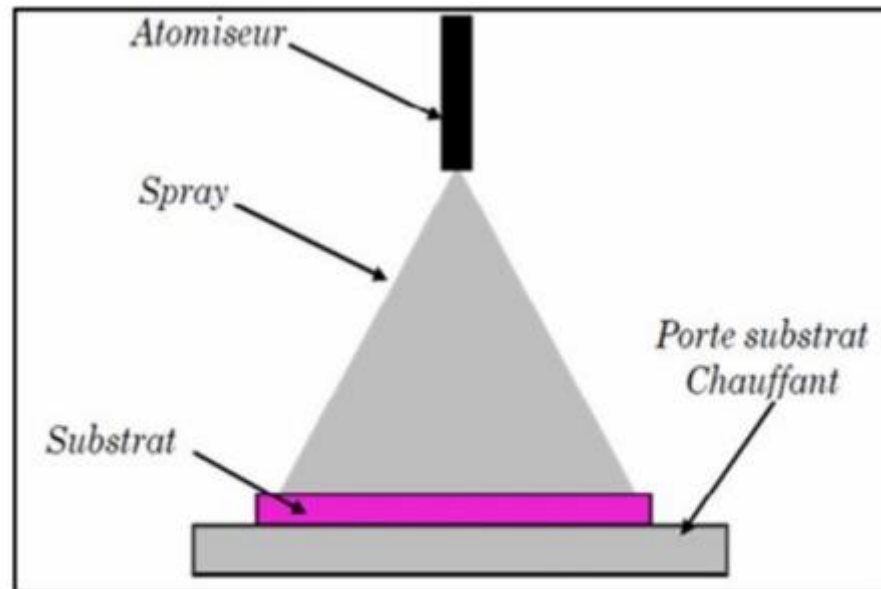


Figure I.8 : Schéma descriptif du procédé de dépôt par spray pyrolyse.

I.5. Techniques de caractérisations

I.5.1. Caractérisation optique

Les méthodes optiques permettent de caractériser un grand nombre de paramètres. Elles présentent l'avantage sur les méthodes électriques, d'être non destructives et de ne pas exiger la réalisation, toujours délicate, de contacts ohmiques. Elles exigent seulement un substrat transparent dans la gamme de longueur d'onde à explorer. On peut distinguer deux types de méthodes optiques :

- Les méthodes qui analysent les propriétés optiques du matériau telles que ; les mesures de transmittance et de réfractances, et les mesures ellipsométriques . Ces mesures spectroscopiques permettent de déterminer l'épaisseur du matériau, le gap optique et l'indice de réfraction.
- Les méthodes qui étudient la réponse optique du matériau à une excitation telle que la photo et la photoluminescence.

1.5.1.1. Spectroscopie UV-Visible

Les domaines de la spectroscopie sont généralement distingués selon l'intervalle de longueurs d'ondes dans lequel les mesures sont réalisées. On peut distinguer le domaine suivant : ultraviolet-visible, infrarouge et micro-onde. Dans notre cas, nous avons utilisé un spectrophotomètre enregistreur à doubles faisceaux, dont le principe de fonctionnement est

représenté sur la figure I.8 par lequel nous avons pu tracer des courbes représentant la variation de la transmittance en fonction de la longueur d'onde dans le domaine de l'infrarouge et dont la gamme spectrale (300-1500 nm). En exploitant ces courbes, il est possible d'estimer l'épaisseur du film. Et de déterminer ses caractéristiques optiques ; le seuil d'absorption optique, le coefficient d'absorption, la largeur de la bande interdite, l'énergie d'Urbach et l'indice de réfraction [18,19].

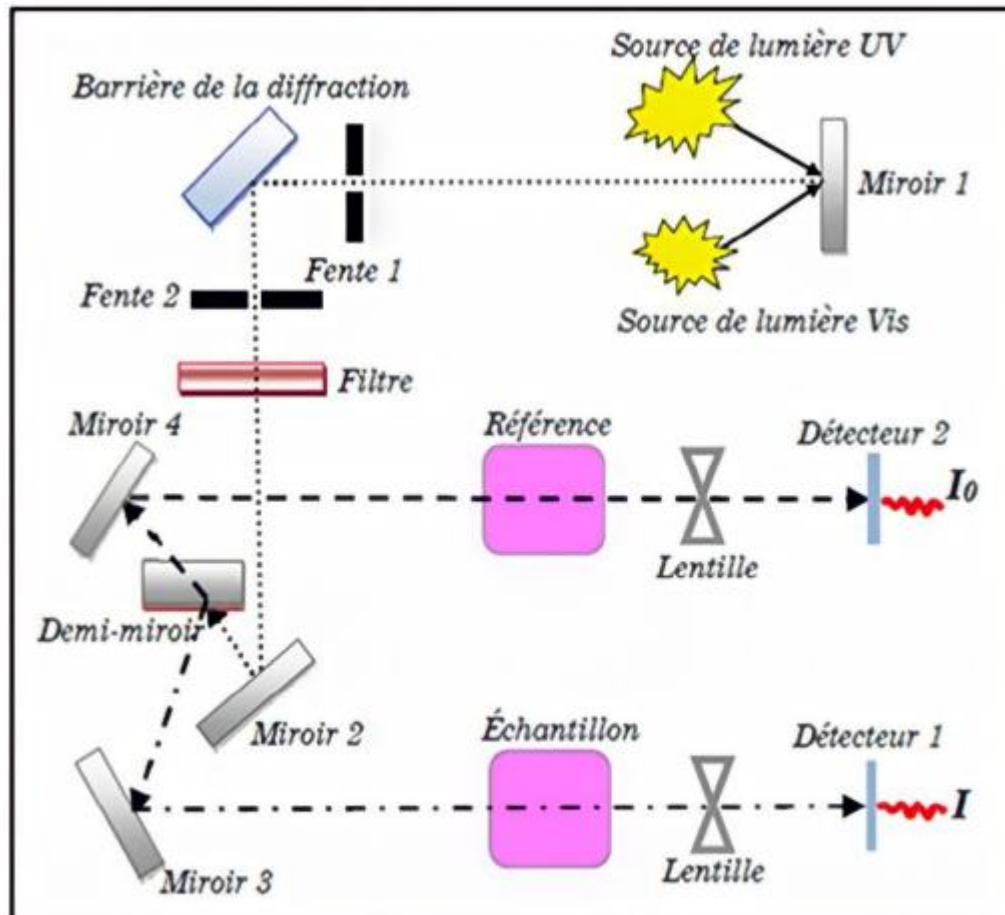


Figure I.9 : Représentation schématique du spectrophotomètre UV-Visible.

1.5.1.2. Spectres de transmittance

Le coefficient de transmittance, ou transmittance T , est défini comme étant le rapport de l'intensité lumineuse transmise à l'intensité de lumière incidente [20]. Pour avoir les courbes de transmittance, nos couches de CZTS, ont été déposées sur les substrats en verre. Ce dernier est indispensable, car il n'absorbe pas la lumière dans le domaine spectral étudié. Un substrat vierge dans le faisceau de référence du spectrophotomètre, a été utilisé pour la trace des spectres,

un ordinateur connecté à cet appareil reproduit les spectres représentant la transmittance, en fonction de la longueur d'onde du faisceau incident.

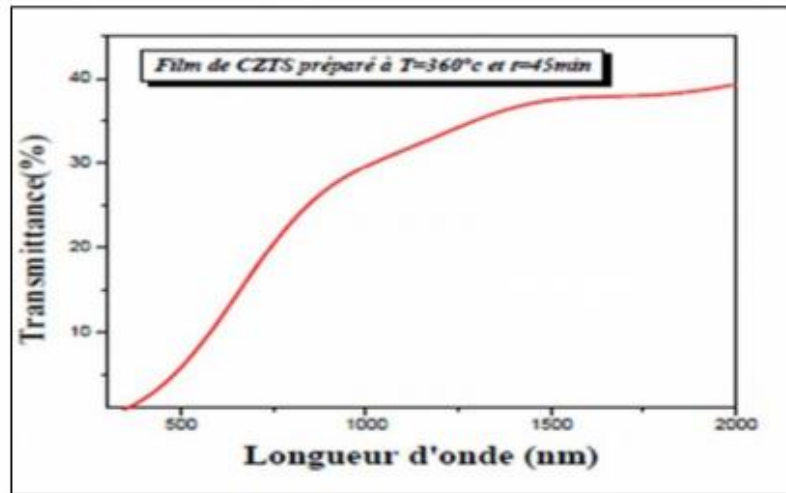


Figure I.10 : Spectre typique de transmittance d'une couche mince de CZTS déposée par spray ultrasonique.

Un exemple de ces spectres est représenté sur la figure I.8, où nous distinguons deux domaines :

- Un domaine vers de grandes longueurs d'onde, où la transmittance présente une série de frange d'interférences dues aux réflexions multiples dans la couche de CZTS. Ce domaine nous permettra de déterminer l'épaisseur de la couche et l'indice de réfraction.
- Le second domaine, où la transmittance commence à décroître rapidement, nous servira pour la détermination du seuil d'absorption optique.

1.5.1.3. Détermination du coefficient d'absorption

A partir du spectre de transmission d'une couche on peut calculer le coefficient d'absorption α et le coefficient d'extinction k du matériau qui la constitue, en utilisant la relation de Bouguer-Lambert-Beer souvent appelée tout simplement ; la loi de Beer [21] :

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

Si on exprime la transmittance T , en (%), les coefficients d'absorption vont donnés par :

$$\alpha = \left(\frac{1}{d}\right) \ln \left(\frac{100}{T(\%)}\right) \quad (I.2)$$

Où : d est l'épaisseur du revêtement et T la transmittance. Il faut noter que ce calcul sous-entend que $(1-T)$ est l'absorption de la couche ; alors qu'en fait une partie de la lumière incidente n'est ni absorbée, ni transmise mais est réfléchi. Cette approximation est d'autant moins valable que l'épaisseur de la couche est plus faible. Il faut donc être très prudent si on veut comparer α pour des épaisseurs de couche très différentes.

