



Université Ibn Khaldoun - Tiaret
Faculté des Sciences de la Matière

Mémoire

Présenté par

SANA Bakhta
NOUGAL Malika

Pour obtenir le diplôme de

Master

Spécialité: Technologie et Physique des Couches Minces Nano-structurées

Sujet :

**ETUDE MICROSTRUCTURALE ET OPTIQUE DES
COUCHES MINCES DU DISULFURE D'ETAIN (SnS_2)
DEPOSEES PAR SPRAY PYROLYSE ULTRASONIQUE**

Soutenu le : 26/05/2016

Devant le jury:

Mr A. Benmedjadi

M.C.A

Président

Mr B. Benrabah

M.C.A

Examineur

Mr R. Baghdad

Professeur

Directeur de Mémoire

Année universitaire : 2015/2016

Remerciements

Nous tenons à remercier vivement le professeur Baghdad Rachid pour sa patience, sa disponibilité et surtout ses compétences scientifiques durant la durée de notre travail de master.

Nous tenons aussi à remercier Monsieur Benmedjadi Abdlkader de nous avoir honorés par la présidence de notre jury de soutenance et de nous avoir enseigné la physique durant notre cursus universitaire.

Par la même occasion nous sommes très honorés par Monsieur Benrabah bedhiah pour avoir accepté d'examiner notre mémoire de master et aussi de nous avoir enseigné la physique durant notre cursus universitaire.

Un vif remerciement à tous nos enseignants pour nous avoir appris la physique des matériaux.

Nous n'oublions pas par cette occasion de remercier tous les gens du laboratoire de génie physique et du département de physique qui nous aider à l'accomplissement de ce projet de fin d'étude de master.

Dédicaces

Je dédie le présent mémoire :

A ma mère et mon père

A mes sœurs et frères pour leurs
encouragements et leurs soutiens

A Toute ma famille, A tous mes amis.

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

Bakhta

Dédicaces

Je dédie le présent mémoire :

A ma mère et mon père

A mes sœurs et frères pour leurs
encouragements et leurs soutiens

A Toute ma famille, A tous mes amis.

A tous ceux et celles que j'aime de
Prés comme de loin.

Malika

Sommaire

INTRODUCTION	1
Référence	3
CHAPITRE I : Généralités sur SnS et SnS₂	
I.1 Introduction.....	4
I.2 Les semi-conducteurs type IV-VI	4
I.2.1 Composés IV-VI	4
I .2.1.1 Tendances dans le groupe IV	4
I .2.1.2 Tendances dans le groupe VI	5
I.2.2 Propriétés des constituants élémentaires des composés IV-VI	5
I.3 Sulfure d'étain.....	7
I.3.1 Mono sulfures d'étain	7
I.3.2 Disulfure d'étain SnS₂.....	7
I.4 Techniques d'élaboration de sulfure d'étain.....	8
I.5 Propriétés structurales	8
I.5.1 Mono sulfures d'étain	8
I.5.2 Disulfure d'étain SnS₂.....	9
I.6 Propriétés électrique	10
I.6.1 Mono sulfures d'étain.....	10
I.6.2 Disulfure d'étain SnS₂.....	11
I.7 Phase d'équilibre du système de Sn-S	12
I.8 Structure de bandes d'un semi-conducteur.....	13
I.8.1 Description des bandes	13
I.8.2 Caractéristiques des bandes	14
I.8.3 Structure de bandes du SnS₂	14
I.9 Propriétés optiques.....	15
I.10 conclusion	16
Référence	17
CHAPITRE II : Les différentes techniques d'élaboration des couches minces et technique de spray ultrasonique	
II.1 Introduction	20

II.2 Définition de couches minces	20
II.3 Principe de dépôt de couches minces	21
II.4 domaines d'applications des couches minces.....	21
II.5 Techniques de déposition des couches minces	22
II.5.1 Dépôt en phase vapeur physique (PVD)	23
II.5.1.1 Dépôt par évaporation thermique	23
II.5.1.2 Dépôt par Pulvérisation cathodique	24
II.5.1.3 Ablation laser	25
II.5.1.4 L'Epitaxie par Jets Moléculaires (MBE)	26
II.5.2 Dépôt en phase vapeur chimique (CVD)	28
II.5.2.1 Dépôt des couches minces par plasma PECVD	29
II.5.2.2 Le dépôt LASER CVD (LCVD)	29
II.5.2.3 L'électrodéposition	29
II.5.2.4 Sol-gel	30
II.5.2.5 spray pyrolyse	31
II.5.2.6 Dépôt par bain chimique (CBD).....	31
II.6 Mécanisme de croissance des couches minces.....	32
II.6.1 La nucléation	32
II.6.2 la coalescence	33
II.6.3 La croissance	34
II.7 Technique de spray pyrolyse ultrasonique	35
II.7.1 Le spray pyrolyse	34
II.7.2 Principe du procédé spray ultrasonique	36
II.7.3 Conditions expérimentales	37
II.7.4 Les avantages de la technique de spray	37
II.8 Conclusion.....	38
Référence	39
CHAPITRE III : les techniques de caractérisations du disulfure d'étain	
III.1 introduction	41
III.2 Préparation des substrats.....	41
III.2.1 Choix du substrat de dépôt	41
III.2.2 Nettoyage des substrats.....	42
III.2.3 Procédure de dépôt	42
III.3 Techniques de caractérisation	43

III.3.1	Caractérisation structurale	43
III.3.1.1	Spectroscopie Raman	43
III.3.1.2	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, FTIR	46
III.3.2	Caractérisation optique	48
III.3.2.1	Spectroscopie UV-Visible	49
III.3.2.2	Mesures des propriétés optiques	50
III.3.3	Caractérisation électrique	54
III.4	Conclusion	55
	Référence	56
Chapitre IV : Résultats et Discussions		
IV .1	Introduction.....	57
IV.2.1	Résultats de la spectroscopie de diffusion Raman	59
IV.2.2	Résultats de la spectroscopie d'absorption infrarouge FTIR	62
IV.3	Résultats des mesures optiques	64
IV.4	Résultats des mesures électriques	68
	Référence	72
	Conclusion	74
	Perspectives.....	74

Introduction

Introduction

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 entreprises 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 les quelles on trouve le Disulfure d'Étain.

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

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

L'objectif de ce mémoire de master porte sur la préparation des couches minces de disulfure d'Étain par la technique de spray ultrasonique en variant les deux paramètres source d'étain et molarité. Nous tâchons d'optimiser la température de dépôt de nos films afin d'obtenir des films de disulfure d'étain de bonnes propriétés optoélectriques. Pour ce faire nous avons suivi l'évolution des propriétés structurales, optiques et électriques avec la température de dépôt de nos films afin de comprendre les effets de ce paramètre 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.

Introduction

Ce travail de mémoire est présenté dans un manuscrit structuré en quatre parties comme suit :
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. Le deuxième 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, et la méthode de spray ultrasonique.

Les techniques de caractérisations utilisées sont : la spectroscopie de diffusion Raman, la spectroscopie d'absorption infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), la spectroscopie UV-Visible-NIR, sont présentés dans le troisième chapitre.

Dans le quatrième chapitre, nous exposons et discutons les résultats expérimentaux concernant l'influence de la température de dépôt sur la structure, les propriétés optiques et électriques des couches minces de disulfure d'étain.

Enfin nous présentons une conclusion générale.

Introduction

- [1] Z. Zainal, S. Nagalingam, T M. Hua, J. Mat. Sci: Mat. in Electronics, 16 (2005) 281-285.
- [2] C. Khelia, F. Marz, M. Mnari, T. Ben nasrallah, M. Amlouk, J. AP., 9 (2000) 187-193.
- [3] D. Avellaneda, G. Delgado, M. T. S. Nair, P. K. Nair, Thin Solid Films 515 (2007) 5771-5776.
- [4] J. Yang, Q. Tian, Z. Chen, X. Xu, L. Zha, Materials Letters, 67 (2012) 32–34.
S. Belgacem., Eur. Phys.

CHAPITRE I :
Généralités sur SnS et SnS₂

CHAPITRE I : Généralité sur SnS et SnS₂

I.1 Introduction :

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 on retrouve le Sulfure d'étain qui est l'un des semiconducteurs chalcogénure du groupe IV-VI [1]. L'utilisation du matériau binaire (SnS, SnS₂), et du SnS et SnS₂ en particulier dans le domaine photovoltaïque a considérablement évolué. En effet, ces hétérojonctions présentent des caractéristiques électriques, optiques et structurales intéressantes [2].

I.2 Les semi-conducteurs type IV-VI :

I.2.1 Composés IV-VI :

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

I.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 caté nation 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 substituant 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 stéréo chimiquement active (SnCl⁻³ est pyramidal).

CHAPITRE I : Généralité sur SnS et SnS₂

I.2.1.2 Tendances dans le groupe VI :

- **Formation des anions chalcogénures :**

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

I.2.2 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 :

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 ³)	2.62	2.33	5.32	7.30	11.4
Structure cristalline	Diamant	Diamant	Diamant	Diamant	-
C 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

Tableau I.1:Principales propriétés des éléments du groupe IV.

CHAPITRE I : Généralité sur SnS et SnS₂

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

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 ³)	1.429	2.62	2.33	5.32
Structure Cristalline		rhomboédrique	hexagonal	Hexagonal
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

Tableau I.2 : Principales propriétés des éléments du groupe VI [4].

Tous ces éléments des groupes IV et VI peuvent former entre eux des composés : Oxydes (SiO₂, SnO₂), Sulfures (SnS, GeS), Séléniures (SnSe, PbSe), Tellurures (PbTe, 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 du tableau périodique des éléments chimiques (Les éléments représentés dans les deux tableaux **(I.1 et I.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 4 électrons de valence sur leur dernière orbitale (P), mais les atomes de la colonne VI possèdent 6 électrons de valence (s²p⁴). La liaison IV-VI résulte donc de l'hybridation sp³ 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.

CHAPITRE I : Généralité sur SnS et SnS₂

I.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, telles que SnS, SnS₂, Sn₂S₃, Sn₃S₄, 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 (SnS₂) et le composé de Sn₂S₃ sont parmi les matériaux les plus intéressants [6]. Et sur tout les deux formes: SnS₂ et SnS qui sont les plus importantes du point de vue technologique.

I.3.1 Mono sulfures d'étain :

L'utilisation du matériau binaire SnS dans le domaine photovoltaïque à considérablement évolué [7]. En effet, ces hétérojonctions présentent des caractéristiques électriques, optiques et structurales intéressantes [8]. Son gap peut avoisiner l'optimum pour la conversion de l'énergie solaire (1.50 eV) [9]. 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.

I.3.2 Disulfure d'étain SnS₂ :

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 NH₃, H₂S, ou d'alcools à l'aide du SnS₂ nano-poreux [10]. Le SnS₂ 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 [11], 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 a élaboré car ces constituants sont très abondant sur terre.

SnS₂ et SnS tout les deux pourraient avoir une haute performance photo catalytique et sont utilisés comme des excellents matériaux pour former la structure à hétérojonction. D'autre part, le composé Sn₂S₃ est classé comme un composé de valence mixte avec le comportement des semi-conducteurs [6].

I. 4 Techniques d'élaboration de sulfure d'étain :

La préparation du sulfure d'étain peut se faire par les techniques de croissance suivante :

- Electrodéposition [12,13].
- Pulvérisation chimique réactive (Spray-Pyrolyses) ; il s'agit de la pulvérisation sur un substrat chauffé, d'une solution contenant les éléments capables de se combiner pour donner le composé désiré [14,15].
- Technique d'évaporation par faisceau d'électrons [16].
- Décomposition thermique d'un composé et transport de la vapeur sur un substrat chauffé (C.V.D) [17,18, 19].
- Dépôt chimique en solution (Chemical Bath Déposition) [20,21 ,22].

Au cours de ces dernières années les chercheurs ont élaboré le matériau semi-conducteur 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 SnS sont tributaires de la technique de croissance, en effet, les conditions expérimentales peuvent influencer fortement les propriétés physico-chimiques de ce composé. 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 [2].

Les recherches réalisées sur les propriétés physiques du composé binaire SnS concernent Principalement ses propriétés structurales, optiques et électrique Ces propriétés s'avèrent importantes pour un matériau semi-conducteur qui peut jouer un rôle considérable dans le domaine photovoltaïque.

I.5 Propriétés structurales :

I.5.1 Mono sulfure d'étain:

La comparaison des résultats des études portées sur les propriétés structurales obtenues par diffraction aux rayons X et effectuées sur des couches minces de sulfure d'étain obtenues par différentes techniques de croissance montre que ce matériau peut se représenter sous quatre états de structure cristalline :

1. Orthorhombique [14, 16, 17].
2. Polymorphique (NaCl ({cubique} et Orthorhombique) [23].
3. Zinc blende [24].
4. Polymorphique (Zinc blende et Orthorhombique) [17, 25].

CHAPITRE I : Généralité sur SnS et SnS₂

Les mailles élémentaires des deux structures zinc blende et orthorhombique sont présentées sur la **figure I.1** ci-dessous. 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).

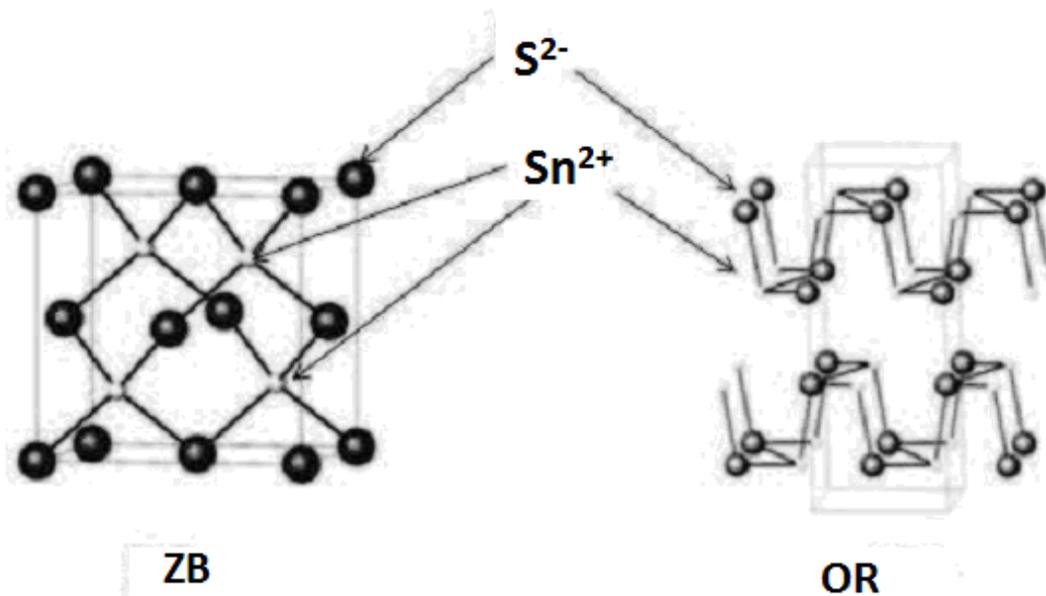


Figure I.1 : Maille élémentaire des deux structures zinc blende et orthorhombique

Nous remarquons que le matériau semi-conducteur sulfure d'étain peut se présenter sous plusieurs variétés tel que SnS, Sn₂S₃ et SnS₂) et [17, 8, 26].

I.5.2 Disulfure d'étain :

Disulfure d'étain (SnS₂) est une couche semi-conductrice à structure de type CdI₂ [10], ou PbI₂ avec une cellule primitive Hexagonal ($a = 0.3648$ nm, $c = 0.5899$ nm) [27]. Il est composé de feuilles d'atomes d'étain prise en sandwich entre deux feuilles serrées d'atomes de soufre [10].

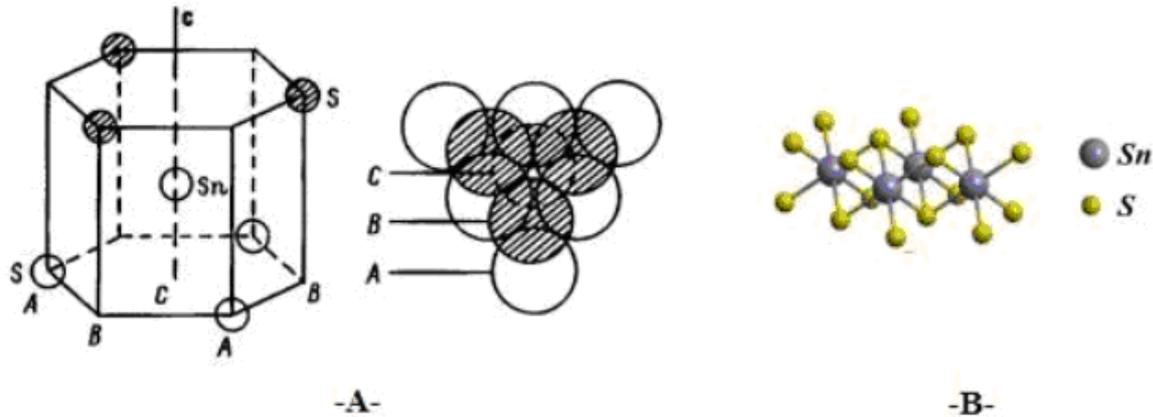


Figure I.2 : Location des atomes dans une couche mono-moléculaire de SnS₂. A:(à gauche: Cellule élémentaire, à droite: vue de haut) [28], B: Structure cristalline [29].

Il peut aussi se présenter sous la structure trigonal [27], mais dans des cas très rare.

I.6 Propriétés électrique :

I.6.1 Mono sulfure d'étain :

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

La résistivité électrique des films SnS (pour la structure orthorhombique et sans recuit) dans l'obscurité est normalement dans la gamme de 10^5 à 10^6 Ωcm . Et la résistivité électrique des films SnS, zinc blende (sans recuit) dans l'obscurité est mesurée quelle se situe autour de $1,7 \times 10^7 \Omega\text{cm}$ [9]. 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 SnS avec une résistivité à l'obscurité aussi faible que celle étudié théoriquement, comme la technique de dépôt par bain chimique étudié par ChaoGao, Honglie Shen, et Lei Sun qui ont prouvé que la résistivité de SnS dans l'obscurité peut être aussi faible que 10^2 à 10^3 Ωcm . Et cela peut être particulièrement utile pour la préparation des cellules solaires à faible coût utilisant, le SnS comme couche d'absorption lumineuse. En outre, le SnS a la fois le type p et n de conduction [30].

Le tableau suivant I.3 regroupe d'autres propriétés électriques de sulfure d'étain et cela suivant la méthode d'élaboration :

CHAPITRE I : Généralité sur SnS et SnS₂

Technique de croissance	Type	Densité des Proteurs (cm ⁻³)	Mobilité (Cm ² V ⁻¹ S ⁻¹)	Résistivité (Ω Cm)	Energie d'activation (eV)	Réf
CBD	p	-	-	2x10 ⁶	0.62	[31]
Evaporation Sous vide	P	6.3x10 ¹⁴ ~ 1.2x10 ¹⁵	400 ~500	13-20	0.28-0.34	[2]
Spray	P	1.6x10 ¹⁵	130	37-25	0.46	[32]

Tableau I.3: Propriétés électriques du matériau SnS.

I.6.2 Disulfure d'étain :

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 [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 [6].

À partir de différentes recherches la valeur de la conductivité électrique était évaluée comme il est illustré dans le **tableau I.4**:

Méthode d'élaboration	Critères	Conductivité Électrique (Ω Cm) ⁻¹	Référence
Spray pyrolyse	SnS ₂	2.5x10 ⁻⁴	[34]
	SnS ₂ amorphe	10 ⁻¹¹ ~10 ⁻²	
	SnS ₂ élaboré par méthanol	1.7x10 ⁻²	[35]
Méthode chimique	SnS ₂ amorphe d'épaisseur 0.10 ~ 0.12 μm	10 ⁻⁷ ~10 ⁻⁸	[36]
Sous vide	SnS ₂ amorphe d'épaisseur 2 μm	10 ⁻⁹ ~10 ⁻¹¹	[37]

Tableau I.4 : Conductivité électriques du matériau SnS₂.

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

CHAPITRE I : Généralité sur SnS et SnS₂

I.7 Phase d'équilibre du système de Sn-S :

Sulfure d'étain existe dans une variété de phases telles que SnS, Sn₂S₃, Sn₃S₄ et SnS₂ dû aux caractéristiques de collage d'étain et de soufre [38]. Mais dans cette partie nous portons un grand intérêt au SnS et SnS₂.

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 montré dans la **Fig.I.3**. Pendant l'étude de l'élasticité du SnS vaporisé, il a été établi que le point de fusion du SnS dans une atmosphère neutre est $(1153 \pm 5 \text{ K})$, et le point d'ébullition à la pression atmosphérique normale est 1503 K. Le point de fusion maximal $(1154 \pm 2 \text{ K})$ pour SnS a été trouvé pour la pression de soufre $3,34 \times 10^3 \text{ Pa}$, et pour SnS₂(1143 K) pour une pression de soufre de $4 \times 10^6 \text{ Pa}$ [38].

