



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Mohamed Khider-Biskra

Faculté des Sciences Exactes et Sciences de la Nature et de la Vie

Département Sciences de la Matière

N° d'ordre :

## Mémoire

Présenté pour obtenir le diplôme de Magister

SPECIALITE : Physique

Option :

**Physique des Semi-conducteurs et Couches minces**

Par

**Kenza KAMLI**

*Thème :*

*Elaboration et caractérisations physico-chimique des couches minces de sulfure d'étain par spray ultrasonique: Effet des sources d'étain*

Soutenue le : 25 / 04 / 2013 devant la commission d'examen

### Jury :

Président :	A. ZERARKA	Professeur	Univ. Mohamed Khider- Biskra
Rapporteur :	A. ATTAF	Professeur	Univ. Mohamed Khider- Biskra
Examineurs :	M.S. AIDA	Professeur	Univ. Mentouri Constantine
	N. SENGUGA	Professeur	Univ. Mohamed Khider- Biskra
	N. ATTAF	Professeur	Univ. Mentouri Constantine

## *Remerciement*

Le présent mémoire a été réalisé au niveau du laboratoire des matériaux semi-conducteurs et métalliques de la faculté des Sciences de la matière de l'Université Med Khider-Biskra.

Cette étude a été effectuée sous la direction de monsieur **Abdallah ATTAF** à qui j'adresse mes sincères remerciements, Professeur au département des sciences de la matière de la faculté des sciences exactes et sciences de la nature et de la vie de l'université de Biskra, qui m'a soutenu dans cette épreuve, il m'a surtout encouragé à travers ses orientations, ses conseils et son assistance et l'appréciation des résultats.

Je suis très sensible à l'honneur que m'a fait monsieur **A. ZERARKA**, Professeur à l'université de Biskra, en s'intéressant à ce travail et en acceptant de présider le jury.

J'exprime toute ma gratitude à monsieur **M.S. AIDA**, professeur à l'université de Constantine, qui m'a été de grand aide tout au long de ce mémoire, et qui m'a fait savoir non seulement comment commenté un résultat, mais comment l'admiré, et aussi pour m'avoir fait l'honneur d'être examinateur de ce travail. Qu'il trouve ici l'expression de ma reconnaissance.

Mes vifs remerciements sont distingués aussi vers Monsieur **N. SANGOUGA** professeur de l'université de Biskra, qui a bien voulu accepter de faire partie du jury et d'examiner mon travail.

Que monsieur le professeur **N. ATTAF**, de l'Université de Mentouri, Constantine, trouve ici l'expression de ma profonde gratitude et l'expression de mes sentiments respectueux et reconnaissance d'avoir accepté d'examiner ce travail.

Sincèrement, je tiens à remercier Monsieur le Professeur **A. DHOGHMANE** et Madame le professeur **Z. HADJOUR** de l'Université de Badji Mokhtar, Annaba, pour leurs conseils précieux et pour leurs soutient durant mon D.E.S.

J'adresse mes profonds remerciements à tous les chercheurs de notre laboratoire (LMSM), qui ont su faire régner une ambiance agréable et un bon esprit de coopération amicale, et surtout à: **H. Ben amra**, **S. Yahyaoui**, **H. Ben jdid** et à **Merieme** du laboratoire des couches minces et interfaces de l'Université de Mentouri, Constantine.

Je suis également très reconnaissant à Monsieur le Docteur **S. RAHMANE**, de l'Université de Biskra, et Monsieur **I. GHASMI** ingénieur responsable du laboratoire des DRX.

Mes remerciements vont également à tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin.

## Dédicace

*Pour m'avoir donné le courage, la volonté, la patience et la sagesse pour accomplir ce travail, et surtout pour ça bien vaillance, car sans lui je n'aurai rien pu faire et grâce à 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 « الشكر و الحمد لله », merci ALLAH.*

*Et parce que c'est lui qui nous a dit : « و أن اشكر لي و لوالديك », je tiens à dire merci à 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 là c'est grâce à vous, alors veuillez m'accorder le plaisir d'accepter ceci.*

*Et à celui qui à été toujours présent quand j'avais besoin, à mon chère **papa** 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 patience et son grand aide à mon futur marié, et je lui dis merci infiniment.*

*À 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 été toujours présente avec moi et à chaque fois elle été ma raison pour aller en avant et toujours avoir des progrès à cette merveille dans ma vie et mon esprit, je dédie sa. À toi «**Oumati**»*

*Sans oublier mes deux adorables beaux parents **baba Amar** et **mama Saliba**, je leurs dédie ce mémoire avec toute ma reconnaissance pour leurs amour et soutient.*

*Et à la plus belle de toutes les fleurs, ma grand mère **Zohra** je lui dédie ce mémoire et je lui dis tu es toujours présente avec nous quoi qu'il arrive.*

*À mes très chères **sœurs**, qui étaient toujours comme le soleil pour moi et leurs époux pour leurs soutient, je dédie ce mémoire. Et sans oublier les petits anges vivants, l'adorable **Hadile**, le beau **Sidou**, le petit chaleureux **Mouhamed** et la mignonne **Miriame**. Aussi je le dédie à mes deux chers et unique frères **Halime** et **Fetchi** et je leurs dis merci pour tous. Et à mes belles sœurs : La très belle **Hana**, l'adorable ange **Soumaya** et la vivante chaleureuse **Najla**.*

*Et bien évidemment sans oublier ma très chère tante et sa belle famille, car il été tous d'un grand encouragement pour moi je leurs dédie ce travail.*

*Et à toutes mes amies, surtout ma meilleure et très chère amie l'unique **Asma**, aussi à Merieme, Habiba, Imene, Aicha et Khayra je leur dédie ce mémoire. Et à toute ma promotion de physique, et toute ma famille.*

**Kenza**

<b>INTRODUCTION GÉNÉRALE</b> .....	1
<b>Chapitre I: NOTIONS GENERALES SUR LES COUCHES MINCES ET LES DIFFERENTES TECHNIQUES DE DEPOT</b>	
I.1 Introduction.....	4
I.2 Notion des couches minces.....	4
I.3 Bref historique sur les couches minces.....	5
I.4 Nuance sur quelques domaines d'applications des couches minces.....	6
I.4.1 Couches minces dans les composants et dispositifs électroniques.....	6
I.4.1.1 L'interconnexion.....	6
I.4.1.2 Les couches techniques pour des dispositifs électroniques.....	7
I.4.2 Technologies pour les capteurs.....	7
I.4.2.1 Substrat silicium.....	7
I.4.2.2 Substrat céramique.....	7
I.4.2.3 Substrat métallique.....	7
I.4.3 Couches pour l'optique.....	8
I.4.3.1 Couches réfléchissantes.....	8
I.4.3.2 Films anti-reflets.....	8
I.4.4 Couches de protection.....	8
I.5 Mécanismes de croissance des couches minces.....	9
I.6 Techniques de déposition des couches minces.....	11
I.6.1 Processus chimique (sous vide).....	12
I.6.1.1 Dépôt chimique (CVD).....	12
a. Dépôt assisté plasma (PECVD).....	14
b. Dépôt CVD à radiation laser (LCVD).....	14
c. Dépôt à basse pression (LPCVD).....	15
I.6.2 Processus chimique (sans vide).....	15
I.6.2.1 Dépôt par spray pyrolyse.....	15
I.6.2.2 Dépôt par bain chimique.....	16
I.6.2.3 Méthode de sol gel.....	17
a. La méthode de trempage ou "Dip coating".....	17
b. La méthode de tournette ou "Spin coating".....	18

I.6.3	Processus physique (PVD).....	18
I.6.3.1	Évaporation thermique.....	18
I.6.3.2	Pulvérisation cathodique.....	19
a.	<i>Pulvérisation cathodique diode</i> .....	21
b.	<i>Pulvérisation cathodique triode</i> .....	21
c.	<i>Pulvérisation magnétron</i> .....	22
I.6.3.3	Canon à électrons.....	23
I.7	Conclusion.....	24
	Références du premier chapitre.....	25
<b>Chapitre II: SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LE SULFURE D'ÉTAÏN ET SON ELABORATION PAR SPRAY ULTRASONIQUE</b>		
II.1	Introduction.....	26
II.2	Les semi-conducteurs type IV-VI.....	26
II.2.1	Composés IV-VI.....	26
II.2.1.1	Tendances dans le groupe IV.....	26
II.2.1.2	Tendances dans le groupe VI.....	27
II.2.1.2.1	Formation des anions chalcogénures.....	27
a.	<i>Définition des chalcogénures</i> .....	27
b.	<i>Principe de formation de l'anion chalcogénure</i> .....	27
II.2.2	Propriétés des constituants élémentaires des composés IV-VI.....	28
II.2.3	Structure cristalline des éléments IV-VI.....	29
II.3	Sulfure d'étain.....	30
II.3.1	Mono sulfure d'étain SnS.....	30
II.3.2	Disulfure d'étain SnS <sub>2</sub> .....	30
II.4	Techniques de dépôt de sulfure d'étain.....	31
II.5	Structure cristalline.....	32
II.5.1	Mono sulfure d'étain.....	32
II.5.2	Disulfure d'étain.....	33
II.6	Phase d'équilibre du système de Sn-S.....	33
II.7	Propriétés électrique.....	35

II.7.1	Mono sulfure d'étain.....	35
II.7.2	Disulfure d'étain.....	36
II.8	Propriétés optique.....	36
II.9	La technique de dépôt spray ultrasonique.....	38
II.9.1	Principe général du procédé spray.....	38
II.9.1.1	Solutions de départ (source).....	38
II.9.1.2	Génération des gouttelettes (transport).....	39
II.9.1.3	Réaction sur le substrat (dépôt).....	40
II.9.2	Principe du procédé Spray ultrasonique.....	40
II.9.3	Conditions expérimentales.....	41
II.9.3.1	Montage expérimental utilisé dans notre étude.....	41
II.9.3.2	Procédure experimental.....	42
	<i>A. Préparation des substrats.....</i>	<i>42</i>
	<i>B. Composition chimique envisagée pour l'élaboration des couches minces de sulfure d'étain.....</i>	<i>42</i>
II.9.3.3	Dépôt des couches.....	44
II.10	Conclusion.....	44
	Références du deuxième chapitre.....	45
<b>Chapitre III: TECHNIQUES DE CARACTÉRISATIONS DES FILMS DE SULFURE D'ÉTAIN</b>		
III.1	Introduction.....	48
III.2	Caractérisations structurale des couches minces.....	48
III.2.1	Caractérisation cristallographique en utilisons la D.RX.....	48
III.2.1.1	Le spectromètre à Rayons X.....	48
	<i>a. Décalage des pics.....</i>	<i>51</i>
	<i>b. Orientation préférentielle.....</i>	<i>52</i>
III.2.1.2	Paramètres de maille et groupe d'espace.....	53
	<i>A. Paramètres de maille.....</i>	<i>53</i>
	<i>B. Groupe d'espace.....</i>	<i>54</i>

III.2.1.3	Taille des cristallites.....	54
III.2.1.4	Détermination des contraintes.....	55
III.2.2	L'appareillage utilisé dans cette étude.....	56
III.3	Caractérisations morphologique des couches minces.....	57
III.3.1	Caractérisation morphologique par le M.E.B.....	57
III.3.2	Le M.E.B. utilisé dans cette étude.....	60
III.4	Caractérisations optique .....	61
III.4.1	La spectroscopie UV-visible.....	63
III.4.2	Le spectromètre utilisé dans cette étude .....	63
III.4.2.1	Méthode des enveloppes.....	64
A.	<i>Epaisseur de la couche</i> .....	65
B.	<i>Indices de réfractions</i> .....	66
C.	<i>Gap optique</i> .....	67
D.	<i>Le désordre</i> .....	68
III.5	Caractérisations électrique.....	68
III.5.1	La technique de quatre pointes.....	69
III.5.2	L'appareillage dans notre étude.....	70
III.6	Test d'adhérence.....	70
III.1	Conclusion.....	71
	Références du troisième chapitre .....	72
 <b>Chapitre IV: Résultats et discussion</b>		
IV.1	Introduction.....	73
IV.2	Effet de chlorure d'étain IV et de la molarité .....	73
IV.2.1	Propriétés structurales .....	73
IV.2.1.1	Cinétique de croissance.....	77
IV.2.1.2	Taille des cristallites.....	78
IV.2.1.3	Déformations et contraintes.....	79
IV.2.2	Propriétés morphologiques.....	80
IV.2.3	Propriétés optiques.....	82

IV.2.3.1	Transmittance.....	82
IV.2.3.2	Gap optique et désordre.....	83
IV.2.3	Propriétés électriques.....	85
IV.3	Effet de chlorure d'étain II et de la molarité.....	86
IV.3.1	Propriétés structurales.....	86
IV.3.1.1	Cinétique de croissance.....	90
IV.3.1.2	Taille des cristallites.....	91
IV.3.1.3	Déformations et contraintes.....	92
IV.3.2	Propriétés morphologiques.....	93
IV.3.3	Propriétés optiques.....	95
IV.3.2.1	Transmittance.....	95
IV.3.2.2	Gap optique et désordre.....	96
IV.3.4	Propriétés électriques.....	97
IV.4	Conclusion.....	97
	Références du quatrième chapitre.....	99
	<b>Conclusion GÉNÉRALE</b> .....	<b>101</b>



# LISTE DES TABLEAUX

Tableau	Titre	Page
<i>Chapitre II</i>		
Tab. 1	Principales propriétés des éléments du groupe IV.	28
Tab. 2	Propriétés des éléments du groupe VI.	28
Tab. 3	Propriétés électriques du matériau SnS.	35
Tab. 4	Conductivité électriques du matériau SnS <sub>2</sub> .	36
Tab. 5	Valeurs du gap du matériau SnS croissant par différentes techniques.	37
<i>Chapitre IV</i>		
Tab. 1	Les résultats de DRX pour toutes les molarités.	76
Tab. 2	Paramètres structuraux des couches minces de SnS <sub>2</sub> déposées à T = 350 °C a différentes molarité.	78
Tab. 3	Les résultats de la DRX pour toutes les molarités.	89
Tab. 4	Paramètres structuraux des couches minces de sulfure d'étain déposées à différentes molarité.	92

# LISTE DES FIGURES

Figure	Titre	Page
<i>Chapitre I</i>		
Fig. 1	Carte conceptuelle représente les étapes du procédé de fabrication de couches minces.	9
Fig. 2	Schéma de la nucléation des couches minces.	10
Fig. 3	Schéma qui représente la coalescence.	10
Fig. 4	La croissance des couches minces.	10
Fig. 5	<i>Les trois modes de croissance d'une couche mince.</i>	11
Fig. 6	Méthodes générales de dépôt des couches minces sous vide.	12
Fig. 7	Schéma représentatif de la cinétique du procédé CVD.	13
Fig. 8	Schéma de principe de dépôt en phase vapeur chimique (CVD), réacteur à parois chaudes.	14
Fig. 9	Schéma de principe de la radiation Laser.	15
Fig. 10	Schéma synoptique d'un équipement de dépôt par spray pyrolyse.	16
Fig. 11	Schéma représentatif d'un équipement de dépôt par bain chimique.	17
Fig. 12	Schéma représentant le principe de préparation de film mince par La méthode de trempage.	18
Fig. 13	Schéma représentant le principe de préparation de film mince par La méthode de tournette.	18
Fig. 14	Bâti de dépôt par évaporation thermique. Le creuset contenant la charge du matériau à déposer est chauffé par effet Joule.	19
Fig. 15	Bâti de dépôt par pulvérisation cathodique. Les ions Argon, créés par l'excitation haute tension, arrachent de la cible les composés à déposer sur la surface des substrats.	20
Fig. 16	Schéma de principe de la pulvérisation cathodique diode.	20
Fig. 17	Le système de pulvérisation de type "diode".	21
Fig. 18	Schéma de principe du système triode.	22
Fig. 19	Principe de pulvérisation cathodique magnétron.	23
Fig. 20	Bâti de dépôt par canon à électrons. Le filament chauffé sert de source d'électrons. Les électrons sont déviés par le champ magnétique et envoyés sur la charge à vaporiser.	24
<i>Chapitre II</i>		
Fig. 1	Schéma de la formation des structures zinc blende (a) et orthorhombique (b) de SnS.	32
Fig. 2	Location des atomes dans une couche mono-moléculaire de SnS <sub>2</sub> . A:( à gauche: Cellule élémentaire, à droite: vue de haut), B: Structure cristalline.	33
Fig. 3	Diagramme de phase du système Sn-S.	34
Fig. 4	Exemple de l'influence du gap sur le spectre d'émission.	37

## LISTE DES FIGURES

Fig. 5	Schéma descriptif de dépôt par spray-pyrolyse avec atomiseur ultrasonique.	38
Fig. 6	Montage utilisé dans la technique de dépôt par Spray Ultrasonique.	41
Fig. 7	Etapas suivies pour préparer la solution a déposé.	43
<i>Chapitre III</i>		
Fig. 1	Principe de la loi de Wulff-Brag.	49
Fig. 2	Schéma de principe du diffractomètre (SIMENS D500).	50
Fig. 3	Diffraction des familles de plans (hkl) en position de diffraction a des angles $2\theta_{hkl}$ .	51
Fig. 4	Illustration du phénomène de décalage (le diagramme expérimental est décalé par rapport aux positions théoriques des angles de diffraction représentées par les traits verticaux).	52
Fig. 5	Illustration du phénomène d'orientation préférentielle.	53
Fig. 6	Extinctions systématiques dans le diagramme d'un cristal cubique centré par rapport au cubique simple.	54
Fig. 7	la définition de $\beta$ à partir de la courbe de diffraction des rayons X.	55
Fig. 8	Diffractomètre du type BRUKER-AXS type D8.	57
Fig. 9	Schéma de principe du microscope électronique à balayage.	58
Fig. 10	Signaux émis sous l'impact du faisceau d'électron, utilisables et utilisés en MEB.	59
Fig. 11	Exemple d'un MEB équipé d'un EDS.	60
Fig. 12	Microscope électronique à balayage JEOL, modèle JSM 6400 équipé d'un système d'analyse EDS.	61
Fig. 13	Schéma de principe d'un spectrophotomètre UV-VIS-NIR.	62
Fig. 14	Système d'une couche mince absorbante sur le substrat transparent épais.	64
Fig. 15	Méthode des franges d'interférences pour la détermination de l'épaisseur.	65
Fig. 16	Détermination du gap d'énergie.	67
Fig. 17	Variation de $\ln\alpha$ en fonction de $h\nu$ .	67
Fig. 18	Echantillon de forme comportant quatre contacts.	68
Fig. 19	Evolution du facteur de forme lié à la répartition des contacts.	69
Fig. 20	Echantillon en forme de carré plat dont les quatre contacts sont disposés dans les coins.	69
Fig. 21	Schéma de la configuration Van Der Pauw utilisé dans notre étude pour déterminer R.	70
<i>Chapitre IV</i>		
Fig. 1	Spectres de rayons X des échantillons de sulfure d'étain, déposés à une température de solution fixée à 350°C et différentes molarité.	74

## LISTE DES FIGURES

Fig. 2	Fiche ASTM de SnS <sub>2</sub> .	75
Fig. 3	Variation de la cinétique de croissance en fonction de la molarité.	77
Fig. 4	Evolution de la taille des cristallites des films SnS <sub>2</sub> avec la molarité.	78
Fig. 5	Variation de la déformation en fonction de la molarité.	80
Fig. 6	Topographie de surface à deux dimensions et spectres EDS des couches minces de sulfure d'étain élaborées a différentes molarités.	81
Fig. 7	Agrandissement des images MEB montrons le phénomène d'explosion.	81
Fig. 8	Spectres de transmission T( $\lambda$ ) des films minces de sulfure d'étain élaborés a différentes molarité.	82
Fig. 9	Variation du gap optique et du désordre en fonction des différentes molarités de la solution.	84
Fig. 10	Variation de la résistivité pour les différentes molarités de la solution de départ.	85
Fig. 11	Spectres de rayons X des échantillons de sulfure d'étain, déposés à une température de solution fixée à 350°C et différentes molarité.	87
Fig. 12	Fiche ASTM de SnS.	88
Fig. 13	Variation de la cinétique de croissance en fonction de la molarité.	90
Fig. 14	Taille des cristallites en fonction de différentes molarités de la solution.	91
Fig. 15	Variation des déformations en fonction de la molarité.	92
Fig. 16	La micrographie par MEB et spectres EDS des couches minces de sulfure d'étain élaborées a différentes molarités.	94
Fig. 17	Agrandissement des images MEB montrons le phénomène d'explosion.	94
Fig. 18	Spectres de transmission en fonction de la longueur d'onde.	95
Fig. 19	Evolution du gap optique et du désordre en fonction de la molarité.	96
Fig. 20	La conductivité électrique pour différentes molarité.	97

# Introduction générale

Dans le contexte général du développement des matériaux sous la forme de films 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 entrepris ces dernières années dans plusieurs domaines technologiques allant de la microélectronique, capteurs à gaz, transducteurs, optoélectronique. Parmi ces nouvelles technologies l'énergie solaire apparaît comme une technologie prometteuse et répond à la volonté d'utiliser des énergies compatibles avec l'environnement. Les orientations actuelles des recherches et développements dans le domaine du photovoltaïque sont basées sur deux axes. Le premier consiste à développer de nouveaux procédés moins coûteux, d'élaboration des matériaux utilisés dans la fabrication des cellules photovoltaïques, de réduire les épaisseurs et d'améliorer les dispositifs. Le second axe est orienté vers l'utilisation en couches minces de nouveaux semi-conducteurs, parmi lesquelles on trouve le Sulfure d'Etain.

Le Sulfure d'Etain préparé en couche mince a plusieurs particularités (le rendement de conversion photovoltaïque, le gap optique, le coefficient d'absorption, faible coût et nature non toxique...etc.) [1, 2, 3], qui font de ce matériau un sérieux candidat pour des différents domaines d'applications [4, 5, 6] tels que l'électronique, l'optoélectronique, et surtout les dispositifs photovoltaïques [7]. C'est dans ce stimulant contexte que les procédés de déposition des films en Sulfure d'Etain ont fait l'objet de nombreuses recherches, nous pouvons citer l'électrodéposition [8], spray pyrolyse [9], bain chimique [10], et l'évaporation thermique [11].

Dans ce sens, et pour ces raisons bénéfiques, nous avons choisi le Sulfure d'Etain comme matériau d'étude.

L'objectif de ce mémoire porte sur la préparation des couches minces de Sulfure d'Etain par la technique de spray ultrasonique en variant les deux paramètres source d'étain et molarité. Nous tâchons d'optimiser la molarité de la solution suivant la source d'étain afin d'obtenir des films de Sulfure d'Etain de bonne qualité. Pour ce faire nous avons suivi l'évolution des propriétés structurale, physico-chimique, optique et électrique avec la source et la molarité de la solution pour la compréhension des effets de ces paramètres sur les propriétés de ce matériau dans le but d'optimiser leurs performances en vue de leurs utilisations dans des dispositifs technologiques comme les cellules solaires.

Ce travail de recherche est présenté dans un manuscrit structuré en quatre parties comme suit :

Le premier chapitre est consacré à la présentation de quelques notions sur les couches minces et en suite, la description de quelques méthodes d'élaborations des ces couches.

Dans le deuxième chapitre, nous faisons une présentation assez générale sur les semi-conducteurs du type IV-VI, suivi d'une synthèse bibliographique sur le sulfure d'étain et de ses applications sous forme de couches minces, nous avons également présenté dans cette partie la technique d'élaboration que nous avons utilisée dans cette étude ainsi que les différentes conditions.

Les techniques de caractérisations (Diffraction des rayons X, Microscopie électronique a balayage, Spectroscopie UV-Visible-NIR, et la méthode des quatre pointes) font l'objet du troisième chapitre.

Dans le quatrième chapitre, nous regroupons et discutons les résultats expérimentaux concernant l'influence des sources d'étain et de la molarité sur la variation de : la structure, la morphologie, les propriétés optiques et électriques des couches minces de sulfure d'étain.

Nous terminons ce manuscrit par une conclusion dans laquelle nous évoquons l'ensemble des résultats significatifs que nous avons obtenus durant ce parcours de mémoire.

## *Références de l'introduction générale*

- [1] C. Gao, H. Shen, L. Sun, H. Huang, L. Lu, H. Cai, *Materials Letters*, 64 (2010) 2177–2179.
- [2] L. Amalraj, C. Sanjeeviraja, M. Jayachandran, *Journal of Crystal Growth*, 234 (2002) 683–689.
- [3] R. Mariappan, T. Mahalingam, V. Ponnuswamy, *Optik* 122 (2011) 2216–2219.
- [4] N. Koteeswara Reddy, K.T. Ramakrishna Reddy, *Solid-State Electronics*, 49 (2005) 902–906.
- [5] M. Calixto-Rodriguez, H. Martinez, A. Sanchez-Juarez, J. Campos-Alvarez, A. Tiburcio-Silver, M.E. Calixto, *Thin Solid Films*, 517 (2009) 2497–2499.
- [6] T.H. Sajeesh, Anita R. Warriar, C. Sudha Kartha, K.P. Vijayakumar, *Thin Solid Films*, 518 (2010) 4370–4374.
- [7] B. Ghosh, M. Das, P. Banerjee, S. Das, *Applied Surface Science*, 254 (2008) 6436–6440.
- [8] Z. Zainal, S. Nagalingam, T M. Hua, *J. Mat. Sci: Mat. in Electronics*, 16 (2005) 281-285.
- [9] C. Khelia, F. Marz, M. Mnari, T. Ben nasrallah, M. Amlouk, S. Belgacem., *Eur. Phys. J. AP.*, 9 (2000) 187-193.
- [10] D. Avellaneda, G. Delgado, M. T. S. Nair, P. K. Nair, *Thin Solid Films* 515 (2007) 5771-5776.
- [11] J. Yang, Q. Tian, Z. Chen, X. Xu, L. Zha, *Materials Letters*, 67 (2012) 32–34.



## Chapitre-I :

*Notions générales sur les couches minces  
et les différentes techniques de dépôt*

«C'est déjà une victoire d'être au départ»

## **I.1 Introduction**

Les technologies basées sur l'exploitation des propriétés spécifiques des couches, dites minces, se sont fortement développées à la fin du 20<sup>ème</sup> siècle et sont devenues l'une des voies les plus importantes de progrès tant en ce qui concerne la compréhension théorique des propriétés de la matière condensée que la miniaturisation ou le développement de nouveaux capteurs, dont la réalisation ne pourrait se faire sans cette technologie. C'est pour cela que nous porterons dans ce chapitre un grand intérêt aux couches minces (leurs définition, domaines d'application, mécanisme de croissance et les techniques de dépôt...), dans le seul objectif de comprendre ces derniers pour pouvoir réaliser un travail optimal dans ce mémoire.

## **I.2 Notion des couches minces**

Par principe, une couche mince (C.M.) d'un matériau donné est un élément de ce matériau dont l'une des dimensions qu'on appelle l'épaisseur, a été fortement réduite, de telle sorte qu'elle varie de quelques nanomètres "nm" à quelques micromètres " $\mu\text{m}$ " (typiquement ce sont des couches de 10 ... 100 nanomètres d'épaisseur) [1]. Cette très faible distance entre les deux surfaces limites (ce quasi bidimensionnalité) entraîne une perturbation de la majorité des propriétés physiques. La différence essentielle entre le matériau à l'état massif et à l'état de couche mince est en effet liée au fait que, dans l'état massif, on néglige, généralement avec raison, le rôle des limites dans les propriétés, tandis que, dans une couche mince, ce sont au contraire les effets liés aux surfaces limites qui peuvent être prépondérants.

Il est assez évident que plus l'épaisseur sera faible et plus cet effet de bidimensionnalité sera exacerbé, et qu'inversement, lorsque l'épaisseur d'une couche mince dépassera un certain seuil, l'effet d'épaisseur deviendra minime et le matériau retrouvera les propriétés bien connues du matériau massif.

La seconde caractéristique essentielle d'une couche mince est que, quelle que soit la procédure employée pour sa fabrication, une couche mince est toujours solidaire d'un support (substrat) sur lequel elle est construite (même si, après coup, il arrive parfois que l'on puisse séparer le film mince du dit support). En conséquence, il sera impératif de tenir compte de ce fait majeur dans la conception, à savoir que le support influence très fortement les propriétés structurales de la couche qui y est déposée. Ainsi une couche mince d'un même matériau, de même épaisseur pourra avoir des propriétés physiques sensiblement différentes selon qu'elle sera déposée sur un substrat isolant amorphe tel le verre, ou un substrat monocristallin de silicium, par exemple.

Il faut aussi noter, qu'en égard au procédé de fabrication employé, une couche mince est souvent fortement polluée lors de sa fabrication par les molécules gazeuses environnantes, à tel point que sa structure juste après formation s'apparente sensiblement à celle d'une éponge, et que cela va évidemment avoir aussi une influence sur les propriétés physiques. On sera généralement amené à faire subir à une couche mince un traitement post-déposition destiné à en améliorer la structure, c'est à dire à éliminer au mieux les gaz occlus qui, sauf exception, n'apportent aucune caractéristique intéressante au matériau. On imagine aisément que selon la procédure employée le résultat obtenu pourra donc être sensiblement différent.

Il résulte cependant de ces deux caractéristiques essentielles d'une couche mince (bidimensionnalité et présence d'un substrat support de fabrication sur lequel la couche est construite par empilement successif d'atomes) la conséquence suivante: une couche mince est anisotrope par construction.

### **I.3 Bref historique sur les couches minces**

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'a 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 SiGe dérivés, des semi-conducteurs du groupe IV-IV, et les alliages de InAs et GaAs du groupe 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.4 Nuance sur quelques domaines d'applications des couches minces**

Les couches minces sont une des technologies de l'avenir pour plusieurs domaines surtout en micro et nanoélectronique. Leurs avantages sont entre autres un coût de fabrication moindre et des possibilités de dépôt sur différents type de substrat (rigide, flexible...) [4].

La mise en œuvre de technologies de fabrication de couches minces a conduit à de nombreuses applications dans des domaines très divers. Nous citerons, sans prétendre être exhaustif, le domaine des composants électroniques, celui des transducteurs pour capteurs, l'optique et la protection des surfaces.

### **I.4.1 Couches minces dans les composants et dispositifs électroniques**

#### **I.4.1.1 L'interconnexion**

Dès le début du développement des composants semi-conducteurs intégrés les technologies couches minces se sont révélées d'un intérêt fondamental pour assurer les interconnexions entre éléments distants d'une même puce. Pour cela trois matériaux ont été principalement utilisés (En premier lieu, l'aluminium, L'or, et depuis quelque temps on a commencé à exploiter des couches de cuivre).

#### **I.4.1.2 Les couches techniques pour des dispositifs électroniques**

Les couches minces servent aussi beaucoup à la réalisation de dispositifs techniques très employés telles les têtes de lecture des disques durs (couches magnétiques) de nos ordinateurs, mais aussi les têtes d'impression de nos imprimantes à jet d'encre et bien entendu les cellules solaires (constituées de couches de Si amorphe par exemple).

#### **I.4.2 Technologies pour les capteurs**

L'exploitation des technologies couches minces pour la réalisation de capteurs physiques ou chimiques est très importante. On peut distinguer les applications impliquant des substrats métalliques, ou des substrats de silicium, ou de céramique.

##### **I.4.2.1 Substrat silicium**

Lorsqu'on utilise des couches sur support silicium, c'est qu'on associe toutes les technologies silicium (nanotechnologies) aux technologies couches minces. Le silicium va servir à la fois de support pour les couches minces, mais aussi de corps d'épreuve pour le capteur et de support pour les composants électroniques associés au capteur.

##### **I.4.2.2 Substrat céramique**

Dans un certain nombre de cas les couches sont déposées sur un substrat de céramique ou de verre spécial. Notons que pour un certain nombre d'applications capteurs, et tout particulièrement dans le domaine des capteurs chimiques on aura des empilements de couches. C'est dans ce type d'applications que les caractéristiques spécifiques (électriques et structurales) des couches minces sont véritablement la mieux exploitées.

##### **I.4.2.3 Substrat métallique**

Parfois le support est métallique (membrane de capteur de pression par exemple.) et ici encore on va retrouver un empilement sophistiqué de couches diélectriques assurant la liaison mécanique entre la membrane et l'élément sensible qui sera souvent une couche mince d'alliage.(exemple des capteurs de pression).

### **I.4.3 Couches pour l'optique**

En optique la technologie couche mince est principalement exploitée pour deux types d'application, d'une part les couches réfléchissantes et, d'autre part, les couches au contraire antireflet.

#### **I.4.3.1 Couches réfléchissantes**

Dans le premier cas on trouve les applications de type miroir plan ou non (par exemple: miroirs astronomiques) et surtout réflecteurs complexes telles les optiques de phare de véhicules automobiles qui sont effectivement des dispositifs métallisés sous vide et comportant une couche d'aluminium. Cependant il faut noter que cette couche d'aluminium est relativement fragile et supporte mal des conditions d'environnement sévères. Aussi doit-on la protéger par une couche de silice, immédiatement après le dépôt d'aluminium, c'est à dire dans le même cycle de vide. Notons que les réflecteurs automobiles sont parfois en tôle et parfois en plastique avec éventuellement un vernis en sous-couche.

#### **I.4.3.2 Films anti-reflets**

Les couches anti-reflets et/ou anti-UV sont réellement des couches minces et souvent même très minces (<10nm) constituées d'empilement de divers matériaux. On les trouve sur toutes les optiques photographiques, certains verres de lunettes, quelques pare-brises de voiture...

### **I.4.4 Couches de protection**

Les dépôts en couche mince peuvent aussi être employés, lorsqu'il s'agit de matériaux inaltérables pour protéger ou renforcer une surface métallique.

- *Couches anti-corrosion*
- *Surfaces dures*
- *Surfaces de frottement*

Mais ses domaines d'applications des C.M. se ne sont pas les seuls, car il existe d'autres secteurs où la technologie des C.M. a été vastement employée comme :

**Thermique:** l'utilisation d'une couche barrière thermique diminue par exemple la température de surface du métal des ailettes des réacteurs permettant ainsi d'améliorer les performances des réacteurs (augmentation de la température interne),

**Biologie:** micro capteurs biologiques, bio puces, matériaux biocompatibles ...

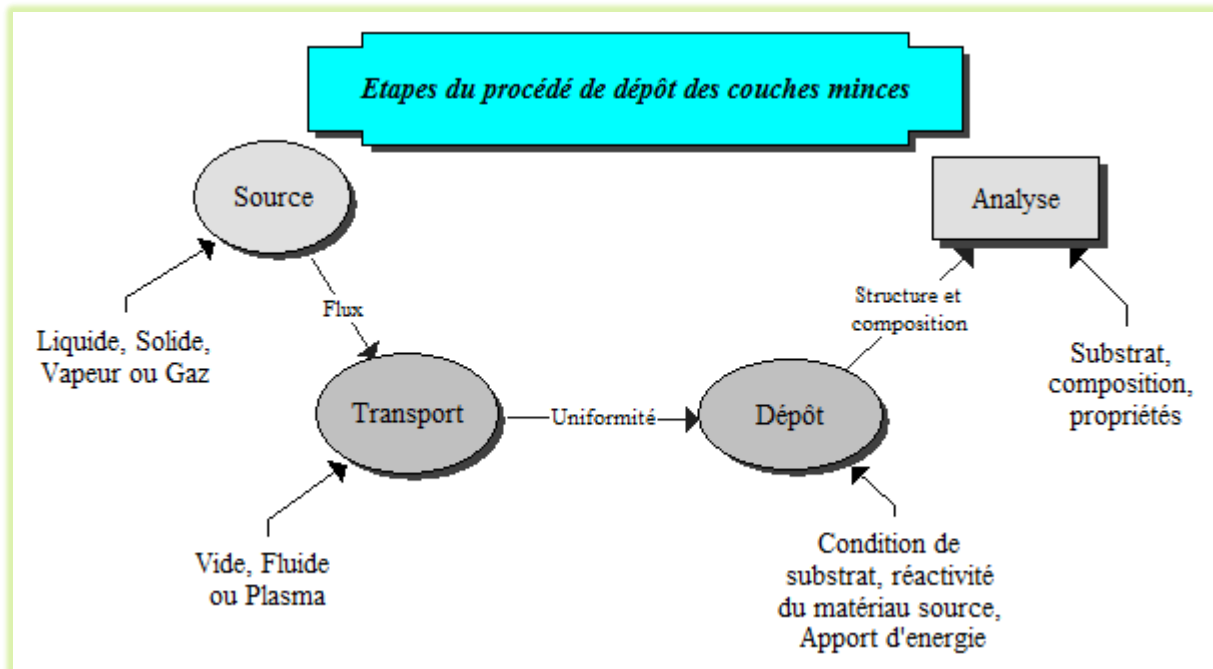
**Décoration:** montres, lunettes, bijoux, équipements de maison...