1.5.1.4. Détermination de la largeur de la bande interdite et de l'énergie d'Urbach

Dans le domaine de forte absorption pour un gap direct tel que celui du CZTS, α s'exprime en fonction du gap (E_g) selon l'équation suivante [22,23]:

$$(\alpha h\nu) = A(h\nu - E_g)^{1/2} \quad (1.3)$$

Où A est une constante et E_g définit le seuil d'absorption optique. La représentation graphique de $(\alpha h\nu)$ en fonction de l'énergie (figure I.10) représente une partie linéaire, dont l'intersection avec l'axe des Énergies donne le gap optique E_g .

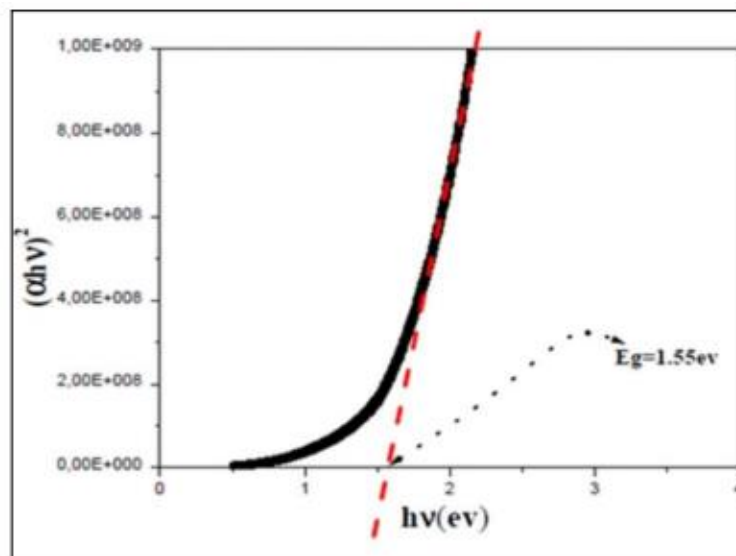


Figure I.11: Détermination du gap d'énergie par la méthode d'extrapolation à partir de la variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ pour une couche mince de CZTS.

Un autre paramètre important qui caractérise le désordre du matériau est l'énergie d'Urbach. D'après la loi d'Urbach l'expression du coefficient n du coefficient d'absorption est de la forme [24] :

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{h\nu}{E_{\infty}}\right) \quad (I.4)$$

En traçant $\ln \alpha$ en fonction de $h\nu$ (figure I.10), on peut accéder à la détermination de la valeur de E_{∞} :

$$\ln \alpha = \ln \alpha_0 + \frac{h\nu}{E_{\infty}} \quad (I.5)$$

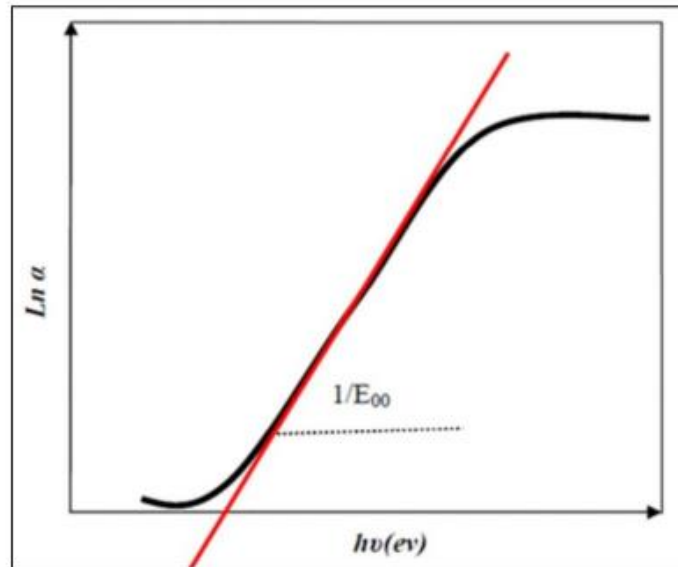


Figure I.12: Détermination du gap d'énergie par la méthode d'extrapolation à partir de la variation pour une couche mince de CZTS.

I.5.2. Caractérisation C structural

1.5.2.1. Diffraction de rayons X (DRX)

Diffraction des rayons X (λ , 2λ) est l'outil le plus utilisé pour l'analyse structurale des couches minces. Elle peut être utilisée pour caractériser le degré d'organisation et les phases présentes dans le matériau en couches minces, en massifs ou en poudre.

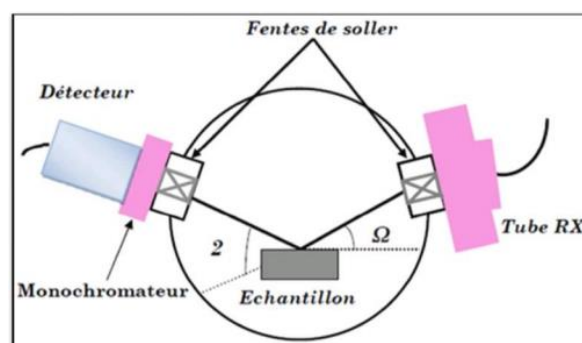


Figure I.13 : Géométrie de détection du diffractomètre

La surface de l'échantillon est irradiée avec un faisceau de rayons X à un angle de 2θ avec le faisceau incident, un détecteur de RX reçoit une partie du faisceau diffracté et mesure son Intensité qui doit être envoyée à un ordinateur qui va traiter les données et nous donne un diffracte gramme Seuls les plans réticulaires parallèles à la surface de l'échantillon diffracte en préférelligeant certaines directions suivant la loi de Bragg [25]:

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (1.6)$$

Où d_{hkl} Distance inter réticulaire séparant les plans de même famille (hkl), λ : Longueur d'onde de rayonnement x incident ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ correspondant à la raies $K\alpha$ du cuivre), n: L'ordre de réflexion dans la famille des plans parallèles (hkl), et θ : L'angle de diffraction.

L'intensité de rayonnement diffracté et la position angulaire pour laquelle un plan (hkl) vérifié la loi de Bragg sont révélés par le détecteur qui va les à un ordinateur en donnant un diffracte gramme qui représente l'évolution de l'intensité diffractée en fonction de la position angulaire (2θ). L'intensité des pics de diffraction des différents plans repères par leurs indices de Miller (hkl) et on peut alors établir la structure et l'orientation des couches réalisées.

1.5.2.2. Détermination des propriétés structurales

a) Détermination de la taille des grains

La taille des grains des différents échantillons a été déterminée à partir des spectres de diffractions de rayons X. La taille D des grains est calculée en utilisant la formule de Debye-Scherrer [26,27] :

$$D = 0,9. \lambda / \beta \cos \theta \quad (1.7)$$

Où D est la taille des grains, λ est la longueur d'onde du faisceau de rayons X incident, $\Delta(2\theta) = \beta$ est la largeur à mi-hauteur de la raie de diffraction (FWHM) et θ : est la position du pic de diffraction considéré (les distances sont exprimées en [$^{\circ}\text{\AA}$] et les angles en radian).

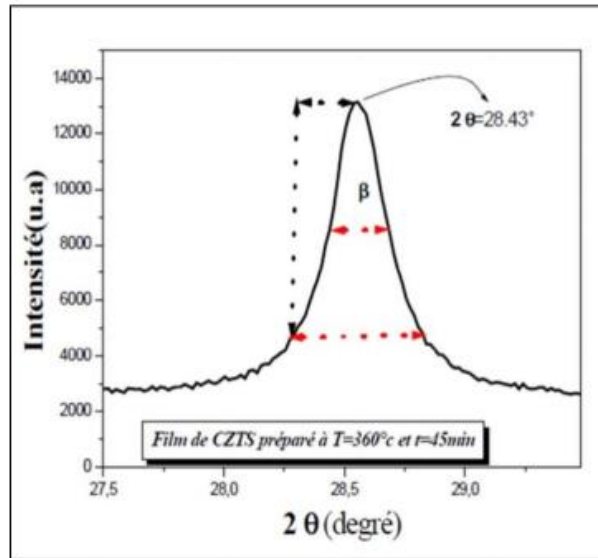


Figure I.14 : Illustration montrant la définition de β à partir de la courbe de diffraction des rayons X.

b) Détermination des déformations

En général, les déformations sont reliées aux contraintes par la formule : $T_{ji} = C_{ijkl} \cdot \epsilon_{kl}$. Cette méthode nécessite la connaissance des constantes d'élasticité C_{ijkl} . Ces dernières sont quelquefois non disponibles dans la littérature. Une autre approche pour déduire l'information de la déformation dans le film, sans avoir recours à ces constantes. Cette dernière relie la déformation à la largeur à mi-hauteur β du pic de diffraction [28,29]. Cette relation entre ses deux variables nous permet d'avoir une idée sur la variation des contraintes des couches étudié et cela à l'aide de la formule de la déformation suivante [28,29] :

$$\epsilon = \frac{\beta \cos \theta}{4} \quad (I.8)$$

I.5.3. Caractérisation morphologique

1.5.3.1. Microscopie électronique à balayage (SEM)

Les électrons secondaires et rétro diffusés sont les rayonnements exploités dans le cas de l'imagerie par (M.E.B). L'observation de la surface de l'échantillon se fait par le microscope électronique à balayage (M.E.B) en déplaçant ou en balayant cette surface avec un faisceau électronique. Un canon à électrons constitue d'un filament produit ce faisceau d'électrons ; Des que les électrons sont arrachés au filament, une tension suffisante augmente leur vitesse. Grâce à un système de lentilles, le faisceau sera focalise sur l'échantillon qui doit réémettre divers rayonnements. Les électrons secondaires seront récupérés par un scintillateur couplé à un photomultiplicateur qui nous renseigne sur la topologie de l'échantillon. L'ensemble des données

collectées est exploitée par un logiciel de visualisation d'image. Cette technique nous permet d'examiner la morphologie de la surface et mesurer la taille et l'évolution des grains ainsi qu'à déterminer la composition des phases.