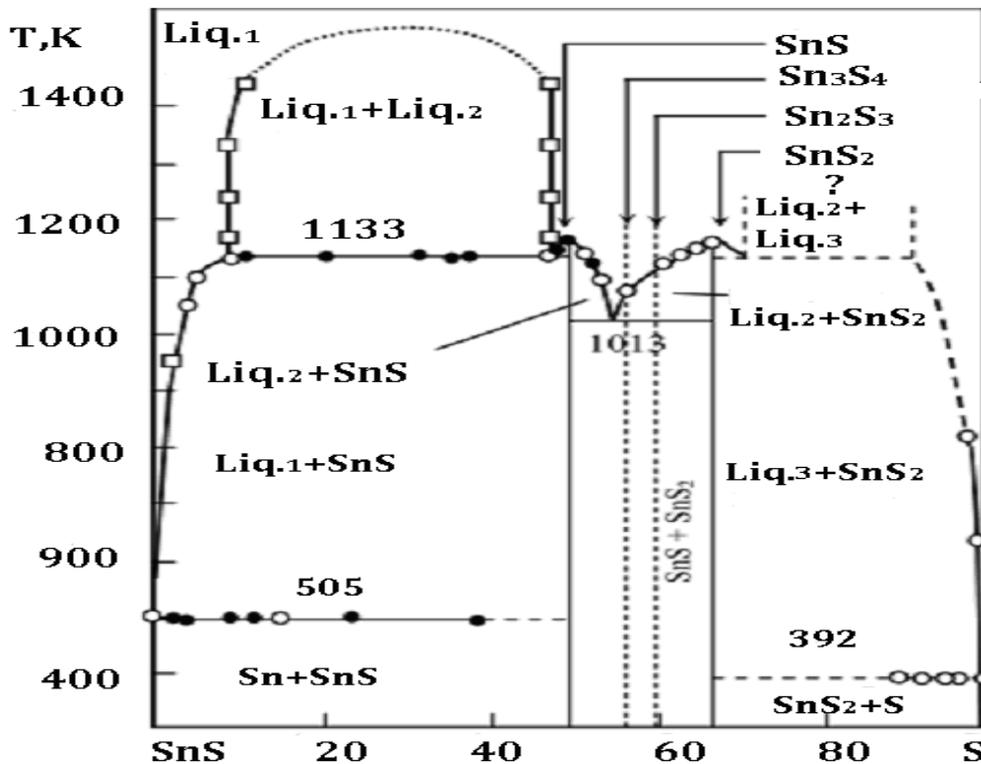


Figure I.3 : Diagramme de phase du système Sn-S [38].

CHAPITRE I : Généralité sur SnS et SnS₂

Dans l'intervalle de température 858 - 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 - 1000 K par diffraction de neutrons et de DRX, ont démontré que ces cristaux présentent une transition structurale de basse température phase- α (B16 du groupe spatiale Pbnm) à haute température phase- β 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- β [38].

Le composé SnS₂, connu comme "plaqué or", sont jaune doré plaquettes ou des cristaux écailluse brillants et très doux [38].

Le SnS₂ 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 SnS₂ se transforme complètement en SnO₂ [38].

Plusieurs chercheurs on supposer que la formation de Sn₂S₃ et Sn₃S₄ se produit a partir de certains réactions [38].

I.8 Structure de bandes d'un semiconducteur :

I.8.1 Description des bandes :

Moyennant certaines approximations (non détaillées dans ce polycopie), on peut restreindre le problème à un unique électron soumis à un potentiel moyen. Une résolution numérique de l'équation de Schrödinger dans l'espace réciproque, permet alors de connaître l'évolution de l'énergie des électrons en fonction du vecteur d'onde $\sim k$: c'est le diagramme des bandes d'énergie. Ce diagramme fait apparaître 3 bandes d'énergies particulières :

- une bande de faibles énergies, appelée bande de valence (BV). Les électrons présents dans cette bande sont liés aux atomes et participent aux liaisons covalentes.
- une bande de plus hautes énergies, appelée bande de conduction (BC). Les électrons de cette bande sont libres de se déplacer (d'où le nom de conduction) : ils participent donc aux courants.

CHAPITRE I : Généralité sur SnS et SnS₂

- une bande interdite. C'est une bande interdite c'est à dire qu'aucun électron ne peut se situer dans cette bande. L'énergie minimale séparant les deux bandes de conduction et de valence est appelée énergie de gap. Elle sera notée E_g .

Remarque: En réalité, il existe deux bandes de valences dans la plupart des semi-conducteurs qui coïncident en $k = 0$ (on dit alors qu'il y a dégénérescence). Par soucis de simplicité, nous n'en considérerons qu'une seule par la suite.

I.8.2 Caractéristiques des bandes :

L'essentiel des phénomènes électroniques (et optiques) concernent les électrons situés en bas de la bande de conduction et en haut de la bande de valence, c'est adire aux zones caractérisées par le maximum de densité de porteurs. Le diagramme des bandes permet de classer les semiconducteurs en deux catégories :

- les semiconducteurs a gap direct : le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction sont face a face (correspondent au même vecteur d'onde $\sim k$).
- les semi-conducteurs a gap indirect : le maximum de la bande de valence n'est pas en face du minimum de la bande de conduction (ils correspondent à des vecteurs d'onde $\sim k$ différents)

I.8.3 Structure de bandes du SnS₂ :

Disulfure d'étain (SnS₂) est un semi-conducteur à gap direct .Les structures de bandes de l'étain et du soufre sont :

S: $1S^2 2S^2 2p^6 3S^2 3p^4$

Sn : $1S^2 2S^2 2p^6 3S^2 3p^6 3d^{10} 4S^2 4p^6 4d^{10} 5S^2 5p^2$

Les états 3p de soufre forment la bande de valence, les états 5p d'étain constituent la zone de conduction. L'observation de la **figure I.4** montre que le SnS₂ est un semi-conducteur à gap direct [39], le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont situés au point Γ de la zone de Brillouin. SnS₂ est un semi-conducteur à gap direct dont la largeur de la bande interdite est de l'ordre de 2.9eV. [39]

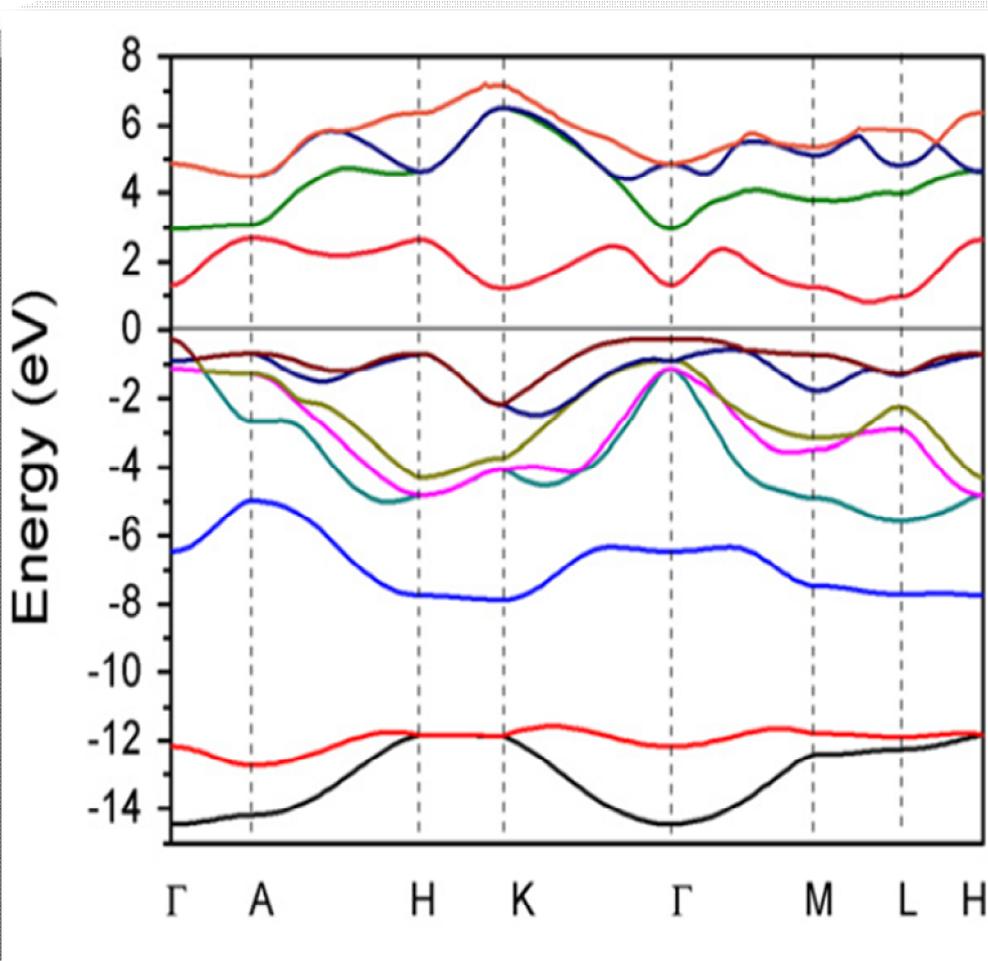


Figure I.4 : Les structures de bandes d'énergie de SnS₂.

I.9 Propriétés optiques :

De nombreuses raisons ont fait que le sulfure d'étain SnS est devenu le matériau semi-conducteur prédominant. Comme nous l'avons déjà indiqué, le composé SnS est caractérisé par une énergie de gap qui peut avoisiner l'optimum théorique (1.50 eV) permettant une absorption maximale de l'énergie solaire incidente, ce qui permet de l'utiliser en tant qu'absorbeur dans les cellules photovoltaïques. Les valeurs du gap E_g du SnS déterminées par nos résultats de recherches et par d'autres chercheurs sont portées sur le tableau.

CHAPITRE I : Généralité sur SnS et SnS₂

Eg (ev)	1.76	1.32	1.15	1
Référence	[40]	[41]	[42]	[43]

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

En ce qui concerne le SnS₂, il a des propriétés très intéressantes lié à la conversion électrique et aux mécanismes de conduction, et sur tout à l'absorption optique dans la région visible [44]. Il a un grand coefficient d'absorption dans la région visible ($>10^4 \text{ cm}^{-1}$) [34], et une bande de gap sur le tableau [33], et un fort comportement pour la photoconductivité. Ces propriétés montrent que c'est un bon matériau pour les cellules solaire

Eg (ev)	2.10	2.18	2.21	3
Référence	[45]	[46]	[47]	[48]

Tableau II.6 : Valeurs du gap du matériau SnS₂ croissant par différentes techniques.

I.10 Conclusion :

Les études qui ont été faites sur le composé binaire SnS₂ ont révélé que ce dernier jouit d'un certain nombre de propriétés physiques (structurales, optiques, électriques..) importantes au niveau des applications photovoltaïques en particulier.

Références du chapitre I :

- [1] Xuanzhi Wu, *Solar Energy* 77 (2004) 803–814.
- [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. Hariech, « 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] A. Sa'nchez-Jua'rez, A. Tiburcio-Silver, A. Ortiz. *Thin Solid Films*, 480–481 (2005) 452–456.
- [7] A. Sanchez-Juarez, A. Tiburcio-Silver, A. Ortiz, *Thin Solid Films* 480–481 (2005) 452–456.
- [8] H. Ben Haj Salah, H. Bouzouita, B. Rezig, *Thin Solid Films* 480–481 (2005) 439–442.
- [9] C. Gao, H. Shen, L. Sun, *Applied Surface Science*, 257 (2011) 6750–6755.
- [10] J. Yang, Q. Tian, Z. Chen, X. Xu, L. Zha, *Materials Letters*, 67 (2012) 32–34.
- [11] 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.
- [12] Z. Zainal, S. Nagalingam, T. M. Hua, *Journal of Materials Science: Materials In Electronics* 16 (2005) 281–285.
- [13] B. Subramanian, C. Sanjeeviraja, M. Jayachandran, *Materials Chemistry and Physics* 71 (2001) 40–46.
- [14] C. Khelia, F. Marz, M. Mnari, T. Ben nasrallah, M. Amlouk, S. Belgacem., *Eur. Phys. J. AP.*, 9 (2000) 187–193.
- [15] B. Thangaraju, Kaliannan P., *J. Phys. D. Appl. Phys.*, 33 (2000) 1054–1059.
- [16] A Tanusevski, D. Poelman, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 80 (2003) 297–303.
- [17] M. M. El-Nahass, H.M. Zeyada, M.S. Aziz, N.A. El-Ghamaz, *Optical Materials* 20 (2002) 159–170.
- [18] M. Devika, N. Koteeswara Reddy, K. Ramesh, V. Ganesan, E.S.R. Gopal, K.T.

- Ramakrishna Reddy, *Applied Surface Science* 253 (2006) 1673–1676.
- [19] A. Abou Shama, H. M. Zeyada, *Optical Materials* 24 (2003) 555-561.
- [20] D. Avellaneda, G. Delgado, M. T. S. Nair, P. K. Nair, *Thin Solid Films* 515 (2007) 5771-5776.
- [21] A. Akkari, C. Guasch, N. Kamoun-Turki, *Journal of Alloys and Compounds* 490 (2010) 180–183.
- [22] P. Pramanik, P.K. Basu, S. Biswas, *Thin Solid Films* 150 (1987) 269.
- [23] A. N. Mariano and K; L. Chopra, *Applied Physics Letters*, Volume 10, number 10, 15 May 1967.
- [24] Eric C. Greyson, Jeremy E. Barton, and Teri W. Odom, *small* 2006, 2, No. 3, 368– 371.
- [25] D. Avellaneda, M.T.S. Nair, P.K. Nair, *J.E.S155* (7) (2008) D517–D525.
- [26] Hui Xiao, Yong Cai Zhang, *Materials Chemistry and Physics* 112 (2008) 742–744.
- [27] S ekhar C. Ray, Malay K. Karanjai, Dhruva DasGupta. *Thin Solid Films* 350 (1999) 72-78.
- [28] G. B. Dubrovski A. F. Ioffe, *Physics of the solid state*, 40 (september 1998) number 9.
- [29] D. I. Bletskan, V. V. Frolova, K. E. Glukhov, *Journal of optoelectronics and advanced materials* 12 (November 2010) 2236 – 2241.
- [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] A.Y. Jaber, S.N. Alamri, M.S. Aida, *Japanese journal of apply physics*, 2012.
- [36] C.D. Lokhande, V.V. Bhad, S.S. Dhumure, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 25 (1992) 315.
- [37] Joy george, K.S. Joseph, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 16 (1983) 33.
- [38] D. I. Bletskan, *Journal of Ovonic Research* 1 (October 2005) 61 – 69.
- [39] H.Y. Zhao, C. Persson, *Thin Solid Films* 519 (2011) 7508.
- [40] A. Akkari, C. Guasch, N. Kamoun-Turki, *Journal of Alloys and Compounds* 490 (2010) 180–183.

- [41] N. Koteeswara Reddy, K.T. Ramakrishna Reddy, *Materials Research Bulletin* 41 (2006) 414–422.
- [42] B. Subramanian, C. Sanjeeviraja, M. Jayachandran, *Materials Chemistry and Physics* 71 (2001) 40–46.
- [43] 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.
- [44] 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
- [45] George J and Joseph K S 1982 *J. Phys. D: Appl. Phys.* 15 1109
- [46] Lei YQ, Song SY, Fan WQ, Xing Y, Zhang HJ. *J Phys Chem C*2009;113:1280.
- [47] D.L. Greenaway, R. Nitsche, *J. Phys. Chem. Solids* 26 (1965) 1445–1458
- [48] Qian Y T 1999 *Introduction to Crystal Chemistry* 2nd edn (Hafei: Press of University of Science and Technology of China) p 280.

CHAPITRE II :

**Les différentes techniques
d'élaboration des couches minces et
technique de spray ultrasonique**

CHAPITRE II : Les différentes techniques d'élaboration des couches minces et technique de spray ultrasonique

II.1 Introduction :

Les technologies basées sur l'exploitation des propriétés spécifiques des couches, dites minces, se sont fortement développées à la fin du 20^{ème} 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, 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.

II.2 Définition des couches minces :

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 est faible de telle sorte qu'elle s'exprime en nanomètres et que cette faible distance entre les deux surfaces limites (cette quasi bidirectionnalité) 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 (les surfaces) 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 ne sera faible, plus cet effet de bidirectionnalité ne sera prononcé. 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 quelle que soit la procédure employée pour sa fabrication, une couche mince est toujours solidaire d'un substrat sur lequel elle est construite. En conséquence, il sera impératif de tenir compte de ce fait majeur dans la conception, à savoir que le support influe très fortement sur les propriétés structurales de la couche. 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 résulte de ces deux caractéristiques essentielles d'une couche mince la conséquence suivante : une couche mince est anisotrope par construction [1].

CHAPITRE II : Les différentes techniques d'élaboration des couches minces et technique de spray ultrasonique

II.3 Principe de dépôt des couches minces :

Pour former une couche mince sur une surface solide (substrat). Les particules du matériau du revêtement doivent, dans certains processus traverser un milieu conducteur jusqu'à un contact intime avec le substrat. Alors que dans d'autres processus un milieu neutre suffisant.

A l'arrivée sur le substrat, une fraction de la particule de revêtement adhère (grâce aux forces de van der Waals) ou réagissent chimiquement avec le substrat.

Les particules peuvent être des atomes, molécules, ions ou fragments de molécules ionisées, milieu de transport peut être solide, liquide, gaz ou le vide.

a) Solide : dans cette situation le substrat est en contact avec le solide, seuls les particules qui diffusent du solide vers le substrat qui forment une couche. Souvent il est très difficile d'obtenir des films minces par contact entre solide exemple : la diffusion de l'oxygène de la silice pour former une couche mince SiO_2 sur un substrat de silicium.

b) milieu liquide : il est facilement utilisable que le premier cas, car le matériau est plus versatile dans cet état (épitaxie en phase liquide, électrochimique et le sol gel).

c) gaz ou vide : dépôt CVD la différence entre le milieu gazeux et le vide est le libre parcours moyen des particules, déposée .

II.4 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 types de substrat (rigide, flexible...) [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.

❖ 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.

CHAPITRE II : Les différentes techniques d'élaboration des couches minces et technique de spray ultrasonique

❖ **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.

❖ **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).

II.5 Techniques de dépôt des couches minces :

Les techniques permettant de produire des matériaux en couches minces sont très nombreuses. L'histoire des systèmes et de la technologie de dépôt de matériaux en couches minces a beaucoup évolué depuis les années soixante. Cela peut s'expliquer par la croissance de la demande industrielle de matériaux en couches minces. Parallèlement à la variété des méthodes de dépôt, la nature des matériaux produits en couches minces ne fait que se multiplier: isolants, semi-conducteurs, carbures, polymères, supraconducteurs, leurs applications s'étendant sur plusieurs disciplines : microélectronique, optique, mécanique, chimie biomédical... [3]. En plus, le développement d'un grand nombre de techniques d'analyse des surfaces, le contrôle de plus en plus précis des paramètres intervenant sur le dépôt et une meilleure compréhension des processus de croissance des matériaux en couches minces a favorisé le développement industriel de ces matériaux, **figure II.1**.

CHAPITRE II : Les différentes techniques d'élaboration des couches minces et technique de spray ultrasonique

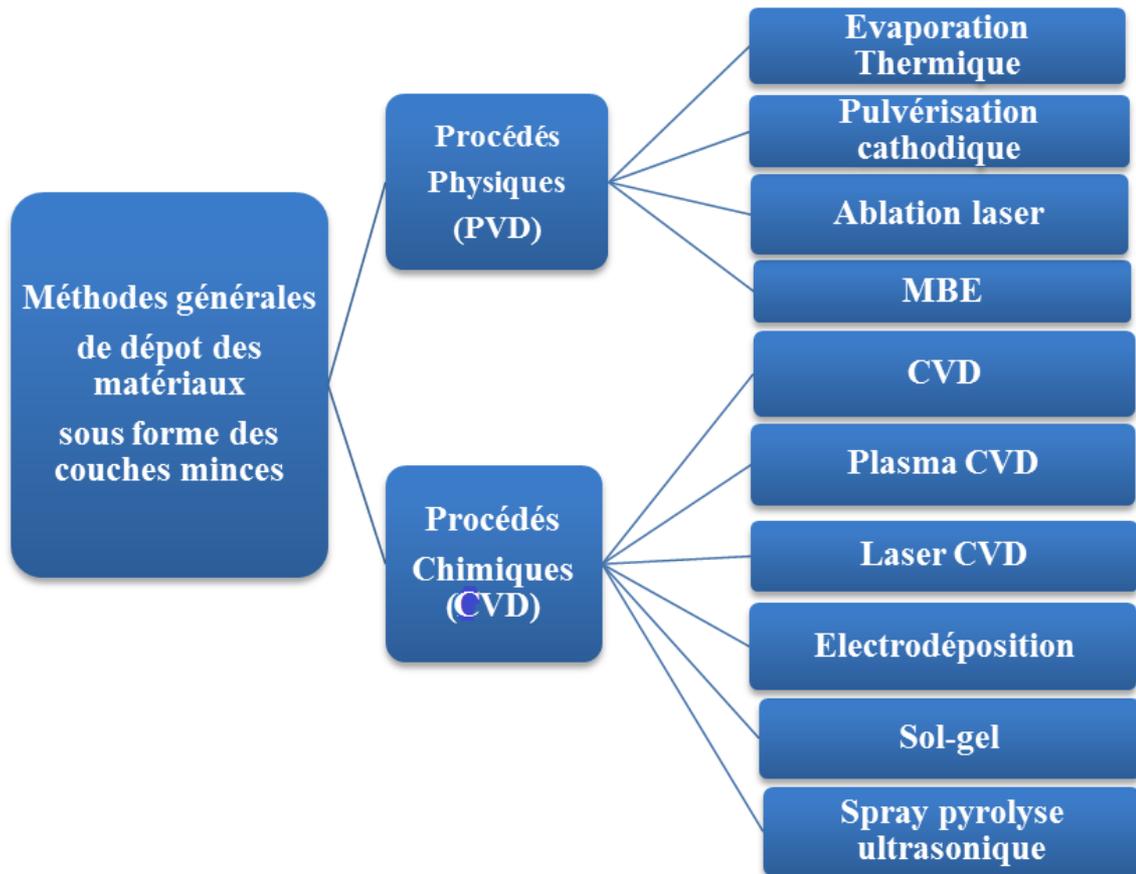


Figure II.1 : Processus du dépôt des matériaux sous forme des couches minces.

II.5.1 Dépôt en phase vapeur 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.

