

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Ministère de l'Enseignement supérieur et de la Recherche scientifique

جامعة محمد الصديق بن يحيى

Université de Mohammed Seddik benYahia-jijel



Faculté des Sciences Exactes et Informatique

Département de Physique

Mémoire

Présenté en vue de l'obtention du diplôme de Master

Domaine : Sciences de la matière

Présenté par :

Boudebaba Lamia

Bouhouche Fatiha

Thème

Elaboration et caractérisation d'un sulfure métallique (SnS₂)

Soutenue le 28/10/2020

Devant le jury composé de :

Président : Z. TAKKOUK

Encadreur(s) : R. LALLOUCHE

Examineur(s) : F. LABRACHE

Remerciement :

*Mes remerciements d'abord à dieu tout-puissant qui m'a
donné volonté, santé et patience pour mener à bien
cethumble travail.*

Je tiens à remercier mon superviseur, monsieur

R. Lallouche pour son aide

*Je tiens également à remercier tous les membres du jury,
le professeur Z. Takeuke et monsieur F. Labrache*

D'avoir accepté de juger ce travail.

Dédicaces

*A mes chers parents, qui m'ont toujours soutenu et
encouragé,*

A mes frères et sœurs,

A mes amis avec qui j'ai partagé tant de moments de

Vie, heureux ou difficiles,

À mes camarades de classe,

Et à tous ceux qui m'ont soutenu.

L.Boudebaba

Dédicaces

Je dédie le présent mémoire :

À ma mère et mon père pour leurs affections et amours,

À mes sœurs et frères pour leurs encouragements et leur soutien,

À Toute ma famille,

À tous mes amis,

À tous ceux et celles que j'aime de près comme de loin.

À tous ceux qui m'ont porté une aide dans la réalisation de ce

mémoire

Fatiha

Table des matières

| | |
|--|----|
| Liste des tableaux | I |
| Liste des figures | II |
| Introduction générale..... | 1 |
| Chapitre I : synthèse bibliographique sur les semi-conducteurs et le Matériau SnS | |
| I.1.Introduction..... | 4 |
| I.2.Définition d'un semi-conducteur..... | 4 |
| I.3.Les différents types des semi-conducteurs | 4 |
| I.3.1. Les semi-conducteurs intrinsèques | 4 |
| I.3.2. Les semi-conducteurs extrinsèques | 5 |
| I.3.2.1. Semi-conducteur de type n « donneur » | 5 |
| I.3.2.2. Semi-conducteur de type p « accepteur » | 6 |
| I.4. Les semi-conducteurs de type IV-VI | 6 |
| I.4.1. Le groupe IV | 6 |
| I.4.2. Le groupe VI..... | 7 |
| I.5.Sulfure d'étain | 8 |
| I.6.Mono sulfure d'étain SnS | 9 |
| I.6.1. Les Propriétés cristallographique du SnS | 9 |
| I.6.2. Les propriétés optiques de SnS | 10 |
| a) La transmittance | 10 |
| b) Le coefficient d'absorption et le gap optique de SnS | 11 |
| I.6.3. Propriété électrique du SnS | 12 |
| I.6.4. Application des films mince de sulfure d'étain | 12 |

| | |
|---|----|
| I.7. Disulfure d'étain SnS ₂ | 12 |
| I.7.1. Structure cristalline de SnS ₂ | 13 |
| I.7.2. Propriétés optiques de SnS ₂ | 13 |
| I.7.3. Propriété électrique du SnS ₂ | 14 |
| I.8. Conclusion | 14 |
| Chapitre-II : Techniques d'élaboration et de caractérisation | |
| II.1. Introduction | 18 |
| II .2. Généralités sur les couches minces | 18 |
| II.2.1. Définition d'une couche mince | 18 |
| II.2.2. Intérêt et caractéristiques des couches minces | 18 |
| II.2.3. Mécanismes de croissance des couches minces | 19 |
| II.3. Techniques de déposition des couches minces | 21 |
| II.3.1. Processus physique | 22 |
| II.3.1.1. Pulvérisation cathodique..... | 22 |
| II.3.1.2. L'évaporation thermique | 23 |
| II.3.2. Processus Chimique | 24 |
| II.3.2.1. Dépôt par bain chimique (CBD)..... | 24 |
| II.3.2.2. Le dépôt par spray | 24 |
| II.3.2.2.1. Principe de la méthode spray | 25 |
| II.3.2.3. Le procédé sol-gel | 25 |
| II.3.2.3.1. Le dépôt par dip-coating | 26 |
| II.3.2.3.2. Le dépôt par Spin-coating..... | 27 |
| II.4. Techniques de caractérisations des couche minces | 28 |
| II.4.1. Microscopie électronique à balayage (MEB) | 29 |
| II.4.1.1. Principe | 29 |
| II.4.2: Diffraction de rayon X..... | 30 |
| II.4.2.1. Principe | 30 |
| II.4.2.2. La loi de Bragg | 31 |
| II.4.2.3 : Détermination de la taille des grains | 32 |
| II.4.3. Spectroscopie UV-Visible | 33 |

| | |
|---|----|
| II.4.3.1 : Spectre de transmittance | 33 |
| II.4.3.2. Détermination du coefficient d'absorption | 34 |
| II.4.3.3. Mesure du gap optique E_g | 35 |
| II.4.4. La méthode des quatre pointes | 35 |
| II.4. Conclusion | 36 |

Chapitre-III : Elaboration et caractérisation des couches SnS

| | |
|--|-----|
| III.1. Introduction | 40 |
| III.2. Dispositif expérimental de la technique spray | 40 |
| III.4.Eléments du montage expérimental | 40 |
| III.5.Procédure expérimentale | 41 |
| III.5.1.Préparation des substrats | 41 |
| III.5.2. La préparation de la solution pour l'élaboration des films de SnS | 42 |
| III.5.3. La concentration de la solution | 43 |
| III.6. Protocole expérimental | 44 |
| III.7. Dépôt des couches | 44 |
| III.8. Résultats et discussion | 45 |
| Conclusion générale | 50 |
| Résumé | III |

Liste des tableaux

| Tableau | Titre | Page |
|----------------|--|-------------|
| | Chapitre I | |
| Tab. I.1 | Principales propriétés de quelque élément du groupe IV. | 7 |
| Tab. I.2 | Structures électroniques des éléments chalcogènes. | 7 |
| Tab. I.3 | Principales propriétés de quelque élément du groupe VI. | 8 |
| Tab. I.4 | Valeurs du gap optique de SnS élaboré par différentes techniques de dépôt. | 12 |
| | Chapitre III | |
| Tab.III.1 | Quelques propriétés physico-chimiques du chlorure (II) d'étain de la thiourée. | 42 |
| Tab.III.2 | Les valeurs des concentrations des matériaux utilisés. | 43 |

Liste des figures

| Figure | Titre | Pag |
|--------------------|--|-----|
| Chapitre I | | |
| Fig. I-1 | Caractère intrinsèque d'un semi-conducteur. | 4 |
| Fig. I-2 | Dopage de type n, (a) montre la libération d'un électron par atome de Phosphore, (b) schéma des bandes. | 5 |
| Fig. I-3 | Dopage de type p, (a) montre la libération d'un trou par atome de Bore, (b) schéma des bandes. | 6 |
| Fig. I-4 | Schéma de structures orthorhombique (a) et zinc blende (b) de SnS. | 9 |
| Fig. I-5 | Spectres de transmittance des films SnS élaborés à différentes températures de Substrat. | 10 |
| Fig. I-6 | Coefficients d'absorption pour les matériaux utilisés fréquemment dans les Panneaux photovoltaïques par rapport au SnS pulvérisée. | 11 |
| Fig. I-7 | Location des atomes dans une couche mono-moléculaire de SnS ₂ . | 13 |
| Chapitre II | | |
| Fig. II-1 | Diagramme des étapes du procédé de fabrication de couches minces. | 19 |
| Fig. II-2 | Schéma de la nucléation des couches minces. (a): l'arrivée des atomes sur un substrat, (b) : la morphologie du substrat. | 20 |
| Fig. II-3 | Schéma qui représente la coalescence des couches minces. | 20 |
| Fig. II-4 | La croissance des couches minces. (a): étape après coalescence, (b) : la croissance. | 21 |
| Fig. II-5 | Méthode générale de dépôt des couches minces sous vide. | 22 |
| Fig. II-6 | Bâti de dépôt par pulvérisation cathodique. | 22 |
| Fig. II-7 | a) Méthodes d'évaporation, (b) :Bâti de dépôt par évaporation thermique. | 23 |
| Fig. II-8 | Schéma représentatif d'un équipement de dépôt par bain chimique. | 24 |
| Fig. II-9 | Schéma synoptique d'un équipement de dépôt par spray . | 25 |

| | | |
|---------------------|---|----|
| Fig. II- 10 | (a) :Dip-coating et Spin-coating,(b) :xérogel : séchage classique (évaporation normale). | 26 |
| Fig. II-11 | Les différentes étapes de l'obtention d'un dépôt lors du dip-coating. | 27 |
| Fig. II-12 | Les quatre étapes du dépôt de couches minces par spin coating. | 28 |
| Fig. II-13 | Représentation schématique de l'interaction entre un faisceau d'électron et la Surface d'un échantillon. | 29 |
| Fig. II-14 | Spectre de diffraction des rayons-X (DRX) d'une couche mince. | 30 |
| Fig. II-15 | Principe de la loi de Bragg. | 31 |
| Fig. II-16 | Illustration montrant la définition de β à partir de la courbe de diffraction des Rayons X. | 32 |
| Fig. II-17 | Schéma représentant le principe d'un spectrophotomètre UV-Visible. | 33 |
| Fig. II-18 | Spectres typiques de transmittance d'une couche mince de : SnS préparé à 300°C pendant 30 min. | 34 |
| Fig. II-19 | Détermination du gap d'énergie par la méthode d'extrapolation à partir de la Variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ pour une couche mince de SnS. | 35 |
| Fig. II-20 | Schéma représentatif du principe de la méthode des quatre pointes. | 36 |
| Chapitre III | | |
| Fig. III-1 | Schéma représentant le principe de la méthode spray. | 40 |
| Fig. III-2 | Substrats de verre utilisé dans cette étude. | 41 |
| Fig. III-3 | Etapes suivies pour préparer la solution a déposé. | 43 |
| Fig. III-4 | Protocole expérimental pour préparer la première solution a déposé. | 44 |
| Fig. III-5 | Dépôt de la couche mince de SnS. | 45 |
| Fig. III-6 | Spectre UV-Visible (transmittance en fonction de la longueur d'onde) de l'échantillon SnS1. | 45 |

| | | |
|------------|---|----|
| Fig. III-7 | droite) spectre de transmittance de l'échantillon SnSII, la gauche) dérivée de la transmittance de l'échantillon SnSII. | 46 |
| Fig. III-8 | Droite) spectre de transmittance de l'échantillon SnS III, la gauche) dérivée De la transmittance de l'échantillon SnS III. | 47 |
| Fig. III-9 | a) spectre de transmittance de l'échantillon SnS IV, b) dérivée de la transmittance de l'échantillon SnS IV. | 47 |

Introduction générale

Introduction générale

Au cours de ces dernières années de nombreuses études et recherches se sont intéressées aux nanomatériaux, et ont reçu une énorme attention en raison de leurs applications en plusieurs domaines scientifiques. Les exigences et les contraintes actuelles manifestent une tendance générale à la miniaturisation et à la recherche de matériaux nouveaux ou déjà connus. En effet, lorsque l'on diminue la taille des composants d'un objet jusqu'à l'échelle nanométrique, les propriétés physiques de ces objets s'en trouvent modifiées et même améliorées. Et pour répondre à une gamme de besoins croissants dans de nombreux domaines technologiques allant de la microélectronique, capteurs à gaz, transducteurs, optoélectronique. Un effort de recherche majeur a été fait. 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'étain.

Le sulfure d'étain est un matériau d'importance technologique en raison de ses propriétés physique et chimique intéressantes, qui sont découverts en tant que semi-conducteurs, et matériaux de couche absorbante dans les dispositifs de cellules solaires photovoltaïque [1]. De plus le sulfure d'étain préparé en couche mince a plusieurs particularités tel que le rendement de conversion photovoltaïque, le gap optique, le coefficient d'absorption, faible coût et nature non toxique...etc [1-4].

Plusieurs techniques de dépôt ont été utilisées pour préparer des films minces de sulfure d'étain notamment : électrodéposition [5], CBD [6], spray pyrolyse [7], évaporation thermique [8].

L'objectif de cette mémoire est de préparer des films minces semi-conducteurs de sulfure d'étain par la technique spray. En vue de leurs utilisations dans des dispositifs technologiques comme les cellules solaires.

Technique sprays adoptés dans ce travail est peu coûteuse et facile à mettre en œuvre et offre la possibilité de sédimentation sur une grande surface et de forme complexe il n'a pas non plus besoin de haute température.

Le travail que nous présentons dans ce mémoire comprend trois chapitres :

-Dans le premier 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 couche mince.

- Le deuxième chapitre est consacré à la présentation de quelques notions sur les couches minces et en suite, la description de quelques méthodes d'élaboration de ces couches. Nous concluons ce chapitre par les techniques de caractérisation (diffraction des rayons X, UV visible...)

– Dans le troisième et dernier chapitre, nous présentons le modeste travail expérimental que nous avons pu accomplir et les résultats obtenus.

Références de l'introduction générale

- [1] Imane Bouhafkherkhachi « Etude des couches minces de sulfure d'étain (SnS) élaborée par moyens chimiques pour applications technologiques », mémoire de doctorat, université Md khider de biskra, 2016-2017.
- [2] Kenza Kamli « Etude et élaboration des composés binaires ternaires destinés à des applications photovoltaïques », mémoire de doctorat en sciences, université badjimokhtar-annaba, 2017.
- [3] Meriem Messaoudi « Elaboration et caractérisation de couches minces SnS », mémoire de doctorat LMD, université des freresmentouri-constantine, 2016.
- [4] M^{lle}RafiaaKihal, « Préparation par électrodéposition de semi-conducteurs en couches minces à base d'étain pour des cellules photovoltaïques », mémoire de doctorat en science, université 8 mai 1945 guelma, 2018.
- [5] R. Mariappana, T. Mahalingamb, V. Ponnuswamy, "Preparation and characterization of electrodeposited SnS thin films", *Optik* 122, (2011), 2216– 2219.
- [6] D. Avellaneda, M.T.S. Nair, P.K. Nair, *J. Electrochem. Soc.* 155(7) (2008) D517–D525.
- [7] K.T. Rama krishna Reddy, N.K. Reddy, R.W. Miles, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 90(18–19) (2006) 3041–3046.
- [8] M. Devika, N. Koteeswara Reddy, S. Venkatramana Reddy, K. Ramesh, K.R. Gunasekhar, *J. Mater. Sci.* 20 (2009) 1129–1134.

Chapitre-I : synthèse bibliographique sur les semi-conducteurs et le Matériau SnS

I.1. Introduction :

Les semi-conducteurs à large bande interdite et singulièrement leurs nanostructures sont au cœur de nombreux développements actuels.

Dans ce chapitre, nous proposons de présenter une brève revue des semi-conducteurs, en particulier des semi-conducteurs de type IV-VI, puis nous prenons un aperçu des propriétés de base du SnS, y compris sa structure cristalline, ses propriétés électriques et optiques.

I.2. Définition d'un semi-conducteur :

Un semi-conducteur est un solide cristallin dont les propriétés de conduction électrique sont Déterminées par deux bandes d'énergie particulières : d'une part, la bande de valence, qui correspond aux électrons impliqués dans les liaisons covalentes ; d'autre part, la bande de conduction, comprenant les électrons dans un état excité, qui peuvent se déplacer dans le Cristal [1].