## I.5 Mécanismes de croissance des couches minces

Tous les procédés de films minces se font en trois étapes :

- La production des espèces ioniques, moléculaires, atomiques appropriées
- Le transport de ces espèces vers le substrat
- La condensation sur ce même substrat soit directement soit par l'intermédiaire d'une réaction chimique ou électrochimique afin de former le dépôt solide.

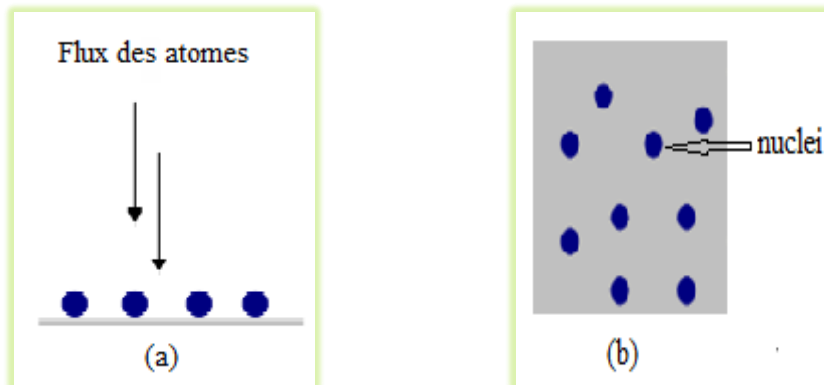
Les procédés de déposition de couches minces sont illustrés dans la figure suivante:



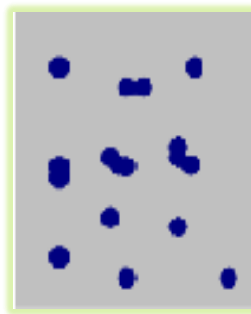
**Figure I-1 :** Carte conceptuelle représente les étapes du procédé de fabrication de couches minces.

Le processus de croissance d'une couche mince peut être résumer en disant que, c'est une suite statistique de nucléation, puis une croissance par diffusion de surface et formation

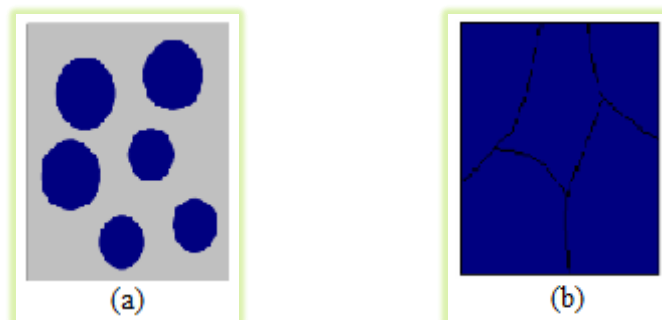
d'Ilots, puis une formation d'Iles de plus grandes dimensions, et enfin la formation d'une couche continue par remplissage des espaces entre ces Iles. Selon les paramètres thermodynamiques du dépôt et de la surface du substrat.



**Figure I-2 :** Schéma de la nucléation des couches minces.  
(a) : l'arrivé des atomes sur un substrat. (b) : la morphologie du substrat [2].



**Figure I-3 :** schéma qui représente la coalescence [2].



**Figure I-4 :** la croissance des couches minces.  
(a): étape après coalescence. (b) : la croissance [2].

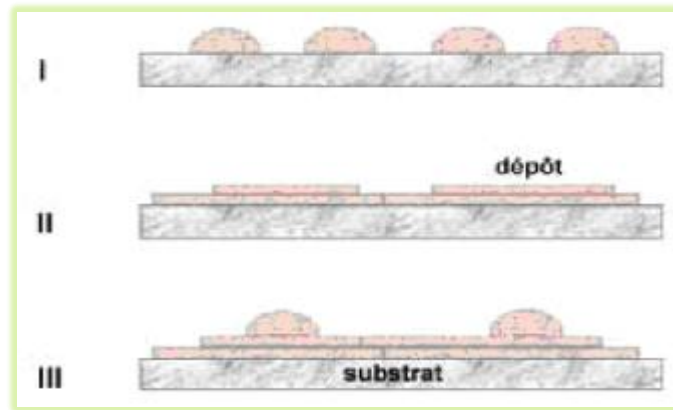
Les étapes de nucléation et de croissance d'Ilots peuvent être décrites comme étant [5] :

- Du type Iles (appelé Volmer-Weber).
- Du type couche (appelé Frank-van der Merwe).



- Du type mixte (appelé Stranski-Krastanov).

La figure I-5 représente les trois types de formation d'une couche mince.



**Figure I-5 :** Les trois modes de croissance d'une couche mince, I) Volmer-Weber, II) Frank-van der Merwe, III) Stranski-Krastanov [5].

Dans la quasitotalité des cas pratiques, la croissance de la couche se fait par formation d'îlots, puis d'îles, puis d'une surface continue. Sauf dans les cas des conditions spéciales de dépôts (température du substrat, nature et énergie des espèces incidentes, nature chimique du substrat, caractéristiques du gaz ambiant...), les orientations cristallographiques et les détails topographiques des îlots sont distribués d'une façon aléatoire. Ceci signifie que, lorsque ces îlots vont se rencontrer au cours du processus de croissance, des joints de grains et des défauts (dislocations diverses) vont être inclus dans la couche à la suite des désaccords de configuration géométrique et d'orientation cristallographique [5].

## I.6 Techniques de déposition des couches minces

Les principales méthodologies de fabrication utilisées par les fabricants de composants électroniques actifs ou passifs font appel à des procédures physiques de dépôt du matériau sur un substrat initialement dépourvu de dépôt.

En pratique on peut distinguer deux grandes familles de méthodes, celles qui font appel à un gaz porteur pour déplacer le matériau à déposer d'un récipient au substrat et qui s'apparentent aux techniques de diffusion utilisées dans la fabrication des composants actifs, et celles qui impliquent un environnement à pression très réduite et dans lesquelles le matériau à déposer sera véhiculé grâce à une impulsion initiale de nature thermique ou mécanique.

La classification des méthodes est présentée sur le schéma de la figure I-6.

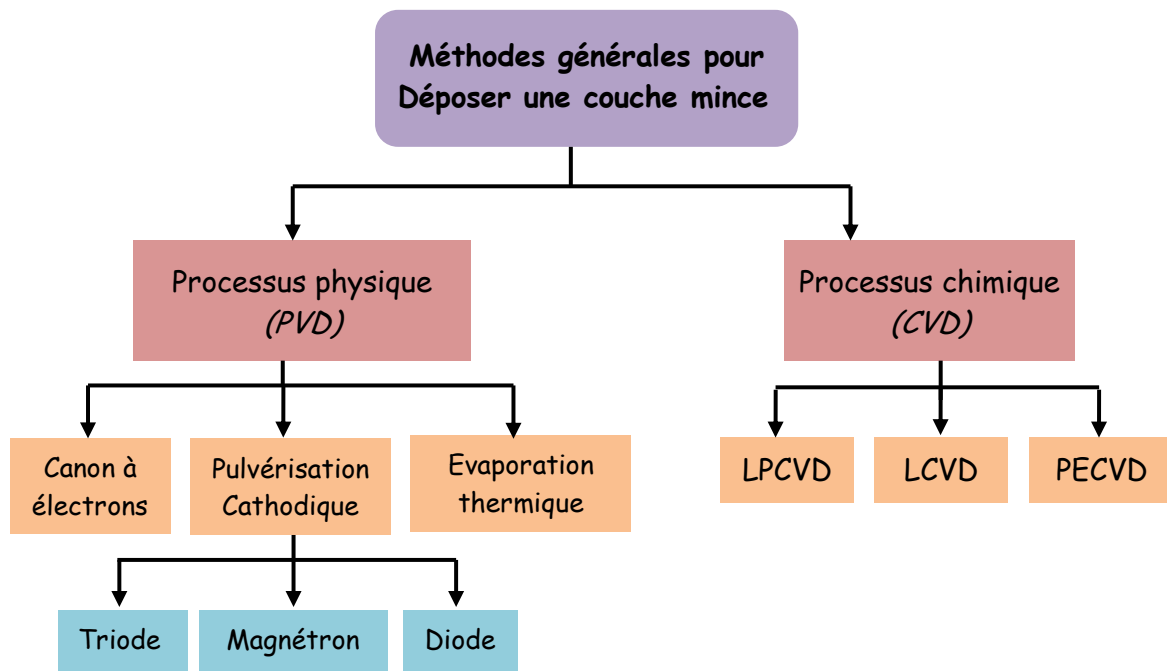


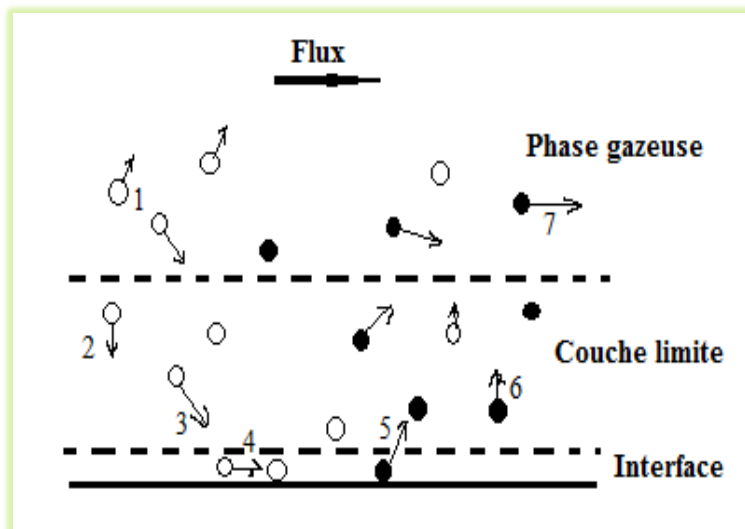
Figure I-6: Méthodes générales de dépôt des couches minces sous vide.

## I.6.1 Processus chimique (sous vide)

### I.6.1.1 Dépôt chimique (CVD)

Le dépôt en phase vapeur chimique (CVD) « *Chemical Vapor Deposition* » est une méthode dans laquelle le ou les constituants d'une phase gazeuse réagissent pour former un film solide déposé sur un substrat. Les composés volatils du matériau à déposer sont éventuellement dilués dans un gaz porteur et introduits dans une enceinte où sont placés les substrats. Le film est obtenu par réaction chimique entre la phase vapeur et le substrat chauffé. Dans certains cas, une élévation de température est nécessaire pour maintenir la réaction chimique. Le CVD est un domaine interdisciplinaire, il comprend un ensemble de réactions chimiques, un processus thermodynamique et cinétique, un phénomène de transport. La réaction chimique est au centre de ces disciplines: elle détermine la nature, le type et les espèces présentes.

La figure I-7 montre que la cinétique du procédé dépend de plusieurs étapes.



(6) Diffusion de ses produits à travers la couche limite.

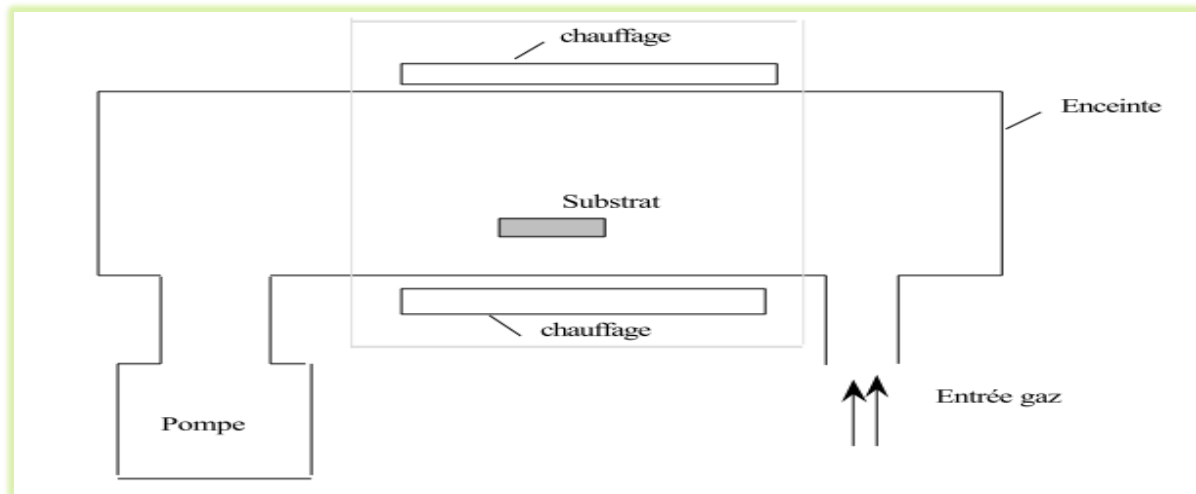
(7) Evacuation des gaz du système.

**Figure I-7:** Schéma représentatif de la cinétique du procédé CVD.

Tout système de CVD, quelque soit sa sophistication, comporte toujours trois parties :

- Un système d'alimentation en vapeur(s) de précurseur(s).
- Le réacteur CVD (four ou tout autre système de chauffage de substrat).
- Un système de traitement des effluents gazeux.

Il existe deux types de réacteurs: le réacteur à paroi chaude et le réacteur à paroi froide. Dans le cas du réacteur à paroi chaude, ce dernier est chauffé directement, ce qui permet d'opérer à plus faible pression, à peu près  $7.5 \cdot 10^{-2}$  torr, pour lesquels des dépôts se produisent bien sur les substrats, mais aussi sur les parois (technique LPCVD: *Low-Pressure Chemical Vapor Deposition*). 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; elle se produit à pression atmosphérique. Le principe de cette méthode de dépôt est présenté dans la figure I-8, dans le cas de la paroi chaude.



**Figure I-8:** Schéma de principe de dépôt en phase vapeur chimique (CVD), réacteur à parois chaudes.

**a. Dépôt assisté plasma (PECVD)**

La réaction chimique peut être activée à l'aide d'un plasma. Cette méthode s'appelle "CVD plasma" ou PECVD (*Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition*).

Ce dépôt est donc fondé sur la création d'espèces ou d'éléments à déposer à basse température grâce à l'apport d'énergie sous forme électromagnétique (source radiofréquence en général). Cette technique évite donc des passages à haute température qui peut entraîner une redistribution des dopants par exemple. Toutefois, afin d'améliorer la qualité du matériau des couches déposées, il est nécessaire de chauffer "légèrement" les substrats (quelques centaines de degrés éventuellement). Industriellement, deux types de four sont proposés:

- Four à platine porte-substrat horizontale,
- Four à "mur chaud".

**b. Dépôt CVD à radiation laser (LCVD)**

L'énergie de la radiation laser est utilisée soit pour activer (ou casser) les espèces gazeuses (photolyse), soit pour chauffer le substrat afin de promouvoir la réaction de surface. Il est possible de restreindre la surface chauffée à des lignes submicroniques sur lesquelles seulement le dépôt aura lieu (circuits pour microélectronique) (figure I-9).

- La photolyse permet un chauffage minimal du substrat.
- De plus l'irradiation laser du substrat ne chauffe que la surface du substrat évitant d'éventuels dommages de la masse

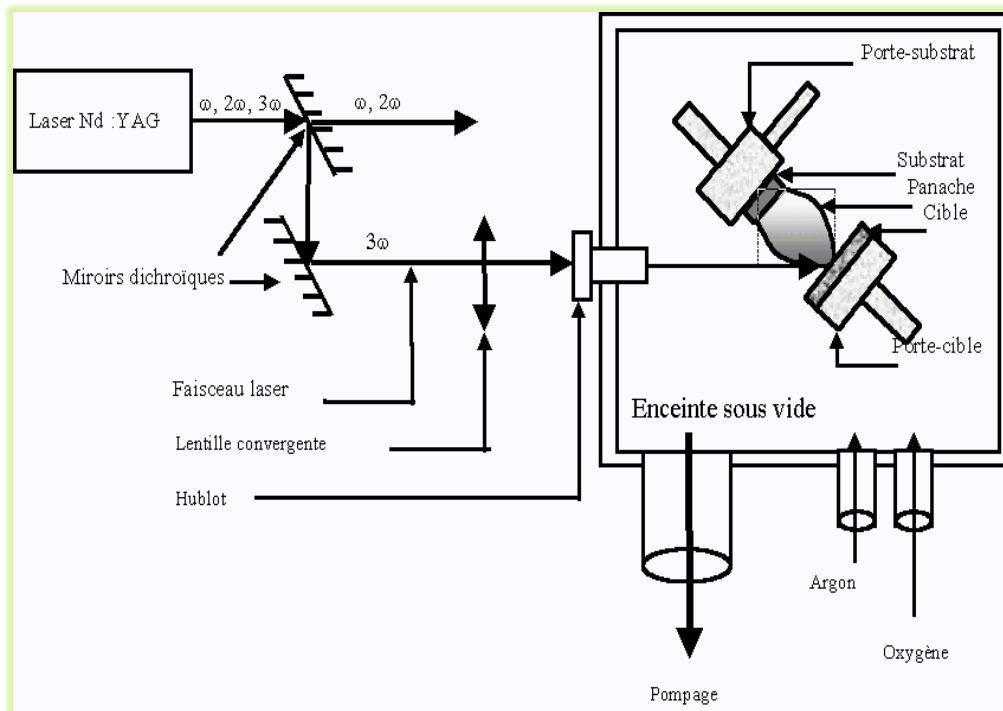


Figure I-9: Schéma de principe de la radiation Laser.

### c. Dépôt à basse pression (LPCVD)

Une autre technique de dépôt comme évoquée ci-dessus est la technique LPCVD. Cette technique consiste à réaliser un dépôt chimique en phase vapeur à basse pression. Ce dépôt s'effectue normalement dans un four à mur chaud à des températures de l'ordre de 500 à 600°C. On injecte les gaz qui réagissent et qui synthétisent le matériau à déposer.

Pour ce type de dépôts les paramètres les plus importants sont la pression, la température et la type de gaz dopant utilisé. De ces paramètres, dépendent la morphologie du matériau qui conditionne aussi les propriétés électriques.

## I.6.2 Processus chimique (sans vide)

### I.6.2.1 Dépôt par spray pyrolyse

Le spray pyrolyse est une technique de dépôt utilisée pour préparer les films minces et épais. A la différence de beaucoup d'autres techniques de dépôt de film, le spray pyrolyse représente une méthode très simple, n'exige pas de produits chimiques de haute qualité. Cette méthode a été utilisée pour le dépôt des films denses et poreux. Même des films multicouches peuvent être facilement préparés en utilisant cette technique. 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 ultrasoniques sont utilisés dans la technique de spray pyrolyse. Dans un atomiseur ultrasonique les fréquences ultrasoniques produisent les ondes courtes nécessaires pour l'atomisation fine [6].

Le dépôt de couches minces par la technique spray pyrolyse se traduit par la pulvérisation d'une solution d'un sel de métal sur un substrat chauffé (figure I-9). Les gouttelettes arrivant sur le substrat conduisent à la formation d'un dépôt après décomposition et réaction chimique en surface [6].

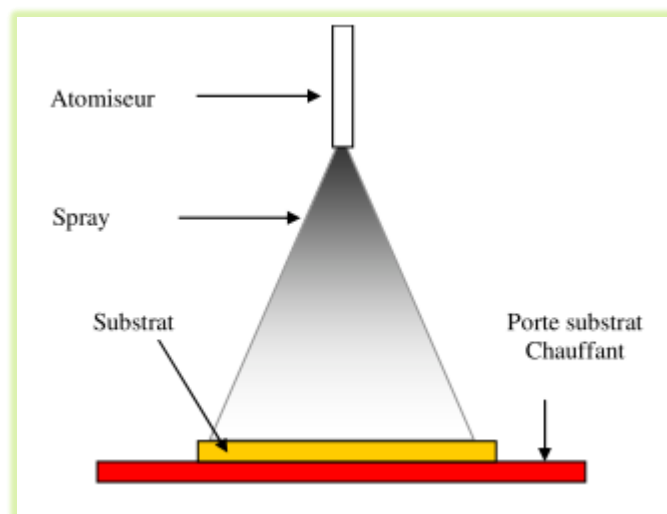


Figure I-10 : Schéma synoptique d'un équipement de dépôt par spray pyrolyse [6].

Cette technique sera plus détaillée dans le prochain chapitre.

### I.6.2.2 Dépôt par bain chimique

Le dépôt par bain chimique (Chemical Bath Deposition ; CBD) se rapporte au dépôt des films sur un substrat solide par une réaction produite dans une solution aqueuse. Le dépôt par bain chimique peut se produire de deux façons selon le mécanisme de dépôt : par nucléation homogène en solution ou par hétéronucléation sur un substrat. Dans la nucléation hétérogène, les particules, ou même les ions individuels, peuvent adsorber sur le substrat.

L'énergie exigée pour former une interface entre les particules et le substrat solide est souvent inférieure à celle exigée pour la nucléation homogène. La nucléation hétérogène est donc énergétiquement préférée à la nucléation homogène [6].

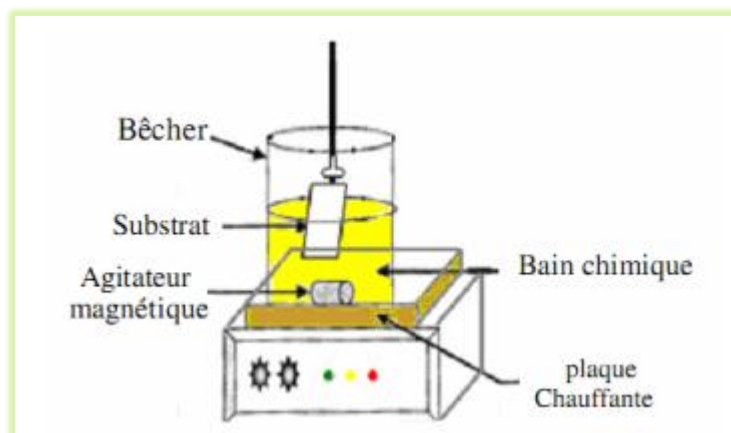


Figure I-11: Schéma représentatif d'un équipement de dépôt par bain chimique.

### I.6.2.3 Méthode de sol gel

Le principe de base du procédé sol-gel (correspondant à l'abréviation de « solution-gélification ») est le suivant: Une solution à base de précurseurs en phase liquide, se transforme en un solide par un ensemble de réactions chimiques de type polymérisation à température ambiante. Le processus sol-gel comprend trois étapes :

- Préparation de la solution de déposition.
- Formation des couches minces par la méthode de trempage ou bien par la méthode de tournette.
- Traitement thermique.

#### a) La méthode de trempage ou "Dip coating"

Le principe est de plonger le substrat dans une solution contenant le précurseur. Après chaque trempage, le substrat est séché et recuit sous air ou sous atmosphère d'oxygène, ces deux opérations (trempage et recuit) sont répétées plusieurs fois afin d'obtenir des couches épaisses. Finalement, les échantillons sont recuits sous Argon à 550 °C ou sous hydrogène afin d'étudier l'effet de ce recuit sur les propriétés de photocatalyse [7].

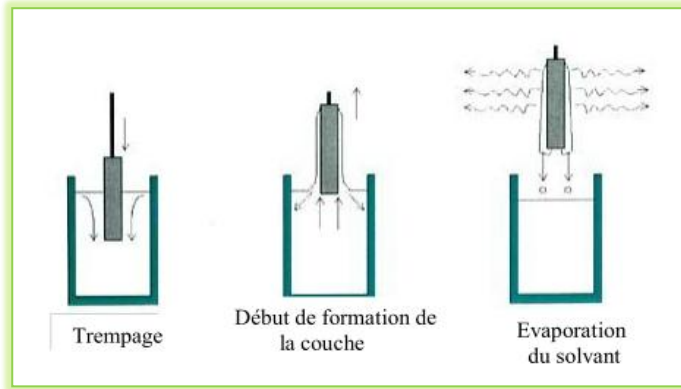


Figure I-12: Schéma représentant le principe de préparation de film mince par La méthode de trempage [8].

### b) La méthode de tournette ou "Spin coating"

La méthode est basée sur le même principe que la précédente, sauf que la solution contenant le précurseur tombe goutte à gouttes sur un substrat en rotation sur un support [9].



Figure I-13: Schéma représentant le principe de préparation de film mince par La méthode de tournette [8].

## I.6.3 Processus physique (PVD)

Le dépôt en phase vapeur physique (PVD) « Physical Vapor Deposition », présente beaucoup d'avantages par rapport au dépôt en phase vapeur chimique, par exemple les films sont denses, le processus est facile à contrôler et il n'y a pas de pollution.

### I.6.3.1 Évaporation thermique

La technique d'évaporation thermique est très simple et consiste simplement à chauffer par effet Joule un matériau qui, vaporisé, va se déposer sur les substrats. La charge du matériau à déposer est placée dans un creuset (en tungstène). Cette technique est applicable notamment pour le dépôt d'aluminium, la température d'évaporation de ce métal étant



inférieure à la température de fusion du creuset (en tungstène). La figure I-14 montre le principe de cette technique ; le bâti est similaire à celui de la technique de dépôt par canon à électrons. Afin d'améliorer l'homogénéité des couches déposées (très faible variations d'épaisseur), on déplace en permanence les substrats. Dans le cas du bâti ci-dessous, le porte substrat est tournant.

Afin de contrôler l'épaisseur des couches déposées, on utilise une balance à quartz. Le principe de celle-ci consiste à détecter la dérive de la fréquence d'oscillation du quartz par la modification de sa masse lors de la croissance de la couche déposée (le dépôt s'effectue aussi sur la quartz). C'est donc une mesure électrique qu'il faut bien évidemment étalonner. A chaque début d'expérience, la fréquence de référence est redéfinie. En mesurant le décalage de fréquence en fonction du temps, on peut aussi déterminer la vitesse de croissance des couches déposées.

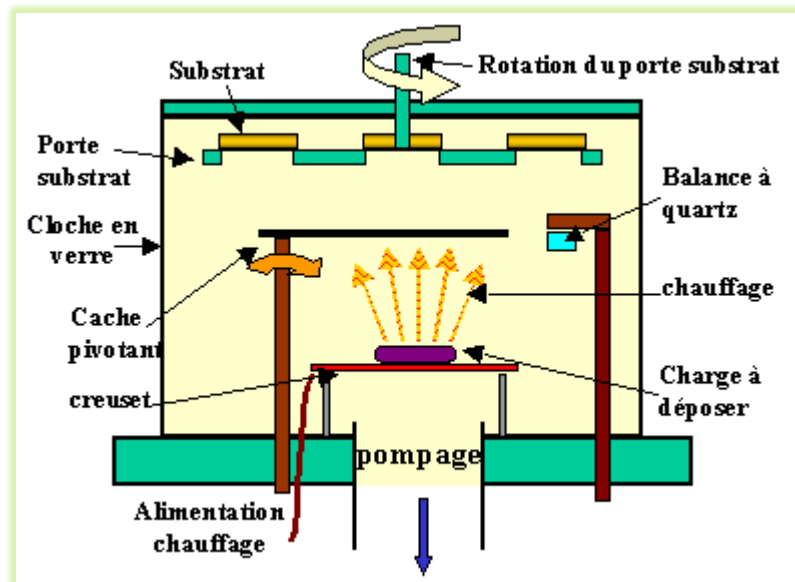


Figure I-14: Bâti de dépôt par évaporation thermique [10].

### I.6.3.2 Pulvérisation cathodique

La pulvérisation cathodique consiste à bombarder une cible par des ions, à arracher les ions de la cible et à les envoyer se déposer sur le substrat. Dans le cas de la figure I-15, montrant de façon simplifié le principe de cette technique, les ions argon, créés par l'excitation haute tension, arrachent de la cible les composés à déposer sur la surface des substrats.

Les systèmes de pulvérisation cathodique bénéficient d'une très grande popularité en milieu industriel. Ils sont moins performants que le procédé CVD au niveau du

nombre de couches traitées simultanément et de la vitesse de dépôt, mais incontestablement, ils sont plus simples à mettre en œuvre et ils permettent le dépôt de n'importe quel matériau solide à température ordinaire, surtout des matériaux difficiles à évaporer. Bien entendu, on ne peut pas pulvériser les solides organiques peu stables à cause de l'augmentation de la température. Les polymères, qui possèdent de très longues chaînes moléculaires, ne peuvent pas être pulvérisés non plus. Les matériaux très volatils posent souvent des problèmes de déficience conduisant à des films non stœchiométriques à cause du système de pompage. Ces mêmes effets sont observés dans le cas de la méthode d'évaporation.

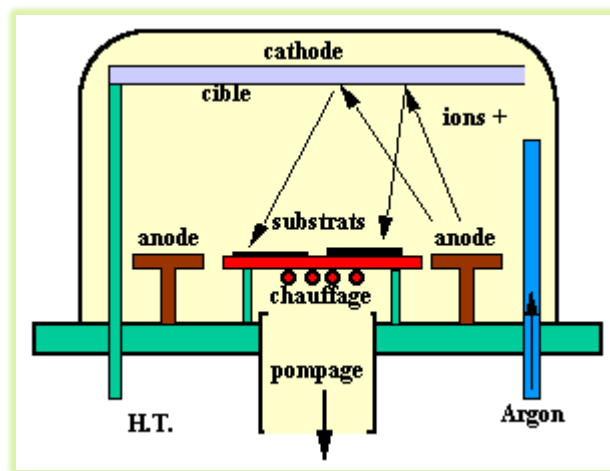


Figure I-15: Bâti de dépôt par pulvérisation cathodique [11].

La pulvérisation cathodique est un phénomène d'éjection des particules à partir de la surface d'un matériau, lorsque celui-ci est bombardé par un flux de particules énergétiques. Le schéma de principe de la pulvérisation cathodique diode est présenté dans la figure I-16:

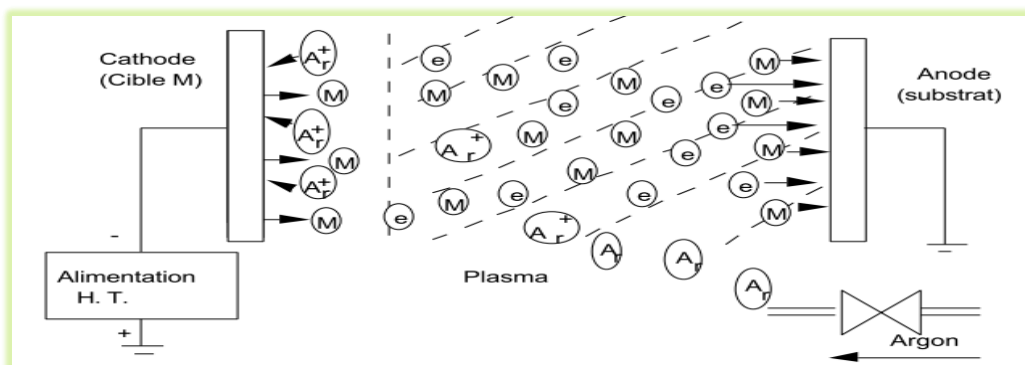


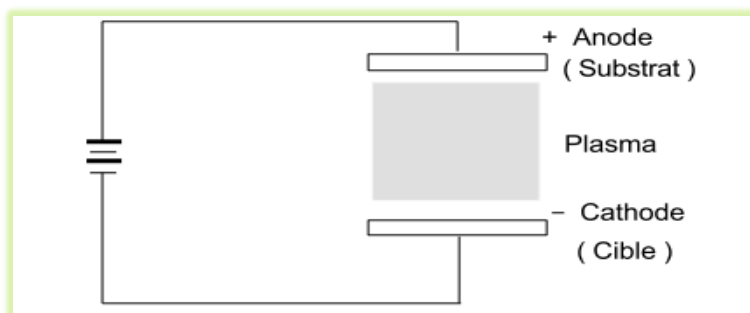
Figure I-16: Schéma de principe de la pulvérisation cathodique diode [11].

Ces particules sont généralement les ions d'argon  $Ar^+$  du plasma, accélérés dans le champ électrique de la cible, portée à une tension négative par rapport à celle du plasma. Les

particules pulvérisées sont en général électriquement neutres. Elles sont diffusées dans toute l'enceinte. Un certain nombre d'entre elles sont recueillies sur un support appelé substrat, placé en face de la cible, et sur lequel elles forment une couche mince. Donc le plasma, appelé aussi la décharge lumineuse, est la base de la pulvérisation cathodique. Afin de bien comprendre la décharge lumineuse, nous allons analyser les mécanismes mis en jeu dans la pulvérisation cathodique diode car il s'agit de la méthode la plus simple mais aussi la plus ancienne pour créer une décharge lumineuse.

**a. Pulvérisation cathodique diode**

Un dispositif de pulvérisation cathodique diode est décrit sur la figure I-17. Ce dispositif est composé d'une enceinte à vide où règne une pression résiduelle inférieure à  $10^{-3}$  torrs, dans laquelle ont été disposées deux électrodes planes, cathode et anode, distante de quelques centimètres. La cathode froide, sur laquelle le matériau à pulvériser est fixé, est reliée au pôle négatif d'un générateur de tension de quelques kilovolts. L'anode, sur laquelle se trouve le substrat, est reliée à la masse.



**Figure I-17:** Le système de pulvérisation de type "diode".

**b. Pulvérisation cathodique triode**

Dans les procédés diode DC ou haute fréquence, le plasma est produit au moyen d'une décharge à cathode froide. Ce procédé de production des ions exige l'utilisation de tensions relativement élevées ce qui est un inconvénient dans certains cas. De plus il n'y a pas assez d'électrons pour ioniser le plasma. Dans le système de pulvérisation cathodique DC triode, présenté dans la figure I-18, on produit la décharge au moyen d'électrons émis à partir d'une cathode chaude et accélérés dans un champ électrique créé par une anode qui est un cylindre porté à un potentiel d'environ +150 volts. Ces électrons provoquent l'ionisation

d'une faible fraction des particules du gaz, un sur dix mille, se trouvant entre ces deux électrodes.