II.5.1.1 Dépôt par 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 (généralement en tungstène). Cette technique est applicable notamment pour le dépôt métallique. La température d'évaporation de ce métal étant inférieure à la température de fusion du creuset. La **figure II.2** montre le principe de cette. Afin d'améliorer l'homogénéité des couches déposées (très faibles variations d'épaisseur), on fait tourner en permanence les substrats.

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 sur le quartz). C'est donc une mesure électrique qu'il faut bien évidemment

CHAPITRE II : Les différentes techniques d'élaboration des couches minces et technique de spray ultrasonique

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. Masse lors de la croissance de la couche déposée (le dépôt s'effectue aussi sur le 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.

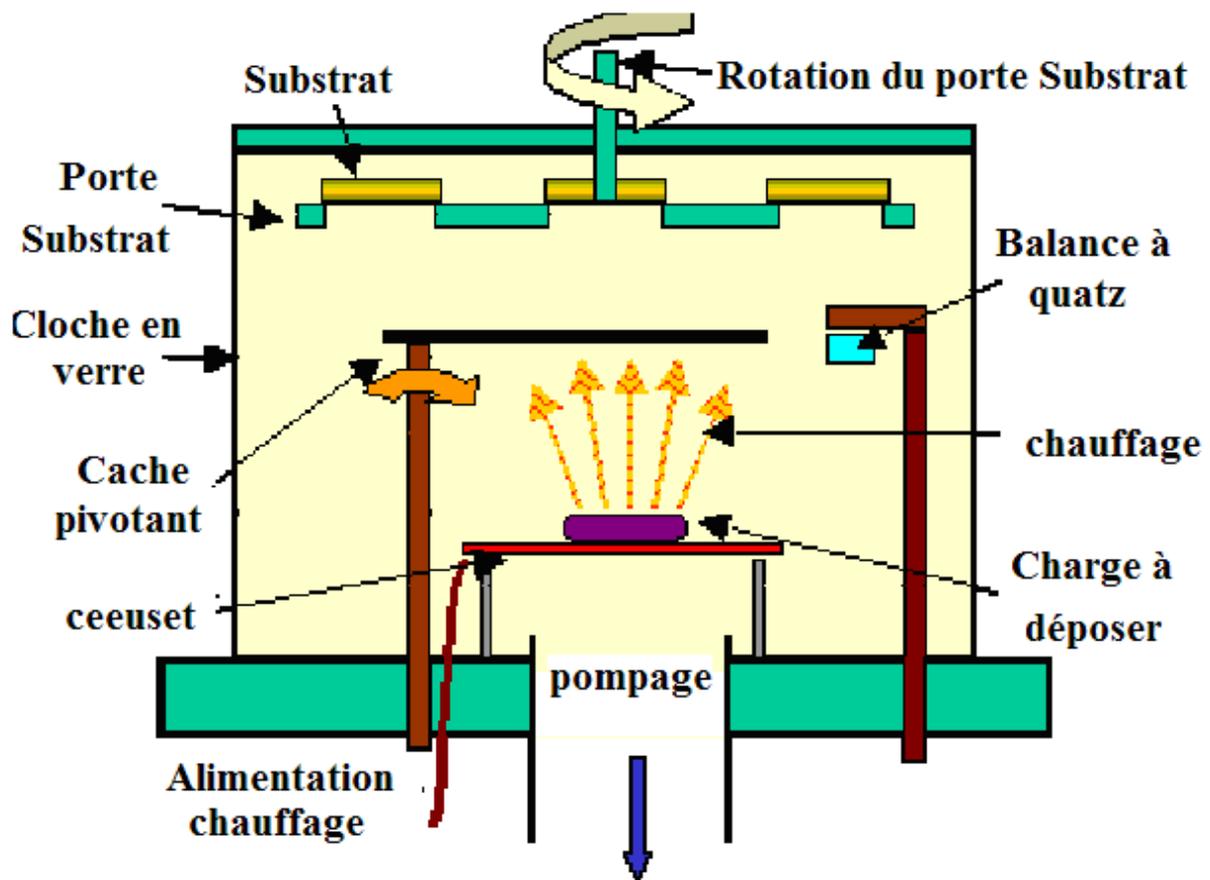


Figure II.2 : Bâti de dépôt par évaporation thermique

II.5.1.2 Dépôt par Pulvérisation cathodique :

Le principe de base de la pulvérisation cathodique **figure II.3** est de bombarder une cible (Cathode) à l'aide d'un gaz neutre (en général l'argon) afin de pulvériser les atomes constituant la cible. Ces atomes pulvérisés vont alors se déposer sur le substrat qui joue rôle d'anode. Une tension de quelques KV appliquée entre l'anode et la cathode entraîne une décharge électrique dans le gaz sous basse pression (10 à 500 mtorr). En pulvérisation cathodique, on distingue la pulvérisation simple et la pulvérisation réactive. Dans la

CHAPITRE II : Les différentes techniques d'élaboration des couches minces et technique de spray ultrasonique

pulvérisation simple l'atmosphère de la décharge est chimiquement neutre c'est à dire on utilise un gaz d'argon pur pour crée le plasma. Dans le cas de la pulvérisation cathodique réactive l'atmosphère du plasma est réactive, c'est à dire on introduit un certain pourcentage de gaz actif dans l'argon (de l'oxygène O_2 ou de l'azote N_2). Dans chacun de ces deux cas, la cible peut être constituée d'un élément simple ou bien d'un composé. Il existe différents types de systèmes de pulvérisation cathodique, suivant le mode de création du plasma ou la nature de la cible (conductrice ou isolante) : diode à courant continu triode à courant continu ou haute fréquence.

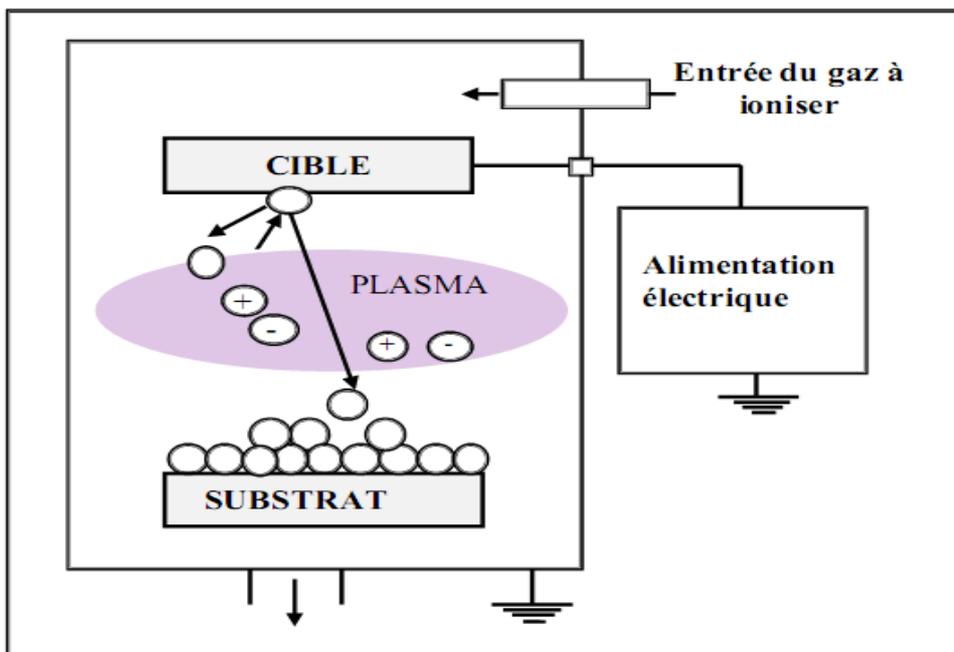


Figure II.3 : Dépôt par Pulvérisation cathodique.

II.5.1.3 Ablation laser : [4]

Le principe de l'ablation laser (PLD ou Pulsed Laser Deposition) consiste à focaliser un rayonnement laser intense sur la surface d'une cible massive, dans une enceinte à vide où le faisceau est partiellement absorbé. À partir d'une certaine densité de puissance fournie à la cible (fluence), une quantité de matière est arrachée de la cible sous la forme d'une vapeur dense et lumineuse dont la forme d'une plume. Un substrat est situé à quelques centimètres face à la cible où les espèces de la plume d'ablation viennent se condenser à la surface.

CHAPITRE II : Les différentes techniques d'élaboration des couches minces et technique de spray ultrasonique

La **figure II.4** Propose le schéma d'un dispositif de dépôt. La croissance des films est obtenue impulsion après impulsion. Au cours du procédé de croissance un gaz réactif ou neutre peut être introduit. Le substrat peut également être chauffé durant la croissance pour une meilleure cristallisation du film. L'évaporation par faisceau laser nécessite de mettre la source du laser à l'extérieur de la chambre à vide et de transmettre le faisceau laser à travers une fenêtre (hublot) transparente, la longueur d'onde du laser utilisé doit être compatible avec la bande d'absorption du matériau à évaporer.

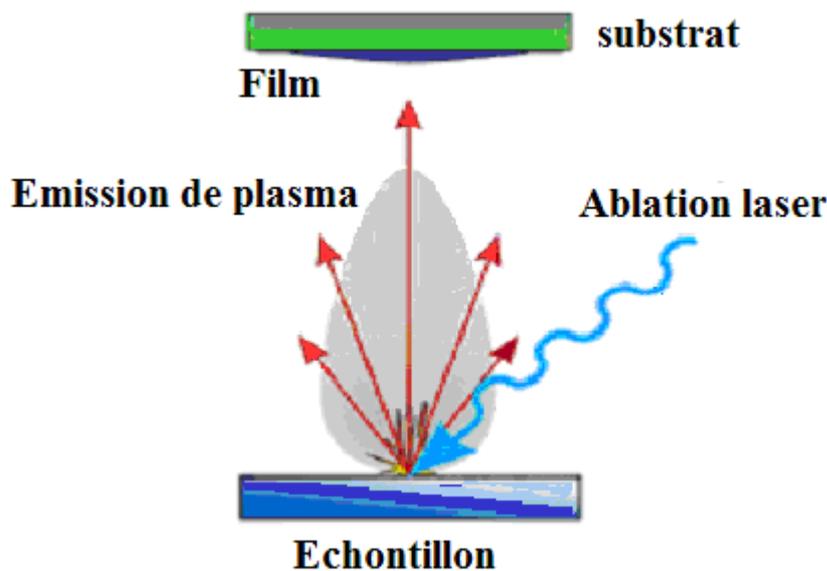


Figure II.4: Ablation laser.

II.5.1.4 L'Épitaxie par Jets Moléculaires (MBE) :

L'EBM est une technique qui permet de réaliser des dépôts monocristallins. Cette technique a été développée pour la croissance des semi-conducteurs (Si, GaAs, CdTe, ...) car elle permet de réaliser des homo épitaxies (matériau A sur support A) à basse température (400-600°C pour Si) contrairement à la CVD (1000°C). On élimine ainsi les problèmes de diffusion des dopants par exemple. En outre, les basses températures d'épitaxie impliquent de travailler avec des vitesses lentes (qq. Å/s) afin de laisser le temps aux atomes arrivant à la surface de migrer par diffusion de surface vers des sites cristallographiques. Pour obtenir des films purs, compte tenu de ces vitesses lentes, il est donc nécessaire de travailler avec des vides très poussés, appelé UHV (Ultra- High-Vacuum).

CHAPITRE II : Les différentes techniques d'élaboration des couches minces et technique de spray ultrasonique

Le principe des dépôts est très simple : il suffit d'évaporer le matériau que l'on veut déposer en le chauffant par effet joule, par rayonnement (cellule de Knud Sen) ou par bombardement électronique (canon à électrons). En outre, sous UHV, le libre parcours moyen parcouru par un atome est très grand, ce qui implique que les flux d'atomes évaporés sont directionnels, les atomes se déplaçant en ligne droite sans aucun choc avant de se déposer sur le substrat. C'est pour cette raison qu'on parle de jets moléculaires ou atomiques. Cette technique permet aussi de réaliser des hétéro épitaxies (dépôt de B sur un support A différent), compte tenu des faibles températures d'épitaxie qui éliminent le mécanisme d'inter diffusion de A et B (contrairement à la CVD). De plus, on dispose d'un grand nombre de moyens de caractérisation in situ qui permettent de contrôler avec une grande précision la qualité chimique (Augier, XPS), et structurale (LEED, RHEED) des dépôts. Cette technique comme la pulvérisation cathodique, est couramment utilisée pour la synthèse de couches minces magnétiques [5].

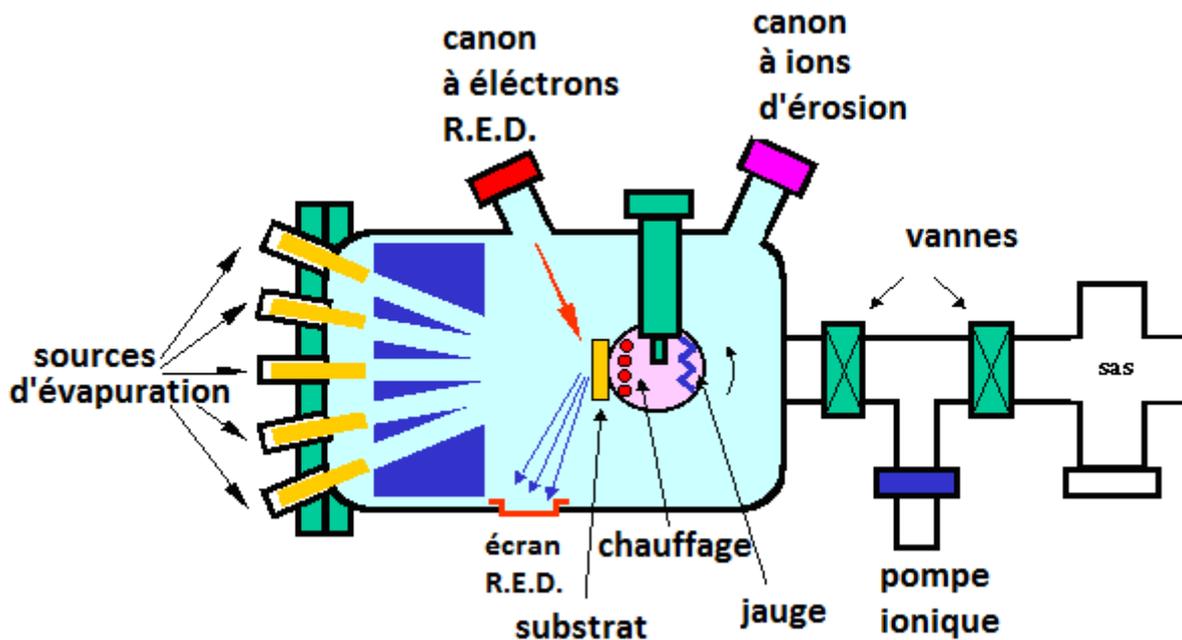


Figure II.5 : L'Épitaxie par Jets Moléculaires (MBE).

CHAPITRE II : Les différentes techniques d'élaboration des couches minces et technique de spray ultrasonique

II.5.2 Dépôt en phase vapeur chimique (CVD) : [6]

Le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) est un procédé au cours duquel un film solide est formé sur un substrat, via une ou plusieurs réactions chimiques à partir d'une phase gazeuse. Des composés volatils contenant les atomes constitutifs du matériau à élaborer les précurseurs, sont transportés sous forme de vapeurs par un gaz porteur neutre comme l'azote ou l'argon vers un substrat chauffé.

❖ Les étapes de la déposition CVD [7] :

La déposition par les procédés CVD suit les étapes suivantes :

- 1/- Diffusion du réactif vers la surface du substrat.
- 2/- L'adsorption du réactif.
- 3/- La réaction chimique.
- 4/- La désorption des gaz produits.
- 5/- Diffusion des gaz hors de la surface du substrat.

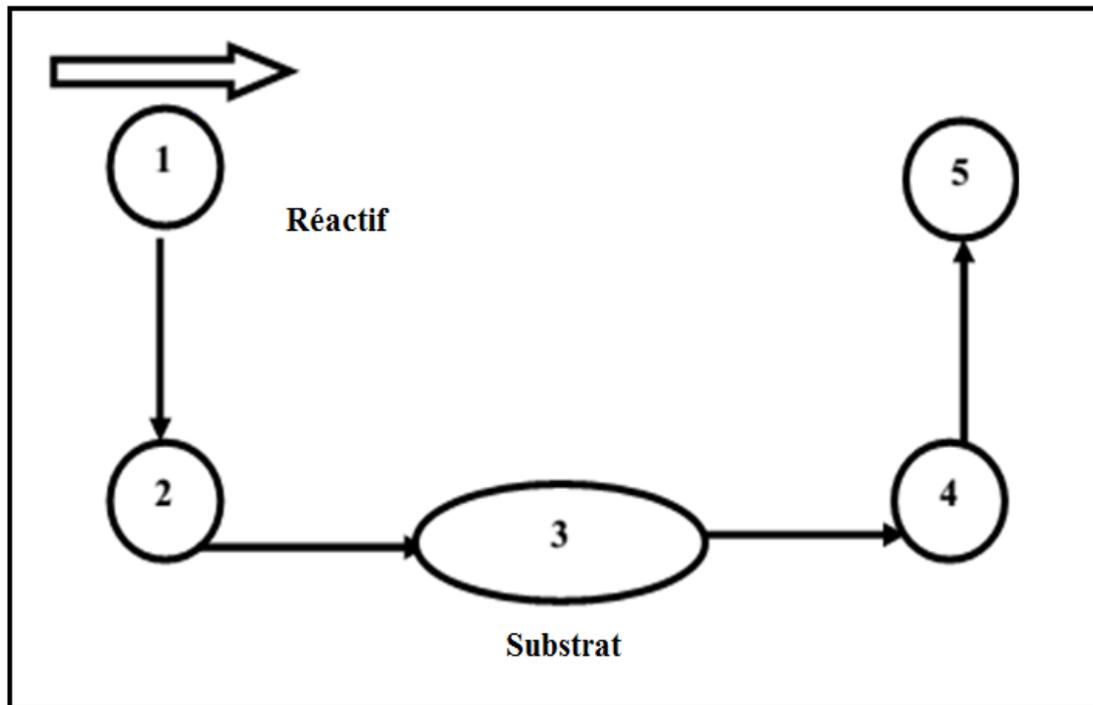


Figure II.6 : Les étapes d'une déposition CVD [7].

CHAPITRE II : Les différentes techniques d'élaboration des couches minces et technique de spray ultrasonique

II.5.2.1 Dépôt des couches minces par plasma PECVD:

La haute température utilisée dans les techniques présentées précédemment pour élaborer les couches minces est un inconvénient majeur surtout lorsqu'on utilise des substrats qui n'ont pas une grande stabilité thermique (polymère par exemple). Pour cette raison la PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) est devenue la technique la plus adaptée pour effectuer des dépôts à basse température sur divers substrats. L'application d'un champ électrique sur les parois d'un milieu contenant un gaz réactif va générer des espèces réactives (ions, électrons, neutres, radicauxetc.). Ces espèces réactives vont être générées à travers l'excitation ou la dissociation des molécules du gaz par des collisions (principalement collisions électroniques). Des réactions chimiques vont être créées au niveau de la surface du substrat avec les molécules du gaz. Le bombardement ionique de la surface du substrat peut modifier cette dernière, en créant des sites plus favorables à l'adsorption de certaines espèces et/ou la désorption d'autres. La technique PECVD peut être utilisée pour déposer des couches minces ou pour la gravure.

II.5.2.2 Le dépôt LASER CVD (LCVD) :

La CVD assistée par laser ou LCVD est un procédé permettant de déposer toutes sortes de matériaux [8]. Le laser est utilisé pour chauffer localement une petite zone du substrat à la température requise pour le dépôt. Le dépôt chimique en phase vapeur se fait alors à l'interface gaz-substrat. Lorsque la température augmente et que la réaction se produit, une fibre germe au point d'impact du laser et croît dans la direction du rayon laser. Comparée aux méthodes des synthèses par arc électrique et ablation laser [9].

II.5.2.3 L'électrodéposition :

Cette méthode consiste à incorporer de fines particules solides de nature diverse dans une matrice métallique à électrodéposer. L'incorporation de particules dans la matrice métallique commence par le piégeage mécanique ou certain nombre de particules, finalement les particules chargées positivement sont attirées pour former un lien physique, suivi d'un phénomène d'adsorption qui fixe en permanence les particules à la surface de la cathode qui constitue le substrat [10].

CHAPITRE II : Les différentes techniques d'élaboration des couches minces et technique de spray ultrasonique

II.5.2.4 Sol-gel :

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

Le " **spin-coating** " ou centrifugation **figure II.7** consiste à verser le sol ou le gel sur un substrat mis en rotation par une tournette. Le liquide en excès est éjecté sous l'action de la force centrifuge, et l'épaisseur du dépôt est alors fonction de la vitesse de rotation du substrat et du temps de dépôt [11].