Les matériaux semi-conducteurs possèdent une résistivité électrique qui diminue avec la température. Contrairement aux métaux, qui sont de bons conducteurs électriques mais dont la résistivité augmente avec la température. À température ambiante, la résistivité des semi-conducteurs se situe entre 10^{-2} et $10^9 \Omega \text{ cm}$, valeurs intermédiaires situées entre celles des bons conducteurs électriques ($10^{-6} \Omega \text{ cm}$) et celles des matériaux isolants (10^{14} à $10^{22} \Omega \text{ cm}$) [2].

I.3. Les différents types des semi-conducteurs :

I.3.1. Les semi-conducteurs intrinsèques :

Un semi-conducteur intrinsèque est un cristal idéal pur c'est-à-dire qui n'est pas pollué par des impuretés pouvant changer sa concentration des porteurs Libres (électrons, trous) [3].

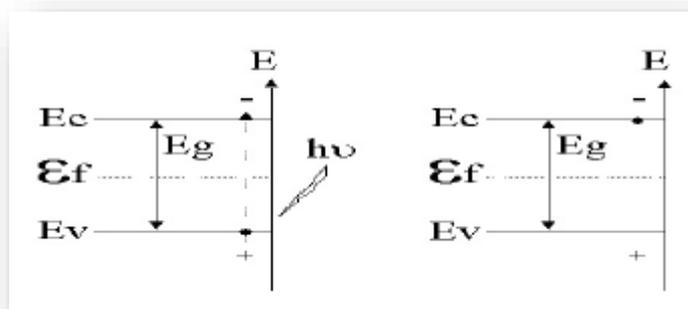


Figure. I.1 : Caractère intrinsèque d'un semi-conducteur [4].

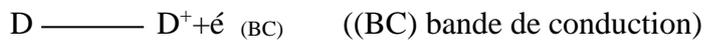
I.3.2. Les semi-conducteurs extrinsèques :

Un semi-conducteur extrinsèque est un semi-conducteur intrinsèque dopé par des impuretés spécifiques, tout en gardant le degré de pureté initial nettement supérieur au taux du dopage [5].

Il existe deux types de semi-conducteur extrinsèque :

I.3.2.1. Semi-conducteur de type n « donneur » :

Dans le cas d'un semi-conducteur de type n, les atomes dopants sont en substitution des Atomes du réseau et fournissent un électron à la bande de conduction selon le mécanisme :



D : l'élément donneur

L'augmentation de la concentration en électrons libres engendre un déplacement du niveau de Fermi du matériau vers la bande de conduction [4].

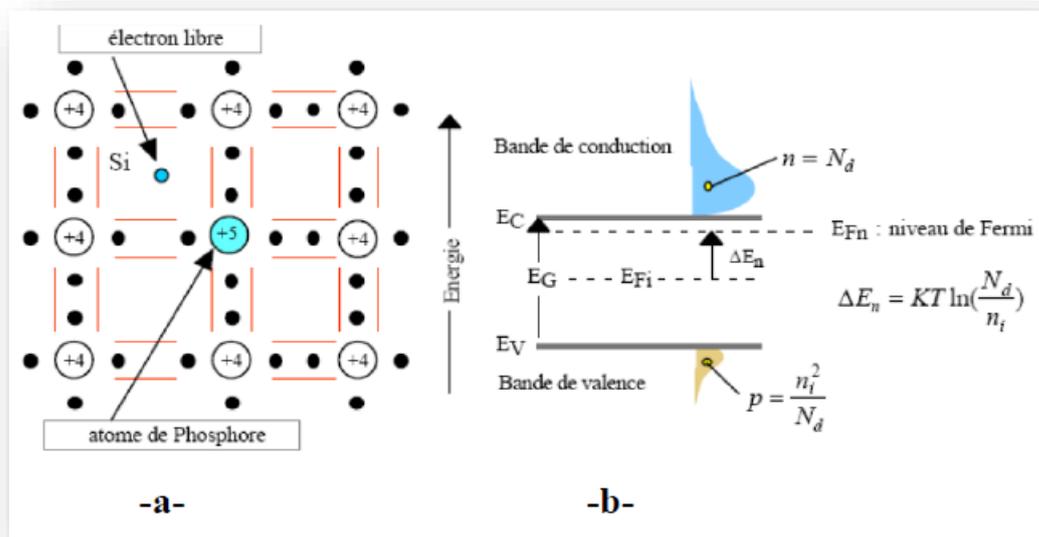
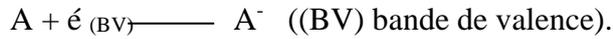


Figure. I.2 : dopage de type n, (a) montre la libération d'un électron par atome de Phosphore (b) schéma des bandes [3].

I.3.2.2. Semi-conducteur de type p « accepteur » :

Dans le cas d'un semi-conducteur de type p, les éléments dopants présentent un défaut d'électron par rapport à la matrice et captent un électron de la bande de valence selon le mécanisme :



Ils augmentent le nombre de charges positives dans la bande de valence et déplacent le niveau de Fermi vers la bande de valence [4].

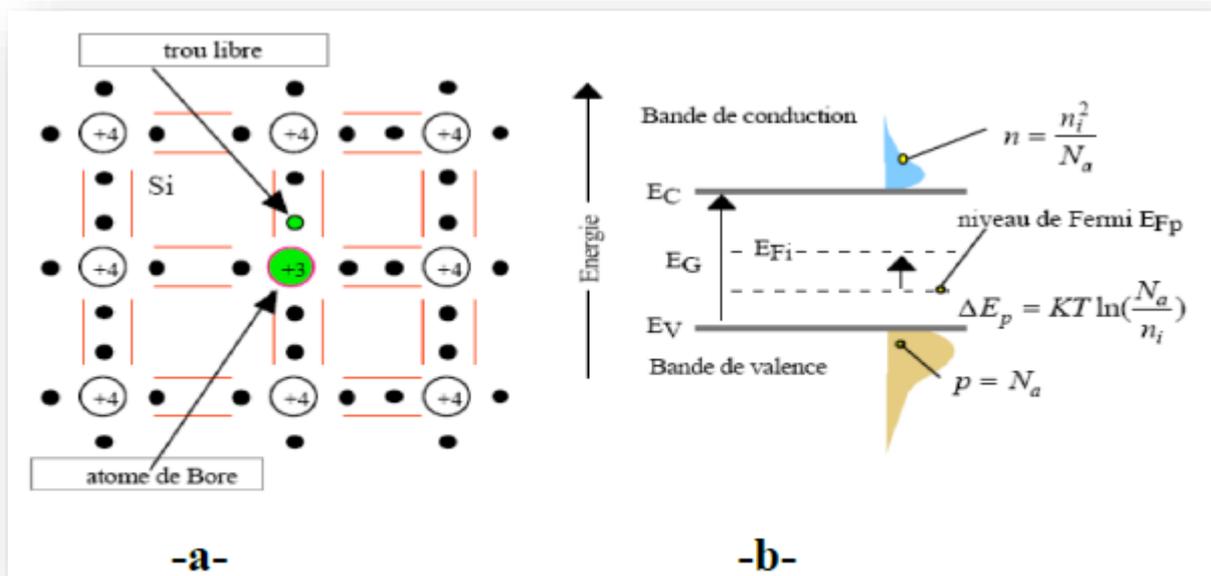


Figure. I .3: dopage de type p, (a) montre la libération d'un trou par atome de Bore, (b) schéma des bandes [3].

I.4. Les semi-conducteurs de type IV-VI :

I.4.1. Le groupe IV :

Les atomes de la colonne IV possèdent 2 électrons de valence sur leur dernière orbitale, par exemple : L'étain, Sn ([Kr] 4d10 5s2 5p2).

L'étain est un élément chimique de la famille des cristallogènes, de symbole Sn et de numéro atomique 50. C'est un métal gris-argent, malléable, moyennement ductile à Température ambiante. Il appartient à la 4ème colonne du tableau périodique, l'étain est compris, dans cette colonne, entre le germanium (Ge ; Z = 32) et le plomb (Pb ; Z = 82) [6].

Dans le tableau ci-dessous nous avons résumées quelques propriétés de ces trois éléments Ge, Sn et Pb :

| Propriétés physiques | Ge | Sn | Pd |
|--------------------------------------|---------|---------|-------|
| Numéro atomique | 32 | 50 | 82 |
| Poids atomique (g /cm ³) | 72.59 | 118.710 | 207.2 |
| Densité (g/cm ³) | 5.32 | 7.30 | 11.4 |
| Structure cristalline | Diamant | Diamant | - |
| Température de fusion (°K) | 1210.4 | 505.06 | 600.6 |
| Température d'ébullition (°K) | 3107 | 2876 | 2023 |

Tab N°. I.1 : principales propriétés de quelque élément du groupe IV [7].

I.4.2. Le groupe VI :

La colonne 16 ou VIA (chalcogènes) de la classification périodique, située à droite de ce Groupe de quatre colonnes, est constituée de trois éléments non-métaux (O, S, Se), de deux Métalloïdes (Te, Po).

Tous les éléments de cette famille possèdent six électrons sur la couche de valence (ns^2np^4) ou $ns^2(n-1)d^{10}np^4$ comme le montre le tableau. I.2.C'est pour cela qu'ils ont une forte tendance à capter deux électrons ou à former deux liaisons covalentes pour acquérir une couche saturée, afin de respecter la règle de l'octet [8].

| Élément | Symbole | Structure électronique |
|----------|---------|------------------------|
| Oxygène | O | [He] $2s^22p^4$ |
| Soufre | S | [Ne] $3s^2 3p^4$ |
| Sélénium | Se | [Ar] $3d^{10}4s^24p^4$ |
| Tellure | Te | [Kr] $4d^{10}5s^25p^4$ |

Tab N°. I.2 : structures électroniques des éléments chalcogènes.

L'élément soufre représente 0,60 % de la masse de la terre mais seulement 0,34 % de la masse De la croûte terrestre [8].

| Propriétés physiques | S | Se | Te |
|-------------------------------|---------------|---------------------------------------|--------------------------|
| Numéro atomique | 16 | 34 | 52 |
| Poids atomique (g /mol) | 32.064 | 78.96 | 127.6 |
| Structure cristalline | Rhomboédrique | Hexagonale | Hexagonale |
| Paramètre de réseau(A°) | / | a = 4.355 - 4.750 c = 4.72 – 4.949 | a = 4.4570 c = 5.9290 |
| Densité (g/ cm ³) | 2.06 | 4.5 – 4.81 | 6.2199 (20°C) |
| Température de fusion (°C) | 119 | 217 | 449.5 – 450 |

Tab N°. I.3: principales propriétés de quelque élément du groupe VI [9,10].

Les éléments des groupes IV et VI tels que Oxygène (O), Soufre (S), Sélénium (Se), Tellure (Te) Ge, Sn et Pb ...Peuvent former des composés entre eux : Oxydes (SiO₂, SnO₂), Sulfures (SnS, GeS), Séléniures (SnSe, PbSe), Tellurures (PbTe,GeTe), ainsi que d'autres composés [11].

I.5.Sulfure d'étain :

Les travaux sur SnS remontent au début du XXe siècle. Il a été signalé pour la première fois par un minéralogiste allemand herzenberg en 1932. Les composés binaires basés sur le système Sn-S ont un potentiel d'utilisation élevé dans les dispositifs optoélectroniques [12].

Le sulfure d'étain forme une variété de phases, telles que SnS (orthorhombique/ Zinc blende) SnS₂ (Hexagonale/ Trigonale), Sn₂S₃ (orthorhombique), et Sn₃S₄ (Tetragonale) [13] en raison de la polyvalence des caractéristiques de coordination de l'étain et du soufre.

Du point de vue technologique, le mono sulfure d'étain (SnS), le disulfure d'étain (SnS₂) et le composé Sn₂S₃ sont parmi les matériaux les plus intéressants, surtout les deux formes : SnS et SnS₂ [14].

I.6. Mono sulfure d'étain SnS :

Nommé aussi sulfure d'étain, le SnS est un composant du groupe IV-VI des semi-conducteurs constitué, par l'association d'atome d'étain de la colonne IV et l'atome soufre de la colonne VI de la table périodique des éléments chimiques [6].

Le matériau SnS attire beaucoup d'attention ces dernières années pour ses propriétés optiques, électriques...etc [15].

I.6.1. Les Propriétés cristallographique du SnS :

Il existe principalement deux types de structure cristalline pour le SnS, orthorhombique et Zinc blende.

À la température ambiante la structure du SnS est Orthorhombique, cette structure se compose de doubles couches perpendiculaires à l'axe c dans lesquelles les atomes Sn et S sont reliés par des faibles forces de Vander Waals [17].

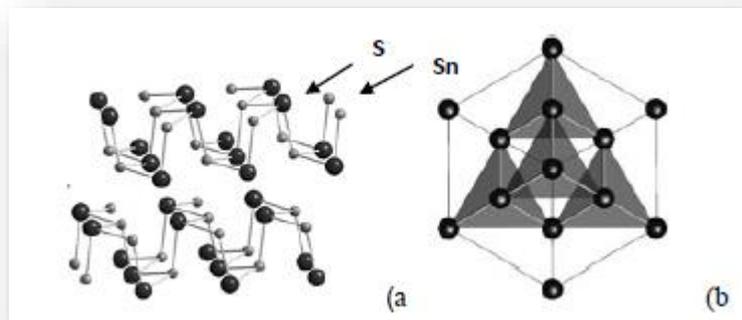


Figure. I.4 : Schéma de structures orthorhombique (a) et zinc blende (b) de SnS [6].

Les mailles élémentaires des deux structures ; zinc blende et orthorhombique sont présentées sur la figure ci-dessus. A partir de ces deux structures, nous remarquons que la structure zinc blende est plus dure et compacte que celle de l'orthorhombique, Mais la formation de cette structure reste très rare par rapport à l'orthorhombique qui est plus fréquente et plus stable [18,16].

N. K. Reddy, et al [20], ont élaboré des films de SnS par la technique de spray sur des substrats en verre à une température variant entre 100 et 450°C. Les films obtenus à 350°C sont

monophasés avec une orientation préférentielle sur le plan (111) qui correspond à la structure orthorhombique de SnS. Cependant, pour les températures du substrat ($T_s \leq 275^\circ\text{C}$ et $T_s \geq 425^\circ\text{C}$) on a noté la présence d'autres phases comme SnS_2 , Sn_2S_3 et SnO_2 [19, 20].

La présence de la phase SnO_2 à haute température est due à l'évaporation du soufre Car il est connu comme étant un élément très volatil c'est pour cela que l'oxygène le remplace. Ce phénomène a été confirmé par plusieurs auteurs [21].

I.6.2. Les propriétés optiques de SnS :

L'étude des propriétés optiques de la couche de sulfure d'étain est très importante en raison de son utilisation comme couche absorbante dans les cellules solaires. La transmittance, l'absorbance et le gap optique sont les propriétés optiques les plus intéressants dans la conversion photovoltaïque.

a) La transmittance :

Les films minces du sulfure d'étain SnS ont une transmittance faible dans la région du visible du spectre solaire 400 à 800 nm, ce qui permet son utilisation comme matériau absorbeur dans les cellules photovoltaïques [22].

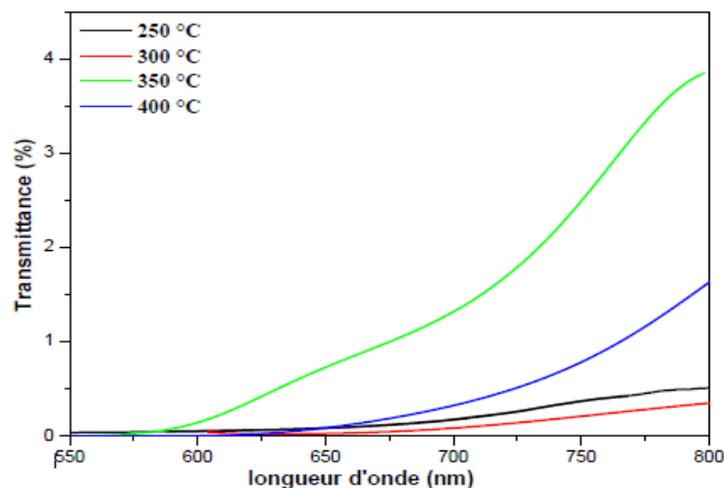


Fig. I.5 : spectres de transmittance des films SnS élaborés à différentes températures de Substrat [6].