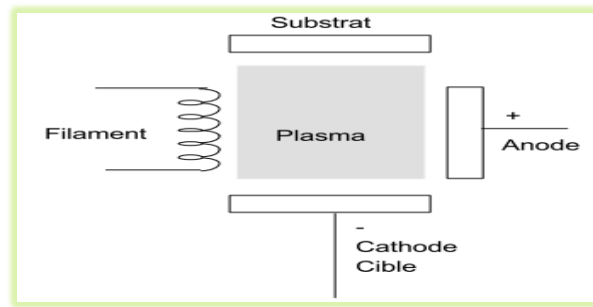


Figure I-18: Schéma de principe du système triode.

Un champ magnétique superposé au champ électrique permet d'allonger les trajectoires électroniques en les spirales et d'augmenter ainsi leur probabilité d'ionisation par choc. Ce champ magnétique a également pour effet de concentrer le plasma dans la zone centrale de l'enceinte. L'ensemble constitué par le filament, l'anode et la bobine générant le champ magnétique, est un dispositif générateur de plasma indépendant de la cible et du substrat. Le potentiel de la cible n'ayant aucune influence sur le maintien de la décharge, on pourra se contenter de tensions faibles (500 à 1500 volts ou moins), ce qui annule les risques de claquage. Cette indépendance de la cible par rapport au plasma fait que l'on pourra déplacer la cible au-dessus de l'anode ou lui donner n'importe quelle forme (ce qui n'est pas le cas avec des procédés diodes). Le substrat lui aussi peut être déplacé à volonté et se présenter sous n'importe quelle forme.

Dans le système triode, la décharge peut être entretenue à une pression plus faible que dans le montage DC diode : de l'ordre de  $10^{-3}$  à  $10^{-4}$  torr, ce qui est un avantage du point de vue de la contamination des couches par le gaz utilisé pour former le plasma. De plus, ce système présente une très grande souplesse d'utilisation : la cible, indépendante du plasma, est bombardée à des énergies faibles, ce qui n'est pas le cas dans le système diode.

### c. Pulvérisation magnétron

Une décharge diode DC est entretenue par les électrons secondaires éjectés de la cathode sous l'effet du bombardement ionique. Dans ce cas les électrons qui ne rencontrent pas de molécules de gaz s'éloignent perpendiculairement à la cathode et sont captés par l'anode.

Si on superpose au champ électrique un champ magnétique  $\vec{B}$  perpendiculairement à celui-ci, les trajectoires électroniques s'enroulent autour des lignes de champ magnétique, augmentant considérablement les chances d'ioniser une molécule de gaz au voisinage de la cathode.

La décharge lumineuse est concentrée dans la zone où le champ magnétique est le plus intense; il se forme donc une zone lumineuse circulaire de forme annulaire. Ceci occasionne, après plusieurs heures de fonctionnement, une profonde déflexion à l'aplomb de l'anneau lumineux.

La cathode magnétron existe sous deux formes principales : planes (rectangulaires ou rondes) et cylindriques.

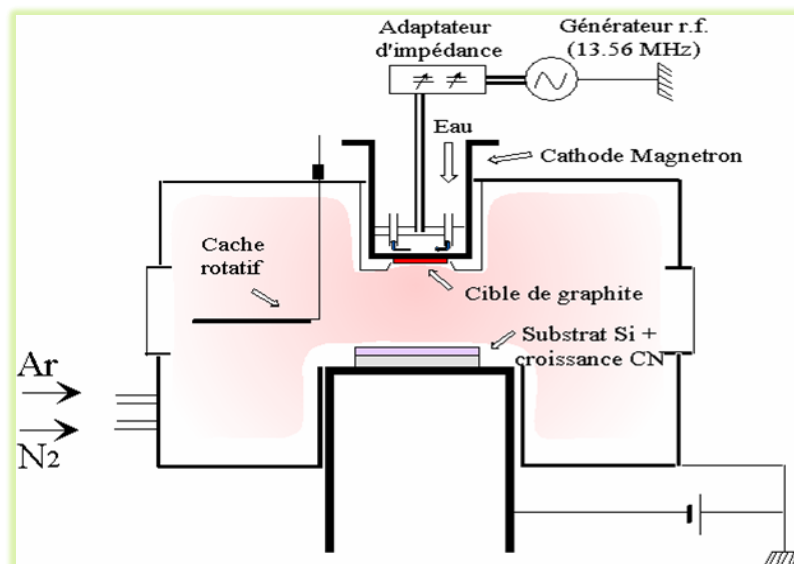


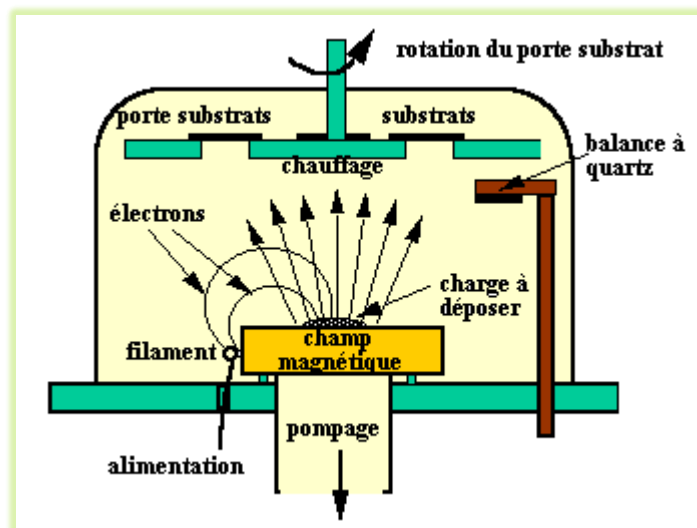
Figure I-19: Principe de pulvérisation cathodique magnétron.

### I.6.3.3 Canon à électrons

La technique du canon à électron consiste à apporter suffisamment d'énergie (très concentrée) sur un matériau souvent réfractaire à l'aide d'un faisceau d'électrons focalisé. Les électrons sont créés par effet thermoélectrique (chauffage d'un filament) et leurs trajectoires focalisées grâce à l'action conjuguée d'une différence de potentiel électrique et d'un champ magnétique. Ce dernier incurve la trajectoire du faisceau pour focaliser celui-ci sur la cible. La figure suivante montre de façon simplifiée le principe de cette technique.

Notons, qu'afin d'améliorer l'homogénéité des couches déposées, il est souhaitable de déplacer en permanence les substrats. Sur la figure I-20, on peut remarquer que le porte substrat est tournant.

Les techniques de pulvérisation cathodique et canon à électrons, de par leur principe, permettent d'effectuer des dépôts de couches isolantes mais aussi de couches métalliques (aluminium, tungstène, titane, chrome, etc.). Elles interviendront donc principalement pour la réalisation de couches d'interconnexion dans les dispositifs intégrés.



**Figure I-20:** Bâti de dépôt par canon à électrons. Le filament chauffé sert de source d'électrons. Les électrons sont déviés par le champ magnétique et envoyés sur la charge à vaporiser.

## I.7 Conclusion

À partir de ce chapitre nous avons essayé de donner une description qualitative sur les couches minces, et les différentes techniques d'élaboration de ces derniers dans l'intérêt de balayer la nature de l'étude qui nous a été confiée, et de plus pour donner une idée sur les vastes domaines d'application de cette technologie pour apparaître leurs importances surtout en micro et nanotechnologie.

## Références du premier chapitre

- [1] S. Hariéch, « Elaboration et caractérisation des couches minces de sulfure de cadmium (CdS) préparées par bain chimique (CBD) ». Mémoire de Magister, Université Mentouri-CONSTANTINE, 2009.
- [2] O. Daranfad, « Elaboration et caractérisation des couches minces de Sulfure de Zinc préparées par spray ultrasonique », Mémoire de Magister, Université Mentouri-Constantine.
- [3] R. Bachelet, « Couches minces d'oxydes élaborées par voie sol-gel, épitaxiées et nanostructurées par traitements thermiques », Thèse de doctorat, université LIMOGES, 2006.
- [4] Z. HadeF, « Etude de l'adhérence dans les couches minces », Mémoire de Master, Université Badji Mokhtar Annaba, 2010.
- [5] M. Khechba, « Caractérisation de la réaction interfaciale entre une couche mince de tungstène et un substrat d'acier », Mémoire de Magister, Université de Mentouri-Constantine, 2008.
- [6] H. Moualkia, « Elaboration et Caractérisation de Couches Minces de Sulfure de Cadmium (CdS) », Thèse de Doctorat, Mentouri-Constantine, 2010.
- [7] M. Dolata, P. Kedzierzawski, J. Augustynski., *Electrochimica Acta*. 41(7/8) (1996) PP. 1287-1293.
- [8] H. Barkahoum, « Etude des propriétés optiques des nanocristaux du semi-conducteur CdS dispersés dans des films minces du polymère polystyrène et de la silice SiO<sub>2</sub> », Mémoire de Magister, Université de Mentouri-Constantine, 2006.
- [9] A. Shiga, A. Tsujiko, T. Ide, S. Yae, Y. Nakato., *J. Phys. Chem. B* 102 (1998) 6049-6055.
- [10] A. Derbali, « L'effet de la distance du bec et la température du substrat sur les propriétés des couches minces d'oxyde de zinc (ZnO) », mémoire de magister, Université Med Khider-Biskra, 2011.
- [11] A. Chennoufi, « L'effet de la molarité et de la température du substrat sur les propriétés des couches minces d'Oxyde d'Indium (In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) par spray ultrasonique », mémoire de magister, Université Med Khider-Biskra, 2012.

## Chapitre-II :

### *Synthèse Bibliographique Sur le Sulfure d'Etain et son Elaboration par Spray Ultrasonique*

«Nous plaisons plus souvent dans le commerce de la vie par nos défauts  
Que par nos qualités»  
La Rochefoucauld



## **II.1 Introduction**

A l'heure actuelle, les composés les plus commun des matériaux pour faire des cellules solaires à couches minces sont celles basées sur le tellure de cadmium (CdTe) ou de cuivre d'indium gallium diséléniure (Cu(InGa)Se<sub>2</sub> ou CIGS) matériaux absorbants. Mais malgré les excellentes réalisations faites avec ces matériaux, il ya encore quelques problèmes à l'égard de l'environnement, l'acceptabilité de l'utilisation de cadmium dans les appareils anciens et le manque de l'abondance de l'indium et le gallium et pour les dispositifs de ce dernier. Par contre, les métaux chalcogénures sont probablement les matériaux potentiels qui n'ont pas les problèmes ci-dessus, et surtout pour les applications dans l'optoélectronique et les dispositifs photovoltaïques. Et parmi ces derniers en retrouve le Sulfure d'Etain qui est l'un des semi-conducteurs chalcogénure du groupe IV-VI [1]. L'utilisation du matériau binaire Sulfure d'Etain, et du SnS en particulier dans le domaine photovoltaïque à considérablement évolué. En effet, ces hétérojonctions présentent des caractéristiques électriques, optiques et structurales intéressantes [2]. C'est pour ces raisons là que plusieurs recherches mené par les différentes technique d'élaboration ont été consacré à l'étude de se matériau. Et parmi ces techniques en trouve celle du Spray Ultrasonique que nous l'avons utilisé dans cette recherche.

## **II.2 Les semi-conducteurs type IV-VI**

### **II.2.1 Composés IV-VI**

Les semi-conducteurs métalliques chalcogénures sont utilisés comme des capteurs, polariseurs et comme des matériaux de refroidissement thermoélectrique [3].

#### **II.2.1.1 Tendances dans le groupe IV**

La chimie du silicium, du germanium, de l'étain et du plomb est très différente de celle du carbone. Alors que les propriétés de celui-ci sont strictement celles d'un non-métal, le caractère métallique de ses congénères augmente lorsqu'on descend dans le groupe : l'étain, et particulièrement le plomb, sont clairement métalliques.

Tous les éléments du groupe, à l'exception du plomb, ont au moins une phase solide présentant la structure diamant. Dans le cas de l'étain, la variété diamant (étain gris) est métastable par rapport à une autre forme (étain blanc) dans laquelle chaque atome d'étain possède 6 voisins (environnement octaédrique fortement déformé). Le plomb présente une structure cubique compacte.

- L'électronégativité décroît du silicium au plomb ;
- La tendance à la caténation décroît dans l'ordre  $C \gg Si > Ge \approx Sn \gg Pb$ , parallèlement à l'énergie de liaison E-E ;
- La coordinence est limitée à 4 pour le carbone, mais elle peut dépasser 4 pour ses congénères en raison de la disponibilité d'orbitales d à partir du silicium ;
- Au degré d'oxydation IV, tous les éléments forment des composés tétraédriques qui peuvent être dédoublés en énantiomères lorsque les quatre substituants sont différents ;
- L'état d'oxydation II est de plus en plus stable lorsqu'on descend dans le groupe. C'est l'état le plus stable pour le plomb ;
- Au degré d'oxydation II, les composés possèdent une paire libre d'électrons qui peut être stéréochimiquement active ( $SnCl_2$  est pyramidal).

## **II.2.1.2 Tendances dans le groupe VI**

### **II.2.1.2.1 Formation des anions chalcogénures**

Les chalcogènes sont les éléments du groupe VI de la table périodique, à savoir l'oxygène (O), le soufre (S), le sélénium (Se), le tellure (Te), et le polonium (Po).

#### **a. Définition des chalcogénures**

Les chalcogénures sont les composés qui contiennent au moins un élément chalcogène. Les chalcogénures se trouvent dans la terre sous forme de minéraux. En Allemagne, durant l'année 1930, un groupe de recherche à l'Institut de la chimie organique, Université de Hannover, a étudié la relation entre les propriétés physiques des éléments et leur position dans la table périodique. Un des membres de recherche a suggéré d'appeler les éléments O, S, Se, Te, et Po des chalcogènes, en anglais « ore formers » (chalcos est un mot grec qui signifie ore, en français minerai et gen signifient formation), et leurs composés des chalcogénures.

#### **b. Principe de formation de l'anion chalcogénure**

La libération de l'anion chalcogénure ou la décomposition lente souhaitable du complexe contenant l'atome chalcogène est une des exigences pour le bain chimique. La formation des anions chalcogénures doit être lente, sinon les précipitations rapides du chalcogénures métalliques vont se produire avec faible formation du film. Ils existent plusieurs précurseurs chalcogénures et ils sont utilisés afin de former l'anion du soufre. Ces précurseurs sont cités dans ce qui suit dans l'ordre de leur importance.

## II.2.2 Quelques propriétés des constituants élémentaires des composés IV-VI

Les principales propriétés des éléments du groupe IV du système périodique : Carbone (C), Silicium (Si), Germanium (Ge), Etain (Sn) et Plomb (Pb) sont présentées dans le tableau suivant :

**Tableau II-1: Principales propriétés des éléments du groupe IV.**

Propriétés physiques	C	Si	Ge	Sn	Pb
Numéro atomique	6	14	32	50	82
Poids atomique (g/mol)	12.011	28.0855	72.59	118.710	207.2
Densité (g/cm <sup>3</sup> )	2.62	2.33	5.32	7.30	11.4
Structure cristalline	Diamant	Diamant	Diamant	Diamant	-
Cte. du réseau (Å)	3.56683	5.43095	5.64613	6.48920	-
Température de fusion (°K)	4100	1685	1210.4	505.06	600.6
Température d'ébullition (°K)	4470	3540	3107	2876	2023

Les propriétés des éléments du groupe VI : Oxygène (O), Soufre (S), Sélénium (Se), Tellure (Te), sont indiquées dans le tableau II-2.

**Tableau II-2 : Principales propriétés des éléments du groupe VI [4].**

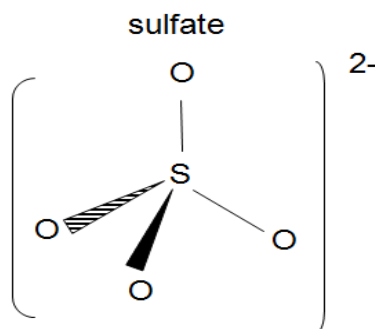
Propriétés physiques	O	S	Se	Te
Numéro atomique	8	16	34	52
Poids atomique (g/mol)	15.9994	32.06	78.96	127.60
Densité (g/cm <sup>3</sup> )	1.429	2.62	2.33	5.32
Structure cristalline		rhomboédrique	Hexagonale	Hexagonale
Paramètre de réseau (Å)	-	-	a = 4,355 -4,750 c = 4,72 – 4,949	a = 4,4570 c = 5,9290
Température de fusion (°K)	50.35	388.36	494	722.65
Température d'ébullition (°K)	90.18	717.75	958	1261

Tous ces éléments des groupes IV et VI peuvent former entre eux des composés : Oxydes ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ), Sulfures ( $\text{SnS}$ ,  $\text{GeS}$ ), Séléniures ( $\text{SnSe}$ ,  $\text{PbSe}$ ), Tellurures ( $\text{PbTe}$ ,  $\text{GeTe}$ ), ainsi que d'autres composés... [5].

Donc, les semi-conducteurs IV-VI sont constitués par l'association des atomes de la colonne IV avec ceux de la colonne VI de la table périodique des éléments chimiques (Les éléments représenté dans les deux tableaux II-1 et II-2).

Ces colonnes comprennent les éléments C, Si, Ge, Sn, Pb, O, S, Se, Te, et Po. Tous ces éléments n'ont pas le même intérêt dans l'industrie de la microélectronique.

Les atomes de la colonne IV possèdent 2 électrons de valence sur leur dernière orbitale p, mais les atomes de la colonne VI possèdent 6 électrons de valence ( $s^2p^4$ ). La liaison IV-VI résulte donc de l'hybridation  $sp^3$  des orbitales atomiques (liaison covalente) avec, en plus, une partie ionique non négligeable due à la différence de la nature chimique entre le cation (élément IV) et l'anion (élément VI) très électronégatif.



### Exemple d'Hybridation $SP^3$ tétraédrique

#### II.2.3 Structure cristalline des éléments IV-VI

La cristallographie des composés MN (Métaux pauvres et Non-métaux) pose quelques problèmes du fait du polymorphisme de ces composés [6].

Les neuf IV-VI semi-conducteurs MX ( $M = \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$ ,  $X = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ) sont isoélectronique avec les éléments du groupe V et se cristallise dans les conditions ambiantes avec trois structures différentes, qui sont analogues à celles des éléments du groupe V. Les composés les plus léger  $\text{GeS}$ ,  $\text{GeSe}$ ,  $\text{SnS}$  et  $\text{SnSe}$  cristallisent avec la structure  $\text{GeS}$  type (B16) qui est l'analogue binaire de la structure du phosphore noir [7]. Les plus lourd composés  $\text{SnTe}$ ,  $\text{PbS}$ ,  $\text{PbSe}$  et  $\text{PbTe}$  cristallisent avec la structure du  $\text{NaCl}$ (B1) [8], un analogue binaire de la phase cubique simple de haute pression du phosphore noir [9].  $\text{GeTe}$

crystallise avec la structure rhomboédrique et est l'analogue binaire de l'arsenic grise, structure (A7) [5].

## **II.3 Sulfure d'étain**

Composés binaires basées sur le système Sn-S ont une haute utilisation potentielle dans des dispositifs optoélectroniques. Sulfure d'étain forme une variété de phases, tel que SnS, SnS<sub>2</sub>, Sn<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, Sn<sub>3</sub>S<sub>4</sub>, etc. en raison de la polyvalents caractéristiques de coordination de l'étain et le soufre. Du point de vue technologique, le mono-sulfure d'étain (SnS), le disulfure d'étain (SnS<sub>2</sub>) et le composé de Sn<sub>2</sub>S<sub>3</sub> sont parmi les matériaux les plus intéressants [10]. Et surtout les deux formes: SnS<sub>2</sub> et SnS qui sont les plus importantes du point de vue technologique.

### **II.3.1 Mono sulfure d'étain SnS**

Nommé aussi Sulfure d'Etain, le SnS est un composant du groupe IV-VI des semi-conducteurs, qui a attiré beaucoup d'attention ces dernières années pour ses propriétés optiques, électriques...etc. Le sulfure d'étain SnS est un candidat potentiel pour les couches minces à cellules solaires, car le rendement de conversion photovoltaïque théorique de sulfure d'étain SnS des cellules solaires peut atteindre 25%. En outre, il ya de nombreux avantages de sulfure d'étain SnS pour les applications photovoltaïques tels que son gap (1.30 eV), qui peut avoisiner l'optimum pour la conversion de l'énergie solaire (1.50 eV) [11]. Les transitions sont directes avec de forts coefficients d'absorption, ce qui permet de les utiliser en couches minces et en tant qu'absorbeur dans les dispositifs solaires [2]. Le coefficient d'absorption de grande taille ( $> 10^4 \text{ cm}^{-1}$ ), faible coût et nature non toxique [11]. Et de plus ses éléments constitutifs Sn et S sont naturellement moins toxiques par rapport au GaAs, CdTe, InP, etc.

### **II.3.2 Disulfure d'étain SnS<sub>2</sub>**

Etant l'un des plus importants semi-conducteurs du type IV-VI, car Il possède de nombreuses propriétés intéressantes liées à la conversion électrique et le mécanisme de conduction, décalage spectral Raman, et l'absorption optique dans la région visible. Ces propriétés suggèrent qu'il s'agit d'un bon matériau pour la cellule solaire et les applications de dispositifs optoélectroniques. Ozin et ses collègues ont rapporté que des excellents capteurs peuvent être fabriqués pour NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>S, ou d'alcools à l'aide du SnS<sub>2</sub> nano-poreux [12]. Le SnS<sub>2</sub> représente des propriétés (structurales, optiques, électriques...) différentes a celle du SnS,

telle que son large gap qui va de 0.81 jusqu'à 3.38 eV. Mais son typique gap direct est d'environ 2.9 eV et son gap indirect est d'environ 2.0 eV [13]; ceci le rend un matériau prometteur pour atteindre la capacité réactive de la lumière visible. En plus, il est de nature non-toxique et facile à élaborer car ces constituants sont très abondants sur terre.

$\text{SnS}_2$  et  $\text{SnS}$  tout les deux pourraient avoir une haute performance photocatalytique et sont utilisés comme des excellents matériaux pour former la structure à hétérojonction. D'autre part, le composé  $\text{Sn}_2\text{S}_3$  est classé comme un composé de valence mixte avec le comportement des semi-conducteurs [10].

## **II.4 Techniques de dépôt de sulfure d'étain**

Plusieurs méthodes telles que: Électrodéposition [14], SILAR [15], pulvérisation chimique réactive (spray pyrolyse) [16, 17], technique d'évaporation par faisceau d'électrons [18], Technique en phase vapeur assistée par plasma [19], décomposition thermique d'un composé et transport de la vapeur sur un substrat chauffé (C.V.D.) [20, 21, 22], dépôt par bain chimique (Chemical Bath Deposition) [23, 24, 25], ont été étudiés pour la préparation des films minces de sulfure d'étain ( $\text{SnS}$ ).

Aussi pour le disulfure d'étain  $\text{SnS}_2$ , de nombreuses techniques de dépôt ont été étudiées comme : dépôt chimique en phase vapeur à pression atmosphérique (APCVD), la technique SILAR (successive ionic layer adsorption and reaction), dépôt chimique, évaporation sous vide, le transport chimique en phase vapeur, le revêtement par immersion, et spray pyrolyse [12].

Au cours de ces dernières années les chercheurs ont élaboré le matériau semi-conducteur  $\text{SnS}$  en développant différentes techniques de dépôt cherchant aussi à le perfectionner. Récemment leurs attentions étaient polarisées essentiellement vers les méthodes de dépôt dites en phase liquide en vue de leurs avantages séduisants. La principale remarque est que les propriétés du composé sulfure d'étain sont tributaires de la technique de croissance, en effet les conditions expérimentales peuvent influencer fortement les propriétés physico-chimiques de ce composé [2].

Ce fait est très bénéfique, du moment où il permet un choix relativement étendu de la méthode de croissance ainsi qu'une meilleure optimisation des conditions expérimentales.

Les recherches réalisées sur les propriétés physiques de ce composé binaire concernent principalement ses propriétés structurales, optiques et électroniques. Ces propriétés s'avèrent

importantes pour un matériau semi-conducteur qui peut jouer un rôle considérable dans le domaine photovoltaïque ou d'autres domaines.

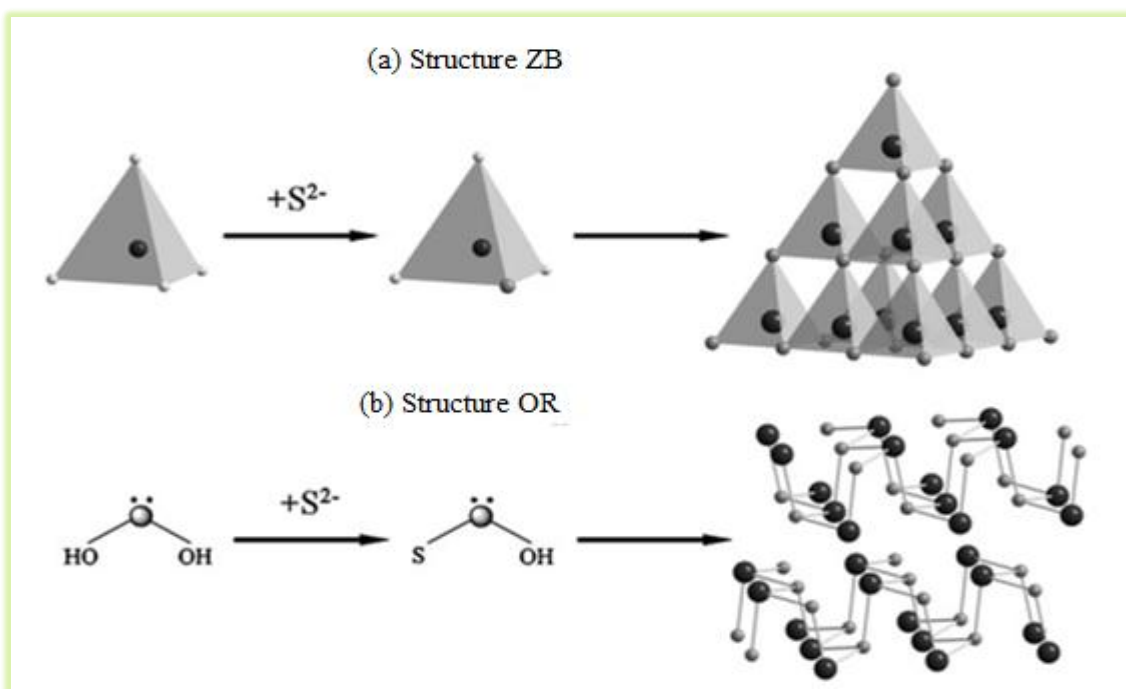
## II.5 Structure cristalline

### II.5.1 Mono sulfure d'étain

Il existe principalement trois types de structure cristalline pour le SnS [11] :

- La structure orthorhombique.
- la structure zinc blende.
- la structure de NaCl.

La plupart des films de SnS présente généralement la structure orthorhombique (qui a théoriquement les paramètres de maille suivant:  $a=0.398$  nm,  $b=0.433$  nm,  $c=1.118$  nm. reference database code: 01-075-0925). Seules les littératures ont signalé la préparation de la structure zinc blende ou de NaCl des films de SnS [11].

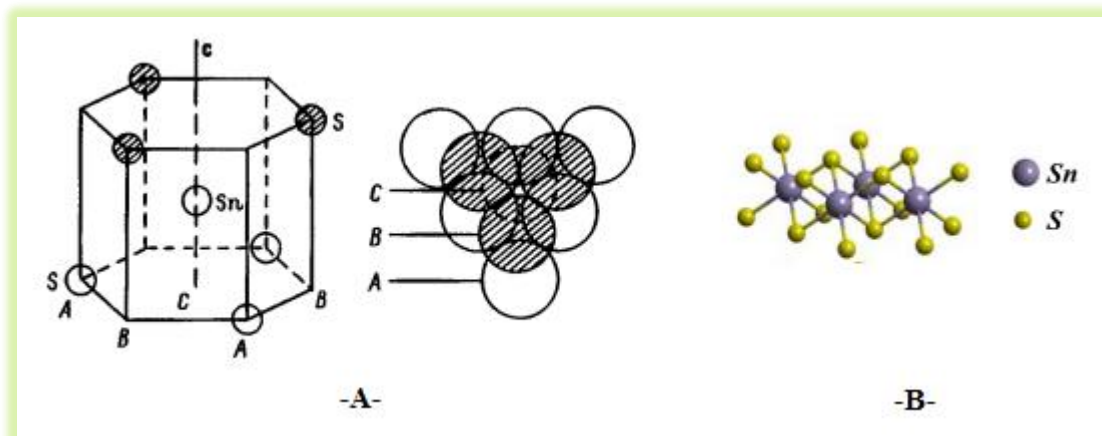


**Figure II-1** : Schéma de la formation des structures zinc blende (a) et orthorhombique (b) de SnS [11].

A partir de cette figure nous remarquons que la structure ZB est plus dure et compacte que celle de l'orthorhombique, en effet la structure OR est formée par des feuilles qui sont reliées par des forces de Vander Waals (faibles forces) [2].

## II.5.2 Disulfure d'étain

Disulfure d'étain ( $\text{SnS}_2$ ) est une couche semi-conductrice à structure de type  $\text{CdI}_2$  [12], ou  $\text{PbI}_2$  avec une cellule primitive Hexagonal ( $a = 0.3648 \text{ nm}$ ,  $c = 0.5899 \text{ nm}$ ) [26, 13]. Il est composé de feuilles d'atomes d'étain prise en sandwich entre deux feuilles serrées d'atomes de soufre [12].



**Figure II-2:** Location des atomes dans une couche mono-moléculaire de  $\text{SnS}_2$ . A: (à gauche: Cellule élémentaire, à droite: vue de haut) [27], B: Structure cristalline [28].

Il peut aussi se présenter sous la structure trigonal [26, 13], mais dans des cas très rare.

## II.6 Phase d'équilibre du système de Sn-S

Sulfure d'Etain existe dans une variété de phases telles que  $\text{SnS}$ ,  $\text{Sn}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Sn}_3\text{S}_4$  et  $\text{SnS}_2$  dû aux caractéristiques de collage d'étain et de soufre [29]. Mais dans cette partie nous portons un grand intérêt au  $\text{SnS}$  et  $\text{SnS}_2$ .

L'apparition de la phase gazeuse pour la concentration élevée en soufre rend difficile l'explication de l'équilibre de phase dans le système Sn-S. Dans le document a été utilisé les méthodes d'analyse thermique, chimiques et diffraction des rayons X, pour l'étude de l'équilibre entre les phases solide, liquide et gazeux dans le système Sn-S. La projection T-x du diagramme de phase p-T-x de Sn-S a été étudiée dans et est montré dans la Fig. II.2. Pendant l'étude de l'élasticité du  $\text{SnS}$  vaporisé, il a été établi que le point de fusion du  $\text{SnS}$  dans une atmosphère neutre est  $(1153 \pm 5 \text{ K})$ , et le point d'ébullition à la pression atmosphérique normale est  $1503 \text{ K}$ . Le point de fusion maximal  $(1154 \pm 2 \text{ K})$  pour  $\text{SnS}$  a été trouvé pour la pression de soufre  $3,34 \times 10^3 \text{ Pa}$ , et pour  $\text{SnS}_2$   $(1143 \text{ K})$  pour une pression de soufre de  $4 \times 10^6 \text{ Pa}$  [29].



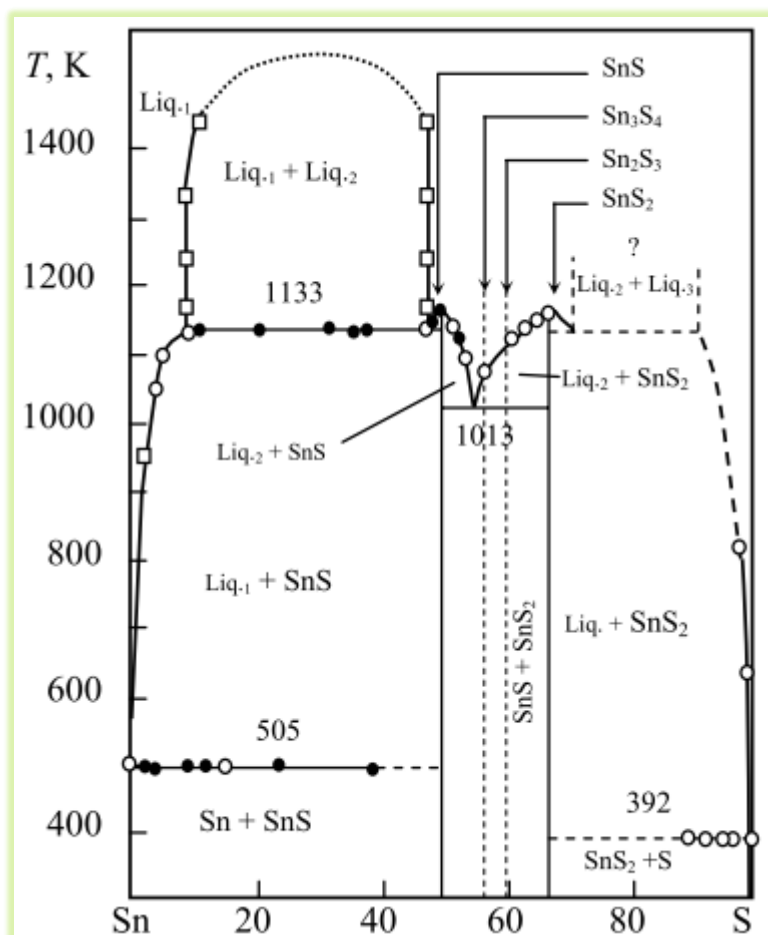


Figure II-3 : Diagramme de phase du système Sn-S [29].

Dans l'intervalle de température  $858 \div 875$  K pour SnS on observe un effet qui correspond à la transformation polymorphe. Les études sur les transformations de phase des cristaux de SnS dans la gamme de température  $295 \div 1000$  K par diffraction de neutrons et de DRX, ont démontré que ces cristaux présentent une transition structurale de basse température phase- $\alpha$  (B16 du groupe spatiale Pbnm) à haute température phase- $\beta$  de type II réseau (B33, du groupe spatiale Cmcm). La transition  $\alpha \rightarrow \beta$  est une transition du second ordre du type de déplacement. La transition est produite par le passage continu d'atomes de Sn et S le long de l'axe [100]. La transition est liée au mode doux à la frontière de la zone de Brillouin de la phase- $\beta$  [29].

Le composé SnS<sub>2</sub>, connu comme "plaqué or", sont jaune doré plaquettes ou des cristaux écailluse brillants et très doux [29].

Le SnS<sub>2</sub> est stable à température ambiante dans l'air, ne se dissout pas dans l'eau, se décompose dans l'eau royale avec la formation de chlorure d'étain et la libération de soufre, et, également, se dissout dans les solutions de soufre des métaux alcalins et des sulfate d'ammonium. Par chauffage dans l'air, le SnS<sub>2</sub> ce transforme complètement en SnO<sub>2</sub> [29].

Plusieurs chercheurs ont supposé que la formation de  $\text{Sn}_2\text{S}_3$  et  $\text{Sn}_3\text{S}_4$  se produit à partir de certaines réactions [29].