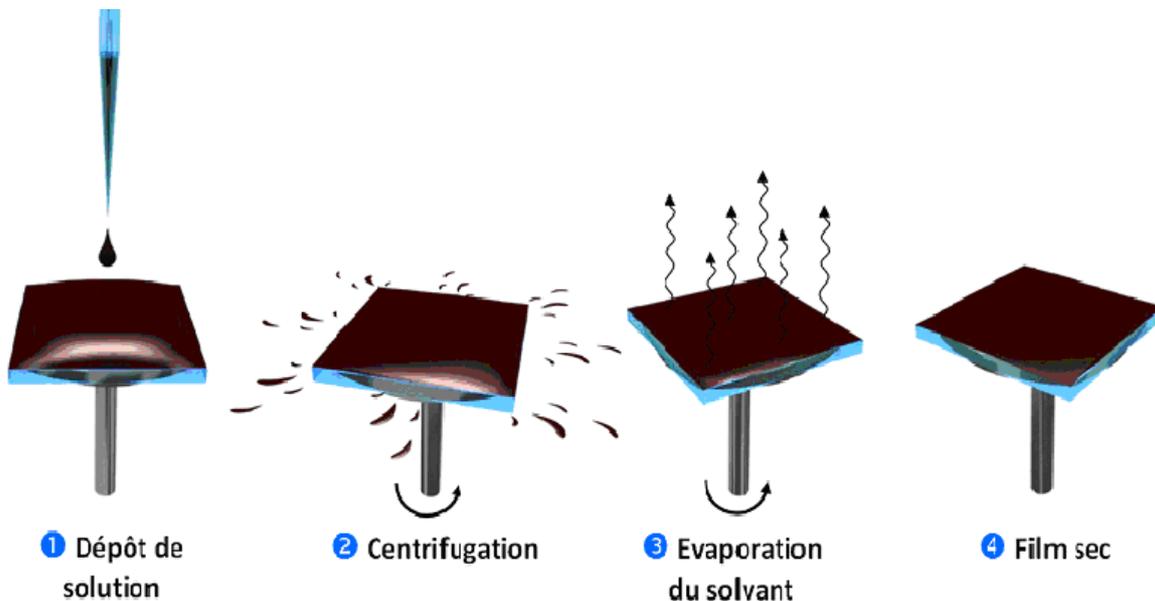


Figure II.7 : Dispositif expérimental de dépôt par spin coating

Le " **dip-coating** " ou trempé **figure II.8** est le procédé qui consiste à tremper le substrat dans la solution à déposer et à le retirer ensuite avec une vitesse constante qui conditionne l'épaisseur du dépôt [12].

Le dépôt est ensuite séché puis recuit pour obtenir une cristallisation.

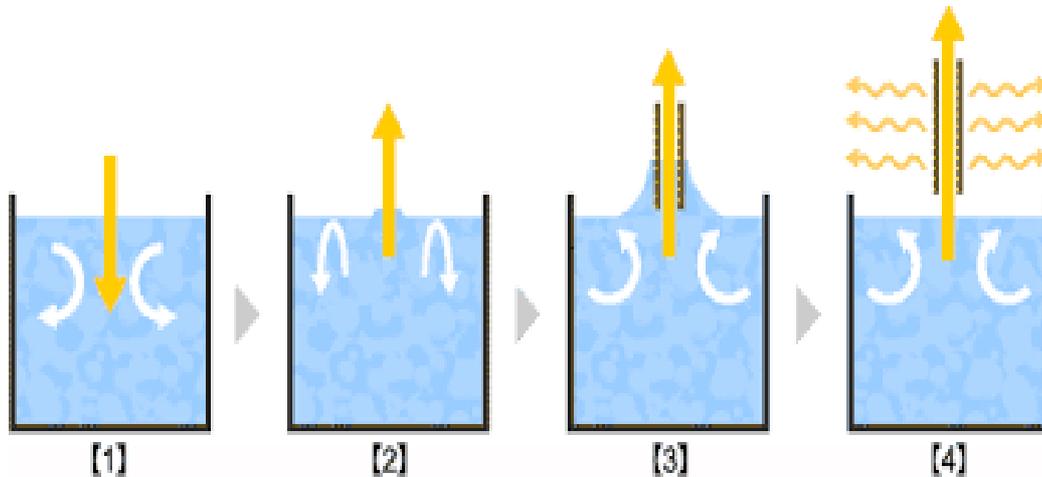


Figure II.8 : Dépôt des couches minces par dip-coating.

Le choix d'une technique particulière de dépôt de couches minces dépend de plusieurs facteurs [13]. Les derniers sont le matériau à déposer, la vitesse de dépôt désirée, les limites imposées par le substrat, telle que les températures maximum de dépôt, l'adhérence du dépôt sur le substrat, le dépôt sur des substrats complexes ou non, la pureté du matériau envisagé pour la solution idéale et pour une solution de remplacement, aussi les considérations écologiques et la facilité d'approvisionnement du matériau à déposer.

II.5.2.5 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 [14].

II.5.2.6 Dépôt par bain chimique (CBD) :

La technique de dépôt chimique en solution CBD a connue récemment une ample utilisation dans la croissance de nombreux matériaux chalcopyrites en couches minces. Bien qu'elle ait été bien connue depuis 1910, son exploitation pratique dans l'élaboration des semi-conducteurs à destination de la technologie photovoltaïque est très récente. La technique de dépôt chimique en solution CBD consiste à contrôler la précipitation de la solution utilisée

CHAPITRE II : Les différentes techniques d'élaboration des couches minces et technique de spray ultrasonique

pour l'élaboration du matériau désiré sur un substrat approprié. Elle exige non seulement la maîtrise des conditions opératoires d'aspect physico-chimique (complexation, précipitation, solubilité....) pour la formation des couches minces, mais aussi l'assurance d'une meilleure adhérence chimique et physique de ce dépôt sur le substrat. C'est une technique très avantageuse par rapport à plusieurs autres techniques telles que les techniques CBD et 'Spray Air'. Elle permet de contrôler l'épaisseur du film ainsi que la vitesse de croissance en optimisant les paramètres de dépôt tel que le temps de dépôt, le nombre de dépôts et la concentration des réactifs. A l'aide de cette technique, nous avons la possibilité d'élaborer de larges surfaces avec un coût assez faible.

II.6 Mécanisme de croissance des couches minces :

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

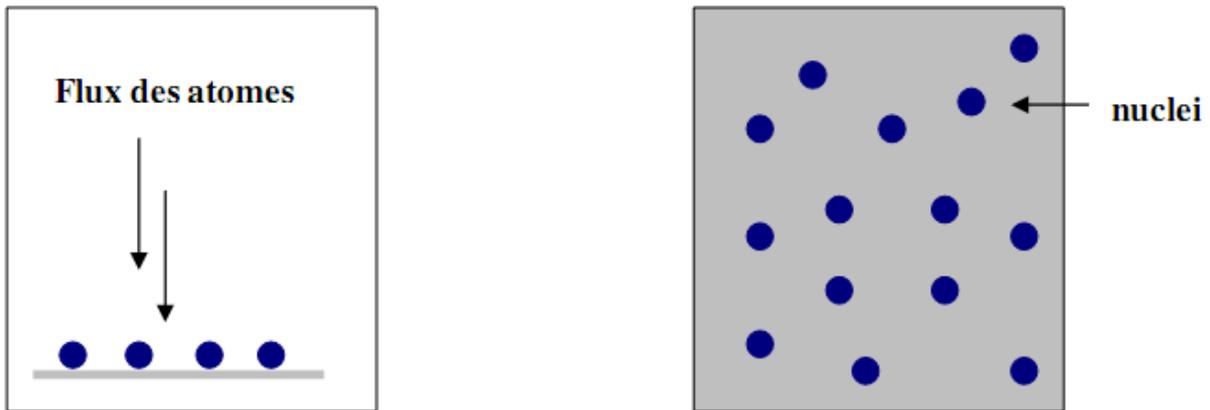
- La production des espèces ioniques, moléculaires, atomiques appropriées.
- Le transport de ces espèces vers le substrat.
- La condensation sur ce même substrat se fait soit directement soit par l'intermédiaire d'une réaction chimique ou électrochimique afin de former le dépôt solide, cet étape passe souvent trois phase : la nucléation, la coalescence puis la croissance.

II.6.1 La 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 des quels se développe une nouvelle structure physique ou chimique.

Les espèces pulvérisées arrivant sur le substrat perdent leurs composantes normales au substrat de leur vitesse et sont physiquement adsorbées par la surface du substrat. Ces espèces 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".

Ces "clusters" appelés également nuclei, sont instables et tendent à se désorber. Sous certaines conditions de dépôt, ils entrent en collision avec d'autres espèces adsorbées et commencent à croître. Après avoir atteint une taille critique, ces clusters deviennent thermodynamiquement stables et la barrière de nucléation est franchie. L'étape de la nucléation est représentée sur la **figure II.9**.



(a) : l'arrivé des atomes sur un substrat.

(b) : la morphologie du substrat.

Figure II.9 : Schéma de la nucléation des couches minces.

II.6.2 la coalescence :

Les nuclei croissent en taille mais aussi en nombre jusqu'à atteindre une densité maximale de nucléation. Celle-ci ainsi que la taille moyenne de ces nuclei 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.

Un noyau peut croître à la fois parallèlement au substrat par un phénomène de diffusion surfacique des espèces pulvérisées. Il peut également croître perpendiculairement au substrat par apport d'espèces pulvérisées. En général la croissance latérale dans cette étape est beaucoup plus importante que la croissance perpendiculaire. La **figure II.10** représente la phase de la coalescence.

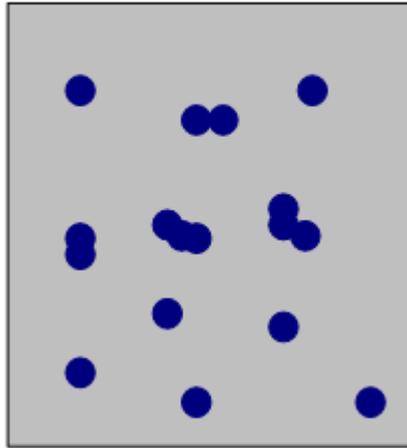
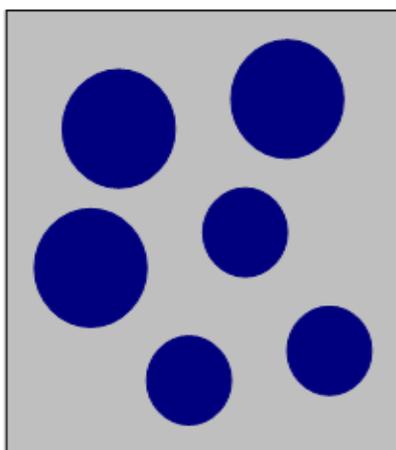


Figure II.10 Schéma qui représente la coalescence.

II.6.3 La 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 [15].



(a) étape après coalescence.



(b) la croissance.

Figure II.11 la croissance des couches minces.

CHAPITRE II : Les différentes techniques d'élaboration des couches minces et technique de spray ultrasonique

II.7 Technique de spray pyrolyse ultrasonique :

II.7.1 Le spray pyrolyse :

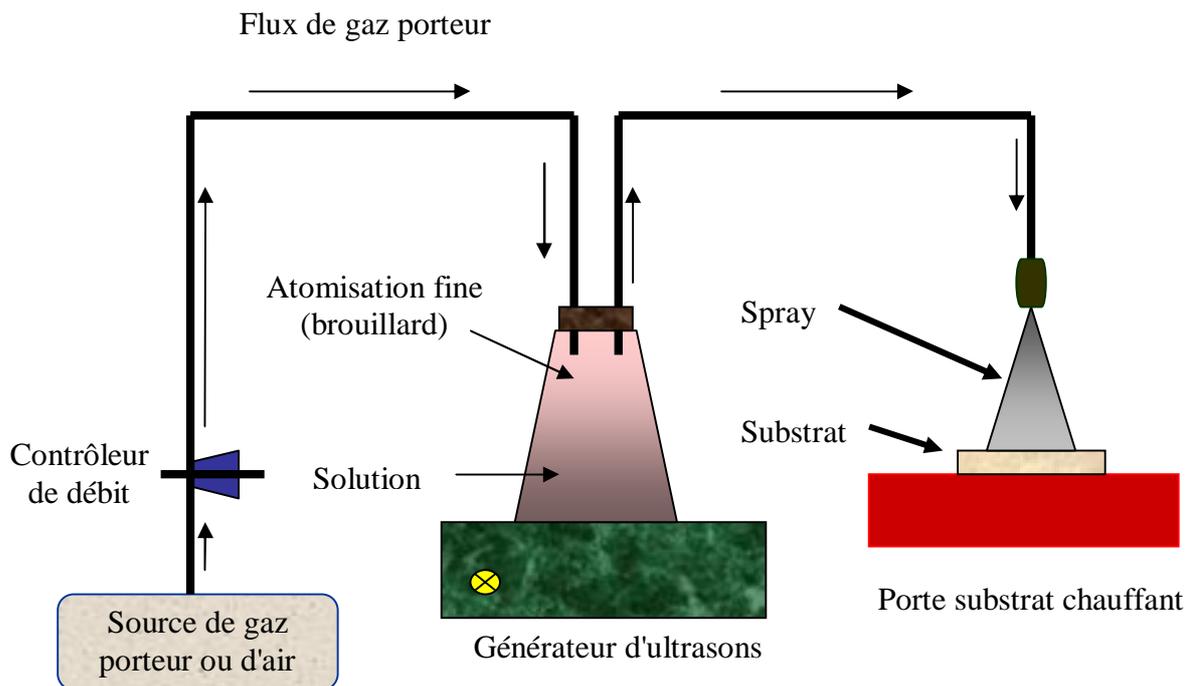
Le spray est une technique de dépôt utilisée pour préparer les films minces et épais, les revêtements en céramique et les poudres. Aux différences d'autres techniques de dépôt de films, le spray pyrolyse représente une méthode très simple et relativement rentable (particulièrement en ce qui concerne les coûts d'équipement). Il offre une technique extrêmement facile pour la préparation de couches minces de toute composition. Le spray pyrolyse n'exige pas de substrats ou de produits chimiques de haute qualité. La méthode a été utilisée pour le dépôt de films denses, films poreux et pour la production de poudres. Même des dépôts multicouches peuvent être facilement préparés par cette technique. Le spray pyrolyse a été employé pour plusieurs décennies dans l'industrie du verre [16], et dans la production des piles solaires [17].

L'équipement typique du spray pyrolyse se compose d'un atomiseur, une solution de précurseur, réchauffeur de substrat, et un régulateur de température. La **figure II.12**, présente le schéma de principe de cette technique.

Les atomiseurs suivants sont habituellement utilisés dans la technique de spray pyrolyse:

- Jet d'air: le liquide est exposé à un jet d'air [18],
- Ultrasonique(les fréquences ultrasoniques produisent les ondes courtes nécessaires pour l'atomisation fine [19],
- Electrostatique (le liquide est exposé à un champ électrique élevé) [20].

CHAPITRE II : Les différentes techniques d'élaboration des couches minces et technique de spray ultrasonique



III.12 : Figure schéma simplifié du banc de dépôt de couche mince par la technique de spray ultrasonique

II.7.2 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, 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 **2MHz**, 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 $2\ \mu\text{m}$ 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. Et à cette température variée, certains produits de la réaction seront immédiatement éliminés (des

CHAPITRE II : Les différentes techniques d'élaboration des couches minces et technique de spray ultrasonique

éléments volatiles) et il ne restera que le composé à former (Sulfure d'étain par exemple) qui se déposera sur le substrat [21, 22].

II.7.3 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.

- **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 de Génie Physique, est un bâti de technique spray ultrasonique, ce dernier est illustré sur la **figure suivante** :

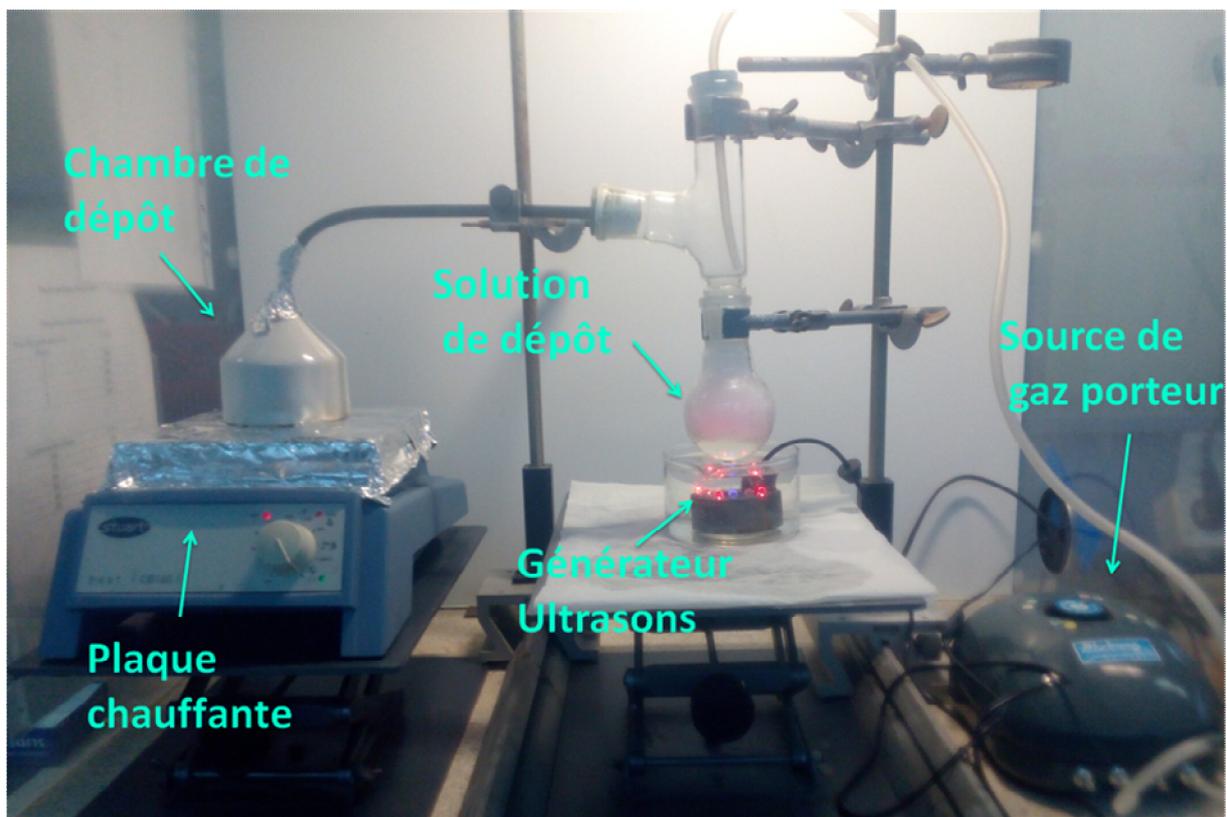


Figure II .13 : Montage utilisé dans la technique de dépôt par Spray Ultrasonique.

II.7.4 Les avantages de la technique de spray :

Le choix de cette technique a été motivé au regard de nombreux avantages :

- Un large choix de précurseurs est envisageable, le composé doit être soluble dans un solvant, ainsi, la solution pourra être atomisée.

CHAPITRE II : Les différentes techniques d'élaboration des couches minces et technique de spray ultrasonique

- Possibilité de déposer un large choix de matériaux
- Méthode simple d'apport du précurseur par la voie d'un spray
- Haute vitesse de croissance car le transport de masse du précurseur peut être très élevé.
- Environnement de la réaction contrôlable simplement, sous gaz neutre ou sous air à pression atmosphérique.
- Facilité de réalisation des réacteurs de ce type.

II.8 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, quelque soit la technique d'élaboration adoptée dans la synthèse des matériaux. La technique du spray ultrasonique est peut être une technique simple et peu sophistiquée. Mais nous avons pu avoir de très bons résultats, car cette technique nous a permis d'obtenir des films minces de disulfure d'étain de haute qualité. Les résultats obtenus sur les propriétés physiques du matériau disulfure d'étain croissant en couches minces par spray ultrasonique.

Références du chapitre II :

- [1] Technologie des couches minces
« http://pero.wanadoo.fr/michel.hubin/physique/couches/chap_cm1 ».
- [2] Z. Hadeif, « Etude de l'adhérence dans les couches minces », Mémoire de Master, Université Badji Mokhtar Annaba, 2010.
- [3] Pere Roca i Cabarrocas, Thèse de Doctorat, Paris VII (1988).
- [4] Pierre Aubreton, Thèse de Doctorat, Université de Limoges (2005)
- [5] Introduction aux couche mince et réseaux (Stéphane Andrieu).Ecole Franco-Roumaine Magnétisme des systèmes nanoscopiques et structures hybrides – Brasov (2003).
- [6] F .Ynineb ;''Contribution à l'élaboration de couches minces d'oxydes transparents Conducteurs (TCO) '' ; Mémoire de magister, Université de Constantine (2010).
- [7] S. Guitouni; ''Corrélation entre les propriétés thermo physiques des gouttelettes et les propriétés des couches minces déposées par le procédé spray'' ; Mémoire magister, Université de Constantine (2010).
- [8] S. D. Allen, R. Y .Jan, R .H .Edwards, S .H .Mazuk and S .D .Vernon; ''Optical and thermal effects in chemical vapor deposition '' ; Vol 17, USA, P1112.
- [9] S-Young Chung .Ch Park ,K –Youl Min and UngKim ;''Epitaxial growth single crystal silicon by CO2 Laser CVD using SiH4 Gas'' ; Vol 22,No 2 ,pp120- 749;(1989).
- [10] S.S.Lau, J.W.Mayer et K.N.Tu, J. Appl. Phys., 49, 4005, (1978)
- [11] I. Wuled Lengooro, Yun Chan Kang, Takafumi Komiya, Kikuo Okuyama and Noboru Tohge, Jpn. J. Appl. Phys.(1998) L 288–L 290.
- [12] C. Mazon, J. Muci, A. Sa-Neto, A. Ortiz-Conde and F.J. Garcia, CH2953-8/91/10000 1156. IEEE (1991).
- [13] S. Zerkout, Thèse de doctorat, Université de Constantine.
- [14] H. Moualkia, « Elaboration et Caractérisation de Couches Minces de Sulfure de Cadmium (CdS) », Thèse de Doctorat, Mentouri-Constantine, 2010.
- [15] www.cefi.org/fraDESS.old/dess_265.html.
- [16] J.M.Mochel , US Patent 2, 564 (1951) 707.
- [17] J.E.Hill and R.R. Chamberlin, US Patent 3, 143 (1964) 84.
- [18] A.R.Belkenende, A. Bogaerts, J.J. Scholtz, et al, Philips Journal of Research, 50 (3-4) (1996) 365.
- [19] S.P.S.Arya and H.E. Hitermman, Thin solid film 193(1-2) (1990) 841.