La figure. I.6: montre le spectre de transmittance des films SnS préparés par la technique spray à différentes températures du substrat.

b) Le coefficient d'absorption et le gap optique de SnS :

Le SnS a un coefficient d'absorption (α) très élevé comme indiqué dans la figure I.6 au-dessus de la bande interdite [23] (E_g), il a un gap direct de 1.2-1.5ev et un gap indirect de 1.1ev [24].

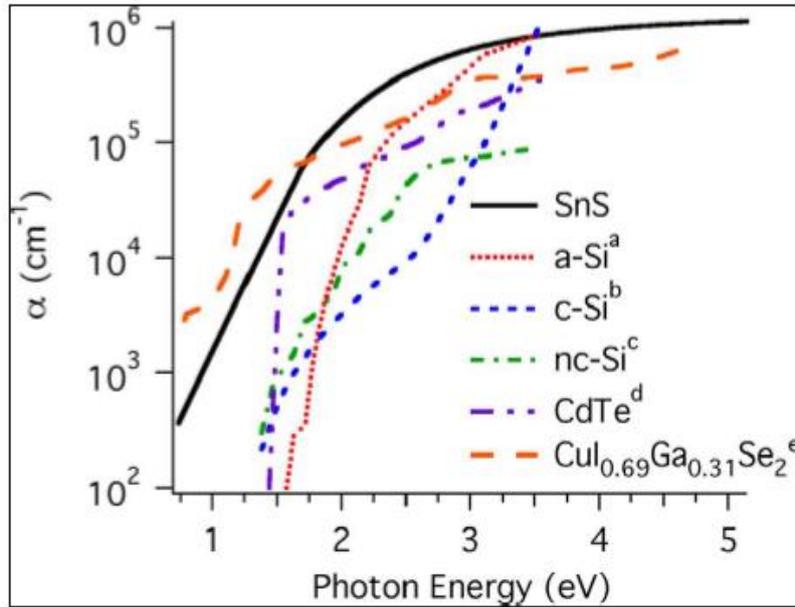


Figure. I.6 : Coefficients d'absorption pour les matériaux utilisés fréquemment dans les Panneaux photovoltaïques par rapport au SnS pulvérisée [13].

Cette figure montre le coefficient d'absorption de SnS par rapport aux matériaux absorbants traditionnels utilisés dans l'industrie, Où l'on note que les propriétés d'absorption de SnS sont proches ou supérieures à la majorité des matériaux qui existe dans le marché. Le tableau suivant présente les valeurs du gap optique de SnS données par divers chercheurs selon les variétés des techniques de dépôt des films de SnS.

| Technique de dépôt | Température de dépôt (°C) | Epaisseurs (μm) | Gap optique E_g (eV) | Réf |
|-----------------------|---------------------------|------------------------------|------------------------|------|
| CBD | 30 | 0.270 | 1.5 | [25] |
| Spray | 375 | 0.95 | 1.3 | [26] |
| Evaporation Thermique | 200-400 | 0.650 | 1.33-1.53 | [27] |
| Electrodéposition | 55 | 1.325 | 1.1 | [28] |

Tab N°. I.4 : Valeurs du gap optique de SnS élaboré par différentes techniques de dépôt.

A partir de ces résultats, la valeur moyenne du gap rapportée dans la plupart des études relatives au SnS préparé avec différentes méthodes est de l'ordre de 1.3 eV.

I.6.3. Propriété électrique du SnS :

La résistivité électrique des films SnS pour la structure orthorhombique dans l'obscurité est normalement entre 10^5 à $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$. Et la résistivité électrique des films SnS, zinc blende dans l'obscurité se situe autour de $1.7 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$. Il est normalement admis qu'une très haute résistivité électrique n'est pas bénéfique pour l'application dans les cellules solaires [15]. Alors, afin de dépasser cet obstacle plusieurs chercheurs ont étudié les propriétés électriques du SnS notamment l'identification des défauts limitant la performance de ce matériau. [5]. En outre, le SnS a à la fois le type p et n de conduction [29].

I.6.4. Application des films mince de sulfure d'étain :

Le sulfure d'étain (SnS) est utilisé dans diverses application telles que les systèmes d'enregistrement holographiques, et les cellules solaires photovoltaïques car ses éléments constitutifs sont peu coûteux, respectueux de l'environnement et facilement disponibles dans la nature [8].

1.7. Disulfure d'étain SnS₂ :

Le disulfure d'étain (SnS₂) est un semi-conducteur de type n à structure hexagonale de L'iodure de cadmium (CdI₂). Il est composé de feuilles d'atomes d'étain prises en sandwich entre

deux feuilles compactes d'atomes de soufre [30]. Il a montré un potentiel important pour la photo détectrice et pour la couche fenêtre dans les cellules solaires en raison de la forte mobilité des porteurs et de la large bande interdite qui varie entre 2,24 et 2,6 eV, selon différentes sources [31].

Les films minces SnS₂ ont été préparés en utilisant diverses procédures telles que le dépôt chimique en phase vapeur [32], dépôt chimique [33], dépôt de revêtement par trempage [34], spray [35], etc. .

La conductivité de type p et n de SnS et SnS₂ ouvre la voie au développement de cellules solaires à base de p-SnS / n-SnS₂ [36]. Un récent calcul théorique révèle que le rendement de conversion de ces cellules solaires est de 25,3% [37].

1.7.1. Structure cristalline de SnS₂ :

Disulfure d'étain (SnS₂) est une couche semi-conductrice à structure de type CdI₂ ou PbI₂ avec une cellule primitive Hexagonal. Il est composé de feuilles d'atomes d'étain prise en sandwich entre deux feuilles serrées d'atomes de soufre [30].

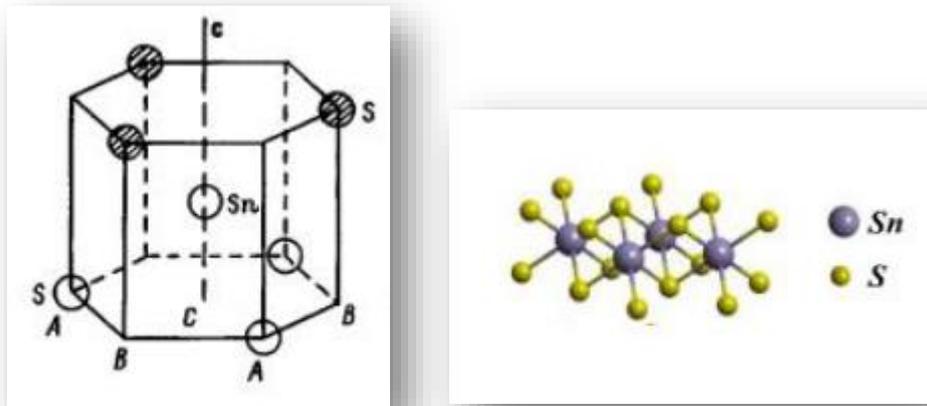


Figure.1.7. Location des atomes dans une couche mono-moléculaire de SnS₂ [7].

1.7.2. Propriétés optique de SnS₂ :

En ce qui concerne le SnS₂, 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. Il a un grand coefficient d'absorption dans la région visible ($>10^4 \text{ cm}^{-1}$) [7], et une bande de gap qui varie dans la palette 2,24 et 2,6 eV [31], 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 [7].

I.7.3. Propriétés électrique de SnS₂ :

On le compare avec le SnS, le SnS₂ a la possibilité de représenter à la fois le type p et le type n de conduction. Mais dans certaines conditions il représente une conductivité électrique de type-n. Ces deux caractéristiques font de ce composé adéquat pour le rôle d'un matériau fenêtre dans la structure des hétérojonctions [7].

I.8. Conclusion :

Dans ce chapitre ont été passé en revue les propriétés des semi-conducteurs particulièrement les semi-conducteurs binaires, Nous avons également présenté les différentes propriétés structurales, électroniques et optiques des matériaux SnS.

Références du chapitre I

- [1] Mr. Said Benramache, « Elaboration et caractérisation des couches minces de ZnO Dopées Cobalt et indium », mémoire de doctorat, université mohamed khider – biskra, 2012.
- [2] Salah Yahiaoui, « L'effet de la molarité des différentes sources d'étain sur les propriétés Des couches minces d'oxyde d'étain SnO₂ élaborées par spray ultrasonique », mémoire de Magister, université mohamed khider – biskra, 2014.
- [3] Physique des solides et des semi-conducteurs et dispositifs, prof olivier bonnaud, Université de rennes 1, Juin, (2003).
- [4] Souad Laghrib, « Synthèse des films minces de : SnO₂, SnO₂: In par deux procédés Physique et chimique et étude de leur caractérisation », mémoire de doctorat, université ferhat Abbas-setif- .
- [5] Khoualdia Sabah, « Etude des Propriétés Structurales et Electroniques des semi-Conducteurs Binaires CaX (X=S, Se, Te) », mémoire de master, université larbi Tébessi ,2016.
- [6] Meriem Messaoudi, « Elaboration et caractérisation de couches minces SnS », mémoire de doctorat lmd, université freres mentouri-costantine, 2016.
- [7] Kenza Kamli, - Elaboration et caractérisation physico-chimique des couches minces de sulfure d'étain par spray ultrasonique : Effet des sources d'étain- Mémoire de Magister, Université mohamed khider-biskra, 2013.
- [8] Imane bouhaf kherkhachi, « étude de couche mince de sulfure d'étain (SnS) élaborée par moyens chimique pour application technologiques », », mémoire de doctorat, université med khider de biskra 2016-2017.
- [9] P. Baranski, V. Klotchkov, I. potykévitch, aide-mémoire, deuxième partie, éditions de Moscou, 1978.
- [10] [http://www. Fiches internationales de sécurité chimique. Soufre. htm](http://www.Fiches internationales de sécurité chimique. Soufre. htm).
- [11] T. Chattopadhyay, A. Werner, H. G. von Schnering, Revue Phys. Appl. 19, (1984) 807-813.
- [12] R. Herzenberg, Rev. Miner 4 (1932) 33.
- [13] R.E. Banai, M.W. Horn, J.R.S. Brownson, Solar Energy Materials & Solar Cells, 150 (2016) 112–129.
- [14] M. Calixto-Rodriguez, H. Martinez, A. Sanchez-Juarez, J. Campos-Alvarez, A. Tiburcio-Silver, M.E. Calixto, J.Thin Solid Films 517 (2009) 2497–2499.
- [15] C. Gao, H. Shen, L. Sun, Applied Surface Science, 257 (2011) 6750-6755.

- [16] M^{lle} Rafiaa Kihal « Préparation par électrodéposition de semi-conducteurs en couche Minces à base d'étain pour des cellules photovoltaïques », mémoire de doctorat, université 8 mai 1945 guelma, 2018.
- [17] J. Chao, Z. Xie, X.B. Duan, Y. Dong, Z. Wang, J. Xu, B. Liang, B. Shan, J. Ye, D. Chen and G. Shen, *Cryst. Eng. Comm*, 14 (2012) 3163.
- [18] Kenza Kamli « Etude et élaboration des composés binaires et ternaires destinés à des Applications photovoltaïques », mémoire de doctorat, université badji mokhtar-annaba ,2017.
- [19] N. Koteeswara Reddy, K.T. Ramakrishna Reddy “Electrical properties of spray pyrolytic tin sulfide films”, *Solid-State Electronics* 49, (2005), 902–906.
- [20] M. Calixto-Rodriguez, H. Martinez, A. Sanchez-Juarez, J. Campos-Alvarez, A. Tiburcio-Silver, M.E. Calixto, *J. Thin Solid Films* 517 (2009) 2497–2499.
- [21] G.H. Yue, D.L. Peng, P.X. Yan, L.S. Wang, W. Wang, X.H. Luo, *J. Alloys and Compounds* 468 (2009) 254–257.
- [22] E. Guneri, C. Ulutas, F. Kirmizigul, G. Altindemir, F. Gode, C. Gumus, *J. Appl Surf Sci* 257 (2010) 1189–1195.
- [23] D. Avellaneda, M.T.S. Nair, P.K. Nair, *J. Electrochem. Soc.* 155(7) (2008) D517–D525.
- [24] T. Sorgenfrei, F. Hofherr, T. Jauß, A. Cröll, *Cryst. Res. Technol.* 48(4) (2013) 193–199.
- [25] Y. Jayasree, U. Chalapathi, P. Uday Bhaskar, V. Sundara Raja “Effect of precursor concentration and bath temperature on the growth of chemical bath deposited tin sulphide thin films”, *Applied Surface Science*. 258, (2012), 2732–2740.
- [26] T.H. Sajeesh, Anita R. Warriar, C. Sudha Kartha, K.P. Vijayakumar, “Optimization of parameters of chemical spray pyrolysis technique to get n and p-type layers of SnS”, *Thin Solid Films* 518, (2010), 4370–4374.
- [27] Biswajit Ghosh, Rupanjali Bhattacharjee, Pushan Banerjee, Subrata Das, “Structural and optoelectronic properties of vacuum evaporated SnS thin films annealed in argon ambient”, *Applied Surface Science* 257, (2011), 3670–3676.
- [28] R. Mariappana, T. Mahalingamb, V. Ponnuswamy, “Preparation and characterization of electrodeposited SnS thin films”, *Optik* 122, (2011), 2216–2219.
- [29] B.G. Jeyaprakash, R. Ashok kumar, K. Kesavan, A. Amalarani, *Journal of American Science* 6(3):22-26, (2010) ISSN: 1545-1003.
- [30] D.L. Greenaway, R. Nitsche, *J. Phys. Chem. Solids* 26, 1445(1965).
- [31] *International Journal of Materials Science and Applications* 2016; 5(5): 188-193. [32] L. S. Price, I. P. Parkin, A. M. E. Hardy and R. J. H. Clark. (1999) *Chem. Mater.* 11, 1792.

- [33] C. D. Lokhande (1990) *J. Phys. D: Appl. Phys.* 23, 1703.
- [34] S. K. Panda, A. Antonakos, E. Liarokapis, S. Bhattacharya and S. Chaudhuri (2007) *Mater. Res. Bull.* 42, 576.
- [35] C. Khélia, K. Boubaker, T. B. Nasrallah, M. Amlouk and S. Belgacem (2009) *J. Alloys Compd.* 461, 477.
- [36] J.-H. Ahn, M.-J. Lee, H. Heo, J.H. Sung, K. Kim, H. Hwang, M.H. Jo, Deterministic Two-Dimensional Polymorphism Growth of Hexagonal n-Type SnS₂ and Orthorhombic p-Type SnS Crystals, *Nano Lett.* 15 (2015) 3703–8. doi: 10.1021/acs.nanolett.5b00079.
- [37] S. Lin, X. Li, H. Pan, H. Chen, X. Li, Y. Li, Numerical analysis of SnS homojunction solar cell, *Superlattices Microstruct.* 91 (2016) 375–382. doi: 10.1016/j.spmi.2016.01.037.

Chapitre-II : Techniques d'élaboration et de caractérisation

II.1. Introduction :

Dans ce chapitre, nous allons présenter des généralités sur les couches minces et les différentes méthodes de leur dépôt et les techniques de caractérisation.