## II.7 Propriétés électrique

### II.7.1 Mono sulfure d'étain

Sulfure d'étain ( $\text{SnS}$ ) a attiré beaucoup d'attention ces dernières années aussi pour ces propriétés électriques. Plein d'étude ont été intéressés par l'étude des propriétés électrique de ce matériau dans le but de les optimisées.

La résistivité électrique des films  $\text{SnS}$  (pour la structure orthorhombique et sans recuit) dans l'obscurité est normalement dans la gamme de  $10^5$  à  $10^6 \text{ } \Omega\text{cm}$ . Et la résistivité électrique des films  $\text{SnS}$ , zinc blende (sans recuit) dans l'obscurité est mesurée quelle se situe autour de  $1,7 \times 10^7 \text{ } \Omega\text{cm}$  [11]. Il est normalement admis que trop haute résistivité électrique n'est pas bénéfique pour l'application dans les cellules solaire.

Mais il existe des méthodes d'élaboration des couches minces qui ont prouvé qu'ils peuvent préparer des films de  $\text{SnS}$  avec une résistivité à l'obscurité aussi faible que celle étudié théoriquement, comme la technique de dépôt par bain chimique étudié par Chao Gao, Honglie Shen, et Lei Sun qui ont prouvé que la résistivité de  $\text{SnS}$  dans l'obscurité peut être aussi faible que  $10^2$  à  $10^3 \text{ } \Omega\text{cm}$ . Et cela peut être particulièrement utile pour la préparation des cellules solaires à faible coût utilisant le  $\text{SnS}$  comme couche d'absorption lumineuse. En outre, le  $\text{SnS}$  a à la fois le type p et n de conduction [30].

Le tableau suivant (II-3) regroupe d'autres propriétés électriques de sulfure d'étain et cela suivant la méthode d'élaboration :

**Tableau II-3: Propriétés électriques du matériau  $\text{SnS}$ .**

Technique de croissance	Type	Densité des porteurs ( $\text{cm}^{-3}$ )	Mobilité ( $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{S}^{-1}$ )	Résistivité ( $\Omega\text{cm}$ )	Energie d'activation (eV)	Réf.
<b>CBD</b>	P	-	-	$2 \times 10^6$	0.62	[31]
<b>Evaporation sous vide</b>	P	$6.3 \times 10^{14} \sim 1.2 \times 10^{15}$	400 ~ 500	13 - 20	0.28 - 0.34	[2]
<b>Spray</b>	P	$1.6 \times 10^{15}$	130	37 - 25	0.46	[32]

### II.7.2 Disulfure d'étain

On le compare avec le SnS, le SnS<sub>2</sub> a la possibilité de représenter à la fois le type p et le type n de conduction [33]. Mais dans certaines conditions il représente une conductivité électrique de type-n, avec ampleur (magnitude en anglais), et selon la technique de préparation. Ces deux caractéristiques font de ce composé adéquat pour le rôle d'un matériau fenêtre dans la structure des hétérojonctions [10].

À partir de différentes recherches la valeur de la conductivité électrique était évaluée comme il est illustré dans le tableau (II-4):

Tableau II-4: Conductivité électriques du matériau SnS<sub>2</sub>.

Méthode d'élaboration	Critères	Conductivité électrique ( $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ )	Référence
spray pyrolyse	SnS <sub>2</sub> .	$2.5 \times 10^{-4}$	[34]
	SnS <sub>2</sub> amorphe.	$10^{-11} \sim 10^{-2}$	
méthode chimique	SnS <sub>2</sub> amorphe d'épaisseur 0.10 ~ 0.12 $\mu\text{m}$ .	$10^{-7} \sim 10^{-8}$	[35]
spray pyrolyse	SnS <sub>2</sub> élaboré par le méthanol.	$1.7 \times 10^{-2}$	[36]
Sous vide	SnS <sub>2</sub> amorphe d'épaisseur 2 $\mu\text{m}$ .	$10^{-9} \sim 10^{-11}$	[37]

Pour l'énergie d'activation  $E_a$  de ce matériau les études on prouver qu'elle varie de 0.25 jusqu'à 1.52 eV [34].

### II.8 Propriétés optique

Le sulfure d'étain SnS est un candidat potentiel pour les couches minces des cellules solaires, car le rendement de conversion photovoltaïque théorique de SnS des cellules solaires peut atteindre 25% [1]. Ce qui permet de l'utiliser en tant qu'absorbeur dans les cellules photovoltaïques [2]. En outre, il ya de nombreux avantages de SnS pour les applications photovoltaïques tels que son gap direct de 1.30 eV, qui peut avoisiner l'optimum théorique (1.50 eV) [1], permettant une absorption maximale de l'énergie solaire incidente [2], et le coefficient d'absorption de grande taille ( $> 10^4 \text{ cm}^{-1}$ ) [11].

Les valeurs du gap  $E_g$  du SnS déterminées par des résultats de recherches de divers chercheurs selon les variétés des méthodes sont portées sur le tableau II-5.

Tableau II-5 : Valeurs du gap du matériau SnS croissant par différentes techniques.

Technique	Électrodéposition cathodique	Spray	CBD		Evaporation thermique	Électrodéposition pulsée
Eg (eV)	1.15	1.35	1.75 -	1.51	2.15 – 2.30	1.46 - 2
Réf.	[38]	[30]	[11]	[39]	[1]	[40]

En ce qui concerne le SnS<sub>2</sub>, il a des propriétés très intéressantes lié à la conversion électrique et aux mécanismes de conduction, et surtout à l'absorption optique dans la région visible [41]. Il a un grand coefficient d'absorption dans la région visible (>10<sup>4</sup> cm<sup>-1</sup>) [34], et une bande de gap qui varie dans la palette 0.8-2.88 eV [33], et un fort comportement pour la photoconductivité. Ces propriétés montrent que c'est un bon matériau pour les cellules solaire en tant qu'absorbeur ou un matériau fenêtre et aussi pour les applications des appareils optoélectronique.

Par conséquent, ces composés pourraient être utilisés pour construire des structures photovoltaïques p-n ou p-i-n avec des efficacités de conversion d'environ 25% [10].

Et pour avoir une idée sur l'influence du gap (direct et indirect) sur les propriétés optiques nous avons pris cet exemple :

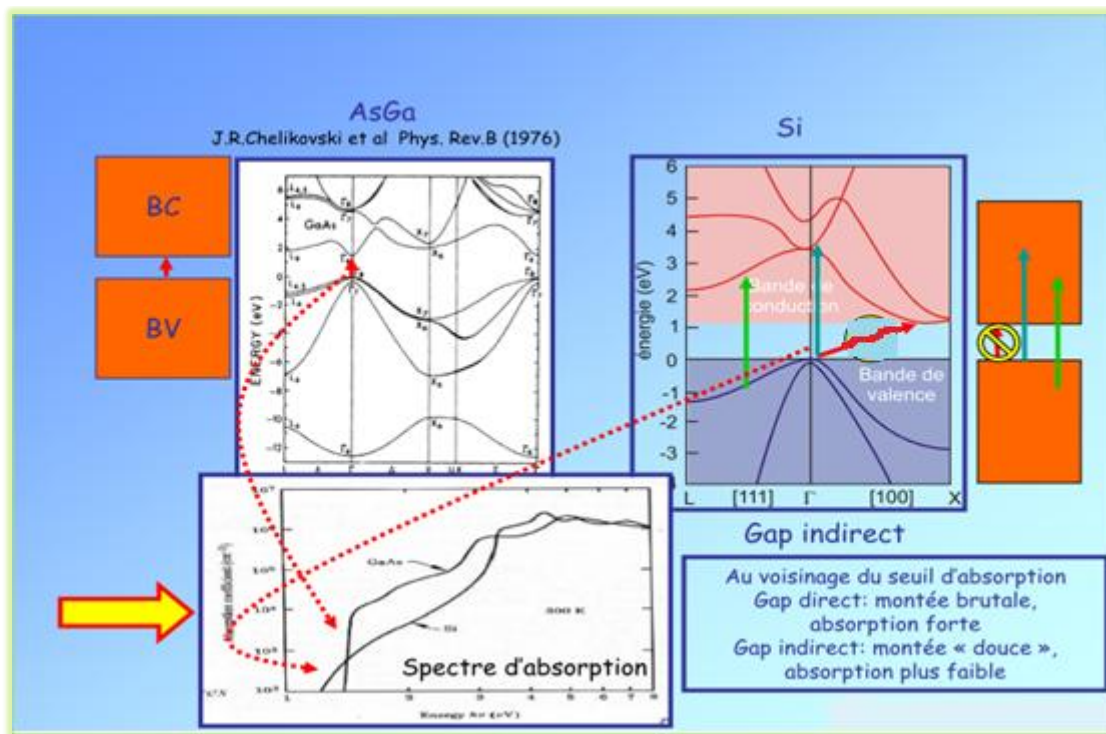


Figure II-4 : Exemple de l'influence du gap sur le spectre d'émission.

## II.9 La technique de dépôt spray ultrasonique

### II.9.1 Principe général du procédé spray

Le principe général de cette technique est basé sur la vaporisation et la projection d'une solution de différents composés réactifs, à l'aide d'un atomiseur, sur un substrat chauffé. La température du substrat permet l'activation de la réaction chimique entre les composés. L'expérience peut être réalisée à l'air, et peut être préparée dans une enceinte (ou bien dans une chambre de réaction) sous un vide, environ, de 50 Torr.

La description de la formation des films par la méthode Spray pyrolyse peut être résumée comme suit:

- (1) Formation des gouttelettes à la sortie du bec.
- (2) Décomposition de la solution des précurseurs sur la surface du substrat chauffé par réaction de pyrolyse.

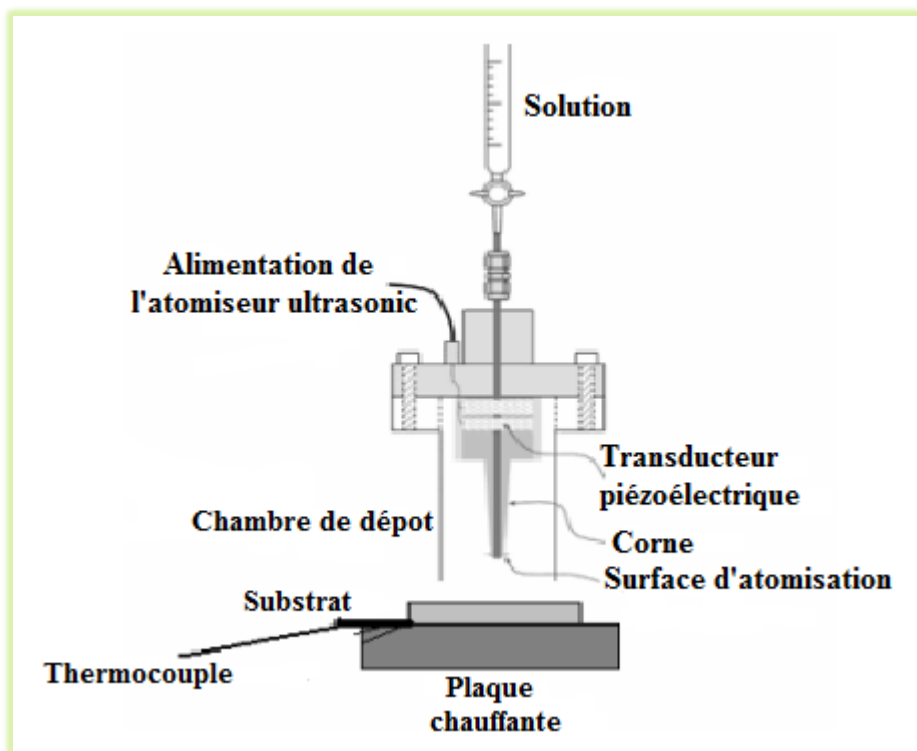


Figure II-5: Schéma descriptif de dépôt par spray-pyrolyse avec atomiseur ultrasonique.

#### II.9.1.1 Solutions de départ (source)

La composition de la solution finale est déterminée par les corps ou les réactifs dissous dans le dissolvant (solution de départ) selon le rapport stœchiométrique prédéterminé.

Comme précurseurs, on emploie des matériaux, habituellement peu coûteux, tels que les nitrates, les chlorures et les acétates qui sont rangés dans la catégorie des réactives.

L'eau distillée ou l'alcool est souvent employé comme dissolvant. Dans la solution de base il est nécessaire d'éliminer les problèmes de solubilité et de ségrégation de phase, où les différents composants se précipitent à des temps différents. Pour pallier à cela et obtenir des solutions homogènes, nous préconisons d'ajouter, pendant la préparation, une petite quantité d'acide (par exemple, nitrique). La concentration globale de la solution peut être variée de 0.01 à quelque mole/litre. Notons que ce paramètre a pour effet de changer la taille moyenne des particules fluides éjectées.

D'après la littérature, quelques techniques incluent le préchauffage de la solution. Ce préchauffage peut, quelque fois, être utile et favorise ou accélère la réaction sur le substrat. Ceci permet d'accroître la vitesse de dépôt et d'améliorer la qualité des films résultants [42].

### **II.9.1.2 Génération des gouttelettes (transport)**

L'homogénéité du matériau déposé peut être déterminée à partir de la taille des gouttelettes pulvérisées et de la concentration de la solution tandis que sa morphologie peut être également déterminée par la concentration et la vitesse des gouttelettes produite par les atomiseurs.

Concernant l'atomiseur, dispositif de la production des gouttelettes et leurs dispersions dans l'air, plusieurs méthodes d'atomisation ont été employées dans les études de spray pyrolyse, par exemples : pneumatique (l'air est le gaz vecteur), ultrasonique, par gravitation, etc.

Dans le dispositif de dépôt, la solution de base peut être véhiculée jusqu'au substrat sous l'effet de la compression d'un gaz. La conduite de gaz a deux avantages, d'une part, l'écoulement peut être commandé avec beaucoup de sensibilité et d'autre part, les gaz utilisés peuvent, également, être employés en tant qu'éléments réactifs entrant dans la composition du matériau à déposer, tel qu' $O_2$  pour ZnO. Cependant, pour la plupart des semi-conducteurs composés, de l'azote  $N_2$  ou un gaz inerte est employé pour éviter les réactions chimiques, entre les matériaux composés et /ou le dissolvant, qui mèneraient à l'addition des impuretés. Dans certains cas, afin d'empêcher l'oxydation des matériaux, un mélange binaire de  $N_2$  et  $H_2$  est employé en tant que gaz porteur [43].

### **II.9.1.3 Réaction sur le substrat (dépôt)**

Quand les gouttelettes d'aérosol s'approchent de la surface du substrat chauffé (à des hautes températures), dans les conditions expérimentales appropriées, la vapeur formée autour de la gouttelette empêche le contact direct entre la phase liquide et la surface du substrat. Cette évaporation des gouttelettes permet un renouvellement continu de la vapeur, donc les gouttelettes subissent la décomposition thermique et donnent la formation de films fortement adhérents.

On note que la réaction de décomposition, en phase gazeuse, se produisant sur la surface du substrat est une réaction endothermique qui exige des températures de substrat relativement élevées pour provoquer la décomposition des gouttelettes, et donnent la croissance de la couche [44].

### **II.9.2 Principe du procédé spray ultrasonique**

Le principe cette technique est presque similaire à celui de spray pyrolyse, car il s'agit de la pulvérisation de la solution qui contient les constituants (que l'ont souhaite déposer), mais dans cette méthode la pulvérisation se fait à l'aide d'un générateur à ultrasons d'où on a tiré son nom (spray ultrasonique).

Donc la pulvérisation ultrasonique est basée sur l'exploitation de l'énergie des ondes acoustiques de haute fréquence (les ultrasons; dans notre étude nous avons utilisé la fréquence de 40 KHz, qui est la plus adéquate suivant les études faites par d'autres chercheurs), pour fractionner des films liquides en une multitude de très fines gouttelettes de 40 µm de diamètre.

La formation du spray comprend donc deux étapes : en premier, des ondes de surface instables apparaissent sur le liquide, en second, les crêtes de ces ondes génèrent des gouttes de taille proportionnelle à la dimension caractéristique des ondes.

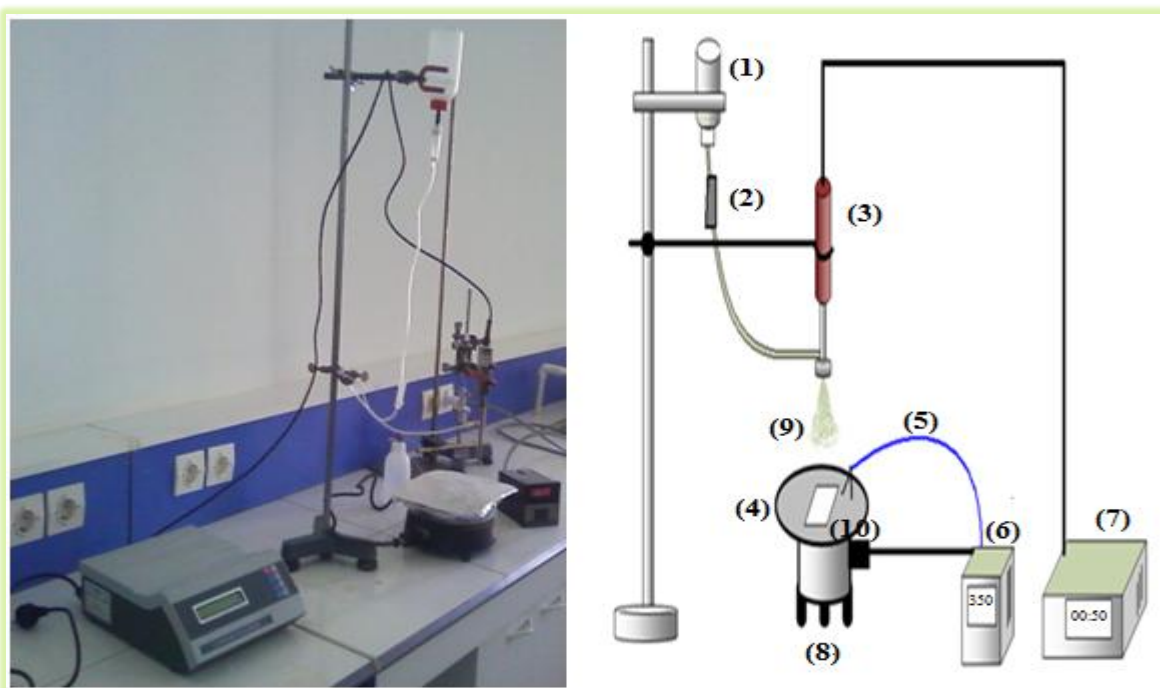
Ensuite le jet arrivera sur la surface des substrats qui sont chauffés, à la température désirée et qui permettra l'activation de la réaction chimique à ce niveau là. Et à cette température (Choisit d'une façon judicieuse), certains produits de la réaction seront immédiatement éliminés (des éléments volatiles), et il ne restera que le composé à former (Sulfure d'étain par exemple) qui se déposera sur le substrat [42, 43].

### II.9.3 Conditions expérimentales

Dans cette partie, nous allons présenter les conditions expérimentales (matériels utilisés, ... etc.) sous lesquelles les couches minces de sulfure d'étain ont été élaborées. La procédure de préparation des substrats que nous avons utilisés pour l'élaboration de ces couches minces, ainsi que la composition chimique envisagée pour l'élaboration des couches minces de sulfure d'étain.

#### II.9.3.1 Montage expérimental utilisé dans notre étude

Le matériel que nous avons utilisé pour déposer nos couches minces de sulfure d'étain au niveau du laboratoire des matériaux semi-conducteurs et métalliques de l'université de Med Khider Biskra, est un bâti du technique spray ultrasonique, ce dernier est illustré sur la figure suivante :



- 1- flacon porte solution.
- 2- contrôleur de débit.
- 3- Atomiseur.
- 4- porte substrat.
- 5- thermocouple.

- 6- régulateur de température.
- 7- un générateur ultrason de 40 KHz.
- 8- résistance.
- 9- le jet.
- 10- substrat.

**Figure II-6:** Montage utilisé dans la technique de dépôt par Spray Ultrasonique.



### II.9.3.2 Procédure expérimental

#### A. Préparation des substrats

Pour le dépôt des couches minces de sulfure d'étain par la technique de pulvérisation chimique réactive «spray ultrasonique», nous avons utilisé des substrats de verre ordinaire.

Avant d'utiliser les lames de verre pour le dépôt des couches de Sulfure d'Etain, un traitement de ces substrats est effectué. Ce traitement consiste :

En premier lieu, à plonger ces lames dans l'eau distillé pendant cinq minutes afin d'éliminer les impuretés qui peuvent exister sur le substrat.

Ensuite, ces lames sont dégraissées avec le méthanol durant cinq minutes puis lavées une deuxième fois avec l'eau distillée pendant cinq minutes.

Puis on rince ces substrats dans l'éthanol et aussi durant cinq minute .

Enfin ces substrats sont rincés avec de l'eau distillée et séchées à l'aide d'un séchoir pendant un bon moment.

Et tout ce traitement est d'afin d'éviter la pollution provenant du dégagement de la poussière et d'autres impuretés.

#### B. Composition chimique envisagée pour l'élaboration des couches minces de sulfure d'étain

Dans cette étude nous avons élaboré à une température de 350 °C pendant dix minutes, et à une distance (bec-substrat) fixé a 4.5 cm; des couches minces de sulfure d'étain, sur des substrats de verre, les substrats préalablement traités comme déjà indiqué. La solution de croissance du matériau renferme les réactifs suivant :

Réactifs :	Chlorure d'étain IV (SnCl <sub>4</sub> (2H <sub>2</sub> O))	Chlorure d'étain II dihydrate (SnCl <sub>2</sub> (2H <sub>2</sub> O))	La thiourée (CS(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> )
Molarité (mol/l) :	0.04	Pour ce constituant la molarité a été fixée à 0.1	
	0.05		
	0.06		
	0.07		

Sachant que nous avons utilisé au début le chlorure d'étain (IV) comme un premier précurseur ensuite le chlorure d'étain (II) comme un deuxième précurseur.

Dans l'élaboration des couches minces de sulfure d'étain par spray ultrasonique nous ne cherchons pas seulement à obtenir ce composé dans la durée la plus courte, mais aussi à le déposer en couches minces homogènes et adhérentes sur un substrat (verre), et parallèlement étudier l'impact des conditions expérimentales (molarité, différentes sources d'étain) sur l'ensemble des propriétés physiques de ce matériau. Pour le dépôt des couches minces de sulfure d'étain par cette technique de dépôt, nous avons travaillé à volume et à température constants. Les masses des réactifs sont pesées à l'aide d'une balance à affichage numérique, ces masses sont introduites dans un bicher pour les dissoudre dans un volume de 30 ml de méthanol. L'ensemble est agité pendant quelques instants à l'aide d'un agitateur magnétique chauffant. La figure suivante montre en détail les étapes expérimentale suivie pour que la solution à déposer soit prête:

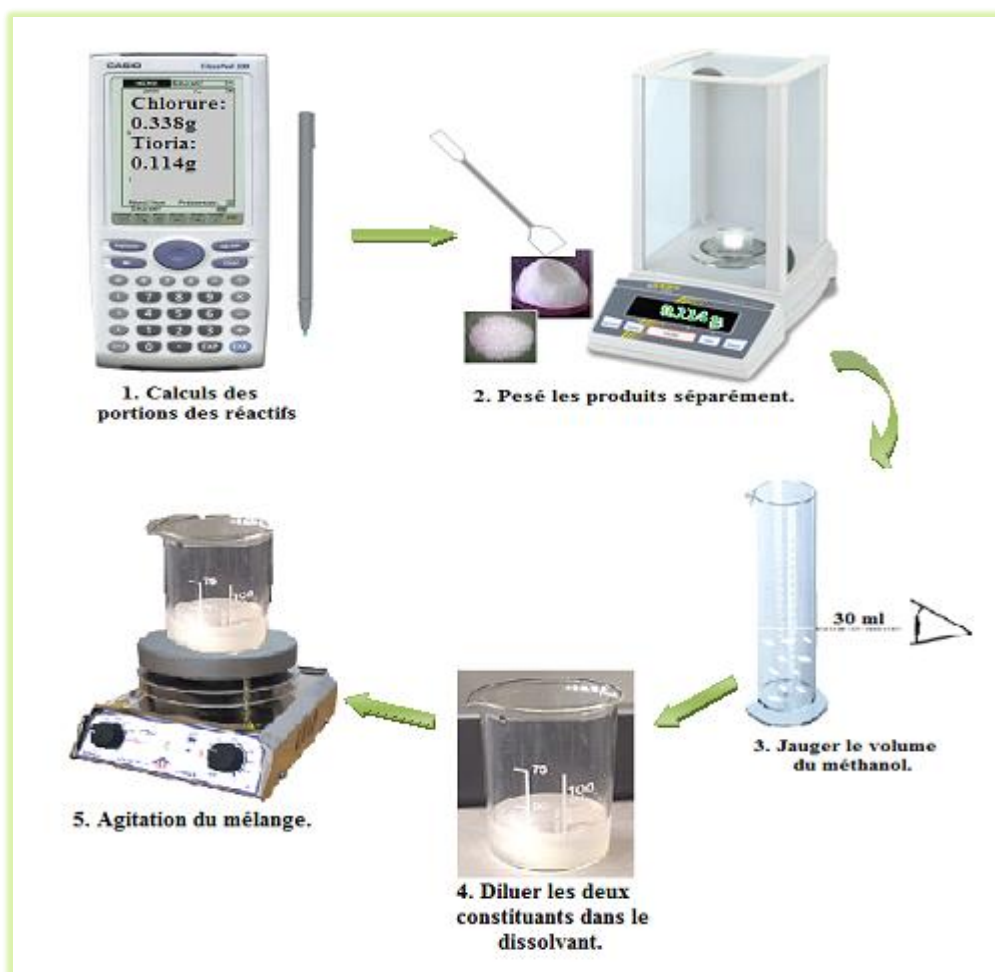


Figure II-7: Etapes suivies pour préparer la solution a déposé.

Les mêmes étapes sont suivies pour préparé les solutions de la deuxième série et dans les mêmes conditions. Finalement la solution est prête pour qu'elle soit déposée.

### **II.9.3.3 Dépôt des couches**

Après la préparation des substrats et des solutions, vient la procédure de dépôt qui est formé de plusieurs étapes:

On premier lieu en place le porte substrat avec les substrats nettoyés, au-dessus de la résistance dont l'alimentation est reliée à un régulateur de température (comme indiqué dans la figure II-5). Pour éviter le choc thermique des substrats le porte substrat est chauffé progressivement de la température ambiante jusqu'à la température de dépôt (350 °C). Ensuite, on fixe le débit de la solution, l'amplitude de l'onde sonore, et le type de pulsation (dans notre travail nous avons utilisé des pulsations continues). Le processus se déroulera après comme nous l'avons détaillé au paravent (voir: principe du procédé spray ultrasonique).

Et finalement, après que le dépôt soit réalisé pendant le temps estimé (10 min dans cette étude), on arrête le chauffage et les substrats vont se refroidir jusqu'à se qu'ils atteignent la température normale.

## **II. 10 Conclusion**

Les études qui ont été faites sur le composé binaire « Sulfure d'étain » ont révélé que ce dernier jouit d'un certain nombre de propriétés physiques (structurales, optiques, électriques..) importantes au niveau des applications photovoltaïques en particulier, quelque soit la technique d'élaboration adoptée dans la synthèse des matériaux. [2]

La technique du spray ultrasonique est peut être une technique simple et peu sophistiqué. Mais nous avons put avoir de très bon résultats, car cette technique nous a permis d'obtenir des films minces de sulfure d'étain de haute qualité. Les résultats obtenus sur les propriétés physiques du matériau sulfure d'étain croissant en couches minces par spray ultrasonique seront présentés dans les chapitres suivants.

## Références du deuxième chapitre

- [1] S. Cheng, G. Conibeer, Elsevier, Thin Solid Films, TSF-28887 (2011) 5.
- [2] A. Akkari, « Synthèse et caractérisation physico-chimiques de couches minces de sulfure d'étain en vue de leur utilisation dans des dispositifs photovoltaïques », Thèse de doctorat, Université Montpellier II, 2011.
- [3] T. Lindgren, M. Larsson, S. Lindquist, Sol. Energy Mater. Sol Cells, 73 (2002) 377-389.
- [4] S. Hariach, « Elaboration et caractérisation des couches minces de sulfure de cadmium (CdS) préparées par bain chimique (CBD) », Mémoire de Magister, Université Mentouri Constantine, 2009.
- [5] T. Chattopadhyay, A. Werner, H. G. von Schnering, Revue Phys. Appl., 19 (1984) 807-813.
- [6] L. Salmi, « Caractérisation des états d'interfaces des joints de grains dans CdTe », Mémoire de Magister, Université Mentouri Constantine, 2006.
- [7] H. Wiedemeier, H. G. Von Schnering, Z. Krist. 148 (1978) 295.
- [8] R. W. G. Wyckoff, Crystal Structure (John Wiley), 1 (1963) 89.
- [9] T. Kikegawa, H. Iwasaki, Acta Crystallogr. B 39 (1983) 158.
- [10] A. Sañchez-Jua rez, A. Tiburcio-Silver, A. Ortiz. Thin Solid Films, 480–481 (2005) 452–456.
- [11] C. Gao, H. Shen, L. Sun, Applied Surface Science, 257 (2011) 6750-6755.
- [12] J. Yang, Q. Tian, Z. Chen, X. Xu, L. Zha, Materials Letters, 67 (2012) 32–34.
- [13] F. Tan, S. Qu, X. Zeng, C. Zhang, M. Shi, Z. Wang, L. Jin, Y. Bi, J. Cao, Z. Wang, Y. Hou, F. Teng, Z. Feng, Solid State Communications 150 (2010) 58–61.
- [14] Z. Zainal, S. Nagalingam, T M. Hua, J. Mat. Sci: Mat. in Electronics, 16 (2005) 281-285.
- [15] B. Ghosh, M. Das, P. Banerjee, S. Das., Semicond. Sci. Technol., 23 (2008) 125013-125018.
- [16] C. Khelia, F. Marz, M. Mnari, T. Ben nasrallah, M. Amlouk, S. Belgacem., Eur. Phys. J. AP., 9 (2000) 187-193.
- [17] B. Thangaraju, Kaliannan P., J. Phys. D. Appl. Phys., 33 (2000) 1054-1059.
- [18] A Tanusevski, D. Poelman, Solar Energy Materials & Solar Cells, 80 (2003) 297-303.
- [19] A Ortiz, J C Alonso, M Garcia and J Toriz, Semicond. Sci. Technol. 11 (1996) 243–247.

- [20] M. M. El-Nahass, H.M. Zeyada, M.S. Aziz, N.A. El-Ghamaz, *Optical Materials* 20 (2002) 159–170.
- [21] M. Devika, N. Koteeswara Reddy, K. Ramesh, V. Ganesan, E.S.R. Gopal, K.T. Ramakrishna Reddy, *Applied Surface Science* 253 (2006) 1673–1676.
- [22] A. Abou Shama, H. M. Zeyada, *Optical Materials* 24 (2003) 555-561.
- [23] D. Avellaneda, G. Delgado, M. T. S. Nair, P. K. Nair, *Thin Solid Films* 515 (2007) 5771-5776.
- [24] A. Akkari, C. Guasch, N. Kamoun-Turki, *Journal of Alloys and Compounds* 490 (2010) 180–183.
- [25] P. Pramanik, P.K. Basu, S. Biswas, *Thin Solid Films* 150 (1987) 269.
- [26] S ekhar C. Ray, Malay K. Karanjai, Dhruba DasGupta. *Thin Solid Films* 350 (1999) 72-78.
- [27] G. B. Dubrovski A. F. Ioffe, *Physics of the solid state*, 40 (september 1998) number 9.
- [28] D. I. Bletskan, V. V. Frolova, K. E. Glukhov, *Journal of optoelectronics and advanced materials* 12 (November 2010) 2236 – 2241.
- [29] D. I. Bletskan, *Journal of Ovonic Research* 1 (October 2005) 61 – 69.
- [30] B.G. Jeyaprakash, R. Ashok kumar, K.Kesavan, A. Amalarani, *Journal of American Science* 6(3):22-26, (2010) ISSN: 1545-1003.
- [31] P.P. Hankare, A.V. Jadhav, P.A. Chate, K.C. Rathod, P.A. Chavan, S.A. Ingole, *Journal of Alloys and Compounds* 463 (2008) 581–584.
- [32] N. Koteeswara Reddy, K.T. Ramakrishna Reddy, *Solid-State Electronics* 49 (2005) 902–906.
- [33] C. Khélia, K. Boubaker, T. Ben Nasrallah, M. Amlouk, S. Belgacem, *Journal of Alloys and Compounds* 477 (2009) 461–467.
- [34] L. Amalraj, C. Sanjeeviraja, M. Jayachandran, *Journal of Crystal Growth* 234 (2002) 683–689.
- [35] C.D. Lokhande, V.V. Bhad, S.S. Dhumure, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 25 (1992) 315.
- [36] A.Y. Jaber, S.N. Alamri, M.S. Aida, *Japanese journal of apply physics*, 2012.
- [37] Joy george, K.S. Joseph, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 16 (1983) 33.
- [38] B. Subramanian, C. Sanjeeviraja, M. Jayachandran, *Materials Chemistry and Physics* 71 (2001) 40–46.
- [39] A. Akkari, C. Guasch, M. Castagne, N. Kamoun-Turki, *J Mater Sci* DOI 10.1007/s10853-011-5626-1, Springer (2011).
- [40] P. LU, H. Jia, Y. Yang, S. Cheng, *Semiconductor Photonics and Technology*, 1007-0206(2010)04-0132-05.

- [41] S.S. Hegde, A.G. Kunjomana, K. Ramesh, K.A. Chandrasekharan, M. Prashantha, International Journal of Soft Computing and Engineering (IJSCE), ISSN: 2231-2307, Volume-1, Issue-NCRAMT2011, July 2011
- [42] A. Derbali, «L'effet de la distance du Bec et la température du substrat sur les propriétés des couche minces d'oxyde de zinc (ZnO)», Mémoire de magister, Université Mohamed khider-Biskra, 2011.
- [43] M. Othmane, «Dépôt et caractérisation des couches minces d'oxyde de Zinc par spray pyrolyse ultrasonique», Mémoire de magister, Université Mohamed khider-Biskra, 2010.
- [44] A. Hafdallah, «Étude du Dopage des Couches Minces de ZnO Élaborées par Spray Ultrasonique», Mémoire de magister, Université Mentouri-Constantine, 2007.

## Chapitre-III :

### *Techniques de caractérisation des films de sulfure d'étain*

«Le génie, c'est 1% d'inspiration et 99% de transpiration»  
Thomas Edison

### **III.1 Introduction**

Comme il est connu, que les techniques de caractérisation des couches minces sont très nombreuses, c'est pour cela que nous allons ce limité seulement à décrire le principe ainsi que le type des appareils utilisés pour la caractérisation des couches minces utilisé dans cette étude, dans la raison de clarifier la manière d'où nous avons pu avoir les résultats qui seront présenter et discuté dans le prochain chapitre.

### **III.2 Caractérisations structurale des couches minces**

#### **III.2.1 Caractérisation cristallographique en utilisons la D.RX**

La diffraction des rayons X est une technique d'analyse idéale pour l'étude d'échantillons solides cristallisés. En métallurgie des poudres ou des monocristaux, on a coutume d'analyser la structure des matériaux par le biais de la diffraction des rayons X.