1.5.3.2. Analyse par dispersion de rayons X

(E.D.S: Energy Dispersive Spectroscopy) Dans ce cas, ce sont les photons X issus des transitions K et L des atomes issus de l'échantillon qui sont exploités. Le microscope électronique à balayage est couplé à un microanalyseur X à dispersion en énergie où on peut tirer une analyse qualitative et quantitative en obtenant la concentration des éléments présents dans le dépôt et déterminer la composition chimique des échantillons. Provoquant l'émission de rayons X. Par exemple : un photon est émis lors d'un saut de la couche K (ce photon est l'origine de la raie $K\alpha$), il possède une énergie égale à la différence entre les niveaux énergétiques E_L et E_K . Les informations ainsi obtenues sont enregistrées par des détecteurs de rayons X (figure I.15) et sont ensuite envoyées à un ordinateur qui traite les données à l'aide d'un programme afin d'identifier les éléments qui composent l'échantillon à partir des intensités des raies caractéristiques et de calculer les concentrations de ces éléments dans la couche.

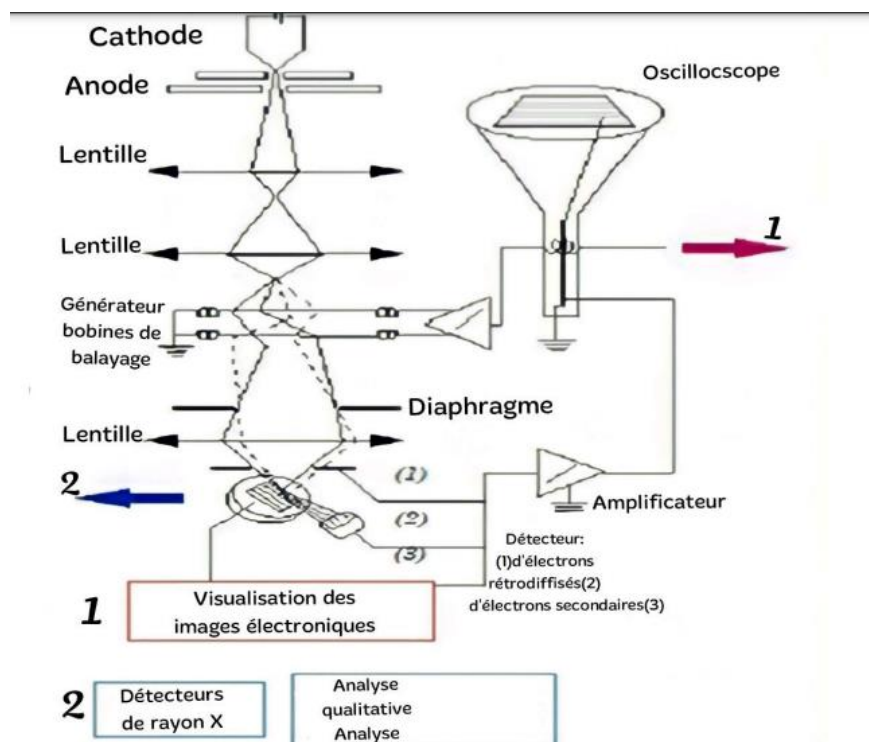


Figure I.15 : Représentation schématique d'un microscope électronique à balayage équipé d'un système de microanalyse de rayons.

Les résultats qualitatifs se présentent sous forme d'un spectre où l'axe des abscisses représente l'énergie et celui des ordonnées le nombre d'impulsions en registres. Ces spectres

d'émission constituent des raies correspondant aux niveaux énergétiques caractéristiques des atomes émetteurs lors de leurs bombardements par un faisceau d'électron.

I.6. Conclusion

Dans ce chapitre on a présentonné des généralités sur les couches minces, ainsi que les principales technologies d'élaboration et de caractérisations utilisés dans le domaine de recherche des films minces.

Références

- [1] M. MESSAOUDI, « Elaboration et Caractérisation de Couches Minces SnS », Université Mentouri-Constantine 2016.
- [2] K. KAMLI « Elaboration et caractérisations physico-chimiques des couches minces de sulfure D'étain par spray ultrasonique : Effet des sources d'étain », Mémoire de Magister, Université Mohamed Khider-Biskra 2013.
- [3] R. Bachelet, « Couches minces d'oxydes élaborées par voie sol-gel, épitaxiées et Nanostructures par traitements thermiques », Thèse de doctorat, université LIMOGES, 2006
- [4] O. DARANFED, « Elaboration et caractérisation de couches ; absorbantes des cellules Solaires en couches minces à base de Cu_2ZnSnS_4 », Thèse de doctorat, Université 20 MentouriConstantine 2013.
- [5] N. Krstulovic, K. Salamon et all, Applied Surface Science, 2018 (440) 916–925.
- [6] O. Mohamed, « Dépôt et caractérisation des couches minces d'oxyde de Zinc par spray Pyrolyse ultrasonique », Mémoire de Magister, Université Mohamed kheider-Biskra, 2010.
- [7] N. AMROUN Mohamed, « Elaboration et caractérisation de couches minces de matériaux Composites pour applications dans le domaine photovoltaïque », Thèse de doctorat Université Sidi Bel-Abbès 2018.

- [8] V. FONCROSE « Nanocristaux, films et cellules photovoltaïques de $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{SSe})_4$ par Impression d'encre », Thèse doctorat, Université de Toulouse, 2015.
- [9] Z. Hedef, K. Kamli, A. Attaf, M.S. Aida, B. Chouial, *Journal of Semiconductors*, 38 (6), 2017, 063001-1 - 063001-6
- [10] Z. Kebbab « préparation et caractérisation structural et optique des matériaux CdO, CdS, ZnO, PbS, en couches minces par le technique spray et calcul théorique sur ces matériaux ».
- [11] A.A. Yadav et al, *Studies on Alloys and Compounds*, 493, (2010), 179–185.
- [12] I. WuledLengooro, Y. Chan Kang, et al. *Jpn. J. Appl. Phys*, (1998) 288– 290.
- [13] J.M. Mochel, US Patent, 2 (1951) 564-707.
- [14] J.E. Hill, R.R. Chamberlin, US Patent, 3 (1964) 148-184
- [15] A.R. Balkenende, A. Bogaerts, et al. Willems, *Philips Journal of Research*, 1996, 50(3– 4), 365.
- [16] S.P.S. Arya, H.E. Hintermann, *Thin Solid Films*, 193(1–2) (1990) 841.
- [17] C.H. Chen, E.M.Kelder, et al, 6(5) (1996) 765.
- [18] M. Maâche, “Dépôt et Caractérisation de Couches Minces de ZnO par Spray Pyrolyse” Université de Biskra, 2005.
- [19] G., Huertas, « Etude de Nouveaux Matériaux D'électrode Positive et d'électrolyte Solide Vitreux Sous Forme de Couches minces pour des Couches Minces Micro batteries au Lithium », Thèse de doctorat ; Université de Bordeaux, 2006
- [20] Jurgen R. Meyer-Arendt, Fourth Edition, published by Prentice-Hall, Inc
- [21] Charles S, Williams and Orvillia, “A short course for Engineers and Scientists, John Wiley et sons”, 1972.
- [22] T. Gungor, H. Tolunay, *J. Non-Cryst. Solids*, 282 (2001) 197-202.
- [23] T. Gungor, H. Tolunay, *Turk J Phys*, 26 (2002) 269 – 275.

[24] A. Bougrine, A. El Hichol et all, *Material Chemistry and Physics*, 80 (2003) 438-445.

[25] M. Abaab, M. Kanzari, B. Rezig and M. Brunel, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 59 (1999) 299.

[26] K. SubbaRamaiah, A.KumarBhatnagar, *Journal of Materials Science Materials in Electronics*, 11 (2000) 269.

[27] L. A. Goodman, *RcA*, 1974, Rev 35, 613.

[28] C. M. Lampert, *Sol. Energy. Mater.*, 1986, 6-11.

[29] W. Wei- Yu, J. N. Schulman, T. Y. Hsu, and F. Uzi, *Appl, Phys. Lett*, 50 (1987) 710.

Chapitre-II:

***Elaboration et caractérisation des films
de SnS₂***

II.3. Composé SnS₂

Le Disulfure d'Étain (SnS₂) est un matériau parmi les binaires qui ont attiré beaucoup d'attention ces dernières années à cause de ces qualités très intéressantes. Ce composé, connu aussi par l'or mussif, est un semi-conducteur d'un aspect doré. Le SnS₂ est considéré comme l'un des plus importants semi-conducteurs du type IV-VI, car il possède de nombreuses propriétés intéressantes liées à la conversion photovoltaïque, le mécanisme de conduction, et l'absorption optique dans la région visible [4]. Ces propriétés peuvent être classées dans les avantages suivants :

- Non toxique pour l'environnement.
- Le gap du SnS₂ est plus large ce qui permet au photon d'énergie plus élevée d'être transmis et augmente l'absorption de la lumière au niveau de la couche absorbante.
- Un grand coefficient d'absorption $>10^4 \text{ cm}^{-1}$
- Bonne stabilité chimique et thermique dans l'air.
- Grande mobilité des porteurs de charges d'environ $18.3 - 230 \text{ cm}^2 / \text{V.s}$ [5].

