

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

BADJI MOKHTAR-ANNABA UNIVERSITY
UNIVERSITE BADJI MOKHTAR-ANNABA



جامعة باجي مختار- عنابة

Faculté des Sciences
Département de physique
Laboratoire des Semi-Conducteurs

THESE

Présentée en vue de l'obtention du diplôme de

DOCTORAT EN SCIENCES

Option : Semi-Conducteurs

par :

Kenza Kamli

Thème

Etude et élaboration des composés binaires et ternaires destinés à des applications photovoltaïques

Soutenue le : 08/06/2017 devant la commission d'examen

Jury :

Président :	Allaoua CHIBANI	Prof.	Université d'Annaba
Directeur de thèse :	Baghdadi CHOUIAL	Prof.	Université d'Annaba
Examineurs :	Saidi KHIARI	Prof.	Université d'El-Tarf
	Mohamed Sghir BOUMAZA	Prof.	Université de Guelma
Membre invité :	Bouزيد HADJOU DJA	Prof.	Université d'Annaba

Dédicace

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

*Je dédie ce travail, pour son encouragement, sa patience et son grand aide à l'étincelle de ma vie, le soleil de mes jours celui qui a été toujours avec moi, celui qui été présent à tous moments durant ce travail à mon très chère époux **Zakaria**, et je lui dis merci infiniment et que dieu te protège et te récompense comme tu mérites car tu mérites tous le bonheur du monde. Sans oublier notre future belle ange **SAJA** qui va venir dans quelques mois.*

*Et bien évidemment je tiens à dire merci à l'ange qui à veiller sur moi toute ma vie et à celle qui m'a appris comment être plus forte en soignant moi-même, et comment rencontré triomphe après défaite, à **ma mère** je dédie cette thèse et je lui dis que si je suis arrivé là c'est grâce à vous, alors veuillez m'accorder le plaisir d'accepter ceci.*

Et à celui qui a été toujours présent quand j'avais besoin, à mon chère papa je dédie ce travail et je lui dis merci pour tous tu es le meilleur des papas.

*Sans oublier mes deux adorables beaux-parents **baba Amar** qui est d'un grand aide pour moi et ma chère petite famille et **mama Saliba**, je leurs dédie cette thèse avec toute ma reconnaissance pour leurs amour et soutient.*

*Et à la mémoire de la plus belle de toutes les fleurs, ma grand-mère **Zohra** qui été et qui restera toujours présente avec nous.*

*À mes très chères sœurs **Nadjwa**, **Nahed** et **Fatima**, qui étaient toujours comme le soleil pour moi et leurs époux pour leurs soutient je dédie cette thèse. Et sans oublier les petits anges vivants, l'unique **Hadile**, le beau **Sidou**, le petit chaleureux **Mouhamed**, la mignonne **Miriame**, l'adorable **Takoua** et les deux gracieux **Adem** et **Rawane**. Aussi je le dédie à mes deux chers et unique frères **Halima** et **Fetbi** et je leurs dis merci pour tous. Et à mes très chères belles sœurs, car elles étés toutes comme le soupire du beau jour : La très belle **Hana**, l'adorable ange **Soumaya** et la vivante chaleureuse **Nadjila**.*

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

*Et à toutes mes amies, surtout ma meilleure et très chère amie **Asma**, aussi à tous les membres du LSC, et toute ma famille je leurs dédie cette thèse.*

Remerciement

Le présent travail a été réalisé au niveau du laboratoire des semi-conducteurs du département de physique à l'université Badji Mokhtar de Annaba. Que monsieur le professeur **Abdelaziz DHOGHMANE**, directeur du laboratoire, soit ici remercié.

Cette étude a été effectuée sous la direction de monsieur **Baghdadi CHOUIAL** à qui j'adresse mes sincères remerciements, Professeur au département de physique de la faculté des sciences de l'université d'Annaba, qui m'a soutenu dans cette épreuve, il m'a surtout encouragé à travers ses orientations, ses conseils et son assistance et l'appréciation des résultats.

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

Mes vifs remerciements sont distingués aussi vers Monsieur **Saidi KHIARI**, professeur de l'université d'El-Tarf, qui a bien voulu accepter de faire partie du jury et d'examiner mon travail.

Que monsieur le professeur **Med. Sghir BOUMAZA**, professeur de l'Université de Guelma, trouve ici l'expression de ma profonde gratitude et l'expression de mes sentiments respectueux et reconnaissance d'avoir accepté d'examiner ce travail.

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

Je suis également très reconnaissant à Madame le Docteur **Ouarda KAMLI**, de l'Université de Bedjaia, pour son précieux aide pour la réalisation des caractérisations par DRX et MEB.

J'adresse mes profonds remerciements à tous les chercheurs de notre laboratoire (LSC), qui ont su faire régner une ambiance agréable et un bon esprit de coopération amicale, et surtout à : S. Guagui, et N. Houdji.

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

المخلص

يرتكز هذا العمل على تحضير الشرائح الرقيقة لكبريتيد القصدير وكبريتيد القصدير الثنائي وكبريتيد قصدير النحاس بهدف تطبيقها في الخلايا الشمسية وذلك من خلال دراسة دقيقة لجميع العوامل المؤثرة على هذه الطبقات كزمن الترسيب، المذيب ودرجة حرارة المسند. الطبقات الرقيقة لهذه المركبات الثلاثة تم الحصول عليها باستخدام تقنية الرش فوق الصوتي، كما قمنا بدراسة جميع الخصائص البنيوية، المورفولوجية، البصرية والكهربائية لهذه الشرائح. العمل الحالي هو مساهمة في مجال الشرائح الرقيقة، والذي يهدف إلى تحسين تقنية الرش فوق الصوتي من جهة، ومن جهة أخرى لدراسة تأثير العوامل السابقة الذكر على نوعية وأداء الطبقات الماصة والنوافذ من أجل التمكن من تحضير طبقات متعددة مناسبة لتطبيقات الخلايا الشمسية. التحليلات البنيوية، المورفولوجية والبصرية المختلفة سمحت للحصول على نتائج مثيرة جدا للاهتمام.

الكلمات المفتاحية: كبريتيد القصدير، كبريتيد القصدير الثنائي، كبريتيد قصدير النحاس، الرش فوق الصوتي، الخصائص البنيوية، الخصائص البصرية، الخصائص الكهربائية.

Résumé

Ce travail porte sur l'élaboration de couches minces binaires de SnS, SnS₂ et ternaires de CZS pour applications aux cellules solaires photovoltaïques, en étudiant rigoureusement tous les paramètres influant sur ces couches comme le temps de dépôt, le solvant et la température du substrat. Les couches minces de ces trois composés ont été obtenues par Spray Ultrasonique et les propriétés structurales, morphologiques, optiques et électriques des différents films minces ont été aussi étudiées. Ce présent travail est une contribution dans le domaine des couches minces, ayant pour objectif d'optimiser la technique de dépôt Spray Pyrolyse Ultrasonique d'une part, et d'autre part d'étudier les différents paramètres influent sur la performance des couches absorbantes et fenêtres afin de pouvoir par la suite de réaliser des hétéro-structures adéquat pour leurs applications dans les cellules solaires.

Les différentes analyses structurales, morphologiques et optiques ont permis l'obtention de résultats très intéressants.

Mots clés : SnS, SnS₂, CuZnS, Spray Ultrasonique, Couches minces, Propriétés structurales, Propriétés optiques, Propriétés électriques.

Abstract

This work focuses on the development of binary thin films of SnS, SnS₂ and ternary thin films of CuZnS for solar cells applications using different deposition protocols in order to investigate all the parameters affecting the layers such as the deposition time, the solvent and the substrate temperature. The structural, morphological, optical and electrical properties of the thin films of the various deposited components were studied. This present work is a contribution in the field of thin films, aiming to optimize the Ultrasonic Spray technique and to study the influence of the different parameters on the performance of the absorbent and the window films in order to be able realize good hetero-structures for solar cells applications.

The different structural, morphological, optical and electrical analyzes showed that the obtained results are interesting.

Keywords: SnS, SnS₂, CuZnS, Ultrasonic Spray Pyrolysis, thin film, structural properties, optical properties, electrical properties.

Liste des figures

Figure	Désignation	Page
Chapitre I		
I.1	<i>Spectres AM0 et AM1.5 du rayonnement solaire</i>	6
I.2	<i>(A) Transmission d'un photon d'énergie $h\nu < E_g$ dans un matériau semi-conducteur. (B) Absorption d'un photon d'énergie $h\nu = E_g$ et formation d'une paire électron-trou. (C) Absorption d'un photon d'énergie $h\nu > E_g$, formation d'une paire électron-trou et thermalisation de l'électron par émission de chaleur (phonon).</i>	7
I.3	<i>Parcours des électrons dans le photovoltaïque</i>	8
I.4	<i>Diagramme énergétique des semi-conducteurs de type P et N avant (A) et après (B) mise en contact, présentant la position des bandes de valences (B_v), des bandes de conduction (B_c), des niveaux de fermi (E_f) et des largeurs des bandes interdites (E_g). La différence de potentiel entre les deux semi-conducteurs (V_{eq}) est proportionnelle à l'écart entre leur bandes conduction ($E_{c1} - E_{c2}$)</i>	9
I.5	<i>Structure de base d'une cellule solaire PV avec un absorbeur de type p, reliée à une charge</i>	9
I.6	<i>Différentes techniques de cellules photovoltaïques</i>	10
I.7	<i>Structure classique d'une cellule solaire en couches minces</i>	11
I.8	<i>Carte conceptuelle représente les étapes du procédé de fabrication de couches minces</i>	14
I.9	<i>Etapes de croissance des couches minces</i>	14
I.10	<i>Méthodes générales de dépôt des couches minces</i>	16
I.11	<i>(a) Méthodes d'évaporation, (b) Bâti de dépôt par évaporation thermique</i>	18
I.12	<i>Principe de dépôt par pulvérisation</i>	19
I.13	<i>(a) principe de CVD, (b) Schéma représentatif de la cinétique du procédé CVD</i>	20
I.14	<i>(a) Dip-coating et Spin-coating, (b) xérogel : séchage classique (évaporation normale)</i>	22
I.15	<i>Schéma représentatif de la méthode de dépôt par bain chimique</i>	23
I.16	<i>Schéma représentatif du principe de dépôt par spray pyrolyse</i>	23
Chapitre II		
II.1	<i>Diagramme de phase du système Sn-S a pression atmosphérique pour (a) l'ensemble de la fraction du soufre, (b) concentré sur 45-75% soufre et 550-900°C</i>	28

II.2	<i>Diagramme de phase du système Sn-S calculé par Lidwall et al. à : (a) 1 bar, (b) 1 mbar et (c) 10⁻³ mbar ; avec Let G représentent l'état liquide et gazeux respectivement</i>	28
II.3	<i>(a) Modèle du ballon-et-bâton du cristal de SnS, (b) PXRd des plaques, qui correspond à la structure orthorhombique de SnS, (c) SnS Orthorhombique vu en bas de l'axe (100)</i>	29
II.4	<i>(a) Cellule cubique de SnS ZB vue de l'axe (100). Les ions Sn²⁺ sont indiqués par (●) et les ions S²⁻ sont désignés par (○). (b) Le cristal ZB regardé en bas de l'axe (111)</i>	30
II.5	<i>Coefficients d'absorption pour les matériaux utilisés fréquemment dans les panneaux photovoltaïques par rapport au SnS pulvérisée. Les données pour le SnS ont été déterminées à partir des films minces de SnS pulvérisés fabriqués à l'Université de Penn State</i>	30
II.6	<i>(a) Formation des énergies des défauts en fonction du niveau de Fermi, à gauche SnS riche en S et à droite SnS riche en Sn, (b) Structure de bande électronique de SnS dériver par DFT (les transitions correspondante aux points critiques sont spécifier)</i>	34
II.7	<i>(a) Modèle du ballon-et-bâton du cristal de SnS₂. (b) structure Hexagonal de SnS₂ (à droite vue d'en haut à partir de l'axe C)</i>	38
II.8	<i>Diagramme de phase du système Sn-S</i>	39
II.9	<i>Valeurs du gap direct et indirect pour les films minces de SnS₂</i>	40
II.10	<i>Exemple de l'influence du gap sur le spectre d'émission</i>	40
II.11	<i>Spectres de transmission des films de SnS₂ préparés par CBD et spray pyrolyse</i>	41
II.12	<i>Spectre d'absorption de film mince de SnS₂</i>	42
II.13	<i>Montage complet de la technique Spray Ultrasonique</i>	45
II.14	<i>Substrat de verre utilisé dans cette étude</i>	46
II.15	<i>Etapas de préparation de la solution a déposé</i>	48
II.16	<i>Principe de la loi de Bragg</i>	49
II.17	<i>Spectrophotomètre UV-Visible ; (A) Porte échantillon, (B) Emplacement de l'échantillon dans l'appareil, (C) Mesure de l'absorption</i>	51
II.18	<i>Spectre typique d'absorbance d'une couche mince de SnS</i>	52
II.19	<i>Détermination de E_g par la méthode d'extrapolation pour une couche mince de SnS</i>	52
II.20	<i>Schéma descriptif de l'effet Hall</i>	53
II.21	<i>Système de mesure d'effet Hall ; (A) Porte échantillon, (B) Emplacement de l'échantillon dans l'appareil, (C) Mesure des propriétés électriques</i>	54
Chapitre III		
III.1	<i>Spectres de diffraction des rayons X des couches SnS élaborés à différents temps de dépôt : 15, 25 et 30 min</i>	61

III.2	<i>Variation de l'intensité des pics les plus intenses de différentes phases actuelles en fonction du temps de dépôt</i>	62
III.3	<i>Images MEB des films SnS déposés à différents temps de dépôt</i>	63
III.4	<i>Spectre EDS typique d'un film SnS déposé pendant 30 min</i>	64
III.5	<i>Spectres d'absorption en fonction de la longueur d'onde</i>	65
III.6	<i>(a) $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie du photon à $t = 30$ mn, (b) Variation de E_g en fonction du temps d'élaboration</i>	65
III.7	<i>Evolution des spectres de Diffraction des RX des couches minces de SnS</i>	66
III.8	<i>Variation de l'intensité des pics correspondant aux deux phases présentent</i>	67
III.9	<i>Image MEB des films SnS déposé à différents temps de dépôt</i>	68
III.10	<i>Spectre EDS typique d'un film SnS déposé pendant 30 min</i>	68
III.11	<i>Spectres d'absorption en fonction de la longueur d'onde</i>	69
III.12	<i>(a) $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie du photon à $t = 30$ min, (b) Variation de E_g en fonction du temps d'élaboration</i>	70
III.13	<i>Influence du temps de dépôt sur la résistivité des films SnS</i>	71
III.14	<i>Spectres de rayons X des échantillons de disulfure d'étain, déposés à différentes températures</i>	73
III.15	<i>Variation de l'intensité du pic qui correspond aux plans (001) en fonction de T ($^{\circ}\text{C}$)</i>	74
III.16	<i>Variation de la taille des cristallites et des déformations en fonction de T_s</i>	75
III.17	<i>Images MEB des films SnS₂ déposés à différentes températures de substrat</i>	76
III.18	<i>Spectres EDX des couches minces de SnS₂ préparées à différentes températures</i>	77
III.19	<i>variation du rapport Sn/S en fonction de T_s</i>	78
III.20	<i>Spectres d'absorption en fonction de la longueur d'onde des films préparés à différentes températures du substrat</i>	79
III.21	<i>variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie du photon</i>	80
III.22	<i>variation de l'énergie du gap en fonction de la température de substrat</i>	81
III.23	<i>La variation de gap optique en fonction de la taille de grain</i>	81
III.24	<i>Variation de l'indice de réfraction en fonction de E_g</i>	82
III.25	<i>Variation de l'indice de réfraction en fonction de la température du substrat pour les trois méthodes de calcules</i>	83
III.26	<i>Variation de la résistivité en fonction de la température de dépôt</i>	84
III.27	<i>Spectres d'absorption en fonction de la longueur d'onde des films de CZS</i>	85
III.28	<i>variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie du photon</i>	86

III.29	<i>variation de $(\alpha h\nu)^{1/2}$ en fonction de l'énergie du photon</i>	87
III.30	<i>variation du gap direct et indirect des films minces de CZS</i>	88

Liste des tableaux

Tableau	Désignation	Page
Chapitre II		
II.1	<i>Valeurs du gap optique et coefficient d'absorption de SnS élaboré par différentes techniques de dépôt</i>	31
II.2	<i>Propriétés électriques des films minces de SnS obtenus par différentes méthodes de dépôt</i>	32
II.3	<i>Tableau récapitulatif des principales caractéristiques de SnS</i>	35
II.4	<i>Valeurs du gap optique de SnS₂ élaboré par différentes techniques de dépôt</i>	41
II.5	<i>Conductivité électriques du matériau SnS₂</i>	42
II.6	<i>Conditions expérimentales utilisées pour le dépôt des deux séries de SnS</i>	47
II.7	<i>Conditions expérimentales utilisées pour le dépôt des films de SnS₂</i>	47
II.8	<i>Conditions expérimentales utilisées pour le dépôt des films de CZS</i>	48
Chapitre III		
III.1	<i>Variation de la taille des grains D et des déformations ε en fonction du temps</i>	62
III.2	<i>Variation de la taille des grains D et des déformations ε en fonction du temps</i>	67
III.3	<i>Propriétés électriques des couches minces de SnS déposées avec du méthanol et de l'eau distillée comme dissolvants</i>	72
III.4	<i>Variation de la taille des grains D et la distance interatomique d_{hkl} pour le pic (001)</i>	75

Sommaire

Chapitre I : Les cellules solaires en couches minces

Partie I : Etat de l'art des cellules solaires

I.1.1	Introduction.....	04
I.1.2	Le photovoltaïque.....	04
I.1.2.1	Historique.....	04
I.1.2.2	L'énergie solaire.....	05
I.1.2.3	Production d'énergie photovoltaïque.....	06
I.1.2.4	Principe physique.....	07
I.1.3	Cellule solaire en couches minces.....	10
I.1.4	Composants des cellules solaires en couches minces.....	11

Partie II : Les couches minces

I.2.1	Généralités sur les couches minces.....	13
I.2.2	Mécanismes de croissance des couches minces.....	13
I.2.3	Techniques de dépôts de couches minces.....	15
I.2.3.A	<i>Synthèse ou création de la (ou des) espèce(s) à déposer.....</i>	16
I.2.3.B	<i>Transport de ces espèces de la source vers le substrat.....</i>	16
I.2.3.C	<i>Dépôt sur le substrat et croissance de la couche.....</i>	16
I.2.3.1	Méthodes d'élaboration sous vide.....	17
I.2.3.1.1	Dépôt physique en phase vapeur (PVD).....	17
A.	<i>Évaporation thermique.....</i>	17
B.	<i>Pulvérisation cathodique.....</i>	18
I.2.3.1.2	Dépôt chimique en phase vapeur (CVD).....	20
A.	<i>Dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD).....</i>	21
I.2.3.2	Méthodes d'élaboration sans vide.....	21
A.	<i>Méthode Sol-Gel.....</i>	22
B.	<i>Bain chimique.....</i>	22
C.	<i>Spray pyrolyse.....</i>	23

<i>Références bibliographiques du chapitre I</i>	24
--	----

Chapitre II : Etude des couches minces de SnS, SnS₂ et CuZnS élaboré par spray ultrasonique

Partie I : Etude bibliographique des matériaux SnS, SnS₂ et CuZnS

II.1.1	Introduction.....	26
II.1.2	Le sulfure d'étain SnS (Tin sulfide).....	26
II.1.2.1	Choix du matériau SnS.....	27
II.1.2.2	Diagramme de phase et stabilité de SnS.....	27
II.1.2.3	Propriétés cristallographiques du SnS.....	29
II.1.2.4	Propriétés optique du SnS.....	30
II.1.2.5	Propriétés électrique du SnS.....	32
II.1.2.6	Type de porteurs et prédiction des défauts.....	32
II.1.2.7	Méthodes d'élaboration.....	35
II.1.2.8	Points importants à considérer pour améliorer l'efficacité des cellules solaires SnS.....	36
II.1.3	Le disulfure d'étain SnS ₂ (Tin disulfide).....	36
II.1.3.1	Les avantages principaux de SnS ₂	37
II.1.3.2	Propriétés cristallographiques du SnS ₂	37
II.1.3.3	Diagramme de phase et stabilité de SnS ₂	38
II.1.3.4	Propriétés optiques de SnS ₂	39
a.	Gap optique et coefficient d'absorption de SnS ₂	39
b.	La transmittance.....	41
II.1.3.5	Propriétés électriques de SnS ₂	42
II.1.3.6	Méthodes d'élaboration.....	42
II.1.4	Le sulfure de cuivre de zinc CuZnS (Copper Zinc Sulfur).....	43
II.1.4.1	Propriétés physique de CuZnS.....	43

Partie II : Méthode d'élaboration et techniques de caractérisations des films de : SnS, SnS₂ et CZS

II.2.1	Montage expérimental de la technique spray ultrasonique.....	44
II.2.1.1	Principe du procédé spray ultrasonique.....	45
A.	Elément du montage.....	45
II.2.1.2	Procédure expérimental.....	46
A.	Préparation des substrats.....	46
B.	Procédure de préparation des solutions.....	47

	B.1 Solution envisagée.....	47
	B.2 Préparation des solutions.....	48
	C. Procédure de dépôt.....	48
II.2.2	Techniques de caractérisations.....	49
II.2.2.1	Caractérisations structurales par diffraction des Rayons X.....	49
	A. Identification des composés et/ou phase.....	49
	B. Détermination de la taille des cristallites.....	50
	C. Détermination des contraintes.....	50
II.2.2.2	Caractérisation morphologique par MEB.....	50
II.2.2.3	Caractérisation optiques par spectrophotomètre.....	51
	A. Spectre d'absorption.....	51
	B. Gap optique et désordre.....	52
II.2.2.4	Caractérisation électrique par effet Hall.....	53
	Références bibliographiques du chapitre II	55

Chapitre III : Résultats et discussions

Partie I : Couches minces de mono-sulfure d'étain (SnS)

III.1	L'effet du temps de dépôt (t) et du solvant.....	60
III.1.1	Films de SnS déposé avec l'eau distillée.....	60
	III.1.1.1 Propriétés structurales.....	60
	A. Taille des cristallites et déformation.....	62
	III.1.1.2 Propriétés morphologiques et composition chimique...	63
	III.1.1.3 Propriétés optiques.....	64
	A. <i>Absorption</i>	64
	B. <i>Gap optique</i>	65
III.1.2	Films de SnS déposé avec le méthanol.....	66
	III.1.2.1 Propriétés structurales.....	66
	A. Taille des cristallites et déformation.....	67
	III.1.2.2 Propriétés morphologiques et composition chimique...	68
	III.1.2.3 Propriétés optiques.....	69
III.1.3	Diversité de l'influence des deux solvants sur les caractéristiques des films de SnS.....	70
	III.1.3. <i>Influence de la nature du solvant sur les propriétés</i>	
	1 <i>structurales, morphologiques et optiques</i>	70
	III.1.3. <i>Influence de la nature du solvant sur les propriétés</i>	
	2 <i>électriques</i>	71
	A. Variation de la résistivité.....	71
	B. Variation du type de conduction.....	72

Partie II : Couches minces de disulfure d'étain (SnS₂)

III.2	L'effet de la température de substrat (T_s).....	73
III.2.1	Propriétés structurales.....	73
	III.2.1.1 Taille des cristallites et déformation.....	75
III.2.2	Propriétés morphologiques et composition chimique.....	76

III.2.3	Propriétés optiques.....	78
III.2.3.1	<i>Absorption</i>	79
III.2.3.2	<i>Gap optique</i>	79
III.2.3.3	<i>Indice de réfraction</i>	81
III.2.4	Propriétés électriques.....	83
 Partie III : Couches minces de sulfure de cuivre de zinc CuZnS		
III.3.	Propriétés optiques.....	85
1		
III.3.2	Absorption.....	85
III.3.3	Gap optique.....	86
	<i>Références bibliographiques du chapitre III</i>	88
	Conclusion générale.....	91

Introduction générale

Introduction générale

Le photovoltaïque n'a cessé d'aller vers l'avant en s'appuyant sur les différentes techniques d'élaboration des matériaux semi-conducteurs en couches minces et leurs propriétés physiques et électroniques. Les couches minces présentent, en ce sens, un intérêt particulier dans la résolution des problèmes de l'heure dans la mesure où elles permettent d'allier une économie de matière et d'encombrement à une grande souplesse d'emploi. Différents matériaux ont été utilisés pour fabriquer des cellules solaires mais le silicium (cristallin et amorphe), occupe la grande part du marché mondial.

Pour une utilisation intensive des modules solaires dans tous les domaines, le prix des cellules solaires doit être réduit d'un facteur 4 pour être compétitif sur le marché de l'énergie. Le prix des semi-conducteurs utilisés et le coût élevé des étapes d'élaboration demeurent un handicap pour une utilisation intensive de ce type de dispositifs. De nouveaux développements sont alors indispensables pour produire des cellules solaires à faible coût.

Parmi ces composés, le Sulfure d'étain (SnS), qui est un semi-conducteur avec un bon rendement de conversion photovoltaïque et qui peut être une très bonne alternative aux CIGS. Le Disulfure d'étain (SnS₂), qui est un semi-conducteur de large gap par conséquent, transparent ont attiré l'attention des chercheurs ces dernières années. Un autre matériau, le CuZnS, a aussi attiré l'attention des chercheurs à cause de ces propriétés très intéressantes qui lui permettent d'être utilisé dans différents domaines technologiques a fait l'objet de diverses études.

C'est dans ces stimulants contextes que nous avons choisi d'étudier ces trois matériaux en raison de leurs natures non toxiques, leurs abondances dans la nature et surtout leurs qualités qui leur permettent d'être utilisés dans les dispositifs photovoltaïques.

Nous nous sommes d'abord intéressés à la mise au point d'un banc de dépôt par spray ultrasonique pour la première fois au niveau du laboratoire des semi-conducteurs de l'université d'Annaba. Puis au dépôt des films minces de SnS, SnS₂ et CZS.

Ce banc de dépôt a été utilisé pour l'élaboration et la caractérisation de trois types de matériaux sous formes de couches minces, le SnS, SnS₂ et le CZS déposés sur des substrats en verre. Cette étude a porté sur l'influence des paramètres de dépôt en l'occurrence la température du substrat, la nature du solvant et le temps de dépôt, sur la qualité des couches.

Cette thèse s'inscrit donc dans une démarche de compréhension des phénomènes physiques et chimiques intervenant dans le dépôt chimique par spray ultrasonique, par la mise en œuvre et l'analyse des matériaux semi-conducteurs Sulfure d'étain, Disulfure d'étain et Sulfure de cuivre de zinc qui rentrent dans la structure de la cellule solaire. Pour ce faire, nous avons partagé ce travail en trois chapitres :

- Dans le premier chapitre de cette thèse on a commencé par donner une brève introduction sur les cellules solaires et les principes physique responsable du fonctionnement de cette technologie, ensuite on s'est intéressés à la présentation de quelques notions sur les couches minces et la description de quelques méthodes utilisées pour leurs élaborations.

- Le second chapitre est consacré à l'étude bibliographique des différentes caractéristiques des matériaux mises en jeux dans cette thèse, ainsi que la présentation détaillé de la technique utilisé pour l'élaboration des films minces de SnS, SnS₂ et CZS et les différentes méthodes de leurs caractérisation.

- Le troisième chapitre est dédié à l'étude des différents résultats obtenu dans cette étude et leurs interprétations, tout en repérant et en mettant l'accent sur tous les paramètres influençant le dépôt chimique par spray ultrasonique de SnS, SnS₂ et CZS.