##### **III.2.1.1 Le spectromètre à Rayons X**

Les rayons X, comme toutes les ondes électromagnétiques, provoquent un déplacement du nuage électronique par rapport au noyau dans les atomes; ces oscillations induites provoquent une réémission d'ondes électromagnétiques de même fréquence; ce phénomène est appelé diffusion Rayleigh. La longueur d'onde des rayons X étant de l'ordre de grandeur des distances inter atomiques (quelques angströms), les interférences des rayons diffusés vont être alternativement constructives ou destructives. Selon la direction de l'espace, on va donc avoir un flux important de photons X, ou au contraire très faible; ces variations selon les directions forment le phénomène de diffraction X. Ce phénomène a été découvert par Max von Laue (Prix Nobel en 1914), et longuement étudié par sir William Henry Bragg et son fils sir William Lawrence Bragg (prix Nobel commun en 1915).



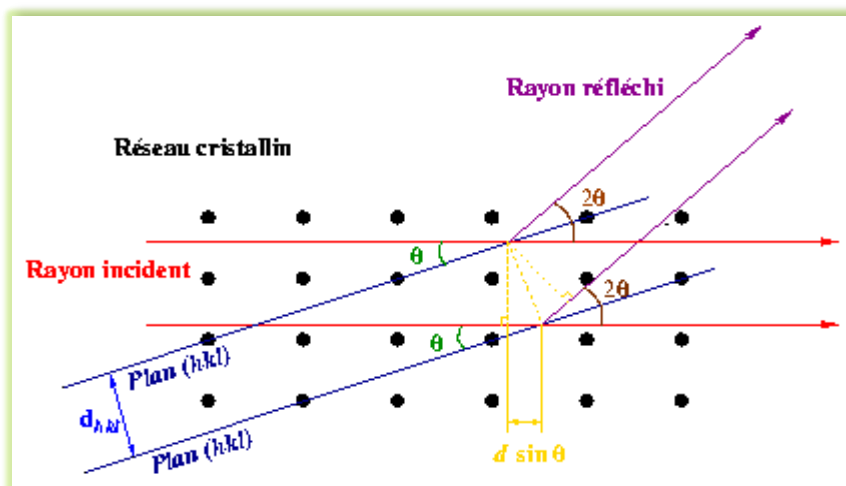


Figure III-1: Principe de la loi de Bragg.

Les directions dans lesquelles les interférences sont constructives, appelées «pics de diffraction», peuvent être déterminées très simplement par la formule suivante, dite loi de Bragg :

$$2d\sin(\theta) = n\lambda \quad \text{III-1}$$

avec :

$d$  : distance inter réticulaire, c'est-à-dire distance entre deux plans cristallographiques ;  
 $\theta$  : demi angle de déviation (moitié de l'angle entre le faisceau incident et la direction du détecteur) ;

$n$  : ordre de réflexion (nombre entier) ;

$\lambda$  : longueur d'onde des rayons X.

Comme les plans cristallographiques peuvent être repérés par les indices de Miller (hkl), on peut indexer les pics de diffraction selon ces indices. L'intérêt de cette méthode est qu'elle permet de distinguer les différentes formes de cristallisation d'un même composé. En effet, cette méthode permet l'identification des phases présentes dans la couche et leurs orientations éventuelles par comparaison des distances inter-réticulaires et des intensités relatives avec celles des fichiers de références établis par le Joint Committee for Powder Diffraction File (JCPDF). Cette technique permet de savoir l'état cristallin des couches minces obtenues et de fournir de précieuses informations sur les différents composés et/ou phases présents. La figure III-2 montre le schéma du montage de l'installation diffractométrique. Le pilotage de l'appareil est commandé par ordinateur.

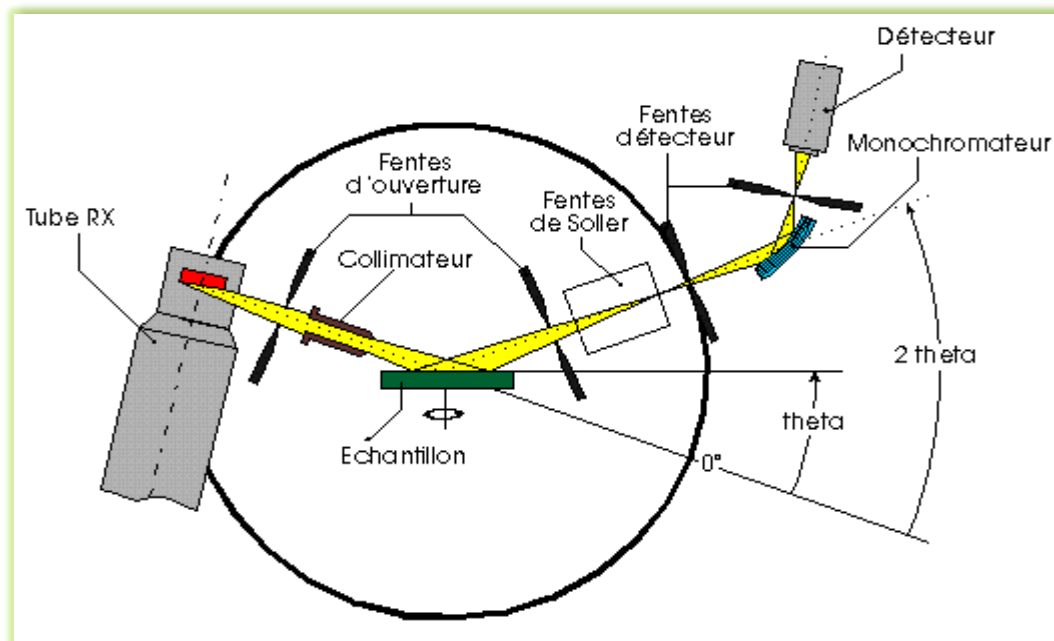


Figure III-2 : Schéma de principe du diffractomètre.

L'identification de ces composés et/ou phase est établie en comparant les valeurs des distances inter-réticulaires et des intensités correspondantes  $d_{hkl}$  et  $I_{hkl}$  fournies par la diffraction des rayons X à celles des références fournies par les fiches JCPDF. Cette technique permet aussi d'évaluer les paramètres de maille du réseau cristallin qui s'expriment dans le cas d'un réseau cubique, à partir des distances inter-réticulaire  $d_{hkl}$  par [1]:

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}} \quad \text{III-2}$$

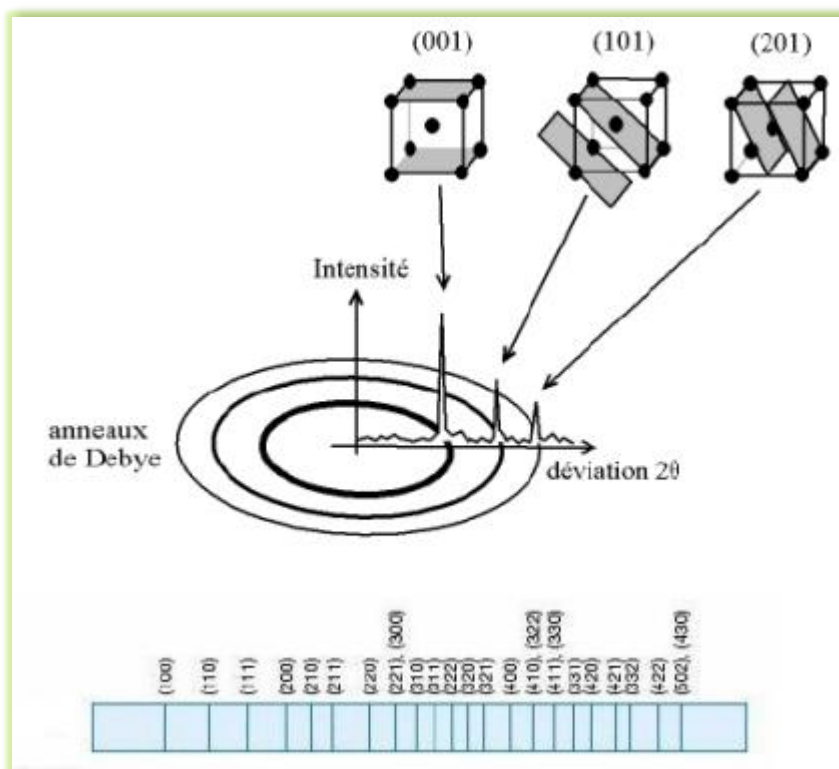
Ou :

$d$  : distance inter réticulaire;

$a$  : paramètre cristallin;

$(hkl)$  : indices de Miller.

Donc les positions angulaires des raies de diffraction sont caractéristiques des paramètres du réseau cristallin, et ils permettent de calculer les distances inter réticulaires des plans atomiques diffractant et ainsi d'accéder aux paramètres de mailles. Autrement dit; lorsqu'on travaille avec une longueur d'onde du faisceau incidente bien définie, les familles de plans du cristal  $(hkl)$  diffractent en des angles  $2\theta_{hkl}$ .

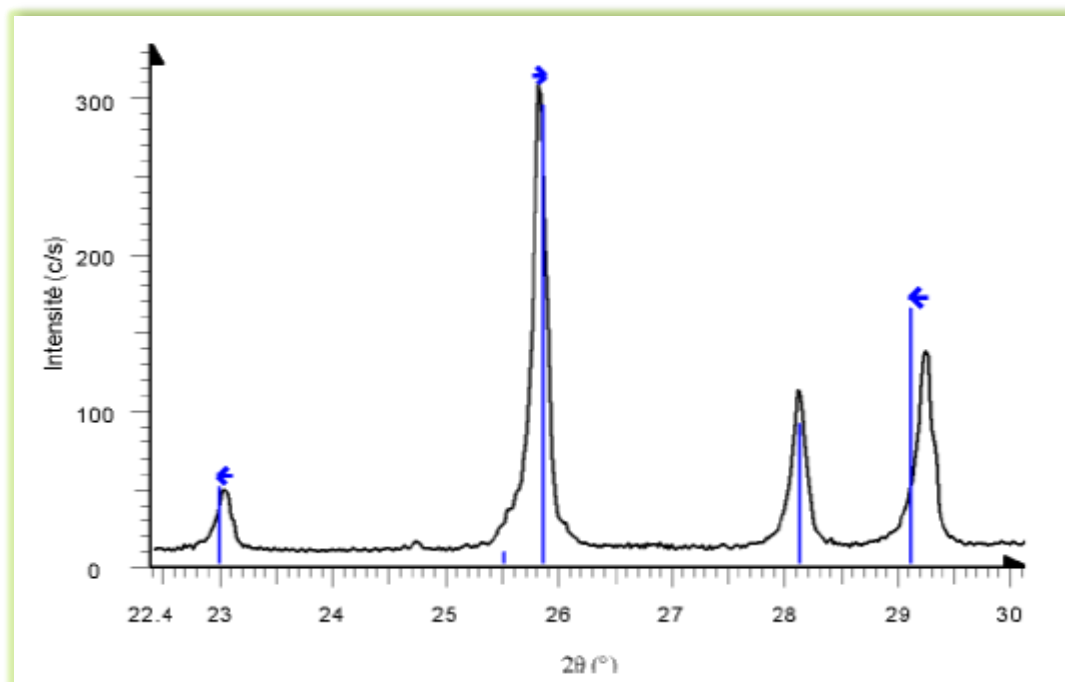


**Figure III-3:** Diffraction des familles de plans ( $hkl$ ) en position de diffraction à des angles  $2\theta_{hkl}$ .

Mais il arrive généralement dans l'étude expérimentale des phénomènes inattendus dans la conduction du spectre de diffraction des rayons X, et parmi ces phénomènes en trouve :

**a. Décalage des pics**

Il arrive souvent dans l'étude expérimentale et lors de la caractérisation des échantillons par DR.X des décalages en angle des pics de leurs positions réelles de certaines familles de raies  $hkl$ , comme il est illustré dans la figure III-4. Ce phénomène est dû généralement aux contraintes qui sont appliqués au cours de précipitation de ces échantillons.



**Figure III-4 :** Illustration du phénomène de décalage (le diagramme expérimental est décalé par rapport aux positions théoriques des angles de diffraction représentées par les traits verticaux) [2].

#### b. Orientation préférentielle

Le phénomène d'orientation préférentielle est l'un des phénomènes qu'on peut avoir aussi durant l'étude expérimentale; il agit sur les intensités relatives des pics de diffraction. Cela vient du fait que les cristallites n'ont pas une répartition aléatoire de leur orientation dans l'espace. Certaines familles de plans (hkl) sont donc surreprésentées par rapport à d'autres, ce qui favorise certaines directions de diffraction. Les intensités sont donc modifiées par rapport au diagramme qu'on obtiendrait avec une orientation totalement aléatoire des cristallites, comme il est indiqué sur la Figure III-5. Ce phénomène est particulièrement important dans le cas des morphologies plates ou en aiguilles: les grains de la poudre auront alors une très forte tendance à s'orienter de façon cohérente entre eux lors de la préparation de l'échantillon.

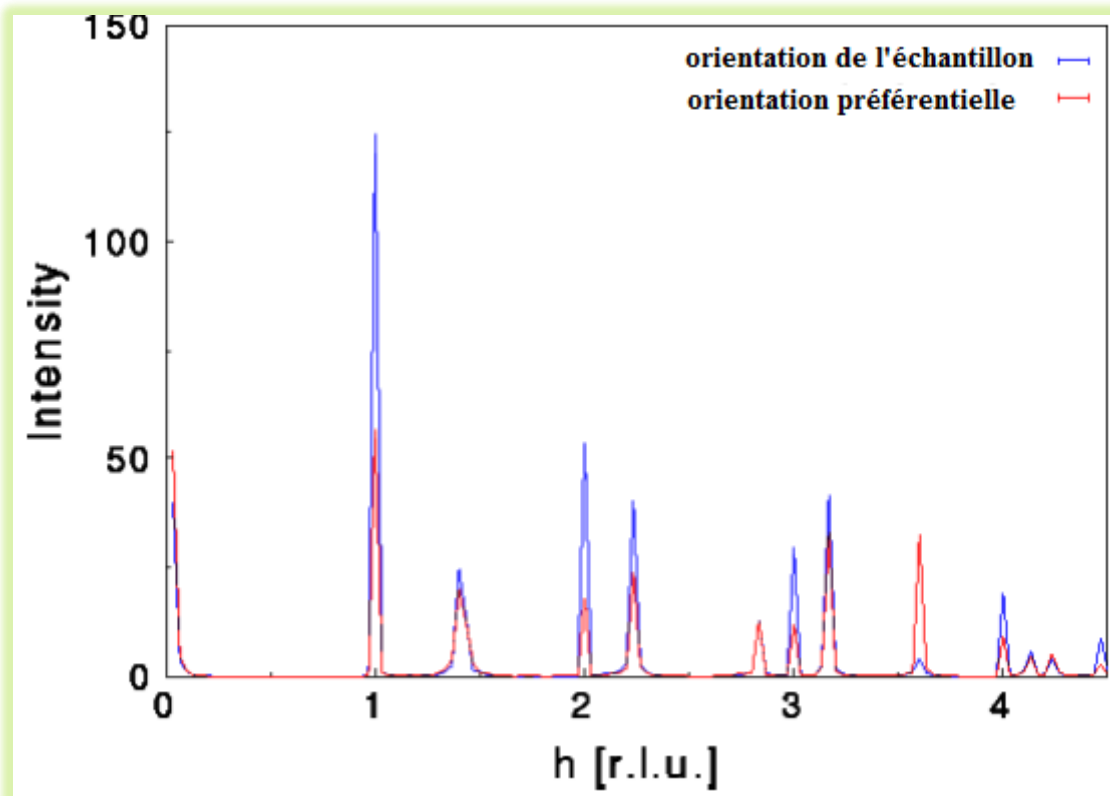


Figure III-5: Illustration du phénomène d'orientation préférentielle [2].

Il est à noter que l'angle de l'orientation préférentielle n'est pas ajustable, il faut donc essayer différentes orientations préférentielles pour voir laquelle donne les facteurs d'accord les plus faibles. De plus cet angle n'est pas caractéristique d'un matériau et change d'une préparation d'échantillon à l'autre.

### III.2.1.2 Paramètres de maille et groupe d'espace

#### A. Paramètres de maille

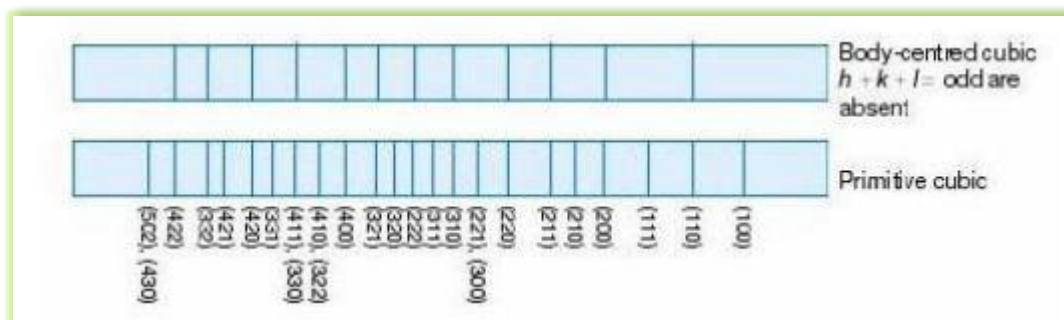
La position des raies de diffraction est avant tout dépendante des paramètres de maille des phases cristallines présentes. La relation de Bragg (équation III-1) permet de relier l'angle de diffraction  $2\theta$  d'une famille de plan (hkl) à la distance entre deux plans successifs de cette même famille  $d_{hkl}$  (comme nous l'avons illustré dans le passage I-1-1 et sur la Figure III-1). Par traitement mathématique de cette relation, on pourra, à partir des positions des pics retrouver les paramètres de mailles  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  et inversement générer les raies connaissant ces paramètres.

Une bonne précision sur la mesure de la position des raies de diffraction permettra d'obtenir une grande précision sur les paramètres de maille. Lorsque le diffractomètre est bien

réglé (alignement des différents éléments de l'appareillage), l'affinement des paramètres de maille en fonction des positions des raies peut conduire à une précision sur les paramètres de maille *inférieure au millième d'Angström*, ce qui fait de la diffraction sur poudre l'outil le plus efficace pour la recherche précise des paramètres de maille [2].

### B. Groupe d'espace

En fonction de l'arrangement particulier des atomes au sein de la maille cristalline (relations permettant à partir d'un atome, de retrouver un ou plusieurs autre(s) atome(s)), on attribue alors à cette structure son groupe d'espace [3]. Ces positions entraînent des extinctions systématiques pour certaines familles de plans (hkl) (ces conditions portant sur les valeurs des termes h, k, l). Donc pour certains groupes d'espace, il existe des familles de raies d'intensité nulle. Ainsi, par exemple, la condition de réflexion  $h+k+l=2p+1$  d'intensité nulle, implique que l'on a une maille centrée (Figure III-6).



**Figure III-6:** Extinctions systématiques dans le diagramme d'un cristal cubique centré par rapport au cubique simple.

Un examen attentif des extinctions systématiques permet de limiter le nombre de groupe d'espace possible lors de la recherche de la structure [2].

#### III.2.1.3 Taille des cristallites

Et un autre paramètre qui peut être déterminé à l'aide des spectres de diffractions; et cela en mesurant la largeur à mi-hauteur (FWHM: full width at half maximum) des pics les plus intenses, alors on peut estimer la taille moyenne «D» des cristallites par la formule de Scherrer [4] qui s'écrit:

$$D = \frac{(0.9.\lambda)}{\beta.\cos\theta_{hkl}} \quad \text{III-3}$$

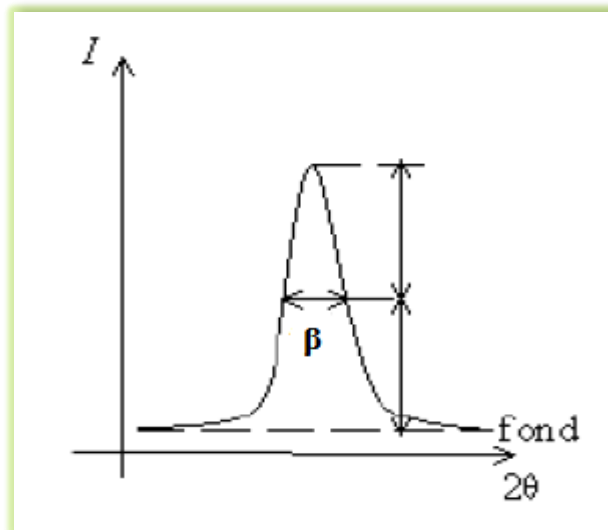
Où :

$D$  : Taille des grains en  $\text{Å}$  ou en  $\text{nm}$ ;

$\lambda$  : Longueur d'onde du faisceau de rayon X;

$\theta$  : Angle de diffraction;

$\beta$  : Largeur à mi-hauteur des pics les plus intenses en **radiant**.



**Figure III-7:** La définition de  $\beta$  à partir de la courbe de diffraction des rayons X.

L'utilisation de la formule de Scherrer suppose que le profil des pics de diffraction ne résulte que des effets de la taille apparente de ses cristaux et de la géométrie du diffractomètre [5].

#### III.2.1.4 Détermination des contraintes

Les contraintes, ce sont des forces internes dans la matière. Si chaque cristallite est soumis à une contrainte différente, on a alors une juxtaposition des pics voisins qui se superposent. et si ces derniers induisent des déformations de la maille cristalline (déformation élastique), elles vont faire varier les distances interréticulaires  $d$ , et donc décaler la position des pics. Si on mesure le décalage des pics, on peut donc en déduire l'état de contrainte de l'échantillon. Ces contraintes internes peuvent être sources d'imperfections [6].

La relation qui relie les contraintes ( $\sigma_{ij} [\text{Pa}]$ ), les tenseurs de déformation ( $\varepsilon_{kl}$ ), et les constantes d'élasticité ( $C_{ijkl}$ ) est donnée par la loi de **Hooke**:

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl} \cdot \varepsilon_{kl} \quad \text{III-4}$$

Les constantes d'élasticité ne sont pas toujours disponibles dans la littérature (comme dans le cas de notre matériau), et tant que la déformation varie d'une manière proportionnelle avec la contrainte, on peut utiliser cette relation entre ses deux variables pour avoir une idée sur la variation des contraintes des couches étudié et cela a l'aide de la formule de la déformation ( $\varepsilon$ ) suivante [7] :

$$\varepsilon = \frac{\beta \cdot \cos\theta}{4} \quad \text{III-5-a}$$

Où :

$\beta$  : largeur à mi-hauteur des pics les plus intenses ;

$\theta$  : l'angle de diffraction.

On peut aussi évaluer le nombre de cristallites par unité de surface ( $n_c$ ) en utilisant la formule suivante [8].

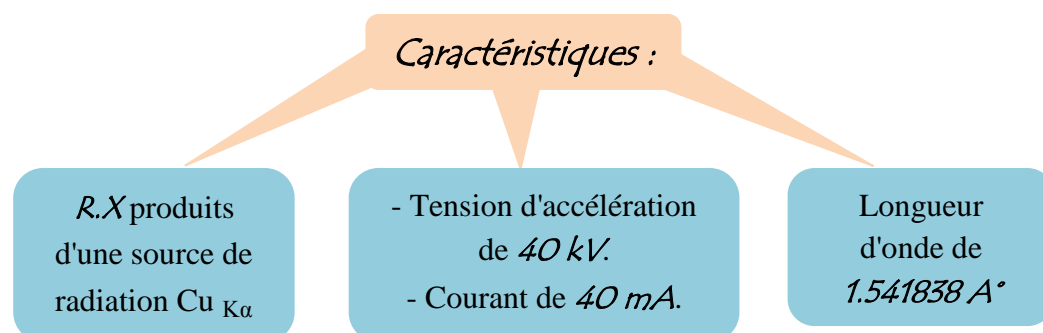
$$n_c = \frac{e}{D^3} \quad \text{III-5-b}$$

Où :

e : l'épaisseur de la couche.

### III.2.2 L'appareillage utilisé dans cette étude

Pour la caractérisation structurale de nos différentes couches minces, on a utilisé le diffractomètre du type BRUKER-AXS type D8 de l'université Mohammed Khider Biskra, caractérisé par les paramètres suivant:





Ce dernier est représenté sur la figure III-8 :



**Figure III-8:** *Diffractomètre du type BRUKER-AXS type D8.*

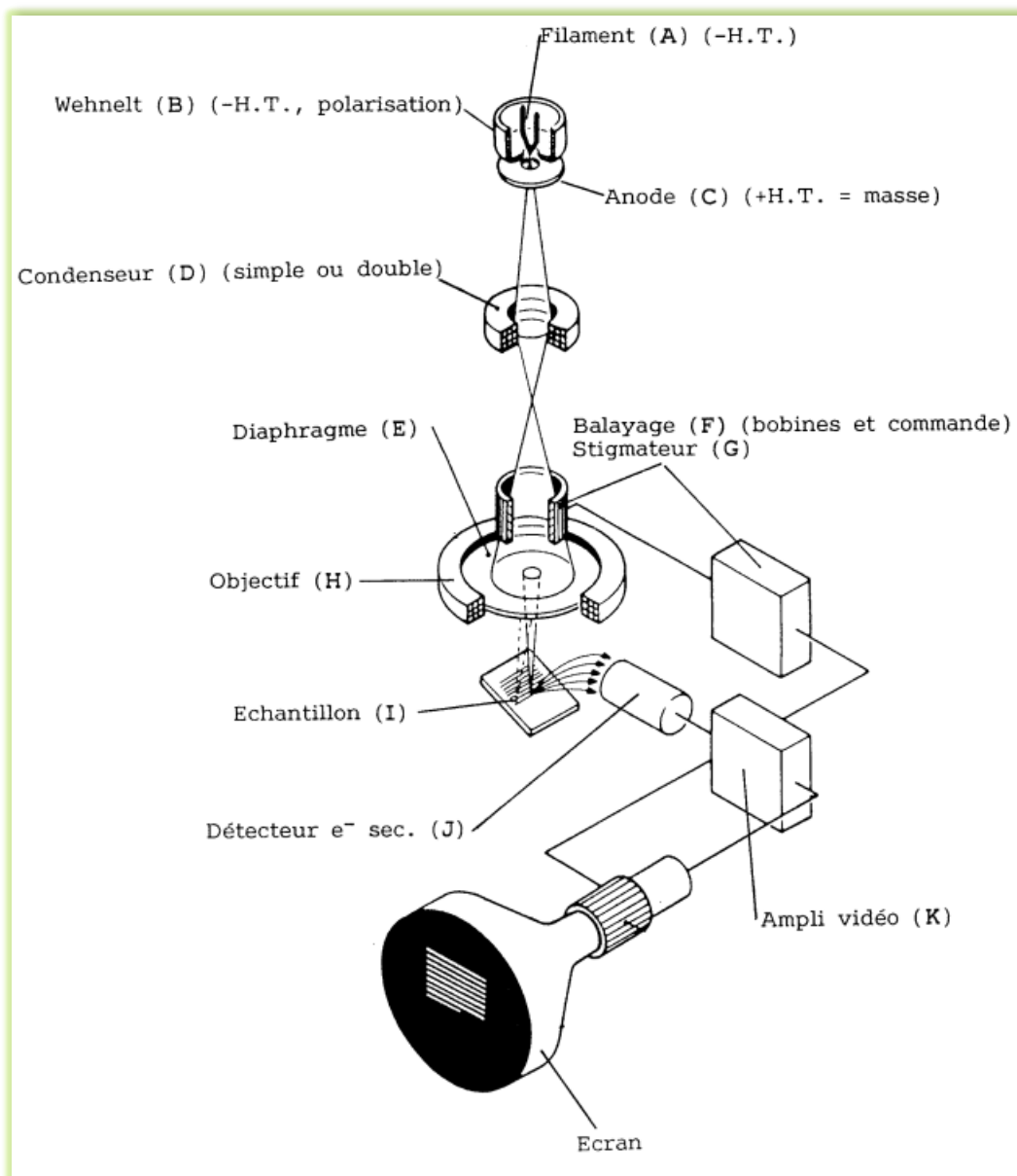
### **III.3 Caractérisations morphologique des couches minces**

Cette caractérisation permet de visualiser la surface des couches. Et pour caractériser les couches minces a une échelle macroscopique il est généralement utiliser un microscope électronique à balayage (SEM en anglais).

#### **III.3.1 Caractérisation morphologique par le M.E.B.**

La technique de caractérisation morphologique à l'aide de la microscopie électronique à balayage est utilisée dans beaucoup de laboratoires dans des variétés de recherches car elle nous fournit des idées importantes et claires sur la morphologie des couches étudier plus d'autres informations que nous pouvons les tirées à l'aide de cette méthode.

Le schéma suivant illustre le principe de fonctionnement du microscope électronique à balayage.



**Figure III-9:** Schéma de principe du microscope électronique à balayage.

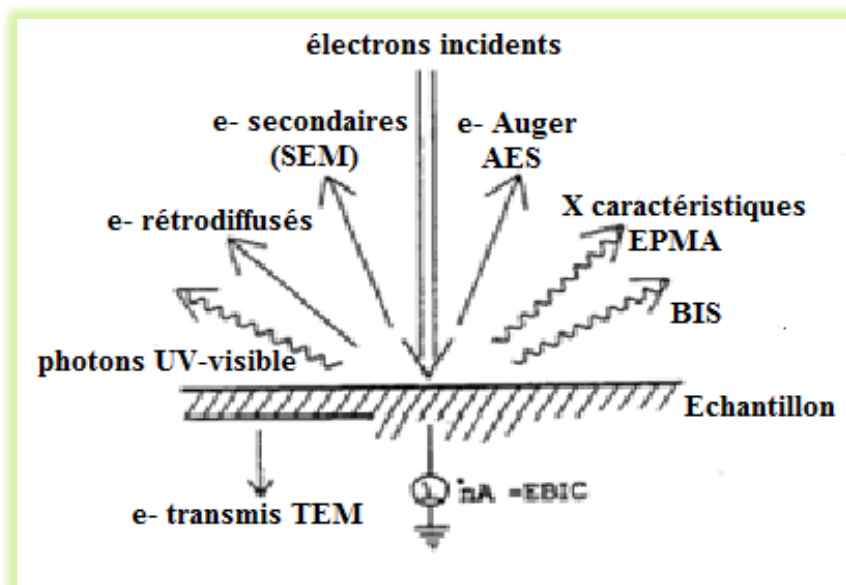
Le microscope électronique à balayage permet d'obtenir des images de surfaces de pratiquement tous les matériaux solides, à des échelles allant de celle de la loupe (x10) à celle du microscope électronique en transmission (x500.000 ou plus). Ces images frappent en premier par le rendu très parlant du relief et la grande profondeur de champ.

Le MEB conventionnel fonctionne dans un vide ordinaire ( $10^{-5}$  à  $10^{-6}$  mbar); les échantillons peuvent être massifs, de dimension allant de quelques  $1\mu\text{m}$  (particules) à une dizaine de cm de diamètre, voire plus (prélèvements industriels). Ils doivent supporter le vide sans le polluer et être conducteurs. La préparation est en général simple.

Le MEB à pression contrôlée (dit environnemental ou low vacuum) permet l'observation dans un vide allant jusqu'à 30 mbar, rendant ainsi possible l'examen d'échantillons humides ou gras (ech. biologiques), d'isolants sans métallisation préalable (céramiques, métaux corrodés), voire en présence de liquide.

Equipé de détecteurs appropriés, le MEB permet de faire entre autres de la microanalyse X, analyse élémentaire locale.

Le microscope à balayage fourni une image reconstituée : une sonde « ponctuelle » excite l'échantillon et l'explore en le balayant ligne après ligne, et une panoplie de détecteurs permet de faire une cartographie des différents signaux émis lors de la désexcitation. Le contraste traduit l'intensité d'un signal. Seule la sonde, en l'occurrence la source d'électrons associée aux lentilles électromagnétiques, à une parenté avec le MET (microscope électronique à transmission). Le principe de formation de l'image est en revanche apparenté à l'AFM et au STM. C'est une image reconstituée. L'image de base du MEB est formée à partir d'un mélange en proportions variables des signaux d'électrons secondaires et rétrodiffusés. On pourra selon le cas discriminer ces deux signaux. Avec des équipements complémentaires, on pourra former des images à partir de la rétrodiffusion cohérente (canalisation, EBSP, - métallurgie, semi-cond.), de la luminescence (CLS - minéralogie, céramiques), de la conductivité électrique (EBIC - semi-conducteurs), des rayons X (tous domaines, analytique élémentaire) ou des électrons Auger (analyse de surface).



**Figure III-10:** Signaux émis sous l'impact du faisceau d'électron, utilisables et utilisés en MEB.

Parmi les renseignements que nous pouvons tirer du MEB on à :

**a. L'analyse par spectroscopie à dispersion**

L'EDS (*Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy*), et un appareille relié au MEB et qui nous fournit des informations sur la composition élémentaire de l'échantillon; et son principe de fonctionnement et presque similaire à celui du MEB (bombardement électronique de l'échantillon, arrachement des électrons de la couche, émission des RX et collecte des informations).



**Figure III-11 : Exemple d'un MEB équipé d'un EDS.**

**b. Mesure de l'épaisseur**

C'est un autre renseignement qui peut être tiré de cette appareille; et à l'aide des logiciels tel que le visiomètre.

**III.3.2 Le M.E.B. utilisé dans cette étude**

Pour l'étude morphologique des échantillons nous avons utilisé un microscope électronique à balayage de type "JEOL modèle JSM 6400, équipé d'un système d'analyse EDS" du centre de microscopie électronique à balayage et micro-analyse de l'université Rennes I.



**Figure III-12:** Microscope électronique à balayage JEOL, modèle JSM 6400 équipé d'un système d'analyse EDS.

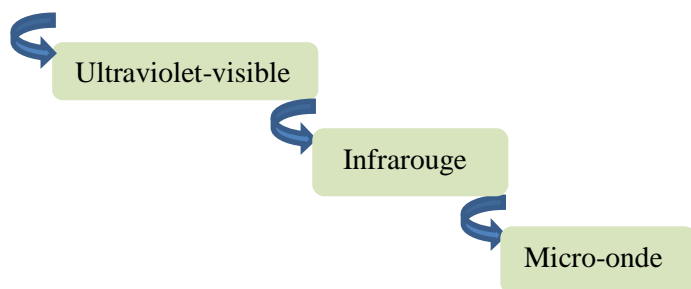
### III.4 Caractérisations optique

Récemment, la technologie photovoltaïque basée sur les matériaux semi-conducteurs binaires à connu un succès afin de rendre compétitive l'énergie solaire. Dans ce sens, les propriétés optiques d'un matériau en couches minces jouissent d'une très grande importance.

#### III.4.1 La spectroscopie UV-visible

Cette méthode est une technique de caractérisation optique. Elle nous fournit plusieurs paramètres importants des films étudiés, aussi elle permet de mesurer l'épaisseur de couches minces qui ont une réflexion détectable. En effet, les couches ayant des surfaces très diffuses ne peuvent être caractérisées par cette méthode. L'un des avantages majeurs de cette technique est que la réflectométrie est une méthode non destructive et ne nécessite aucune préparation préalable des échantillons.