Ces caractéristiques suggèrent qu'il s'agit d'un bon matériau pour la cellule solaire et les applications aux dispositifs optoélectroniques [6]. En plus, il est de nature non-toxique et facile à élaborer car ces constituants sont très abondants sur terre.

II. 3. 1. Propriétés structurales

Disulfure d'étain (SnS₂) est un semi-conducteur de structure hexagonale de type CdI₂ [7,8], avec des paramètres de maille ($a = 0.3648 \text{ nm}$, $c = 0.5899 \text{ nm}$) [8,9]. Il peut aussi se présenter sous la structure trigonale [10,11], mais dans des cas très rare.

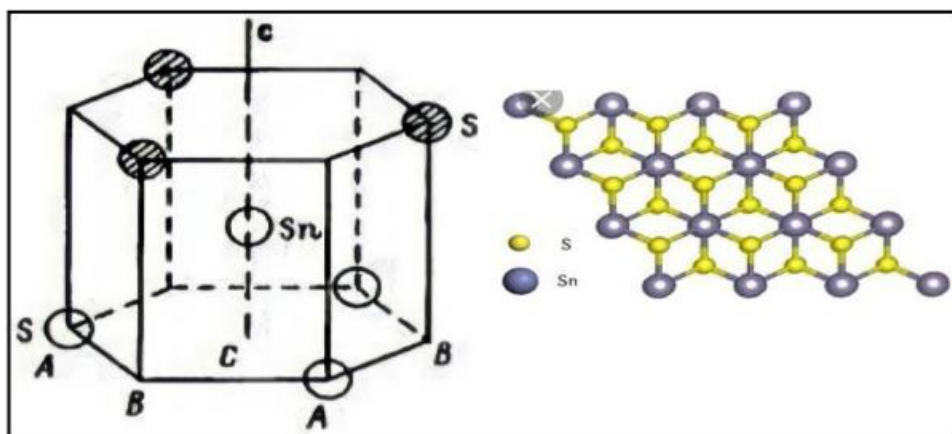


Figure II.2: Structure cristalline du composé SnS₂ [12,13].

Z. Hadeif et al. [14] ont fabriqué ce matériau avec la technique Spray ultrasonique à une température de 350°C et différentes molarités. Le spectre de diffraction (Figure II.3) obtenu a donné les plans d'orientations (001), (003), (004), (005). Aucune autre phase tel que le SnS ou Sn₂S₃ n'a été détectée.

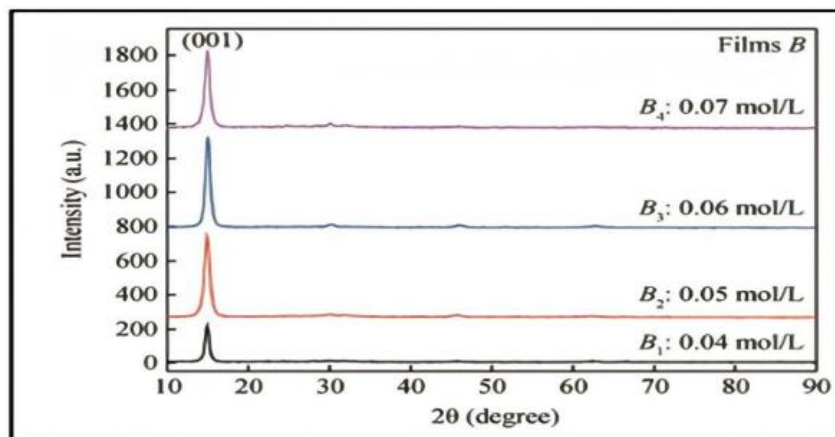


Figure II.3 : Spectre de diffraction RX du SnS₂ pour différentes molarités et à 350 °C [14]

II. 3. 2. Propriétés optiques

Le composé SnS₂ présente des propriétés optiques intéressantes, telle que son gap optique qui varie entre 0.80 jusqu'à 2.88 eV [15, 16] et son coefficient d'absorption dans la région visible qui dépasse 104 cm⁻¹ [8]. La variation de la valeur de E_g est due à l'influence de divers facteurs, comme : la technique d'élaboration, l'épaisseur de film, la température de dépôt, la taille des grains, et les impuretés. Les valeurs du gap E_g du SnS₂ déterminées par différents résultats de recherches sont portées sur le tableau II-1.

Tableau II-1 : Valeurs du gap optique de SnS₂ élaboré par différentes techniques de dépôt.

<i>E_g (eV)</i>	<i>Type</i>	<i>Références</i>
2.25	direct	[17]
2.15	indirect	[17]
2.267	indirect	[18]
2.8	direct	[19]
3.5	direct	[20]

D'autres chercheurs [21] ont pu fabriquer ce matériau en couches minces en utilisant le procédé de Sulphurization, avec un gap optique direct de 1.63 eV.

II. 3. 3. Propriétés électriques

L'étude de la conductivité électrique de ce matériau a été faite par plusieurs auteurs, tous les films du composé SnS₂ obtenus d'après les investigations actuelles sont des semi-conducteurs de type n. Les valeurs de la conductivité électrique indiquées en littérature dépendent fortement des conditions spéciales de préparation comme il est illustré dans le tableau (II-2). [21] ont mesurés l'énergie d'activation du composé SnS₂ en utilisant la technique de Van der Pauw (quatre pointes), une énergie d'activation de 0.035 eV a été déduite au la mesure.

Tableau II-2 : Conductivité électriques du composé SnS₂ élaboré par différente technique.

<i>Méthode d'élaboration</i>	<i>Propriétés du composé</i>	<i>Conductivité électrique ($\Omega.cm$)⁻¹</i>	<i>Réf</i>
<i>Spray pyrolysis</i>	SnS ₂	2.5x10 ⁻⁴	[22]
	SnS ₂ élaboré par le méthanol	1.7 x 10 ⁻²	[23]
	SnS ₂ amorphe.	10 ⁻¹¹ ~10 ⁻²	[22]
<i>Sous vide</i>	SnS ₂ amorphe d'épaisseur 2 μ m.	10 ⁻⁹ ~ 10 ⁻¹¹	[24]
<i>Méthode chimique(CBD)</i>	SnS ₂ amorphe d'épaisseur 0.10 ~ 0.12 μ m.	10 ⁻⁷ ~ 10 ⁻⁸	[25]
<i>Spray ultrasonique</i>	SnS ₂	0.18 x 10 ³	[14]

II. 4. Technique de spray ultrasonique

II. 4. 1.. Pulvérisation ultrasonique des liquides

La pulvérisation ultrasonique est basée sur l'exploitation de l'énergie des ondes acoustiques de haute fréquence (les ultrasons) pour fractionner des films liquides en une multitude de petites gouttelettes de tailles uniformes qui sortent du bec sous forme d'un jet. Les pulvérisateurs destinés à fonctionner à des fréquences relativement faibles (quelques dizaines de KHz) consistent en deux éléments piézoélectriques, générateurs de vibrations mécaniques, fixés entre un support et un amplificateur d'amplitude des vibrations [26]. Les

travaux expérimentaux réalisés confirment les propriétés suivantes de la pulvérisation ultrasonique des liquides :

- Distribution très étroite du diamètre des gouttelettes
- Possibilité de contrôler le diamètre moyen des gouttelettes et le débit du liquide à pulvériser de manière indépendante Possibilité de contrôler le diamètre moyen des gouttelettes et le débit du liquide à pulvériser de manière indépendante
- Possibilité de pulvériser de très petits débits
- Grande facilité de transport des gouttelettes par un gaz porteur et modification aisée de la forme du jet des gouttelettes ainsi que de leur concentration suivant le flux de ce gaz
- Très faible consommation d'énergie.

II. 4.2. Montage expérimental utilisé

Il s'agit d'un bâti réalisé au laboratoire des couches minces et interfaces de l'université de Constantine. Ce dernier est construit à partir de dispositifs simples auxquels nous avons apporté certaines modifications de façon à réaliser des films homogènes. Le schéma de principe du système de dépôt est montré sur la figure II.4.

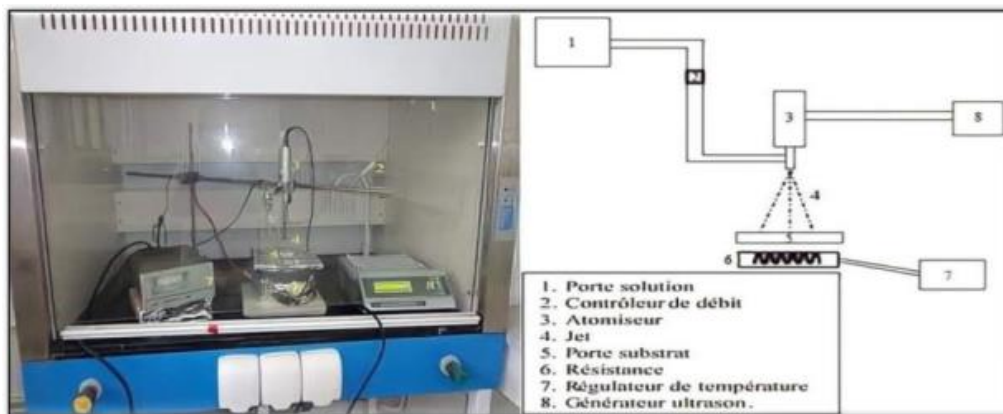


Figure II.4 : Le dispositif complet de dépôt de couche mince par la technique de Spray Ultrasonique.