Enfin, ce rapport se terminera, en guise de conclusion, par un rappel des différents résultats essentiels, confirmant ainsi la possibilité de mise au point d'un appareillage simple mais efficace pour déposer les couches minces nécessaires à la fabrication des cellules solaires.

Chapitre I

Les cellules solaires en couches minces

PARTIE I

ETAT DE L'ART DES CELLULES SOLAIRES

I.1.1 Introduction

Les cellules solaires sont composées de semi-conducteurs qui permettent de transformer directement la lumière du soleil en électricité. Ces produits technologiques s'avèrent une source d'énergie électrique fiable, sûre et non polluante. L'objectif de ce premier chapitre est de présenter les atouts principaux de la production d'électricité d'origine photovoltaïque conçue avec des matériaux semi-conducteurs à bas prix. Il débute par un rappel du principe de la conversion de l'énergie solaire en énergie électrique reposant sur l'effet photoélectrique des semi-conducteurs. Suivi par, le principe de fonctionnement des cellules solaires ainsi que les différentes filières du photovoltaïque.

I.1.2 Le photovoltaïque

I.1.2.1 Historique

Le mot photovoltaïque est composé du terme photo, qui signifie lumière et de voltaïque dont l'origine est le nom du découvreur de la pile électrique Volta, qui se définit par la conversion du rayonnement solaire en électricité. L'énergie photovoltaïque désigne donc la transformation d'une source d'énergie lumineuse en électricité par des cellules solaires et modules photovoltaïques. Cette conversion se fait par un phénomène appelé « l'effet photovoltaïque ». Ce phénomène est l'émission d'électrons d'un matériau semi-conducteur, lorsqu'il est éclairé. Les électrons ne sont émis que si la fréquence de la lumière est suffisamment élevée (supérieure ou égale à la largeur de bande interdite [1]), alors que leur nombre, qui détermine l'intensité du courant, est proportionnel à l'intensité de la source lumineuse. Deux effets sont à distinguer : l'émission d'électrons proprement dite et la modification de la conductivité du matériau qui donne l'effet photovoltaïque.

L'effet photovoltaïque a été découvert par le physicien français Alexandre Edmond Becquerel en 1839, mais la conception d'une cellule photovoltaïque n'a eu lieu qu'après un siècle. Voici les stations les plus importantes dans l'histoire du photovoltaïque :

➤ **Découverte de l'effet photoélectrique en 1839** par le français *Alexandre Edmond Becquerel*. Il observa le changement de la tension d'une électrode en platine sous l'effet de l'illumination avec la lumière [2].

- **Découverte des propriétés photosensibles du sélénium** en 1873 par l'ingénieur électricien anglais *Willoughby Smith* et avec son assistant *J. May*.
- **Découverte de l'effet photovoltaïque dans les semi-conducteurs** en 1875 par *Ernst Werner Von Siemens*, ingénieur et industriel allemand.
- **Mise en évidence de l'effet photovoltaïque du sélénium** par le professeur anglais *William Grylls Adams* en 1877.
- **Imagination des possibilités de captage de l'énergie solaire** en 1885 par *Ernst Werner von Siemens*. Il arrive aussi à préciser que la conductivité du sélénium est proportionnelle à la racine carrée de l'intensité de la lumière.
- **Détermination du seuil de l'effet électrique** et sa dépendance de la fréquence de la lumière incidente en 1902 par le physicien allemand *Philippe Lenard*.
- **En 1905** le physicien allemand, *Albert Einstein*, publie "*Sur un point de vue heuristique concernant la production et la transformation de la lumière*". Il reçoit le prix Nobel de physique pour son apport à la physique théorique et particulièrement son explication de l'effet photoélectrique en 1921.
- **Découverte de la jonction p-n** en 1939 par l'ingénieur américain *Russel Ohl*, suivi par le développement de la première cellule solaire en silicium.
- **Développement de la première photopile** aux États-Unis en 1954, par les chercheurs des laboratoires Bell (*D.M. Chapin, C.S. Fuller, et G. L. Pearson*), qui ont découvert que la photosensibilité du silicium pouvait être augmentée en ajoutant des impuretés (dopage) [3]. Leur cellule solaire a un rendement de conversion de 6 %.
- **Mise au point de la première cellule solaire** en 1958, avec un rendement de conversion de 9 %.

Après ce bref historique, nous allons procéder à une description du rayonnement solaire.

I.1.2.2 L'énergie solaire

Le soleil est une source d'énergie inépuisable. La distance entre cette étoile et la terre d'environ 150 million de kilomètres et la vitesse de la lumière est de 300000 km/h et les rayons du soleil mettent donc environ 8 minutes à nous parvenir. Sa température interne est de 15 à 20 millions de degrés Celsius. Le spectre solaire, en première approximation, s'apparente plutôt au spectre d'émission d'un corps noir de température 5900 K.

Le soleil émet donc un spectre dans des longueurs d'onde de 290 à 2770 nm qui comprend les rayons ultraviolets, les couleurs de l'arc-en-ciel et les rayons infrarouges. L'atmosphère terrestre joue le rôle de filtre et ne laisse passer qu'une partie de ce spectre.

Afin de pouvoir comparer les performances des cellules photovoltaïques la notion masse d'air (*Air Mass*), AM , a été défini. Ce concept est fonction de l'angle d'incidence θ du rayonnement, permet de quantifier la puissance absorbée par l'atmosphère par rapport au zénith. La masse d'air vaut :

$$AM = \frac{1}{\cos\theta} \quad (I.1)$$

Afin d'harmoniser les résultats obtenus dans les laboratoires et les méthodes de mesure, un spectre a été défini comme référence internationale. Il s'agit du spectre $AM\ 1.5$ qui représente le spectre solaire sur terre à une altitude de 0 m en plein soleil et avec un angle zénithal ϑ de $48,2^\circ$. Les spectres extra-terrestre ($AM0$) et de référence avec masse d'air ($AM1.5$) sont comparés dans la figure I.1. $AM0$ représente le spectre solaire dans l'espace (hors atmosphère) et est utilisée pour évaluer les performances des cellules solaires pour applications spatiales.

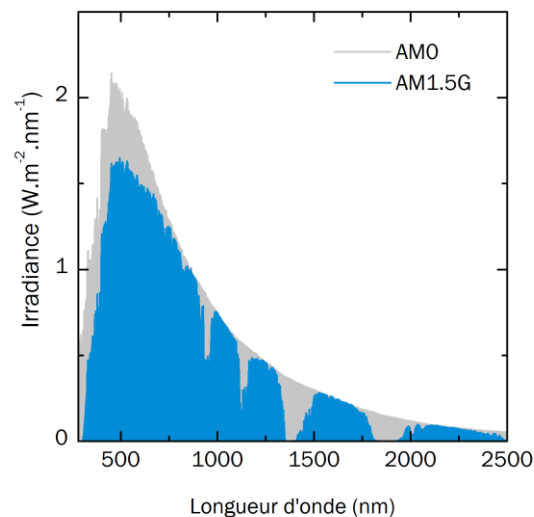


Figure I.1 : Spectres $AM0$ et $AM1.5$ du rayonnement solaire.

Le rendement de conversion d'une cellule pour application terrestre est défini à $25\ ^\circ\text{C}$ et avec un spectre solaire $AM\ 1.5$ dont la puissance incidente est de $1\ 000\ \text{W}/\text{m}^2$.

I.1.2.3 Production d'énergie photovoltaïque

Selon la définition, les énergies renouvelables correspondent aux énergies exploitées par l'homme, de telle sorte que les réserves ne s'épuisent pas, et que leur vitesse de formation soit plus grande que la vitesse d'utilisation. Parmi ces énergies on peut citer :,

- l'énergie photovoltaïque,
- l'énergie éolienne,

- l'énergie hydraulique,
- la biomasse,
- pompes à chaleur,
- la géothermie.

D'après les prévisions des diverses études, on s'attend à ce que la composition de la demande mondiale d'énergie évoluera d'environ 50% dans les 25 années à venir. Par ailleurs l'énergie solaire apparait comme la technologie alternative aux énergies produites en brûlant les combustibles fossiles polluants, et peut fournir une fraction significative de la demande énergétique mondiale [4]. La conversion de cette énergie en électricité peut être effectuée de manière directe ou indirecte.

I.1.2.4 Principe physique

La production d'énergie photovoltaïque est basée sur les propriétés des matériaux semi-conducteurs. En effet, la cellule photovoltaïque PV est composée d'un matériau semi-conducteur qui absorbe l'énergie lumineuse et la transforme directement en courant électrique. Ces derniers sont capables d'absorber des photons dont l'énergie est supérieure à la largeur de bande interdite ($h\nu > E_g$). Cette valeur seuil (E_g) est propre à chaque matériau semi-conducteur et va de 1,0 à 1,8 eV pour les applications PV.

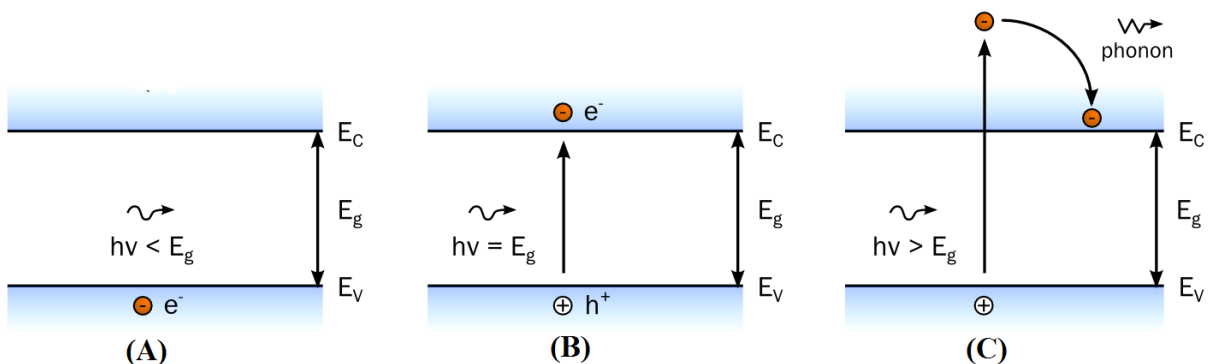


Figure 1.2 : (A) Transmission d'un photon d'énergie $h\nu < E_g$ dans un matériau semi-conducteur. (B) Absorption d'un photon d'énergie $h\nu = E_g$ et formation d'une paire électron-trou. (C) Absorption d'un photon d'énergie $h\nu > E_g$, formation d'une paire électron-trou et thermalisation de l'électron par émission de chaleur (phonon).

Le rayonnement arrivant sur la cellule solaire sera en partie réfléchi, une autre partie sera absorbée et le reste passera au travers de l'épaisseur de la cellule. Les photons absorbés dont l'énergie est supérieure à l'énergie du «band gap» vont libérer un électron négatif, laissant un "trou" positif derrière lui. Normalement, l'électron trouve rapidement un trou pour se replacer, et l'énergie apportée par le photon est ainsi dissipée. Le principe d'une cellule photovoltaïque est de forcer les électrons et les trous à se diriger chacun vers une face opposée

du matériau au lieu de se recombiner simplement en son sein : ainsi, il apparaîtra une différence de potentiel et donc une tension entre les deux faces, comme dans une pile (Figure I-3).

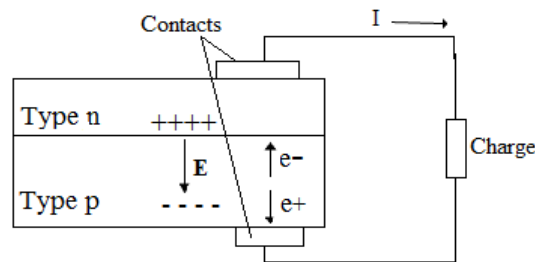


Figure I.3 : Parcours des électrons dans le photovoltaïque.

Pour séparer cette paire de charges électriques de signes opposés et recueillir un courant électrique, il faut introduire un champ électrique E de part et d'autre de la cellule. Cette barrière de potentiel peut être créée par :

- une jonction p-n avec un même semi-conducteur que l'on appelle *homojonction*,
- une jonction p-n avec deux semi-conducteurs différents que l'on appelle *hétérojonction*,
- un contact métal/semi-conducteur de type Schottky.

Au moment de la création de la jonction P-N, les électrons libres de la région N rentrent dans la couche P et vont se recombiner avec les trous de la région P.

Il existera ainsi, pendant toute la vie de la jonction, une charge positive de la région N au bord de la jonction (parce que les électrons en sont partis) et une charge négative dans la région P au bord de la jonction (parce que les trous en ont disparu); l'ensemble forme la Zone de Charge d'Espace (*ZCE*) et il existe un champ électrique entre les deux, de N vers P (Figure I.4). Ce champ électrique fait de la ZCE une diode, qui ne permet le passage du courant que dans un sens : les électrons peuvent passer de la région P vers la région N, mais pas en sens inverse ; inversement les trous ne passent que de N vers P.

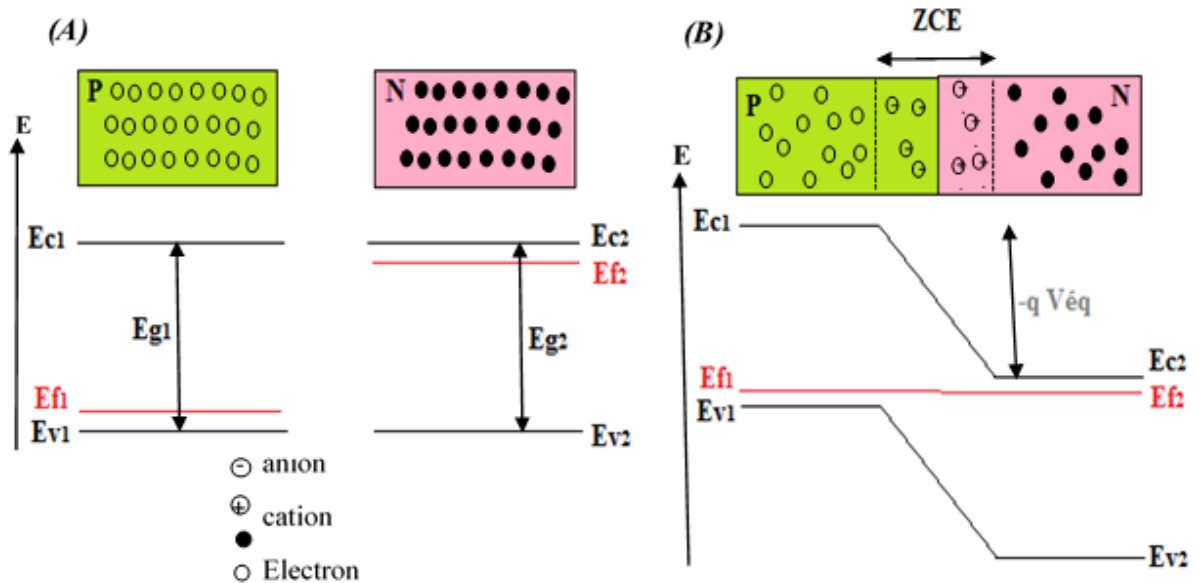


Figure 1.4 : Diagramme énergétique des semi-conducteurs de type P et N avant (A) et après (B) mise en contact, présentant la position des bandes de valences (B_v), des bandes de conductions (B_c), des niveaux de fermi (E_f) et des largeurs des bandes interdites (E_g). La différence de potentiel entre les deux semi-conducteurs (V_{eq}) est proportionnelle à l'écart entre leur bandes conduction ($E_{c1}-E_{c2}$).

Ainsi, dans ces zones seuls les porteurs générés à une distance par rapport à la zone de charge d'espace qui est inférieure à leur longueur de diffusion pourront être collectés. Généralement, dans une cellule solaire seul l'un des deux composants de la jonction (p ou n) est utilisé comme matériau absorber de lumière. Les cellules photovoltaïques sont donc conçues avec une couche absorber beaucoup plus épaisse que l'autre couche formant la jonction. La structure de base d'une cellule solaire photovoltaïque est représentée dans la figure I.5.

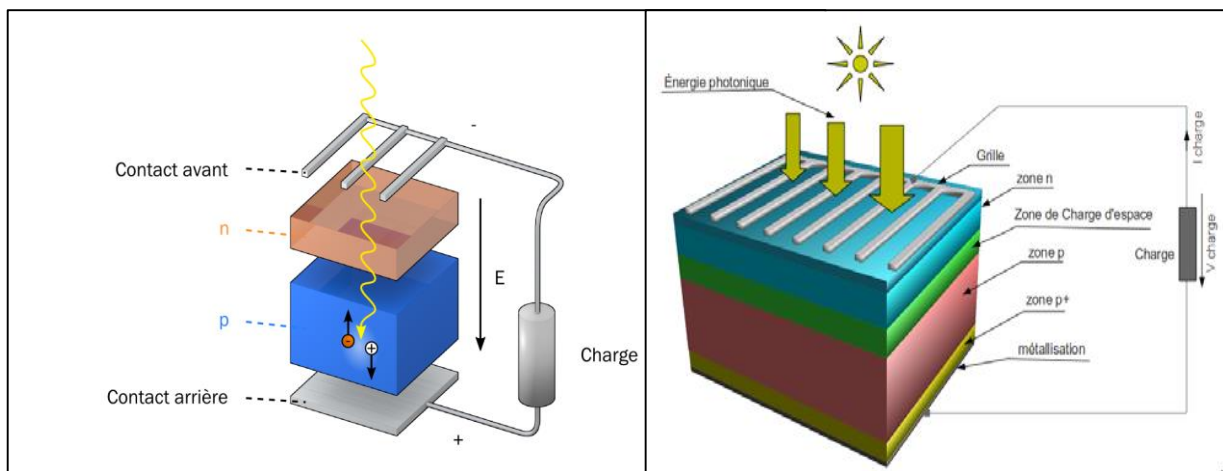


Figure 1.5 : Structure de base d'une cellule solaire PV avec un absorber de type p, reliée à une charge.

Afin de récolter les charges efficacement en minimisant le masquage, le contact avant est réalisé avec une grille métallique. Le contact arrière, quant à lui, occupe la totalité de la face

arrière de la cellule. Selon les technologies employées, d'autres couches sont ajoutées à cette structure de base. De nombreuses associations de matériaux sont possibles.

I.1.3 Cellule solaire en couches minces

Il existe différentes technologies constituant les cellules photovoltaïques illustrées par la Figure I-6.

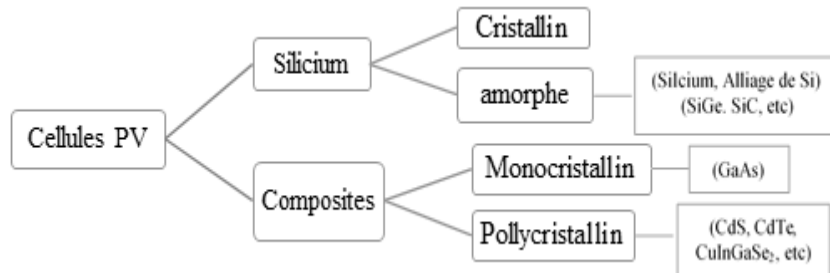


Figure I.6 : Différentes techniques de cellules photovoltaïques.

Aujourd'hui, les laboratoires de recherche et les industries travaillent en collaboration pour développer de nouveaux concepts ou de nouveaux procédés susceptibles d'améliorer les performances électriques et de réduire les coûts des cellules solaires. C'est ainsi que la filière couches minces connaît une croissance importante ces dernières années, de plus, leur champ d'application ne cesse de s'élargir.

Le principe des cellules en couches minces est d'utiliser un matériau absorbeur ayant un coefficient d'absorption optique élevé par rapport au Si cristallin. Dans ce but, des matériaux à gap direct sont généralement utilisés (le Si ayant un gap indirect). Il en résulte la possibilité d'utiliser des matériaux absorbeurs beaucoup plus fins, de l'ordre de $2\mu\text{m}$ d'épaisseur (100x moins que le Si cristallin), réduisant ainsi la quantité de matière première nécessaire. Les principales branches des cellules solaires en couches minces sont :

- ✓ Les cellules en couches minces à base silicium amorphe. Les cellules sont soit à simple jonction p-i-n ou bien à jonctions multiples. Les épaisseurs sont de l'ordre du μm ce qui rend cette filière moins coûteuse avec cependant des rendements plus faibles. Les meilleurs rendements (15 %) ont été obtenus avec des triples jonctions.

- ✓ Les cellules en couches minces de la famille des chalcopyrites $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ (CIGS) ou $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{Se,S})_2$ (CIGSS). Des rendements de l'ordre de 20,1 % ont été obtenus avec des cellules CIGS. La rareté de l'indium et du gallium peut constituer un frein pour cette filière.

- ✓ Les cellules multi-jonctions en semi-conducteurs III-V (GaAs, AlGaAs, InGaAsP). De très bons rendements sont obtenus avec cette filière mais les coûts de fabrication sont plus élevés (bâti sous ultravide, croissance très lente). Les cellules sont destinées à des applications

spatiales. Un rendement de 32 % a été obtenu avec une triple jonction GaInP/GaAs/Ge sans concentrateur et 41 % avec concentrateur.

✓ Les cellules organiques qui suscitent un intérêt grandissant notamment avec un coût de fabrication potentiel très faible même si l'encapsulation pour lutter contre l'oxydation reste problématique. Elles sont encore cependant à l'état de recherche avec des rendements ne dépassant pas 5 %. Les cellules à colorants (*Grätzel*) sont aussi à bas coûts avec des rendements maximum de 11 % mais le vieillissement rapide de ces cellules est problématique.

I.1.4 Composants des cellules solaires en couches minces

Les cellules solaires en couches minces sont constituées d'un empilement de plusieurs matériaux déposés successivement sur un substrat qui est généralement une plaque de verre. La structure la plus couramment rencontrée est représentée sur la figure I.7.

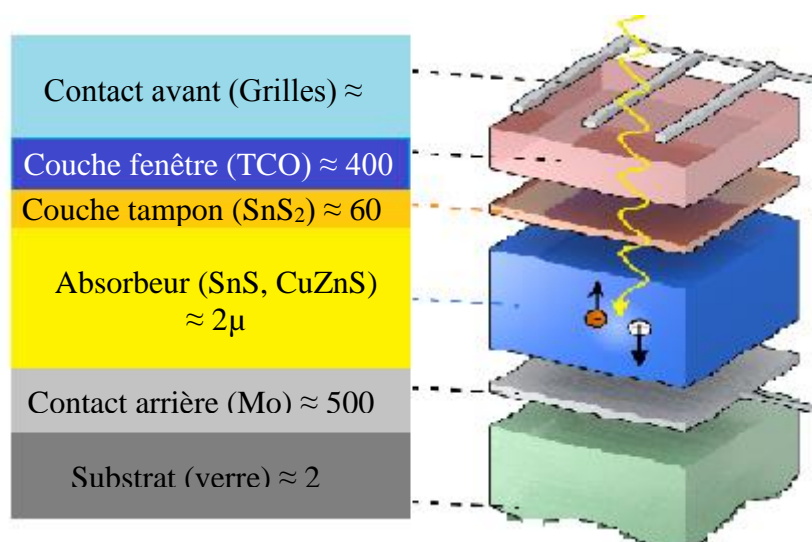


Figure I.7 : Structure classique d'une cellule solaire en couches minces.

Le substrat : Le substrat est le support permettant la tenue mécanique des différentes couches, d'épaisseur d'environ quelques millimètres (entre 1 et 3 mm). Il doit répondre à différents critères chimiques et mécaniques qui le rendent apte à suivre toutes les étapes de fabrication de la cellule sans en détériorer la qualité, tout en ayant un faible coût. Parmi les critères on peut notamment citer : la rigidité, le coefficient de dilatation, la température maximale d'utilisation, l'inertie chimique et l'état de surface qui doit être parfaitement lisse. Il existe trois catégories de substrat : le verre, les métaux, et les polymères. Mais le substrat le plus couramment utilisé est le verre sodocalcique, qui présente toutes les propriétés requises.

Le contact métallique arrière : Tout, comme le substrat, le contact métallique arrière doit répondre à différents critères chimiques, mécaniques et économiques. Il doit être un bon conducteur électrique, ne pas réagir avec l'absorbeur ou y diffuser, et résister aux températures rencontrées lors du procédé de fabrication de la couche absorbante. De nombreux métaux ont été étudiés, comme le tungstène W, le molybdène Mo, le chrome Cr, le tantale Ta, le niobium Nb, le vanadium V, le manganèse Mn [5].

L'absorbeur : C'est la partie de la cellule dans laquelle les photons vont être convertis en paires électrons-trous, elle est située directement au-dessus du contact arrière. Il s'agit d'un semi-conducteur de type p qui forme la première partie de l'hétérojonction p-n.

La couche tampon (buffer layer) : Il s'agit d'un semi-conducteur de type n, dont le gap doit être supérieur à celui de l'absorbeur. Son épaisseur avoisine les 60 nm. Deux rôles lui sont majoritairement attribués : un rôle électrique et un rôle de couche protectrice. Du point de vue électrique cette dernière permet d'optimiser l'alignement entre l'absorbeur et la couche fenêtre, aussi de limiter les recombinaisons des porteurs à l'interface de ces deux couches. Elle permet également de protéger la surface de l'absorbeur lors du dépôt de la couche TCO, qui peut engendrer la formation des défauts à la surface de la couche absorbante.

Plusieurs semi-conducteurs de type n ont été utilisés comme couche tampon, mais le plus couramment utilisé c'est le CdS, qui conduit jusqu'ici aux meilleurs rendements.

La couche fenêtre : Elle doit être à la fois conductrice et transparente, de façon à collecter les électrons tout en laissant passer la lumière. Cette couche est constituée d'oxyde transparent et conducteur TCO, sur lequel une fine grille métallique est déposée, de façon à réduire la résistance en série de la couche fenêtre. Les TCO les plus utilisés sont le ZnO dopé aluminium (ZnO:Al) et l'oxyde d'indium et d'étain (Indium Tin Oxide, ITO et SnO₂ : F) déposés par pulvérisation cathodique. L'épaisseur de la couche fenêtre est de l'ordre de 300 nm à 500 nm.

Partie II

Les couches minces

Après plusieurs années de recherche, d'optimisation et de développement ; les cellules solaires en couches minces attirent de plus en plus les chercheurs car elles pourraient être l'idéal substituant de toutes autres technologies et ceci est dû à leurs moindres couts de production, l'abondant de ces matériaux constitutifs dans la nature, leurs très bonnes résistances aux augmentations de température, et leurs applications dans des structures souples et légères.

I.2.1 Généralités sur les 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, a été fortement réduite, de telle sorte qu'elle varie de quelques nanomètres "nm" à quelques micromètres " μm ". Ce quasi bi-dimensionnalité entraîne une perturbation de la majorité des propriétés physiques. Il est assez évident que plus l'épaisseur sera faible et plus cet effet de bi-dimensionnalité sera exacerbé, et qu'inversement, lorsque l'épaisseur d'une couche mince dépassera un certain seuil, l'effet d'épaisseur deviendra minime et le matériau retrouvera les propriétés bien connues du matériau massif.

La seconde caractéristique essentielle d'une couche mince est que, quelle que soit la procédure employée pour sa fabrication, une couche mince est toujours solidaire d'un support (substrat) sur lequel elle est construite. En conséquence, il sera impératif de tenir compte de ce fait majeur dans la conception, à savoir que le support influence très fortement les propriétés structurales de la couche qui y est déposée.

Ainsi une couche mince d'un même matériau, de même épaisseur pourra avoir des propriétés physiques sensiblement différentes selon qu'elle sera déposée sur un substrat isolant amorphe tel que le verre, ou un substrat monocristallin de silicium, par exemple.