[20] C.H. Chen, E.M. Kleder et al, J. Mater. Chem, 6(5) (1996) 765.

[21] 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.

[22] M. Othmane, «Dépôt et caractérisation des couches minces d'oxyde de Zinc par spray pyrolyse ultrasonique», Mémoire de magister, Université Mohamed khider-Biskra, 2010.

CHAPITRE III :

Les techniques de caractérisations du disulfure d'étain

CHAPITRE III : les techniques de caractérisations du disulfure d'étain

III.1 Introduction :

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 pue avoir les résultats qui seront présenter et discuté dans le prochain chapitre.

III.2 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 (verre , silicium)

III.2.1 : Choix du substrat de dépôt :

Les diverses couches de **SnS** étudiées sont déposées sur deux types de substrats différents. Le choix du substrat dépend de la caractérisation à effectuer sur la couche. Les substrats en verre sont utilisés pour l'étude des propriétés structurales et optiques, tandis que celles en silicium monocristallin pour l'étude les propriétés optiques.

a) Substrats en verre :

Les substrats sont des lames de verre de surface carrée $1.5 \times 2 \text{ cm}^2$ et d'épaisseur égale 1 mm, découpés par un stylo à pointe en diamant. Ce choix de verre est dû en plus du critère économique à deux autres raisons :

- Il permet d'effectuer une bonne caractérisation optique des films qui s'adapte bien pour leur transparence.
- Après le dépôt l'échantillon (substrat + couche) va subir un refroidissement de la température de dépôt jusqu'à la température ambiante ($\sim 25 \text{ }^\circ\text{C}$) ce qui peut causer distensions entre les deux matériaux constituant l'échantillon. Dans notre cas, le problème ne se pose pas car leurs coefficients de dilatation sont très proches, d'où une minimisation des contraintes sur l'interface. Signalons que l'augmentation de la température du substrat entraine l'augmentation des contraintes. Ceci est lié à la contrainte compressive causée par la différence entre les coefficients de dilatation du substrat et du matériau déposé.

b) Substrats en silicium monocristallin :

Ces substrats (Si) sont bien adaptés à la caractérisation optique dans le domaine de l'infrarouge où une résistivité élevée et une épaisseur relativement importante sont indispensables pour éviter respectivement l'absorption due aux porteurs libres et les effets

CHAPITRE III : les techniques de caractérisations du disulfure d'étain

d'interférence. Dans notre étude nous avons choisi ces substrats pour la détermination de l'indice de réfraction par ellipsométrie et la photoluminescence.

III.2.2 Nettoyage des substrats :

La qualité du dépôt et par suite celle de l'échantillon dépend de la propreté et de l'état du substrat. Son nettoyage est donc une étape très importante : il faut éliminer toute trace de graisse et de poussière et vérifier même à l'œil 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 (épaisseur constante).

Pour effectuer une étude opto-électrique des couches minces des SnS_2 , nous avons utilisé des substrats en verre et en silicium monocristallin dans le but d'obtenir un dépôt de couches minces SnS_2 propres ; pour ce faire il est indispensable de passer par le procédé de nettoyage des substrats car les caractéristiques électriques sont très sensibles aux techniques de préparation de la surface.

Le procédé de nettoyage de la surface des substrats est comme suit :

- Dégraissage dans un bain de trichloréthylène pendant 15 min.
- Rinçage à l'eau distillée pendant 15 min.
- Nettoyage par ultrasons pendant 15 minutes dans un bécher rempli de méthanol pour éliminer les traces de graisses et d'impuretés collées à la surface du substrat.
- Séchage à l'aide d'un séchoir.

Les substrats réactifs à l'air "cas de silicium" sont préalablement décapés par voie chimique dans un bain d'acide fluorhydrique, afin d'éliminer la couche d'oxyde ainsi produite. Cette opération est réalisée juste avant le dépôt afin d'éviter la formation d'oxyde durant le stockage du substrat.

III.3.3 Procédure de dépôt :

La procédure de dépôt vient tout de suite après la préparation des substrats et présente en plusieurs étapes :

On place le porte substrat au dessus d'une résistance dont l'alimentation est reliée à un régulateur de température, le porte substrat est chauffé progressivement à partir de la température ambiante jusqu'à la température choisi pour le dépôt pour éviter le choc thermique des substrats. Lorsque le chauffage est réalisée, on fixe le débit de la solution, l'amplitude du signal ultrason et le type de pulsation, des gouttelettes très fines sont

CHAPITRE III : les techniques de caractérisations du disulfure d'étain

pulvérisées sur le substrat chauffé. Ce qui permet l'activation de la réaction chimique entre les composés, le dissolvant évapore en raison de la réaction endothermique des deux composés formant le film. A la fin du dépôt, on laisse les substrats refroidir au dessus du port substrat jusqu'à la température ambiante ensuite on récupère les échantillons.

III.3 Techniques de caractérisation :

III.3.1 Caractérisation structurale :

III.3.1.1 Spectroscopie Raman :

➤ Généralat

L'effet Raman fut découvert simultanément en 1928 [1], par **Raman** et Krishnan lors de l'étude de la diffusion de la lumière par les liquides et par Landsberg [2] et Mandelstam [3] dans des travaux sur les solides. Raman en fut récompensé par le prix Nobel en 1930.

Cet effet consiste en l'existence d'un spectre décalé en fréquence dans la lumière diffusée par un échantillon soumis à une illumination monochromatique. Ce spectre de très faible intensité est difficile à observer à côté de la lumière diffusée sans changement de fréquence. Il est caractéristique de l'échantillon étudié et est lié aux vibrations des édifices atomiques constituant l'échantillon observé.

La spectroscopie Raman constitue donc, avec la spectroscopie infrarouge une des branches de la spectroscopie de vibration. Le développement pendant les années 1940 et 1950 de spectromètres infrarouge industriels, d'emploi facile et bien adaptés aux besoins analytiques, sonna le déclin des techniques Raman.

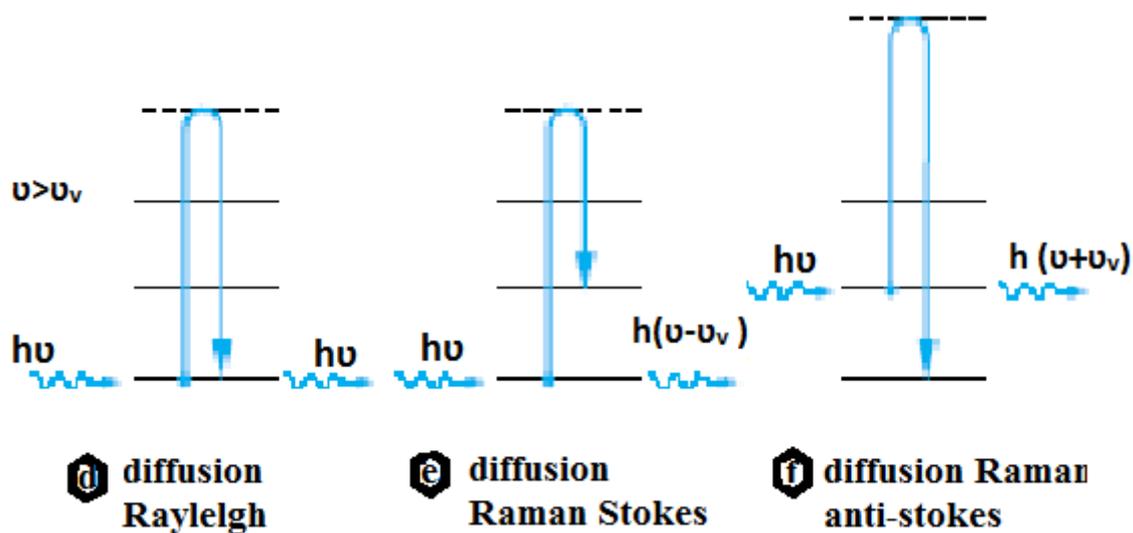
Les choses en étaient là vers 1960 lorsque l'apparition et le développement spectaculaire des sources de lumière laser apportèrent enfin l'outil idéalement adapté à l'excitation monochromatique qu'attendaient les rares partisans du Raman. Le laser fut le germe d'une véritable révolution des techniques de spectrométrie Raman qui s'est poursuivie et amplifiée par l'apport de multiples technologies et qui s'est traduite par la mise au point de spectromètres de hautes performances donnant accès à un vaste champ d'applications.

La spectroscopie Raman est une technique optique non destructive qui se satisfait d'échantillons de très petite taille et qui en outre peut être utilisée à distance par l'intermédiaire de fibres optiques. Par ailleurs, la gamme actuelle des rayonnements d'excitation permet le plus souvent de s'affranchir du problème de la fluorescence et il est possible de travailler sans préparation particulière de l'échantillon.

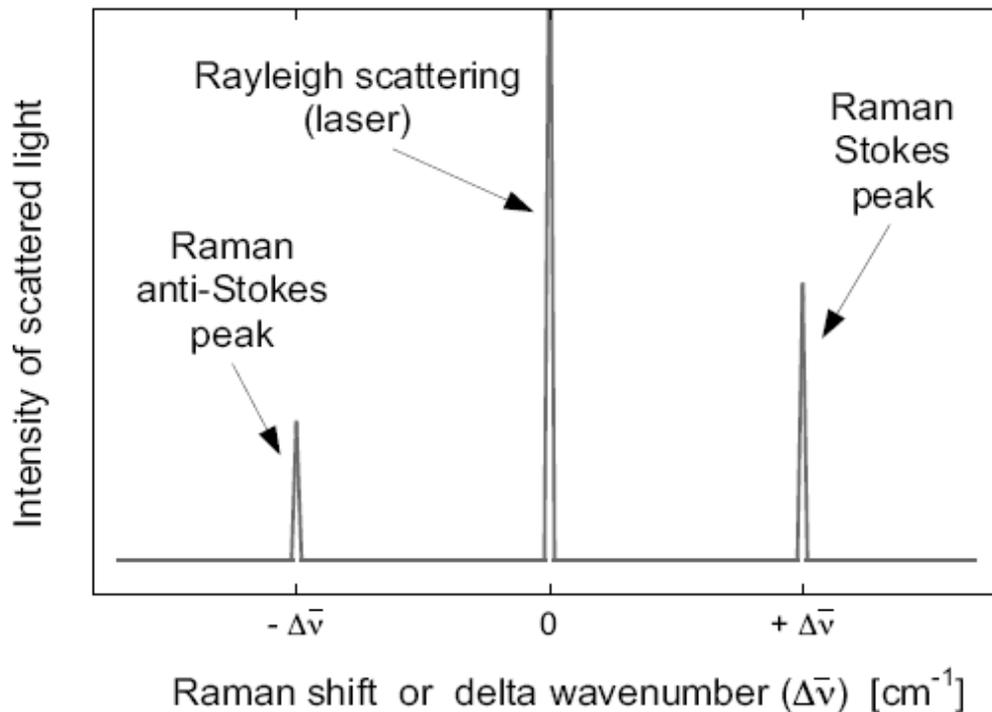
CHAPITRE III : les techniques de caractérisations du disulfure d'étain

Cette technique est donc susceptible d'applications nombreuses, même dans des milieux peu accessibles (haute pression, température extrême, environnement toxique ou radioactif).

L'effet Raman repose sur l'interaction d'une onde électromagnétique monochromatique de fréquence ν_0 (laser) avec la matière (mouvement de vibration ou de rotation de molécules ou d'atomes dans un cristal). Les photons incidents interagissent avec le matériau à étudier. La majeure partie du faisceau incident est diffusée élastiquement sans changement d'énergie (diffusion Rayleigh) mais une très petite partie des photons du faisceau (typiquement 10^{-6} environ) est diffusée inélastiquement (diffusion Raman) la diffusion entre l'énergie avant et après interaction correspond à l'énergie de vibrations (faisant intervenir un phonon). Selon le cas où le phonon est émis ou absorbé. Les photons diffusés ont alors une fréquence $\nu_0 - \Delta\nu$ (raie Stokes) ou $\nu_0 + \Delta\nu$ (raie anti-Stokes) **figure III.1 (a, b)**



(a) : interaction entre un photon et la matière caractérisée par des niveaux d'énergie vibrationnelle



(b) : absorption de phonons (anti-stokes) émission de phonons (stokes). Raman (inélastique) bande de diffusion autour de la ligne de diffusion Rayleigh (élastique) ($\Delta\nu = \nu - \nu_\nu$).

Figure III.1 Description schématique et simplifiée de l'effet Raman

D'un point de vue expérimental, le laser est une source de lumière d'excitation qui est idéale pour la spectroscopie Raman. Par ailleurs, le laser est une radiation monochromatique à une fréquence très stable afin de détecter la diffusion inélastique de la lumière. La position de la bande 'Raman' est indépendante de la longueur d'onde utilisée (exception faite pour la diffusion Raman résonante), tous les types de laser dont l'émission est autour de 400-800nm peuvent être utilisés [4].

➤ **Le spectre Raman :**

Le spectre Raman est une représentation du déplacement de l'intensité ou bien la diffusion Raman est présentée comme une fonction du déplacement Raman exprimé par le déplacement du nombre d'onde (cm^{-1}). Le nombre d'onde, qui est inversement proportionnel à la longueur d'onde (λ), est pris comme unité de mesure pour le spectre Raman puisqu'il est directement proportionnel à la fréquence de vibration.

CHAPITRE III : les techniques de caractérisations du disulfure d'étain

Un phonon dans le silicium cristallin à la température ambiante a une fréquence typique de l'ordre de $\nu \approx 1.5 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$ [5]. Généralement les valeurs des fréquences sont divisées par la vitesse de la lumière dans le vide (c) exprimée en cm.s^{-1} . La quantité résultante est un nombre d'onde absolu (en unités de cm^{-1}), qui est défini par :

$$\bar{\nu} = \frac{\nu}{c} = \frac{1}{\lambda} \quad \text{III.1}$$

Le déplacement Raman ($\Delta\bar{\nu}$) correspondant à l'axe des x du spectre Raman est calculé comme suit :

$$\Delta\bar{\nu}(\text{cm}^{-1}) = \bar{\nu}_{\text{laser}} - \bar{\nu}_{\text{Raman}} = \frac{10^7}{\lambda_{\text{laser}}(\text{nm})} - \frac{10^7}{\lambda_{\text{Raman}}(\text{nm})} \quad \text{III.2}$$

Où $\bar{\nu}_{\text{Raman}}$, correspond à la lumière diffusée qui est déterminé par le spectromètre Raman et $\bar{\nu}_{\text{laser}}$ est une constante connue et fixée ($\bar{\nu}_{\text{laser}} \approx 19450 \text{ cm}^{-1}$ pour la ligne 514 nm du laser Ar et $\bar{\nu}_{\text{laser}} \approx 15800 \text{ cm}^{-1}$ pour la ligne 633 nm du laser HeNe). La position de la bande dans le spectre Raman (qui est $\Delta\bar{\nu}$ et non pas $\bar{\nu}_{\text{Raman}}$) est cependant indépendante de l'excitation de la longueur d'onde utilisée.

III.3.1.2 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) :

➤ Principe :

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier permet d'obtenir des informations sur la nature des liaisons chimiques et peut être employée pour l'identification de composés. En effet, cette technique, sensible aux vibrations des liaisons présentant un moment dipolaire, produit des spectres comportant des bandes d'absorption dont la position est caractéristique des liaisons mises en jeu car dépend de la masse des atomes et de la force de la liaison.

Le spectre infrarouge d'un échantillon est établi en faisant passer un faisceau de lumière infrarouge au travers de cet échantillon. Lorsque la longueur d'onde du faisceau émis est proche de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière absorbe le rayonnement et on enregistre une diminution de l'intensité réfléchiée ou transmise. De ce fait, l'énergie du rayonnement IR se retrouve diminuée après l'interaction, conduisant à l'apparition d'une bande d'absorption à cette fréquence.

Cette absorption n'est pas systématique ; elle dépend de la géométrie de la molécule ainsi que d'asymétrie. Les modes de vibration actifs en infrarouge peuvent être déterminés pour une géométrie donnée en utilisant les relations décrites par la théorie des groupes. La position de ces bandes d'absorption dépend de la différence d'électronégativité des atomes (force de la

CHAPITRE III : les techniques de caractérisations du disulfure d'étain

liaison) et de leur masse. Par conséquent, un matériau donné présentera un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques permettant de l'identifier.

➤ **Appareillage et mesure :**

Afin d'éviter une sursaturation du signal, les poudres sont diluées dans du KBr anhydre, transparent au rayonnement IR, sous forme de pastilles constituées de 200 mg de KBr et 2 mg de poudre. Les spectres sont enregistrés entre 400 et 4000 cm^{-1} à l'aide d'un spectromètre de type Nicole 380 FT-IR de la marque Thermo Electron Corporation **Figure III.2** et traités à l'aide du logiciel OMNIC.



Figure III.2 Spectromètre infrarouge avec dispositif de mesure en transmission pour céramique.

➤ **Mesure de transmittance :**

Dans le cas des faibles absorptions, la transmission mesurée s'écrit sous la forme d'un produit d'un terme représentant l'absorption de la couche par un terme (T_0) :

$$T_{mes} = T_0 e^{-\alpha d} \quad \text{III.3}$$

Où T_0 est de la forme :

$$T_0 = \frac{1}{A + B \cos\left(\frac{4\pi n d}{\lambda}\right)} ; \text{correspondant à } \alpha = 0$$

Et où A et B représentent respectivement la valeur moyenne et l'amplitude des oscillations et ne dépendent que des indices du substrat et de la couche. Ces oscillations sont

CHAPITRE III : les techniques de caractérisations du disulfure d'étain

dues à des franges d'interférences résultant des réflexions internes multiples à l'intérieur du substrat, mais également des réflexions à l'interface substrat/film. Du spectre de transmission infrarouge de la couche (voir un exemple sur la **figure III.3** on peut donc extraire le

coefficient d'absorption α : $\alpha = -\frac{1}{d} \ln\left(\frac{T}{T_0}\right)$, d étant l'épaisseur de la couche,

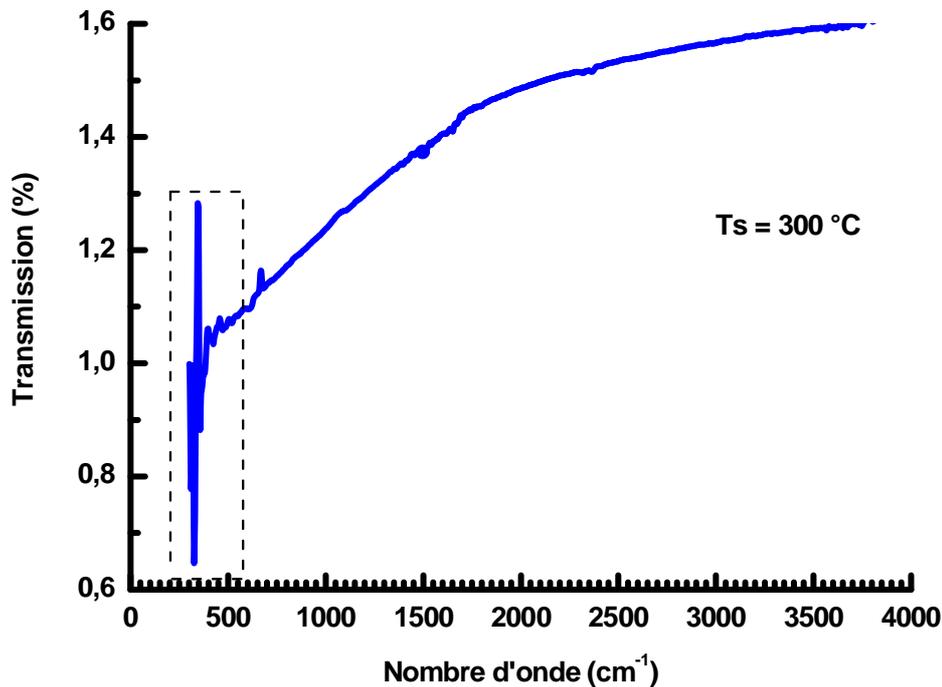


Figure III.3 : Spectre typique de transmission infrarouge

III.3.2 Caractérisation optique :

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

- Les méthodes qui analysent les propriétés optiques du matériau telles que; les mesures de transmittance et de réflectance, Ces mesures spectroscopiques permettent de déterminer l'épaisseur du matériau, le gap optique et l'indice de réfraction.

CHAPITRE III : les techniques de caractérisations du disulfure d'étain

- Les méthodes qui étudient la réponse optique du matériau à une excitation telle que la photo et la cathode-luminescence.

III.3.2.1. Spectroscopie UV-Visible :

Les domaines de la spectroscopie sont généralement distingués selon l'intervalle de longueur d'onde 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 III.4**, par lequel nous avons pu tracer des courbes représentant la variation de la transmittance, en fonction de la longueur d'onde dans le domaine de l'UV-visible et proche de l'infrarouge (200-800nm).

En exploitant ces courbes, il est possible d'estimer l'épaisseur du film, et de déterminer ses Caractéristiques optiques ; le seuil d'absorption optique, le coefficient d'absorption, la largeur de la bande interdite, l'énergie d'Urbachet l'indice de réfraction [6,7].