L'objectif de travail est tout d'abord la réalisation d'un système de dépôt de couches minces par la technique de spray ultrasonique et son optimisation par l'étude des effets, des paramètres de dépôt sur la qualité des films. Les principaux éléments du montage sont :

- Générateur ultrason à fréquence de 20 KHZ :

Qui permet de transformer la solution au niveau de l'atomiseur en jet de gouttelettes très fines de 20 µm et placé en position inférieure du dispositif dans un support à hauteur réglable afin de contrôler la distance bec-substrat.

- *Porte substrat* : C'est un plateau, chauffé par effet joule, dont la température peut être réglée à l'aide d'un régulateur de température qui est relié à un thermocouple de type K.
- *Flacon porte solution* : alimente un atomiseur à faible débit [27].

II. 4.3. Principe de la technique

La fragmentation d'un volume liquide en gouttes est un phénomène physique fait l'objet de nombreuses études théoriques et expérimentales. La formation des gouttes est toujours le résultat de l'application d'une force perturbatrice (de vibration) sur le système liquide. Dans la plupart des mécanismes de formation de gouttes, si l'énergie ainsi transmise au volume liquide excède l'énergie de surface, la conservation d'énergie oblige le liquide à augmenter sa surface pour augmenter son énergie superficielle. Selon la quantité d'énergie fournie au volume de liquide, les gouttes formées seront plus ou moins fines afin d'obtenir l'augmentation de la surface nécessaire pour rétablir l'équilibre énergétique. Cette technique est basée sur l'exploitation de l'énergie des ondes acoustiques de haute fréquence (les ultrasons) pour fractionner des films liquides en une multitude de petites gouttelettes de tailles uniformes qui sortent du bec sous forme d'un jet (nappe). Les pulvérisateurs destinés à fonctionner à des fréquences relativement faibles (quelques dizaines de KHz) consistent en deux éléments piézoélectriques, générateurs de vibrations mécaniques, fixés entre un support et un amplificateur qui augmente l'amplitude des vibrations. Une perturbation est alors appliquée sous la forme périodique dans le temps et l'espace (pulvérisation ultrasonique). Le jet des gouttelettes qui sort du bec arrivant sur des substrats chauffés à une température fixe de 350 °C, à l'aide d'un régulateur de température donc la décomposition des solutions utilisées se réalise sur substrat à l'aide de la température et converti en oxyde ou sulfure désiré [28].

II. 5. Elaboration des films de SnS₂

II. 5.1. Préparation des substrats

La préparation du substrat est une étape très importante dans l'élaboration des couches minces, qui est basée sur la qualité de dépôt et la propreté et l'état du substrat. Cette étape dépendant le

nettoyage du substrat qui permet d'éliminer toutes les traces de graisse et de poussière et vérifier. Que la surface du substrat ne comporte, ni rayures ni défauts de planéité. Ces conditions sont indispensables à la bonne adhérence du dépôt sur le substrat, et à son uniformité. Le substrat utiliser pour le dépôt sont de verre ordinaire pour le raison de son faible cout du coté et d'autre coté pour pouvoir effectué des études opto-électriques et structurales des couches minces des différents matériaux à étudier ; pour ce faire, il est nécessaire de passer par le procédé de nettoyage des substrats car les propriétés physicochimiques des matériaux a élaboré sont très sensibles aux techniques de préparation de la surface.



Figure II.5 : Substrat de verre utilisé dans cette étude.

Le traitement des lames de verre utilisé se fait par ces étapes :

- Premièrement, le rinçage des lames dans l'eau distillée pendant 5 min.
- Ensuite, le dégraissage des lames par le méthanol durant 5min, après lavage de la deuxième fois avec l'eau distillé pendant 15 min.
- Puis, le rinçage du substrat dans l'éthanol ou un bécher pour éliminer les traces de graisse et les impuretés collées sur la surface du substrat pendant un temps du 10min
- 1Enfin, le rinçage du substrat une dernière fois dans l'eau distillée et séchées pendant un bon temps

II. 5.2. Paramètre expérimental

La méthode spray ultrasonique est un processus de dépôt qui dépend des diverses conditions opératoires telles que, la nature du précurseur et du solvant, la concentration de la solution, la distance entre le bec et le substrat, le temps de dépôts et la température du substrat. Parmi ces paramètres la nature du précurseur et le temps de dépôt restent les principaux paramètres qui influent sur la qualité de la couche mince désirée [27].

La composition de la solution de spray utilisée, ainsi que les conditions opératoires adoptées pour l'élaboration des couches minces SnS₂ sont indiquées dans le tableau suivant :

Tableaux II-3 : Conditions expérimentales utilisées pour le dépôt des films de SnS₂

Précurseur / molarité	Chlorure d'étain IV (SnCl ₄) 0.06 mol/l	Thiourée (SC(NH ₂) ₂) 0.06 mol/l	
Température (°C)	350		
Solvant	Eau distillée		
Volume (ml)	100		
Distance bec- substrat	4.5 cm		
Pression	Atmosphérique (1 atm)		
Temps de dépôt (min)	25	35	45

II. 5.2. Préparation des solutions

L'objectif de ce travail est d'étudier l'influence du temps de dépôt sur les caractéristiques des différentes couches minces de (SnS₂) élaborées à partir des mélanges des deux matériaux cités précédemment et d'en déduire leurs adéquations pour l'application aux cellules solaires. Pour la préparation de la solution de départ destiné au dépôt de ces films nous avons utilisé deux précurseurs, le premier c'est le chlorure d'étain (IV) SnCl₄.2H₂O et le second c'est la thio-urée (SC(NH₂)₂), qui ont été utilisés comme source de Sn et S respectivement. Les deux matériaux (SnCl₄ et la thiourée), ont été dissous dans de l'eau distillée avec la même molarité qui est égale à 0,06 M. Nous avons préparé trois échantillons déposés à différents temps comme nous les avons représenté sur le tableau II-3.

II. 5.3. Procédure de dépôt

La procédure de dépôt vient tout après la préparation des substrats et des solutions et est formée de plusieurs étapes :

- Premièrement, on commence par la mise en place des substrats bien nettoyés sur le porte substrat.

- Ensuite on commence à chauffer progressivement le porte substrat de la température ambiante jusqu'à la température choisie pour le dépôt afin d'éviter le choc thermique qui risque de casser les substrats
- Après, on fixe le débit de la solution, l'amplitude de l'onde sonore, et le type de pulsation
- Puis on met la hotte en marche (pour évacuer les gaz dégagés). Des gouttelettes très fines de 20µm de diamètre moyen sont pulvérisées sur les substrats chauffés, ceci provoquera l'activation de la réaction chimique formant la couche tandis que les autres éléments se volatilisent après réaction.
- A la fin du dépôt, on arrête le chauffage et on laisse les substrats refroidir jusqu'à ce qu'ils atteignent la température ambiante [27].

II. 6. Caractérisations des couches minces SnS₂

Dans cette partie nous allons décrire les différents appareillages utilisés dans cette étude pour la caractérisation des films minces de SnS₂

II. 6.1. Caractérisation structurale

La caractérisation structurale de nos couches minces, a été faite à l'aide d'un diffractomètre de type X'Pert Pro Panalytical (R.X produits d'une source de radiation Cu-K α , avec une longueur d'onde 1.541838 Å).



Figure II.6 : Diffractomètre de type X'pert Pro Panalytical.

Cette analyse par diffraction des rayons X nous permet d'obtenir des informations sûres :

- L'identification des composés et/ou des phases cristallines ;

- Paramètres de maille et groupe d'espace ;
- Taille des cristallites et la détermination des contraintes

II. 6.2. Caractérisation morphologique par MEB

L'appareillage utilisé dans cette étude est un MEB à effet de champ de type «FEI – QUANTA 200» équipé d'un système EDS. Cet EDS nous permis d'obtenir la composition élémentaire des échantillons.



Figure II.7 : Microscope électronique à balayage type «FEI – QUANTA 200» équipé d'un système d'analyse EDS.

II. 6.3. Caractérisation optique

Afin de d'étudier les propriétés optiques des couches de SnS₂, et pour tracer les courbes de transmission et d'absorption, nous avons utilisé un spectrophotomètre enregistreur Cary 5000 UV-Vis-NIR, à double faisceaux, travaillant dans la gamme UV-Visible de 300 à 3000 nm.

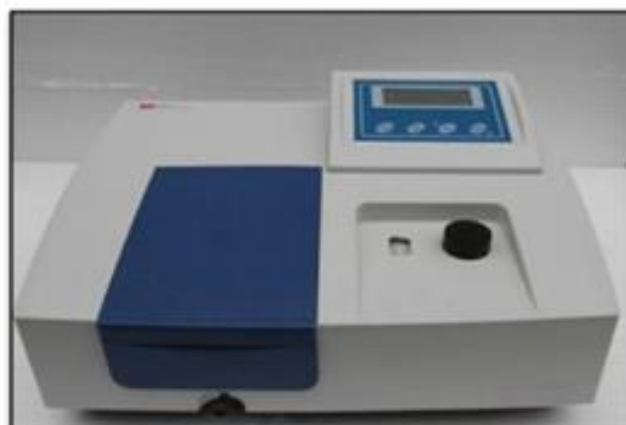


Figure II.8: Spectrophotomètre UV-Visible.

En exploitant ces spectres, on a pu déterminer les caractéristiques optiques des films ; le seuil d'absorption optique, le coefficient d'absorption, la largeur de la bande interdite (gap optique de Tauc).

II.7. Conclusion

Dans ce chapitre on a donné un aperçu sur les propriétés fondamentales du composé SnS₂ à savoir la structure cristalline, les propriétés électrique et optique. On a aussi décrit la technique d'élaboration ainsi que les différentes méthodes de caractérisations de ce matériau.