I.2.2 Mécanismes de croissance des couches minces

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

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

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

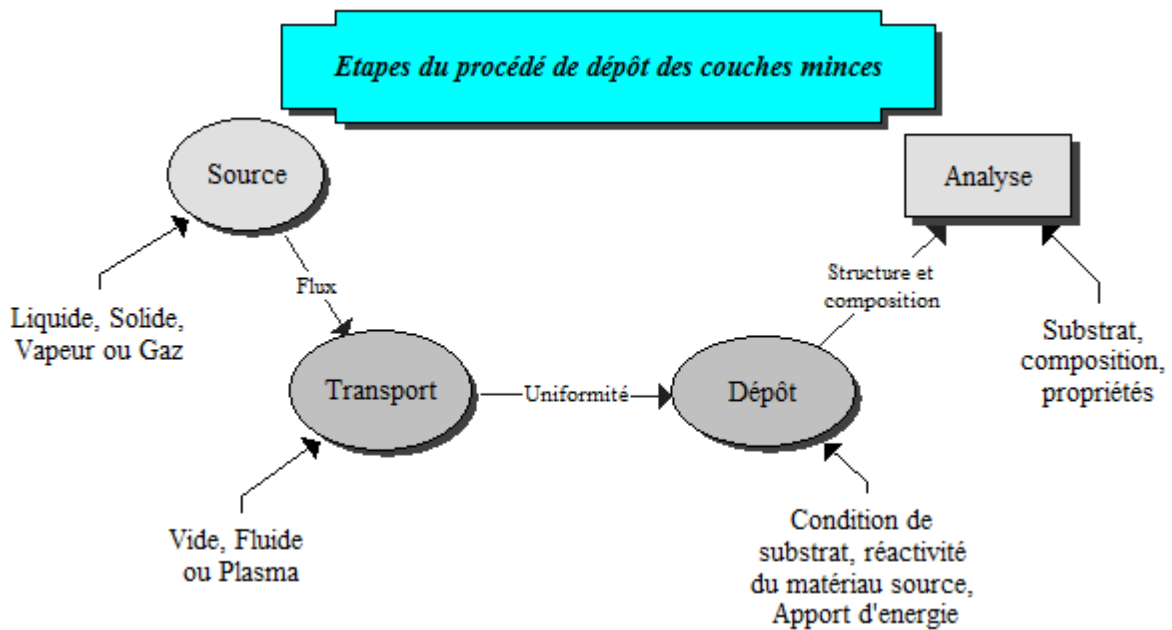


Figure I.8 : Carte conceptuelle représente les étapes du procédé de fabrication de couches minces.

Le processus de croissance d'une couche mince peut être résumé en disant que, c'est une suite statistique de nucléation, puis une croissance par diffusion de surface et formation d'Ilots, puis une formation d'Iles de plus grandes dimensions, et enfin la formation d'une couche continue par remplissage des espèces entre ces Iles. Selon les paramètres thermodynamiques du dépôt et de la surface du substrat.

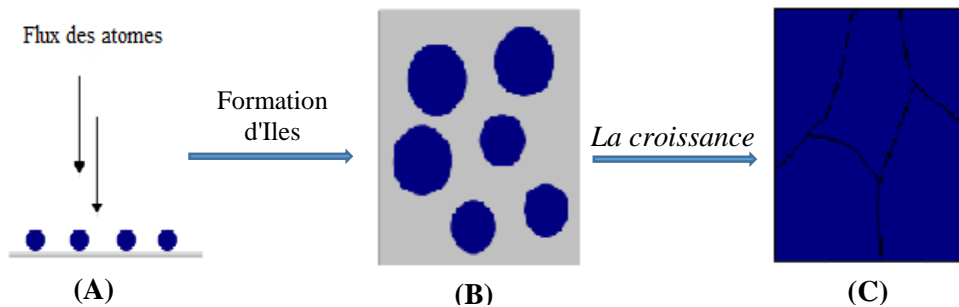


Figure I.9 : Etapes de croissance des couches minces.

Ces étapes de formation des couches minces peuvent être décomposées de la manière suivante :

→ **Formation d'amas :**

Les atomes incidents transfèrent de l'énergie cinétique au réseau du substrat et deviennent des adatoms (atomes adsorbés en surface du substrat) faiblement liés. Les adatoms diffusent sur la surface, jusqu'à ce qu'ils soient désorbés par évaporation, éjectés par rétro-pulvérisation, ou bien piégés sur d'autres espèces adsorbées créant ainsi des amas (clusters).

→ Nucléation :

Ces amas, que l'on appelle îlots ou noyaux sont thermodynamiquement instables et tendent naturellement à désorber. Toutefois, si les paramètres de dépôt sont tels que les îlots entrent en collision les uns avec les autres, ils se développent dans les trois dimensions. Pour une certaine taille, les îlots deviennent thermodynamiquement stables, on dit alors que le seuil critique de nucléation a été franchi.

→ Saturation :

Les îlots continuent à croître en nombre et en dimension jusqu'à ce que l'on atteigne une densité de nucléation dite de saturation. Un îlot peut croître parallèlement à la surface du substrat par diffusion superficielle des espèces adsorbées et perpendiculairement par impact direct des espèces incidentes sur l'îlot. En général, la vitesse de croissance latérale est bien plus grande que la vitesse de croissance perpendiculaire.

→ Coalescence :

Les îlots commencent à s'agglomérer les uns aux autres en réduisant la surface du substrat non recouverte. La coalescence peut être accélérée en augmentant la mobilité de surface des espèces adsorbées, par exemple en augmentant la température du substrat. Selon les conditions de dépôt, la formation de nouveaux îlots sur des surfaces libérées par le rapprochement d'îlots plus anciens peut être observée lors de cette étape. Les îlots continuent alors à croître, ne laissant que des trous ou des canaux de faible dimension entre eux. La structure de la couche passe du type discontinu à un type plus ou moins poreux selon les paramètres de dépôts mis en jeu.

I.2.3 Techniques de dépôts de couches minces

Pour former une couche mince sur une surface solide (substrat). Le dépôt est formé à partir d'espèces constituantes (atomes, molécules, particules solides, particules liquides...). Les particules du matériau du revêtement doivent, dans certains processus, traverser un milieu conducteur jusqu'à un contact intime avec le substrat. Alors que dans d'autres processus un milieu neutre est suffisant.

Pratiquement on peut distinguer deux grandes familles de dépôt de films minces. La première c'est l'élaboration sous vide qui est répartie essentiellement en méthodes physiques (PVD), et méthodes chimiques (CVD) et la deuxième famille consiste à faire élaborer des films minces sans avoir besoin d'utiliser un vide. La classification des méthodes est présentée sur le schéma de la figure I.10.

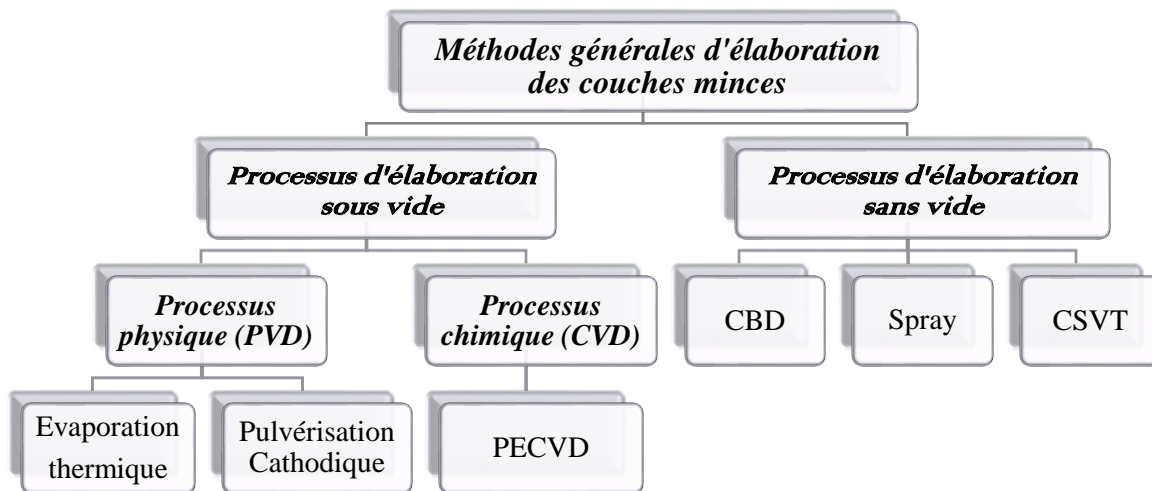


Figure I.10 : Méthodes générales de dépôt des couches minces.

On compte trois étapes principales dans la formation d'un dépôt en couche mince à partir d'une phase vapeur [6] :

I.2.3.A Synthèse ou création de la (ou des) espèce(s) à déposer : La création des espèces d'un matériau en phase vapeur ce fait on utilisant des techniques comme l'évaporation, la pulvérisation ou la dissociation des espèces dans un plasma.

I.2.3.B Transport de ces espèces de la source vers le substrat : Il peut se dérouler sans collision entre atomes et molécules si on est en régime de flux moléculaire (libre parcours moyen important). En revanche, si la pression partielle du matériau et/ou des gaz environnants est assez élevée, il y aura de nombreuses collisions dans la phase vapeur pendant le transport vers le substrat.

I.2.3.C Dépôt sur le substrat et croissance de la couche : Cette étape prend en compte le dépôt de la couche avec les processus de nucléation et de croissance. Lorsque des atomes arrivent sur une surface, ils perdent leur énergie au profit de cette dernière et se condensent pour former des îlots de nucléation stables. Pendant la condensation, les adatoms ont un degré de mobilité sur la surface qui dépend de leur énergie cinétique et de la force (ainsi que du type d'interaction) entre l'adatome et la surface. Les îlots vont se développer et se rejoindre pour former une couche continue (c'est la coalescence). Les liaisons entre des atomes et des matériaux dissemblables (ceux de la couche et du substrat) peuvent être de différentes natures.

Une fois la coalescence effectuée, on a formation d'une interface. Le type de zone interfaciale dépend de la morphologie de surface du substrat, de la contamination du substrat,

des interactions chimiques atomes/surface, de l'énergie des atomes déposés et du comportement de nucléation des atomes déposés.

Quand les îlots se sont rejoints et que la zone inter-faciale prend corps, la couche commence à épaisser, c'est la **croissance**. La façon dont la couche se forme et croît détermine les propriétés de la couche mince finale. Elle est bien souvent influencée par l'état de surface (géométrique et chimique) du substrat.

Comme nous allons le voir dans ce qui suit, de nombreuses techniques de dépôts utilisent des plasmas soit pour créer des espèces énergétiques (ions), soit pour dissocier des molécules. Alors avant de décrire les principales méthodes d'élaboration des couches minces nous essaierons de définir de manière succincte ce qu'est un plasma.

➤ Définition d'un plasma

Si l'on fournit une énergie suffisante à un gaz moléculaire, celui-ci va progressivement se dissocier en un gaz atomique à cause des collisions entre particules dont l'énergie cinétique est supérieure à l'énergie de liaison de la molécule [7, 8]. A des températures suffisamment élevées, une fraction croissante des atomes aura assez d'énergie cinétique pour dépasser, par collisions, l'énergie de liaison des électrons des couches supérieures et obtenir ainsi un gaz ionisé ou plasma. Donc le plasma représente de la matière partiellement ou totalement ionisée.

I.2.3.1 Méthodes d'élaboration sous vide

I.2.3.1.1 Dépôt physique en phase vapeur (PVD)

La croissance des films minces à partir de ce processus est produite par un phénomène purement physique (évaporation thermique, pulvérisation, ...). Cette technologie (PVD) «Physical Vapor Deposition», présente beaucoup d'avantages, par exemple la facilité de son contrôle et aussi les films obtenus représentent une texture dense.

A. Évaporation thermique

La technique d'évaporation thermique est très simple, à évaporer ou sublimer un matériau qui, vaporisé, va se déposer sur le substrat. La charge du matériau à déposer est placée dans un creuset (généralement en tungstène). Cette technique est applicable pour le dépôt de plusieurs matériaux dont la température d'évaporation est inférieure à la température de fusion du creuset.

Les principales techniques d'évaporation se différencient par le mode d'évaporation de la cible : chauffage (effet joule, induction), bombardement électronique, faisceau laser, arc électrique. Le chauffage à résistance et à induction permet l'obtention de revêtements à une

vitesse de dépôt élevée. En revanche, leur principal point faible est la nécessité d'utiliser une puissance suffisante pour mettre en vapeur les composés les plus réfractaires. De plus, l'énergie des particules arrachées à la source est relativement faible, ce qui entraîne une adhérence médiocre. Le développement de l'évaporation réactive assistée par plasma a permis de pallier ces inconvénients. La figure I-11 illustre le principe de cette technique, ainsi que les différentes méthodes d'évaporation utilisées dans cette technique.

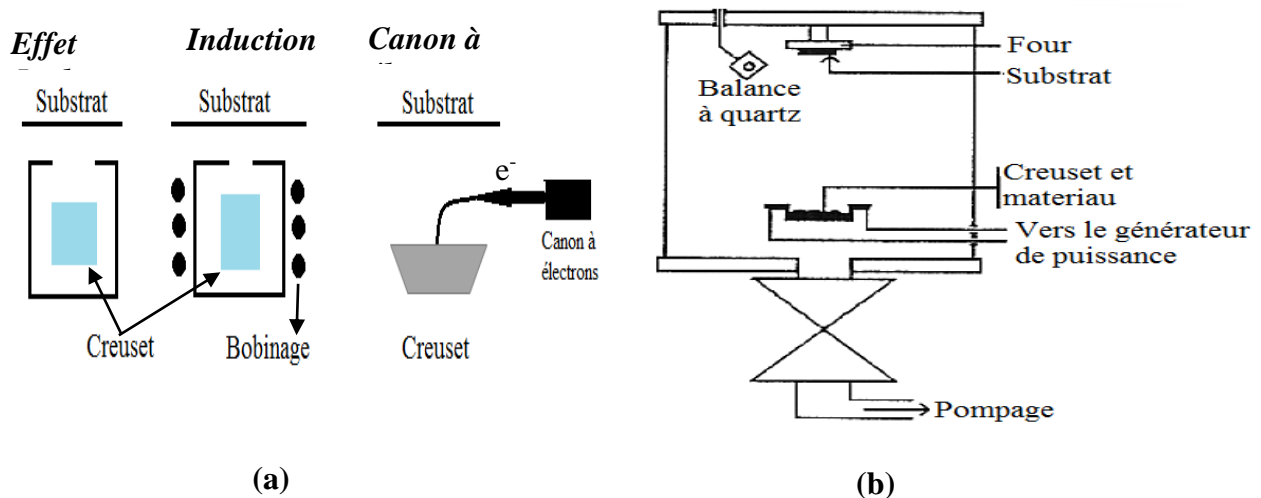


Figure I.11 : (a) Méthodes d'évaporation, (b) Bâti de dépôt par évaporation thermique.

B. Pulvérisation cathodique

La pulvérisation cathodique est une technique qui consiste à bombarder une cible (cathode) à l'aide d'un gaz neutre (en général l'argon) de manière à ce que les espèces éjectées de la cible viennent se déposer sur un substrat qui joue le rôle d'anode. Le bombardement a lieu sur la cible qui est placée sur la cathode attirant les ions positifs générés dans un plasma de gaz à basse pression (figure I.12). Les paramètres de dépôt de couches minces par pulvérisation sont :

- Les pressions résiduelles et de travail de l'enceinte,
- La composition des gaz résiduels,
- La puissance appliquée sur la cible,
- La tension de polarisation du porte-substrats,
- La densité de courant,
- La géométrie de l'ensemble,
- La présence ou non de champs magnétiques.

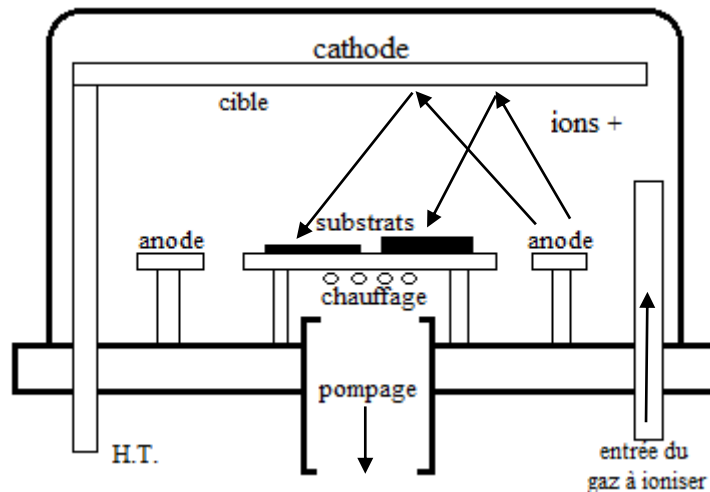


Figure I.12 : Principe de dépôt par pulvérisation.

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

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

I.2.3.1.2 Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)

Ce procédé consiste à exposer un substrat à une vapeur d'un ou plusieurs précurseurs gazeux. Le film se forme alors par réaction des molécules de gaz sur la surface du substrat chauffée ($T > 200^\circ\text{C}$) [9]. Ce procédé permet d'obtenir des films d'épaisseurs très variables aussi bien sur des substrats isolants que conducteurs. De plus, il offre la possibilité d'un dopage in-situ de la couche déposée et un contrôle adéquat de son épaisseur.

En pratique la croissance de la couche mince par procédé CVD s'effectue suivant plusieurs processus physico-chimiques, ces derniers peuvent être résumés comme suit :

- Génération des précurseurs gazeux,
- Transport des gaz réactants de l'entrée du réacteur jusqu'au voisinage de la zone de dépôt,
- Réactions chimique dans la phase gazeuse, qui font apparaître des nouvelles espèces de réactifs intermédiaire. Ces derniers vont subir des décompositions successives à des températures supérieures à leurs températures de décompositions formant ainsi des poudres et d'autres produits volatiles. La poudre sera collectée sur la surface du substrat et les produits résiduels sont évacués vers l'extérieur.
- Absorption des réactants gazeux sur le substrat.
- Réaction chimique de l'espèce adsorbée.
- Désorption des produits gazeux de la réaction.
- Diffusion de ses produits à travers la couche limite.
- Evacuation des gaz du système.

Le principe de cette méthode de dépôt est présenté dans la figure I.13, dans le cas de la paroi chaude, ainsi que la cinétique du procédé.

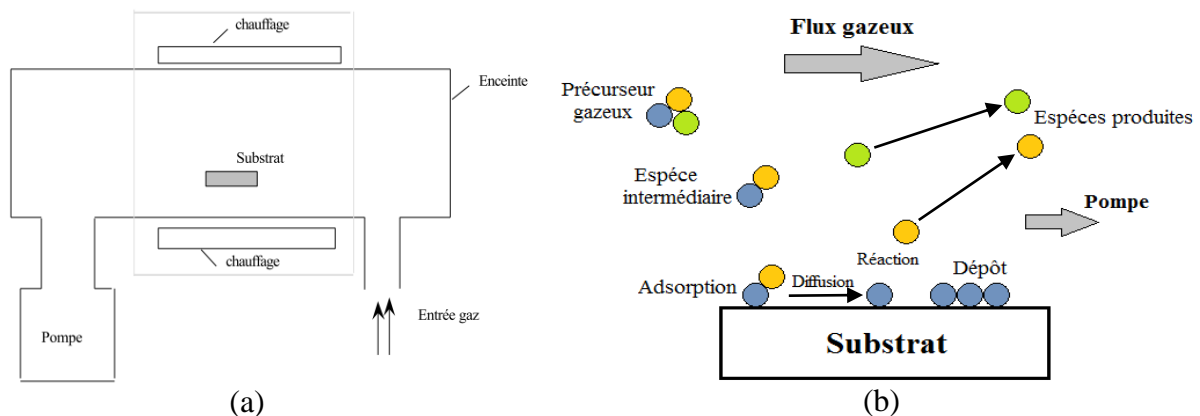


Figure I.13 : (a) principe de CVD, (b) Schéma représentatif de la cinétique du procédé CVD.

Le terme CVD englobe généralement tout procédé dans lequel un gaz est employé pour déposer une couche mince. Ainsi on trouve dans cette catégorie le procédé IBCVD (Ion Beam assisted CVD ou CVD assisté par faisceau d'ions). Au lieu de chauffer le substrat, un bombardement ionique est appliqué à la surface pour activer les réactions chimiques menant au dépôt. Le dépôt par plasma est aussi désigné sous le terme de PECVD (Plasma Enhanced CVD ou CVD assisté par plasma) dans lequel la phase gaz est dans l'état plasma.

A. Dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD)

Cette technique permet de déposer des couches minces homogènes de matériaux divers (polymères, céramiques, hybrides) avec une épaisseur contrôlée sur différents types de supports plus ou moins complexes. Les précurseurs utilisés pour le dépôt doivent cependant être gazeux et condensables en surface, ce qui nécessite l'emploi de précurseurs de faible masse moléculaire à forte pression de vapeur. Par rapport à la technique de CVD classique qui utilise la température pour activer la réaction des précurseurs pendant le dépôt, la PECVD s'appuie sur l'énergie d'un plasma créé par une décharge électrique entre deux électrodes en présence d'espèces gazeuses. Le plasma est partiellement ionisé et globalement neutre dans le cas d'un réacteur PECVD. Il est obtenu par les collisions entre les électrons libres issus de la décharge électrique et les molécules de gaz [10]. Les espèces réactives majoritairement fragmentées peuvent réagir entre elles et se recombiner de manière aléatoire à la surface du substrat, c'est le procédé appelé communément polymérisation plasma [11].

Le dépôt des films par polymérisation plasma [12] est le fruit de réactions complexes et de recombinaisons en surface des espèces préalablement activées dans le plasma. Plus généralement, la croissance du film dépend des réactions chimiques mises en jeu dans le système

I.2.3.2 Méthodes d'élaboration sans vide

Plusieurs techniques de dépôt de couches minces sous vide sont développées, mais leurs applications peuvent être conditionnées par des exigences très couteuses, un facteur qui peut freiner le développement technologique. Alors, dans le cadre de la réduction du coût de la technologie photovoltaïque de nouvelles méthodes d'élaborations (sans vide) à bas prix ont émergé.

A. Méthode Sol-Gel

Le procédé sol-gel est l'une des méthodes de préparation des matériaux de type oxyde métallique tels que les céramiques et les verres. Le processus sol-gel comprend trois étapes :

→ **Préparation de la solution de déposition** : Cette première étape consiste à la mise au point des suspensions stables (SOL) à partir des précurseurs chimiques en solution.

→ **Formation des couches minces** : Les sols préparés au début vont évoluer au cours de cette étape, appelé 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, qui est un état humide.

→ **Traitement thermique** : Ces gels sont ensuite transformés en matière sèche amorphe par évacuation des solvants (on obtient alors un aérogel) ou par simple évaporation sous pression atmosphérique (xérogel).

Ce procédé peut être réalisé de deux manières différentes, la tournette (spin-coating) et le trempage (dip-coating).

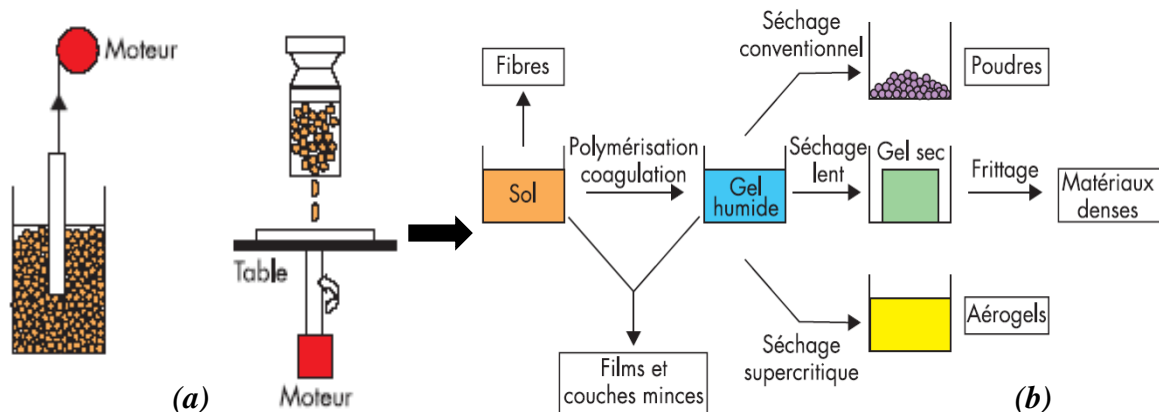


Figure I.14 : (a) Dip-coating et Spin-coating, (b) xérogel : séchage classique (évaporation normale).

B. Bain chimique

La méthode de dépôt chimique en solution (appelée C.B.D pour Chemical Bath Deposition) est l'analogue en solution du dépôt chimique en phase vapeur (C.V.D.) beaucoup plus connu. Elle connaît actuellement un développement important pour la préparation de couches minces de chalcogénures métalliques, principalement des sulfures et des sélénures. C'est une méthode dont l'intérêt réside dans une mise en œuvre à basse température, simple et de faible coût.

Le dépôt par bain chimique peut se produire de deux façons selon le mécanisme de dépôt : par nucléation homogène en solution ou par hétéro nucléation sur un substrat. Dans la

nucléation hétérogène, les particules, ou même les ions individuels, peuvent adsorber sur le substrat. L'énergie exigée pour former une interface entre les particules et le substrat solide est souvent inférieure à celle exigée pour la nucléation homogène. La nucléation hétérogène est donc énergétiquement préférée à la nucléation homogène [13].

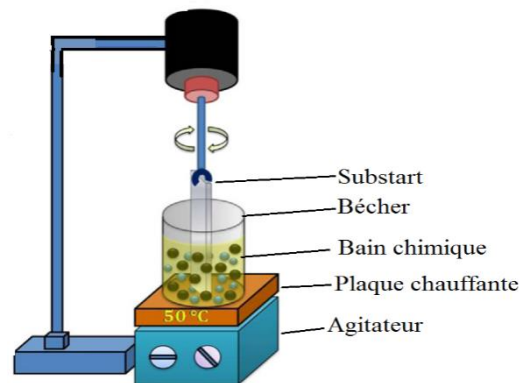


Figure I-15 : Schéma représentatif de la méthode de dépôt par bain chimique.

C. Spray pyrolyse

Le dépôt par la technique spray pyrolyse permet d'élaborer des films minces et épais, les revêtements en céramique et les poudres. L'avantage majeur de cette méthode c'est son faible coût et la facilité de sa manipulation avec de bons résultats. Le spray pyrolyse a été employé pour plusieurs décennies dans l'industrie du verre [14] et dans la production de pile solaire [15].

Le principe général de cette technique est basé sur la vaporisation et la projection d'une solution de différents composés réactifs, à l'aide d'un atomiseur, sur un substrat chauffé. La température du substrat permet l'activation de la réaction chimique entre les composés.

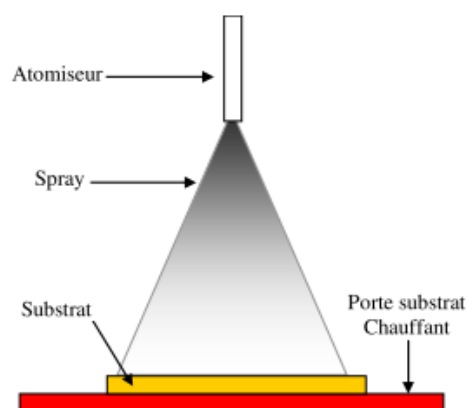


Figure I-16 : Schéma représentatif du principe de dépôt par spray pyrolyse.

Nous réservons un développement plus détaillé au spray pyrolyse ultrasonique dans les paragraphes suivants, technique qui a été utilisée dans ce travail.