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

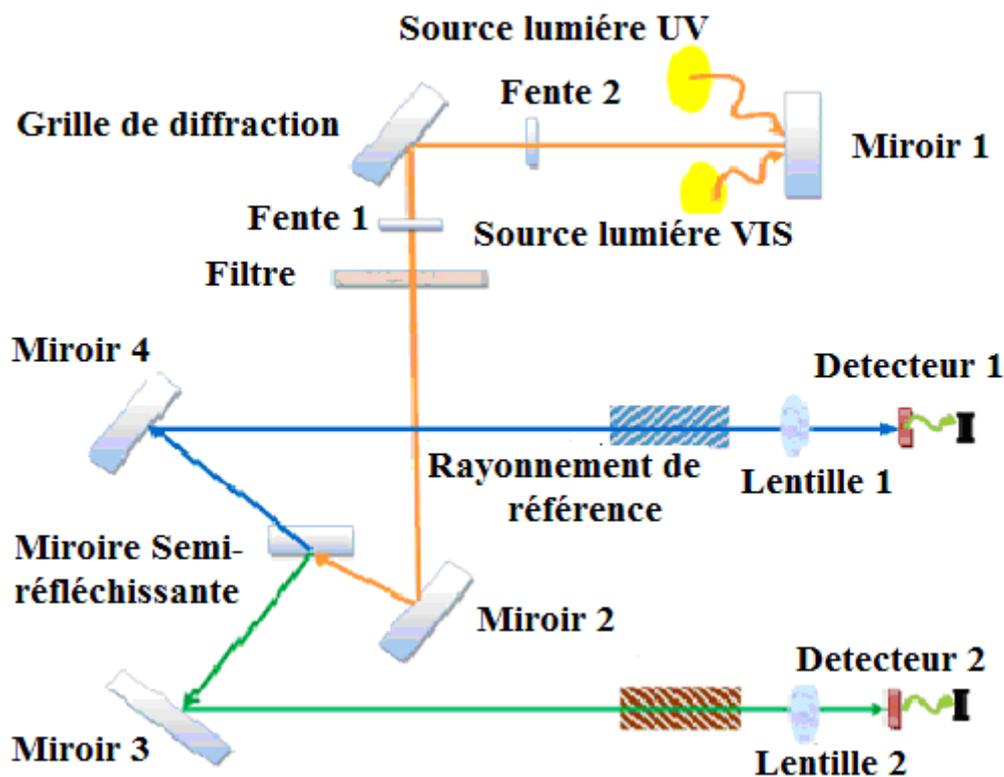


Figure III.4: Schéma de principe d'un spectrophotomètre UV-VIS-NIR.

CHAPITRE III : les techniques de caractérisations du disulfure d'étain

III.3.2.2 Mesures des propriétés optiques :

L'aspect le plus important d'une caractérisation de couche mince est l'étude de ses propriétés optiques, Pour cela, ces propriétés optiques du SnS ont été mesurées à l'aide d'un spectromètre de transmission.

A- Spectre de transmission :

Pour déterminer la transmittance de nos couches minces de SnS, nous avons utilisé un Spectrophotomètre UV-Vis NIR d'université de Rennes1 à France de type (Perkin Elmer LAMBDA1050 UV VIS NIR Spectromètre) à double faisceau, l'un pour la référence (le verre: parce qu'il n'absorbe pas la lumière dans le domaine spectral), l'autre pour l'échantillon (le verre + la couche mince de Sulfure d'étain); la gamme spectrale s'étend de la longueur d'onde $\lambda = 200$ à 3000nm avec une résolution de 5 nm .

Les spectres obtenus donnent la variation relative de la transmittance T en fonction de la longueur d'onde λ (nm).

Les constantes physiques utilisées dans les calculs sont définies dans la **figure III.5**

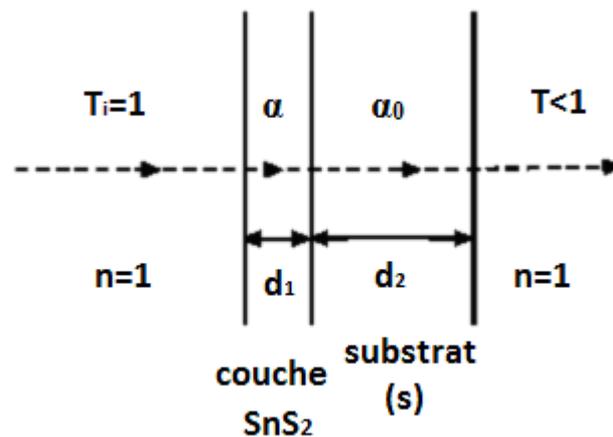


Figure III.5 Système d'une couche mince absorbante sur le substrat transparent.

Ou :

T est la transmission ou la transmittance

α est le coefficient d'absorption du film

CHAPITRE III : les techniques de caractérisations du disulfure d'étain

λ est la longueur d'onde de la lumière incidente

n et s sont les indices de réfraction du film et de substrat respectivement

d est l'épaisseur de film.

Pour déterminer le coefficient d'absorption (α), nous avons utilisé la relation de Bouguer-Lambert-Beer ou souvent appelée tout simplement; la loi de Beer [8]:

$$T = e^{-\alpha \cdot d} \quad \text{III.4}$$

La transmission dans la zone de plus forte absorption est dépend des indices de réfraction de la couche et du substrat. L'épaisseur de la couche et la dispersion de l'indice ont été déterminées lors de l'analyse de la zone de transparence. L'utilisation de l'extrapolation de l'indice dans la zone de plus forte absorption s'avère justifiée par le fait que la détermination du coefficient d'absorption est peu sensible à la valeur exacte de l'indice de réfraction, détermine α à partir de l'expression :

Si on exprime la transmittance T en (%), le coefficient d'absorption est donné par :

$$\alpha(\text{cm})^{-1} = \frac{1}{d(\text{cm})} \ln \left(\frac{100}{T(\%)} \right) \quad \text{III.5}$$

Nous avons utilisé le long de ce travail l'expression qui fait intervenir la transmission et la

réflexion:
$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left[\frac{(1-R^2)}{2T} + \sqrt{\frac{(1-R)^2}{4T^2} + R^2} \right] \quad \text{III.6}$$

B - Détermination de la largeur de la bande interdite (le gap) :

Dans le domaine de forte absorption pour un gap direct tel que celui du α s'exprime en fonction du gap (E_g) selon l'équation suivante [9,10]:

$$\alpha(h\nu) = A(h\nu - E_g)^{1/2} \quad \text{III.7}$$

A constant.

E_g (ev): gap optique.

$h\nu$ l'énergie d'un photon.

En balayant tout le domaine d'énergie on a tracé.

En balayant tout le domaine d'énergie on a tracé $(\alpha h\nu)^{1/2}$ en fonction de l'énergie d'un photon $E = h\nu$ (sachant que) :

CHAPITRE III : les techniques de caractérisations du disulfure d'étain

$$h\nu(\text{eV}) = \frac{hc}{\lambda} = \frac{12400}{\lambda(\text{\AA})}$$

III.8

Et que l'on prolonge la partie linéaire de α^2 jusqu'à l'axe des abscisses (c'est-à-dire pour $\alpha^2=0$), on obtient la valeur de E_g , (**Fig. III.6**)

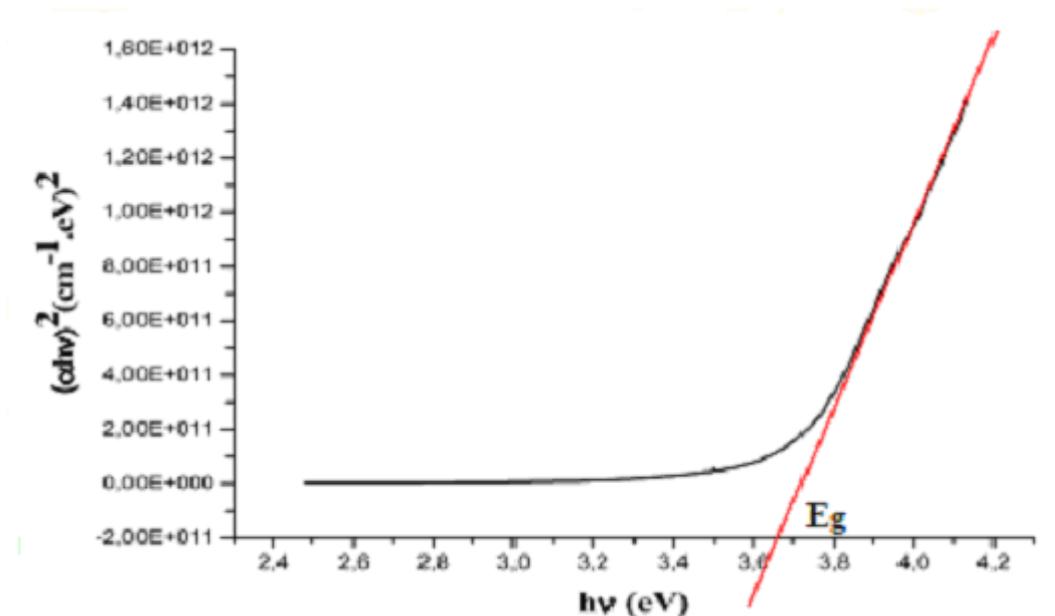


Figure III.6 : Détermination du gap d'énergie.

C- Détermination de l'énergie d'Urbach :

Un autre paramètre important qui caractérise le désordre du matériau est l'énergie de queue d'Urbach. D'après la loi d'Urbach l'expression du coefficient d'absorption est de la forme [11]:

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{h\nu}{E_0}\right) \quad \text{III.9}$$

En traçant $\ln \alpha$ en fonction de $h\nu$ **figure III.7**, on peut accéder à la détermination de la valeur de E_0 :

$$\ln \alpha = \ln \alpha_0 + \frac{h\nu}{E_0} \quad \text{III.10}$$

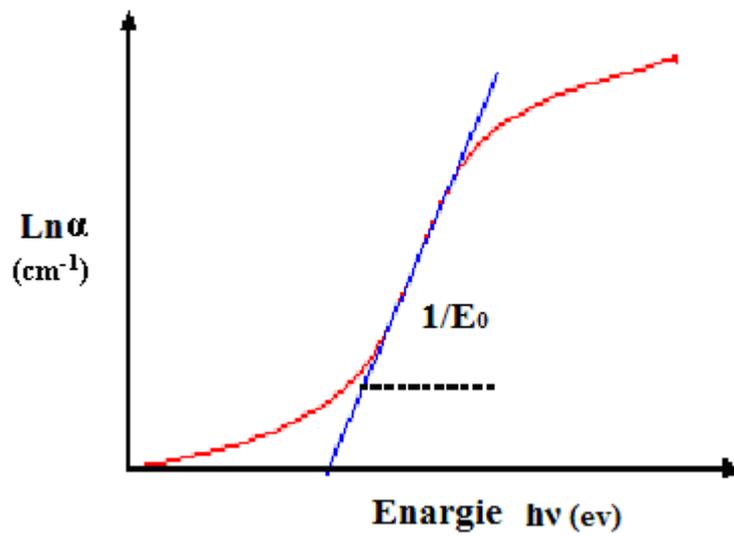


Figure III.7 Détermination du désordre par l'extrapolation à partir de la variation de $\ln \alpha$ en fonction de $h\nu$

D-Mesure de l'épaisseur :

- **par profilométrie :**

L'épaisseur des couches dépend généralement des paramètres de l'expérience. Dans notre travail, la mesure de l'épaisseur se fait en utilisant un profilomètre "DECTAK3", le principe de fonctionnement de cet appareil est le suivant: Un stylet à pointe diamantée très sensible balaie la surface de l'échantillon, les irrégularités de la surface du dépôt analysé se traduisent directement par une variation dans la position verticale de ce stylet qui est alors transformée en tension électrique grâce à un transformateur différentiel. Un convertisseur analytique numérique, permettant de stocker les résultats dans la mémoire de l'appareil et assurer le lien avec le logiciel. On obtient alors sur l'écran la variation verticale de la position du stylet en fonction de la distance qu'il a parcourue sur l'échantillon (la marche entre la zone du substrat recouverte (dépôt) et l'autre zone non couverte **figure III .8**

CHAPITRE III : les techniques de caractérisations du disulfure d'étain

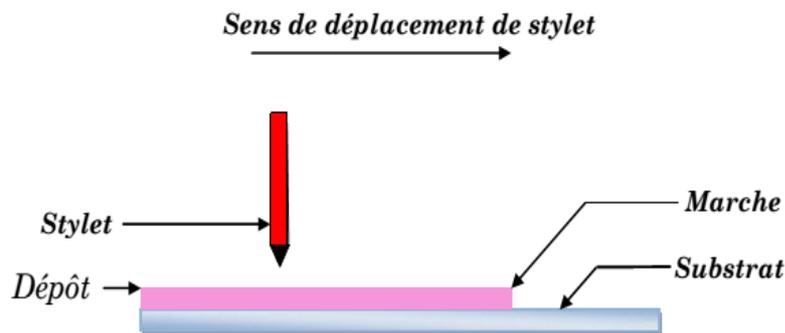


Figure III .8 : Principe de mesure de l'épaisseur par un profilomètre.

III.3.3 Caractérisation électrique :

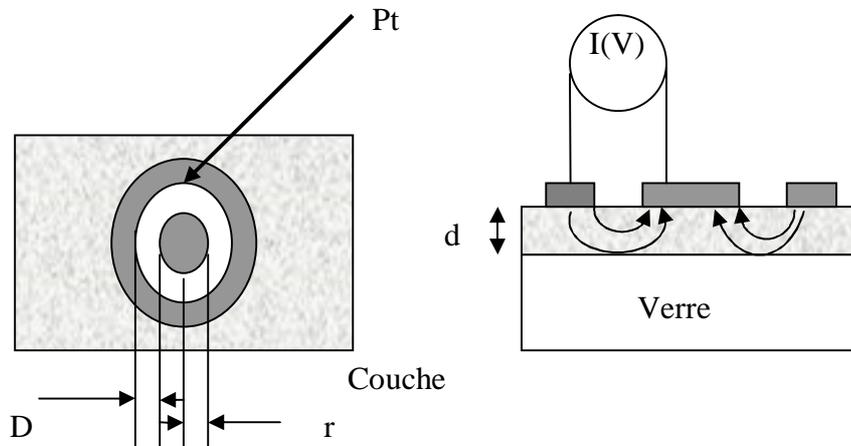
Les mesures de conductivité consistent à mesurer le nombre de porteurs (les électrons) et leur vitesse dans un matériau (leur mobilité) lorsqu'un champ électrique lui est appliqué. L'excitation peut être un champ alternatif ou un champ continu: on parle alors de conductivité (σ) alternatif ou de conductivité continue. Les mesures de conductivité en courant continu nécessitent une source de tension continue V (ou potentiel) et un ampèremètre afin de mesurer le courant I résultant. Un matériau soumis à une différence de potentiel ΔV répondra par un courant d'électrons I vérifiant (dans la limite des faibles champs électriques) : $\Delta V = R \times I$ (loi d'Ohm). La valeur de la résistance R mesurée ainsi que la géométrie de l'échantillon permettent de remonter à la conductivité du matériau par:

$$R = \frac{\rho L}{S} \text{ Avec } \rho = \frac{1}{\sigma} \text{ (en } \Omega \cdot \text{cm) et L, S (en cm et cm}^2\text{) déterminés par la configuration de la mesure.}$$

Dans le cas des matériaux en couches minces, la configuration des électrodes permettant d'appliquer le potentiel et de mesurer le courant conditionne fortement la précision des mesures. Trois paramètres sont à contrôler : le bruit associé à la détection du courant (qui doit rester négligeable devant la valeur du courant mesuré), la contribution seule de la couche (pour ne pas mesurer de courants de fuites) et la qualité des contacts électriques (afin de ne pas mesurer de résistance supplémentaire à celle de l'échantillon).

Les contacts électriques ont été réalisés par pulvérisation d'une cible de platine à travers un masque mécanique en configuration circulation (figure ci-dessous) afin de limiter les courants de fuites lors de mesures coplanaires à l'aide de deux électrodes parallèles. Les substrats de verre ont été choisis pour leur conductivité négligeable devant celle de notre matériau.

CHAPITRE III : les techniques de caractérisations du disulfure d'étain



$$\rho_v = \frac{d.R}{K}, \text{ avec } d : \text{ épaisseur du film et } K = \frac{D}{2\pi r}$$

$$\text{Dans notre cas, nous avons : } \rho_v = 2\pi \frac{d.r.R}{D} = \frac{2\pi.d.r}{D}.R$$

$$\text{Et nous avons } U = R \times I \Rightarrow R = \frac{U}{I} \text{ d'où : } \rho_v = \frac{2\pi.d.r}{D}.R = 0.3 \times d \times \frac{U}{I} \text{ (d en cm).}$$

Avec $r = 1.5 \text{ mm}$ et $D = 3 \text{ mm}$

III.4 Conclusion :

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

Références du Chapitre III :

- [1] G. Landsberg Zeitschr. 4. Physik 43, 773. 1927: 45, 442.1927.
- [2] G. Landsberg et Mandelstam, 13 July 1928, Naturwik.
- [3] C.V. Raman et K.S. Krishnan, Nature 121/3048, 501 (1928).
- [4] W.H.Weber et R. Merlin, Raman scattering in materials science (Springer,2000). ISSN 0933-033X, ISBN 3-540-67223-0.
- [5] S.M. Sze, Physics of semiconductors, 2nd ed. (John Wiley et Sons, 1981).ISBN 0-85226-846-7.
- [6] M.Maache,Dépôt et Caractérisation de Couches Minces de ZnO par Spray Pyrolyse (2005).
- [7] Géraldine Huertas, Etude de Nouveaux Matériaux D'électrode Positive et D'électrolyte Solide Vitreux Sous Forme de Couches minces pou des Couches Minces Microbatteries au Lithium, Thèse de doctorat.
- [8] Charles S. Wiliams and Orvillia.Bechlund,A short course for Engineers and Scientists, John Wiley et sons (1972).
- [9] T. Gungor, H. Tolunay., J. Non-Cryst. Solids. 282 (2001) 197-202.
- [10] T. Gungor, Ph.D. Thesis, Departement of physics Engineering, Hacettepe University, (2001)
- [11] A. Bougrine, A. El Hichou, M. Addou, J. Ebothé, A. Kachouna, M. Troyon, Material Chemistry and Physics.80 (2003) 438-445.

Chapitre IV :
Résultats et Discussions

IV .1 Introduction :

Les composés binaires basés sur le système Sn-S ont une haute utilisation potentielle dans des dispositifs optoélectroniques. En raison des caractéristiques de coordination de l'étain et du soufre, le sulfure d'étain forme une variété de phases, tels que le SnS, SnS₂, Sn₂S₃, Sn₃S₄, etc. Du point de vue technologique, le mono-sulfure d'étain (SnS), le disulfure d'étain (SnS₂) et le composé de Sn₂S₃ sont parmi les matériaux les plus intéressants [1]. Et surtout les deux formes: SnS₂ et SnS qui présentent à eux seuls un intérêt majeur du point de vue technologique.

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 NH₃, H₂S, ou d'alcools à l'aide du SnS₂ nano-poreux [2]. Le SnS₂ 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 [2]; 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 a élaboré car ces constituants sont très abondant sur terre.

Le SnS₂ et 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 Sn₂S₃ est classé comme un composé de valence mixte avec le comportement des semi-conducteurs [3].

Le disulfure d'étain (SnS₂) est une couche semi-conductrice à structure de type CdI₂ [4], ou PbI₂ avec une cellule primitive Hexagonal ($a = 0.3648$ nm, $c = 0.5899$ nm) [5]. Il est composé de feuilles d'atomes d'étain prise en sandwich entre deux feuilles serrées d'atomes de soufre.

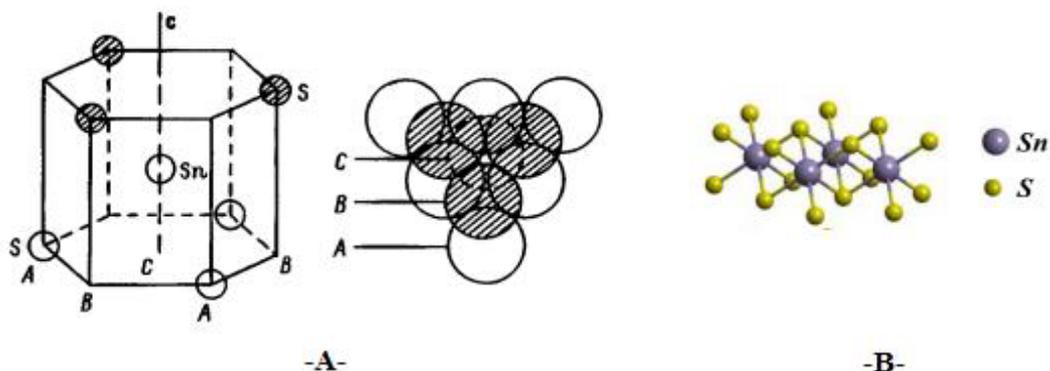


Figure IV.1 : Location des atomes dans une couche mono-moléculaire de SnS₂. A : (a gauche : cellule élémentaire, a droite : vue de haut) [6], B : structure cristalline [7]

Il peut aussi se présenter sous la structure trigonal [8], mais dans des cas très rare.

Afin d'entreprendre cette étude des propriétés structurale, optiques et électriques de films minces de SnS₂ ; nous avons choisis le chlorure d'étain (II) (SnCl₂(2H₂O)) comme précurseur pour la source d'étain et la thiourée (CS(NH₂)₂) comme source du soufre avec des proportions 1 : 2 afin d'atténuer l'effet intrinsèque de l'exo-diffusion du soufre de nos couches minces avec la variation de la température du substrat. Pour nos dépôts, nous avons résumé les conditions de dépôt sur le **tableau IV.1** :

Molarité et proportions		T _s (°C)	Temps de dépôt (minutes)	Epaisseurs (nm)	
(SnCl ₂ (2H ₂ O))	La thiourée (CS(NH ₂) ₂)			Substrat de verre	Substrat de silicium
0.3 mol/L	2x 0.3 mol/L	200	5 Spray avec un flash de 10 secondes et 2 min d'arrêt. Temps total est de 60 min	690	650
				640	580
				710	370
				770	550

Tableau IV.1 : Résumé des conditions de dépôt de nos échantillons de SnS₂.