Mais généralement dans le domaine de la spectroscopie il existe des intervalles de longueurs d'ondes dans lesquels les mesures sont effectuées; telles que :



Le principe de fonctionnement du spectrophotomètre UV-VIS-NIR est représenté sur la figure suivante :

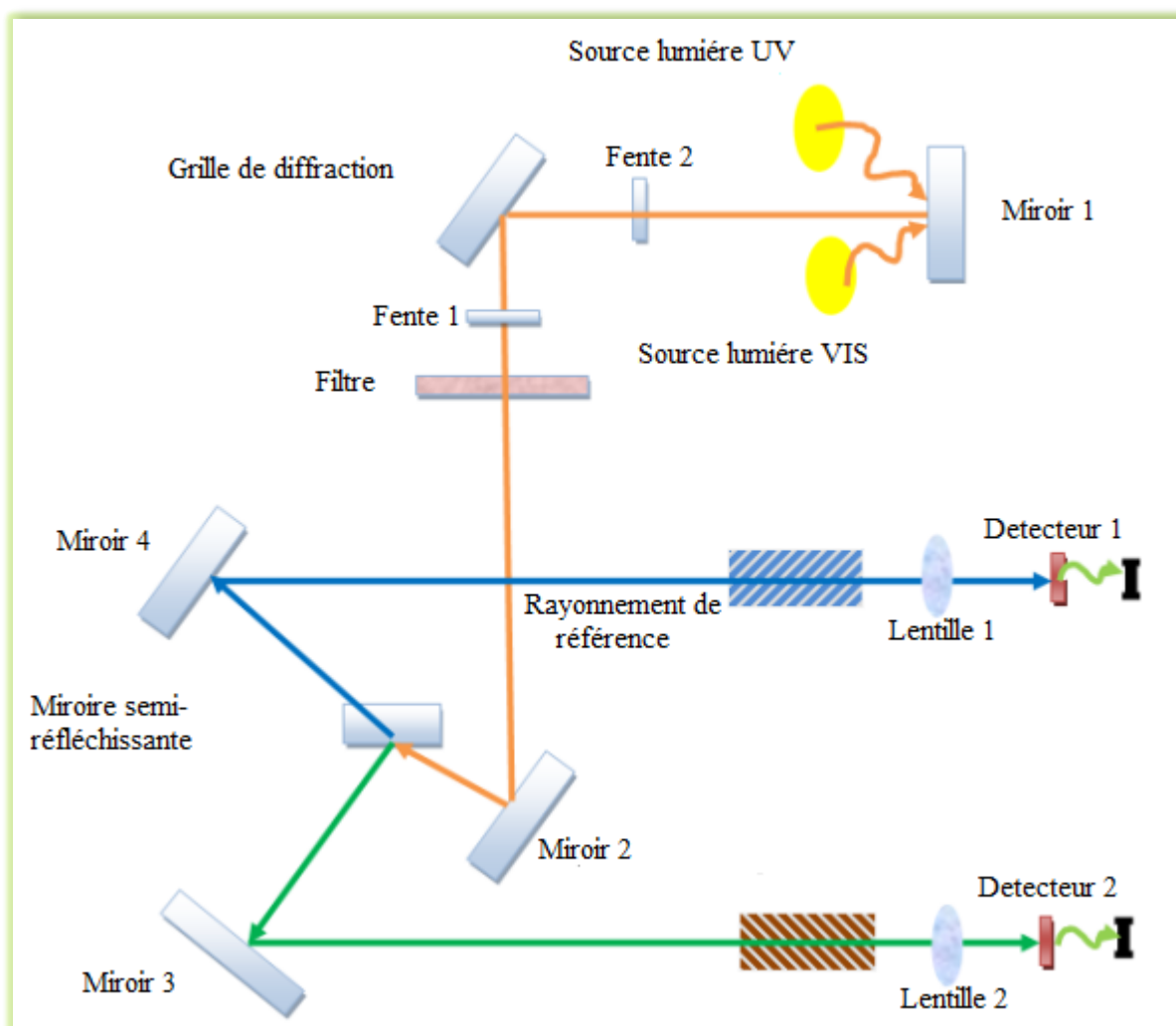
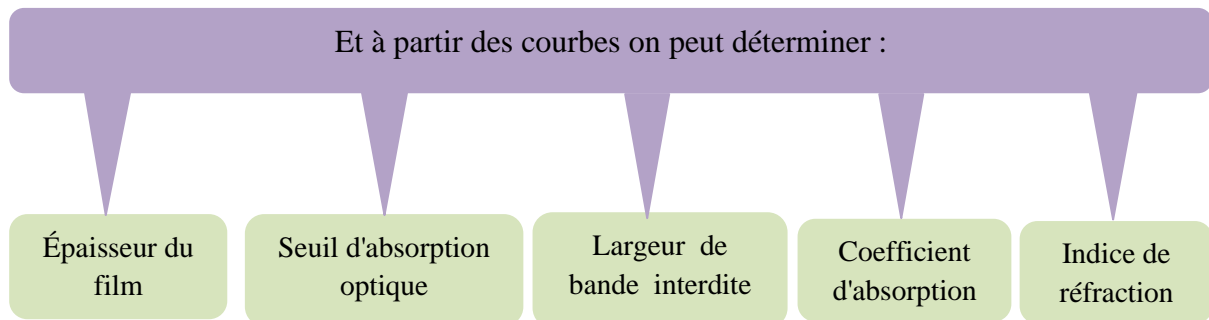


Figure III-13: Schéma de principe d'un spectrophotomètre UV-VIS-NIR.

### III.4.2 Le spectromètre utilisé dans cette étude

Pour notre étude, nous avons utilisé un spectrophotomètre UV-VIS-NIR d'université de Rennes1 à France de type (PerkinElmer LAMBDA1050 UVVISNIR Spectrometer) à double faisceau l'un pour la référence (le verre) l'autre à l'échantillon (le verre + la couche) ; la gamme spectrale s'étend de la longueur d'onde  $\lambda=300$  à 1500 nm avec une résolution de 5nm. Les spectres obtenus donnent la variation relative de la transmittance (%) en fonction de la longueur d'onde (nm).



Et cela en utilisant les méthodes suivantes :

#### III.4.2.1 Méthode des enveloppes

La méthode des enveloppes est souvent utilisée pour la détermination de l'épaisseur et des constantes optiques dans la zone de transparence d'un tel matériau semi-conducteur. son exploitation pratique dans la détermination des propriétés optiques des couches minces à destination de la technologie photovoltaïque n'est pas fréquente, vue qu'elle est basée sur l'exploitation des franges d'interférences qui apparaissent dans la zone de transparence du spectre de transmission du matériau, ce qui n'est pas le cas pour tous les semiconducteurs [8].

Dans le but de déterminer les constantes optiques et l'épaisseur d'une couche mince semiconductrice, J C Manificier et collaborateur [9] ont examiné le cas d'un faisceau en incidence normale arrivant à l'interface air film d'une couche mince, caractérisée par un indice de réfraction complexe, déposée sur un substrat transparent et infiniment épais

Les constantes physiques utilisées dans les calculs sont définies dans la figure III-12.

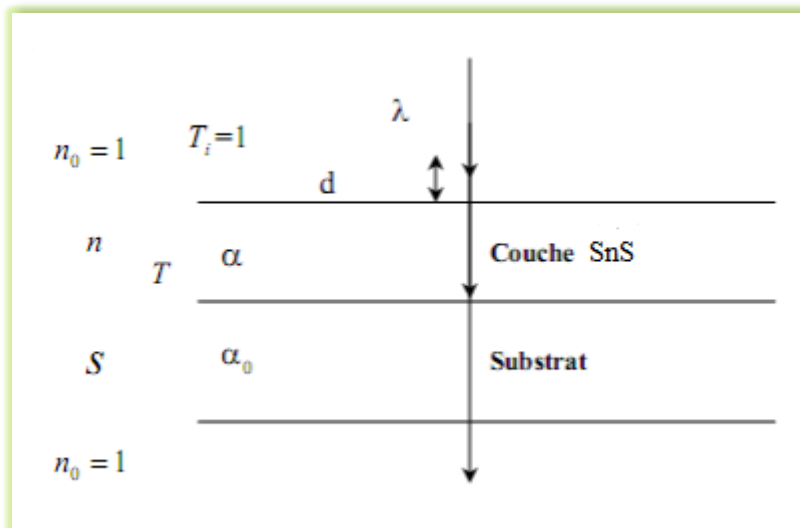


Figure III-14 : Système d'une couche mince absorbante sur le substrat transparent épais.

Ou :

$T$  : coefficient de transmission;

$\alpha$  : coefficient d'absorption du film;

$\lambda$  : longueur de la lumière incidente;

$n$  et  $s$  : indices de réfraction du film et de substrat respectivement;

$d$  : l'épaisseur du film.

Comme il à déjà été évoqué au début de cette partie, et en utilisant les paramètres physiques définis dans la figure III-14 et le spectre de transmission obtenu, nous pouvons déterminer les paramètres suivants :

#### A. Epaisseur de la couche

Dans le cas où la couche est épaisse par rapport au substrat, des réflexions multiples de la lumière se font entre la surface inférieure en contact avec le substrat et la surface libre de la couche, il en résulte dans le spectre de transmission des franges d'interférences comme on l'a déjà signalé avec des minima et des maxima en fonction de la longueur d'onde.

Soit  $\lambda_1$  et  $\lambda_2$  les longueurs d'ondes de deux maxima  $T_{M1}$  et  $T_{M2}$ , Les transmissions respectives,  $T_m$  la transmission du minima qui se trouve entre les deux (Figure III-15). L'épaisseur de la couche est déterminée à partir de la relation suivante [10] :



$$d = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{2(\lambda_1 n_2 - \lambda_2 n_1)} \quad \text{III-6}$$

**Remarque :** à cause de l'absence des franges d'interférences dans les spectres de transmission de cette étude (comme nous allons le voir dans le prochain chapitre) nous avons utilisé le logiciel origine 8.5 mené d'un programme de calcul tiré de l'étude de D. Poelman et P. Frederic Smet [11], pour déterminé l'épaisseur à partir de ces spectres.

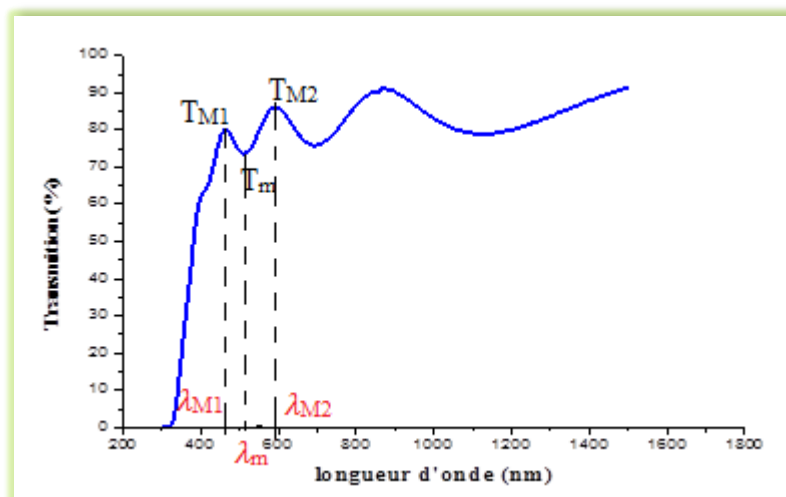
### B. Indices de réfractions

Les indices de réfractions  $n_1$  et  $n_2$  de la couche correspondant aux longueurs d'onde  $\lambda_1$  et  $\lambda_2$  sont déterminés à partir de la relation [12]:

$$n_{12} = [N_{12} + (N_{12}^2 - S^2)^{\frac{1}{2}}]^{\frac{1}{2}} \quad \text{III-7}$$

$N_{12}$  est calculé par la relation [12]:

$$N_{12} = \frac{2S(T_M - T_m)}{T_M T_m} + \frac{(S^2 + 1)}{2} \quad \text{III-8}$$



**Figure III-15:** Méthode des franges d'interférences pour la détermination de l'épaisseur.

Dans le domaine spectral où la lumière est absorbée, et en connaissant l'épaisseur de la couche, on peut déterminer le coefficient d'absorption pour chaque valeur de la transmittance  $T$  en (%) qui correspond à une énergie par la loi de Beer-Lambert.

$$T = \frac{I}{I_0} \times 100 \quad \text{III-9}$$

Où :

$$\frac{I}{I_0} = e^{-\alpha d} \quad \text{III-10}$$

$I_0$  est l'intensité de la lumière incidente,  $I$  l'intensité lumineuse transmise,  $\alpha$  le coefficient d'absorption et  $d$  l'épaisseur de la couche. Cette relation peut s'écrire

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left( \frac{I_0}{I} \right) \quad \text{III-11}$$

Et si on exprime  $T$  ( $\lambda$ ) en %, cette expression devient:

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left( \frac{100}{T} \right) \quad \text{III-12}$$

Cette relation approximative est établie, en négligeant les réflexions à toutes les interfaces; air/couche, air/substrat.

### C. Gap optique

Dans le domaine de fort absorption ( $\alpha > 10^4 \text{ cm}^{-1}$ ) pour un gap direct tel que celui de sulfure d'étain,  $\alpha$  s'exprime en fonction du gap ( $E_g$ ) selon l'équation suivante :

$$(\alpha h\nu) = A(h\nu - E_g)^{1/2} \quad \text{III-13}$$

Où :

$A$ : constante ;

$E_g$ : gap optique en eV ;

$h\nu$ : L'énergie d'un photon. Ensuite on trace  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de l'énergie du photon  $E$  (or:  $E = h\nu$  (eV) =  $\frac{hc}{\lambda} = \frac{12400}{\lambda(\text{Å})}$ ) et on prolongeons la partie linéaire de  $\alpha^2$  jusqu'à l'axe des abscisses, on obtient la valeur de  $E_g$  comme il est illustré dans la figure III-16.

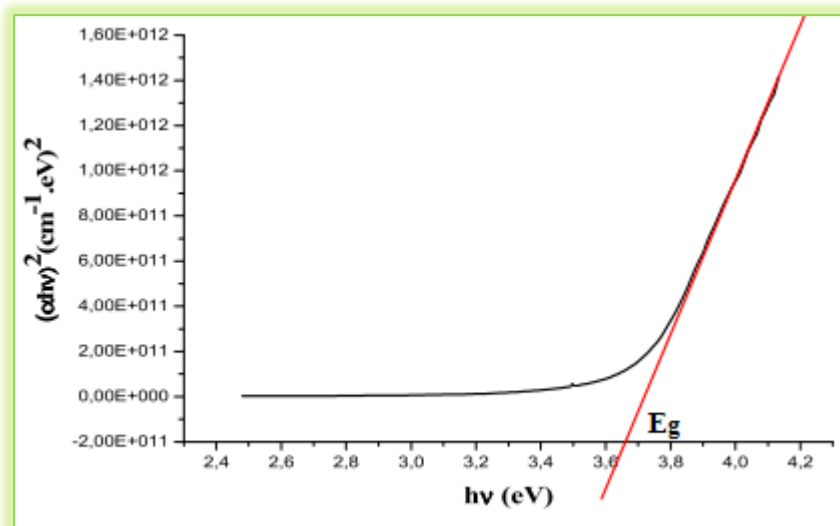


Figure III-16 : Détermination du gap d'énergie.

#### D. Le désordre

Le paramètre qui caractérise le désordre du matériau est l'énergie de queue d'Urbach ( $E_{00}$ ). D'après la loi d'Urbach, l'expression du coefficient d'absorption est de la forme :

$$\alpha = \alpha_0 \cdot \exp\left(\frac{hv}{E_{00}}\right) \quad \text{III-14}$$

En traçant  $\ln\alpha$  en fonction de  $(hv)$ , on peut déterminer la valeur de  $(E_{00})$  comme il est indiqué sur la figure suivante :

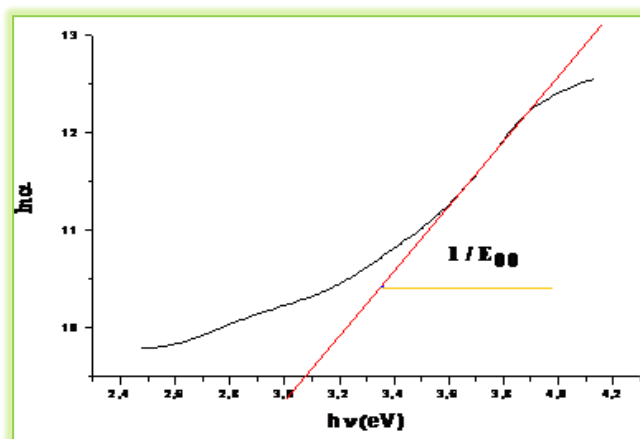


Figure III-17: Variation de  $\ln\alpha$  en fonction de  $hv$ .

### III.5 Caractérisations électrique

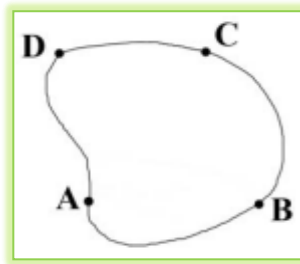
Dans le but de connaître les propriétés électriques des couches minces, des techniques de caractérisations sont utilisées pour analyser ces films. Nous allons essayer dans cette partie de donner les principes de fonctionnement de la technique que nous avons utilisé pour ce type de caractérisation de nos couches.

#### III.5.1 La technique de quatre pointes

Cette méthode nous permis de déduire à partir des mesures électriques tel que : la conductivité électrique et la résistivité des spécimens étudiés.

Pour connaître la résistivité des couches minces que nous avons déposé par spray ultrasonique, nous avons utilisé un bâti de mesure quatre pointes nommé aussi méthode de Van Der Pauw. Van Der Pauw a proposé une méthode expérimental pour déterminer la résistivité dans un échantillon de forme quelconque (Figure III-18) :

:



**Figure III-18 :** Echantillon de forme comportant quatre contacts.

Prenons cet échantillon de forme quelconque, d'épaisseur  $d$  et de résistivité  $\rho$  (en  $\Omega/\text{cm}$ ). Sur les bords de cet échantillon quatre contacts A, B, C et D de très petite taille (cf. Figure III-16) sont réalisés. On définit la résistance  $R_{AB\ CD}$  comme étant la différence de potentiel  $V_D - V_C$  mesurée entre les contacts D et C par unité de courant à travers les contacts A et B et de façon similaire la résistance  $R_{BC\ DA}$ . A partir de ces définitions, Van Der Pauw a démontré dans ses travaux [13, 14] la relation suivante :

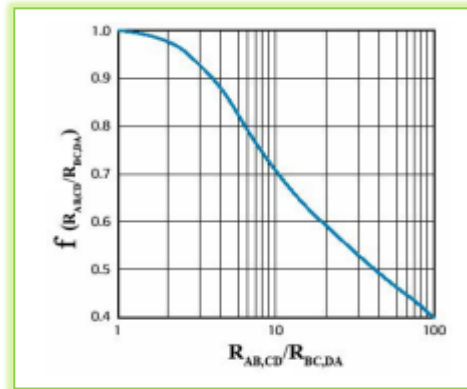
$$e^{(-\pi \frac{d}{\rho} R_{AB\ CD})} + e^{(-\pi \frac{d}{\rho} R_{BC\ DA})} = 1 \quad \text{III-15}$$

La solution de cette équation est donnée par la relation :

$$\rho = \frac{\pi d}{\ln 2} \frac{(R_{AB\ CD} + R_{BC\ DA})}{2} f \left( \frac{R_{AB\ CD}}{R_{BC\ DA}} \right) \quad \text{III-16}$$

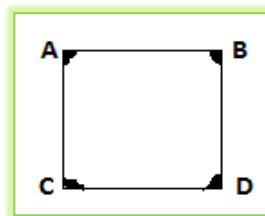
$f \frac{(R_{AB\ CD})}{(R_{BC\ DA})}$  étant un facteur de forme directement lié à la répartition des contacts obtenu à partir

de la relation :  $\cosh \left( \frac{R_{AB\ CD} - R_{AC\ BD}}{R_{AB\ CD} + R_{AC\ BD}} \frac{\ln 2}{f} \right) = \frac{1}{2} e^{\frac{\ln 2}{f}}$ , dont le tracé est représenté sur la figure suivante :



**Figure III-19:** Evolution du facteur de forme lié à la répartition des contacts.

Ces relations sont donc valables dans le cas d'un échantillon de forme quelconque dont les contacts de petite taille sont disposés sur les bords. Toutefois, ces expressions se simplifient significativement si la géométrie de l'échantillon et si la position des contacts sont symétriques comme par exemple sur la figure III-20.



**Figure III-20:** Echantillon en forme de carré plat dont les quatre contacts sont disposés dans les coins.

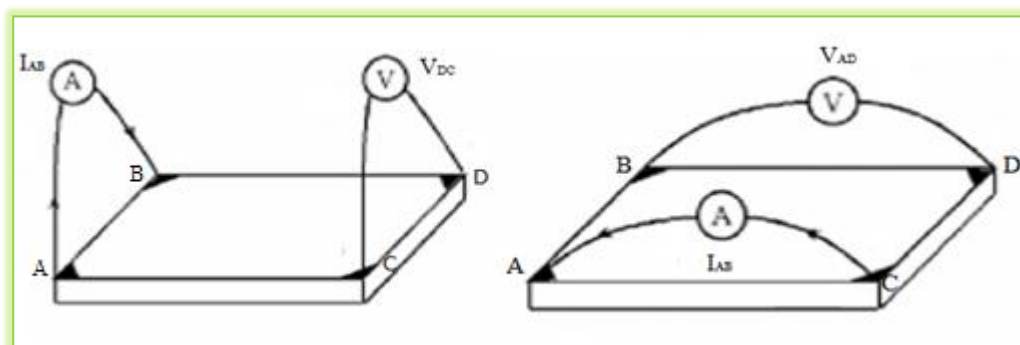
On a alors  $R_{AB\ CD} = R_{BC\ DA} = R$  et un facteur de forme égal à 1. Ainsi, l'équation III-16 se simplifie et la résistivité de l'échantillon est obtenue à partir de la relation :

$$\rho = \frac{\pi \cdot d}{\ln 2} R \quad \text{III-17}$$

À partir de cette équation on peut alors déduire la conductivité des échantillons.

### III.5.2 L'appareillage dans notre étude

Dans cette étude, il a été déposé par pulvérisation (**Edwards sputter coater S 150B**) sur les échantillons de Sulfure d'Etain, quatre électrodes métalliques en or séparées par une distance interélectrodes équivalentes. A l'aide d'un appareil monté au niveau du laboratoire des couches minces et interfaces de l'université de Constantine; un courant, a été fait circuler entre A et B (comme il est indiqué sur la figure III-21) et la tension entre C et D est mesurée; de même pour les autres électrodes. Ensuite la valeur de la résistance R est collectée sur l'appareil.



**Figure III-21:** Schéma de la configuration Van Der Pauw utilisé dans notre étude pour déterminer R.

### III.6 Test d'adhérence

Les recherches bibliographiques sur les essais d'adhérence pour les couches minces montrent qu'il existe de très nombreux travaux sur la mesure de l'adhérence, ce qui est justifié par l'intérêt croissant que suscite ce domaine d'activité. L'adhérence bien que ne faisant pas partie directement des propriétés désirées, est un paramètre essentiel dans la fiabilité de la couche déposée. L'adhérence caractérise la tenue d'un ensemble de deux matériaux solidaire par adhésion qui représente la liaison de surface d'un matériau à un autre.

On peut distinguer deux grandes familles d'essais; l'essai qui endommage l'échantillon « méthodes destructives », et celle qui maintiennent l'échantillon intact « méthodes non destructives » [15].

Mais tant que nous n'avons pas ce type de matérielles couteux à notre disposition nous avons fait de simples tests d'adhérence, comme le scotch par exemple que nous l'avons

utilisé pour voir si notre couche est bien adhérent au substrat, est nous avons pu remarquer que celle-ci été très bien collé au substrat et cela nous a permis de continuer notre étude.

### **III.7 Conclusion**

À la fin de ce chapitre on peu dire que nous avons essayé à partir de ce dernier de donné le principe de fonctionnement et les méthodes de calculs de chaque technique de caractérisation utilisé dans cette étude afin d'éclaircir la façon d'où on a eu nos résultats qui seront détailler dans le prochain chapitre.

## Références du troisième chapitre

- [1] M. J. BUERGER, John Wiley & Sons, X-ray crystallography, INC. P 23.
- [2] M. LIFASAIID, « Synthèse, Caractérisation et Etude Structurale Par DRX de l'oxalate mixte de Cuivre et de Sodium  $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , et de l'acide oxalique  $2[\frac{1}{2}(\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4)]\text{C}_2\text{H}_1\text{O}_4^- (\text{H}_3\text{O}^+)_2(\text{H}_2\text{O})$  ». Mémoire de magister en chimie, Université Mentouri Constantine 2009.
- [3] M.J. BUERGER, Elementary Cristallography, Wiley, New York, pp 235-273 (1963).
- [4] B. Ghosh, M. Das, P. Banerjee, S. Das, Appl. Surf. Sci. 254 (2008) 6436–6440.
- [5] J. VERSTRAETE; « Approche multi-technique et multi-échelle d'étude des propriétés structurales des matériaux hétérogènes: application à un granulats siliceux naturel »; Thèse de doctorat; Université de Mulhouse, 2005.
- [6] I.Waller, Annalen der Physik, 83 (1927) 153-183.
- [7] F. YNINEB, « Contribution à l'élaboration de couches minces d'Oxydes Transparents Conducteurs (TCO) », Mémoire de magister, Université Mentouri Constantine, 2010.
- [8] A. AKKARI, «Synthèse et caractérisation physico-chimiques de couches minces de sulfure d'étain en vue de leur utilisation dans des dispositifs photovoltaïques», Thèse de doctorat, Université de montpellier, 2011.
- [9] J C MANIFACIER, J GASIOT and J P FILLARD, Journal of Physics E: Scientific Instruments 1976 Volume 9 Printed in Great Britain 1976.
- [10] A. BOUGRINE, A. El HICHOU, M. ADDOU, J. EBOThÉ, A. KACHOUNA, M. TROYON, Material Chemistry and Physics. 80 (2003) 438-445.
- [11] D. Poelman, P. Frederic Smet, J. Phys. D: Appl. Phys. 36 (2003) 1850–1857.
- [12] ع. عطايف، « ترسيب و تشخيص شرائح نيتريد السيليبيوم الالامتبلور»، أطروحة دكتوراه دولة، جامعة محمد خيضر- بسكرة، 2005.
- [13] L.J., VanDerPauw, A Method of Measuring Specific Resistivity and Hall Effect of Discs of Arbitrary Shapes. Philips Res Repts, 13 (1958) 1-9.
- [14] L.J., VanDerPauw, A Method of Measuring the Resistivity and Hall Coefficient on Lamellae of Arbitrary Shape. Philips Tech. Rev., 20 (1958) 220-224.
- [15] Z. HADEF, «Etude de l'adhérence dans les couches minces», Mémoire de Master, Université Badji Mokhtar Annaba, (2010).



## Chapitre-IV :

### *Résultats et discussion*

«Il est encore plus facile de juger de l'esprit d'un homme par ces questions  
Que par ces réponses.»  
G. de Lévis

## IV.1 Introduction

L'objet de ce chapitre est de présenter et d'interpréter les résultats obtenus dans ce travail concernant l'élaboration et la caractérisation des couches minces de Sulfure d'Étain déposées par spray ultrasonique.

Nous présentons l'influence des sources d'étain (chlorure d'étain IV, et chlorure d'étain II) et la molarité de la solution sur les propriétés des films. Nous commençons par l'étude de la première source (chlorure d'étain IV), et de la molarité de la solution (M) sur les propriétés structurales, morphologiques, optiques, et électriques des films. Ensuite nous abordons l'influence de la deuxième source (chlorure d'étain II), et de la molarité de la solution aussi sur les propriétés structurales, morphologiques, optiques et électriques pour nos films.

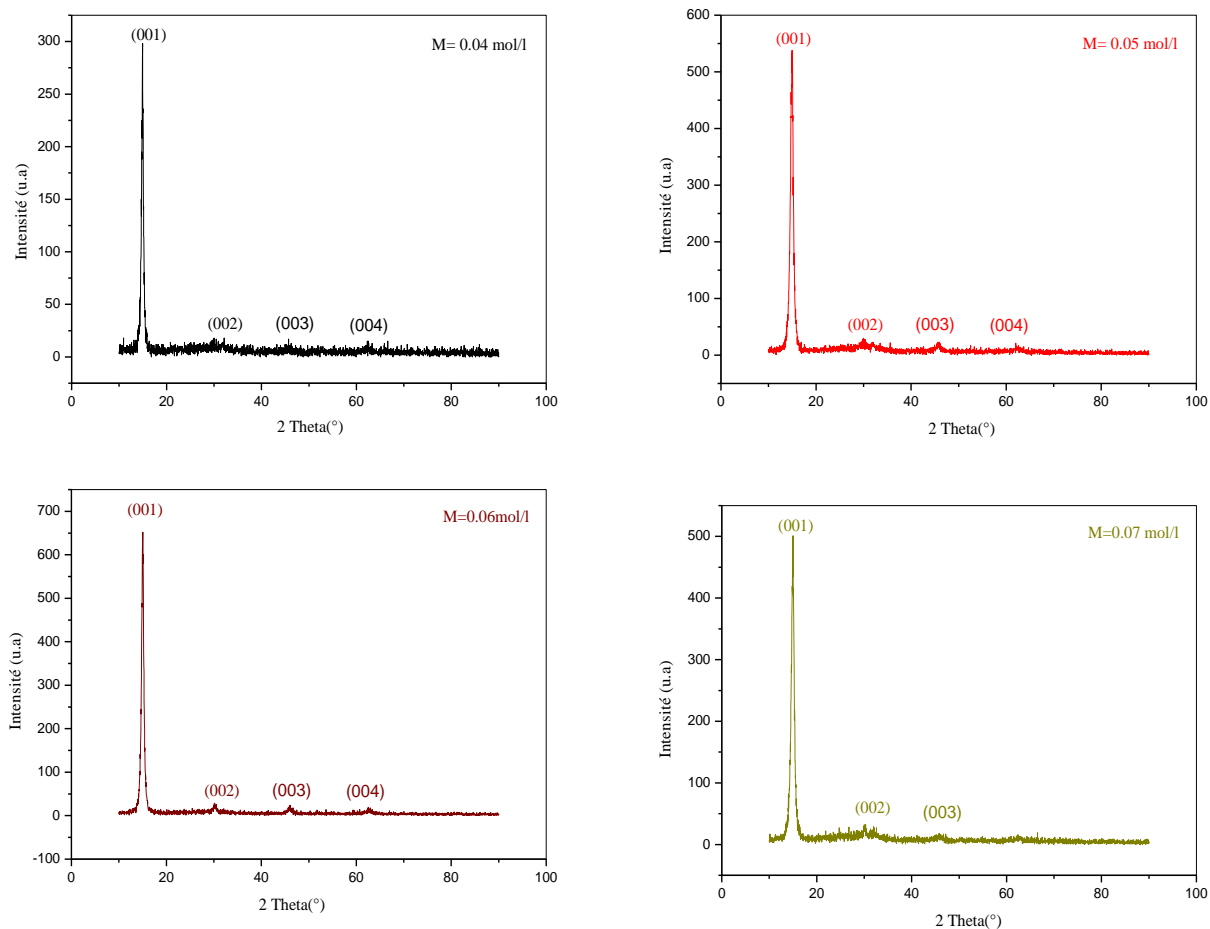
## IV.2 Effet de la molarité de chlorure d'étain IV sur les propriétés de sulfure d'étain

Comme il à été déjà évoqué, quatre échantillons ont été préparé dans cette série avec différentes molarité (0.04, 0.05, 0.06 et 0.07 mol/l), tout en fixant les autres paramètres (telle que : T= 350 °C, t= 10 min, Quantité de solution= 30 ml). Dans cette série l'apparition de la variété SnS<sub>2</sub> est la plus probable, et cela à partir de la réaction chimique suivante [1]:

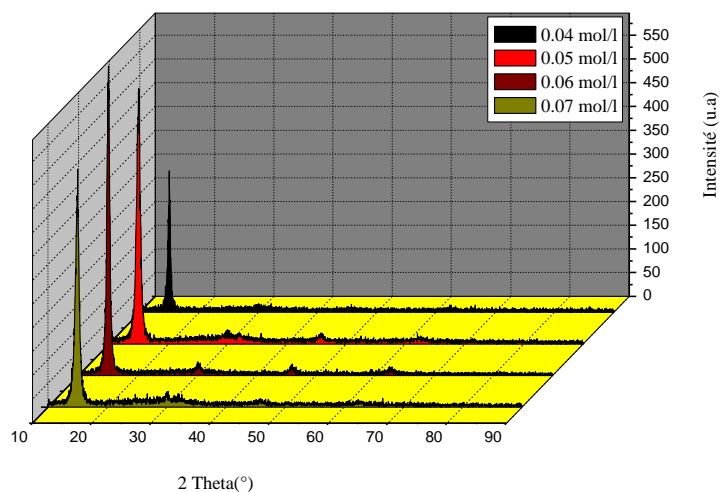


### IV.2.1 Propriétés structurales

L'étude structurale de cette série à été faite à l'aide de diffractomètre (voir le chapitre précédent). Les spectres de diffraction des R.X obtenus sont représentés dans la figure IV-1.



A



B

Figure IV-1 : Spectres de rayons X des échantillons de Sulfure d'Etain, déposés à différentes molarité (A : deux dimension, B : trois dimension).

Ces résultats sont comparés avec les résultats des fiches ASTM (American Society for Testing and Materials) de Sulfure d'Etain, afin de tirer les indices de Miller (hkl), ainsi que le type de variété de ce matériau.

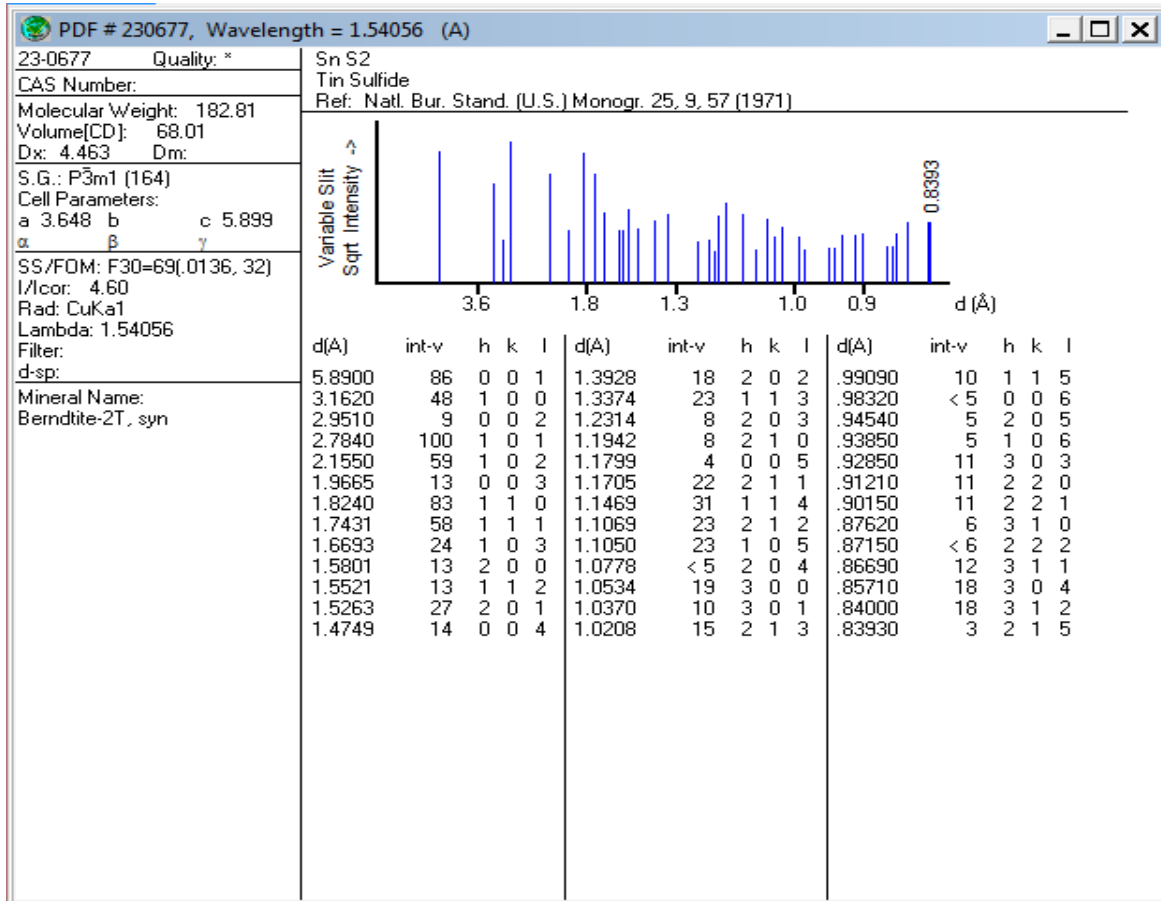


Figure IV-2: Fiche ASTM de SnS<sub>2</sub>.