Références bibliographiques du chapitre I

- [1] S. Benghabrit, «Propriétés générales des semi-conducteurs», Thèse de Doctorat, (2006).
- [2] Edmond Becquerel, «Mémoire sur les effets électriques produits sous l'influence des rayons solaires», C.R. Acad. Sci. 9(1839) 561.
- [3] D.M. Chapin, C.S. Fuller, and G. L. Pearson, J. Appl. Phys., 25 (1954) 676.
- [4] K. Orgassa, H. W. Schock, and J. V. Werner, 'Alternative back contact materials for thin film Cu (In, Ga) Se₂ solar cells', Thin Solid Films, 431-432 (2003) 387-391.
- [5] Richardt A., Durand A.M., Editions In Fine (1995) ISBN 2-84046-038-6, pp. 145-150.
- [6] Chen F., Plasma Physics - Plenum Press, 1 (1984) 351-361.
- [7] Bittencourt J.A., « Fundamentals of plasma physics » ISBN 1-8155-1857-2 (1995) pp. 156-166.
- [8] K. L. Choy, Progress in Materials Science, 48(2003) 57-170.
- [9] M.Konuma, Springer-Verlag Ed, 1992.
- [10] H.Yasuda, Plasma Polym.
- [11] D.Flosch, G.Clarotti,K.E.Geckler, Polym. Chem. (1993).
- [12] Erisation, Academic Press, Orlando, 1985.
- [13] H. Moualkia, «Elaboration et Caractérisation de Couches Minces de Sulfure de Cadmium (CdS) », Thèse de Doctorat, Mentouri-Constantine, 2010.
- [14] J.M. Mochel, US Patent 2 (564)(1951)707.
- [15] J.E. Hill, R.R. Chamberlin, US Patent 3 (148)(1964)084.

Chapitre II

**Etude des couches minces de SnS, SnS₂ et
CuZnS élaboré par spray ultrasonique**

Dans ce chapitre nous donnerons un aperçu sur les propriétés fondamentales des composés SnS, SnS₂ et CuZnS, à savoir leurs structure cristalline, leurs propriétés électrique et optique. Ensuite une description de la technique d'élaboration ainsi que les différentes méthodes de caractérisations de ces matériaux vont être présentée.

PARTIE I

Etude bibliographique des matériaux SnS, SnS₂ et CuZnS

II.1.1 Introduction

Nous nous proposons d'exposer les notions essentielles à la compréhension du sujet dans sa globalité, avant d'aborder plus en détail les travaux effectués dans le cadre de ce doctorat. Le contexte des matériaux absorbeurs (SnS et CuZnS) et tampon (SnS₂) y est abordé par leurs aspects physiques, chimiques, mais aussi économiques. Deux particularités de cette partie de ce chapitre sont développées, il s'agit d'une part des propriétés des matériaux cités et de la technique de déposition et méthodes de caractérisation d'une autre part.

II.1.2 Le sulfure d'étain SnS (Tin sulfide)

Le sulfure d'étain est un matériau difficile à manipulé, à cause de la valence double de l'étain (Sn²⁺ et Sn⁴⁺) [1]. Cette double valence permet au sulfure d'étain de former plusieurs phases selon la composition. Et suite à cette caractéristique très intéressante de diverses recherches ont été réservées à l'étude de ce composé et ont pu démontrer par la suite que le sulfure d'étain existe ont une variété de phases, tel que SnS (orthorhombique/ Zinc blinde), SnS₂ (Hexagonale/ Trigonale), Sn₂S₃ (orthorhombique), et Sn₃S₄ (Tetragonale) [1]. Mais parmi tous ces derniers, seulement le SnS, SnS₂ et le Sn₂S₃ sont des phases séparés [1].

De plus, il a été noté par Jiang et Ozin [2] que, d'autres éléments métallique et non-métallique peuvent être incorporé dans la structure de sulfure d'étain afin d'obtenir des matériaux ternaires et quaternaires ou même pour avoir un bon dopage de ce composé.

Parmi les couches minces du chalcogénure d'étain, le SnS et SnS₂ sont les plus importants grâce à leurs propriétés optoélectronique convenable pour les applications photovoltaïque.

II.1.2.1 Choix du matériau SnS

Monosulfure d'étain (II) et un matériau optoélectronique [3] avec des qualités qui lui permettent d'être un nouveau candidat potentiel dans les cellules solaire comme étant un absorbeur. L'intérêt de ce matériau repose sur les caractéristiques suivantes :

- ❖ Une grande stabilité chimique et thermique dans les conditions de fonctionnement.
- ❖ Gap optique d'environ 1.3 eV, qui avoisine la valeur idéale pour la conversion maximal de l'énergie solaire en électricité.
- ❖ Une absorptivité optique très grande ($> 10^5 \text{ cm}^{-1}$), ce qui signifie qu'une seule couche de quelques microns ; peut absorber tous les photons avec des énergies supérieur à l'énergie du gap.
- ❖ La double nature de conductivité p et n selon la concentration de l'étain, ce qui permet la fabrication des homojonctions.
- ❖ Une bonne accommodation du réseau cristallin avec le SnS₂ et CdS, permet de réduire les états d'interface.

Ces critères étaient le facteur motivant pour le choix de ce matériau comme un premier composé absorbeur d'étude aussi pour une compréhension plus approfondis des propriétés de ce composé afin de pouvoir l'améliorer.

II.1.2.2 Diagramme de phase et stabilité de SnS

L'apparition de la phase gazeuse pour les concentrations élevées du soufre rend l'explication de la phase d'équilibre dans les systèmes Sn-S difficile [4]. C'est pour cette raison que jusqu'à ses dernières années la disponibilité des diagrammes de phases Sn-S dans la littérature a été limité à la pression atmosphérique tout en variant la température (comme une fonction de la composition).

Les premiers travaux sur le système Sn-S ont été effectué par Pelabon [5, 6] et Biltz [7, 8]. On 1961, Albers et al. ont assemblé leurs data avec ceux d'autres chercheurs dans un diagramme de phase pour le système Sn-S. En 1968, Moh et al. [9] ont fait le bilan des data de 1906 jusqu'à 1966 pour vérifier les résultats du système Sn-S afin de collecter plus de détaille sur le diagramme de phase. Plus récemment en 1986, Sharma et al. [10] on réviser le Bulletin des diagrammes de phase des alliages. Le diagramme de phase pour l'ensemble et 45-75% de la fraction du soufre est démontré sur la figure II.1.

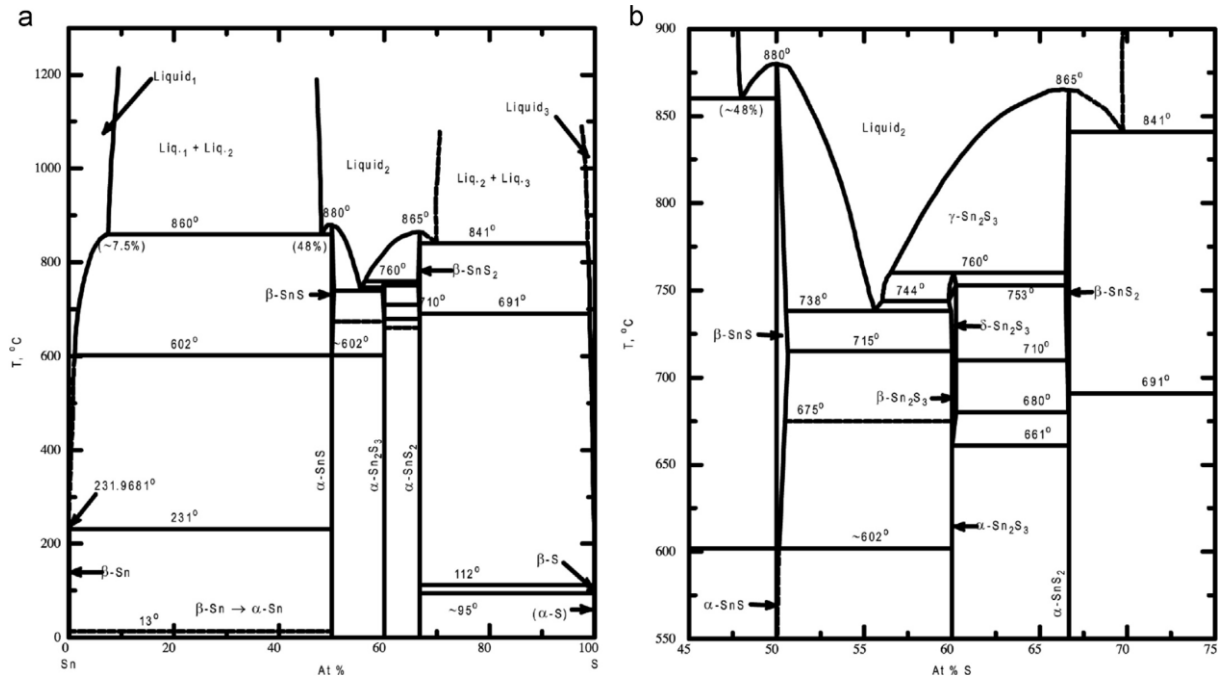


Figure II.1 : Diagramme de phase du système Sn-S a pression atmosphérique pour (a) l'ensemble de la fraction du soufre, (b) concentré sur 45-75% soufre et 550-900°C [10].

Ces diagrammes de phase montrent la complexité du système Sn-S, mais seulement a pression atmosphérique.

Un nouveau diagramme de phase a été développé par CALPHAD (Calculation of Phase Diagrams), qui est une technique qui utilise les premiers principes de calculs par Lindwall et al. [11]. Ces diagrammes de phase (figure II.2) examinent le système Sn-S à différentes pression en même temps qu'avec la variation de la température, ce qui est très utile pour les processus sous vide.

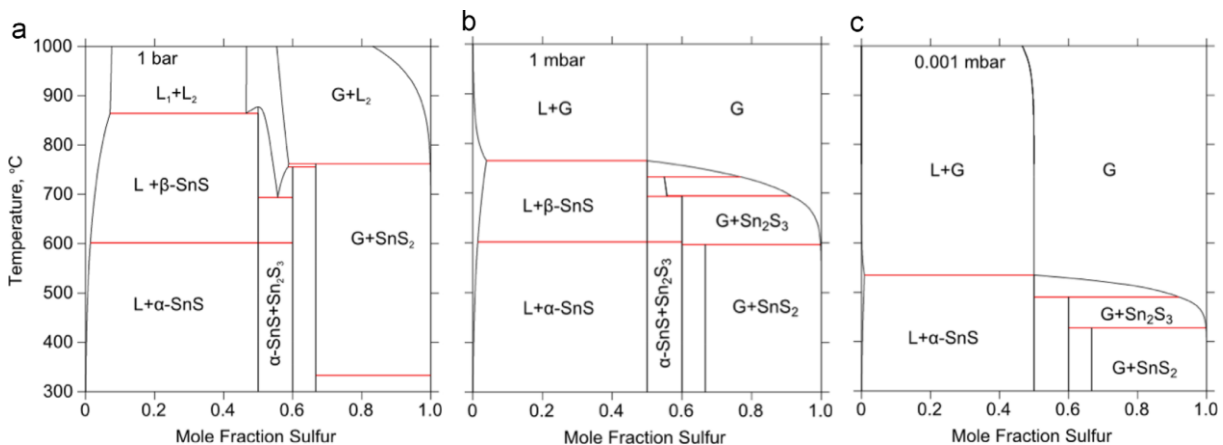


Figure II.2 : Diagramme de phase du système Sn-S calculé par Lidwall et al. à : (a) 1 bar, (b) 1 mbar et (c) 10⁻³ mbar ; avec L et G représentent l'état liquide et gazeux respectivement.

Le diagramme de phase montre que pour les pressions basses il existe des transitions plus simples entre les phases, par rapport aux pressions plus élevés.

II.1.2.3 Propriétés cristallographiques du SnS

Pendant ces deux dernières décennies, un grand nombre d'articles a été publié sur les couches minces de SnS pour décrire ces propriétés physiques afin de pouvoir l'appliquer dans des domaines divers. Ces études ont révélé que le sulfure d'étain cristallise selon deux configurations principales représentées sur les deux figures II.3 et II.4, la première est orthorhombique et l'autre est zinc blende.

À la température ambiante la structure du SnS est Orthorhombique, cette structure se compose de doubles couches perpendiculaires à l'axe c dans lesquelles les atomes Sn et S sont reliés par des faibles forces de Vander Waals [12].

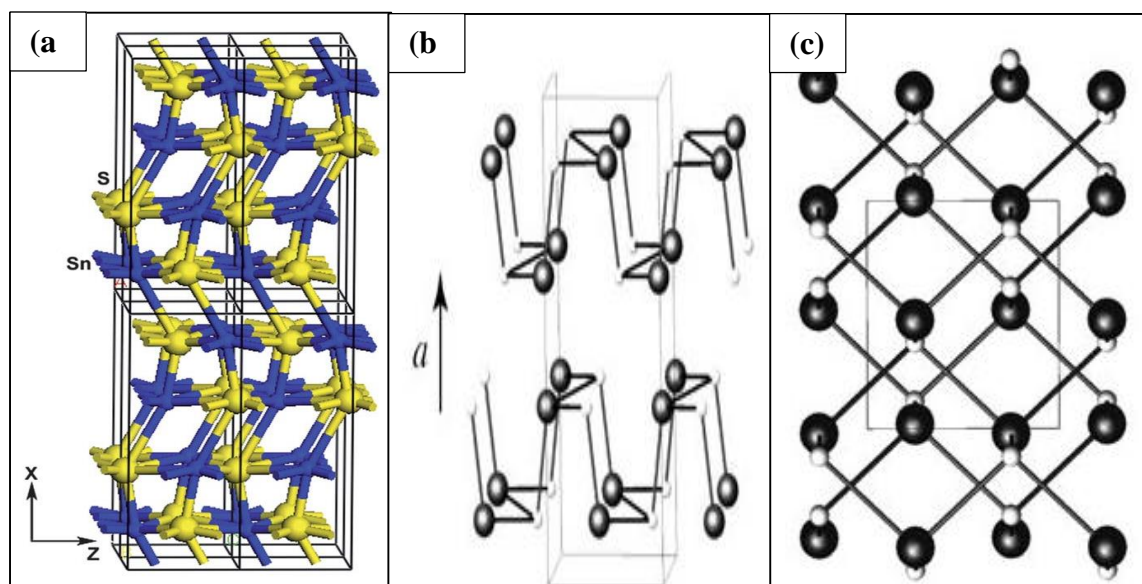


Figure II.3 : (a) Modèle du ballon-et-bâton du cristal de SnS [12], (b) PXRD des plaques, qui correspond à la structure orthorhombique de SnS, (c) SnS Orthorhombique vu en bas de l'axe (100) [13].

La figure II.2 (c) représente la structure orthorhombique de SnS vue par l'axe (100), qui est très différente de la structure ZB des tétraèdres (figure II.4 (a)) [13].

La structure zinc blende (ZB) du SnS qui est plus dure et compacte que celle de la structure orthorhombique est formée par la coordination des ions d'étain Sn avec les ions du soufre S en tétraèdre comme illustré dans la figure II.4 (b). Mais la formation de cette structure reste très rare par rapport à l'orthorhombique qui est plus fréquente et plus stable.

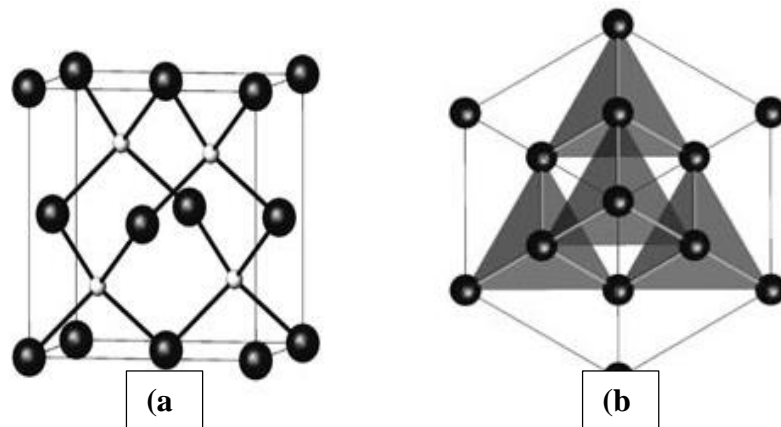


Figure II.4 : (a) Cellule cubique de SnS ZB vue de l'axe (100). Les ions Sn²⁺ sont indiqués par (●) et les ions S²⁻ sont désignés par (○). (b) Le cristal ZB regardé en bas de

II.1.2.4 Propriétés optique du SnS

Comme indiqué dans la section précédente, l'un des matériaux prometteur pour la couche absorbante dans des cellules solaires à film mince est le monosulfure de monochalcogénure d'étain (SnS). Ce matériau présente un intervalle de bande énergétique quasi optimal et présente un caractère amphotère promettant la possibilité d'une passivation aux limites de grains [3]. Le SnS a un coefficient d'absorption (α) très élevé (comme indiqué dans la figure II.4) au-dessus de la bande interdite (E_g) [14-16]. Il a un gap direct de 1,2-1,5eV [17-19], et un gap indirect de 1,1eV [18-21].

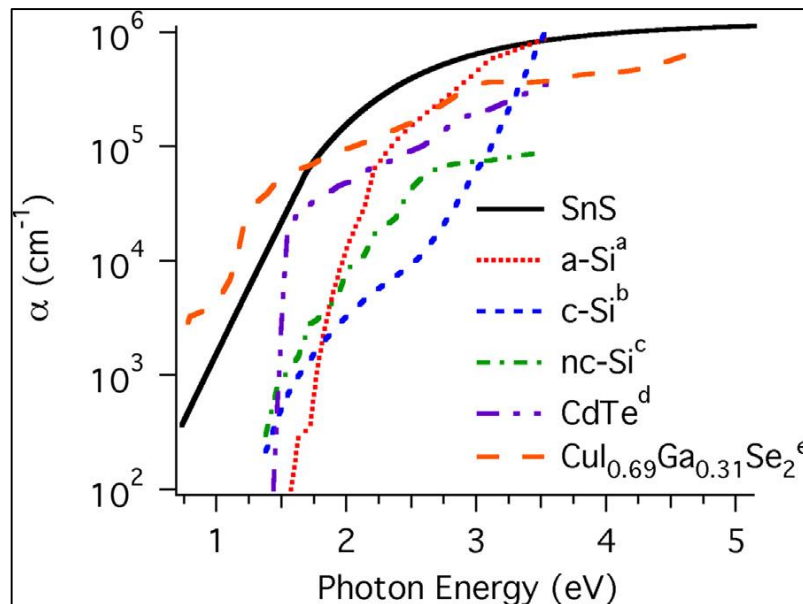


Figure II.5 : Coefficients d'absorption pour les matériaux utilisés fréquemment dans les panneaux photovoltaïques par rapport au SnS pulvérisée. Les données pour le SnS ont été déterminées à partir des films minces de SnS pulvérisés fabriqués à l'Université de Penn State [1].

La figure II.5 montre le coefficient d'absorption de SnS par rapport aux matériaux absorbants traditionnels utilisés dans l'industrie. Les propriétés d'absorption de SnS sont proches ou supérieures à la majorité des matériaux qui existe dans le marché.

L'étude des propriétés optique du SnS varie de l'évaluation des constantes optique jusqu'à la détermination de α et E_g . Goswami et Mitra [22] été les premiers a évalué l'influence de l'épaisseur et la température dans la méthode de déposition sous vides des films de SnS. Le tableau (II.1) présente les valeurs du gap optique et le coefficient d'absorption de SnS données par divers chercheurs selon les variétés des techniques de dépôt des films de SnS.

Tableau II.1 : Valeurs du gap optique et coefficient d'absorption de SnS élaboré par différentes techniques de dépôt.

Méthode de dépôt du SnS	Equation utilisé pour la détermination de α	α à E_g (cm ⁻¹)	Type de E_g	E_g (eV)	Référence
Evaporation sous vide	Pas spécifier	2×10^4	Direct	1.48	[17]
Sulfirisation des films minces de Sn	Pas spécifier	$> 10^4$	Direct	1.35	[23]
Sulfirisation des films minces de Sn	$\frac{1}{d} \ln\left(\frac{1-R}{T}\right)$	5×10^4	Direct	1.16-1.3	[24]
Spray pyrolysis	Pas spécifier	$> 10^4$	Direct	1.32	[25]
Evaporation thermique	$\frac{1}{d} \ln\left(\frac{1}{T}\right)$	$\geq 10^4$	Direct	1.35	[26]
Evaporation thermique	$\frac{1}{d} \ln\left(\frac{1}{T}\right)$	3×10^4	Direct	1.35-1.42	[27]
Evaporation thermique	$\frac{1}{d} \ln\left(\frac{1}{T}\right)$	10^6	Direct, Indirect	2.02-2.43 0.6 - 1.28	[28]
CBD	$\frac{1}{d} \ln\left(\frac{(1-R)^2 + \sqrt{(1-R)^4 + (2RT)^2}}{2T}\right)$	$> 10^4$	Indirect	1.12	[29]

Pour les équations de ce tableau, d représente l'épaisseur, T la transmittance (%) et R la réflectance (%).

En outre, ce composé est chimiquement stable dans les milieux acides et alcalins en raison de son caractère amphotère [30]. Les paramètres susmentionnés sont fortement pris en compte pour la sélection de matériaux pour un dispositif PV et sont utilisés pour prédire la performance du dispositif [1]. Selon les critères de Shockley-Queisser [31], une efficacité maximale de 33% pourrait être obtenue pour ce matériau (pour une énergie de bande interdite directe d'environ 1,3 eV). Néanmoins, ce résultat semble être une toute première approximation rugueuse. D'autre part, une autre estimation possible pour la limite d'efficacité de conversion pourrait être élucidée pour différents matériaux en fonction de leurs écarts de bandes optiques à partir de la théorie contenue dans les diagrammes de Loferski [32]. Dans cette approche, une valeur d'efficacité supérieure à 24% a été obtenue [3].

Mais malgré les efforts déployés ces dernières années pour améliorer les cellules solaires à base de SnS, des valeurs de faible efficacité ont été obtenues, avec la meilleure valeur de 4,36% atteinte en 2014 [33].

II.1.2.5 Propriétés électrique du SnS

Bien qu'une absorption élevée soit importante, les dispositifs nécessitent une amélioration significative en ce qui concerne les propriétés électroniques afin d'obtenir une photo-génération, une séparation et une extraction de porteurs élevés.

Mais malgré, les propriétés physiques des films de SnS qui sont adéquates pour différents domaines d'applications, sa résistance est très élevée, $> 10^6 \Omega$ [34]. Alors, afin de dépasser cet obstacle plusieurs chercheurs ont étudié les propriétés électriques du SnS, notamment l'identification des défauts limitant la performance de ce matériau. Le tableau ci-dessous représente quelque caractérisation électrique de sulfure d'étain préparé par diverses techniques de dépôt.

Tableau II.2 : Propriétés électriques des films minces de SnS obtenus par différentes méthodes de dépôt.

Technique d'élaboration	Résistivité ($\Omega \cdot \text{cm}$)	Mobilité ($\text{cm}^2/(\text{VS})$)	Densité des porteurs (cm^{-3})	Reference
Evaporation sous vide	13–20	400–500	6×10^{14}	[17]
Spray pyrolyse	30	128	1.65×10^{15}	[25]
CBD	1	90	10^{17}	[14]
Evaporation thermique	5	99	1.3×10^{16}	[27]
MBE	/	25–81	10^{16}	[35]

II.1.2.6 Type de porteurs et prédiction des défauts

Le calcul de la concentration des défauts et très importants pour la détermination de la qualité électronique du matériau. Mais peu d'études ont poursuivies la formations des défauts dans le SnS. Jahangirli on utilisant la combinaison linéaire des orbitales atomiques (LCAO) a pu déterminer les lacunes idéales dans le SnS, spécifiquement les lacunes du soufre (V_s) et de l'étain (V_{Sn}) [36]. Le modèle suppose que les liaisons dans les couches sont plus fortes que les liaisons entre les couches, ce qui est en bon accord avec l'explication de Lefebvre pour la structure de SnS [37]. Dans son modèle Jahangirli à trouver que les lacunes d'étain sont produites à cause des niveaux localiser à -12.6eV et +0.31eV. La première énergie correspond à un orbitale de type S, tandis que la deuxième est localisée dans la bande interdite (gap).

Les lacunes de soufre créer des niveaux plus profond dans la bande interdite à +0.37eV, qui est un défaut potentiel plus fort que celui d'étain à +0.31eV. Les lacunes conduisent à des

liens pendants sur les atomes voisins. De plus, Jahangirli a trouvé que ces lacunes résultent de la décroissance de la densité des états.

La formation des lacunes est aussi importante pour la détermination du type de conduction dans le matériau. La plupart des investigateurs ont déterminé que le SnS a une conductivité de type p. Burton et al. ont étudié le type de conduction pour les variétés de phase de sulfure d'étain y compris le SnS, Sn₂S₃ et le SnS₂ [38].

Burton et al. ont déclaré que le Sn tétravalent et le Sn divalent sont généralement associés à la conductivité de type n et p respectivement. Ils ont déterminé aussi l'énergie des défauts de chaque type de lacune pour les sulfures d'étain cités ci-dessus. Selon leurs calculs, les énergies de défaut de V_{Sn} et V_S correspondent bien au type de conductivité prédit des sulfures d'étain. Les résultats correspondent également bien aux données expérimentales.

Pour chaque paire de lacunes, il est possible de prédire le type de conductivité en fonction de la concentration des lacunes. Pour le SnS, la concentration de V_{Sn} est 10^7 fois plus grande que celle de V_S . La faible énergie des défauts pour V_{Sn} entraîne une forte concentration de postes vacants. V_{Sn} donne un état d'accepteur peu profond pour SnS conduisant à une conductivité de type p. Ceci est soutenu par la vaste gamme de données montrant que le SnS est nativement type p.

Un défi pour les études de SnS est que la pression de vapeur du soufre est beaucoup plus grande que celle de l'étain. Pour les méthodes thermiques, ou le recuit de SnS, le soufre se volatilise plus facilement, donc le maintien d'un rapport 1:1 de Sn:S devient un problème. Pour les films présentant un faible déficit en soufre, les V_{Sn} se forment encore plus facilement en raison de leur faible énergie de formation. Cependant, un film déficient en soufre entraînera un excès d'accumulation d'étain en raison de la forte concentration de V_{Sn} . Dans ce scénario, les atomes d'excès de Sn doivent trouver de nouveaux emplacements dans le réseau tels que les joints de grain, les sites interstitiels (Sn_i) ou les anti-sites de soufre (SnS).

D'après les calculs de la théorie de la densité fonctionnelle (DFT) de Vidal et al. le SnS forme un défaut profond. Vidal et al. ont également prédit une préoccupation pour la migration de Sn vers les sites interstitiels intercalaires où ils peuvent se détendre à l'état d'oxydation du Sn (IV) [39]. Le résultat de cette relaxation est un excès d'électrons qui se traduit par un défaut d'état donneur. V_S a une énergie de formation inférieure dans un réseau riche en Sn par rapport à un réseau riche en S. L'inverse est également vrai pour V_{Sn} , mais l'énergie de formation des deux types de lacunes est plus proche en valeur pour le système riche en Sn [40]. Les trois types de défauts liés à Sn dans un système riche en Sn ont un effet nuisible sur les propriétés

électroniques de SnS. Par conséquent, la nécessité pour SnS d'être riche en soufre est extrêmement importante pour une qualité électronique élevée du matériau.