II .2. Généralités sur les couches minces :

II.2.1. Définition d'une couche mince :

Par principe, une couche mince 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 " μm ". [1] Cette très faible distance entre les deux surfaces limites entraîne une perturbation de la majorité des propriétés physiques. La différence essentielle entre le matériau à l'état massif et à l'état de couches minces est en effet liée au fait que, dans l'état massif, on néglige, généralement, le rôle des limites dans les propriétés, tandis que, dans une couche mince, ce sont au contraire les effets liés aux surfaces limites qui sont prépondérants. Il est assez évident que plus l'épaisseur sera faible et plus cet effet de bi dimensionnalité sera exacerbé, et qu'inversement lorsque l'épaisseur d'une couche mince dépassera un certain seuil l'effet des limites deviendra minime et le matériau retrouvera les propriétés bien connues du matériau massif [2].

II.2.2. Intérêt et caractéristiques des couches minces :

L'intérêt accordé aux couches minces provient essentiellement de l'utilisation économique des matériaux en rapport avec les propriétés physiques et de la simplicité des technologies mise en œuvre pour leur réalisation (élaboration facile, peu coûteuse...) [1]. Une Grande variété de matériaux est utilisée pour produire ces couches minces, on peut citer les Métaux, alliages, oxydes, les polymères... [2].

La seconde caractéristique essentielle d'une couche mince est quelle que soit la procédure employée pour sa fabrication, une couche mince est toujours solidaire d'un substrat sur lequel elle est construite.

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 [1][2].

II.2.3. Mécanismes de croissance des couches minces :

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

- La production des espèces ioniques, moléculaires, atomiques appropriées.
- Le transport de ces espèces vers le substrat.
- Condensation sur ce même substrat : la nucléation, coalescence puis la croissance.

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

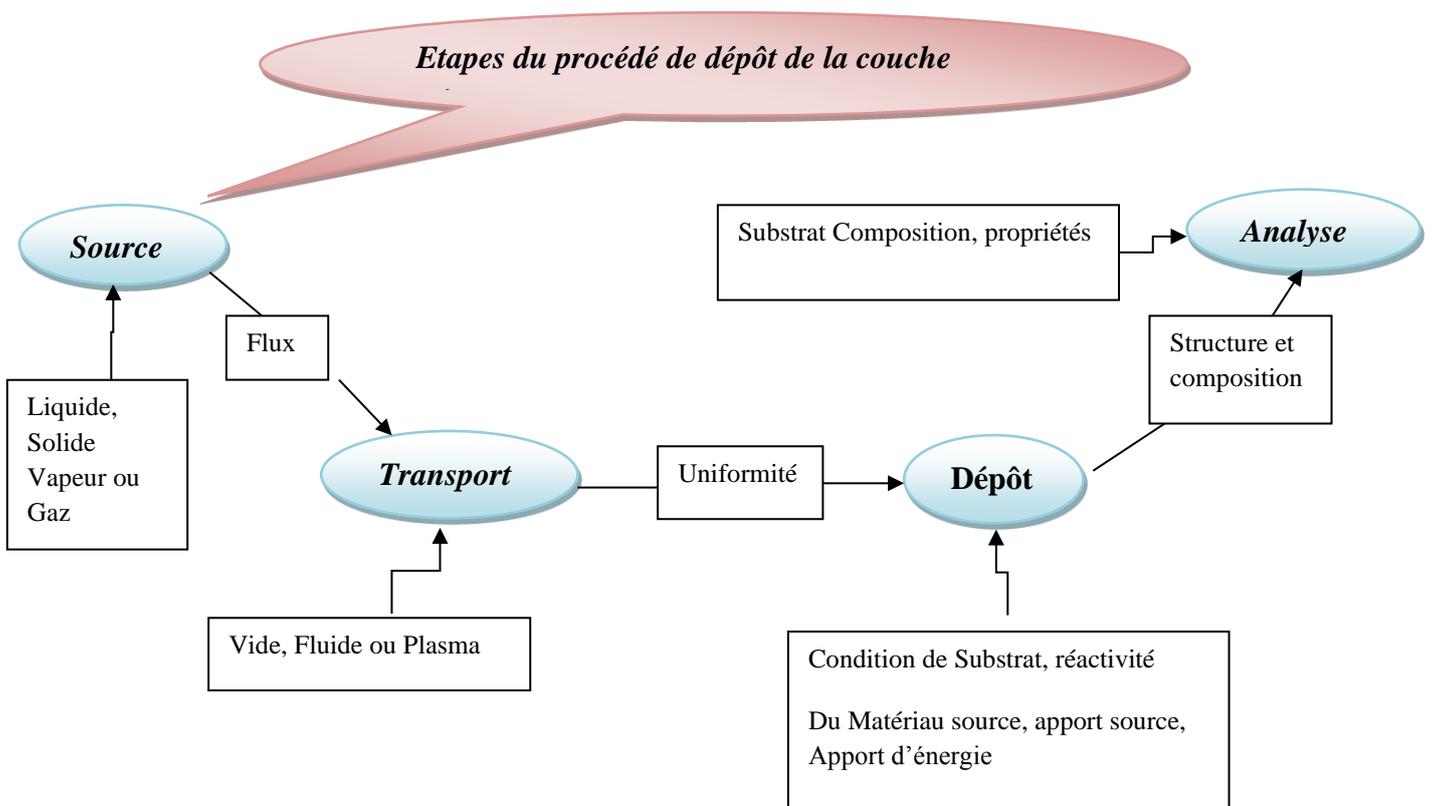


Figure. II.1 : Diagramme des étapes du procédé de fabrication de couches minces.

b) Nucléation :

C'est le phénomène qui accompagne les changements d'état de la matière et qui consiste en l'apparition, au sein d'un milieu donné, de points de transformation à partir desquels se développe une nouvelle structure physique ou chimique. Les espèces pulvérisées arrivant sur le substrat ne sont pas thermodynamiquement en équilibre avec le substrat et se déplacent sur toute la surface de celui-ci. Dans cet état, elles interagissent entre elles et forment ce que l'on appelle de "clusters". [3] Ces "clusters" appelés également nuclei ou îlots, sont instables et tendent à se désorber.

Toutefois, si les paramètres de dépôt sont tels que les îlots entrent en collision les uns avec les autres, ils se développent dans les trois dimensions. Pour une certaine taille, les îlots deviennent thermodynamiquement stables, on dit alors que le seuil critique de nucléation a été franchi [4].

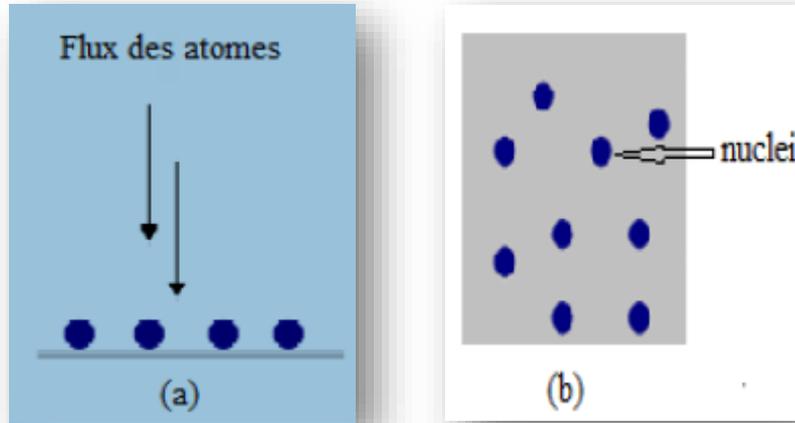


Figure. II.2: Schéma de la nucléation des couches minces.

(a) : l'arrivée des atomes sur un substrat. (b) : la morphologie du substrat [5].

a) Coalescence :

Les nucleus croissent en taille mais aussi en nombre jusqu'à atteindre une densité maximale de nucléation. Celle-ci ainsi que la taille moyenne de ces nucleus aussi appelés îlots dépendent d'un certain nombre de paramètres tels que l'énergie des espèces pulvérisées, le taux de pulvérisation, l'énergie d'activation, d'adsorption, de désorption, de la diffusion thermique, de la température du substrat, de la topographie et de la nature chimique des substrats [3,6].

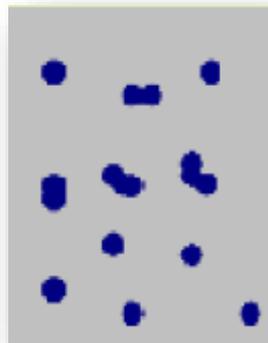


Figure. II.3 : schéma qui représente la coalescence des couches minces [5].

c) Croissance :

La dernière étape dans le procédé de fabrication du film est l'étape de coalescence dans laquelle les îlots commencent à se regrouper. Cette tendance à former des îlots plus grands est améliorée par la croissance de la mobilité de surface des espèces adsorbées. Cette amélioration est obtenue en augmentant la température du substrat. Ces plus grands îlots croissent encore, en laissant des canaux et des trous sur le substrat. La structure du film dans cette étape change passant d'un type d'îlots discontinus en un type de réseaux poreux. Un film continu est formé en remplissant les canaux et les trous [5,6].

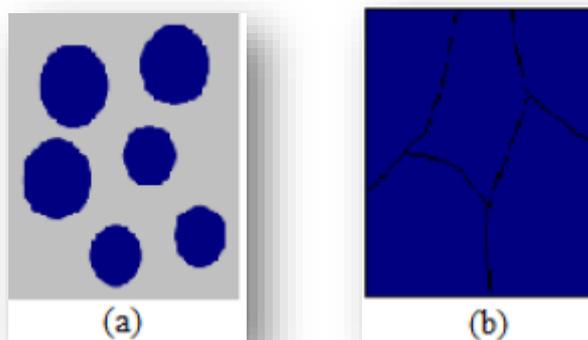


Figure. II.4: la croissance des couches minces. (a): étape après coalescence. (b) : la Croissance [5].

II.3. Techniques de dépôt des couches minces :

Il existe de nombreuses techniques de dépôt de la couche mince qui sont réparties en méthodes chimiques et méthodes physique. Les méthodes chimiques se scindent en deux avec les dépôts en solution et les dépôts en phase vapeur, pour les méthodes physiques on retrouve les techniques de dépôts classiques comme la pulvérisation sous toutes ses formes l'évaporation, l'ablation laser. La classification des méthodes est présentée sur le schéma de la figure II.5.

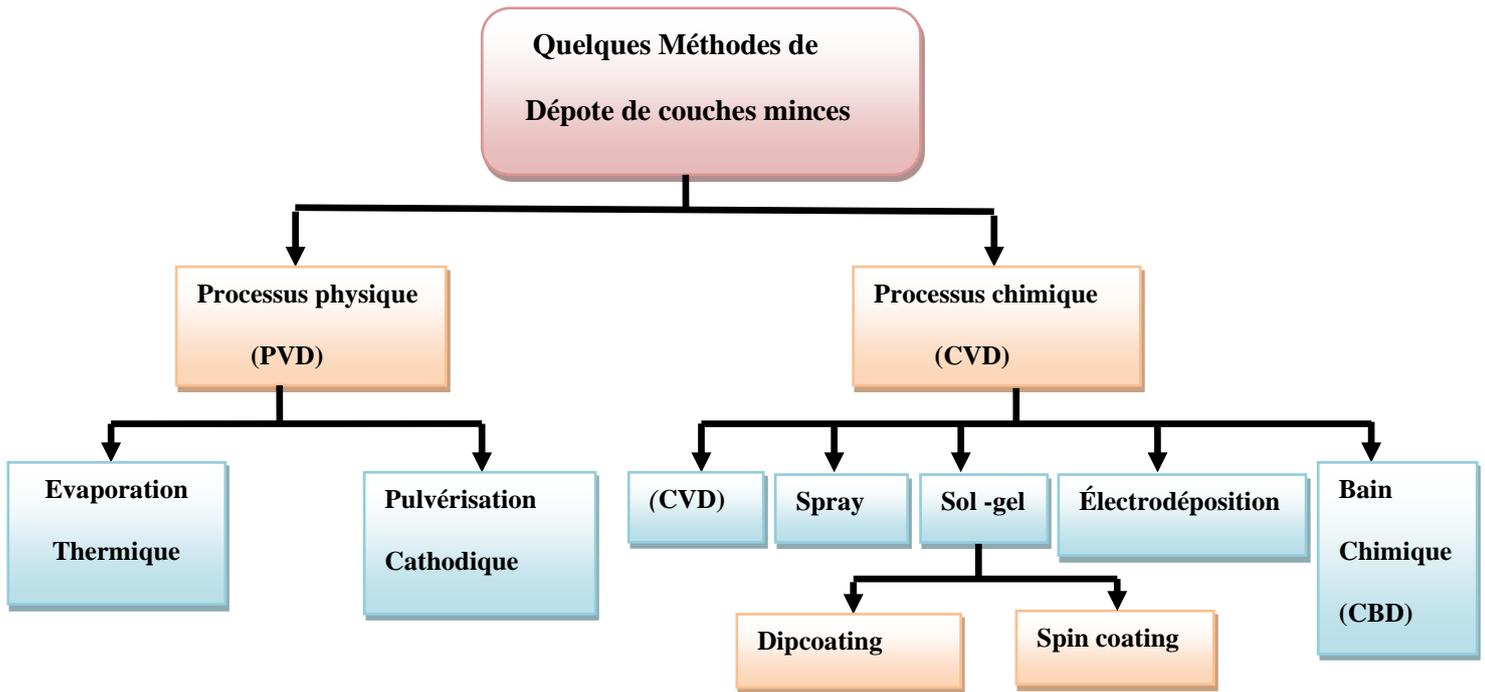


Figure. II.5 : Méthode générales de dépôt des couches minces sous vide.

II.3.1. Processus physique :

II.3.1.1. Pulvérisation cathodique :

La pulvérisation cathodique est une technique qui consiste à bombarder une cible (cathode) à l'aide d'un gaz neutre (en général l'argon) de manière à ce que les espèces éjectées de la cible viennent de déposer sur un substrat. Le bombardement a lieu sur la cible qui est placée sur la cathode attirant les ions positifs générés dans un plasma de gaz à basse pression [4,7].

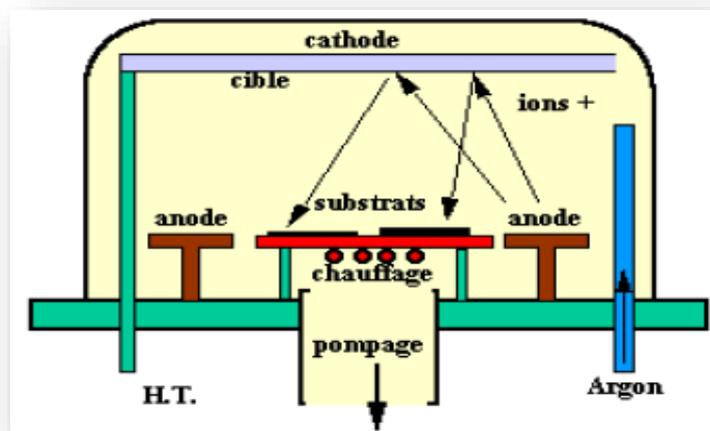


Figure. II.6 : Bâti de dépôt par pulvérisation cathodique [8].

En pulvérisation cathodique, on distingue la pulvérisation simple et la pulvérisation réactive [9].

Cette technique permet le dépôt de tous types de matériaux, simples ou composés, réfractaires, conducteurs ou diélectriques sur tous types de substrats qui acceptent une mise sous vide et un léger échauffement (60-70°C) [10].

II.3.1.2. L'évaporation thermique :

Cette méthode consiste simplement à évaporer ou à sublimer le matériau à déposer dans un creuset sous vide en le chauffant à haute température. Le matériau évaporé est déposé par condensation sur le substrat à recouvrir et pour ainsi former une couche sur le substrat [11].

L'évaporation du matériau source peut être obtenue, soit par effet joule, par induction de chaleur, par bombardement ionique ou électronique ou par faisceau laser.

Plus la pression est basse, plus les trajectoires des particules vaporisées seront rectilignes. Cette technique nécessite l'utilisation d'une puissance suffisante pour mettre en vapeur les composés les plus réfractaires [12].