Références

- [1] L.A. Burton, A. Walsh, J. Phys. Chem, 116 (2012) 24262.
- [2] T. Chattopadhyay, A. Werner and J.HG von Schnering Review Phys Appl, 19 (1984) 807-813.
- [3] D. I. Bletskan, Journal of Ovonic Research 1, (2005) 61 – 69.
- [4] G. Said, P.A. Lee, Phys. Status Solidi A, 15 (1973) 99.
- [5] L.A. Burton, D. Colombra, R.D. Abellon, F.C. Grozema, L.M. Peter, T.J. Savenije, G. Dennler, A. Walsh, Chem. Mater. 24 (2013) 4908–4916.
- [6] T. Jiang, G.A. Ozin, A. Verma, R.L. Bedard, J. Mater. Chem. 8 (1998) 1649.
- [7] T. Jiang, G.A. Ozin, J. Mater. Chem., 8 (1998) 1099.
- [8] D.L. Greenaway, R. Nitsche, J. Phys. Chem. Solids, 26 (1965) 1445
- [9] ICDD Card N°: 23-0677.
- [10] F. Tan, S. Qu, X. Zeng, et al, Solid State Communications 150 (2010) 58–61.
- [11] S. ekhar C. Ray, Malay K. Karanjai, DhruvaDasGupta. Thin Solid Films, 350 (1999) 72-78.
- [12] G. B. Dubrovski A. F. Ioffe, Physics of the solid state, 40 (1998) (9).
- [13] D. I. Bletskan, V. V. Frolova, K. E. Glukhov, Journal of optoelectronics and advanced

materials 12 (2010) 2236 – 2241.

[14] Z. Hadeif , K. Kamli, A. Attaf, M. S. Aida, and B. Chouial, Journal of Semiconductors, 38

(6) (2017) 063001-1 - 063001-6.

[15] S. Acharya, O.N. Srivastava, J. Phys. StatusSolidi, 65 (1981) 717–723.

[16] G. Domingo, R.S. Itoga, C.R. Kannewurf, J. Phys. Rev., 134 (1966) 536–541.

[17] O.A.Yassin, A.A.Abdelaziz, A.Y.Jaber, Materials Science in SemiconductorProcessing, 38

(2015) 81–86.

[18] A. Sanchez-Juarez, A. Tiburcio-Silver, A. Ortiz, Thin Solid Films, 480–481 (2005) 452–456.

[19] S. Gedi, V.R.M. Reddy, B. Pejjai, C.W. Jeon, C. Park, R. Reddy K.T., Applied Surface Science, 372 (2016) 116–124.

[20] S.K. Panda, A. Antonakos, E. Liarokapis, S. Bhattacharya, S. Chaudhuri, Materials Research

Bulletin, 42 (2007) 576–583.

[21] A Dussan et al, Journal of Physics:ConferenceSeries 2009 (167) 012018.

[22] L. Amalraj, C. Sanjeeviraja, M. Jayachandran, Journal of Crystal Growth 234 (2002) 683–

689.

[23] A.Y. Jaber, S.N. Alamri, M.S. Aida, Japanese journal of applyphysics, 2012.

[24] Joy george, K.S. Joseph, J. Phys. D:Appl. Phys. 16 (1983) 33.

[25] C.D. Lokhande, V.V. Bhad, S.S. Dhumure, J. Phys. D:Appl. Phys. 25 (1992) 315.

Chapitre II Elaboration et caractérisation des films de SnS₂

Page 34

[26] G. Ferblantier, A Foucaran, CEM2-CNRS. Université, Montpellier II, France, 2002.

[27] Kenza Kamli, « Etude et élaboration des composés binaires et ternaires destinés à des applications photovoltaïques », Thèse de doctorat, Universitébadjimokhtar-Annaba, 2017.

[28] F. Jiang, H. Shen, W. Wang, L. Zhang, J. Electrochem. Soc. 159 (2011) H235–H238.

Chapitre-III:

Résultats et Discussions

III.1. Introduction

Dans ce chapitre nous présentons les résultats des caractérisations structurales et morphologiques des trois échantillons menés dans le but d'étudier l'influence du temps de dépôt sur les caractéristiques des films minces de SnS_2 .

III.2. Caractérisation structurale

III.2.1. Spectres de diffraction

La figure III.1 représente les spectres DRX des échantillons des films de SnS_2 déposées à différents temps de dépôt.

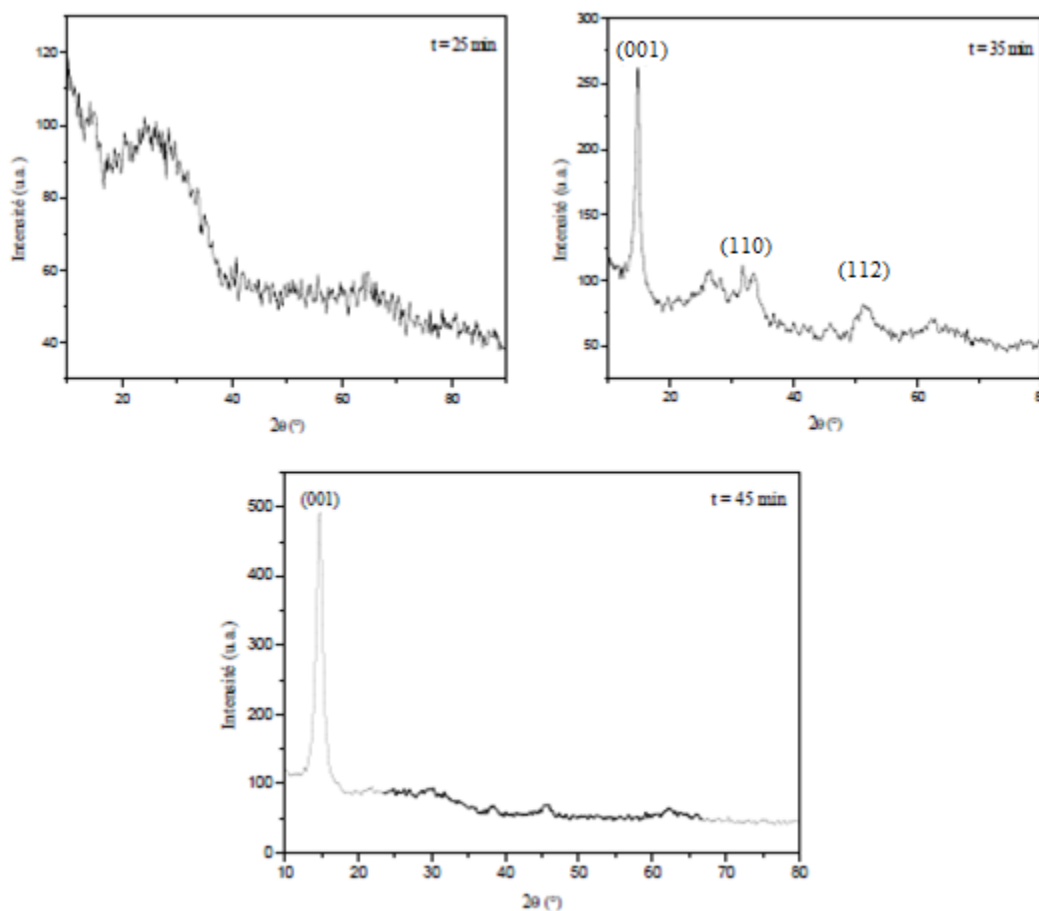


Figure III.1: Spectres de rayons X des échantillons de SnS_2 .

Les spectres de diffraction obtenus dans l'ensemble de nos échantillons caractéristiques du SnS_2 . Pour les faibles temps de dépôt 25 min et à faible angle de diffraction nous notons la présence d'un pic très large sous forme de bosse, ce dernier est caractéristique de la présence d'une phase amorphe dans nos films. Ceci nous permet de dire que le film élaboré à 25 min est composé d'un tissu amorphe dans lequel est noyé des cristallites de faible taille.

Avec l'élévation du temps de dépôt ($t = 35$ min) on note une amélioration dans la structure cristalline des différentes couches de SnS_2 , avec une orientation préférentielle selon la direction de croissance «C» perpendiculaire aux plans (001) située à l'angle $2\theta \sim 15.1^\circ$, pour laquelle l'axe est perpendiculaire au substrat. On remarque aussi que la disparition des raies relatives au plan (111) située à $2\theta=31.5^\circ$ et (112) située à $2\theta=51.1$ correspondantes a la phase SnS .

En revanche le film élaboré à $t = 45$ min présente un seul pic intense de diffraction d'orientation préférentielle suivant la direction (001). Tous ces résultats indiquent qu'une meilleure cristallisation des films est obtenue avec l'augmentation de la temps du dépôt et surtout pour $t = 45$ min.

D'autre part la comparaison de ces spectres de diffraction avec la fiche ASTM 23-0677 confirme la cristallisation des films sous la structure hexagonale de type $\beta\text{-SnS}_2$. Des résultats similaires à ce que nous avons obtenu ont été rapportés dans la littérature [1, 2].