La figure IV-1, représente le spectre de diffraction par RX des films  $\beta$ -SnS<sub>2</sub> [2] (structure hexagonale) préparé à 350 °C, pour différentes molarités. Ces films sont bien cristallisés, préférentiellement orientés selon la direction de croissance «C» perpendiculaire aux plans (001) à  $2\theta = 15.029^\circ$ , pour laquelle l'axe est perpendiculaire au substrat. Ces résultats sont similaires à ceux obtenu par Khélia et al. [2]. On peut dire que les échantillons du SnS<sub>2</sub> présente une orientation préférentielle selon le plan (001).

On comparant les deux figures IV-1 et IV-2, on peut extraire les données qui sont détaillées dans le tableau IV-1:

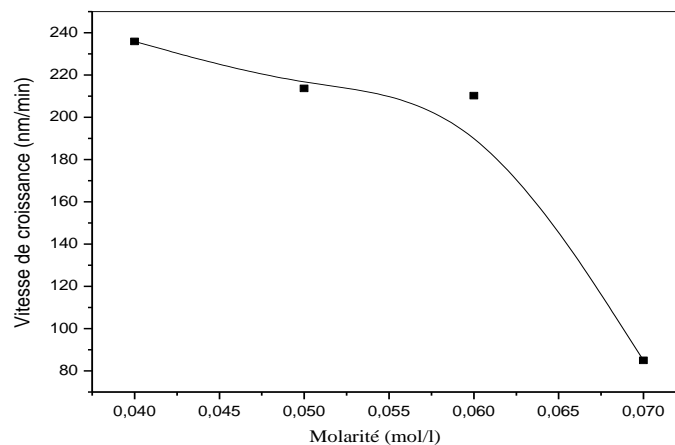
Tableau IV-1: Les résultats de la DRX pour toutes les molarités.

		Spécimens												Fiche ASTM	
M (mol/l)	(hkl)	0.04			0.05			0.06			0.07			2 $\theta$ (°)	Paramètres de maille (Å°)
		2 $\theta$ (°)	I (u.a)	Paramètres de maille (Å°)	2 $\theta$ (°)	I (u.a)	Paramètres de maille (Å°)	2 $\theta$ (°)	I (u.a)	Paramètres de maille (Å°)	2 $\theta$ (°)	I (u.a)	Paramètres de maille (Å°)		
	(001)	14.974	300	a=3.628 c=5.914	15.004	550	a=3.623 c=5.905	15.044	650	a=3.613 c=5.889	15.086	500	a=3.603 c=5.873	15.029	
	(002)	30.065	25	-	30.065	40	-	30.244	43	-	30.101	50	-	30.262	a=3.648 c=5.899
	(003)	45.097	20	-	45.888	35	-	45.994	40	-	45.907	40	-	46.121	
	(004)	62.229	23	-	62.229	35	-	62.469	40	-	-	-	-	62.968	

À partir des résultats expérimentaux, et des données de la fiche ASTM, on remarque qu'il-y-à quelques différences entre les positions des pics, et les constantes de maille (a et c). Cela peut être causé par la manifestation d'un défaut de la maille du cristal [3] (faute d'empilement,...), ce qui entraîne des modifications locales des paramètres de maille. Ces modifications décalent plus ou moins les angles de diffraction des familles de plan selon leur affectation par le défaut.

#### IV.2.1.1 Vitesse de croissance

Dans cette partie nous allons présenter la variation de la vitesse de croissance des films en fonction de la molarité de la solution. La vitesse de croissance a été estimée en divisant l'épaisseur par le temps de dépôt. Cette variation est présentée sur la figure IV-3.



**Figure IV-3:** Variation de la vitesse de croissance en fonction de la molarité.

De cette courbe on arrive à constater que la vitesse de croissance se comporte de manière opposé à la molarité. Elle décroît lorsque la molarité augmente mais avec deux pente différentes. La première partie de la courbe (de 0.04 à 0.06 mol/l), indique une décroissance lente de la vitesse de croissance avec une pente presque constante. Par la suite (au-delà de 0.06mol/l) on aperçoit une chute rapide de cette dernière. Cette variation quasi stationnaire dans la première partie est probablement causée par une recouverte uniforme de la surface du substrat par les molécules de sulfure d'étain avec une vitesse latérale (formation d'une couche de type Frank-van der Merwe) [4]. En revanche la chute observée dans la 2ème partie est probablement dû à une croissance mixte de la couche avec une vitesse de croissance perpendiculaire (formation de type Stranski-Krastanov), et généralement, la vitesse de croissance latérale est bien plus grande que la vitesse de croissance perpendiculaire [4].

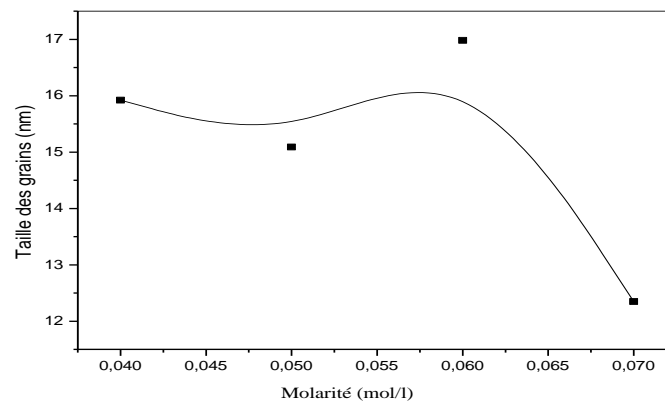
#### IV.2.1.2 Taille des cristallites

Les spectres de diffraction des rayons X ont été exploités pour déterminer la taille des grains "D" dans les films de SnS<sub>2</sub>. Comme il a été noté dans le 3<sup>ème</sup> chapitre, la taille des cristallites a été calculée à partir de la largeur à mi-hauteur (FWHM) des pics les plus intenses, en utilisant la formule de Scherrer (équation III-3). À partir de cette taille moyenne des cristallites, on a évalué le nombre de cristallites par unité de surface ( $n_c$ ) selon la formule III-5-b. Les paramètres structuraux calculés sont présentés dans le tableau IV-2.

**Tableau IV.2 :** Paramètres structuraux des couches minces de SnS<sub>2</sub> déposées à différentes molarités.

Molarité (mol/l)	Epaisseur d (µm)	Taille des grains D (nm)	nombre de cristallites par unité de surface $n_c$ ( $10^{13} \text{ cm}^{-2}$ )
0.04	2.359	15,92	5.85
0.05	2.136	15,09	5.30
0.06	2.102	16,98	4.29
0.07	0.85	12,35	4.51

La figure IV-4 reporte la variation de la taille des grains avec la molarité du précurseur :



**Figure IV-4:** Evolution de la taille des cristallites des films SnS<sub>2</sub> avec la molarité.

À partir de cette figure on remarque que les tailles estimées des particules sont comprises entre 12 et 17 nm; Il faut noter que ces valeurs des tailles des cristallites des films sont comparables à ceux rapportées dans la littérature, comme il a été observé par Panda et al. dans leur étude qui ont trouvé que la variation de la taille des grains est autour de 14 nm [5]. Aussi de cette courbe on peut dire que la molarité 0.06mol/l représente l'optimum.

La réduction de la taille des cristallites en fonction de la molarité dans le cas des films élaborés est probablement, causée par l'émergence d'autres plans de croissance au détriment de l'orientation [001], cette dernière a été utilisée pour le calcul de la taille des cristallites [6], vers l'orientation [002]. Comme on l'aperçoit sur les quatre diffractogrammes que l'intensité du pic (002) augmente avec la croissance de la molarité.

À partir de ces résultats on arrive à dire que nous avons un régime du confinement faible [7], car la taille des cristallites est très petite, de l'ordre du rayon d'un exciton dans un matériau massif (rayon de l'exciton de Bohr), soit moins de 20 nm. Et on peut constater aussi que l'élargissement des pics obtenus par la caractérisation des RX est dû à la faible taille des cristallites [8]. Mais cette faible taille à aussi plusieurs avantages, car elle permet par exemple:

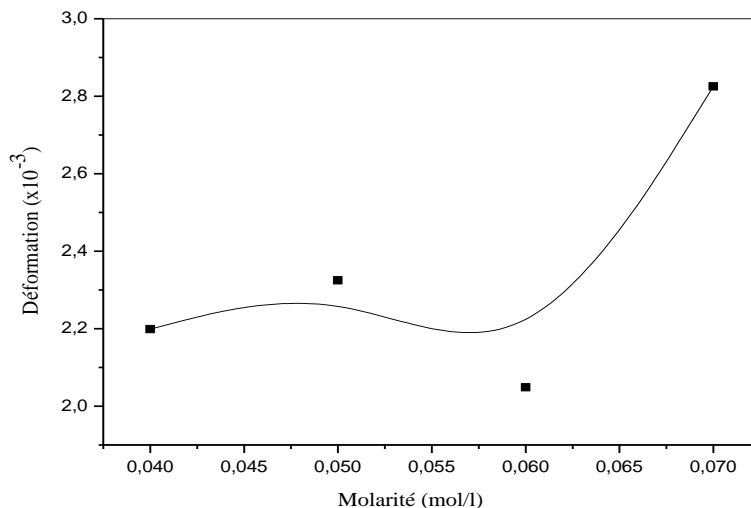
- d'augmenter les surfaces d'échange et la réactivité, ce qui offre de nombreux avantages en termes de renforcement et d'efficacité.

- de leur conférer des propriétés optiques spécifiques car cette très faible taille est inférieure à la longueur d'onde de la lumière visible (380-780 nm) en élargissant le gap optique des films.

#### IV.2.1.3 Déformations et contraintes

La contrainte intrinsèque est liée à la nature et à la structure du dépôt. Mais comme nous l'avons déjà évoqué, à cause de la non disponibilité des constantes d'élasticité nous avons étudié la variation de la déformation en ayant recours au décalage des pics de diffraction. Dans le cas des matériaux cristallins, la mesure des contraintes s'effectue généralement directement par le repérage du décalage des raies de diffraction X. La figure IV-5 représente la variation des déformations en fonction de la molarité.





**Figure IV-5:** Variation de la déformation en fonction de la molarité.

À partir de cette figure on aperçoit immédiatement l'influence de la molarité sur la déformation, qui varie dans la gamme:  $2.19 \times 10^{-3}$  -  $2.82 \times 10^{-3}$  avec la variation de la molarité.

La diminution de la taille des cristallites dans les couches minces de sulfure d'étain est à l'origine de la croissance des déformations, car la réduction de leurs tailles engendre l'augmentation des joints de grains ce qui fait apparaître des contraintes dans le réseau du film [9], mais pour la molarité 0.06 mol/l en remarque qu'elle représente le minimum des défauts. Par conséquent on constate que les contraintes augmentent avec la croissance de la molarité.

## IV.2.2 Propriétés morphologiques

Une étude microstructurale a été faite sur les couches de sulfure d'étain, élaborés par spray ultrasonique pour mettre en évidence certains effets dus au changement de la molarité de la solution. Les micrographies de la surface des couches obtenues par le MEB, et les spectres EDS de leurs compositions chimiques sont représentées sur la figure IV-6.

Comme on le voit, la morphologie des films n'a pas changé avec la molarité (les films sont de la même morphologie). Elles sont rugueuses, et la surface est compacte (moins de porosité), dense et uniforme. Aussi sur ces images nous remarquons l'impacte des gouttelettes (celles encerclées dans A, B et C). La figure IV-7, est un agrandissement des images MEB (A, B, C et D respectivement) représenté sur la figure IV-6.

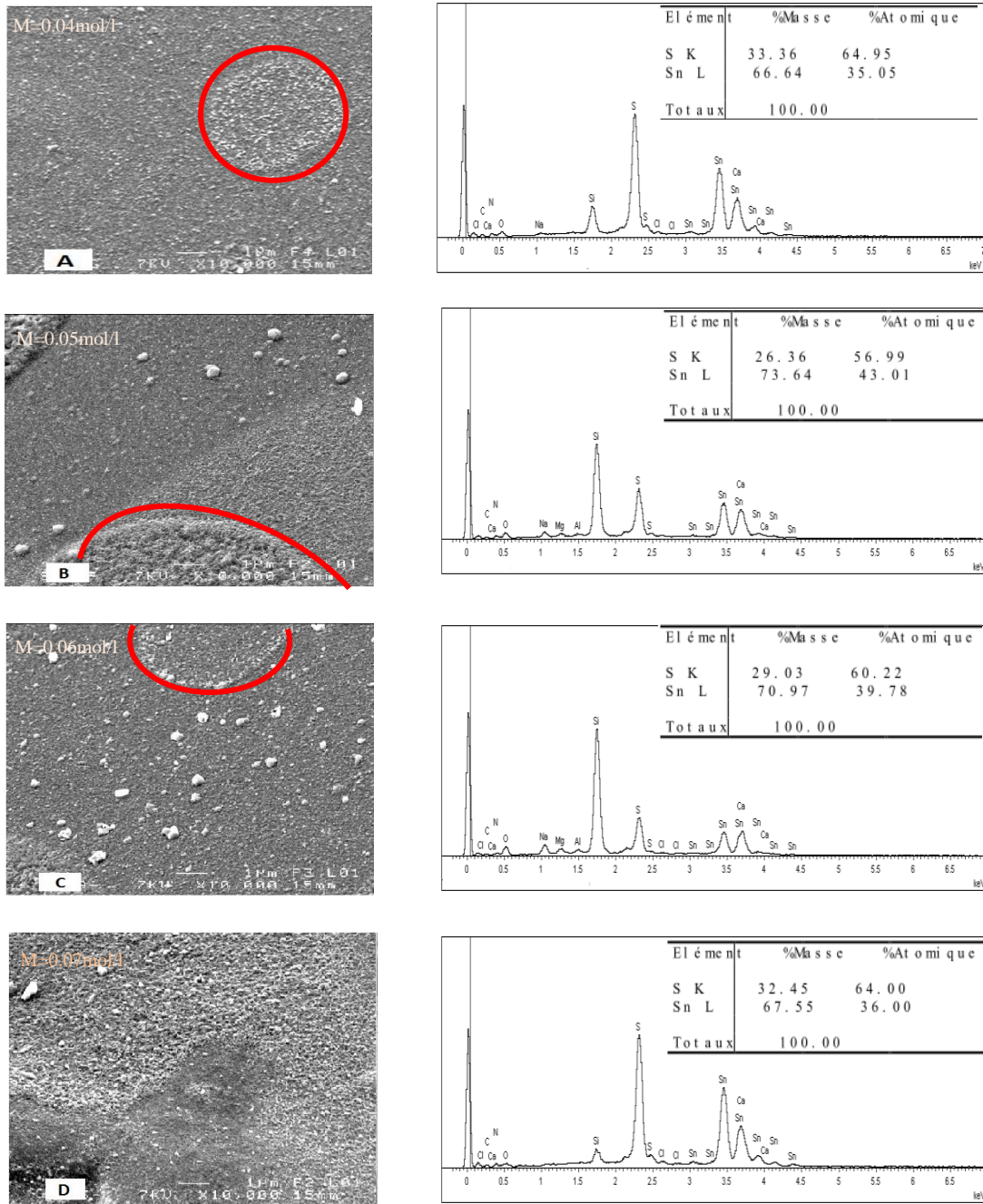


Figure IV-6 : Topographie de surface à deux dimensions et spectres EDS des couches minces de sulfure d'étain élaborées à différentes molarités.

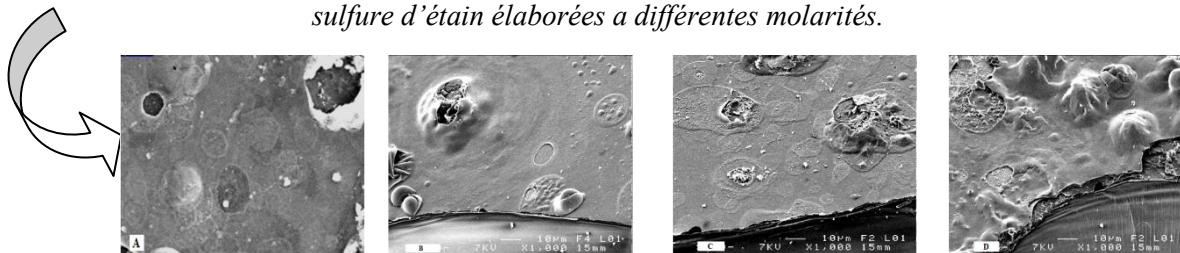


Figure IV-7 : Agrandissement des images MEB montrant le phénomène d'explosion.

À partir de ces micrographes aussi, nous avons remarqué un phénomène d'ébullition (explosion), dû probablement à la volatilité du soufre dans les couches de Sulfure d'Étain [10].

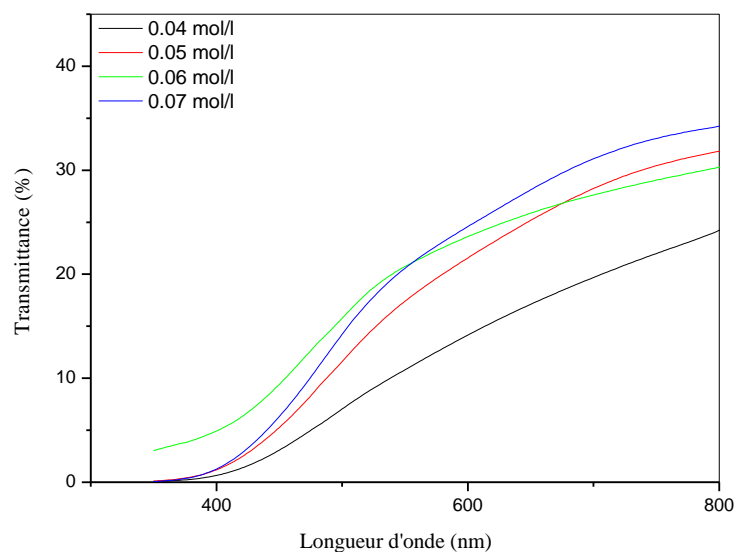
Selon les spectres EDS on voit que l'étain et le soufre sont présents d'une proportion variante autour de presque 35% et 65%, respectivement (pourcentage atomique), selon la variation de la molarité ces résultats sont comparable avec ceux du L. Amalraj et al. [11]. À côté de ces éléments on trouve aussi d'autres éléments avec une faible quantité telle que le Si qui vient du verre de substrat, et le Cl qui vient de la solution de départ.

### IV.2.3 Propriétés optiques

Dans cette partie, nous allons étudier par spectrophotométrie UV-VIS les propriétés optiques des couches minces de Sulfure d'Étain élaborées à  $T=350\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $t= 10\text{ mn}$  et  $M: (0.04, 0.05, 0.06\text{ et }0.07\text{ mol/l})$  par spray ultrasonique.

#### IV.2.3.1 Transmittance

La figure IV-8 représente la variation de la transmittance en fonction de la longueur d'onde pour les échantillons préparés à différentes molarité. Les mesures de la transmittance ont été portés dans la gamme des longueurs d'ondes 300–800 nm.



**Figure IV-8 :** Spectres de transmission  $T(\lambda)$  des films minces de sulfure d'étain élaborés à différentes molarité.

On note l'absence des franges d'interférence qui sont dues aux réflexions multiples [1]. De ce fait, l'absence de ces franges dans nos films indique que ces derniers ont un aspect rigoureux [12].

Les courbes (figure IV.8) montrent une transparence de l'ordre de 25% à 35%. Ceci nous permet de les utiliser comme des couches absorbantes pour les appareils photovoltaïques.

Le domaine des longueurs d'onde  $\lambda$  inférieure à 500 nm correspond à l'absorption fondamentale. La longueur d'onde correspondante à la limite de l'absorption fondamentale varie entre 350 et 500 nm. L'absorption de la lumière dans la région de longueur d'onde supérieure à 500 nm est causée par les défauts cristallins comme les joints de grains et les dislocations [13].

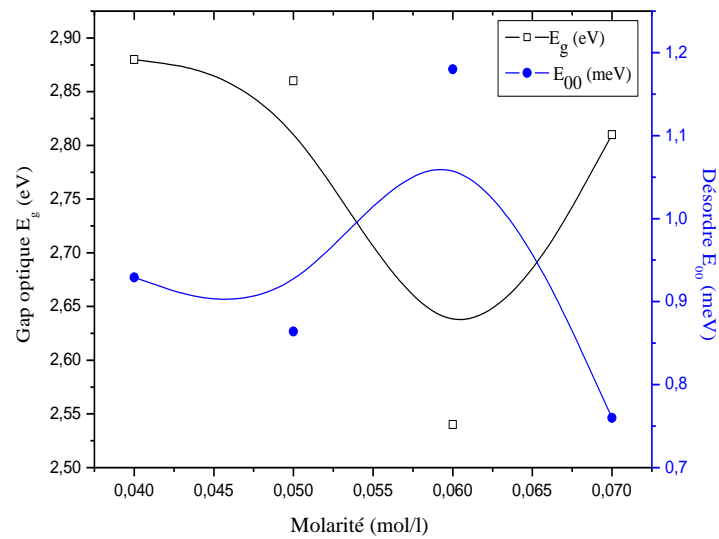
D'autre part, on constate que la transmittance augmente avec l'augmentation de molarité de la solution. Ceci est dû à la réduction de l'épaisseur des films qui est contrôlée par la molarité.

#### **IV.2.3.2 Gap optique et désordre**

À partir des spectres de transmittance nous avons déduit les gaps optiques  $E_g$  et le désordre  $E_{00}$  dans les films  $\text{SnS}_2$  suivant les méthodes détaillées dans le chapitre précédent. Les calculs du coefficient d'absorption ont été faits dans la zone d'absorption ( $0.35 \mu\text{m} \leq \lambda \leq 0.5 \mu\text{m}$ ). En utilisant la valeur de  $\alpha(\lambda)$  calculée dans cette zone, la valeur du gap optique  $E_g$  correspond aux transitions directes à été déduite à partir de la courbe de la variation de  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de  $h\nu$  [1].

Dans la technique de spray utilisée dans notre travail, la croissance du film se fait par réaction chimique en surface de substrat des ions ( $\text{S}^{2-}$ ) et ( $\text{Sn}^{4+}$ ) [14]. Par conséquent, les atomes dans le réseau du film ne sont pas généralement dans une position idéale, d'où l'apparition des écarts dans la longueur ou l'angle de la liaison Sn-S. Ces écarts, qui sont considérés comme défauts de structure « désordre » se manifestent par l'apparition des états continus près des bords de bande. Ces états sont appelés états localisés formés en queue de bande aux frontières de la bande interdite dans la bande de valence et dans la bande de conduction (fig.III.11). Lorsque le désordre devient important, on se réfère alors à la notion de paramètre d'Urbach  $E_{00}$  qui correspond à la largeur de la bande localisée près des bandes de conduction ou de valence.

La figure IV-9 représente la variation des deux grandeurs (gap optique et désordre) avec l'augmentation de la molarité.



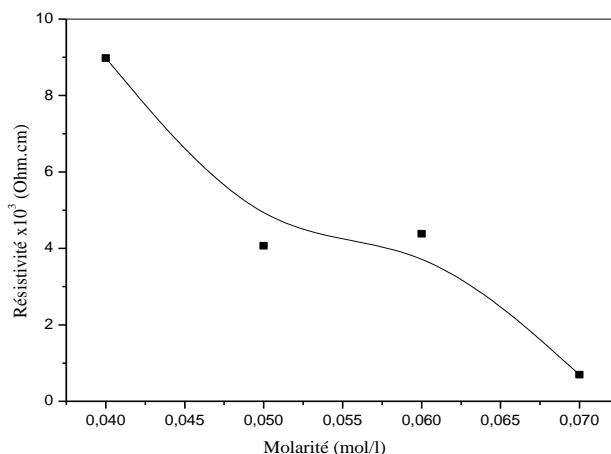
**Figure IV-9:** Variation du gap optique et du désordre en fonction des différentes molarités de la solution.

On remarque que le gap optique diminue avec l'augmentation de la molarité jusqu'à 0,06mol/l la où il augmente, tandis que le désordre varie de manière inverse. Si on compare la variation du gap optique avec la variation des tailles des cristallites (fig. IV-4), on constate que le gap a une variation inverse à celle des cristallites, et comme on a déjà évoqué (dans la partie de la variation de la taille des cristallites) que nous avons un régime de confinement quantique, ce confinement modifie les propriétés électroniques de nos couches. Il se manifeste par l'apparition de niveaux d'énergie discrets. Donc lorsque la taille des grains diminue le gap optique s'élargi. Cependant avec l'élévation de la molarité de la solution le gap optique augmente légèrement. L'élargissement du gap est dû à la réduction du désordre dans les films [15] comme on peut le voir sur la figure IV-9.

Mais pour la variation de désordre, on voit clairement que le désordre est contrôlé par la variation du gap optique en fonction de la molarité. Le désordre est caractérisé par la largeur de queue de bande (valence et de conduction). Le gap optique est l'écart énergétique entre les deux bandes de queue de bande. Par conséquent, une réduction de désordre est accompagnée par un élargissement du gap optique [16].

#### IV.2.4 Propriétés électriques

Sur la figure IV.10 nous avons présenté la variation de la résistivité électrique en fonction de la molarité de la solution.



**Figure IV-10 :** Variation de la résistivité pour les différentes molarités de la solution de départ.

Sur cette courbe on peut bien remarquer qu'il-y-à eu une diminution dans la résistivité avec l'augmentation de la molarité. Ceci est dû probablement à l'augmentation des porteurs libres causé par l'augmentation de la concentration de la solution [17].

D'autre part, la réduction de la taille des grains engendre l'apparition des niveaux d'énergie discrets. Ces derniers se manifestent dans le gap comme des défauts électronique, qui se comportent probablement comme des donneurs induisant la diminution de la résistivité.

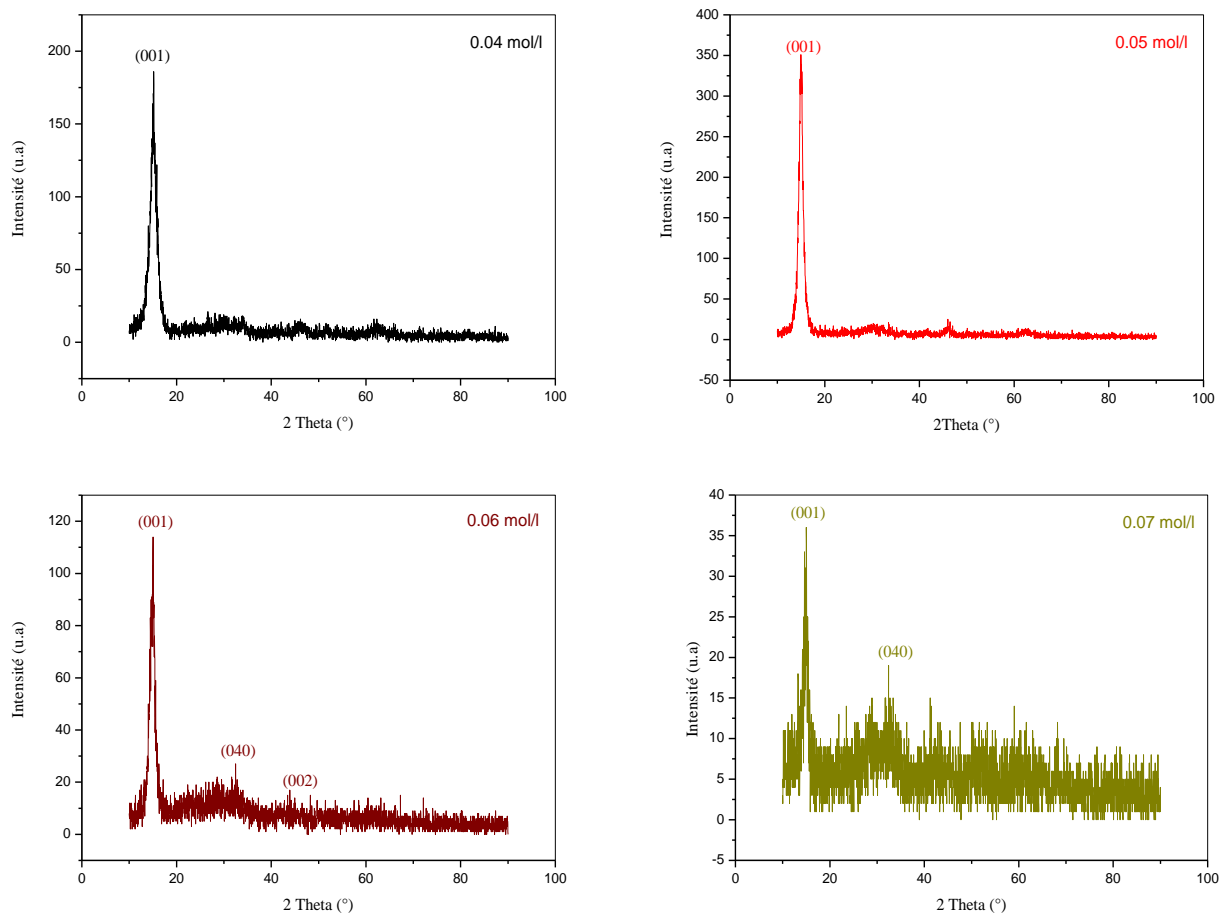
### IV.3 Effet de la molarité du chlorure d'étain II sur les propriétés de sulfure d'étain

Pour cette série nous avons poursuivi les mêmes étapes que celles de la première, nous avons préparé quatre échantillons avec différentes molarité (0.04, 0.05, 0.06 et 0.07 mol/l), par ailleurs les autres paramètres ont été fixés (telle que : T= 350 °C, t= 10 min, Quantité de solution= 30 ml). Dans cette série il est plus probable de l'apparition des phases du composé SnS à coté des phases de SnS<sub>2</sub> comme il à été noté par plusieurs recherche [18, 19, 20].

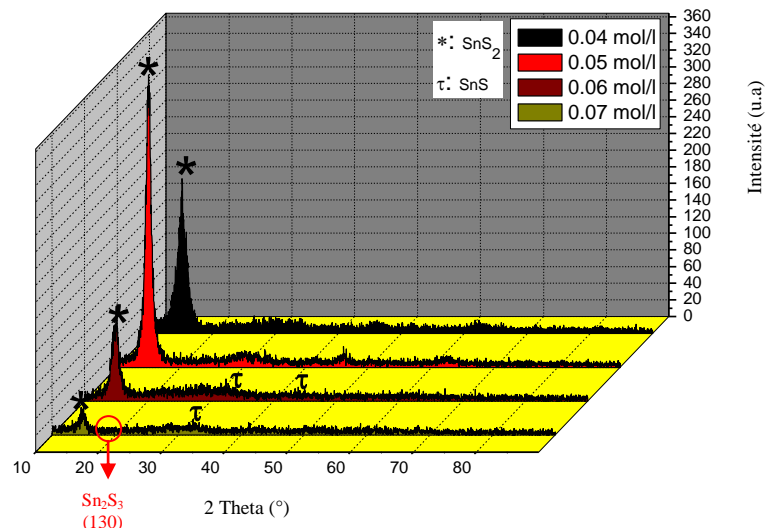
#### IV.3.1 Propriétés structurales

L'étude structurales de cette série à été faite à l'aide de diffractomètre (dont on à parler dans le chapitre précédent).

La figure IV-11, représente les spectres de diffraction des rayons-X obtenus dans les films préparés à une température fixe à 350 °C mais avec différentes molarité.



A



B

Figure IV-11 : Spectres de rayons X des échantillons de sulfure d'étain, déposés à différentes molarité (A: deux dimension, B: trois dimension).



On sait que sur un diffractogramme, la position des pics en  $2\theta$ , leurs surfaces et leurs largeurs étaient porteurs d'information sur le matériau. Mais en comparons les graphes de la figure IV-11 avec les résultats des fiches ASTM on constate qu'il-y-à une différence des positions des pics et des constantes de maille (comme il est indiqué dans le tableau IV-3), entre ces deux là. Ceci est probablement dû à des contraintes déformons la maille ce qui à entraîné des modifications des paramètres de maille qui décalent plus ou moins la position des pics [3]. De plus on remarque un élargissement des pics, qui est éventuellement due aux micro-déformations qui sont liées à des variations à petit échelle autour de la valeur moyenne  $d$ , entraînant un élargissement des rais [21].

Aussi on remarque une diminution dans l'intensité des pics à partir de la molarité 0.06mol/l, ou en aperçoit une grande diminution de celle-ci. Ceci s'explique par l'apparition d'une nouvelle phase de variété de notre matériau le SnS, qui est désigné par les orientations [040] et [002].

Les résultats obtenus sont comparés avec les résultats des fiches ASTM des figures IV-2 et IV-12. Les données sont résumées dans le tableau IV-3.