Chapitre IV : Résultats et Discussions

IV.2 Résultats de la spectroscopie de diffusion Raman :

Le disulfure d'étain SnS_2 étudié dans ce mémoire est le $\beta\text{-SnS}_2$ [9]. 2H-SnS_2 ($\beta\text{-SnS}_2$) appartient au groupe d'espace D_{3d}^2 , et il a trois atomes dans la maille primitive, qui s'étend en couches sandwich. Les 9 modes de vibrations sont représentés par la représentation irréductible du point groupe D_{3d}^2 au centre de la zone de Brillouin Γ [10, 11]:

$$\Gamma = A_{1g} + E_g + 2A_{2u} + 2E_u \quad \text{IV.1}$$

Les six modes optiques se divisent en trois modes actifs en Raman appartenant à A_{1g} et E_g et trois modes actifs en infrarouge appartenant à A_{2u} et E_u . Trois modes acoustiques appartenant à A_{2u} et E_u .

Nous avons représenté sur la **figure IV.2**, les spectres de diffusion Raman de nos films minces de SnS_2 mesurés à température ambiante (300 K).

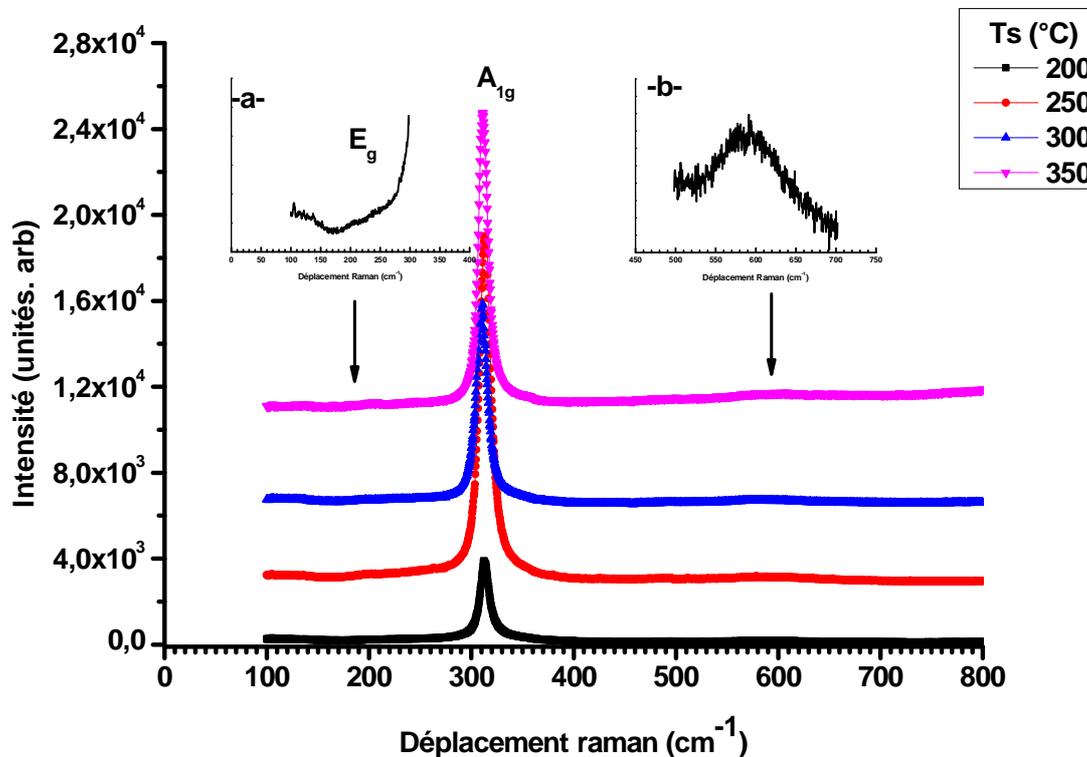


Figure IV.2: Spectres Raman de nos échantillons SnS_2 .

Chapitre IV : Résultats et Discussions

Tous les spectres Raman de nos films présentent deux pics du premier ordre (un très faible et un très intense), prédits par la théorie. Plusieurs groupes de recherches affirment que le pic très intense autour de 314 cm^{-1} est attribué au mode A_{1g} et le pic pratiquement faible autour de 198 cm^{-1} à celui du mode E_g groupe (**figure IV.2.a**) [12, 13]. Nous avons remarqué aussi systématiquement des déplacements des pics Raman de nos films en comparaison avec ceux du SnS_2 cristallin massif qui sont autour de $E_g = 205 \text{ cm}^{-1}$ et $A_{1g} = 315 \text{ cm}^{-1}$ [13]. Par ailleurs nous avons remarqué sur nos spectres (**figure IV.2.b**) une large bande entre 450 et 650 cm^{-1} qui est uniquement observée dans le SnS_2 cristallin massif et aux basses températures de mesures Raman qui est attribué aux modes de vibration du second ordre [14].

Les spectres Raman peuvent également nous permettre de déterminer les contraintes locales dans les couches qui peuvent être calculées par la relation suivante [15]:

$$\sigma(\text{MPa}) = -250\Delta\omega(\text{cm}^{-1}) \quad \text{IV.2}$$

Où $\Delta\omega = \omega_s - \omega_0$ avec ω_0 correspondant au nombre d'onde du phonon optique d'un échantillon de SnS_2 cristallin libre de contraintes ($\omega_0 = 315 \text{ cm}^{-1}$) et ω_s au nombre d'onde d'un échantillon contraint ω_s , est la position du mode A_{1g} mesurée à partir des spectres Raman de nos échantillons. Nous avons résumé sur le tableau IV.2 les valeurs de la position du mode A_{1g} de nos spectres, la largeur à mi-hauteur de ces pics ainsi que les contraintes à partir de l'équation (2) :

Echantillons (°C)	Position (cm^{-1})	FWHM (cm^{-1})	σ (MPa)
200	314.01	13.97	247.5
250	312.67	14.32	582.5
300	314.07	9.5	232.5
350	311.68	11.6	830.0

Tableau IV.2 : Résumé des valeurs de la position du pic, sa largeur à mi-hauteur et les contraintes locales de nos films.

Chapitre IV : Résultats et Discussions

Considérant que les mesures Raman ont été effectuées avec une résolution de 3 cm^{-1} , on peut présumer que la contrainte locale de ces échantillons est quasi nulle. Cependant nous avons estimé dans nos films des contraintes de tension, d'intensité relativement faible. Ces contraintes sont généralement dues à la taille et à la distribution des cristallites dans la dans nos couches minces.

Nous remarquons sur le **tableau IV.2**, que les valeurs des contraintes locales sont positives, d'où nous avons des contraintes locales de tension d'intensité faible. Par ailleurs, la largeur à mi-hauteur du pic du mode de vibration A_{1g} , nous renseigne sur l'ordre local de nos films et nous remarquons sur la **figure IV.3** que l'échantillon déposé à 300 °C a la plus petite valeur, d'où nous concluons que ce film présente un certain ordre que les autres films. La figure inset sur la **figure IV.2**, présente un exemple de dé convolution du pic A_{1g} .

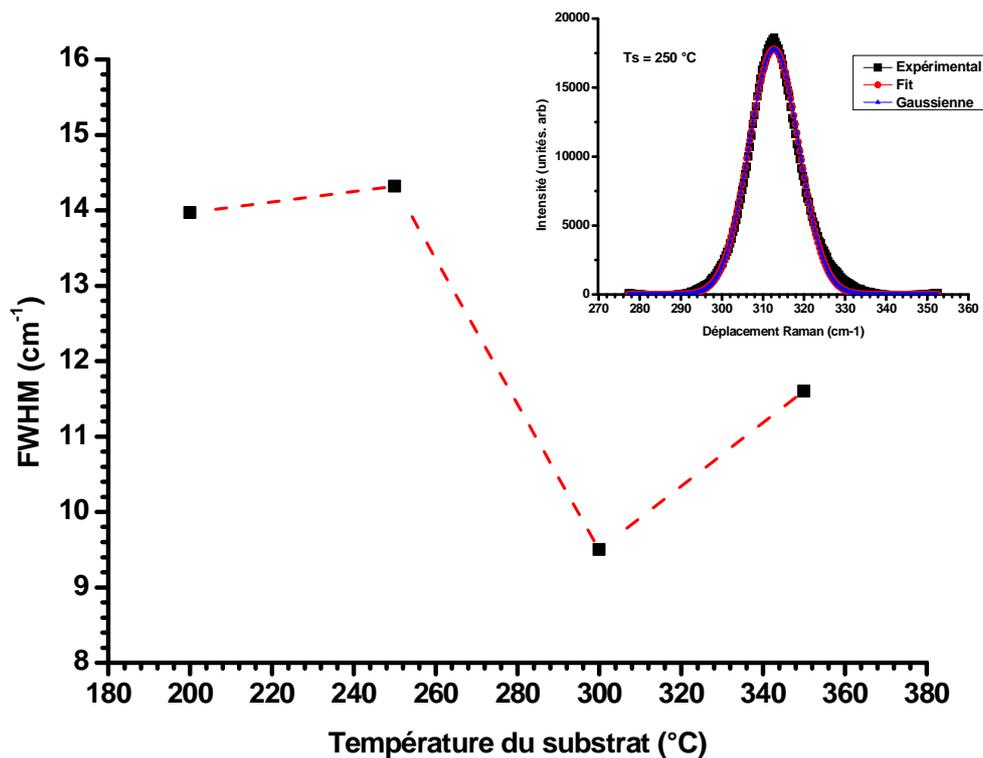


Figure IV.3: Variation de la largeur à mi-hauteur (FWHM) du pic Raman A_{1g} .
Inset : Exemple de fit du pic A_{1g} .

IV.2.2 Résultats de la spectroscopie d'absorption infrarouge FTIR :

Nous avons représenté sur la **figure IV.4**, un spectre typique d'absorption infrarouge de l'un de nos films déposé à 300 °C.

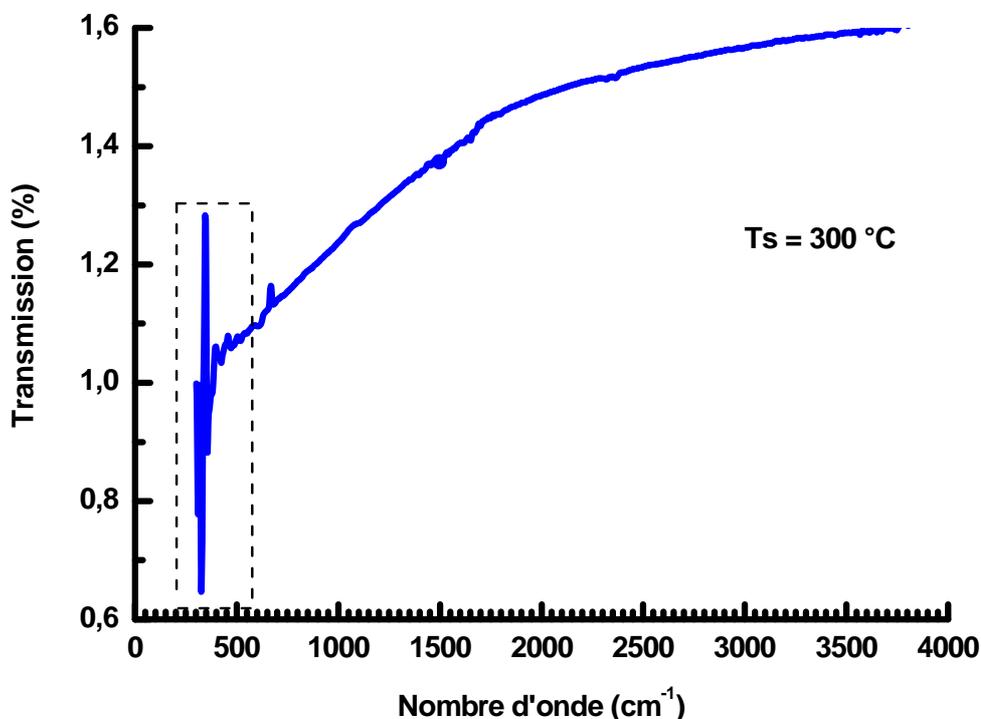


Figure IV.4: Spectre d'absorption infrarouge du film de SnS₂ déposé à 300 °C.

Nous avons remarqué que tous les spectres FTIR de nos films de SnS₂ présentent des bandes d'absorption vers l'infrarouge lointain entre 300 à 500 cm⁻¹, alors que le long du spectre, nous avons noté aucune autre signature due aux liaisons O-H autour de 3400 cm⁻¹, 2325 cm⁻¹ et de 1990 cm⁻¹; aux liaisons C-H autour de 2900 cm⁻¹, ce qui confirme la compacité de nos films et que les produits chimiques utilisés (solvants...etc) ne s'incrustent pas lors des dépôts. Aussi ce résultat suggère que le protocole d'élaboration de nos films ne s'affecte pas des espèces chimiques présentes dans l'atmosphère ambiante. Par ailleurs, les spectres FTIR ne présentent pas la signature de l'oxyde d'étain autour de 610 cm⁻¹ qui est attribué au mode de vibration Stretching des liaisons Sn-O et celui autour de 450-460 cm⁻¹ est attribué aux modes de vibrations de Sn=O, qui sont aussi les modes optiques des phonons actifs en infrarouge [16,17]. Cela nous suggère que les atomes de Sn et ceux du soufre S s'intègrent bien en formant la matrice cristalline SnS₂.

Chapitre IV : Résultats et Discussions

Nous présentons les spectres d'absorption de nos films minces de SnS₂ dans la gamme de nombre d'onde entre 300 et 500 cm⁻¹.

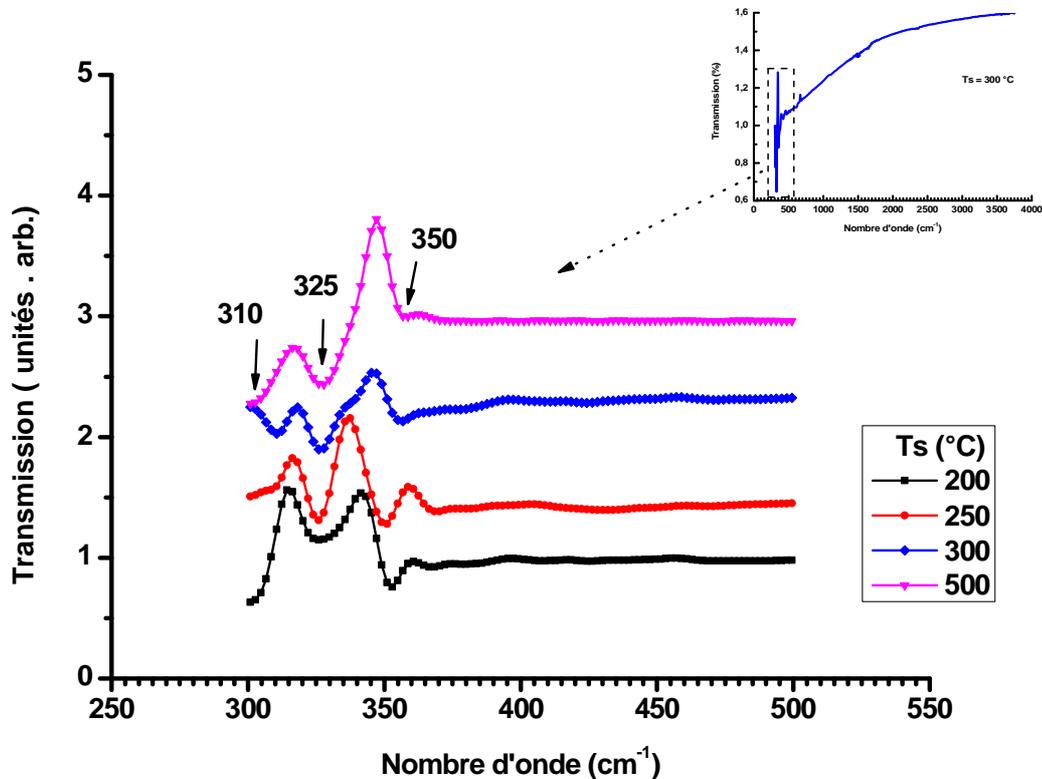


Figure IV.5: Spectre d'absorption infrarouge du film de SnS₂ .

Le spectre infrarouge lointain des films nanocristallins de SnS₂, est différent de celui du SnS₂ cristallin massif. Les chercheurs ont remarqué deux modes infrarouges actifs avec les fréquences de 207 et 348 cm⁻¹ [18]. Les deux modes sont attribués aux modes E_u et A_{2u} respectivement [13, 18]. La bande attribuée au mode E_u s'étend entre 150 et 310 cm⁻¹ et nous le remarquons autour de 310 cm⁻¹ et 325 cm⁻¹ dans nos films, ce qui est en bon accord avec la littérature. Par ailleurs, sur nos spectres nous remarquons clairement le pic liée à A_{2u} qui est autour de 350 cm⁻¹, ce qui affirme aussi que nos résultats sont en accord avec les autres groupes de recherche [19].

IV.3 Mesures optiques :

Les propriétés optiques ont été déduites à partir des mesures de spectrophotométrie en transmission et réflexion UV-Vis-NIR. Nous présentons sur la **figure IV.6** les spectres de transmission et réflexion optique en fonction de la longueur d'onde de l'un de nos films de SnS₂ déposé à 250 °C.

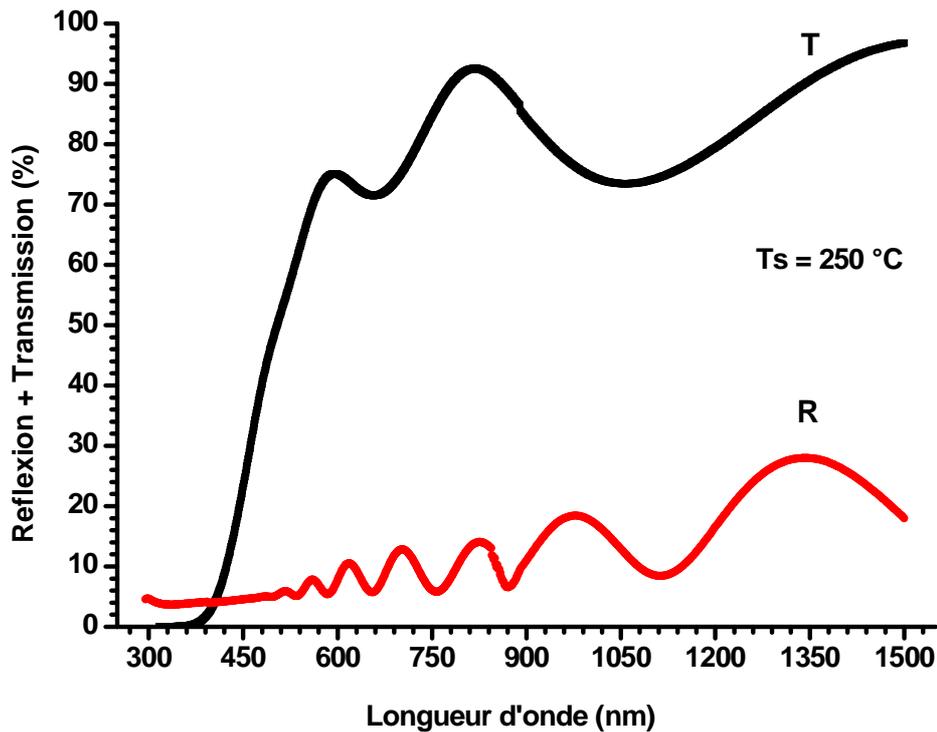


Figure IV.6: Spectre de transmission et de réflexion du film de SnS₂ déposé à 250 °C.

Nous remarquons sur la **figure IV.6**, que la moyenne de la transmission est supérieure à 80 % et la réflexion inférieure en moyenne à 10%. Nous avons aussi regroupé les spectres de transmission de nos films sur la **figure IV.7** ; et nous observons une légère diminution de la transmission, en augmentant la température du substrat ; ce qui suggère l'augmentation de l'opacité avec la température de dépôt.

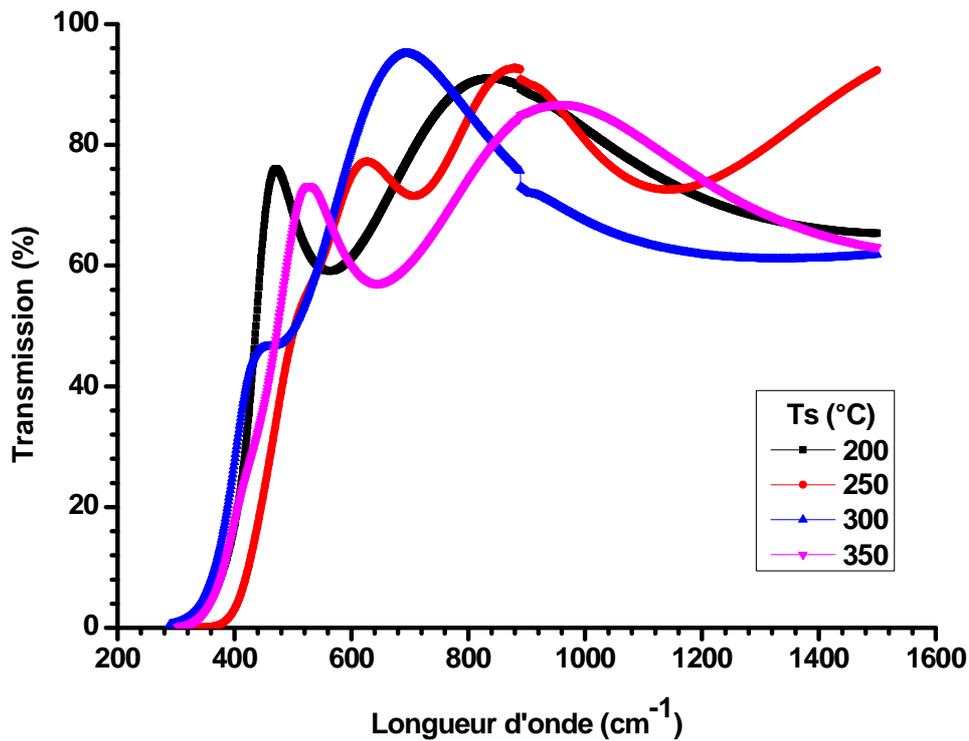


Figure IV.7: Spectres de transmission de nos films de SnS₂.