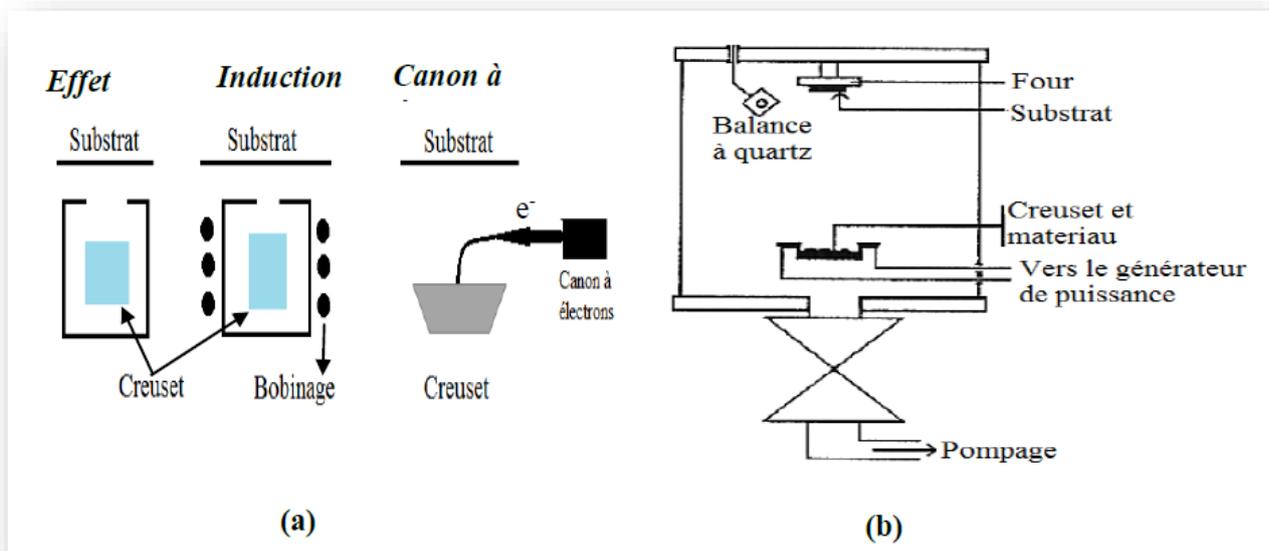


Figure : II.7: (a) Méthodes d'évaporation, (b) Bâti de dépôt par évaporation thermique [4].

II.3.2. Processus Chimique :

II.3.2.1. Dépôt par bain chimique (CBD) :

Le dépôt par bain chimique (Chemical Bath Déposition ; 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 hétéro nucléation 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 [13].

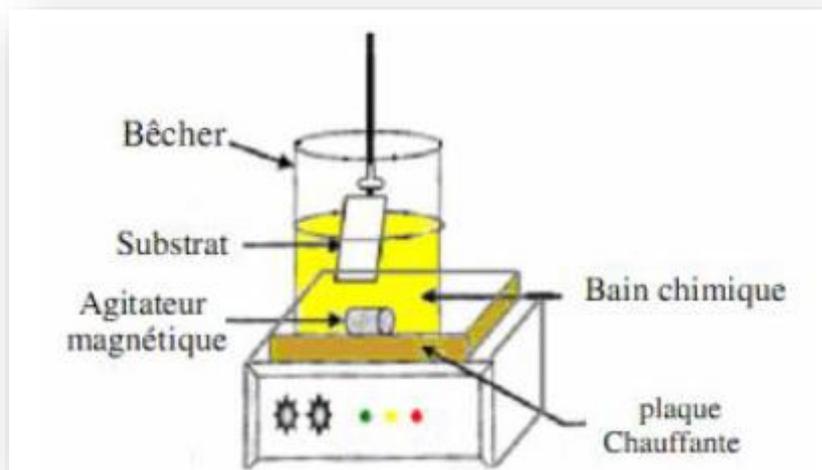


Figure. II.8: Schéma représentatif d'un équipement de dépôt par bain chimique [13].

II.3.2.2. Le dépôt par spray :

Le spray est une technique de dépôt utilisée pour préparer les films minces et épais. Une méthode très simple, n'exige pas de produits chimiques de haute qualité. Même des films multicouches peuvent être facilement préparés en utilisant cette technique [14,15].

L'équipement typique du spray 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.

Le dépôt de couches minces par la technique spray se traduit par la pulvérisation d'une solution d'un sel de métal sur un substrat chauffé. Les gouttelettes arrivant sur le substrat conduisent à la formation d'un dépôt après décomposition et réaction chimique en surface [15].

II.3.2.2.1. Principe de la méthode spray :

Cette méthode consiste à pulvériser une solution sur un substrat chauffé à l'aide d'un atomiseur [10]. La température du substrat permet l'activation de la réaction chimique entre les composés. L'expérience peut être réalisée à l'air (si les matériaux utilisés sont inoffensifs) et peut être préparée dans une enceinte (ou bien une chambre de réaction).

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

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

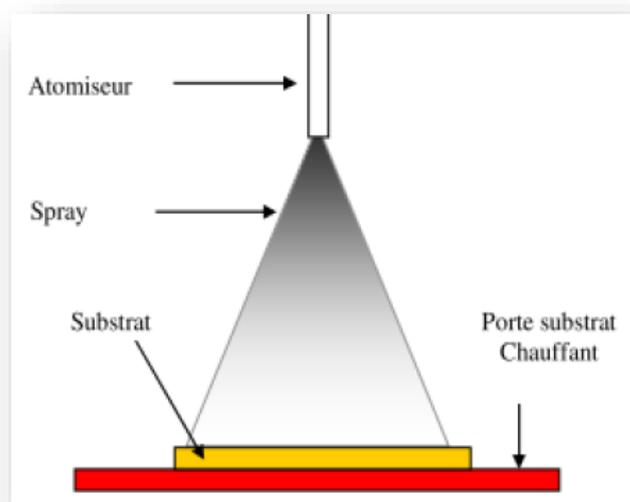


Figure. II.9: Schéma synoptique d'un équipement de dépôt par spray [15].

II.3.2.3. Le procédé sol-gel :

La première utilisation industrielle date des années 1930 par la firme allemande Schott, avec un brevet sur la fabrication de rétroviseur en 1939 [16].

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 basse température [17].

Le procédé sol-gel est l'une des méthodes de préparation des matériaux de type oxyde métallique tels que les céramiques et les verres [4].

Le processus sol-gel comprend trois étapes :

- Préparation de la solution de dépôt.
- Formation des couches minces par la méthode de trempage ou bien par la méthode de tournette.
- Traitement thermique [18].

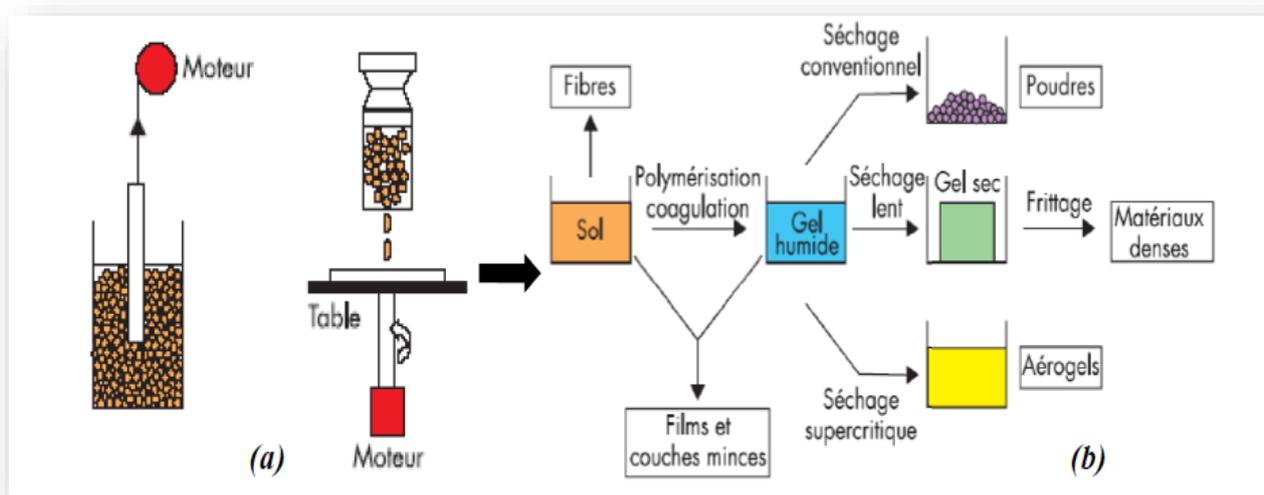


Figure. II.10: (a) Dip-coating et Spin-coating, (b) xérogel : séchage classique (évaporation

Normale) [4].

II.3.2.3.1. Le dépôt par 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 [18].

Les principaux paramètres qui affectent l'épaisseur du dépôt par ce procédé sont : la vitesse d'extraction, la concentration ainsi que la viscosité de la solution et le temps d'immersion. L'épaisseur du film s'accroît avec l'augmentation de ces derniers quatre paramètres cités précédemment, des conditions techniques, telles que la régularité du déplacement ou l'inclinaison du substrat, peuvent influencer dans des proportions plus ou moins importantes l'épaisseur des dépôts [19].

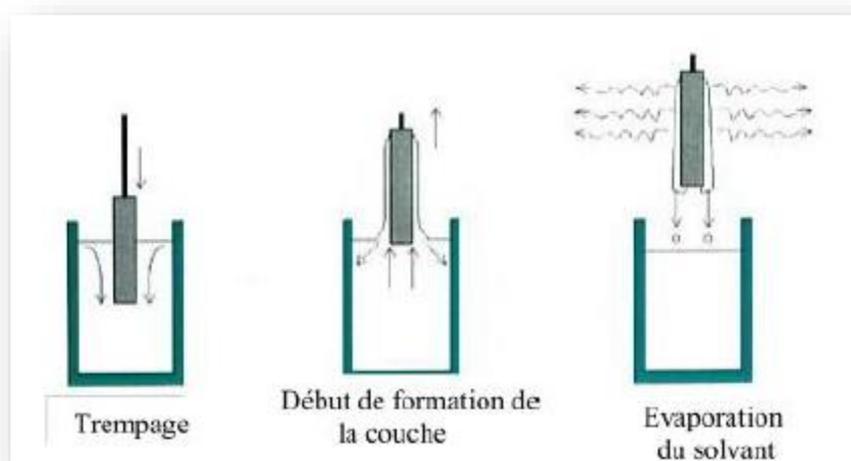


Figure. II.11 : Les différentes étapes de l'obtention d'un dépôt lors du dip-coating [18].

II.3.2.3.2. Le dépôt par Spin-coating :

Le procédé de centrifugation consiste à épandre une goutte de la solution (gélifiée) sur un substrat tournant. La solution est versée au centre du substrat manuellement ou mécaniquement. Cette technique repose sur l'équilibre entre les forces centrifuges contrôlées par la vitesse de rotation du substrat et les forces de viscosité déterminées par la viscosité de la solution. Le spin-coating est utilisé pour la fabrication de couches minces inférieures à $1\ \mu\text{m}$ [17].

- **Les étapes d'élaboration des couches minces par Spin-coating :**

Cette technique est réalisée généralement en quatre étapes principales suivant :

-1^{ère}étape : le dépôt de la solution.

Habituellement, la quantité déposée sur le substrat est de quelques gouttes. Il est important dans cette étape de s'assurer que la quantité du sol déposée est suffisante pour recouvrir toute la surface du substrat, et par la suite éviter la présence des zones non recouvertes en matière.

-2^{ème} étape : le début de la rotation.

Cette étape est caractérisée par l'expulsion de la solution de la surface vers l'extérieur par le mouvement de rotation.

-3^{ème} étape : la rotation à vitesse constante permet l'éjection de l'excès de liquide sous forme de gouttelettes et la diminution de l'épaisseur du film de façon uniforme.

-4^{ème} étape : l'évaporation des solvants les plus volatils qui accentue la diminution de l'épaisseur du film déposé [2, 20].

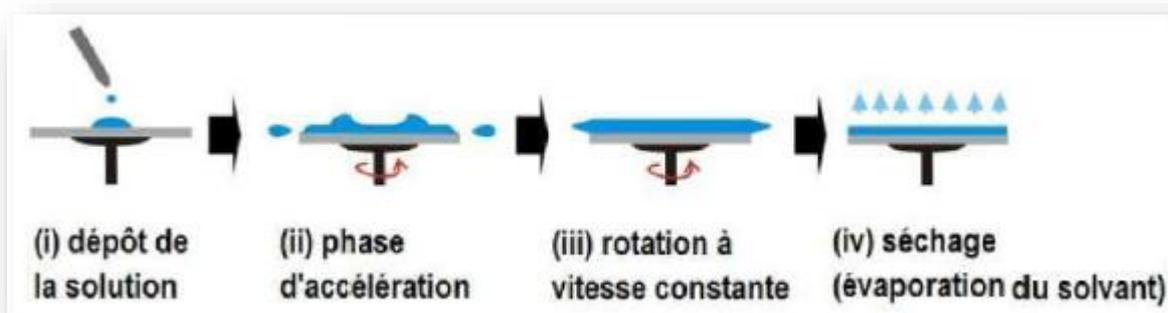


Figure. II.12 : les quatre étapes du dépôt de couches minces par spin casting [21].

II.4. Techniques de caractérisations des couche minces :

La caractérisation des couches minces s'appuie sur des méthodes fortes variées dans ce chapitre, on va présenter les différentes techniques que nous avons souhaité utiliser pour caractériser nos échantillons, à savoir :

- La Microscopie Electronique à Balayage.
- La diffraction de rayons X (DRX).
- La spectrophotométrie UV-Visible.
- La technique des quatre pointes.

II.4.1. Microscopie électronique à balayage (MEB) :

La microscopie électronique à balayage (MEB) est peut-être la technique la plus utilisée dans le domaine des couches minces et leur caractérisation. Cet outil est utilisé pour une étude morphologique des couches minces [22].

II.4.1.1. Principe :

Le microscope à balayage utilise un faisceau d'électrons très fin qui balaye point par point la surface de l'échantillon. L'interaction du faisceau avec l'objet crée différentes émissions de particules qui sont analysées à l'aide de détecteur approprié : électrons secondaires, électrons rétrodiffusés, électrons transmis, émission de rayons X captée de façon synchrone avec le balayage du faisceau sur l'échantillon, l'intensité de chacun de ces signaux module la luminosité d'écran de télévision donnant des images noir et blanc que l'on peut mixer entre elles [23].

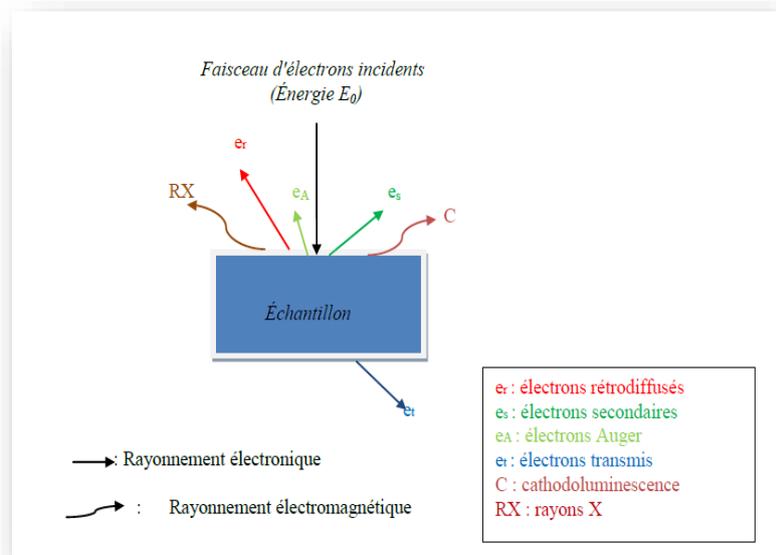


Figure. II.13: Représentation schématique de l'interaction entre un faisceau d'électron et la Surface d'un échantillon [23].