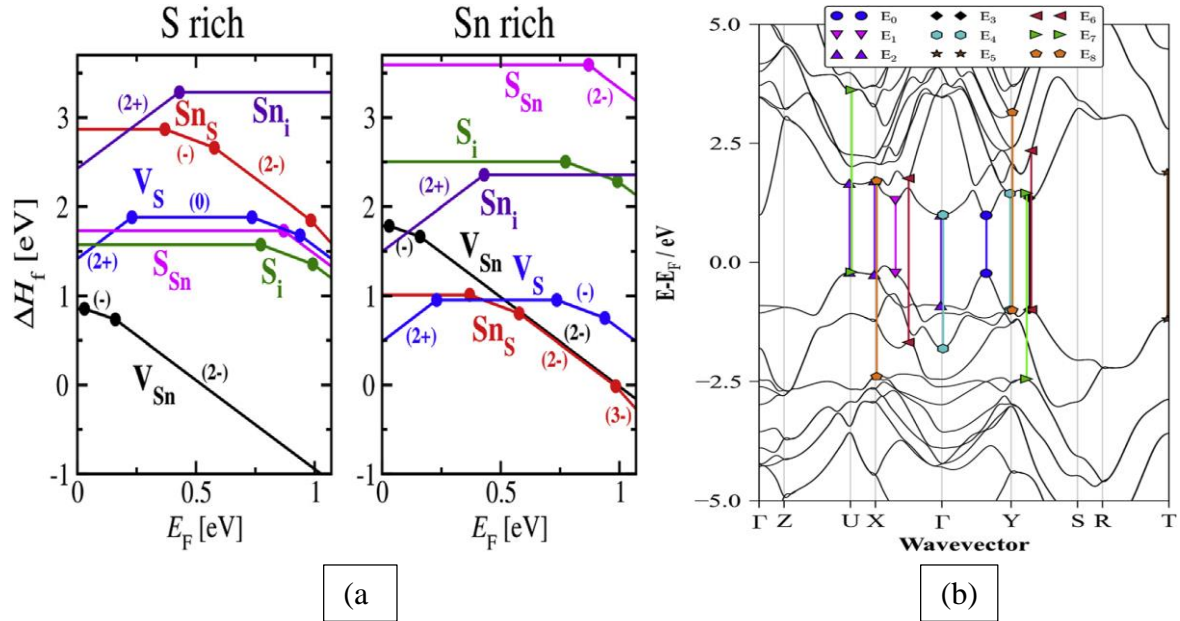


Figure II.6 : (a) Formation des énergies des défauts en fonction du niveau de Fermi, à gauche SnS riche en S et à droite SnS riche en Sn [39], (b) Structure de bande électronique de SnS dérivée par DFT (les transitions correspondantes aux points critiques sont spécifiées) [40].

La figure II.6 a été créée à partir des résultats de Vidal et al. [39] et montre l'énergie de formation des défauts en fonction du niveau de Fermi dans le SnS. La figure montre les deux scénarios des films riches en S et riches en Sn. Elle illustre une image plus complète de la formation des défauts que l'analyse généralisée faite par Burton et al. [38]. L'utilisation de cette figure pour déterminer l'énergie de formation des défauts nécessite un processus itératif car le niveau de Fermi dépend de la concentration de défaut. Une mise en garde pour l'étude de Vidal et al. est qu'ils ont traité la structure de SnS comme une structure stratifiée liée seulement par des liens de Vander Waals entre les couches. La négligence des interactions électroniques plus importantes aurait pu avoir un impact sur les énergies de défauts calculées en fonction du niveau de Fermi.

Le tableau II.3 résume les différentes propriétés physico-chimiques du SnS.

Tableau II.3 : Tableau récapitulatif des principales caractéristiques de SnS.

	Type de propriété			Références
Structure cristalline	Orthorhombique polycristalline (Herzenbergite), (2/m 2/m 2/m) <i>Aussi:</i> hexogonale (Wurtzite) et cubique (Sphalerite). Ces structures cristallines sont moins stables que la structure herzenbergite à la température ambiante.			[41, 10]
Groupe d'espace	Pnma, Cmc, Pbnm			[10–11]
Atomes/cm ³	4,15 x 10 ²⁶			[41]
Volume de la cellule primaire (Å ³)	192.67			[11]
Atomes / unité de cellule	4			1
Masse moléculaire (g)	150.78			1
Densité (g/cm ³)	5.08			[43]
Constantes de maille (Å)	a	b	c	[10, 44]
	3.64	11.21	3.99	
Masse effective du trou	m (a) 0.2 m ₀	m (b) 0.2 m ₀	m (c) 1.0 m ₀	[43]
Type de conductivité	type -p: Sociométrique type-n: lacunes de S – dopé Sb			[45–47]
Résistivité intrinsèque (Ω cm)	13 – 20			[10, 44]
Densité effective d'électron (cm ⁻³)	6.3 x 10 ¹⁴ – 1.2 x 10 ¹⁵			[14, 44]
Densité effective du trou (cm ⁻³)	10 ¹⁸			[44]
Mobilité des trous (Hall Mobility) (cm ² /Vs)	T = 300 K 50 – 90	T = 2 x 10 ³ K 77		[10, 44]
Energie d'activation (eV)	4.2			[44, 48]
Energie de bande (eV)	S ² p _{3/2} 161.4	S ³ p _{5/2} 485.3		[41, 44]
α (cm ⁻¹)	10 ⁴			[50]
Indice de réfraction	3.52			[50]
Energie de gap (eV)	E _g direct 1.35 Varie entre: 1.0–1.65	E _g indirect 1.1 Varie entre: 1.0–1.45		[50, 5, 48, 51]

II.1.2.7 Méthodes d'élaboration

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. Parmi ces méthodes on peut citer: Électrodéposition [52], SILAR [53], pulvérisation chimique réactive (spray pyrolyse) [54, 55], évaporation thermique par faisceau d'électrons [56], dépôt en phase vapeur assistée par plasma [57], décomposition thermique d'un composé et transport

de la vapeur sur un substrat chauffé (C.V.D.) [58, 59, 60], dépôt par bain chimique (Chemical Bath Deposition) [61-63]. Mais récemment leurs attentions étaient polarisées essentiellement vers les méthodes de dépôt dites en phase liquide en vue de leurs avantages séduisants. La principale remarque est que les propriétés du composé sulfure d'étain sont tributaires de la technique de croissance, en effet les conditions expérimentales peuvent influencer fortement les propriétés physico-chimiques de ce composé [64].

II.1.2.8 Points importants à considérer pour améliorer l'efficacité des cellules solaires SnS

Bien que l'absorbeur SnS soit un matériau potentiel pour les applications photovoltaïques, les rendements des cellules solaires basés sur ce semi-conducteur chalcogénure sont très inférieurs à ceux rapportés pour d'autres absorbeurs tels que CIGS, CdTe et kesterites. Afin d'étudier si une amélioration de l'efficacité des cellules solaires supplémentaires est possible, plusieurs difficultés qui dégradent la performance des cellules solaires devraient être mises en évidence. En général, les facteurs militants suivants sont considérés comme importants pour améliorer la performance des cellules solaires [3]:

- Alignement des bandes et densité des défauts à l'interface SnS/tampon ;
- Défauts en masse de SnS et formation de phases secondaires ;
- Durée de vie et longueur de diffusion ;
- Contact arrière-SnS et configuration des cellules solaires.

Ces points importants du choix des matériaux à mettre en contact avec l'absorbeur SnS, ont été la raison de la sélection du matériau utilisé comme couche tampon comme matériau d'étude.

II.1.3 Le disulfure d'étain SnS₂ (Tin disulfide)

Parmi tous les matériaux binaires utilisés dans les cellules solaires comme le CdS le ZnS...etc le SnS₂ a réussi de s'imposer durant ces dernières années comme l'un des semi-conducteurs les plus intéressants pour l'application dans les cellules solaires à cause de ces propriétés optoélectroniques, sa nature non toxique son abondance dans la nature et surtout la facilité de sa fabrication avec de diverses méthodes d'élaborations.

Le Disulfure d'Etain (SnS₂) est un semi-conducteur de type n et de large gap par conséquent, transparent, pour ceci il a été considéré comme une fenêtre optique pour les cellules solaires. Mais en réalité il a été utilisé aussi comme couche tampon non toxique

alternative de CdS [3, 65]. Mais malgré toutes ses considérations, les travaux qui concernent le composé de disulfures d'étain sont assez rares et souvent fragmentaires.

II.1.3.1 Les avantages principaux de SnS₂

Les principaux avantages de SnS₂ sont les suivants :

- ❖ Non toxique pour l'environnement.
- ❖ Le gap du SnS₂ est plus large ce qui permet au photon d'énergie plus élevée d'être transmis et augmente l'absorption de la lumière au niveau de la couche absorbante.
- ❖ Un grand coefficient d'absorption $>10^4 \text{ cm}^{-1}$.
- ❖ Bonne stabilité chimique et thermique dans l'air (la température de décomposition est $\sim 600 \text{ }^\circ\text{C}$) [66, 67].
- ❖ Grande mobilité des porteurs de charges d'environ $18.3 - 230 \text{ cm}^2/\text{V.s}$ [38, 68-70].
- ❖ Produit un meilleur accord de réseau avec des absorbants ayant des bandes d'énergie dans la gamme (1,3-1,5 eV) [71].

II.1.3.2 Propriétés cristallographiques du SnS₂

La comparaison des résultats des études portées sur les propriétés structurales obtenues par diffraction aux rayons X et effectuées sur des couches minces de disulfure d'étain obtenues par différentes techniques de croissance montre que ce matériau se représente principalement sous la structure cristalline hexagonale .

Il possède une structure de type CdI₂, qui se compose d'atomes d'étain pris en sandwich entre deux couches d'atomes de soufre hexagonal [72] (Figure II.7 (b)). La structure en couches de SnS₂ est formée en raison d'une combinaison de liaison covalente et de Vander Waals. A savoir, les couches atomiques interagissent via la faible force de Vander Waals, tandis que la liaison entre les plans est due à la forte force covalente. SnS₂ peut exister dans un certain nombre de polytypes [73]. Par conséquent, l'analyse structurale des films SnS₂ est compliquée non seulement par la formation possible de phases secondaires Sn₂S₃ et SnS, mais aussi par la présence de différents polytypes. Il a été établi que, dans la plupart des cas, les films minces de SnS₂ ont une structure cristalline hexagonale de 2H polytype [74-76].

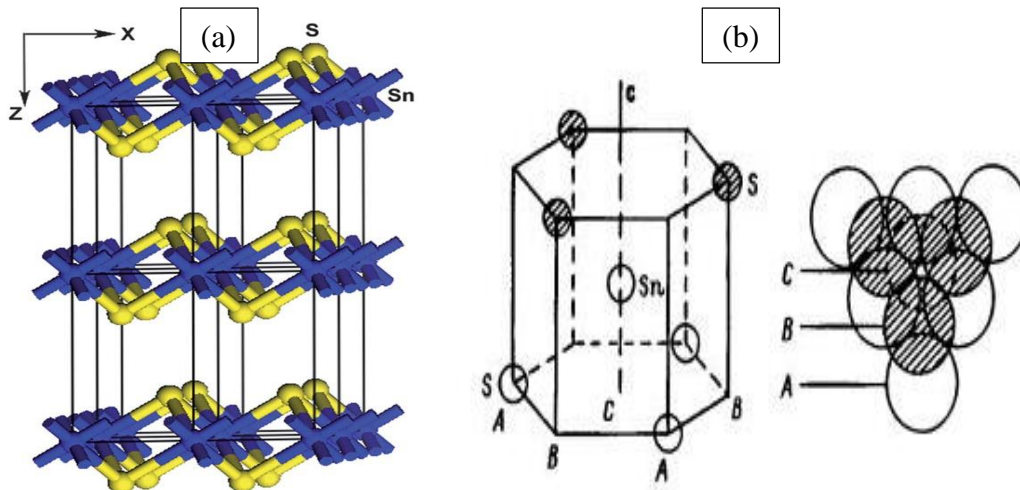


Figure II.7 : (a) Modèle du ballon-et-bâton du cristal de SnS₂. [12] (b) structure Hexagonal de SnS₂ (à droite vue d'en haut à partir de l'axe C).

II.1.3.3 Diagramme de phase et stabilité de SnS₂

Le composé SnS₂, connu comme "plaqué d'or", est stable à la température ambiante dans l'air, ne se dissout pas dans l'eau, se décompose dans l'eau royale en produisant le 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 [4].

A partir du diagramme de phase du système Sn-S (figure II.3), la formation de la phase SnS₂ est favorisée dans le cas de concentration élevée du soufre (S). Et d'un autre côté l'augmentation de la température du substrat, engendre le dégagement du soufre de l'intérieur du volume vers la surface [77] à cause de sa volatilité. Par conséquent, l'appauvrissement en soufre avec l'augmentation de la température du substrat ce qui conduit au changement de phase du SnS₂ à basse température vers la phase SnS à haute température du substrat [4].

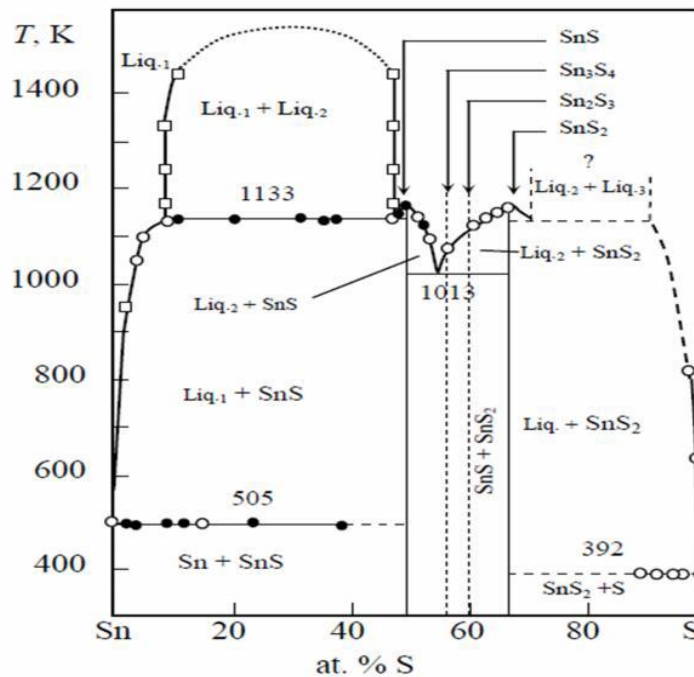


Figure II.8 : Diagramme de phase du système Sn-S [4].

II.1.3.4 Propriétés optiques de SnS₂

L'étude des propriétés optiques des films minces de SnS₂ est très importante à cause de son application comme couche tampon dans les cellules solaires. Et parmi les propriétés optiques de ce matériau la transmittance, l'absorbance et le gap optique sont les propriétés les plus intéressantes.

a) Gap optique et coefficient d'absorption de SnS₂

Le disulfure d'étain (SnS₂) est un matériau à large gap (E_g) [78]. Son énergie de gap varie de 0.8eV jusqu'à 2.88 eV, avec un coefficient d'absorption supérieur à 10^4 cm^{-1} [79]. La variation de la valeur de E_g est due à l'influence de divers facteurs, comme : la technique d'élaboration, l'épaisseur de film, la température de dépôt, la taille des grains, et les impuretés. A titre comparatif, nous présentons ci-dessous deux valeurs de gap direct et indirect de SnS₂ obtenus par la méthode CBD (Chemical Bath Deposition).

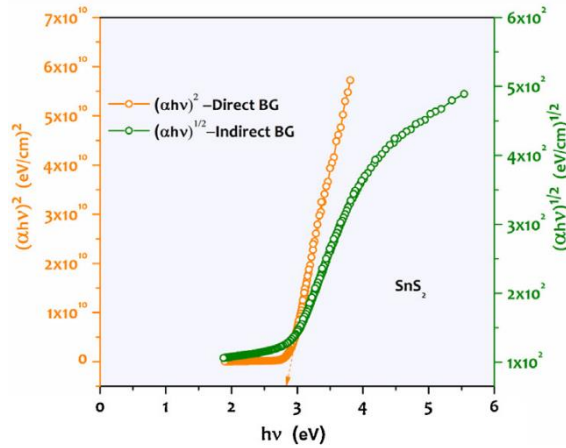


Figure II.9 : Valeurs du gap direct et indirect pour les films minces de SnS₂ [80].

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

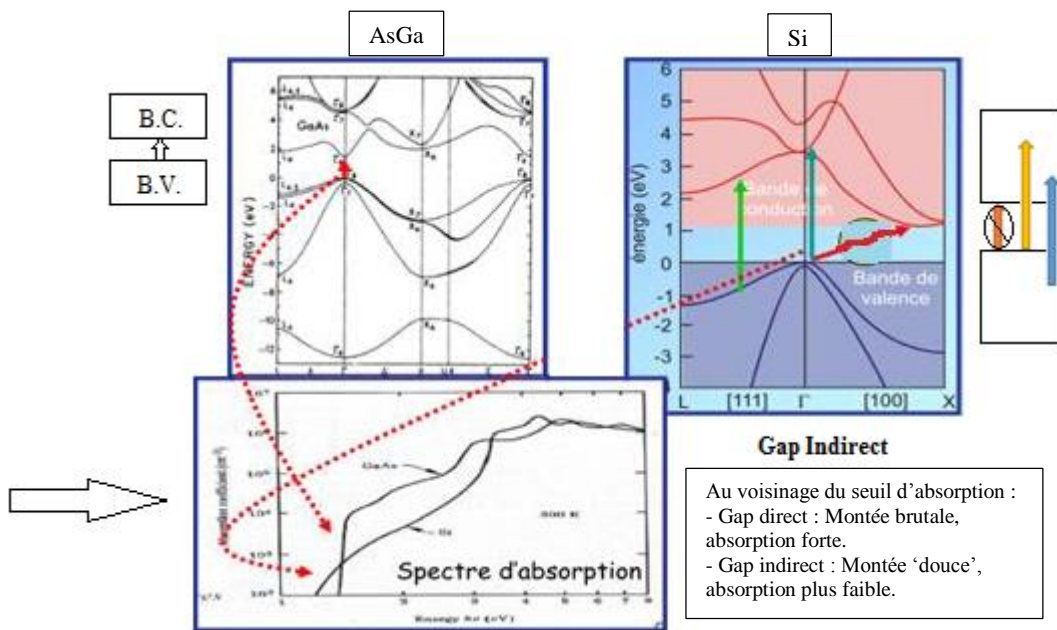


Figure II.10 : Exemple de l’influence du gap sur le spectre d’émission [81].

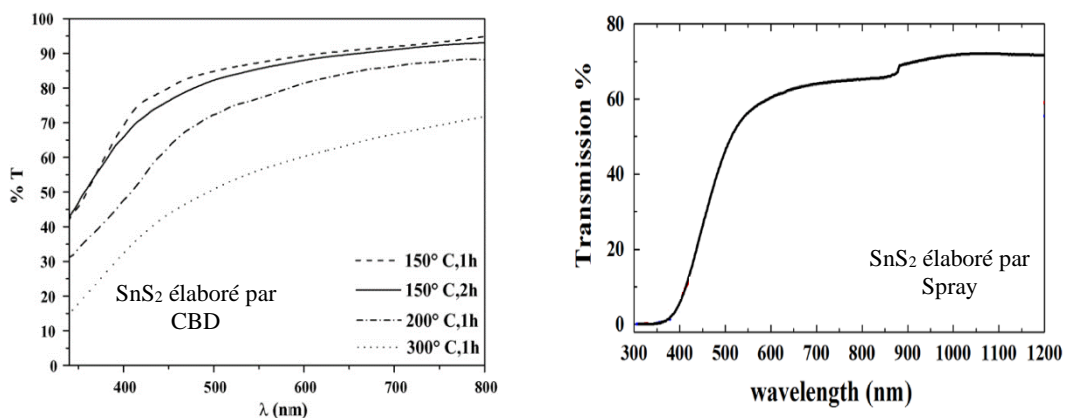
Le tableau (II.4) représente les valeurs du gap optique de SnS₂ obtenus par différents chercheurs selon les diverses techniques de dépôt des films de SnS₂.

Tableau II.4 : Valeurs du gap optique de SnS₂ élaboré par différentes techniques de dépôt.

Techniques de dépôt	Température (°C)	Gap optique E _g (eV)	Référence
Spray	360	2.25 direct 2.15 indirect	[82]
	280	2.67	[83]
CBD	70	2.8	[80]
Trempe (Dip coating)	150 (pendant 1 h)	3.5	[84]
PECVD	150	2.267 indirect	[85]

b) La transmittance

La transparence optique du SnS₂ dans les régions visibles du spectre solaire est une conséquence de son large gap, le seuil fondamental d'absorption de SnS₂ se situant dans l'ultraviolet. SnS₂ est transparent au-dessous du niveau de l'absorption à presque 350 nm, bien qu'il soit possible de trouver quelques absorptions qui commencent entre 400 et 440 nm ceci est dû aux déviations de la stœchiométrie. La figure II.11 représente le spectre de transmittance des films SnS₂ préparés par la méthode de trempage (dip coating) (à gauche) à différentes températures et temps de dépôt et à droite un film de SnS₂ préparé par spray pyrolyse.

**Figure II.11 :** Spectres de transmission des films de SnS₂ préparés par CBD et spray pyrolyse [82].

Ces valeurs de transmission implique que le SnS₂ a une faible absorption comme en peut le remarqué de la figure II.12 obtenu par K.V. Khot et al.

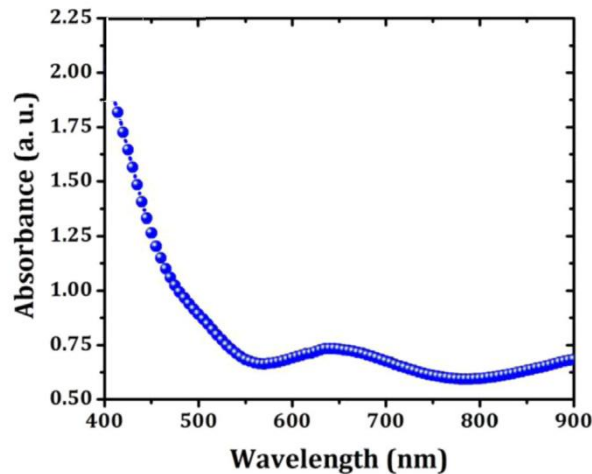


Figure II.12 : Spectre d'absorption de film mince de SnS₂ [79].

II.1.3.5 Propriétés électriques de SnS₂

En général, le SnS₂ est un semi-conducteur de type n, avec une grande mobilité des porteurs de charges varie entre 18.3 et 230 cm²/V.s [38, 68-70]. Pour l'énergie d'activation E_a de ce matériau les études on prouver qu'elle varie de 0.14 à 0.61 eV [70, 86-89].

À partir de différentes recherches la valeur de la conductivité électrique était évaluée comme il est illustré dans le tableau (II.5) :

Tableau II.5 : Conductivité électriques du matériau SnS₂.

Méthode d'élaboration	Conductivité électrique ($\Omega \cdot \text{cm}$) ⁻¹	Reference
spray pyrolyse	2.5×10^{-4}	[89]
	1.7×10^{-2}	[90]
méthode chimique	$10^{-7} \sim 10^{-8}$	[91]
Sous vide	$10^{-9} \sim 10^{-11}$	[92]

II.1.3.6 Méthodes d'élaboration

Non seulement le SnS₂ se compose d'éléments relativement abondants, mais des procédés de production à grande échelle existent déjà pour produire des films minces de SnS₂. De ces techniques très diversifier on peut citer : dépôt chimique en phase vapeur a pression atmosphérique (APCVD), la technique SILAR (successive ionic layer adsorption and reaction), dépôt chimique, évaporation sous vide, le transport chimique en phase vapeur, le revêtement par immersion, et spray pyrolyse [93].

II.1.4 Le sulfure de cuivre de zinc CuZnS (Copper Zinc Sulfur)

Les travaux qui concernent le composé CuZnS (CZS) sont assez rares et très fragmentaires, car c'est un nouveau matériau et qui a jusqu'à présent n'a pas eu l'attention suffisante des chercheurs. Bien que ce composé ternaire présente des qualités optoélectronique très intéressante et qui lui permette d'être utilisé dans les cellules solaires [94-97] comme absorbeur, couche tampon ou comme fenêtre optique [98, 99]. Donc cette étude apparait comme l'une des premiers travaux qui va mettre en évidence à la fois l'étude théorique et pratique de cet élément.

II.1.4.1 Propriétés physique de CuZnS

Le Cu_xZn_yS peut être considéré comme un alliage de Cu_xS (x=1, 2), qui est un semi-conducteur de type p avec un gap optique de 2.1~2.35 eV et le ZnS, qui est un semi-conducteur de type n avec un gap optique de 3.65 eV [100]. Cependant, on peut prédire que le type de conductivité pour le composé Cu_xZn_yS peut être à la fois p et n, selon la composition et les conditions d'élaboration et d'un autre coté son gap varie entre les valeurs de ces deux constituants binaires. [101]

Diamond et Ortíz-Ramos [102, 103], ont confirmé récemment dans leurs étude le large gap et la conductivité de type p pour le Cu_xZn_yS [100]. D'un autre coté Yildirim [104], à utiliser la méthode d'élaboration SILAR (successive Ionic Layer Adsorption and Reaction) pour déposer des films de Cu_xZn_{1-x}S. Cette étude a démontré que le gap varie de 3.67 à 2.07 eV selon la composition x, mais le type de conductivité n'a pas été rapporter.

On doit noter aussi que, tant-que le Cu_xS est un composé non stœchiométrique, le Cu_xZn_yS peut être aussi considéré comme un alliage non stœchiométrique. Masaya [105] a déclaré dans son étude que le rapport (Cu + Zn)/S pour ce composé ternaire n'est pas fixe, et que sa formule chimique est Cu_xZn_yS et non pas Cu_xZn_{1-x}S.

Yang et al. ont rapporter l'élaboration de Cu_xZn_yS type p par la méthode de déposition électrochimique (ECD) [106, 107]. Le gap de ce film été presque 3.2 eV, et aussi transparent pour la lumière visible. Même résultat a été obtenu par Mandula et al. qui ont remarquer que les films de Cu_xZn_yS élaboré par la méthode photochimique (PCD), été transparent et de type p [101]. Kitagawa et al. ont élaboré les couches minces de Cu_xZn_yS par la méthode spray pyrolyse [98]. Les valeurs des gaps variés entre 1.8 et 3.6 eV, selon la composition [105]. Les films minces transparents de Cu_xZn_yS type p ont été aussi élaborés par bain chimique (CBD) [103] et PLD (pulsed laser deposition) [102].

Uhuegbu et Babatunde [108], ont étudié les propriétés spectrales des films de Cu₂ZnS₂ élaboré par CBD. Les propriétés optiques de leurs échantillons ont démontré une grande absorbance et réflectance avec une basse transmittance dans le domaine de l'UV; et une faible absorbance et réflectance avec une grande transmittance dans le domaine du proche IR. Tandis, pour Ezenwa et Okoli [109] qui ont étudié aussi les propriétés optiques des films minces de CuZnS₂ élaboré par CBD, on trouve que l'absorbance est grande dans le domaine de l'UV, et qu'elle diminue lorsqu'on s'approche du domaine du visible et IR. D'un autre côté les échantillons ont une grande transmittance dans tout le domaine spectral.

Selon toutes ces études, les films de Cu_xZn_yS riche en Zn ont un large gap (> 3 eV), et ils sont transparents dans le domaine du visible. Et la conductivité est de type p. En outre, pour une certaine basse valeur de Cu_x, le composé Cu_xZn_yS est prévu d'être de type n; donc le type de conductivité change pour une valeur critique (seuil) de Cu par ce que le ZnS est de type n. Cette caractéristique peut rendre le Cu_xZn_yS comme un système unique d'alliage là où le type de conductivité est contrôlé par le changement de la composition.

PARTIE II

Méthode d'élaboration et techniques de caractérisations des films de : SnS, SnS₂ et CZS

Cette deuxième partie de ce chapitre aborde dans un premier lieu le système de dépôt utilisé pour la fabrication des couches minces des matériaux binaires SnS et SnS₂ et le ternaire CZS. Ensuite on s'intéressera aux techniques de caractérisation utilisées pour la détermination des différentes propriétés des couches minces de ces matériaux.