Près du bord d'absorption, α est exprimée par l'expression:

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left[\frac{(1-R^2)}{2T} + \sqrt{\frac{(1-R)^4}{4T^2} + R^2} \right]$$

Où d est l'épaisseur, R : la réflexion, T : la transmission.

Le gap optique est estimé en utilisant l'expression de Tauc [20]:

$$\alpha h\nu \propto (h\nu - E_g)^m$$

Où $m = 2$ est attribué aux transitions indirectes et $m = 1/2$ pour les transitions directes ce qui est notre cas. La valeur de E_g est obtenue en extrapolant la partie linéaire de la courbe vers l'axe des énergies. Un exemple de cette extrapolation est représenté sur la **figure IV.8**.

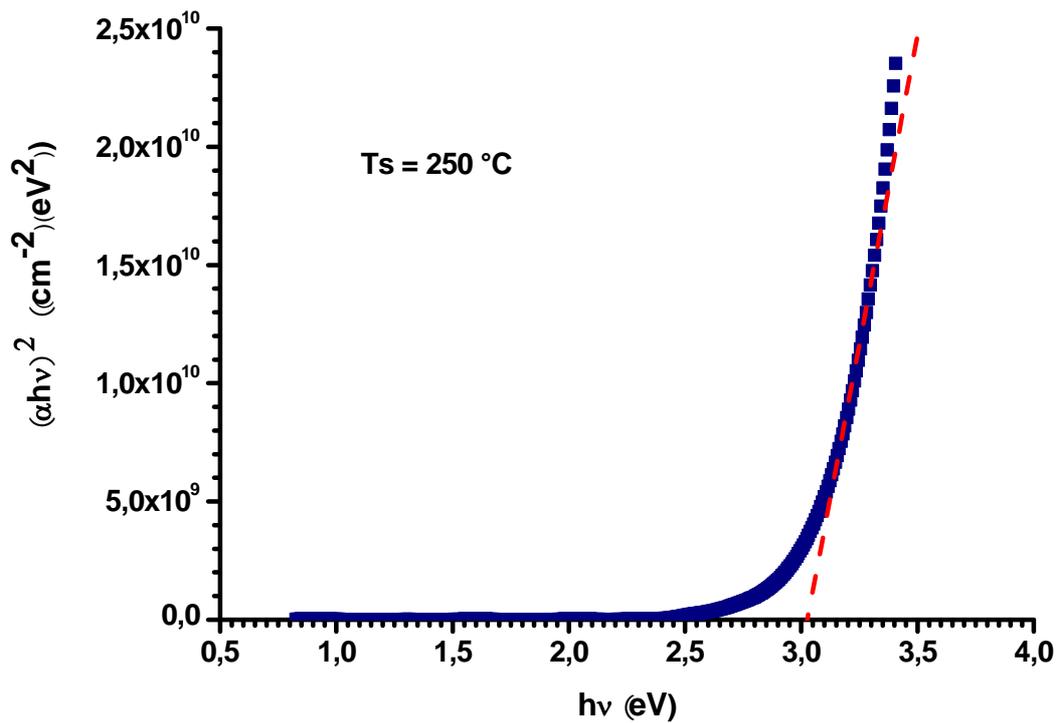


Figure IV.8: Exemple d'extrapolation de la partie linéaire vers l'axe des énergies pour l'obtention du gap optique du film déposé Ts= 250°C.

Nous avons représenté sur le **tableau IV.3**, les valeurs du gap optique E_g obtenues :

Echantillons (°C)	E_g (eV)
200	3.24
250	3.10
300	2.90
350	2.98

Tableau IV.3: Valeurs du gap optique.

La valeur du gap de nos films passe par un minimum d'une valeur de 2.9 eV pour les films déposés à 300 °C et afin de bien voir cette variation du gap optique, nous l'avons représenté sur la **figure IV.9**.

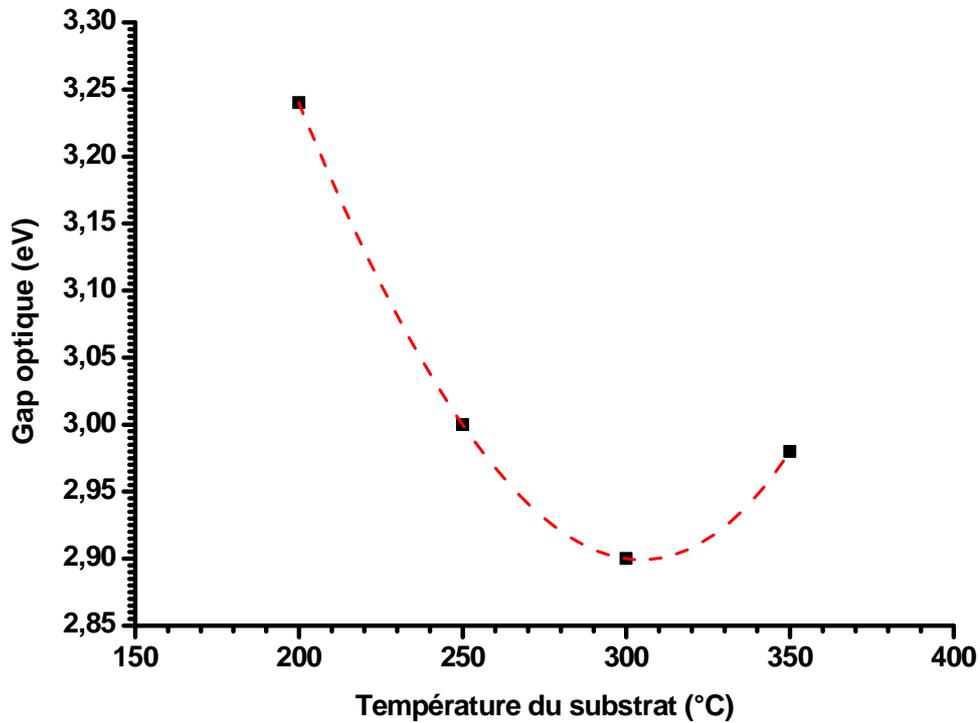


Figure IV.9: Variation du gap optique en fonction de la température du substrat.

Les variations du gap optique sont en bon accord avec les mesures Raman, montrant que l'échantillon déposé à 300 °C, présente des propriétés physiques particulières par rapport aux autres dépôts. D'un autre côté, plusieurs groupes de recherches ce phénomène par l'exo-diffusion du soufre de nos couches minces de SnS₂ en faisant augmenter la température de dépôt ainsi que la formation de groupement Sn₂S₃ [21-24].

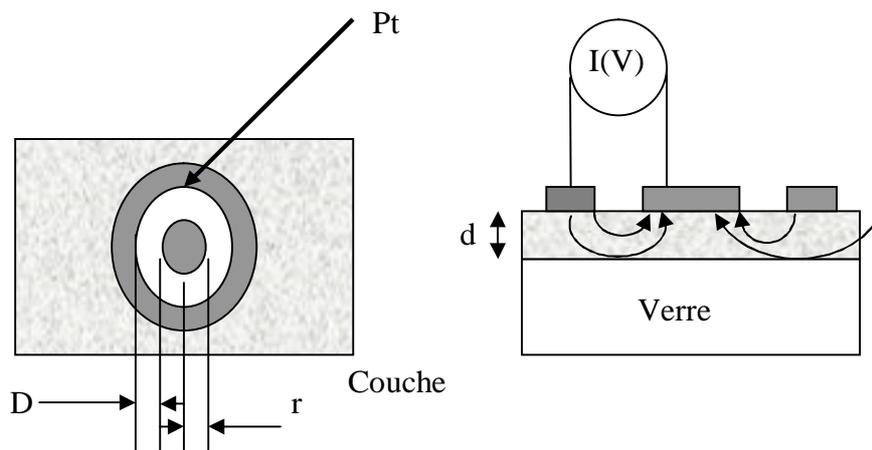
Chapitre IV : Résultats et Discussions

IV.4 Mesures électriques :

Les mesures de conductivité consistent à mesurer le nombre de porteurs (les électrons) et leur vitesse dans un matériau (leur mobilité) lorsqu'un champ électrique lui est appliqué. L'excitation peut être un champ alternatif ou un champ continu: on parle alors de conductivité (σ) alternatif ou de conductivité continue. Les mesures de conductivité en courant continu nécessitent une source de tension continue V (ou potentiel) et un ampèremètre afin de mesurer le courant I résultant.

La valeur de la résistance R mesurée ainsi que la géométrie de l'échantillon permettent de remonter à la conductivité du matériau par:

$R = \frac{\rho L}{S}$ Avec $\rho = \frac{1}{\sigma}$ (en $\Omega \cdot \text{cm}$) et L, S (en cm et cm^2) déterminés par la configuration de la mesure.



$$\rho_v = \frac{d.R}{K}, \text{ avec } d : \text{ épaisseur du film et } K = \frac{D}{2\pi r}$$

$$\text{Dans notre cas, nous avons : } \rho_v = 2\pi \frac{d.r.R}{D} = \frac{2\pi.d.r}{D}.R$$

$$\text{Et nous avons } U = R \times I \Rightarrow R = \frac{U}{I} \text{ d'où : } \rho_v = \frac{2\pi.d.r}{D}.R = 0.3 \times d \times \frac{U}{I} \text{ (d en cm).}$$

Chapitre IV : Résultats et Discussions

Nous avons représenté sur la **figure IV.10**, un exemple de la variation du courant en fonction de la tension appliquée. Nous constatons que l'aspect de la variation est de caractère ohmique.

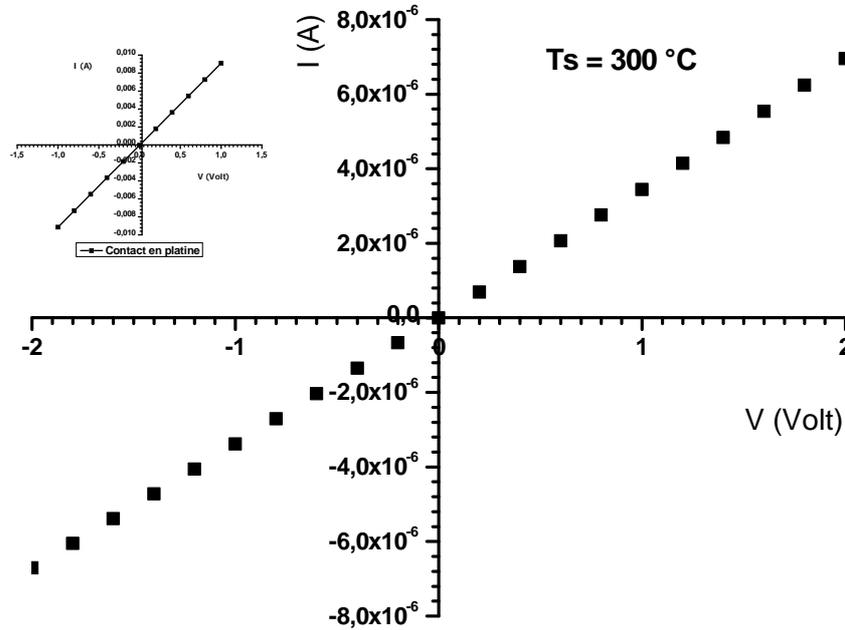


Figure IV.10 : Exemple de la variation du courant en fonction de la tension appliquée.

Nous avons aussi regroupé sur la **figure IV.11**, la variation des mesures courant-tension et nous avons résumé les valeurs de la résistivité calculées sur le **tableau IV.4**.

Echantillons ($^\circ\text{C}$)	Substrat Verre (nm)	Résistivité ($\Omega \cdot \text{cm}$)
200	690	123573
250	640	8076
300	710	856
350	770	6229

Tableau IV.4: Valeurs de la résistivité de nos couches minces.

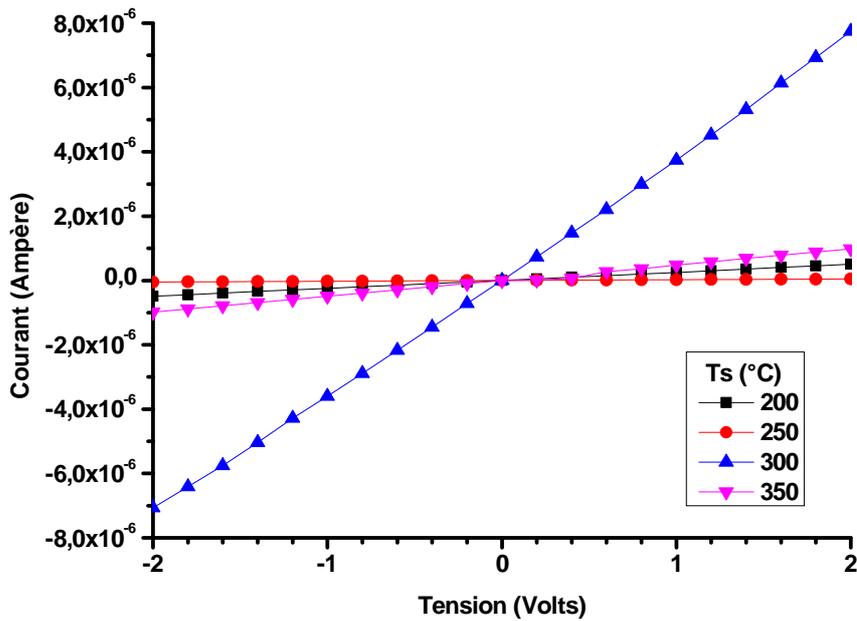


Figure IV.11: Mesures du courant en fonction de la tension appliquée de nos films.

Nous remarquons sur la **figure IV.12**, présentant la variation de la résistivité électrique de nos films en fonction Ts que la résistivité électrique des films déposés à 300 °C est inférieure à celle des autres échantillons. La **figure IV.12**, montre bien cette variation.

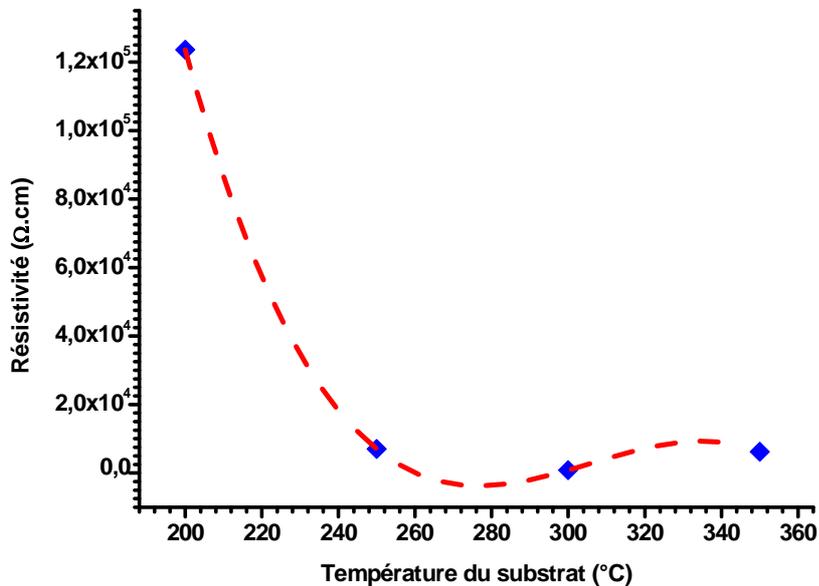


Figure IV.12: Variation de la résistivité en fonction de la température.

Chapitre IV : Résultats et Discussions

La mobilité des électrons, quant à elle, diminue avec la température du substrat. Le phénomène le plus probable expliquant la diminution de la mobilité est une augmentation de défaut à cause du départ du soufre de nos films minces. Cette création de défauts diminue la mobilité ainsi que le libre parcours moyen. Cela confirme les résultats des mesures optiques.

Références du chapitre IV :

- [1] A. Sa´nchez-Jua´rez, A. Tiburcio-Silver, A. Ortiz. *Thin Solid Films*, 480–481 (2005) 452–456.
- [2] 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.
- [3] A. Sa´nchez-Jua´rez, A. Tiburcio-Silver, A. Ortiz. *Thin Solid Films*, 480–481 (2005) 452–456.
- [4] J. Yang, Q. Tian, Z. Chen, X. Xu, L. Zha, *Materials Letters*, 67 (2012) 32–34.
- [5] Sekhar C. Ray, Malay K. Karanjai, Dhruva DasGupta. *Thin Solid Films* 350 (1999) 72-78.
- [6] G. B. Dubrovski A. F. Ioffe, *Physics of the solid state*, 40 (september 1998) number 9.
- [7] D. I. Bletskan, V. V. Frolova, K. E. Glukhov, *Journal of optoelectronics and advanced materials* 12 (November 2010) 2236 – 2241.
- [8] Sekhar C. Ray, Malay K. Karanjai, Dhruva DasGupta. *Thin Solid Films* 350 (1999) 72-78.
- [9] C.R. Wang, K.B. Tang, Q. Yang, Y.T. Qian, C.Y. Xu, *Chem. Lett.* (2001) 1294.
- [10] A.J. Smith, P.E. Meek, W.Y. Liang, *J. Phys. C* 10 (1977) 1321.
- [11] C.P. Vicente, C. Julien, *Mater. Sci. Eng. B* 47 (1997) 137.
- [12] G. Lucovsky, J.C. Mikkelsen Jr., W.Y. Liang, R.M. White, R.M. Martin, *Phys. Rev. B* 14 (1976) 1633.
- [13] A.J. Smith, P.E. Meek, W.Y. Liang, *J. Phys. C* 10 (1977) 1321.
- [14] C.P. Vicente, C. Julien, *Mater. Sci. Eng. B* 47 (1997) 137.
- [15] E. Anastassakis, A. Pinzuck, E. Burstein, F.H. Pollak et M. Cardona, *Solid. State. Commun*, 8, 133 (1970).
- [16] H. Yuchna and al. *J. Alloys and compounds* H 53, Pages 292 – 297(2008).
- [17] L. Yaj and al. *Surface and coatings technology* 88, Pages 239 – 247 (1996).
- [18] C. Julien, C. Pérez-Vicete, *Solid State Ion.* 89 (1996) 337.
- [19] T.J. Wieting, *Solid State Commun.* 12 (1973) 931.
- [20] R.Swanepoel, « Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon » *J. Phys. E : Sci. Instrum.*: 16, 1214 (1983).
- [21] L.L. Cheng, M.H. Liu, M.X. Wang, S.C. Wang, G.D. Wang a, Q.Y. Zhou, Z.Q. Chen, *Journal of Alloys and Compounds* 545 (2012) 122.

[22] S. Cheng, G. Conibeer, Thin Solid Films 520 (2011) 837.

[23] T.H. Sajeesh, A.R. Warriar, C.S. Kartha, K.P. Vijayakumar., Thin Solid Films 518 (2010) 4370.

[24] O. Ogah, K.R. Reddy, G. Zoppi, I. Forbes, R.W. Miles, Thin Solid Films 519 (2011) 7425.

Conclusion générale

CONCLUSION

Le disulfure d'étain SnS_2 est constitué ainsi un très bon candidat pour la réalisation des cellules solaires et dans tant d'autres applications en optoélectroniques.

Des couches minces de SnS_2 déposés à des températures de substrats (200, 250, 300 et 350 °C) ont été préparés avec succès par la méthode très simple : la spray pyrolyse ultrasonique qui a été développée et montée au sein même de l'équipe de Conception et modélisation de matériaux pour l'Optoélectronique C2MO du laboratoire de Génie Physique Université Ibn Khaldoun - Tiaret

La spectroscopie de diffusion Raman nous a confirmé que notre matériau est bien du SnS_2 de structure hexagonale est que l'effet température T_s est remarquable par la présence de la bande large sur les spectres Raman de nos films autour de 314 cm^{-1} et que le film mince déposé à 300 °C présente plus d'ordre que les autres échantillons.

Les spectres d'absorption infrarouge FTIR de tous nos films, montrent bien la présence de la bande d'absorption autour de 350 cm^{-1} attribué aux modes de vibrations. Par ailleurs ; nous avons remarqué aucune apparition d'autres bandes dues à d'autres phases dans nos échantillons, qui sont dues à la présence de carbone issue des solvants utilisés lors de la préparation de la solution de départ.

Les spectres de transmission de nos films indiquent bien une forte transparence dans le visible ($T > 80 \%$) et nous avons un optimum du gap optique de l'ordre de 2.90 eV pour le film déposé à 300 °C. Ces résultats sont en bon accord avec les mesures Raman.

Les mesures électriques viennent affirmer les résultats optique et Raman ; indiquant bien que l'échantillon déposé à $T_s = 300 \text{ °C}$ qui a la plus petite valeur de la résistivité électrique d'une valeur de $856 \Omega \cdot \text{cm}$.

Plusieurs phénomènes sont liés à ces variations des propriétés structurales, optiques et électriques. Nous citerons le plus important qui est l'exo-diffusion du soufre de nos films et la restructuration de la matrice du SnS_2 avec la température du substrat.

Enfin, par la méthode simple : spray pyrolyse ultrasonique, nous pouvons synthétiser des couches minces nanostructures de SnS_2 , présentant de bonnes propriétés optoélectroniques.

Perspectives :

Ce travail est loin d'être terminé, des caractérisations de DRX, du MEB, du MET et magnétiques seront envisagées dans un prochain travail de recherche dans le cadre d'un doctorat 3^{ème} cycle.