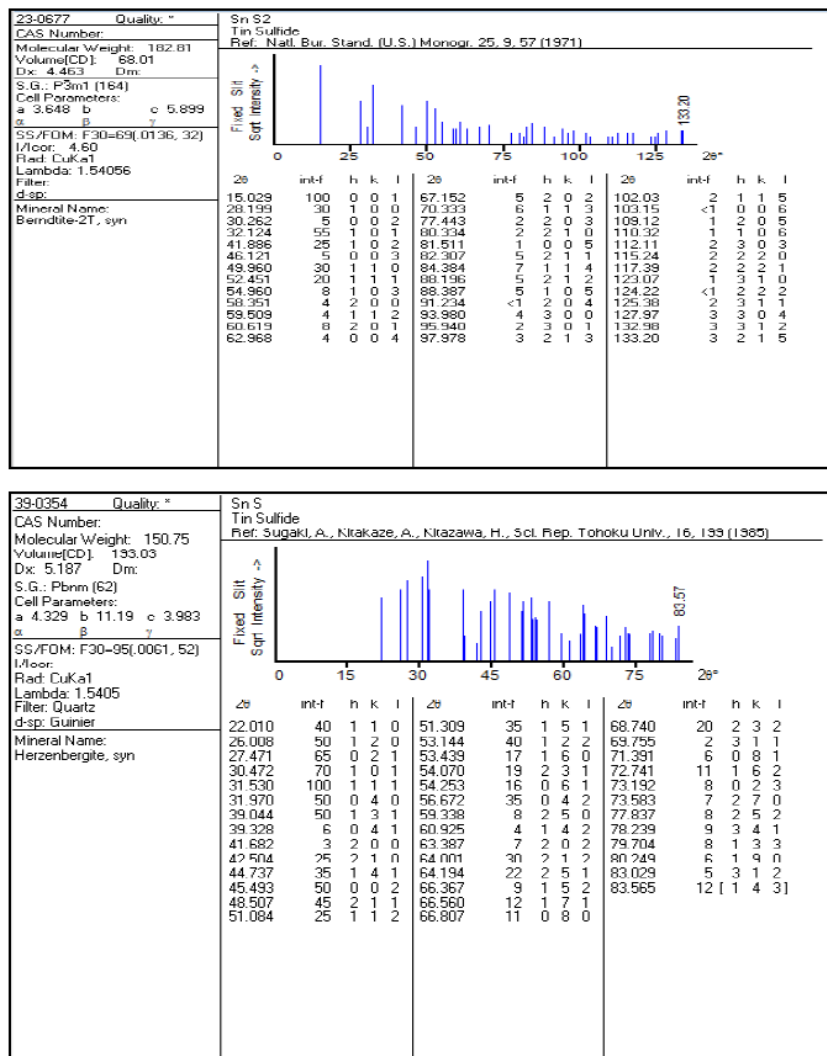


Figure III.2: ASTM files of SnS_2 et SnS .

III.2.2. Paramètres de maille

La position des raies de diffraction est avant tout dépendante des paramètres de maille des phases cristallines présentes. La relation de permet de relier l'angle de diffraction 2θ d'une famille de plan (hkl) à la distance entre deux plans successifs de cette même famille d_{hkl} . Par traitement mathématique de cette relation, on pourra, à partir des positions des pics retrouver les paramètres de mailles a , b et c .

Afin de déterminer les paramètres de maille de nos films, nous avons utilisé la formule de la distance inter réticulaire d_{hkl} pour la structure hexagonale qui est donné par la relation suivante :

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\frac{4}{3a^2}(h^2+k^2+hk)+\frac{l^2}{c^2}}} \quad (\text{III.1})$$

Pour le cas de nos échantillons nous avons le pic le plus intense c'est (001), donc la formule de d_{hkl} devient :

$$d_{(001)} = \frac{1}{\sqrt{\frac{l^2}{c^2}}} \quad (\text{III.2})$$

D'un autre côté, selon le spectre de RX de notre deuxième échantillon obtenu à $t = 35$ min, la distance interréticulaire d_{hkl} pour cette orientation est égale à 5.8307 \AA . Alors, en introduisant cette valeur dans l'équation III.2, on trouve : $c = 5.8307 \text{ \AA}$.

Par ailleurs, il est bien connu que pour le système hexagonal le rapport entre les deux paramètres a et c est donné comme suit : $\frac{c}{a} = \sqrt{\frac{8}{3}}$

Ceci nous permet de déterminer la valeur du deuxième paramètre qui va être égale pour l'échantillon deux à : $a = 3.575 \text{ \AA}$.

De la même manière on obtient les valeurs des paramètres de maille pour l'échantillon déposé à 45 min, qui sont égale à : $a = 3.628 \text{ \AA}$ et $c = 5.914 \text{ \AA}$.

La comparaison de ces résultats avec ceux des fichiers ASTM nous permet de conclure qu'il existe certaines différences entre ces derniers et entre nos valeurs expérimentales. Ce phénomène est dû généralement aux contraintes qui sont appliqués au cours de précipitation de ces échantillons.

III.2.3. Taille des grains et paramètres structurales

Les spectres de diffraction des rayons X ont été exploités pour déterminer la taille des grains " D " dans les films de SnS_2 . Comme il a été noté dans le 1er chapitre, la taille des a été

calculée à partir de la largeur à mi-hauteur (FWHM) des pics les plus intenses, en utilisant la formule de Scherrer.

$$D = \frac{(0.94.\lambda)}{\Delta\theta_{hkl} \cdot \cos \theta_{hkl}} \quad (\text{III.3})$$

D'un autre coté les valeurs de la largeur à mi-hauteur ont été exploité afin d'évalué les déformations dans les films,

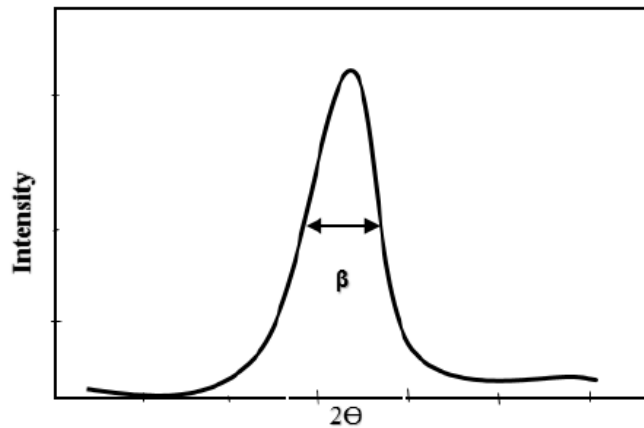


Figure III.3: Largeur à mi-hauteur (FWHM) des pics

Par ailleurs, la taille moyenne des cristallites a été utilisée pour la détermination de la densité de dislocation δ en utilisant la formule de Williamson et Smallman [3] :

$$\delta = \frac{1}{D^2} \quad (\text{III.4})$$

Les paramètres structuraux calculés sont présentés dans le tableau III.1.

Tableau III.1 : Paramètres structuraux des couches minces de SnS₂ déposées à différents

Echantillon	2θ (°)	Intensités (u.a)	Taille des grains D (nm)	Déformation ε (10 ⁻³)	Densité de dislocations δ (10 ⁻³ traits/nm ²)
t ₁ = 25 min	-	-	-	-	-
t ₂ = 35 min	14.931	264	29.98	1.16	1.11
t ₃ = 45 min	14.826	495	19.99	1.74	2.5

Selon ce tableau on peut déduire que l'accroissement du temps de dépôt à une température constante de substrat (350°C) a eu comme conséquence un accroissement quasi linéaire de l'intensité du pic (001). D'un autre coté, en remarque une réduction dans la taille estimée des cristallites, cette diminution peut être attribué à une émergence d'autres plans de

croissance au détriment de l'orientation [001] utilisée pour le calcul de la taille des cristallites [4]. Cette réduction a comme conséquent l'augmentation des déformations, car elle engendre

III.3. Propriétés morphologiques

L'étude microstructurale des couches de disulfure d'étain, élaborés par spray ultrasonique a été faite pour mettre en évidence certains effets dus à la variation du temps de dépôt. Cette étude nous permet de faire une analyse qualitative des films, de vérifier leurs homogénéité, ainsi que d'avoir une idée sur la forme des grains et des agrégats. Les images du MEB des films sont représentées sur la figure III.2.

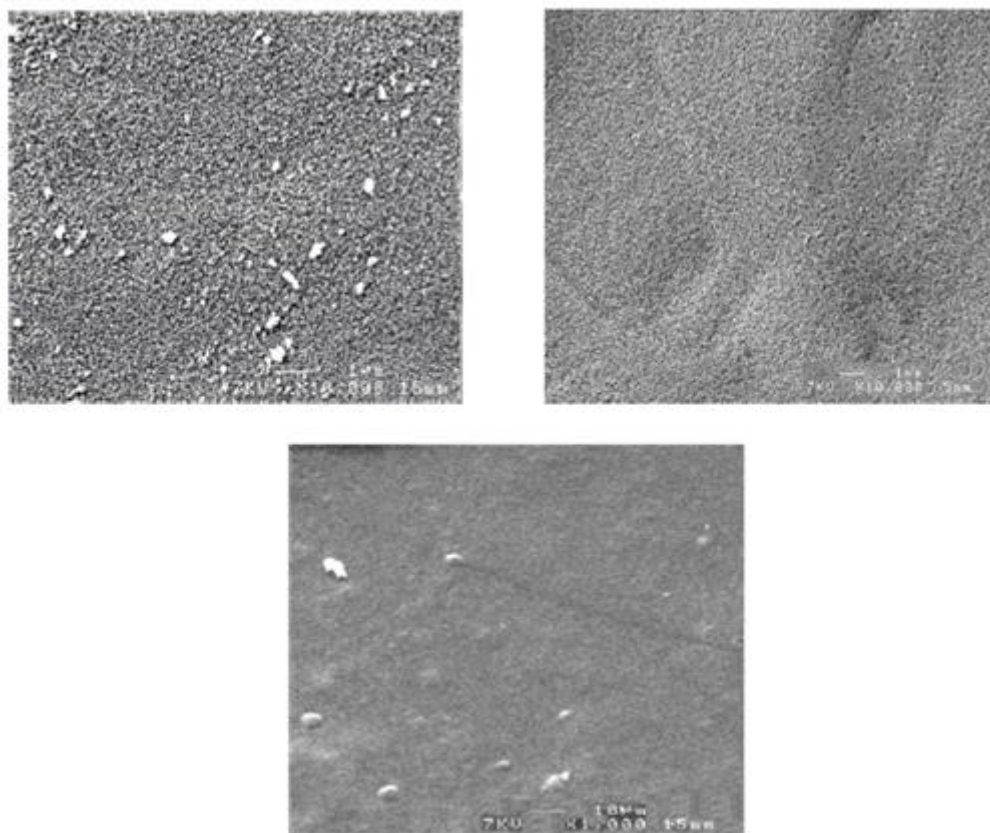


Figure III. 4: Images MEB des films SnS_2 déposés à différents temps de dépôt.