II.2.1 Montage expérimental de la technique spray ultrasonique

Le dispositif expérimental utilisé dans cette étude s'agit d'un bâti réalisé au laboratoire des semi-conducteurs de l'université d'Annaba. Ce dernier est construit à partir de dispositifs simples auxquels nous avons apporté certaines modifications de façon à réaliser des films minces, relativement homogènes, d'un matériau choisi. Le schéma de principe du système de dépôt que nous avons mis au point est illustré sur la figure II.13.

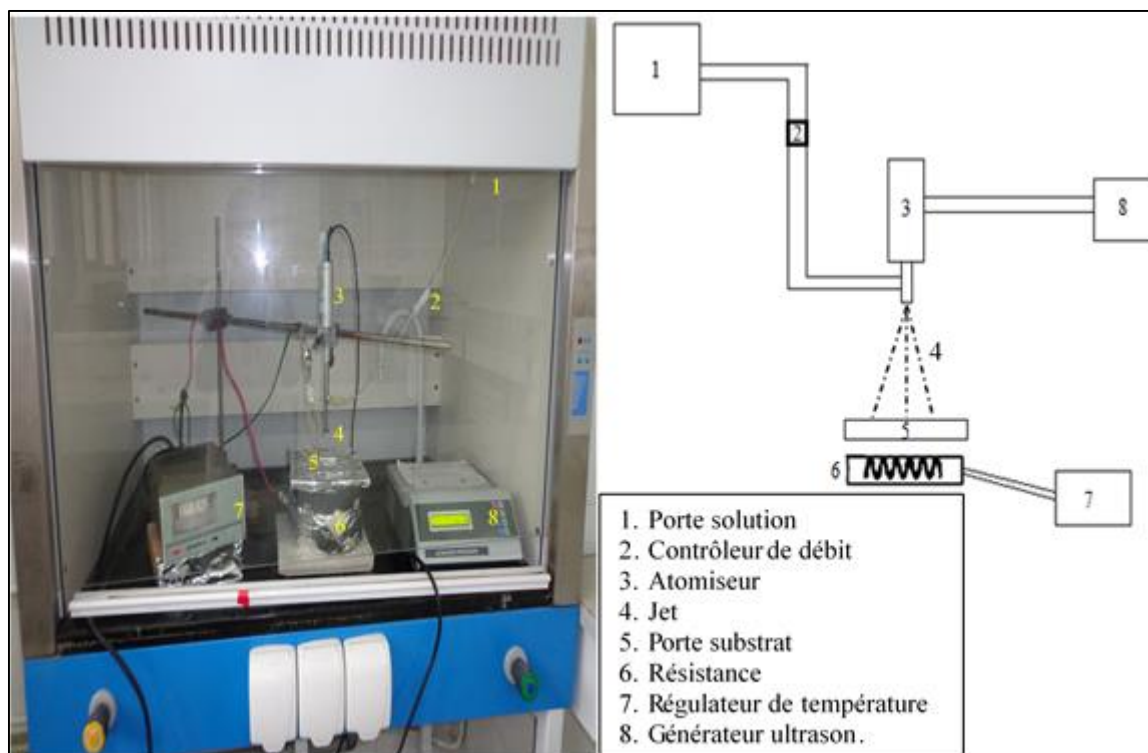


Figure II.13 : Montage complet de la technique Spray Ultrasonique.

II.2.1.1 Principe du procédé spray ultrasonique

Le principe cette technique est similaire à celui de spray pyrolyse, car il s'agit de la pulvérisation de la solution qui contient les constituants à déposer, mais dans cette méthode la pulvérisation se fait à l'aide d'un générateur à ultrasons d'où on a tiré son nom (spray ultrasonique). Donc la pulvérisation ultrasonique est basée sur l'exploitation de l'énergie des ondes acoustiques de haute fréquence, pour fractionner des films liquides en une multitude de très fines gouttelettes (des gouttes de 20 μm de diamètre sont obtenues pour une fréquence de 20 KHz, qui est le cas de notre étude).

La formation du spray comprend donc deux étapes : la première, les ondes de surface instables apparaissent sur le liquide, et la seconde, 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 chauffé, à la température désirée et qui permettra l'activation de la réaction chimique à ce niveau-là. Et à cette température (Choisit d'une façon judicieuse), certains produits de la réaction seront immédiatement éliminés (des éléments volatiles), et il ne restera que le composé à former qui se déposera sur le substrat.

A. Élément du montage

Les principaux éléments du montage sont :

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

➤ **Porte substrat** : C'est un plateau, chauffé par effet joule, dont la température peut être réglée à l'aide d'un régulateur de température qui est relié à un thermocouple de type K.

➤ **Flacon porte solution** : alimente un atomiseur à faible débit.

II.2.1.2 Procédure expérimental

A. Préparation des substrats

Cette étape est la première étape dans ce procédé et est l'une des étapes les plus importantes, car la qualité de dépôt et par suite celle de l'échantillon dépend de la propreté et de l'état du substrat. Pour ceci le nettoyage des substrats doit être fait d'une façon très soignée afin d'éliminer toute trace de graisse et de poussière et vérifier, que la surface du substrat ne comporte, ni rayures ni défauts de planéité. Ces conditions sont indispensables à la bonne adhérence du dépôt sur le substrat, et à son uniformité.

Le choix du type de substrat a été opté pour le verre ordinaire pour la raison de son faible coût d'un côté et d'un autre côté pour pouvoir effectuer des études opto-électriques et structurales des couches minces des différents matériaux à étudier ; pour ce faire, il est nécessaire de passer par le procédé de nettoyage des substrats car les propriétés physico-chimiques des matériaux élaborés sont très sensibles aux techniques de préparation de la surface.



Figure II.14 : Substrat de verre utilisé dans cette étude.

Donc le traitement de ces lames de verre est effectué comme suit :

- ❖ Rinçage des lames dans l'eau distillée pendant 5 ;
- ❖ Dégraissage avec le méthanol durant 5 min. puis un lavage une deuxième fois avec l'eau distillée pendant 15 min ;
- ❖ Puis on rince ces substrats dans l'éthanol et aussi durant 10 min dans un bécher pour éliminer les traces de graisses et d'impuretés collées à la surface du substrat ;

❖ Enfin les substrats sont rincés une dernière fois dans l'eau distillée et séchées pendant un bon moment.

B. Procédure de préparation des solutions

B.1 Solution envisagée

➤ *Solution envisagée pour l'élaboration des films de SnS*

La préparation des films de SnS a été basée sur la combinaison chimique de deux matériaux abondants, car Le choix de précurseur et de sa concentration dans le solvant influe directement la qualité du film. La solution de croissance du matériau renferme les réactifs chlorure (II) d'étain (SnCl₂.2H₂O) qui a été utilisé comme source de Sn et la thiourée (SC(NH₂)₂) utilisé comme source de S, dans les conditions suivant :

Tableaux II. 6 : Conditions expérimentales utilisées pour le dépôt des deux séries de SnS.

	Paramètres Réactifs	Molarité (mol/l)	Solvant	Température (°c)	Temps (min)	Volume (ml)
Série 1	SnCl ₂ .2H ₂ O	0.07	Eau distillée	350	15, 25, 30	80
Série 2	SC(NH ₂) ₂	0.07	Méthanol			

➤ *Solution envisagée pour la préparation des films de SnS₂*

Pour la préparation de la solution de départ destiné au dépôt des couches minces de SnS₂ en a utilisé deux précurseurs, le premier c'est le chlorure d'étain (IV) SnCl₄.2H₂O et le second c'est la thiourée (SC(NH₂)₂), qui ont été utilisé comme source de Sn et S respectivement. La composition de la solution de spray utilisée, ainsi que les conditions opératoires adoptées pour l'élaboration des couches minces SnS₂ sont indiquées dans le tableau suivant :

Tableaux II. 7 : Conditions expérimentales utilisées pour le dépôt des films de SnS₂.

Paramètres Réactifs	Molarité (mol/l)	Température (°c)	Temps (min)	Solvant	Volume (ml)
SnCl ₄ .2H ₂ O	0.05	200, 250, 300, 350, 400, 450	25	Eau distillée	80
SC(NH ₂) ₂	0.05				

➤ *Solution envisagée pour la préparation des films de CZS*

Pour l'étude du dépôt des couches minces de CZS, un certain nombre des paramètres ont été variées, ces paramètres expérimentaux sont les suivants :

- Le temps de dépôt : 20, 30, 40 et 50 min.

- la solution utilisée, nous avons utilisé trois précurseurs, le premier c'est le chlorure de cuivre CuCl₂.2H₂O, le deuxième est le chlorure de zinc ZnCl₂.2H₂O et le dernier est la thiourée (SC(NH₂)₂), comme source de cuivre, de zinc et de soufre respectivement. Le tableau ci-dessous résume les autres paramètres

Tableaux II. 8 : Conditions expérimentales utilisées pour le dépôt des films de CZS.

Réactifs	Molarité (mol/l)	Température (°c)	Temps (min)	Distance Bec-Substrat (cm)	Solvant	Volume (ml)
CuCl ₂ .2H ₂ O	0.05	375	20, 30, 40, 50	4.5	Eau distillée	100
ZnCl ₂ .2H ₂ O	0.05					
SC(NH ₂) ₂	0.05					

B.2 Préparation des solutions

Pour le dépôt des couches minces de ces matériaux par spray ultrasonique, nous avons pesées tous d'abord les masses des réactifs préconisés, à l'aide d'une balance à grande précision. Les quantités pesées sont introduites par la suite dans un bicher pour les dissoudre dans les volumes préalablement citer de l'un des deux solvants (le méthanol et l'eau distillée). L'ensemble est agité pendant quelques instants à l'aide d'un agitateur magnétique chauffant. La figure suivante montre en détaille les étapes expérimentale suivie pour que la solution à déposer soit prête :

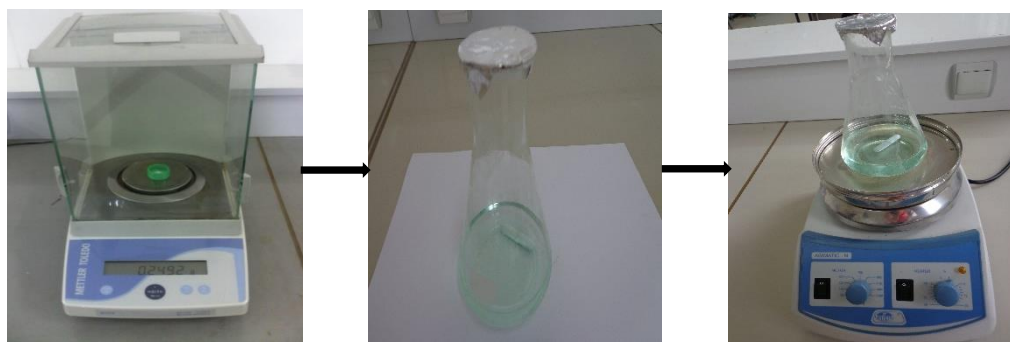


Figure II.15 : Etapes de préparation de la solution à déposer.

C. Procédure de dépôt

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

On commence par la mise en place des substrats bien nettoyés sur le porte substrat. Ensuite on commence à chauffer progressivement le porte substrat de la température ambiante jusqu'à la température choisi pour le dépôt afin d'éviter le choc thermique qui risque de casser les substrats. Apres, on fixe le débit de la solution, l'amplitude de l'onde sonore, et le type de pulsation, puis on met la hotte en marche (pour évacuer les gaz dégagés). Des gouttelettes très fines de 40µm de diamètre moyen sont pulvérisées sur les substrats chauffés, ceci provoquera l'activation de la réaction chimique formant la couche tandis que les autres éléments se volatilisent après réaction. A la fin du dépôt, on arrête le chauffage et on laisse les substrats refroidir jusqu'à ce qu'ils atteignent la température ambiante.

II.2.2 Techniques de caractérisations

II.2.2.1 Caractérisations structurales par diffraction des Rayons X

La diffraction des rayons X est l'outil le plus utilisé pour l'analyse structurale des couches minces et la détermination de la cristallinité des matériaux. Le principe cette méthode et le suivant : Lorsqu'un faisceau de rayons X frappe un cristal sous un angle θ (figure II.16), des interférences constructives et un pic dans l'intensité de réflexion sont observés si la loi de Bragg est vérifiée. Cette loi relie la distance d entre les plans cristallins parallèles, la longueur d'onde λ des rayons X et l'angle θ de diffraction par :

$$2d_{hkl} \sin(\theta) = n \lambda \quad (\text{II.1})$$

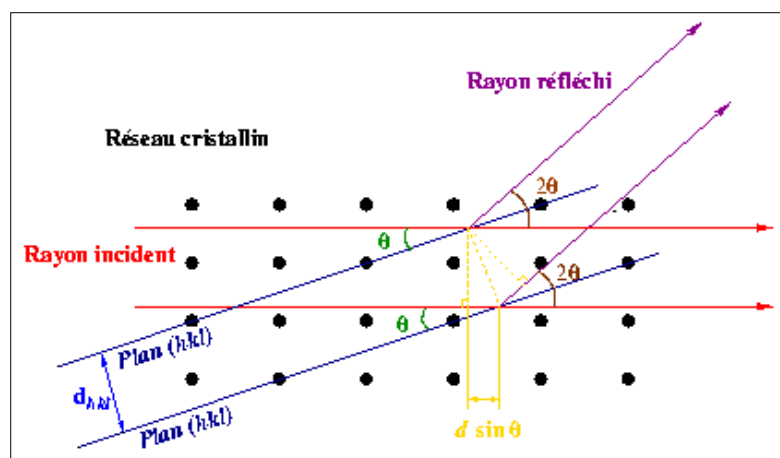


Figure II.16 : Principe de la loi de Bragg.

L'analyse des spectres de rayons X permet d'obtenir des informations sur :

- L'identification des composés et/ou des phases cristallines ;
- Paramètres de maille et groupe d'espace ;
- Taille des cristallites et la détermination des contraintes.

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

A. Identification des composés et/ou phase

L'identification de ces composés et/ou phase est établie en comparant les valeurs des distances inter-réticulaires et des intensités correspondantes d_{hkl} et I_{hkl} fournies par la diffraction des rayons X à celles des références fournies par les fiches JCPDF (ou fiches ASTM). Cette technique permet aussi d'évaluer les paramètres de maille du réseau cristallin qui s'expriment

pour chaque type de réseau par une équation bien connu. Comme par exemple dans le cas du réseau Hexagonal

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

B. Détermination de la taille des cristallites

La taille D des grains est calculée à partir des spectres de diffractions de rayons X en utilisant la formule de Debye-Scherrer [110] qui s'écrit :

$$D = \frac{0.9.\lambda}{\beta.\cos\theta} \quad (\text{II.3})$$

Où :

D : Taille des grains en \AA ou en **nm**;

λ : Longueur d'onde du faisceau de rayon X;

θ : Angle de diffraction;

β : Largeur à mi-hauteur des pics les plus intenses en **radiant**.

C. Détermination des contraintes

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

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl}\epsilon_{kl} \quad (\text{II.4})$$

Les constantes d'élasticité ne sont pas toujours disponibles dans la littérature (comme dans le cas du SnS, SnS₂ et CZS), et tant que la déformation varie d'une manière proportionnelle avec la contrainte, on peut utiliser cette relation entre ces deux variables pour avoir une idée sur la variation des contraintes des couches étudié et cela à l'aide de la formule de la déformation (ϵ) suivante [111] :

$$\epsilon = \frac{\beta.\cos\theta}{4} \quad (\text{II.5})$$

II.2.2.2 Caractérisation morphologique par MEB

Le microscope électronique à balayage permet d'obtenir des images de surfaces de tous les matériaux solides pratiquement ainsi que la morphologie de la surface et la mesure de la taille et l'évolution des grains et la détermination de la composition des phases. Aussi cet appareil nous permet de déterminer l'épaisseur des films élaborés à l'aide de certains Logiciels tel que celui qu'on utilisera dans cette étude qui est le Visiomètre. L'appareillage utilisé dans cette étude est un MEB à effet de champ de type «FEI – QUANDA 200» équipé d'un système EDS. Cet EDS nous permis d'obtenir la composition élémentaire des échantillons.

II.2.2.3 Caractérisation optiques par spectrophotomètre

Les méthodes optiques permettent de caractériser un grand nombre de paramètres, et parmi ces dernières on trouve la spectrophotométrie UV-Visible. Cette méthode, présente l'avantage majeur, d'être non destructive et ne nécessite aucune préparation préalable des échantillons. De plus, elle nous fournit plusieurs paramètres importants sur les films étudiés, telle que la transmittance, l'absorbance, aussi elle permet de mesurer l'épaisseur de couches qui ont une réflexion détectable. En effet, les couches ayant des surfaces très diffuses ne peuvent être caractérisées par cette méthode. Mais généralement dans le domaine de la spectroscopie il existe des intervalles de longueurs d'ondes dans lesquels les mesures sont effectuées ; telles que l'ultraviolet, le visible, l'infrarouge et micro-onde.

Dans notre étude, et pour déterminer la transmittance des diverses couches, nous avons utilisé un spectrophotomètre enregistreur Cary 5000 UV-Vis-NIR (figure II.18) qui nous a permis d'acquérir le spectre d'absorbance de la couche étudiée. En exploitant ces spectres, on a pu déterminer les caractéristiques optiques des films ; le seuil d'absorption optique, le coefficient d'absorption, la largeur de la bande interdite (gap optique de Tauc) et l'indice de réfraction [112].

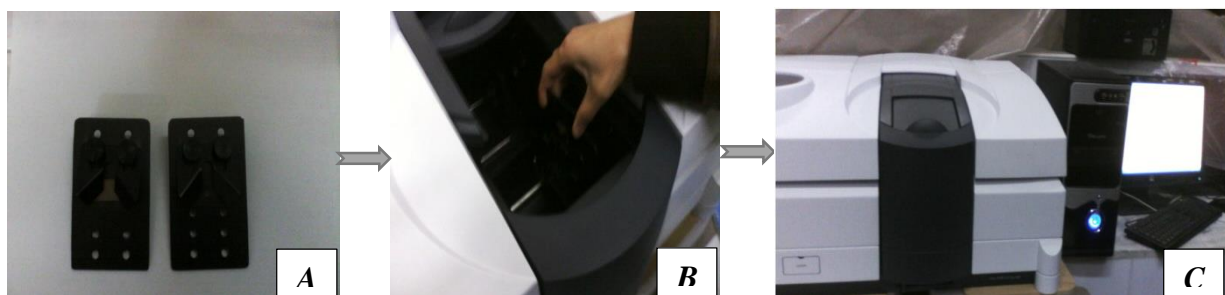


Figure II.18 : Spectrophotomètre UV-Visible ; (A) Porte échantillon, (B) Emplacement de l'échantillon dans l'appareil, (C) Mesure de l'absorption.

A. Spectre d'absorption

Les spectres obtenus donnent la variation relative de l'absorbance α (%) en fonction de la longueur d'onde λ (nm). Un exemple de ces spectres est représenté sur la figure II.19.

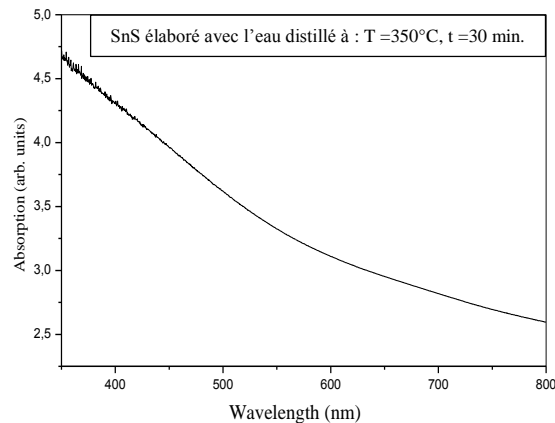


Figure II.19 : Spectre typique d'absorbance d'une couche mince de SnS.

B. Gap optique et désordre

La nature des transitions optiques (direct ou indirect), ainsi que le gap optique peuvent être déterminés à partir de l'équation suivante [113]:

$$\alpha h\nu = A (h\nu - E_g)^n \quad (\text{II.6})$$

Où :

A: constante ;

E_g: gap optique en eV ;

hν : L'énergie du photon ;

n : prend les valeurs 1/2 et 2 pour les transitions directes et indirectes respectivement.

Afin d'estimer la valeur du gap optique, nous traçons la variation de $(\alpha h\nu)^2$ ou $(\alpha h\nu)^{1/2}$ (selon la nature de la transition), en fonction de l'énergie du photon incident (hν), on obtient une droite dont la pente est proportionnelle au gap optique.

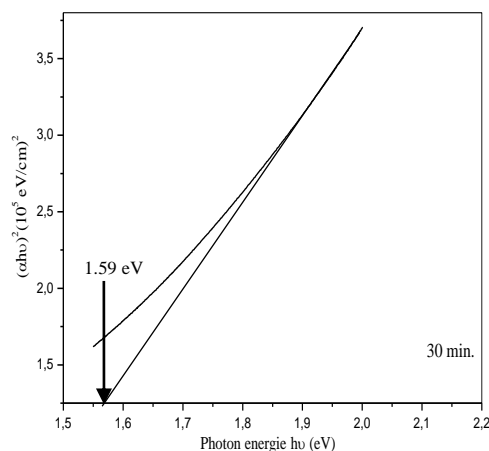


Figure II.20 : Détermination de E_g par la méthode d'extrapolation pour une couche mince de SnS.

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

$$\alpha = \alpha_0 \exp (hv/E_{00}) \quad (\text{II.7})$$

En traçant $(\ln\alpha)$ en fonction de (hv) , on peut déduire la valeur de (E_{00}) .

II.2.2.4 Caractérisation électrique par effet Hall

Pour déterminer la résistivité, type de conduction, concentration des porteurs de charge ainsi que la mobilité des porteurs de charges de nos échantillons, nous avons utilisé la méthode de caractérisation électrique Effet Hall.

Le principe physique de base sur lequel repose cette technique [Putley 1960] est la force de Lorentz. Quand un électron se déplace, sous l'effet d'un champ électrique, dans une direction perpendiculaire à un champ magnétique (\mathbf{B}) appliqué, il subit une force perpendiculaire au plan formé par sa trajectoire et \mathbf{B} . Pour un semi-conducteur de type n, les porteurs de charge sont principalement des électrons qui ont une densité N_H . Prenons comme exemple un semi-conducteur de forme rectangulaire (figure II.21).

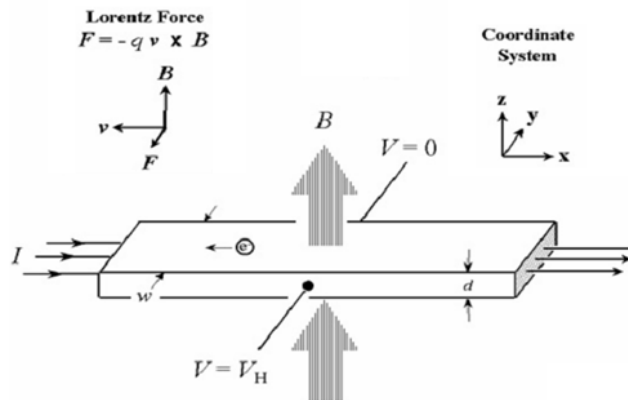


Figure II. 21 : Schéma descriptif de l'effet Hall.

Si on applique un champ magnétique \mathbf{B} (orienté selon la direction z) perpendiculaire au plan de l'échantillon, les porteurs de charges négatives, subissant la force de Lorentz, vont s'écarté de la ligne de courant, selon la direction y. Cette dérive des électrons provoque un excès de charges sur le côté de l'échantillon, induisant une chute de potentiel entre les deux côtés de l'échantillon. Cette chute de potentiel est appelée la tension de Hall (V_H), et son amplitude est donnée par l'équation (II. 8) :

$$V_H = I \cdot \frac{B}{q \cdot N_H \cdot d} \quad (\text{II.8})$$

q : charge de l'électron.

d : l'épaisseur de la couche (conducteur).

Le montage utilisé dans cette étude est un dispositif de HMS 3000, et est représenté sur la figure II.22 :

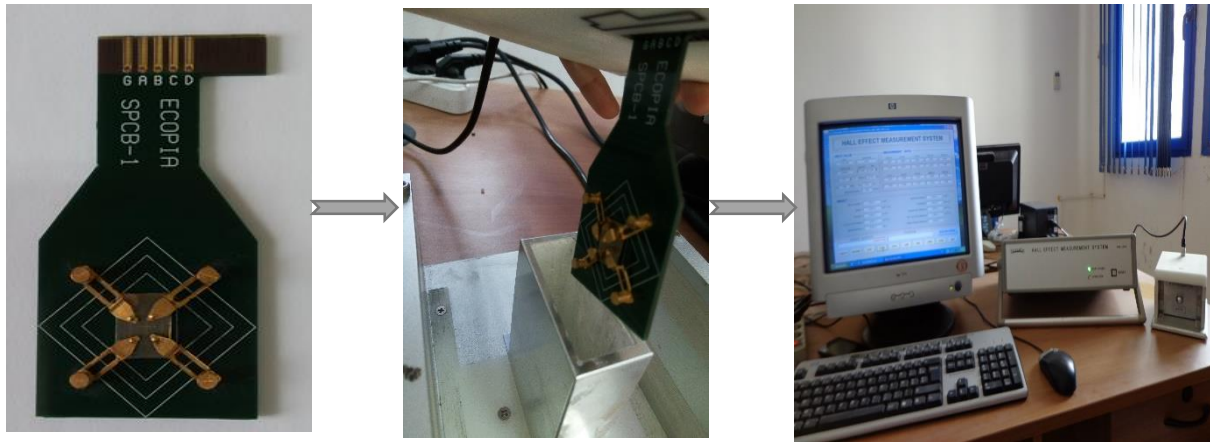


Figure II.22 : Système de mesure d'effet Hall ; (A) Porte échantillon, (B) Emplacement de l'échantillon dans l'appareil, (C) Mesure des propriétés électriques.