❖ L'électronique à balayage possède 3 détecteurs :

- Les électrons secondaires.
- Les électrons rétrodiffusés.
- Les Rayons X (ou photons X) [24].

II.4.2: Diffraction de rayon X :

La diffraction des rayons X est couramment utilisée pour la caractérisation structurale des matériaux. [10] Elle permet de déterminer les phases cristallines qui sont présentes dans l'échantillon et d'évaluer la cristallinité de ces phases. Elle fournit des informations sur les directions de croissance cristallographique des films [2].

II.4.2.1. Principe :

Lorsqu'un faisceau de rayons X monochromatique est dirigé sur un matériau polycristallin, il est en partie réfléchi par les plans atomiques de certains cristaux.

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 un autre flux faible ces variations dépendent des directions qui forment le phénomène de diffraction des rayons X. [25] Un détecteur reçoit le faisceau de rayons X diffracté par cet échantillon et enregistre l'intensité en fonction de l'angle de diffraction 2θ . Lorsque la loi de Bragg est vérifiée, un pic de diffraction correspondant à la famille de plans considérée est obtenu sur le diffractogramme [26].

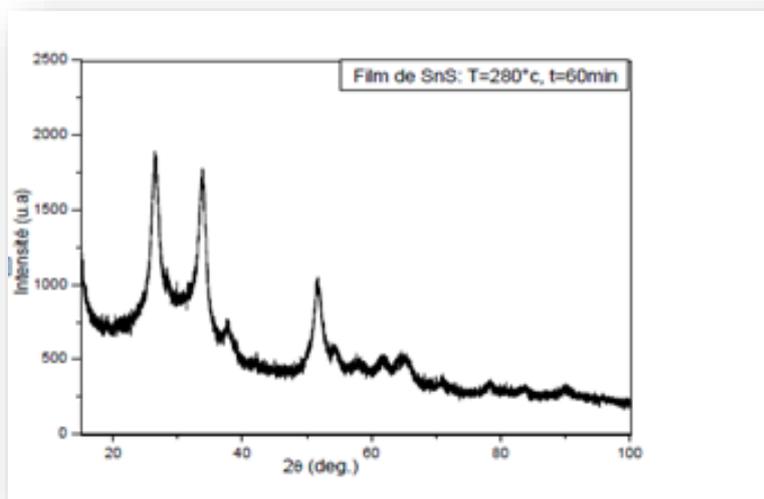


Figure. II.14: Spectre de diffraction des rayons-X (DRX) d'une couche mince [27].

II.4.2.2. La loi de Bragg :

Les directions dans lesquelles les interférences sont constructives, appelées "pics de diffraction" peuvent être déterminé par la loi de Bragg donnée par l'équation suivante [27] :

$$2d_{hkl}\sin(\theta_{hkl}) = n.\lambda$$

Avec :

θ_{hkl} : L'angle entre le faisceau incident et les plans diffractant d'indices de Miller (hkl).

d_{hkl} : la distance inter-réticulaire entre les plans diffractant.

λ : La longueur d'onde du faisceau incident.

n : L'ordre de la diffraction [27].

L'étude du diffractogramme permet de remonter à un grand nombre d'informations :

- Les phases cristallines (position et intensité des raies diffractées)
- Les défauts d'empilement (forme des pics)
- La taille des grains (les largeurs des pics à mi-hauteur)
- L'orientation des cristallites (l'absence ou présence de réflexions) [28].

Pour l'identification des pics observés sur les spectres de diffraction, nous utilisons les fiches JCPDS.

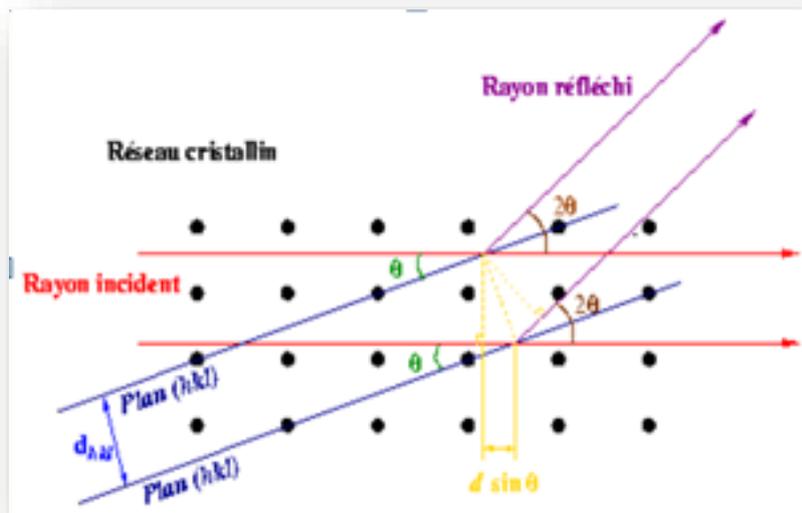


Figure II.15. : Principe de la loi de Bragg [15].

II.4.2.3 : Détermination de la taille des grains :

A partir des spectres de diffraction, il est possible de calculer les tailles cristallites des phases des dépôts en utilisant la formule de Scherrer donnée par la relation [22] :

$$D = \frac{0,9 \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta}$$

Où :

D : est la taille moyenne des cristallites.

β : est la largeur à mi-hauteur exprimée en radian de la raie diffractée d'angle 2θ

θ : est l'angle de diffraction en degrés.

λ : est la longueur d'onde du faisceau de rayon X (Å) [25].

La figure II.16, montre la largeur à mi-hauteur β de l'échantillon de SnS déposé à partir de chlorure d'étain à une température de 350 °C pendant un temps de 30 min, où $\Delta(2\theta)$ et θ sont la largeur à mi-hauteur et l'angle de diffraction relatif au pic (111) respectivement [27].

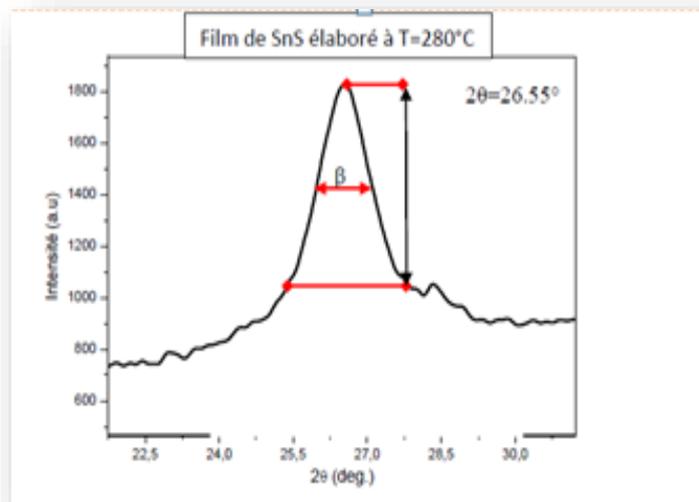


Figure. II.16 : Illustration montrant la définition de β à partir de la courbe de diffraction des Rayons X [27].

II.4.3. Spectroscopie UV-Visible :

Les domaines de la spectroscopie sont généralement distingués selon l'intervalle de longueurs d'ondes dans lequel les mesures sont réalisées. On peut distinguer les domaines suivants : ultraviolet-visible, infrarouge et micro-onde. Dans notre cas, nous avons utilisé un spectrophotomètre enregistreur à doubles faisceaux, dont le principe de fonctionnement est représenté sur la figure II-17, par lequel nous avons pu mesurer des courbes représentant la variation de la transmittance, en fonction de la longueur d'onde dans le domaine de l'UV Visible (200-800nm). En exploitant ces courbes, il est possible d'estimer l'épaisseur du film, et de déterminer ses caractéristiques optiques ; tels que : le seuil d'absorption optique, le coefficient d'absorption, la largeur de la bande interdite et l'énergie d'Urbach [29].

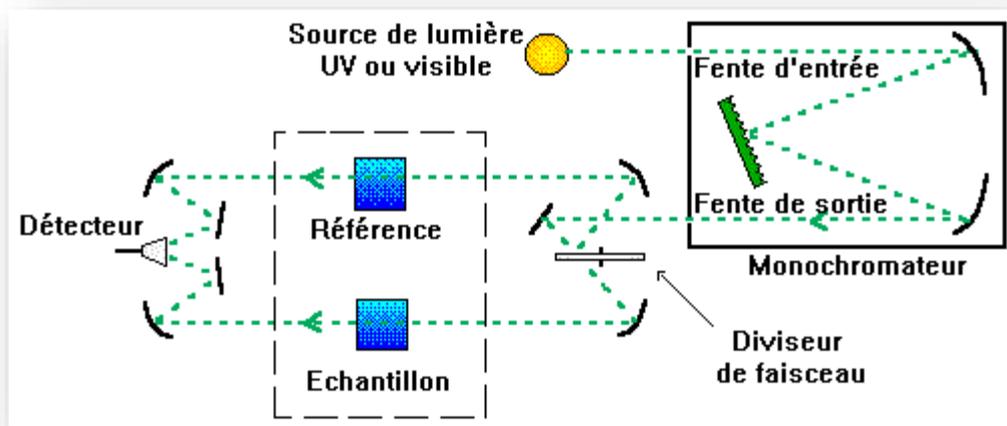


Figure II.17: Schéma représentant le principe d'un spectrophotomètre UV-Visible [11].

II.4.3.1 : Spectre de transmittance :

Les spectres obtenus donnent la variation relative de la transmittance T (%) en fonction de la longueur d'onde λ (nm). Sur les figures. II-18, nous avons rapporté l'allure typique d'un spectre de transmittance d'un film de SnS [27] :

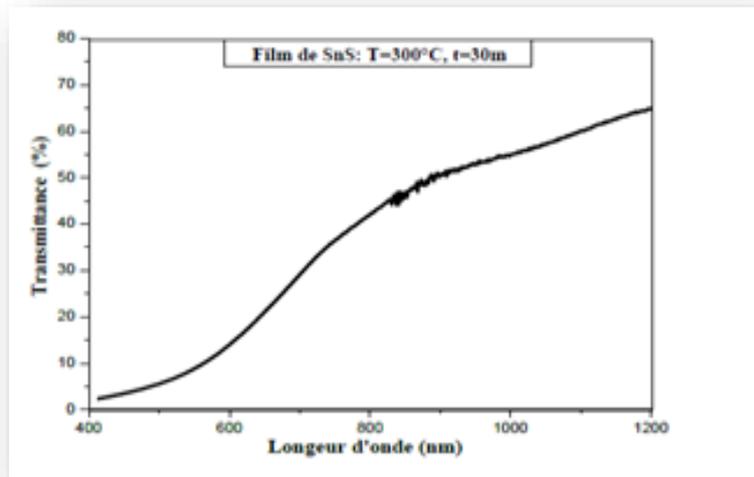


Figure. II.18: Spectres typiques de transmittance d'une couche mince de SnS préparé à 300°C pendant 30 min [27].

II.4.3.2. Détermination du coefficient d'absorption :

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

$$T = e^{-\alpha d}$$

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

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left(\frac{100}{T(\%)} \right) \quad \text{Et } k = \alpha \lambda / 4\pi$$

Où d est l'épaisseur du revêtement et T la transmittance.

Il faut noter que ce calcul sous-entend que $(1-T)$ est l'absorption de la couche, alors qu'en fait une partie de la lumière incidente n'est ni absorbée, ni transmise mais est réfléchi.

Cette approximation est d'autant moins valable que l'épaisseur de la couche est plus faible. Il faut donc être très prudent si on veut comparer α pour des épaisseurs de couche très différentes [25].

II.4.3.3. Mesure du gap optique E_g :

Nous rappelons que le SnS est un semi-conducteur à gap direct, donc son coefficient d'absorption α dans la gamme UV suit la formule :

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

Avec h est la constante de Planck, ν est la fréquence d'irradiation, E_g est le gap optique et A est une constante.

Afin d'estimer le gap optique, nous traçons l'évolution du carré du coefficient d'absorption $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie du photon incident $(h\nu)$ on obtient une droite dont la pente est proportionnelle au gap optique (figure II.19) [27].

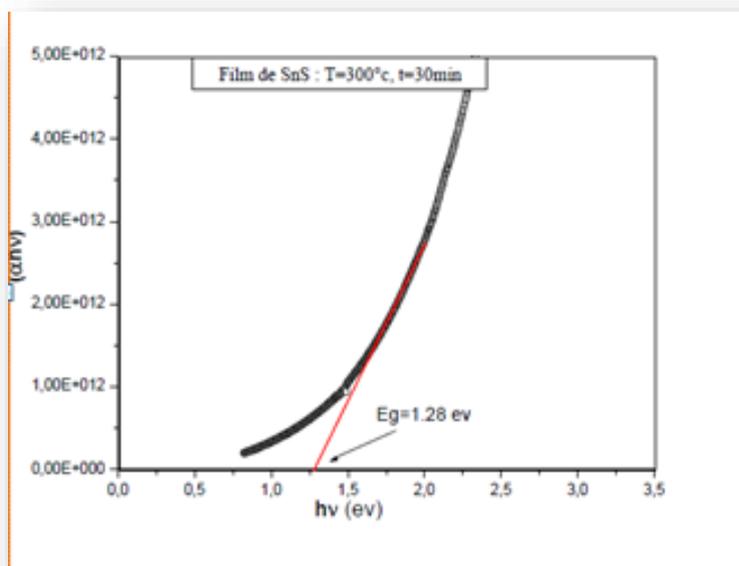


Figure. II.19: Détermination du gap d'énergie par la méthode d'extrapolation à partir de la Variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ pour une couche mince de SnS [27].

II.4.4. La méthode des quatre pointes :

C'est une méthode simple et rapide qui mesure la résistivité des couches minces. Elle est basée sur l'utilisation de quatre pointes (sondes) équidistantes en contact direct avec la surface de l'échantillon, placées soit linéairement, soit sous forme d'un carré. Le principe de la mesure est

simple, il suffit d'injecter un courant (I) aux deux pointes extrêmes et de mesurer la tension (V) au niveau des deux pointes internes [30].

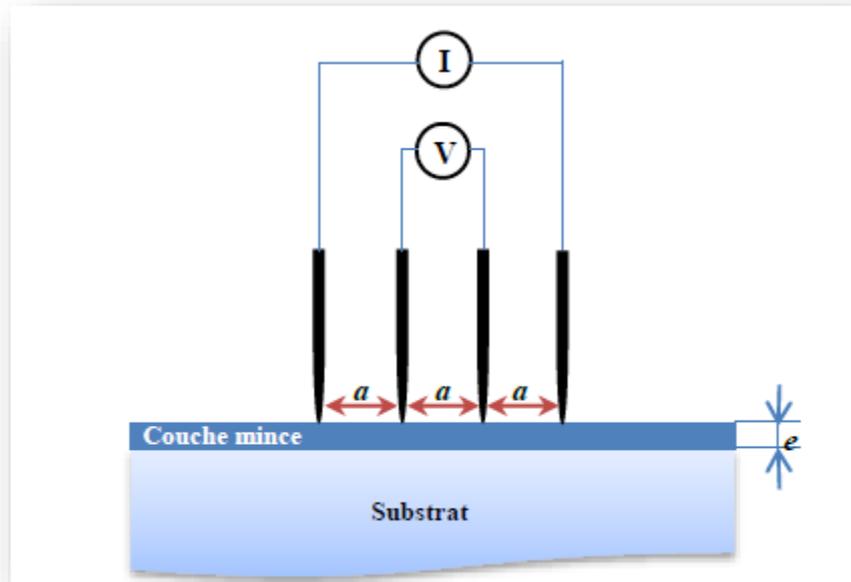


Figure II.20: Schéma représentatif du principe de la méthode des quatre pointes [30].