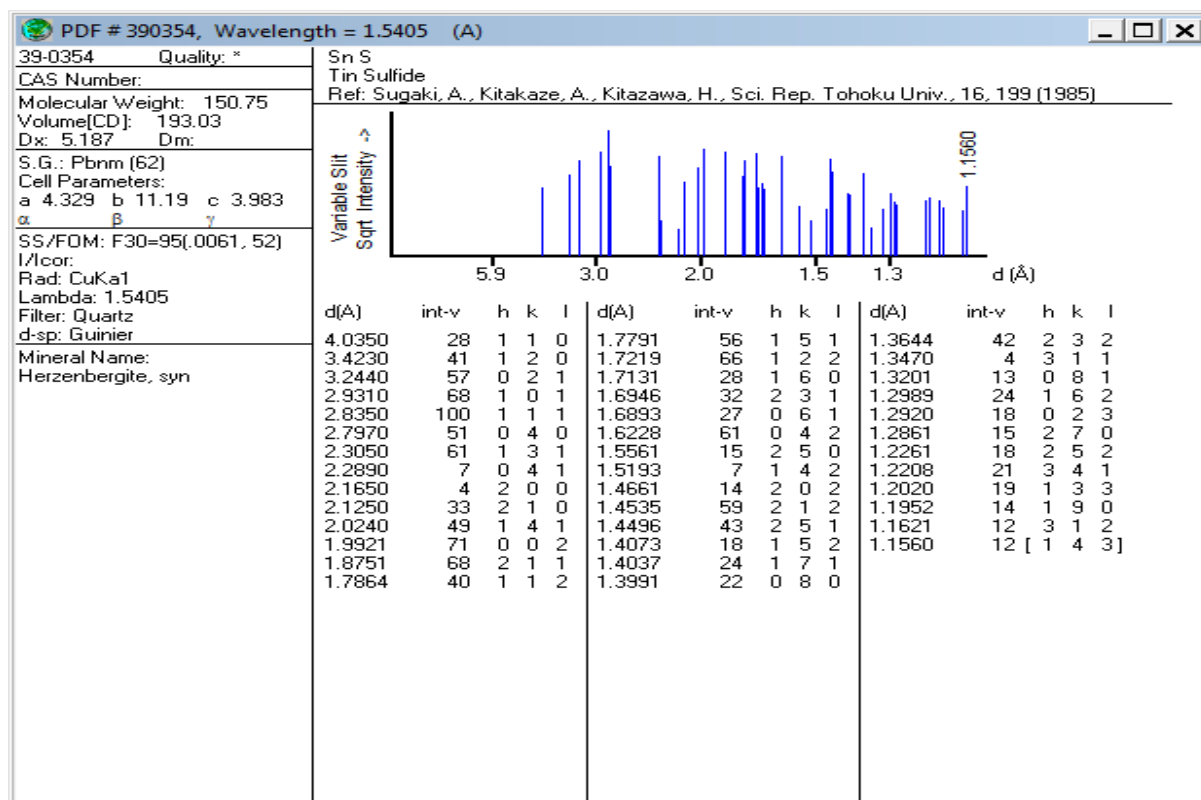


Figure IV-12 : Fiche ASTM de SnS.

**Tableau IV-3:** Les résultats de la DRX pour toutes les molarités.

M (mol/l)	Spécimens												Fiche ASTM		
	0.04			0.05			0.06			0.07			2 $\theta$ (°)	Paramètres de maille (Å°)	
	2 $\theta$ (°)	I (u.a)	Paramètres de maille (Å°)	2 $\theta$ (°)	I (u.a)	Paramètres de maille (Å°)	2 $\theta$ (°)	I (u.a)	Paramètres de maille (Å°)	2 $\theta$ (°)	I (u.a)	Paramètres de maille (Å°)			
(hkl)															
(001) *	15.155	200	a=3.584 c=5.842	15.135	350	a=3.588 c=5.848	15.043	120	a=3.577 c=5.831	14.993	37	a=3.622 c=5.904	15.029		
(040) <sup>τ</sup>	-	-	-	-	-	-	32.705	30	-	32.225	20	-	31.970		a=3.648 c=5.899
(002) <sup>τ</sup>	-	-	-	-	-	-	45.427	20	-	-	-	-	45.493		

Dans ce tableau les symboles \* et <sup>τ</sup> signifie:

\* signifie : disulfure d'étain SnS<sub>2</sub>.

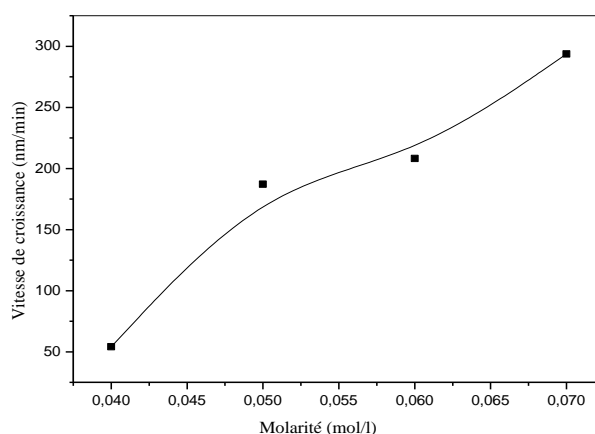
<sup>τ</sup> signifie : mono-sulfure d'étain SnS.

À partir de ces résultats on peut dire que pour les molarités (0.04, 0.05 et 0.06) ils se sont produit des compressions de maille, mais pour la molarité 0.07 il à eu des extensions de maille.

Finalement on arrive à dire que les échantillons de Sulfure d'Etain sont bien cristallisés pour les deux molarités 0.04 et 0.05mol/l. En revanche pour les molarités 0.06 et 0.07mol/l on remarque que l'intensité du bruit du front est appréciable ce qui signifie que le temps de dépôt est insuffisant pour accomplir la procédure de croissance des cristallites de mono-Sulfure d'Etain. Donc plus la molarité est grande plus on tant vers la diminution des phases de  $\text{SnS}_2$  et l'apparition de la variété du mono-Sulfure d'Etain  $\text{SnS}$ .

#### IV.3.1.1 Vitesse de croissance

Sur la figure IV-13, nous avons représenté la variation de la vitesse de croissance des films en fonction de la molarité de la solution.

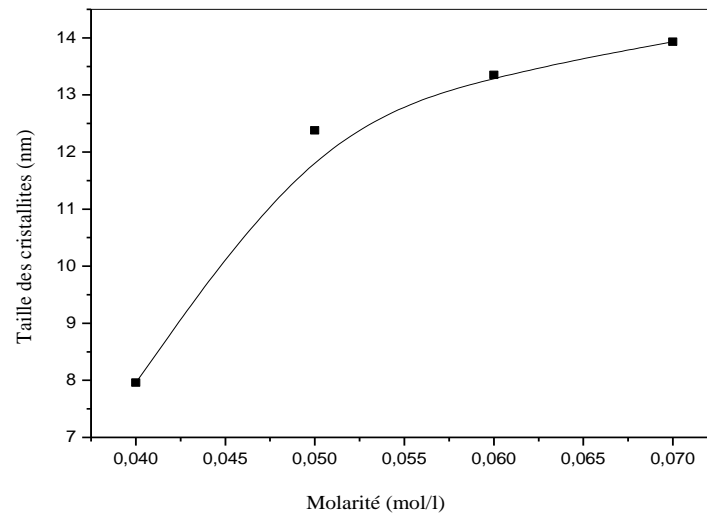


**Figure IV-13:** Variation de la vitesse de croissance en fonction de la molarité.

Comme il est illustré sur cette figure, la vitesse de croissance augmente avec l'augmentation de la molarité de la solution. Donc la vitesse de croissance est une fonction croissante de la molarité. Cette influence est probablement due à l'augmentation de la probabilité de la liaison des espèces qui contribuent à la formation du film entre eux. C'est-à-dire cet accroissement est expliqué par l'augmentation de la molarité de la solution par la concentration de l'étain dans la solution.

### IV.3.1.2 Taille des cristallites

Toujours à partir de la largeur à mi hauteur des pics les plus intenses et en se basant sur la formule de Scherrer (équation III-3) on a calculé et tracer la variation de la taille des cristallites en fonction de la molarité. La figure IV-14 montre la variation de cette taille.



**Figure IV-14 :** Taille des cristallites en fonction de différentes molarités de la solution.

La première remarque qu'on aperçoit à partir de cette figure c'est que la taille des cristallites augmente avec l'augmentation de la molarité. Ceci suggère que la molarité de la solution est un paramètre qui commande la taille des cristallites à travers son influence sur la vitesse de croissance.

Aussi les tailles des cristallites estimées à partir du pic principal (001) varient d'environ 8 jusqu'à 14 nm. Ces tailles semblent raisonnables en raison de la croissance à la température du substrat de 350 °C sans traitement thermique [22]. De plus à partir de ces résultats on arrive à déduire que l'élargissement des pics dans les diffractogrammes est causé par la petite taille des cristallites [8], car plus les cristallites sont petits plus les pics sont larges.

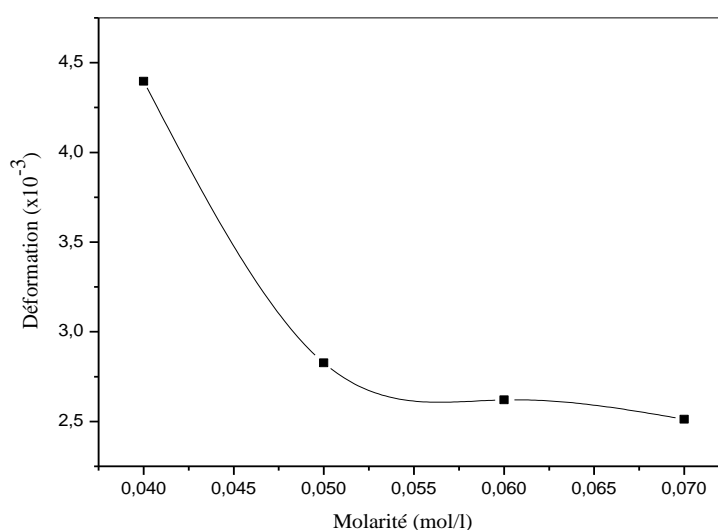
Les paramètres structuraux calculés sont présentés dans le tableau IV-4.

**Tableau IV-4 :** Paramètres structuraux des couches minces de sulfure d'étain déposées à différentes molarité.

Molarité (mol/l)	Epaisseur d (µm)	Taille des grains D (nm)	nombre de cristallites par unité de surface $n_c$ ( $10^{13} \text{ cm}^{-2}$ )
0.04	0.54	7,96	10.75
0.05	1.87	12,38	9.866
0.06	2.08	13,35	8.746
0.07	2.93	13,93	10.86

### IV.3.1.3 Déformations et contraintes

La figure IV-15 représente la variation des déformations en fonction de la molarité de la solution.



**Figure IV-15 :** Variation des déformations en fonction de la molarité.

À partir de l'évolution des déformations on aperçoit une décroissance de ces derniers de  $4,39 \times 10^{-3}$  à  $2,51 \times 10^{-3}$ , lorsque la molarité augmente de 0.04 à 0.07 mol/l. Cette diminution est adhérente avec l'augmentation de la taille des cristallites (Figure IV-14); qui conduisent à une diminution des joints de grains d'où la chute des déformations.

On outre la variation des déformations est proportionnelle à celle des contraintes.

### IV.3.2 Propriétés morphologiques

Les micrographies MEB des surfaces des échantillons et les spectres EDS de leurs compositions chimiques sont représentées sur la figure IV-16.

Ces micrographes, montrent que les films sont de la même morphologie, elles sont rugueuses, la surface est granulaire, compacte, dense et uniforme. Notons que même dans cette série nous avons remarqué le même phénomène d'explosion, que dans la première série, causé probablement par la volatilité du soufre [10]. Ce phénomène est montré dans la figure IV-17, qui est un agrandissement des images MEB de la figure IV-16.

Selon les spectres EDS, illustrés dans la figure IV-16, on aperçoit la présence des deux éléments constitutif de notre matériau l'étain et le soufre avec une proportion variante autour de presque 40% et 60%, respectivement (pourcentage atomique) pour les molarités 0.04, 0.05 et 0.06 mol/l, et une proportion d'environ 50% - 50% pour la molarité 0.07%. Ces résultats renforcent celle obtenu par DRX, que l'augmentation de la molarité engendre l'apparition de la variété de SnS. À coté de ces éléments on trouve aussi d'autres éléments avec une faible quantité telle que le Si qui vient du verre de substrat, et le Cl qui vient de la solution de départ.

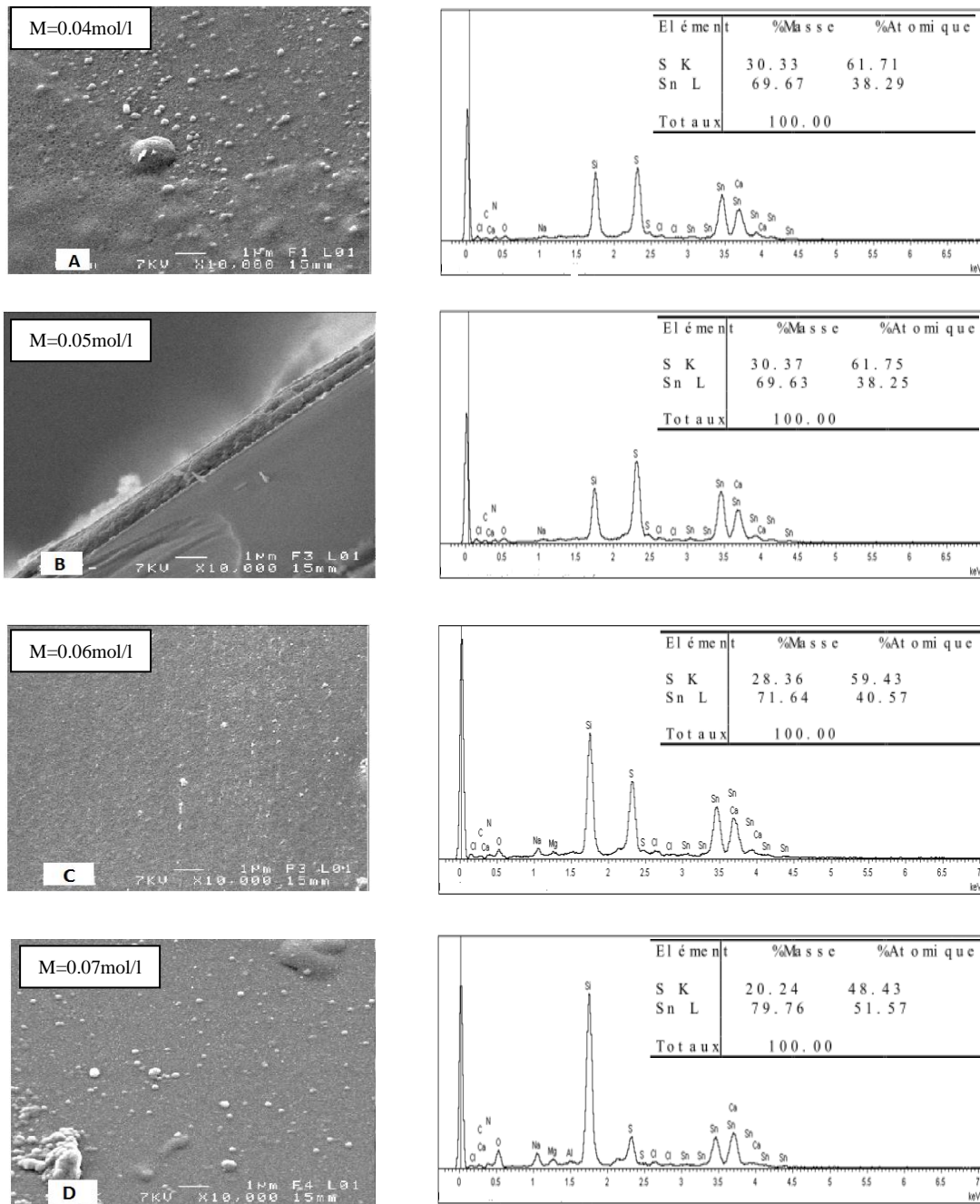


Figure IV-16 : La micrographie par MEB et spectres EDS des couches minces de sulfure d'étain élaborées à différentes molarités.

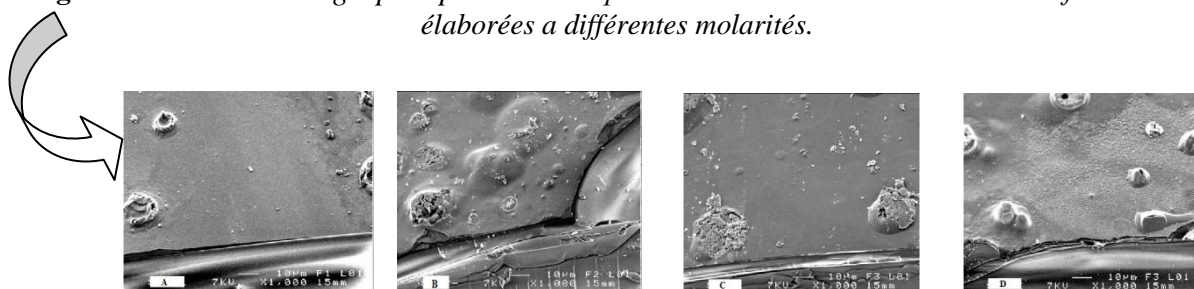


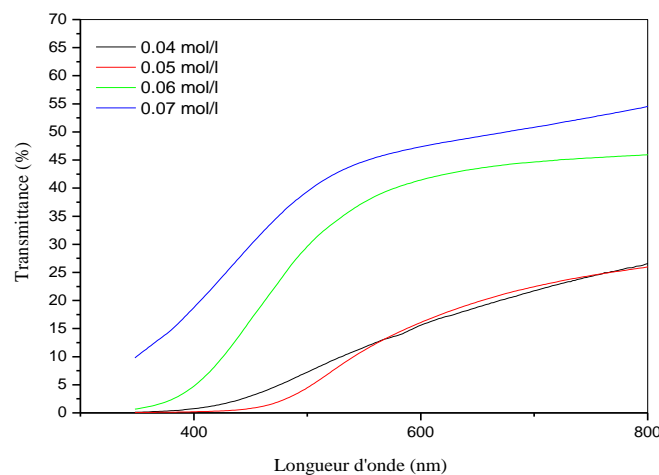
Figure IV-17 : Agrandissement des images MEB montrant le phénomène d'explosion.

### IV.3.3 Propriétés optiques

Les caractérisations optiques ont été basées sur la spectroscopie de transmission dans l'UV-Visible. Dans cette partie, nous allons étudier les propriétés optiques des couches minces de Sulfure d' Etain.

#### IV.3.3.1 Transmittance

La figure IV-18 représente la transmittance des couches déposées avec différentes concentration de ( $\text{SnCl}_2$ ) en fonction de la longueur d'onde.



**Figure IV-18 :** Spectres de transmission en fonction de la longueur d'onde.

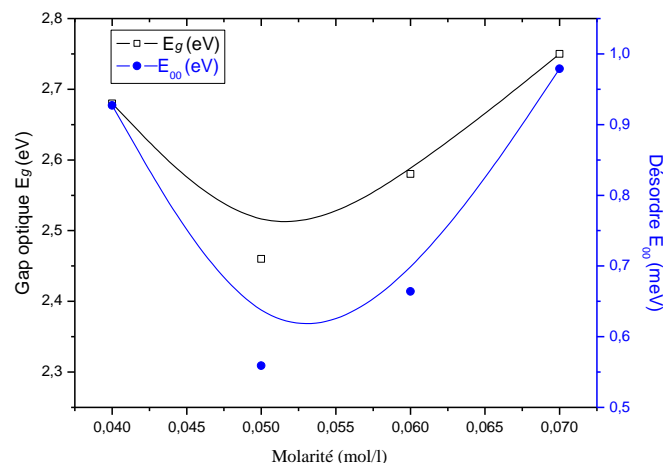
De cette figure des films de Sulfure d'Etain, on remarque que la transmittance augmente avec l'augmentation de la molarité. On note là aussi (comme dans la première série), l'absence des franges d'interférence qui sont dues aux réflexions multiples [1]. De ce fait, l'absence de ces franges indique que ces derniers ont un aspect rigoureux [12].

Ces spectres montrent une transparence de l'ordre de 25% pour les deux molarités 0.04 et 0.05 mol/l, et celle la devient de l'ordre de 45% à 55% pour les molarités 0.06 et 0.07 mol/l respectivement. Cette augmentation de transmittance est probablement due à l'apparition de la nouvelle phase de SnS, et aussi à cause de la présence de la phase  $\text{Sn}_2\text{S}_3$  (désigné par l'orientation [130] autour de l'angle  $2\theta=21.49^\circ$ , pour les deux molarités 0.06, 0.07 mol/l) qui à une transparence élevée [23].



### IV.3.3.2 Gap optique et désordre

Sur la figure IV-19 nous avons représenté la variation du gap optique et du désordre en fonction des différentes molarités:



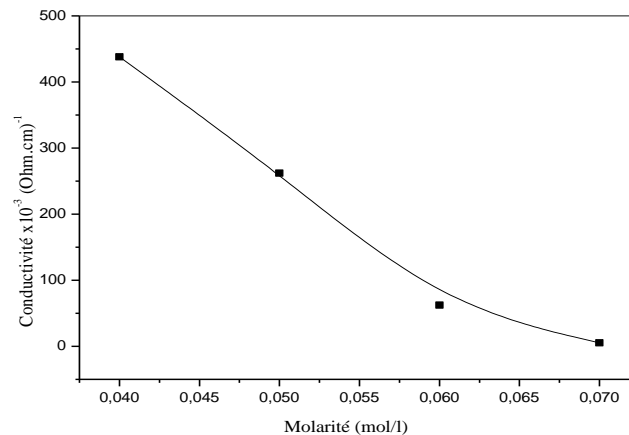
**Figure IV-19 :** Evolution du gap optique et du désordre en fonction de la molarité.

À partir des spectres de transmittance nous avons déduit les gaps optiques  $E_g$  et le désordre  $E_{00}$  dans nos films suivant la méthode décrite dans le chapitre précédent, ces deux paramètres sont illustré sur la figure IV-19.

La première partie de cette figure de 0.04 à 0.05mol/l, indique une diminution du gap avec l'augmentation de la molarité. Cette réduction est due probablement à l'augmentation de la taille des grains, car il à été montré que l'augmentation de la taille des cristallites réduit le gap optique. Mais dans la deuxième partie de cette courbe on note une élévation du gap avec l'accroissement de la molarité qui est causé probablement par l'augmentation des porteurs libres car avec l'augmentation de la concentration de la solution il-y-à plus d'atomes en position interstitiel, c'est ce qui génère plus d'électrons libres d'où l'augmentation de  $E_g$  [17]. Cette augmentation peut être aussi due au changement de variété de notre matériau de type  $\text{SnS}_2$  à  $\text{SnS}$ . On constate aussi, que le désordre à la même tendance.

### IV.3.4 Propriétés électriques

La figure IV-20 présente la variation de la conductivité électrique à différentes molarité du précurseur.



**Figure IV-20** : La conductivité électrique pour différentes molarité.

De cette figure on remarque qu'il-y-a eu une diminution dans la conductivité avec l'augmentation de la molarité. Cette réduction peut être par la faible taille des cristallites comme il est illustré dans le tableau IV-4, car lorsque la taille des cristallites n'est pas assez large les régions inter-cristallites seront plus vastes. Au niveau de ces derniers il-y-à des liaisons incomplètes entre les atomes, qui induisent un grand nombre de défauts qui sont des pièges pour les charges libres. Ces pièges deviennent électriquement chargés après la capture d'électrons libres et créent une barrière d'énergie potentielle. Cette barrière réduit la mobilité des charges libres [24, 25], et ceci offrira une grande résistivité au mouvement des charges. Aussi la présence des phases binaire comme le  $\text{SnS}_2$  et le  $\text{Sn}_2\text{S}_3$  (qui est désigné par l'orientation [130] détecté autour de l'angle  $2\theta=21.49^\circ$ ) qui sont très résistif est peut être responsable de la diminution de la conductivité [25].

### IV.4 Conclusion

À partir de ce chapitre nous avons essayé de donner une explication aux résultats obtenu, et de déterminé les meilleurs paramètres pour avoir la meilleur couche de sulfure d'étain pour l'appliqué dans les cellules solaire surtout. Aussi à partir de cette étude et des différentes donné accumulé on peut dire que :

Le chlorure d'étain IV est une bonne source pour avoir des couches minces de sulfure d'étain de la variété  $\text{SnS}_2$ , et pour le chlorure d'étain II est une source pour avoir les deux variétés, mono-sulfure d'étain et disulfure d'Etain..

Finalement on arrive à déduire que, pour la première source la molarité la plus utile est 0.06mol/l; tant que pour la deuxième source la meilleure molarité est celle du 0.05mol/l, et cette déduction est basé sur la comparaison de nos résultats expérimentaux avec la littérature et les différents résultats portés par des divers chercheurs.

## Références du quatrième chapitre

- [1] C. Ray, K. Karanjai, D. DasGupta, *Thin Solid Films* 350 (1999) 72-78.
- [2] C. Khélia, K. Boubaker, T. Ben Nasrallah, M. Amlouk, S. Belgacem, *Journal of Alloys and Compounds*, 477 (2009) 461–467.
- [3] M. Lifa Said, « Synthèse, Caractérisation et Etude Structurale Par DRX de l'oxalate mixte de Cuivre et de Sodium  $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , et de l'acide oxalique  $2[\frac{1}{2}(\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4)]\text{C}_2\text{H}_1\text{O}_4^- (\text{H}_3\text{O}^+)_2(\text{H}_2\text{O})$  ». Mémoire de magister en chimie, Université Mentouri Constantine 2009.
- [4] L. A. Goodman, *RCA Rev.* 35 (1974) 613.
- [5] S.K. Panda, A. Antonakos, E. Liarokapis, S. Bhattacharya, S. Chaudhuri. *Materials Research Bulletin* 42 (2007) 576–583.
- [6] A. Hafdallah, « Étude du Dopage des Couches Minces de ZnO Élaborées par Spray Ultrasonique », Mémoire de magister, Université Mentouri Constantine, 2007.
- [7] H. Barkahoum, « Etude des propriétés optiques des nanocristaux du semi-conducteur CdS dispersés dans des films minces du polymère polystyrène et de la silice  $\text{SiO}_2$  », Mémoire de magister, Université Mentouri Constantine, 2006.
- [8] E.F. Bertaut, *C.R. Acad. Sci. Paris*, 228 (1949) 187-189 et 492-494.
- [9] B.G. Jeyaprakash, R. Ashok kumar, K.Kesavan, A. Amalarani, *Journal of American Science* 2010; 6(3).
- [10] M. Calixto-Rodriguez, H. Martinez, A. Sanchez-Juarez, J. Campos-Alvarez, A. Tiburcio-Silver, M.E. Calixto, *Thin Solid Films* 517 (2009) 2497–2499.
- [11] L. Amalraj, C. Sanjeeviraja, M. Jayachandran, *Journal of Crystal Growth* 234 (2002) 683–689.
- [12] A. Mosbah, « Elaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc », Thèse de doctorat, Université de Mentouri Constantine, 2009.
- [13] Choi, K. J. Kim, J. B. Yoo, D. Kim, *Sol. Energy* 64 (1998) 41.
- [14] H. Mukaibo, A. Yoshizawa, T. Momma, *Journal of Power Sources* 119–121 (2003) 60–63.
- [15] W. Daranféd, M.S. Aida, A. Hafdallah, H. Lekiket, *Thin Solid Films* 518 (2009) 1082–1084.

- [16] O. Daranfad, «Elaboration et caractérisation des couches minces de Sulfure de Zinc préparées par spray ultrasonique», Mémoire de magister, Université Mentouri Constantine.
- [17] S. RAHMANE, «Elaboration et caractérisation de couches minces par spray pyrolyse et pulvérisation magnétron», Thèse de doctorat, Université Mohamed Khider Biskra, 2008.
- [18] A. Tanussevski, D. Poelman, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 80 (2003) 297–303.
- [19] Z. Zainal, S. Nagalingam, *Journal of materials science: materials in electronics* 16 (2005) 281–285.
- [20] Q.Li, Y.Ding, h.Wu, X.Liu and Y.Kian, *Mater.Res.Bull.*37 (2002) 925.
- [21] A. Boumaiza, T. Baudin, N. Rouag, R. Penelle, *Chin. Phys.Lett.* 24- 6 (2007) 1759.
- [22] M. Khadraoui, N. Benramdane, C. Mathieu, A. Bouzidi, R. Miloua, Z. Kebbab, K. Sahraoui, R. Desfeux; *Solid State Communications*, 150 (2010) 297–300.
- [23] M. Khadraoui, N. Benramdane, C. Mathieu, A. Bouzidi, R. Miloua, Z. Kebbab, K. Sahraoui, R. Desfeux, *Solid State Communications* 150 (2010) 297–300.
- [24] J. GARNIER, «Elaboration de couches minces d’oxydes transparents et conducteurs par spray CVD assisté par radiation infrarouge pour applications photovoltaïques», Thèse de doctorat, 2009.
- [25] N. Koteeswara Reddy, K.T. Ramakrishna Reddy, *Solid-State Electronics* 49 (2005) 902–906.

## Conclusion générale

Le travail présenté dans ce mémoire porte sur l'élaboration et l'étude des propriétés des couches minces de sulfure d'étain à 350 °C sur des substrats de verre. Pour réaliser ces dépôts, nous avons utilisé la technique de spray ultrasonique. Cette technique nous a permis d'obtenir des dépôts ayant des propriétés qui varient selon les conditions d'élaboration. Nous avons effectué des dépôts en variant la source d'étain et la molarité de la solution, afin d'étudier leurs effets sur la composition et la structure des couches minces réalisées.

Afin d'étudier les effets de ces paramètres sur les propriétés structurales, morphologiques, optiques et électriques des couches de Sulfure d'Etain, ils ont été caractérisés par des méthodes variées. Tel que; la diffraction de rayons X (DRX) pour l'étude structurale, la microscopie électronique à balayage (MEB) pour l'étude de la microstructure, la spectroscopie UV-visible pour l'étude des propriétés optiques, et enfin la méthode des quartes pointes pour déterminer la résistivité électrique de nos couches.

L'étude structurale des films par DRX a montré que les dépôts ont une structure cristalline Hexagonale avec une orientation préférentielle [001] pour les deux séries et à différentes molarité (0.04, 0.05, 0.06, 0.07 mol/l). Mais il a été remarqué que la molarité a une grande influence sur la taille des cristallites car ces derniers varient entre 16 et 12 nm pour la première série et entre 8 et 14 nm pour la deuxième série. Aussi nous avons remarqué pour la deuxième série que l'augmentation de la molarité a une influence sur la variété du composé de Sulfure d'Etain, car de plus la molarité est grande de plus en tant vers l'obtention du mono-Sulfure d'Etain SnS.

La caractérisation microstructurale; montre que les films sont de la même morphologie. Elles sont rugueuses, et la surface est compacte. Ces résultats sont notés pour les deux séries.

Les caractéristiques optiques des couches de Sulfure d'Etain sont modifiées par la molarité ainsi que le type de la source d'étain. La transmittance varie entre 25% et 35% pour la série du chlorure IV, et entre 25% et 55% pour la série du chlorure II. Ainsi que le gap optique est modifié entre 2.54 et 2.88 eV pour la 1ère série, et entre 2.69 eV et 2.75 eV pour la 2ème série.

Finalement pour la caractérisation électrique, elle nous a permis de déduire que la conductivité électrique de ce semi-conducteur est dépendante de la molarité du précurseur et de la source d'étain, car dans un premier lieu nous avons trouvé que la conductivité est croissante avec la molarité mais pour la 2ème source nous avons trouvé l'inverse.

## Conclusion générale

Au terme de cette étude, nous pouvons dire que le chlorure d'étain IV est une très bonne source pour avoir des couches minces de  $\text{SnS}_2$ , et pour avoir le  $\text{SnS}$  le chlorure d'étain II est la source la plus préférable pour ceci. De plus on arrive à conclure que pour la première source la molarité la plus utile est 0.06 mol/l; tant que pour la deuxième source la meilleure molarité est celle de 0.05 mol/l. Cette déduction est basée sur la comparaison de ces résultats expérimentaux avec la littérature et les différents résultats portés par des divers chercheurs, et les bonnes propriétés des couches obtenues à partir de ces deux molarités.

En perspective on peut dire qu'une poursuite de ce travail est nécessaire et des efforts doivent être faits pour optimiser les performances de ce matériau prometteur, et pour améliorer les propriétés de ses deux (0.06 et 0.05 mol/l) molarités pour qu'ils soient plus adéquats pour l'application aux cellules photovoltaïques.

## التحضير و التشخيص الفيزيوي- كيميائي لكريبتيد القصدير بواسطة الرش الفوق الصوتي: تأثير مصادر القصدير

### الملخص

يرتكز هذا البحث على تحضير و تشخيص الشرائح الرقيقة لكريبتيد القصدير باستخدام تقنية الرش الفوق الصوتي. ونهدف من خلال ذلك إلى تقديم دراسة نوعية واضحة حول تأثير عوامل الترسيب المستخدمة (مصدر القصدير والمولارية) على الخواص الفيزيائية والكيميائية لهاته المادة. ولأجل ذلك قمنا بتقسيم هذا العمل إلى سلسلتين، الأولى استخدمنا فيها كلوريد القصدير IV والأخرى استخدمنا فيها كلوريد القصدير II كمصدر للقصدير. مع تغيير المولارية في كلتا السلسلتين. بعد ذلك، قمنا بالتشخيص بأساليب مختلفة. و في النهاية توصلنا إلى أن كلوريد القصدير IV يعتبر كمصدر جيد لـ SnS<sub>2</sub> وأحسن مولارية هي 0,06 مول/ل، أما بالنسبة لكلوريد القصدير II الذي هو مصدر لـ SnS و SnS<sub>2</sub> فقد وجدنا أن أحسن مولارية مستخدمة هي 0,05 مول/ل.

الكلمات المفتاحية: الشرائح الرقيقة، كريبتيد القصدير، الرش الفوق الصوتي، الخواص الفيزيائية والكيميائية، الخواص البنيوية، الضوئية، الكهربائية.

## Preparation and characterizations physico-chemical of tin sulfide by ultrasonic spray: effect of tin sources

### Abstract

This research focuses on the development and characterization of thin films of tin sulfide prepared by ultrasonic spray. Our objective is to provide a comprehensive study on the effect of the two deposition parameters (source of tin and molarity) on the physico-chemical properties of this material. This work has been divided into two series one on using tin chloride **IV** as a source of tin and the other on using tin chloride **II** as the source, and varying the molarity in the two series. Subsequently, the two series were characterized by different methods. Finally we can deduce that tin chloride **IV** is a source for the SnS<sub>2</sub> variety, and the most useful molarity is 0.06 mol/l, however for tin chloride **II** ho's a source of SnS<sub>2</sub> and SnS, it was found that, the best molarity is 0.05 mol/l.

**Keywords:** Thin films, Tin sulfide, Ultrasonic spray, Physico-chemical properties, structural, optical, electrical properties.

## Elaboration et caractérisations physico-chimique de sulfure d'étain par spray ultrasonique: effet des sources d'étain

### Résumé

Ce travail de recherche porte sur l'élaboration et la caractérisation des couches minces de sulfure d'étain préparées par spray ultrasonique. L'objectif est de donner une étude compréhensive sur l'effet des deux paramètres de déposition (source d'étain et molarité) sur les propriétés physico-chimiques de ce matériau. Notre travail a été divisé en deux série l'une on utilisant le chlorure d'étain **IV** comme source d'étain et l'autre on utilisant le chlorure d'étain **II** comme source, et on variant la molarité dans les deux séries. Par la suite les deux séries ont été caractérisées par différentes méthodes. Finalement en arrive à conclure que le chlorure d'étain **IV** est une source de la variété SnS<sub>2</sub> et la molarité la plus utile est 0.06 mol/l, tant que pour le chlorure d'étain **II** qui est une de SnS<sub>2</sub> et de SnS, la bonne molarité est celle de 0.05 mol/l.

**Mots clés :** Couches minces, Sulfure d'étain, Spray ultrasonique, Propriétés physico-chimiques, Propriétés structurales, optiques, électriques.