Références bibliographiques du chapitre II

- [1] R.E. Banai, M.W. Horn, J.R.S. Brownson, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 150 (2016) 112–129.
- [2] T. Jiang, G.A. Ozin, *J. Mater. Chem.* 8 (1998) 1099–1108.
- [3] J.A. Andrade-Arvizu, M. Courel-Piedrahita, O. Vigil-Galan, *J Mater Sci: Mater Electron*. DOI 10.1007/s10854-015-3050-z.
- [4] D.I. Bletskan, *J. of Ovonic Research* 1(5) (2005) 61-69.
- [5] N. Sato, M. Ichimura, E. Arai, Y. Yamazaki, *Proceedings of 3rd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, Osaka, Japan, A* (2003) 38.
- [6] K. Kourtakis, J. DiCarlo, R. Kershaw, K. Dwight, A. Wold, *J. Solid State Chem.* 76(1) (1988) 186–191.
- [7] T. Shibata, Y. Muranushi, T. Miura, T. Kishi, *J. Mater. Sci.* 26(18) (1991) 5107–5112.
- [8] H. Ben Haj Salah, H. Bouzouita, B. Rezig, *Thin Solid Films* 480–481 (2005) 439–442.
- [9] R.W.G. Wyckoff, *Cryst. Struct.* 1 (1963) 85–237.
- [10] T.H. Sajeesh, ‘Spray Pyrolysed Tin Chalcogenide Thin Films: Optimization of Optoelectronic Properties of SnS for Possible Photovoltaic Application as an Absorber Layer’, Ph. D. thesis, Cochin University of Science and Technology, Kerala, India.
- [11] W. Tremel, R. Hoffmann, *Inorg. Chem.* 26 (1987) 118–127.
- [12] J. Chao, Z. Xie, X.B. Duan, Y. Dong, Z. Wang, J. Xu, B. Liang, B. Shan, J. Ye, D. Chen and G. Shen, *Cryst. Eng. Comm*, 14 (2012) 3163.
- [13] E.C. Greyson, J.E. Barton, and T.W. Odom, *Small* 2(3) (2006) 368 – 371.
- [14] D. Avellaneda, M.T.S. Nair, P.K. Nair, *J. Electrochem. Soc.* 155(7) (2008) D517–D525.
- [15] F. Jiang, H. Shen, W. Wang, L. Zhang, *J. Electrochem. Soc.* 159 (2011) H235–H238.
- [16] R. Banai, H. Lee, M.A. Motyka, R. Chandrasekharan, N.J. Podraza, J.R. S. Brownson, M.W. Horn, *IEEE J. Photovolt.* 3(3) (2013) 1084–1089.
- [17] H. Noguchi, A. Setiyadi, H. Tanamura, T. Nagatomo, O. Omoto, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 35(1–4) (1994) 325–331.
- [18] S.S. Hedge, A.G. Kunjomana, K.A. Chandrasekharan, K. Ramesh, M. Prashantha, *Phys. B* 406 (2011) 1143–1148.
- [19] T. Sorgenfrei, F. Hofherr, T. Jauß, A. Cröll, *Cryst. Res. Technol.* 48(4) (2013) 193–199.
- [20] W. Albers, C. Haas, F. Vander Maesen, *J. Phys. Chem. Solids* 15(3–4) (1960) 306–310.
- [21] A.M. Elkorashy, *Phys. B* 168 (1991) 257–267.
- [22] A. Goswami, A. Mitra, *Indian J. Pure Appl. Phys.* 13 (1975) 508–511.
- [23] K.T. Rama Krishna Reddy, P. Purandhara Reddy, P. K. Datta, R. W. Miles, *Thin Solid Films* 403–404 (2002) 116–119.
- [24] F. Jiang, H. Shen, W. Wang, L. Zhang, *J. Electrochem. Soc.* 159 (2011) H235–H238.
- [25] K.T. Rama Krishna Reddy, N.K. Reddy, R.W. Miles, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 90(18–19) (2006) 3041–3046.
- [26] M. Devika, K.T. Rama Krishna Reddy, N. Koteeswara Reddy, K. Ramesh, R. Ganesan, E.S.R. Gopal, K.R. Gunasekhar, *J. Appl. Phys.* 100 (2006) 023518.
- [27] M. Devika, N. Koteeswara Reddy, S. Venkatramana Reddy, K. Ramesh, K.R. Gunasekhar, *J. Mater. Sci.* 20 (2009) 1129–1134.
- [28] M. Devika, N. Koteeswara Reddy, D. Sreekantha Reddy, Q. Ahsanulhaq, K. Ramesh, E.S.R. Gopal, K.R. Gunasekhar, Y.B. Hahn, *J. Electrochem. Soc.* 155 (2) (2008) H130–H135.
- [29] D. Avellaneda, G. Delgado, M.T.S. Nair, P.K. Nair, *Thin Solid Films* 515 (2007) 5771–5776.

- [30] M. Sharon, K. Basavaswaran, *Sol. Cells* 25(2), 97–107 (1988)
- [31] W. Shockley, H.J. Queisser, *J. Appl. Phys.* 32, 510 (1961)
- [32] J.J. Loferski, *J. Appl. Phys.* 27(7), 777–784 (1956)
- [33] P. Sinsermsuksakul, L. Sun, S.W. Lee, H.H. Park, S.B. Kim, C. Yang, R.G. Gordon, *Adv. Energy Mater.* 4 (2014) 15.
- [34] N. Koteeswara Reddy, M. Devika, Yoon-Bong Hahn, K.R. Gunasekhar, *Applied Surface Science* 268 (2013) 317–322.
- [35] W. Wang, K.K. Leung, S.F. Wang, Y.Y. Hui, S.P. Lau, Z. Chen, L.J. Shi, C.B. Cao, C. Surya, *J. Appl. Phys.* 111 (2012) 093520.
- [36] Z.A. Jahangiri, *Rus. J. Chem.* A84 (9) (2010) 1536–1539.
- [37] I. Lefebvre, M.A. Szymanski, J. Olivier-Fourcade, J.C. Jumas, *Phys. Rev.* B58 (4) (1998) 1896–1906.
- [38] L.A. Burton, D. Colombara, R.D. Abellon, F.C. Grozema, L.M. Peter, T.J. Savenije, G. Dennler, A. Walsh, *Chem. Mater.* 24 (2013) 4908–4916.
- [39] J. Vidal, S. Lany, M. d'Avezac, A. Zunger, A. Zakutayev, *Appl. Phys. Lett.* 100 (3) (2012) 032104.
- [40] R.E. Banai, L.A. Burton, S.G. Choi, F. Hofherr, T. Sorgenfrei, A. Walsh, B. To, A. Cröll, J.R.S. Brownson, *J. Appl. Phys.* 116 (2014) 013511.
- [41] R.W.G. Wyckoff, *Cryst. Struct.*, 1 (1963) 85–237.
- [42] H. Wiedemeier, H. Georg von Schnering, *Zeitschrift für Kristallographie*, 148 (1978) 295–303.
- [43] O. Madelung, *Semiconductors: Data Handbook*, 3rd edn. (Springer, Berlin, 2004), pp. 1981–1989.
- [44] M. Calixto-Rodriguez, H. Martinez, A. Sanchez-Juarez, J. Campos-Alvarez, A. Tiburcio-Silver, M.E. Calixto, *Thin Solid Films*, 517 (2009) 2497–2499.
- [45] S. Lopez, A. Ortiz, *Semicond. Sci. Technol.* 9 (1994) 2130–2133.
- [46] T.H. Sajeesh, A.R. Warriar, C.S. Kartha, K.P. Vijayakumar, *Thin Solid Films* 518 (2010) 4370–4374.
- [47] K. Santhosh Kumar, C. Manoharan, S. Dhanapandian, A. Gowri Manohari, *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 115 (2013) 840–844.
- [48] S. Chowdhury, 'Synthesis and Characterization of SnS Thin Films Using Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction (SILAR) Method and Fabrication of CdS/SnS Heterostructured Devices', Master of Technology in Energy and Technology Thesis, School of Energy Studies, Jadavpur University.
- [49] M. Devika, N. Koteeswara Reddy, K. Ramesh, K.R. Gunasekhar, E.S.R. Gopal, K.T. Ramakrishna Reddy, *Semicond. Sci. Technol.* 21 (2006) 1125–1131.
- [50] M. Devika, K.T. Ramakrishna Reddy, N. Koteeswara Reddy, K. Ramesh, R. Ganesan, E.S.R. Gopal, K.R. Gunasekhar, *J. Appl. Phys.* 100 (2006) 023518.
- [51] A.A. Shama, H.M. Zeyada, *Opt. Mater.* 24(3) (2003) 555–561.
- [52] Z. Zainal, S. Nagalingam, T M. Hua, *J. Mat. Sci: Mat. in Electronics*, 16 (2005) 281–285.
- [53] B. Ghosh, M. Das, P. Banerjee, S. Das, *Semicond. Sci. Technol.*, 23 (2008) 125013–125018.
- [54] C. Khelia, F. Marz, M. Mnari, T. Ben nasrallah, M. Amlouk, S. Belgacem., *Eur. Phys. J. AP.*, 9 (2000) 187–193.
- [55] B. Thangaraju, P. Kaliannan, *J. Phys. D. Appl. Phys.*, 33 (2000) 1054–1059.
- [56] A Tanusevski, D. Poelman, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 80 (2003) 297–303.
- [57] A. Ortiz, J.C. Alonso, M. Garcia and J. Toriz, *Semicond. Sci. Technol.* 11 (1996) 243–247.
- [58] M. M. El-Nahass, H.M. Zeyada, M.S. Aziz, N.A. El-Ghamaz, *Optical Materials*, 20 (2002) 159–170.

- [59] M. Devika, N. Koteeswara Reddy, K. Ramesh, V. Ganesan, E.S.R. Gopal, K.T. Ramakrishna Reddy, *Applied Surface Science*, 253 (2006) 1673–1676.
- [60] A. Abou Shama, H. M. Zeyada, *Optical Materials*, 24 (2003) 555-561.
- [61] D. Avellaneda, G. Delgado, M.T.S. Nair, P.K. Nair, *Thin Solid Films*, 515 (2007) 5771-5776.
- [62] A. Akkari, C. Guasch, N. Kamoun-Turki, *Journal of Alloys and Compounds*, 490 (2010) 180–183.
- [63] P. Pramanik, P.K. Basu, S. Biswas, *Thin Solid Films*, 150 (1987) 269-276.
- [64] 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.
- [65] C. Shi, P. Yang, M. Yao, X. Dai, Z. Chen, *Thin Solid Films*, 534 (2013) 28.
- [66] K.T. Leea, Y.C. Lianga, H.H. Lina, C.H. Lia, S.Y. Lu, *Electrochimica Acta*, 219 (2016) 241–250.
- [67] Z. Zhang, C. Shao, X. Li, Y. Sun, M. Zhang, J. Mu, P. Zhang, Z. Guo and Y. Liu, *Nanoscale*, 5 (2013) 606.
- [68] Y. Huang, E. Sutter, J.T. Sadowski, M. Cotlet, O.L.A. Monti, D.A. Racke, et al., *ACS Nano* 8 (2014) 10743-10755.
- [69] B.R. Sankapal, R.S. Mane, C.D. Lokhande, *Mater. Res. Bull.* 35 (2000) 2027-2035.
- [70] T. Shibata, Y. Muranushi, T. Miura, T. Kishi, *J. Phys. Chem. Solids* 52 (1991) 551-553.
- [71] K. Tanaka, N. Moritake and H. Uchiki, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 91 (2007) 1199-1201.
- [72] K. Wu, C.J. Wu, C.M. Tseng, J.K. Chang, T.C. Lee, *J. of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 66 (2016) 292–300.
- [73] C.R. Whitehouse, A.A. Balchin, *J. Cryst. Growth* 47 (1979) 203-212.
- [74] C. Shi, P. Yang, M. Yao, X. Dai, Z. Chen, *Thin Solid Films*, 534 (2013) 28-31.
- [75] L. Amalraj, C. Sanjeeviraja, M. Jayachandran, *J. Cryst. Growth* 234 (2002) 683-689.
- [76] N.G. Deshpande, A.A. Sagade, Y.G. Gudage, C.D. Lokhande, R. Sharma, *J. Alloys Compd.* 436 (2007) 421-426.
- [77] M. Messaoudi, M.S.Aida, N.Attaf, T.Bezzi, J.Bougdira, G.Medjahdi, *Mater. Science in Sem.Cond. Proces.* 17 (2014) 38–42.
- [78] A. Voznyi, V. Kosyak, P. Onufrijevs, L. Grase, J. Vecstaudza, A. Opanasyuk, A. Medvid, 688 (2016) 130-139.
- [79] K.V. Khot, V.B.Ghanwat, C.S.Bagade, S.S.Mali, R.R.Bhosale, A.S.Bagali, T.D.Dongale, P.N.Bhosale, *Materials Letters*, 180 (2016) 23–26.
- [80] S. Gedi, V.R.M. Reddy, B. Pejjai, C.W. Jeon, C. Park, R. Reddy K.T., *Applied Surface Science*, 372 (2016) 116–124.
- [81] J.R. Chelikovski et al. *phys. Rev.B* (1976).
- [82] O.A.Yassin, A.A.Abdelaziz, A.Y.Jaber, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 38 (2015) 81–86.
- [83] C. Khélia, K. Boubaker, T. Ben Nasrallah, M. Amlouk, S. Belgacem, *Journal of Alloys and Compounds*, 477 (2009) 461–467.
- [84] S.K. Panda, A. Antonakos, E. Liarokapis, S. Bhattacharya, S. Chaudhuri, *Materials Research Bulletin*, 42 (2007) 576–583.
- [85] A. Sanchez-Juarez, A. Tiburcio-Silver, A. Ortiz, *Thin Solid Films*, 480–481 (2005) 452–456.
- [86] S.G. Patil, R.H. Tredgold, *J. Phys. D. Appl. Phys.* 4 (1971) 718-722.
- [87] A. Sanchez-Juarez, A. Ortiz, *Semicond. Sci. Technol.*, 17 (2002) 931-937.
- [88] J. George, K.S. Joseph, *J. Phys. D. Appl. Phys.*, 16 (1982) 33-38.
- [89] L. Amalraj, C. Sanjeeviraja, M. Jayachandran, *J. Cryst. Growth*, 234 (2002) 683-689.
- [90] A.Y. Jaber, S.N. Alamri, M.S. Aida, *Japanese journal of apply physics*, 51 (2012) 065801.

- [91] C.D. Lokhande, V.V. Bhad, S.S. Dhumure, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 25 (1992) 315.
- [92] J. George, K.S. Joseph, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 16 (1983) 33.
- [93] J. Yang, Q. Tian, Z. Chen, X. Xu, L. Zha, *Materials Letters*, 67 (2012) 32–34.
- [94] C.C. Uhuegbu, E.B. Babatunde, C.O. Oluwafemi, *Turkish Journal of Physics*, 32 (2008) 39–47.
- [95] A. Kudo, M. Sekizawa, *Catalysis Letters* 58 (1999) 241–243.
- [96] F. Abou-Elfotouch, R.J. Matson, A.M. Bakry and L.L. Kazmerski, *Thin Solid films* 193/194 (1990) 769.
- [97] A. Rockett and R.W. Birkmire, *J. Appl. Phys.* 70 (1991) R81.
- [98] N. Kitagawa, S. Ito, D.C. Nguyen, H. Nishino, *Natural Resources*, 4 (2013) 142-145.
- [99] M. S. Sreejith, D. R. Deepu, C. Sudha Kartha and K. P. Vijayakumar, *AIP Conf. Proc.* 1591 (2014) 1741.
- [100] M. Ichimura, Y. Maeda, *Solid-State Electronics*, 107 (2015) 8–10.
- [101] M.K. Yang and M. Ichimura, *Semicond. Sci. Technol.* 27 (2012) 125007.
- [102] A.M. Diamond, L. Corbellini, K.R. Balasubramaniam, S. Chen, S. Wang, T.S. Matthews, L.-W. Wang, R. Ramesh, J.W. Ager, *Phys. Status Solidi A* 209 (2012) 2101.
- [103] D.E. Ortíz-Ramos, L.A. González, R. Ramirez-Bon, *Mater. Lett.* 124 (2014) 267.
- [104] Yildirim M A 2012 *Optics Commun.* **285** 1215
- [105] M. Ichimura, Y. Maeda, 2015. <http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2015.04.071>.
- [106] K. Yang, M. Ichimura, *Jpn. J. Appl. Phys.* 50 (2011) 040202.
- [107] K. Yang, Y. Nakashima, M. Ichimura, *J. Electrochem. Soc.* 159 (2012) H250.
- [108] C.C. Uhuegbu, E.B. Babatunde, *American Journal of Science and Industrial Research*, 1 (2010) 397.
- [109] I.A. Ezenwa and N.L. Okoli, *European Open Applied Physics Journal*, 1(1) (2015) 1-9.
- [110] B. Ghosh, M. Das, P. Banerjee, S. Das, *Appl. Surf. Sci.* 254 (2008) 6436–6440.
- [111] S. Latitha, R. Sathyamoorthy, S. Senthilarasu, A. Subbarayan, K. Natarajan, *Solar Energy Materials and solar Cells*. 82, 189- 199, (2004).
- [112] G. Huertas, 'Etude de Nouveaux Matériaux D'électrode Positive et d'électrolyte Solide Vitreux Sous Forme de Couches minces pour des Couches Minces Microbatteries au Lithium', Thèse de doctorat, université de Bordeaux, (2006).
- [113] U. Chalapathi, B. Poornaprakash, Si-Hyun Park, *Solar Energy* 139 (2016) 238–248.

Chapitre III
Résultats et discussions

L'objet de ce chapitre est de présenter les résultats obtenus dans ce travail concernant les caractérisations des trois séries d'échantillons des couches minces de SnS, SnS₂ et CZS déposées par spray ultrasonique dans le but d'étudier l'influence des conditions d'élaboration tels que : le temps de dépôt, la température du substrat et la nature du solvant de la solution.

PARTIE I

Couches minces de mono-sulfure d'étain (SnS)

III.1 L'effet du temps de dépôt (*t*) et du solvant

Dans cette première partie de ce chapitre, nous avons étudié l'effet du temps de dépôt (*t*), ainsi que l'influence de la nature du solvant sur les propriétés fondamentales de deux séries des films minces du SnS. La première série des couches étudiées a été préparée en utilisant l'eau distillée comme solvant à différent temps de dépôt : 15 min, 25 min et 30 min. Et la deuxième série a été élaborée en utilisant le méthanol comme solvant tout en variant le temps de dépôt de 15 à 30 minutes, et en fixant la température du substrat à 350°C. Les conditions expérimentales utilisées lors de la préparation de cette série ont été discuté dans le chapitre II.

III.1.1 Films de SnS déposés avec l'eau distillée

III.1.1.1 Propriétés structurales

D'un point de vue structural, l'identification des phases en présence a été permise grâce à l'utilisation de la technique de diffraction des rayons X. Les spectres des films élaborés avec l'eau distillée à différents temps de dépôt ainsi obtenus sont représentés sur la figure III.1.

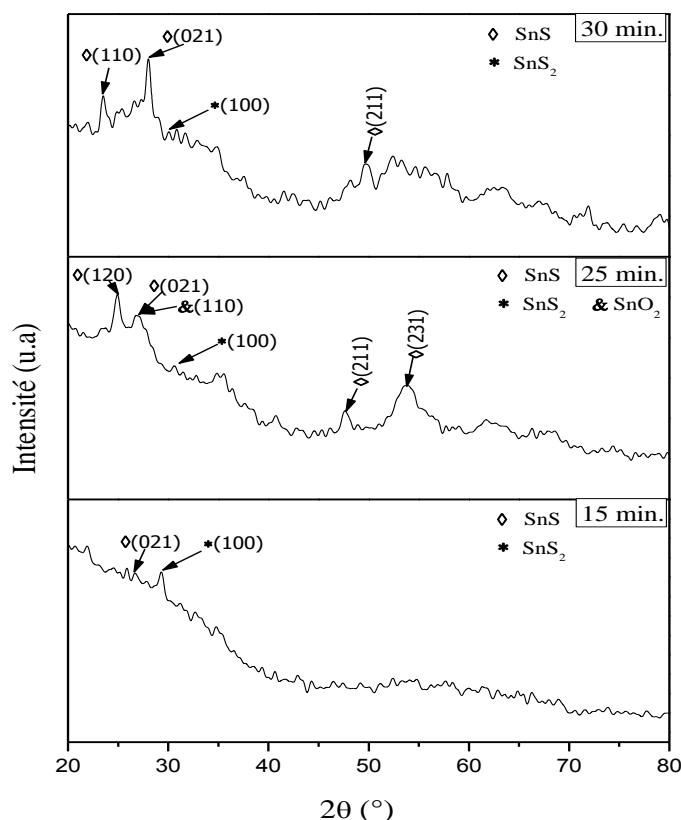


Figure III.1 : Spectres de diffraction des rayons X des couches SnS élaborés à différents temps de dépôt : 15, 25 et 30 min.

A partir de ces spectres de diffraction on peut remarquer que les films de SnS sont polycristallins avec une structure orthorhombique (selon la fiche ASTM n° : 33-1375). On a aussi remarqué l'existence d'une large bosse située dans les petits angles de diffraction (20-35°), cette dernière est probablement due au réseau amorphe du substrat. Même observation a été notée par d'autres chercheurs dans leurs études [1,2]. De plus l'élargissement des pics pour les petits angles de diffraction, est éventuellement dû aux microdéformations qui sont liées à des variations à petit échelle autour de la valeur moyenne de la taille des grains D , entrainant un élargissement des raies [3] signifie que le temps de dépôt est insuffisant pour accomplir la procédure de croissance des cristallites de mono-Sulfure d'Etain.

D'autre part, avec l'augmentation du temps de dépôt, nous notons l'émergence d'un nouveau pic situé à l'angle $\sim 25,97^\circ$ correspondant au plan (120) de la structure SnS orthorhombique. Aussi, il est à noter que lorsque le temps de dépôt augmente encore (de 25 à 30 min), on remarque que le pic situé à $\sim 26,93^\circ$ lié au plan (021) devient plus étroit et plus intense.

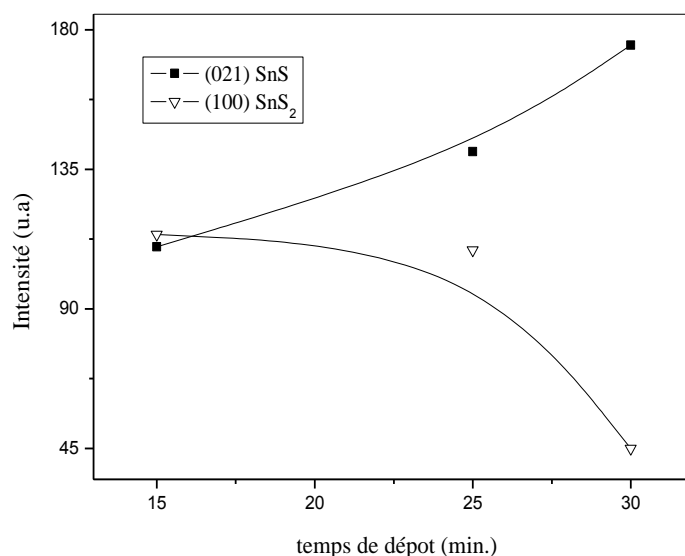


Figure III.2 : Variation de l'intensité des pics les plus intenses de différentes phases actuelles en fonction du temps de dépôt.

La Figure. III.2 montre la variation des intensités en fonction du temps de dépôt, des deux pics qui correspondent aux plans (021) et (100) relatifs aux phases SnS et SnS₂ respectivement. On remarque l'augmentation de l'intensité du pic correspondant au plan (021) avec le temps jusqu'à ce qu'il devienne le pic dominant indiquant le changement de la phase durant la croissance des films. D'un autre côté on note la décroissance de l'intensité du pic correspondant au plan (100) avec le temps. Donc on peut conclure, qu'avec l'augmentation du temps la composition des films ainsi que l'orientation préférentielle sont changées du disulfure <100> en mono-sulfure <021>.

A. Taille des cristallites et déformation

Les spectres de diffraction des rayons X ont été exploités pour déterminer la taille des grains et les contraintes dans les films. La taille moyenne des cristallites "**D**" a été calculée en utilisant la formule de Scherrer (voir chapitre II). En ce qui concerne le calcul des contraintes "**ε**" causées par la distorsion du réseau, on a eu recours à l'approche de la variation proportionnelle de la déformation avec les contraintes du film pour l'estimation de ces derniers.

Tableau III.1 : Variation de la taille des grains **D** et des déformations **ε** en fonction du temps.

Temps de dépôt (min.)	D (nm)	Déformation ($\epsilon \times 10^{-3}$)
15	16,75	2,07
25	14,26	2,43
30	16,31	2,12

A partir de ce tableau on peut constater que la taille des cristallites diminue légèrement avec l'augmentation du temps de dépôt de 15 à 25 min, ensuite la valeur de D accroît rapidement pour un temps égale à 30 min. Cette augmentation confirme l'amélioration de la structure cristalline des films comme nous l'avons remarqué à partir des spectres de diffraction des rayons X. Cependant la réduction de la taille des grains peut être due à la formation d'une phase intermédiaire et/ou à l'émergence d'autres plans de croissance au détriment de l'orientation utilisée pour le calcul de la taille des grains. D'un autre côté ces valeurs de la taille des cristallites qui sont très comparables à ceux rapportées dans la littérature [4, 5] indique la nature nanocristalline des films obtenus. On constate également que la variation des contraintes dans les films est contrôlée par la variation de la taille des cristallites. Car la réduction de D engendre l'augmentation des joints de grains ce qui fait apparaître des contraintes dans le réseau du film [6] et l'inverse est juste.

III.1.1.2 Propriétés morphologiques et composition chimique

L'étude microstructurale des couches de sulfure d'étain, élaborés par spray ultrasonique a été faite pour mettre en évidence certains effets dus à la variation du temps de dépôt. Cette étude nous permet de faire une analyse qualitative des films, de vérifier leurs homogénéité, ainsi que d'avoir une idée sur la forme des grains et des agrégats. Les images du MEB des films sont représentées sur la figure III.3.

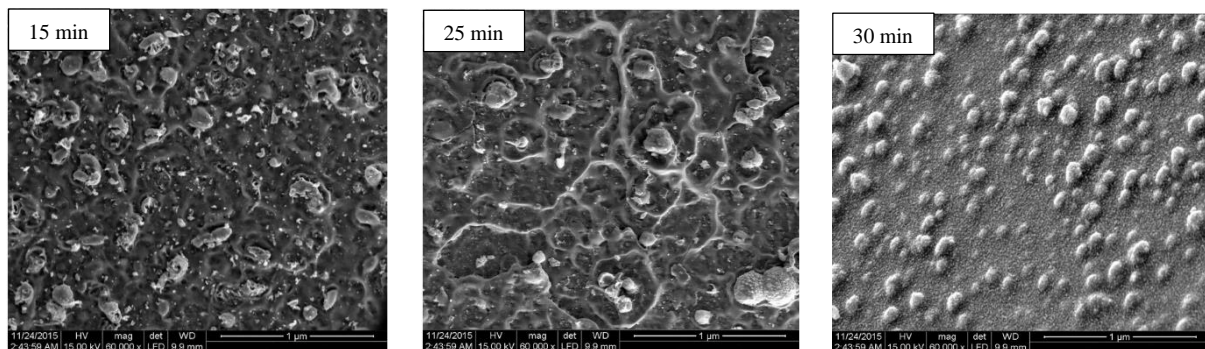


Figure III.3 : Images MEB des films SnS déposés à différents temps de dépôt.

A partir de ces micrographes on peut remarquer que la morphologie des films n'a pas vraiment changé avec l'augmentation du temps. La surface des films déposés à différents temps a un aspect rugueux. Elle est formée d'agglomération non régulière de grains. E. Guneri et al. [7] ont noté une grande rugosité de la surface des films SnS, la formation des vides, la fragmentation des grains avec la variation du temps de dépôt. Ces observations ont été faites par M. Messaoudi et al. [8] selon le modèle d'exo-diffusion par la formation de S_2 en volume, ce qui conduit à la migration et l'explosion des bulles à la surface du film.

Pour la confirmation de la composition de nos films nous avons eu recours à l'analyse par EDS. Sur la figure III.4, nous avons rapporté un spectre EDS typique obtenu pour le film SnS élaboré à 30 min.

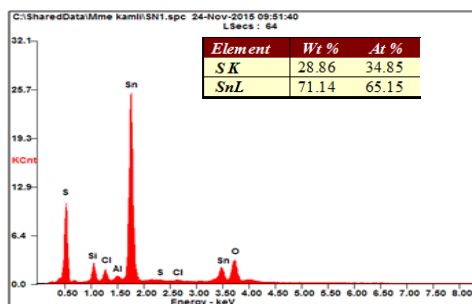


Figure III.4 : Spectre EDS typique d'un film SnS déposé pendant 30 min.

Selon le spectre EDS, illustré dans la figure III.4, on aperçoit la présence des deux éléments constitutifs de notre matériau l'étain et le soufre avec des intensités différentes. Nous avons noté aussi que le taux du soufre est plus faible que celui de l'étain. Ceci est en accord avec l'ensemble des auteurs [9, 10] car le soufre est plus volatil que l'étain. On remarque, également, la présence d'autres éléments avec une faible quantité dans le spectre comme Si qui vient du verre de substrat, et le Cl qui vient de la solution de départ.

III.1.1.3 Propriétés optiques

Les mesures optiques peuvent être employées pour déterminer le degré d'absorption, le gap d'énergie et le type de transition d'une couche mince.