II.4. Conclusion :

À partir de ce chapitre nous avons essayé de donner une description qualitative sur les couches minces, et les différentes techniques d'élaboration et de caractérisation de ces derniers.

Références du chapitre II

- [1] Sana Hariech, « Elaboration et caractérisation des couches minces de sulfure de cadmium (CdS) préparées par bain chimique (CBD) », mémoire de magister, Université mentouri-Costantine, 2009.
- [2] Bouzidi Amel, « Etude de l'influence du dopage sur les propriétés structurales et optiques Des nanostructures d'oxyde de zinc élaborées par la technique sol-gel », mémoire de master Académique, université mohamedboudiaf-m'sila , 2017.
- [3] Zohra Brahmi, « Elaboration et caractérisation des couches minces CIS déposé par la Technique électrodéposition », mémoire de master, université echahid hamma lakhdar-Eloued, 2016.
- [4] Kenza Kamli « Etude et élaboration des composés binaires et ternaires destinés à des Applications photovoltaïques », mémoire de doctorat, université badjimokhtar-annaba ,2017.
- [5] Achour.Rahal, « Elaboration des verres conducteurs par déposition de ZnO sur des verres Ordinaires », mémoire de magister, université El Oued, 2013.
- [6] Hafdallah Abdelkader, « Étude du dopage des couches minces de ZnOélaborées par Spray ultrasonique », mémoire de magister,université mentouri-costantine, 2007.
- [7] SomiaGattal, « Synthèse et étude des propriétés physiques des couches minces de SnO₂ », mémoire de master, Université Larbi Tébéssi – Tébéssa, 2016.
- [8] A. Chennoufi, « L'effet de la molarité et de la température du substrat sur les propriétés Des couches minces d'oxyde d'Indium (In₂O₃) par spray ultrasonique », mémoire de Magister, université medkhider-biskra, 2012.
- [9] John Robertson, physical review B, Vol. 30, No. 6, pp. 3520-3522, (1984).
- [10] Younsi Ahmed Memdouh , « Elaboration Et caractérisation des couches mincesCuInSe₂par électrodéposition (Effet De Recuit) » mémoire de magister, université ziane Achour-djelfa, 2015.
- [11] Bacha Rabie, « La synthèse des nano particules de CuO avec la méthode de précipitation sol_ gel, en utilisant le précurseur CuCl₂ et l'étude de leurs propriétés structurales et optiques » mémoire de magister, université mentouri constantine -1, 2015.
- [12] A.Mennad,Revue des Energies Renouvelables vol 18 N°4 (2015) 713-719.
- [13] H. Moualkia, « Elaboration et caractérisation de couches minces de sulfure de cadmium (CdS) », thèse de doctorat, mentouri-constantine, 2010.
- [14] A. Zozime, thèse (Orsay/villetaneuse, 1977) pp. 3.

- [15] Kenza Kamli, « Elaboration et caractérisations physico-chimiques des couches minces de sulfure d'étain par spray ultrasonique : Effet des sources d'étain » Mémoire de Magister, université mohamed khider-biskra, 2013.
- [16] Livage, J. Revue verre, vol. 6, (2000).
- [17] Mr. Maache Mostefa « Elaboration de films minces d'oxydes semi-conducteurs par Voie sol-gel » Mémoire doctorat, université mohamed khider de biskra,2014.
- [18] Farida Talbi Et lynda Ferhat, « Conception et réalisation d'un spin coater pour le dépôt en couches mince », mémoire de fin d'étude de master académique, université mouloud mammeri de tizi-ouzou, 2016.
- [19] H.K. Pulker, Coating on glass, Elseiver N.Y, (1984).
- [20] Attallah. Mourad, « Elaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde de silicium, obtenues par voie sol-gel. », mémoire de magister, université mentouri constantine,2010.
- [21] Banouh Tarek et Aoun Dyhia, « Elaboration des couches minces par le procédé sol-gel type spin coating », mémoire mastre académique, Université Akli Mohand Oulhadj- Bouira – 2017/2018.
- [22] KH, Bouchoureb, « Elaboration et caractérisation des couches minces CuInS_2 » Mémoire de magister, Université d'Orandes sciences et la technologie (Mohamed Boudiaf), 2015.
- [23] Benkhetta Youcef, « l'effet du débit de la solution sur les propriétés des couches minces d'oxyde de(ZnO) déposéespar spray ultrasonique. », Mémoire de Master, Université Med khi der Biskra, 2012- 2013.
- [24] Mahroug Abdelhafid, « Etude de couches minces d'Oxyde de Zinc dopé Aluminium et Cobalt élaborées par le technique sol gel –spin casting. Application à la photo détection et au photo courant », thèse de doctorat, université frères Mentori- Constantine,2015.
- [25] Faysal Ynineb, « Contribution à l'élaboration de couches minces d'oxydes Transparents Conducteurs (TCO) », mémoire de magister, Université Mentouri Constantine ,2010.
- [26] Saad Rahmane, « élaboration et caractérisation de couche minces par spray et pulvérisation magnétron », mémoire de Doctorat, Université Mohamed KH eider –Biskra, 2008.
- [27] Meriem Mess oudi, « Elaboration et Caractérisation de couches Minces SnS », thèse de doctorat, université des frères Mentouri Constantine ,2016.
- [28] Salah yahiaoui, « L'effet de la molarité des différentes sources d'étain sur les propriétés des couches minces d'oxyde d'étain SnO_2 élaborées par Spray Ultrasonique », Mémoire de magister, Université Mohamed KHider-Biskra, 2014.
- [29] Allag Abdlekrim, « Optimisation des conditions d'élaboration des couches minces d'oxyde d'étain SnO_2 par spray », thèse de Doctorat LMD, Université Mohamed Khi der-Biskra.

[30] M. Amara Saad, « Caractérisation optique et structurale des couches minces d'oxydes complexes pour applications photonique », thèse de Doctorat en Sciences, Université Ferhat Abbas Sétif 1 ,2015.

Chapitre III : Elaboration et caractérisation des couches SnS

III.1. Introduction :

AU début de ce chapitre, nous présentons la méthode de préparation des solutions et dépôt utilisée pour élaborer les matériaux à base de sulfure d'étain (SnS), ensuite nous exposons les résultats de la caractérisation par l'UV-Visible de nos échantillons.

III.2. Dispositif expérimental du technique spray :

La technique de dépôt chimique par spray est caractérisée par un dispositif expérimental simple, il présenté par la figure suivante :

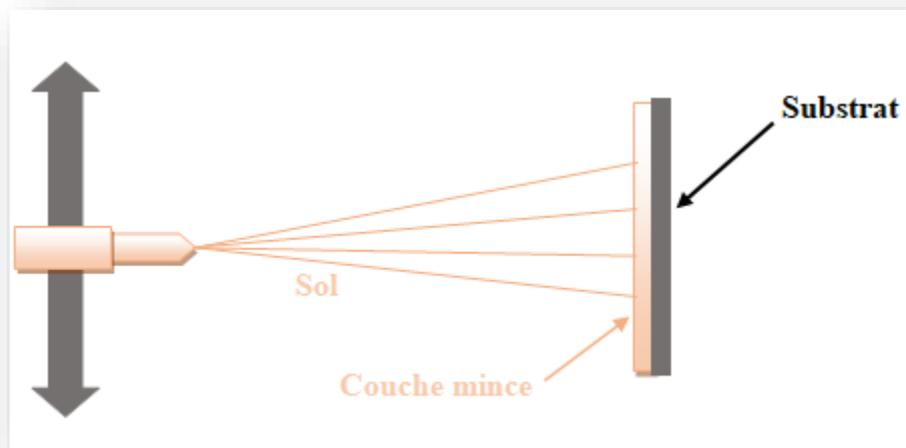


Figure.III.1 : Schéma représentant le principe de la méthode spray.

III.4.Eléments du montage expérimental :

Les principaux éléments du montage utilisé sont :

- Régulateur de température lié à un thermocouple pour contrôler la température.
- Atomiseur pour décomposer la solution en fines gouttelettes.
- Substrat.

III.5.Procédure expérimentale :

Nous présentons ci-dessous la procédure de préparation des substrats, ainsi que la préparation de la solution pour l'élaboration des couches minces de sulfure d'étain.

III.5.1.Préparation des substrats :

Pour élaborer les films minces de sulfure d'étain (SnS) par la technique spray nous avons utilisé des substrats en verre pour l'étude des propriétés optiques de ces films.



Figure. III.2 : substrats de verre utilisés dans cette étude.

La préparation du substrat est une étape très importante, car la qualité de dépôt et par suite celle de l'échantillon dépend de la propreté et de l'état du substrat. Pour cela le nettoyage des substrats doit être fait soigneusement afin d'éliminer toute trace de graisse et de poussière et vérifier, que la surface du substrat ne comporte, ni rayures ni défauts de planéité. Ces conditions sont indispensables à la bonne adhérence du dépôt sur le substrat, et à son uniformité.

Le traitement de ces substrats de verre est effectué comme suit :

1- On plonge les lames de verre dans l'eau distillé pendant cinq minutes afin d'éliminer les impuretés qui peuvent exister sur le substrat.

2- Dégraissage avec le méthanol durant cinq minutes. Puis rincés avec l'eau distillée pendant cinq minutes.

3- Les substrats sont placés dans l'acide acétique durant cinq minutes.

4- Enfin ces substrats sont rincés avec de l'eau distillée et séchées avec un papier optique.

III.5.2. La préparation de la solution pour l'élaboration des films de SnS :

Le choix de précurseur chimiques et leurs concentrations dans le solvant ont une forte influence sur la qualité des films. Dans ce travail, nous avons utilisé deux précurseurs, l'un comme source d'étain et l'autre comme source du soufre.

- **Le chlorure (II) d'étain (SnCl_2) :**

Il ya deux sources de l'étain (Sn) le $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et le $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, nous avons opté pour le premier précurseur à cause de son faible cout et de grande concentration, il contient 52.9% Sn comparé aux 33.9% dans la deuxième source [1].

- **La thiourée ($\text{SC}(\text{NH}_2)_2$) :** On l'utilise comme matériau source du soufre (S).

Quelques propriétés physico-chimiques du chlorure d'étain et la thiourée sont présentés sur le tableau suivant :

| Propriétés physicochimique | Apparence | La formule moléculaire | Etat physique | Masse molaire (mol/L) |
|----------------------------|-----------------|---------------------------------|---------------|-----------------------|
| Chlorure d'étain | Cristaux blancs | $[\text{SnCl}_2 ; 2\text{H}_2]$ | Solide | 225.63 |
| La thiourée | Cristaux blancs | $[\text{SC}(\text{NH}_2)_2]$ | Solide | 76.12 |

Tab.III.1 : Quelques propriétés physico-chimiques du chlorure (II) d'étain de la thiourée.

III.5.3. La concentration de la solution :

Pour la préparation de la solution utilisée dans le dépôt des couches mince de SnS par la méthode de spray, nous avons utilisé des concentrations suivantes :

| Matériaux | Solution1 (mol/l) | Solution2 (mol/l) | Solution3 (mol/l) | Solvant |
|--|-------------------|-------------------|-------------------|----------|
| [SnCl ₂ .2H ₂ O] | 0.07 | 0.1 | 0.1 | Méthanol |
| [SC(NH ₂) ₂] | 0.05 | 0.1 | 0.15 | Méthanol |

Tab.III.2 : les valeurs des concentrations des matériaux utilisés.

Après avoir calculé les masses des matériaux mentionnés précédemment, nous avons effectué les pesées à l'aide d'une balance à grande précision. Pour bien dissoudre les quantités mesurées dans 30 ml de méthanol, les solutions ont été soumises à l'agitation à l'aide ensemble d'un agitateur magnétique pendant trois heures.

La figure suivante montre en détaille les étapes expérimentales suivie pour que la solution à déposer soit prête :

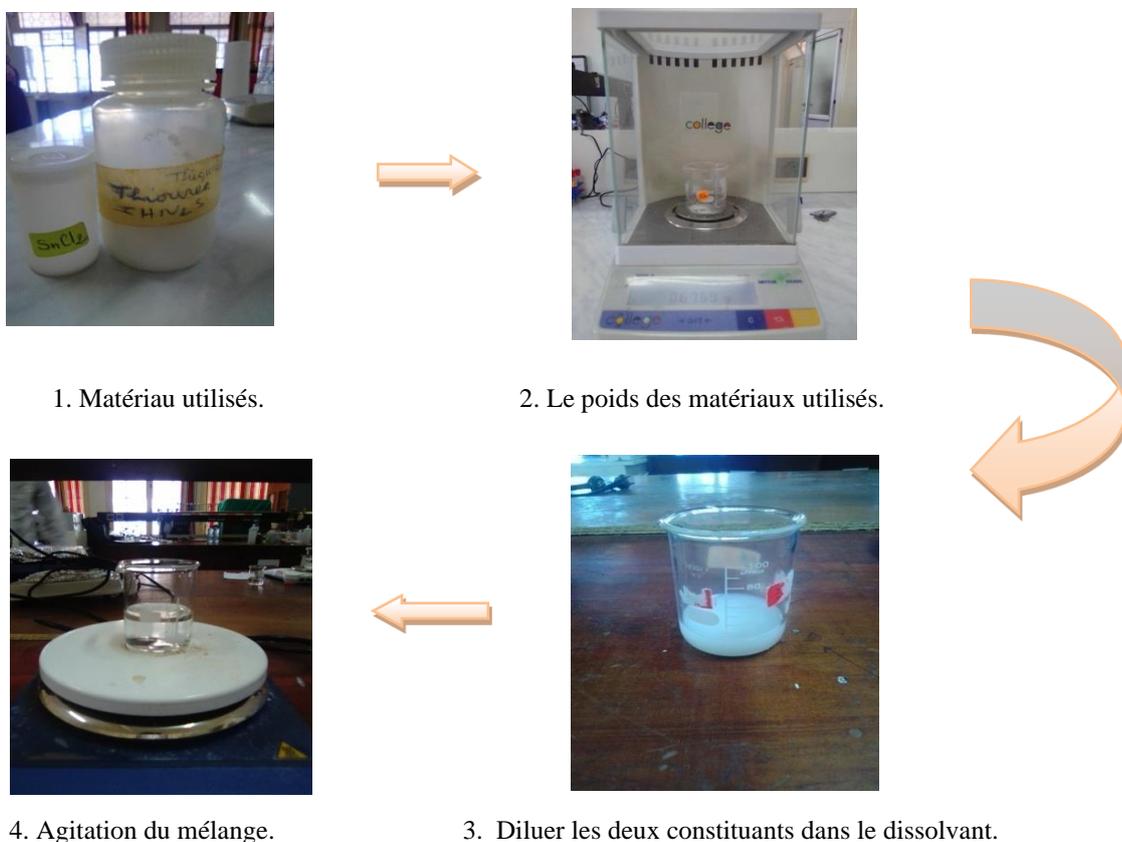


Figure. III.3 : Etapes suivies pour préparer la solution à déposer.