A partir de ces micrographes on remarque que la surface des films déposés à $t = 25$ min ont un aspect rugueux. En remarque aussi que, la surface de ces films contient des pores avec une distribution non homogène, et ses derniers peuvent être causé par l'exo-diffusion du soufre. Mais, avec l'augmentation de temps de dépôt on note la disparition de ces pores et la formation d'une surface homogène, moins rugueuse et dense

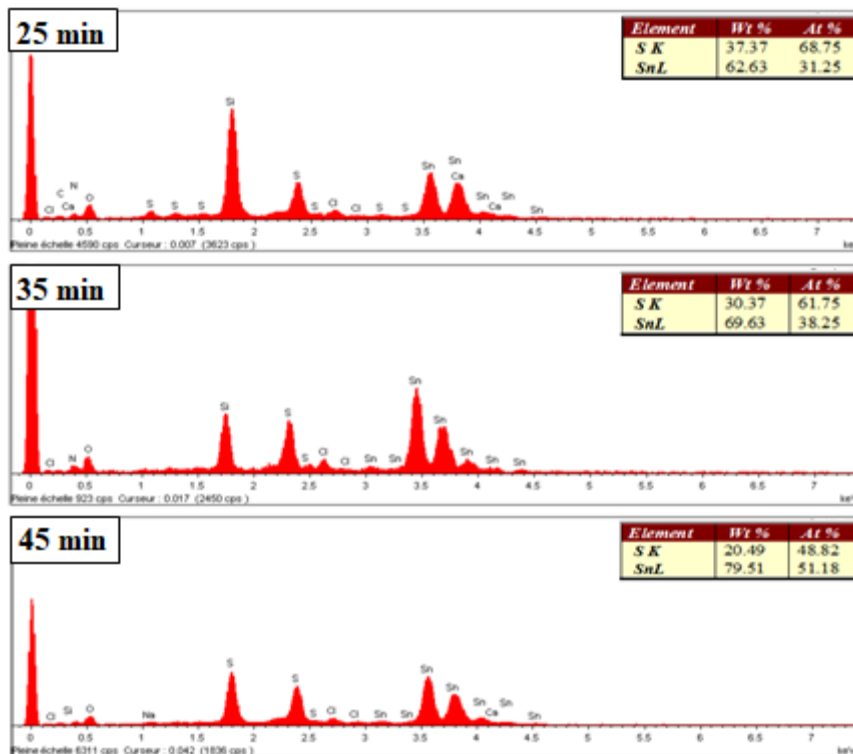


Figure III.5 : Spectres EDX des couches minces de SnS₂ préparées à différents temps de dépôts.

L'analyse de la composition des films de SnS₂, a montré que le taux de soufre contenu dans l'ensemble des films décroît avec l'augmentation du temps de dépôt de 68.75 jusqu'à 44.78 At%. Cela indique que les films élaborés avec $t = 23$ min sont riches en soufre par rapport à ceux obtenus à des temps de dépôts plus élevés.

On a aussi noté, qu'avec la croissance de temps de dépôt, le rapport de Sn sur S dans les couches de SnS₂ augmente de 0.45 à 1.23. Cette variation dans la composition élémentaire des films de SnS₂ avec temps de dépôt peut être attribuée principalement à la mobilité des ad-atomes et/ou à la ré-évaporation des atomes évaporés du soufre à cause de la haute pression de la vapeur du soufre. Tant que pour les bas temps de dépôts, la mobilité des ad-atomes des atomes évaporés à la surface du substrat est plus faible, et le taux de ré-évaporation à partir de la surface est aussi négligeable. Alors, un maximum nombre des atomes déposés du soufre peut réagir avec les atomes d'étain et produire des films stœchiométriques de SnS₂. Bien que lors de l'augmentation de temps de dépôt, la nature non-stœchiométrique des films accroît, due à la croissance des facteurs déjà cités ; mobilité des ad-atomes bien que la ré-évaporation des atomes de soufre à partir du substrat chaud rendent les films plus pauvres en soufre.

Aussi, et en se basant sur le diagramme de phase du système Sn-S (figure II.1 du 2^{ème} chapitre), on peut dire que la phase SnS₂ est favorisée dans la condition de concentration

élevée S. Cependant avec la réduction du Souffre la formation de phase SnS est favorisée. Et ceci confirme les résultats expérimentaux que nous avons eus.

III.4. Conclusion

Dans ce chapitre on a présenté les résultats des caractérisations structurales et morphologiques des trois échantillons menés dans le but d'étudier l'influence du temps de dépôt sur les caractéristiques des films minces de SnS₂.

Références

- [1] C. Khélia, K. Boubaker, T. Ben Nasrallah, M. Amlouk, S. Belgacem, Journal of Alloys and Compounds, 477 (2009) 461–467.
- [3] Z. Hadeif, K. Kamli, A. Attaf, M. S. Aida, and B. Chouial, Journal of Semiconductors, 38 (6) (2017) 063001-1 - 063001-6.
- [3] E.F. Bertaut, C.R. Acad. Sci. Paris, 228 (1949) 187-189 et 492-494.
- [4] K. Kamli, Z. Hadeif, B. Chouial, B. Zaidi, B. Hadjoudja, A. Chibani, Surface engineering, 2017, <http://dx.doi.org/10.1080/02670844.2016.1271593>.

Conclusion générale

L'objectif visé dans ce travail est l'élaboration et la caractérisation des couches minces de disulfure d'étain préparées par la technique de spray ultrasonique en vue de l'optimisation de la qualité des films minces de ce matériau d'une part et afin de voir l'influence du temps de dépôt sur la homogénéité du SnS₂ d'autre part.

Afin d'étudier les effets de ce paramètre sur les différentes caractéristiques de ce composé nous avons fait recours à plusieurs méthodes de caractérisation et ceci après la mise au point de la procédure de dépôt par spray à ultrason et la réalisation d'une série de trois échantillons de SnS₂ avec différents temps de dépôt.

Vu que les films de SnS₂ seront destinés aux applications comme des couches fenêtre ou tampon pour les cellules solaires, une attention particulière a été donc accordée à leurs propriétés optiques. L'étude des caractéristiques optiques des films minces de disulfure d'étain nous a permis de déduire que les propriétés de ce matériau sont modifiées par la variation du temps d'élaboration. L'analyse structurale des films par DRX a révélé que les dépôts ont une structure cristalline Hexagonale avec une orientation préférentielle [001]. Les valeurs des paramètres de mailles ont été influencé par la variation du paramètre de dépôt qui est le temps d'élaboration. La taille des grains, estimée à partir des spectres DRX varie d'environ 30 à 20 nm pour les films déposés à t = 35 min et 45 min. La caractérisation microstructurale ; montre que les films sont de la même morphologie. Elles sont rugueuses, et la surface est compacte.

Au terme de cette étude, nous pouvons dire qu'une poursuite de ce travail est nécessaire afin d'optimiser les performances de ce matériau prometteur.

الدراسة الفيزيوكيميائية للطبقات الرقيقة لثنائي كبريتات القصدير

الملخص

يتناول هذا العمل توضيح وتشخيص الطبقات الرقيقة لثنائي كبريتيد القصدير SnS_2 ونهدف من خلاله الى تقديم دراسة كاملة عن تأثير وقت الترسيب على الخواص الفيزيائية والكيميائية لهذه المادة. تم تصنيع ثلاث عينات لثنائي كبريتيد القصدير باستخدام تقنية الرش فوق الصوتي بسبب بساطتها وتكلفتها المنخفضة. تمت دراسة الخصائص الهيكلية والمورفولوجية للأفلام الرقيقة SnS_2 . أظهرت النتائج المختلفة التي تم الحصول عليها أن النتائج المتحصل عليها مثيرة للاهتمام.

الكلمات المفتاحية: الطبقات الرقيقة، ثنائي كبريتيد القصدير، تقنية الرش فوق الصوتي، الخواص المورفولوجية، الخواص الهيكلية.

Physico-chemical Study of Disulfide Tin layers

Abstract

The present work focuses on the development and characterization of thin films of tin disulfide SnS₂. Our objective is to provide a comprehensive study on the effect of the deposition time on the physico-chemical properties of this material. Three films were synthesized by spray pyrolysis technique due to its simplicity and low cost. The structural and morphological properties of the thin films of the as deposited specimens SnS₂ were studied.

The different obtained results showed that the obtained results are interesting.

Keywords: Thin films, Tin disulfide, Ultrasonic spray, morphological properties, Structural properties.

Etude physico-chimique des couches minces de disulfure d'étain

Résumé

Le présent travail porte sur l'élaboration et la caractérisation des couches minces de disulfure d'étain SnS_2 . Notre objectif est de fournir une étude complète sur l'effet du temps de dépôt sur les propriétés physico-chimiques de ce matériau. Trois échantillons ont été synthétisés par la technique de spray pyrolyse en raison de sa simplicité et son faible coût. Les propriétés structurales et morphologiques des films minces élaborés de SnS_2 ont été étudiées.

Les différents résultats obtenus ont montré que les résultats obtenus sont intéressants.

Mots clés : Couches minces, Disulfure d'étain, Spray ultrasonique, Propriétés morphologiques, Propriétés structurales