III.6. Protocole expérimental :

- La première solution :

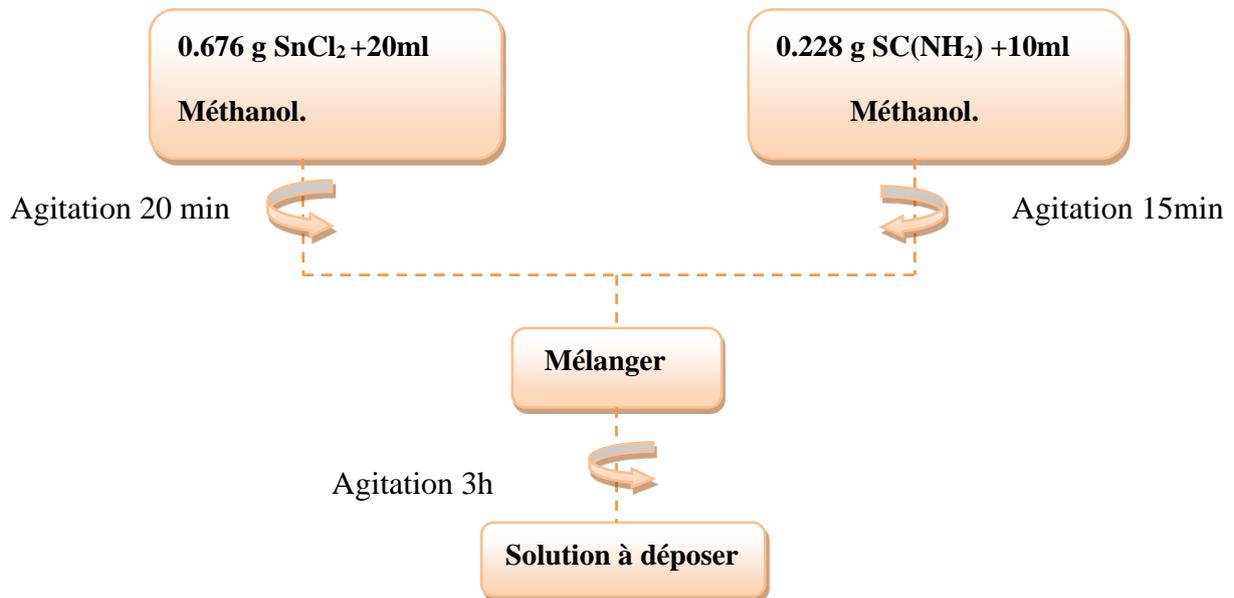


Figure.III.4 : Protocole expérimental pour préparer la première solution à déposer.

- De la même manière que le premier protocole, nous avons préparé les autres solutions.

III.7. Dépôt des couches :

La procédure de dépôt vient tout après la préparation de la solution et est formée de plusieurs étapes.

On commence par la mise en place des substrats bien nettoyés sur le porte substrat. Ensuite on commence à chauffer progressivement le porte substrat de la température ambiante jusqu'à 360°C environ afin d'éviter le choc thermique qui risque de casser les substrats, des gouttelettes très fines sont pulvérisées à l'aide d'un vaporisateur de parfum sur les substrats chauffés, ceci provoquera l'activation de la réaction chimique formant la couche tandis que les autres éléments se volatilisent après réaction. A la fin du dépôt, on arrête le chauffage et on laisse les substrats refroidir jusqu'à ce qu'ils atteignent la température ambiante.



Figure.III.5 : Dépôt des couches mince de SnS.

III.8. Résultats et discussion :

- L'échantillon SnS 1 :

Le spectre UV-Visible, du premier échantillon élaboré à partir d'une solution contenant 0.07 mol/l SnCl_2 et 0.05 mol/l thiourée, le volume de la solution était 30 ml est représenté sur la figure ci-dessous. La couche de cet échantillon était presque invisible et discontinue et, nous n'avons rien pu déduire de ce spectre.

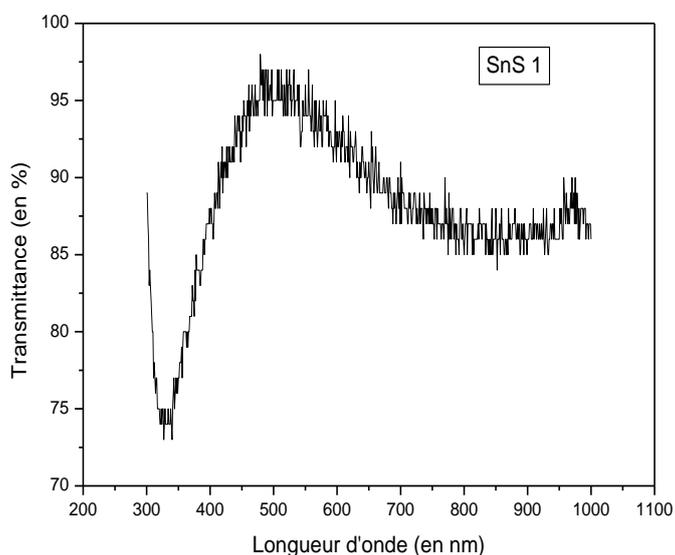


Figure. III.6 : spectre UV-Visible (transmittance en fonction de la longueur d'onde) de l'échantillon SnS1.

- **L'échantillon SnS II :**

SnS II a été élaboré en vaporisant 30 ml d'une solution 0.1 mol/l SnCl_2 et 0.1 mol/l thiourée sur les substrats à une température avoisinant les 350°C . Sur le spectre de la figure ci-dessous, on voit bien l'absorption des photons dont la longueur d'onde est inférieure à 400nm. La dérivée de ce spectre.

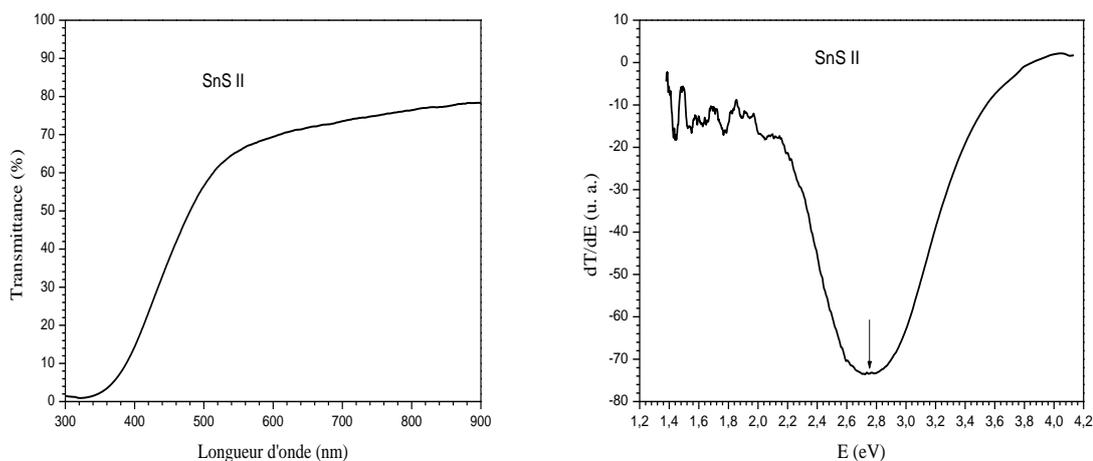


Figure .III.7 : droite) spectre de transmittance de l'échantillon SnSII, la gauche) dérivée de la transmittance de l'échantillon SnSII.

qui est la dérivée de la transmittance par rapport à l'énergie, nous donne un gap d'environ 2.7 eV.

Cette valeur du gap est proche des valeurs de gap attribuées au disulfure de l'étain.

- **L'échantillon SnS III :**

L'échantillon SnS III a été élaboré en vaporisant 60 ml d'une solution 0.1 mol/l SnCl_2 et 0.1 mol/l thiourée sur les substrats à une température avoisinant les 350°C . C'est-à-dire les mêmes conditions d'élaboration de l'échantillon SnS II, mais en vaporisant plus de solution pour avoir une plus épaisse et continue.

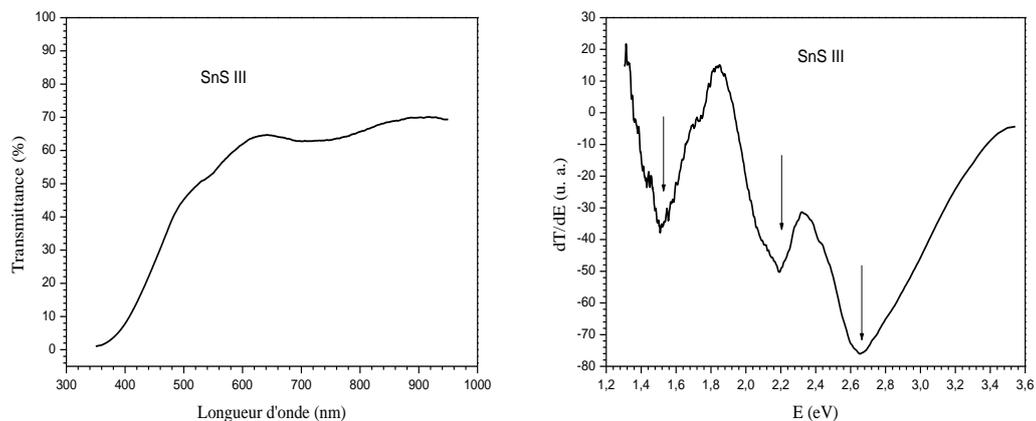


Figure. III.8 : Droite) spectre de transmittance de l'échantillon SnS III, la gauche) dérivée de la transmittance de l'échantillon SnS III.

On remarque la présence du gap situé à 2.65 eV. Les bosses sur la courbe UV-Visibles aux franges d'interférences.

- **L'échantillon SnS IV :**

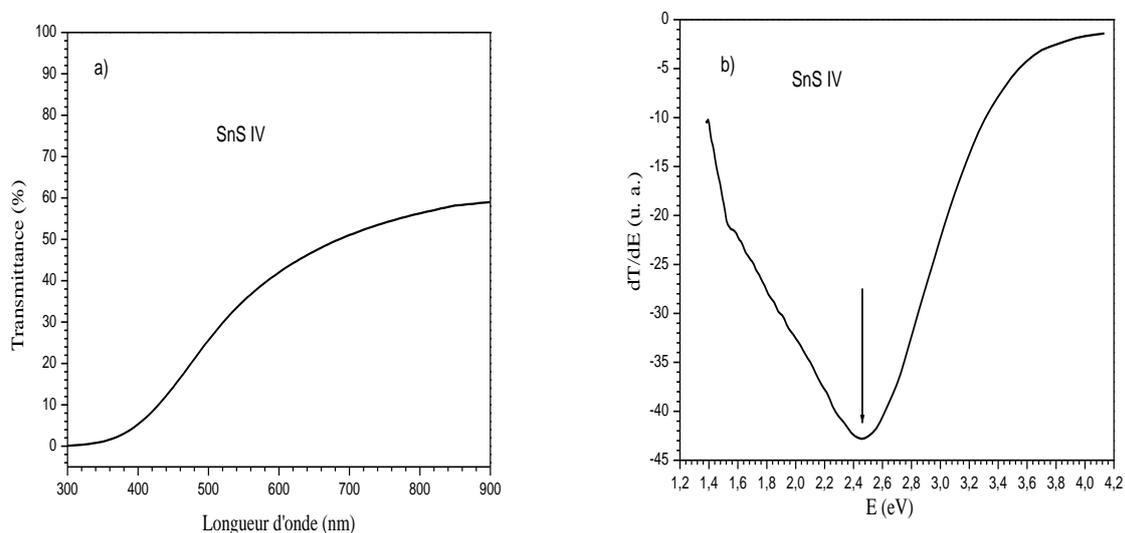


Figure.III.9 : a) spectre de transmittance de l'échantillon SnS IV, b) dérivée de la transmittance de l'échantillon SnS IV.

L'échantillon SnS IV a été élaboré en vaporisant 60 ml d'une solution 0.1 mol/l SnCl_2 et 0.15 mol/l thiourée sur les substrats à une température avoisinant les 350°C . On remarque que le

gap relatif au disulfure d'étain est inférieur aux valeurs des échantillons précédents. Le gap est égal à 2.64eV.

Références du chapitre III

- [1] Tom Markvart et Luis Castaner, “Solar Cells Material, Manufacture and Opération” (partie II, chapitre 4: Cu (Ga,In)(S,Se)₂Thin-Films Solar Cells) 305, 312, 322, First Edition (2005).
- [2] Imane Bouhafkherkhachi « Etude des couches minces de sulfure d’étain (SnS) élaborée par moyens chimiques pour applications technologiques », mémoire de doctorat, université Md khider de biskra, 2016-2017.
- [3] Kenza Kamli « Etude et élaboration des composés binaires ternaires destinés à des applications photovoltaïques », mémoire de doctorat en sciences, université badjimokhtar-annaba, 2017.
- [4] Meriem Messaoudi « Elaboration et caractérisation de couches minces SnS », mémoire de doctorat LMD, université des frères mentouri-constantine, 2016.
- [5] M^{lle}Rafiaa Kihal, « Préparation par électrodéposition de semi-conducteurs en couches minces à base d’étain pour des cellules photovoltaïques », mémoire de doctorat en science, université 8 mai 1945 guelma, 2018.

Conclusion générale

Les travaux présentés dans cette thèse portent sur l'élaboration et l'étude des propriétés des couches minces de sulfure d'étain à (300-350° C) sur des substrats en verre. Pour réaliser les dépôts, nous avons utilisé une technique de spray pyrolyse. Nous avons utilisé des solutions de différentes concentrations en chlorure d'étain et de thiourée pour réaliser nos dépôts.

Pour étudier les propriétés optiques des couches de sulfure d'étain obtenues, nous avons utilisé la méthode de spectroscopie UV-visible.

Les spectres UV-Visibles obtenus ont montré que les couches élaborées absorbent les photons dont la longueur d'onde est inférieure à environ 400nm. Le spectre dérivé de la transmittance par rapport à l'énergie mettent en évidence un gap optique aux environ de 2,6ev. Ce gap est attribué au disulfure d'étain SnS_2 . La transmittance est toujours importante pour les longueurs d'onde comprises entre 600 et 1000 nm ce qui prouve l'absence du gap correspondant au mono sulfure d'étain. Nous pensons que l'absence du mono sulfure d'étain dans nos couches est à l'incapacité de fixer la température à 350°C à cause de la quantité de la solution vaporisée qui abaisse la température.

ملخص:

قمنا في هذا العمل بتحضير الشرائح الرقيقة لكبريتيد القصدير باستخدام طريقة الرش. لتحضير المحلول الكيميائي، قمنا باستعمال ثاني كلوريد القصدير والتيتوريا كمصدر لكل من القصدير والكبريت على التوالي. قمنا بتحضير العينات بتهيئة درجة حرارة المسند عند 350°C التي ينتج عندها أحادي كبريتيد القصدير حسب المراجع.

بعد تحضير العينات قمنا بدراسة خصائصها البصرية باستخدام تقنية مطياف الأشعة فوق البنفسجية-المرئية، حيث بينت النتائج وجود فجوة بصرية قيمتها حوالي 2.6eV والتي تدل على تشكل ثنائي كبريتيد القصدير SnS_2 .

الكلمات المفتاحية: كبريتيد القصدير، الرش، الشرائح الرقيقة، الخصائص البصرية.

Résumé :

Dans ce travail, nous avons préparé des couches minces de sulfure d'étain en utilisant la méthode se Spray. Pour préparer la solution chimique, nous avons utilisé du chlorure d'étain et de la thiourée comme source d'étain et de soufre respectivement. Nous avons préparé les échantillons en fixant la température du substrat à 350°C à laquelle le mono sulfure d'étain peut se former selon la littérature.

Après avoir préparé les échantillons, nous avons étudié leurs propriétés optiques en utilisant la technique du spectrophotomètre UV-visible. Les résultats ont montré un gap optique d'environ 2.6eV , ce qui indique la formation de SnS_2 .

Mot clés : Sulfure d'étain, spray, couches minces, propriétés optiques.

Summary :

In this work, we prepared thin films of tin sulfide using the spray method. To prepare the chemical solution, we used tin chloride and thiourea as the source of tin and sulfur respectively. We prepared the samples by setting the temperature of the substrate at 350°C at which monotin sulfide can form according to the literature.

After preparing the samples, we studied their optical properties using the UV-visible spectrophotometer technique. The results showed an optical gap of around 2.6eV , indicating the formation of SnS_2 .

Keywords : Tin sulphide, spray, thin films, optical properties.