A. Absorption

La figure III.5 montre les spectres d'absorption de films SnS préparés avec de l'eau distillée à divers temps de dépôt en fonction de la longueur d'onde. A partir de ces spectres, on peut remarquer que l'absorption des films augmente avec l'augmentation du temps de dépôt. Aussi, comme il est bien connu qu'un semi-conducteur peut être classé comme un bon absorbeur selon son coefficient d'absorption (soit $> 10^4 \text{cm}^{-1}$), on note que l'ensemble de nos films présente un grand coefficient nettement supérieur à 10^5 avec une absorption très forte. Ce qui montre la bonne qualité optique du matériau déposé ayant l'aptitude d'être utilisé comme absorbeur dans la conversion photovoltaïque.

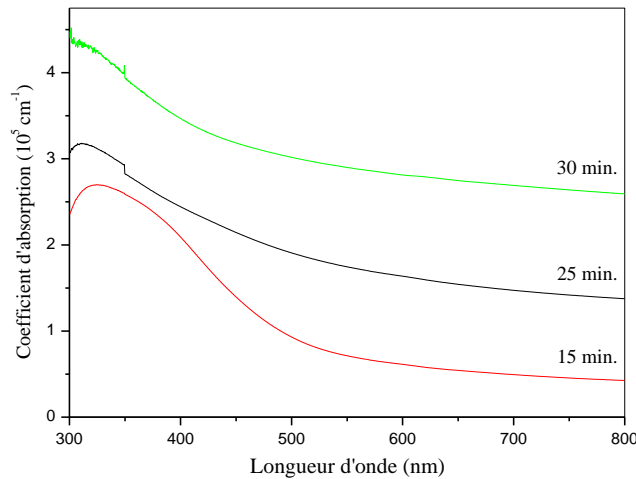


Figure III.5 : Spectres d'absorption en fonction de la longueur d'onde.

On remarque aussi, l'absence des franges d'interférence dans ces spectres ce qui indique que la surface libre des films est rugueuse [11]. Cette rugosité cause la diffusion de la lumière et par conséquent l'augmentation de l'absorbance. Ces résultats sont en bon accord avec les résultats obtenus par MEB.

B. Gap optique

Sur la figure III.6 nous avons représenté la variation $(\alpha h\nu)^2$ en fonction $(h\nu)$ pour la couche obtenue à 30 min, et la variation du gap optique en fonction du temps de dépôt.

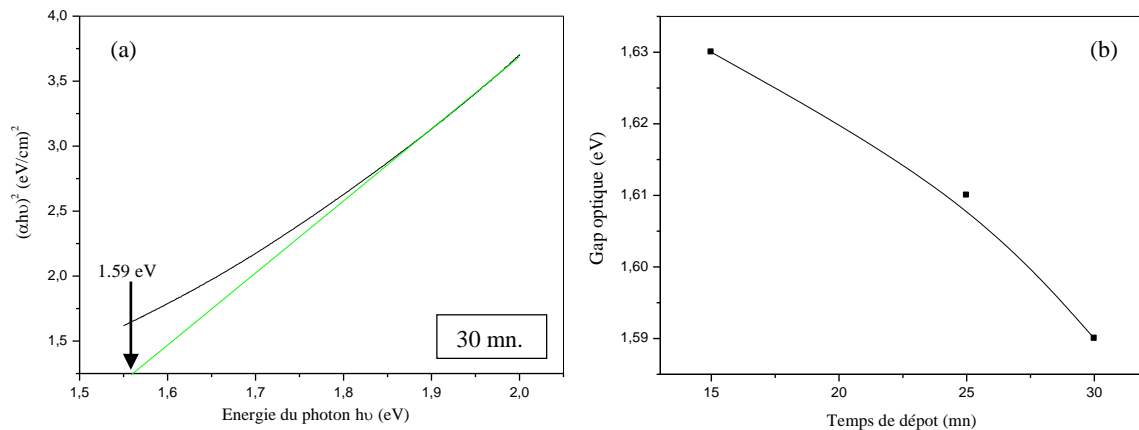


Figure III.6 : (a) $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie du photon à $t = 30$ mn, (b) Variation de E_g en fonction du temps d'élaboration.

En exploitant les spectres d'absorption nous avons pu déduire les valeurs de E_g , tout en utilisant la formule de Tauc comme il est bien illustré sur la figure III.6 (a).

Le tracé de la variation des valeurs du gap en fonction du temps de dépôt avec l'eau distillée montre que E_g diminue avec l'augmentation de t . Cette diminution de la valeur de E_g

peut être attribué à l'augmentation de la taille des grains [12]. Car, généralement la structure amorphe d'un film mince et/ou la petite taille des grains conduit à un gap optique élevé. Aussi cette variation peut être causée par la dominance de la phase SnS à t élevé et la diminution de la phase SnS₂ ayant un large gap optique.

III.1.2 Films de SnS déposé avec le méthanol

III.1.2.1 Propriétés structurales

Sur la figure III.7, nous avons présenté les spectres de diffraction des rayons X des films élaborés avec le méthanol à différents temps de dépôt.

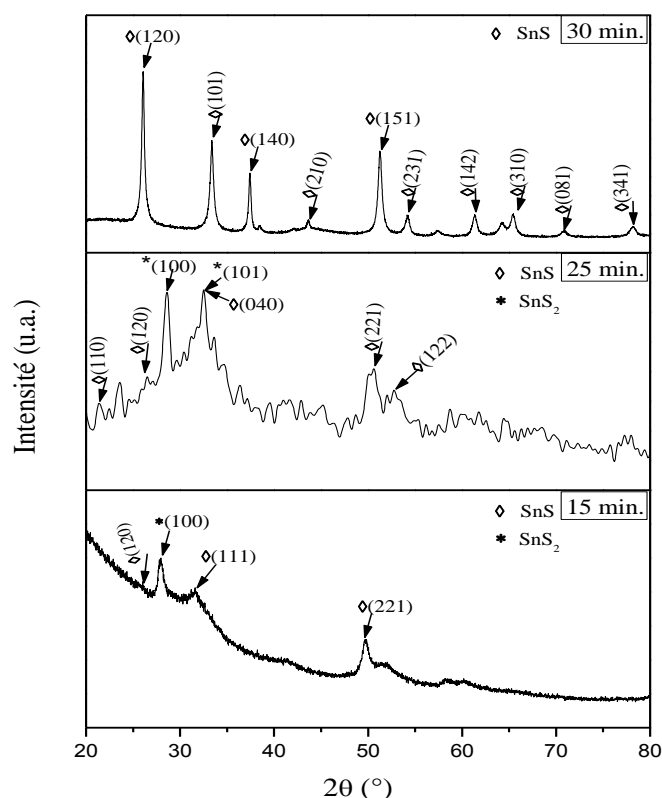


Figure III.7 : Evolution des spectres de diffraction des RX des couches minces de SnS.

Les spectres de diffraction obtenus dans l'ensemble de nos films sont caractéristiques de la structure SnS orthorhombique (Fiche ASTM n° 033-1375). On remarque que pour le film élaboré à 15 min, la présence d'un pic très large à faible angle de diffraction sous forme de bosse, ce dernier est caractéristique de la présence d'une phase amorphe dans ce film. Par contre avec la prolongation du temps de dépôt la taille des cristallites s'élargit et devient importante (tableau III.2) ce qui conduit à une meilleure cristallisation des films. D'un autre côté nous avons remarqué la présence de la phase SnS₂ pour les films obtenus à 15 et 25 min, car du point de vue cristallographique, les couches minces de SnS sont connues pour leur polyvalence, ils peuvent être accompagné par la présence de cette phase durant leurs préparation [13]. Par

ailleurs, nous avons noté pour le temps de dépôt 30 min la dominance de la phase SnS avec l'absence de toutes autres phases secondaires. Ceci indique la possibilité de contrôler les phases en variant simplement le temps de dépôt d'un côté et d'un autre côté on peut dire que le méthanol peut servir comme un bon solvant pour l'obtention des films de SnS.

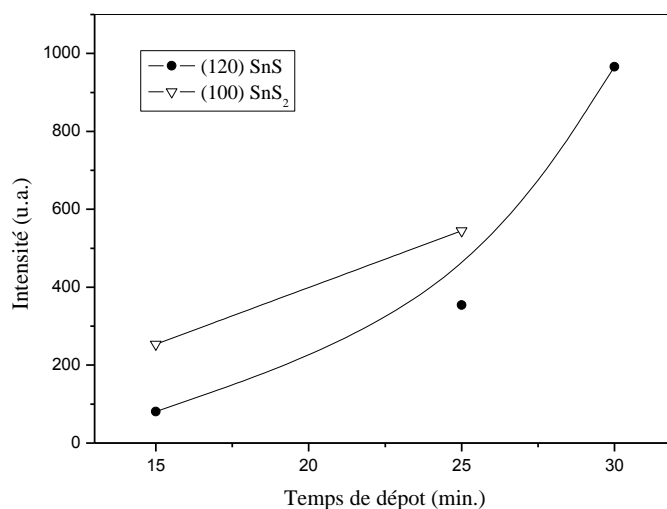


Figure III.8 : Variation de l'intensité des pics correspondant aux deux phases présentes.

Cette figure confirme les résultats obtenus par D.RX. Nous remarquons l'augmentation de l'intensité du pic qui correspond au plan (120) de la phase SnS, ainsi que la disparition du pic (100) de la phase SnS₂ indiquant le changement de phase durant la croissance des films et la dominance du SnS.

A. Taille des cristallites et déformation

La taille des grains des diverses couches SnS a été calculé à partir de la largeur à mi-hauteur du pic le plus intense tout en utilisant la formule de Scherrer. Les déformations ont été estimées à partir de l'exploitation du décalage de la position de ce même pic (comme il a été bien détaillé dans les paragraphes précédent).

Tableau III.2 : Variation de la taille des grains D et des déformations ϵ en fonction du temps.

Temps de dépôt (min.)	D (nm)	Déformation ($\epsilon \times 10^{-3}$)
15	08,99	3,86
25	16,54	2,09
30	19,07	1,82

A partir de ce tableau on observe une croissance de la taille des grains avec le temps de dépôt, par contre les déformations évoluent dans le sens inverse de ce paramètre et que les films déposés avec un temps de croissance rapide sont formés de grain de faible taille. Cette variation

peut être expliquée par le fait que, lorsque t est rapide (court), la phase de nucléation et la phase de croissance sont aussi rapide, donc la concentration des nucleus (nucléons) est grande ; par conséquent, leur rapide juxtaposition (en se touchant) limite leur élargissement, ce qui se traduit par des grains de faible taille. Contrairement au cas où le temps d'élaboration est lent, les nucleus ont suffisamment le temps pour s'élargir avant de se toucher ce qui conduit à de gros grains.

Ceci suggère que le temps de dépôt influe sur les déformations à travers son influence sur la taille des grains. Donc on peut conclure que l'augmentation de la cristallinité et de la taille des grains dans une couche mince de SnS est à l'origine de la diminution des contraintes.

III.1.2.2 Propriétés morphologiques et composition chimique

La morphologie des films a été étudiée à l'aide de la microscopie électronique à balayage. Les images du MEB de nos couches sont représentées sur les figures III.9.

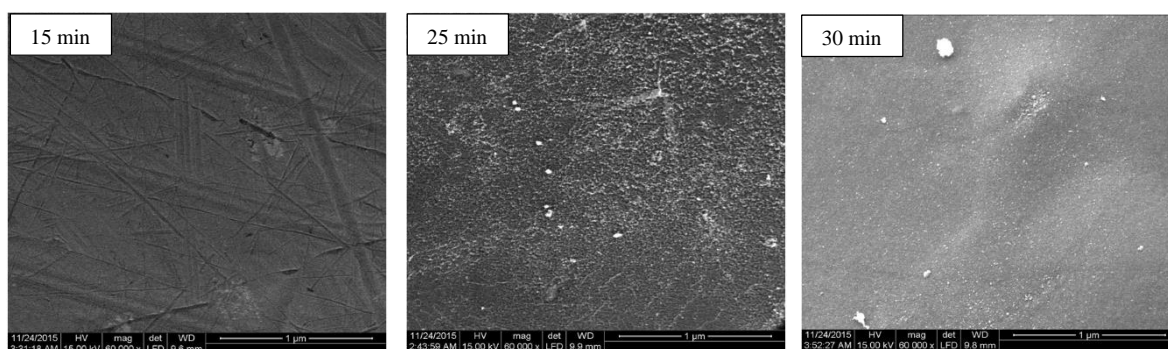


Figure III.9 : Image MEB des films SnS déposés à différents temps de dépôt.

La surface des films déposés à différents temps de dépôt ont un aspect homogène, dépourvu de fissures et présentent une structure dense avec une morphologie superficielle très lisse. Sur la figure III.10 nous avons représenté un spectre EDS typique d'un film SnS déposé pendant 30 min afin de confirmer la composition des couches.

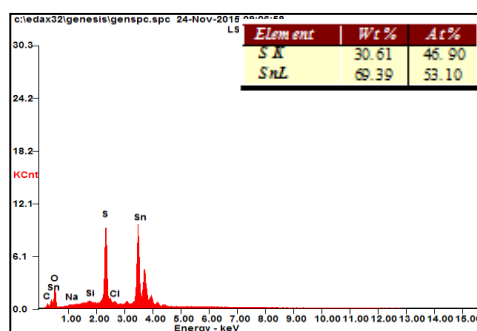


Figure III.10 : Spectre EDS typique d'un film SnS déposé pendant 30 min.

Comme on peut le voir, nos films sont composés de Sn et de S. Les pics relatifs au Sn et au S sont presque égaux avec un taux de 1.1, confirmant la stœchiométrie des films. Nous

avons noté que le taux du soufre est un peu plus faible que celui de l'étain. Ceci est en accord avec l'ensemble des auteurs [10, 14] car le soufre est plus volatil que l'étain. Cependant nous avons remarqué que l'augmentation de t améliore le contenu du soufre dans le film ceci est dû à la forte décomposition de la thiourée qui est la source des ions du soufre (S^{2-}). Les autres éléments présents dans le spectre proviennent du substrat en verre.

III.1.2.3 Propriétés optiques

La figure III.11 représente la variation de l'absorption en fonction de la longueur d'onde pour les échantillons préparés à différentes molarité. Les mesures ont été portés dans la gamme des longueurs d'ondes 350–800 nm.

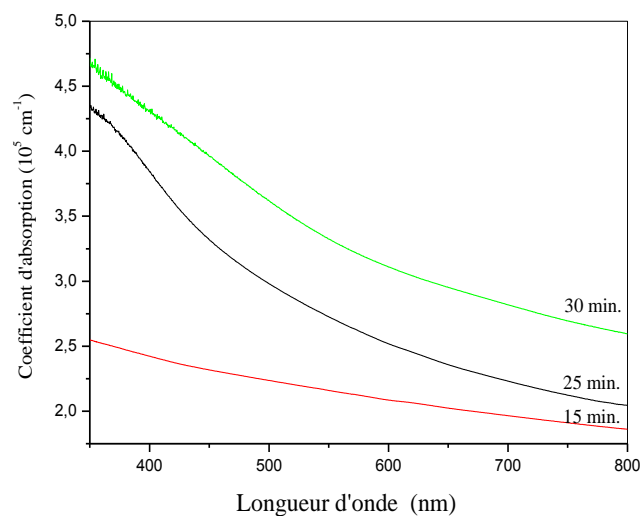


Figure III.11 : Spectres d'absorption en fonction de la longueur d'onde.

A partir de ces courbes on peut remarquer que, l'absorption des films s'améliore avec l'augmentation du temps de dépôt. La variation du coefficient d'absorption pour les trois échantillons a été exploitée pour déterminer les valeurs du gap tout en utilisant la loi de Tauc. La figure III.12 (b) illustre la variation de E_g en fonction de t . On note que lorsque t augmente la valeur de E_g décroît. Ce même comportement a été noté par d'autres chercheurs [15, 16].

Généralement lorsque les conditions d'élaboration telle que la température de substrat et la concentration de la solution sont fixés, la valeur de l'énergie de gap ne dépend que du temps d'élaboration (l'épaisseur). Les raisons de cette dépendance de E_g peuvent être les suivantes : (i) les dislocations, (ii) l'effet de la taille du quantum ou, (iii) la variation de la taille des grains dans le film polycristallin [17, 18]. Mais seulement le troisième effet peut causer une altération dans la valeur du gap des films élaborés [19]. Alors, la diminution de la valeur du gap peut être attribuée à l'augmentation de la valeur de la taille des grains.

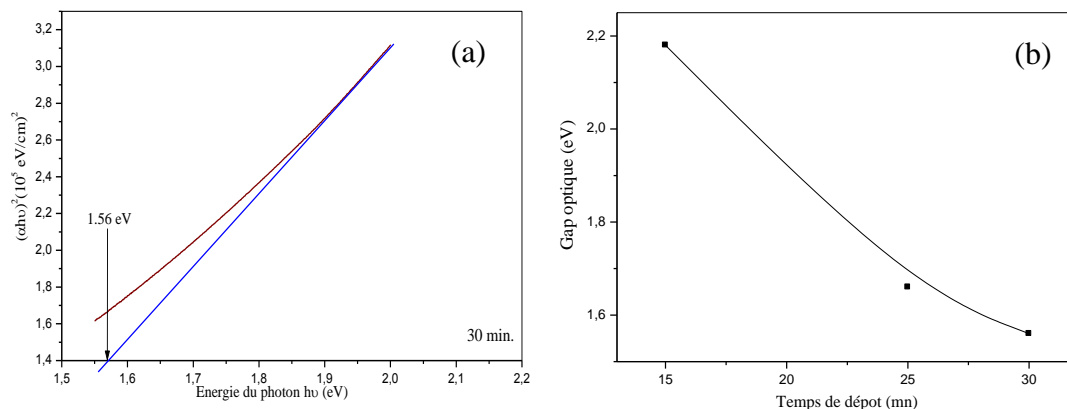


Figure III.12 : (a) $(ahv)^2$ en fonction de l'énergie du photon à $t = 30$ min, (b) Variation de E_g en fonction du temps d'élaboration.

III.1.3 Diversité de l'influence des deux solvants sur les caractéristiques des films de SnS

III.1.3.1 Influence de la nature du solvant sur les propriétés structurales, morphologiques et optiques

Pour les films de SnS préparé avec de l'eau distillée nous avons noté la présence des larges pics de faibles intensités et la cristallinité des films été un peu basse, contrairement aux films préparé avec le méthanol qui présentés une meilleure cristallinité avec des pics bien clairs et intenses. Cette variation dans la structure cristalline des films élaboré avec l'eau distillée et ceux avec le méthanol peut être attribuée à la viscosité du méthanol qui influence les processus de relaxation et de cristallisation structurale [20].

Les résultats de l'analyse structurale sont en conformité avec les résultats morphologiques car, on a remarqué que pour les films élaborés par l'eau distillée la surface était rugueuse et formé d'agglomération non régulière des grains. Cependant, les films déposés avec le méthanol avaient un aspect lisse, uniforme, compact et homogène. Cette diversité remarquable entre la morphologie des deux séries des films peut être liée à la différence de viscosité et de la tension superficielle de l'eau et du méthanol. En effet, la tension superficielle et la viscosité du méthanol sont beaucoup plus faibles que celles de l'eau. Par conséquent, lorsqu'on utilise le méthanol comme solvant, les gouttelettes pulvérisées se propagent plus facilement sur la surface du substrat. Cela indique que le solvant utilisé peut avoir un effet sur la microstructure et la morphologie des films minces de SnS.

L'étude des propriétés optiques a montrés que l'ensemble des couches déposées avec l'eau distillée présentés un coefficient d'absorption un peu plus faible que celui de la deuxième

série du méthanol. D'un autre coté nous avons noté que les valeurs de l'énergie du gap étaient proches des valeurs du SnS obtenus par les différents chercheurs.

III.1.3.2 Influence de la nature du solvant sur les propriétés électriques

A. Variation de la résistivité

Sur la figure III.13, nous avons rapporté la variation de la résistivité des deux séries en fonction du temps d'élaboration.

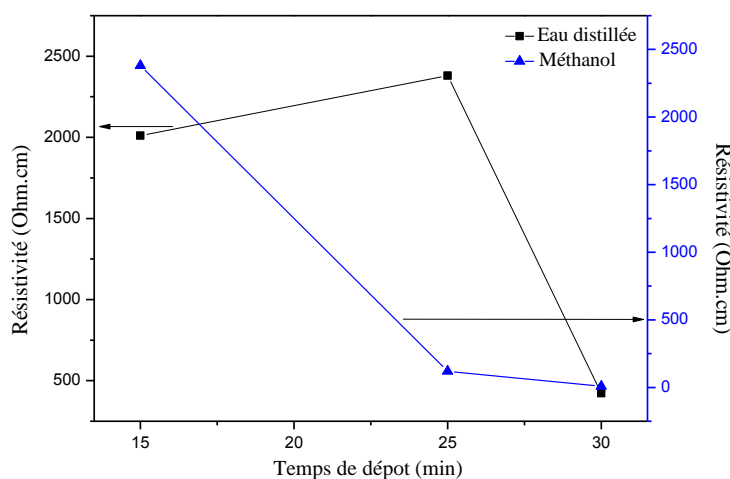


Figure III.13 : Influence du temps de dépôt sur la résistivité des films SnS.

Il est à noter que la résistivité des films obtenus avec l'eau distillée et le méthanol diminue lorsque le temps de dépôt augmente. En effet, la résistivité des films de la première série (série de l'eau distillée), subit une légère augmentation de $2,01 \times 10^3$ à $2,38 \times 10^3$ ($\Omega \cdot \text{cm}$) pour les deux temps de dépôt 15 et 25 min respectivement, et ceci est due à la diminution de la taille des grains. Puis, elle diminue vers sa plus basse valeur de $4,23 \times 10^2$ ($\Omega \cdot \text{cm}$). Cependant, pour la deuxième série en remarque que, la résistivité diminue rapidement avec l'augmentation du temps de dépôt jusqu'à 25 min, où sa décroissance devient plus lente. Cette variation de la résistivité pour les deux séries peut être en raison de l'augmentation de la taille des grains (comme c'est indiqué dans le tableau III.1 et III.2). D'autre part, l'infériorité des valeurs de la résistivité des échantillons de la série 2, par rapport à la série 1 est due à la mobilité des porteurs de charges (tableau III.3), qui est contrôlé par l'aspect de surface des films, car la nature rugueuse des films obtenus à l'aide de l'eau distillée peut gêner le mouvement libre des électrons. Ces résultats sont conformes à la littérature [21, 22].

Tableau III.3 : Propriétés électriques des couches minces de SnS déposées avec du méthanol et de l'eau distillée comme solvants.

Temps de dépôt (min.)		Sn/S (at.%)		Type de conduction		Mobilité (cm ² .V ⁻¹ .s ⁻¹)	
Série 1	Série 2	Eau distillée	Méthanol	Eau distillée	Méthano 1	Eau distillée	Méthanol
15	15	61.41 / 38.59	44.62 / 55.38	type n	type p	20.56	60.65
25	25	64.21 / 35.80	46.53 / 53.47	type n	type p	10.43	4.64×10 ²
30	30	65.15 / 34.85	53.10 / 46.90	type n	type p	70.01	6.37×10 ³

B. Variation du type de conduction

Le type de conduction est l'un des paramètres les plus importants des films étudiés, et sa détermination a été réalisée en utilisant la mesure d'effet Hall. Le mono-sulfure d'étain, SnS, est habituellement connu comme étant un semi-conducteur de type p [23]. Les niveaux d'accepteurs sont créés par les sites vacants de l'étain ionisé [24]. A partir du tableau III.3 on note que les films de la première série sont de type n, d'un côté, et d'un autre côté on remarque aussi que ces films sont riches en étain, tandis que les films obtenus à partir du méthanol sont quasi stœchiométriques.

Comme le type de conductivité des films SnS est essentiellement contrôlé par la concentration de Sn dans le composé. Les atomes de Sn jouent le rôle des donneurs et conduisent à la conduction de type n. Un comportement similaire du type de conduction en raison de l'excès la quantité de Sn a été observée par Sajeesh et al. [25]. D'autre part, les films de la deuxième série représente une conductivité de type p.

Cette différence dans la composition des films provient de la différence des propriétés des deux solvants qui peuvent altérer le mécanisme de croissance des films. Par conséquent, les films de SnS de type p et de type n peuvent être utilisés pour former la structure de la jonction p-n par la technique spray ultrasonique.

PARTIE II

Couches minces de disulfure d'étain (SnS_2)

III.2 L'effet de la température de substrat (T_S)

III.2.1 Propriétés structurales

Sur la figure III.14, nous avons porté les spectres de diffractions des rayons X des couches minces de SnS_2 élaborées par spray ultrasonique pour différentes température de substrats.

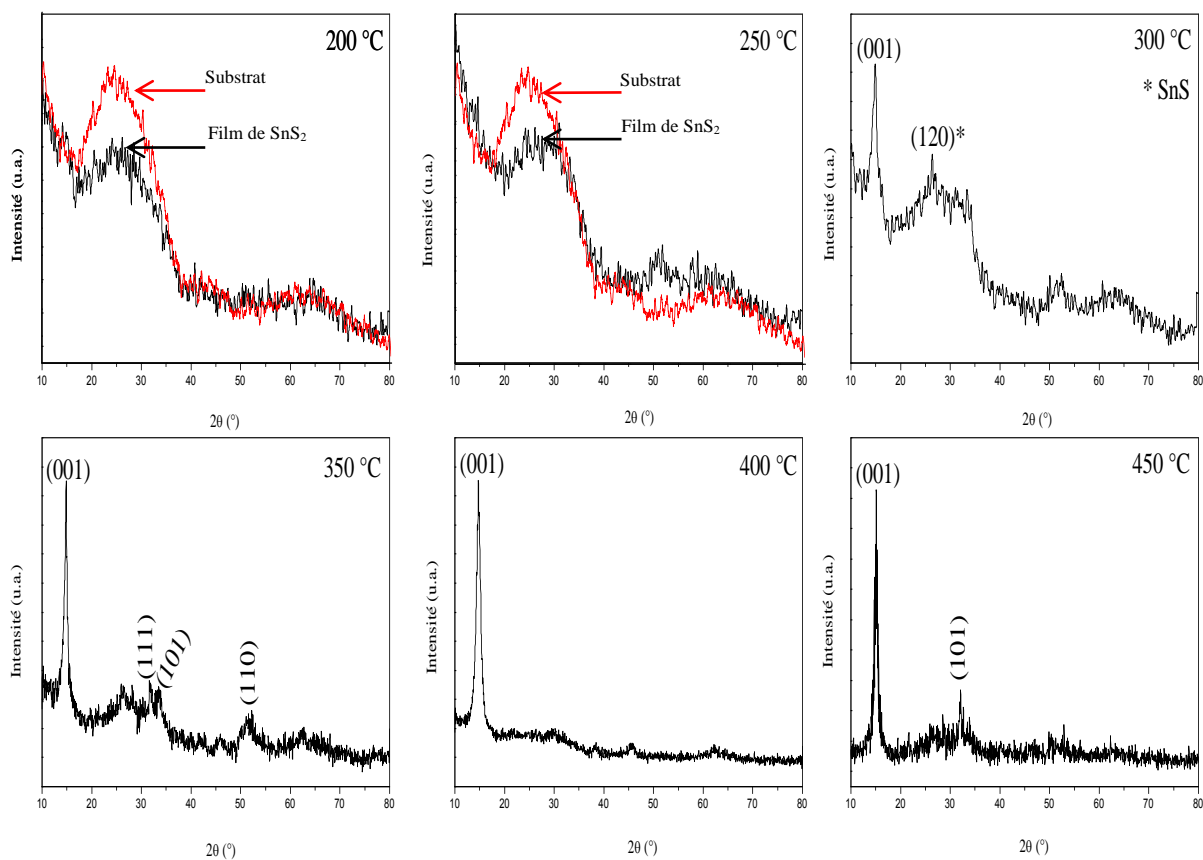


Figure III.14 : Spectres de rayons X des échantillons de disulfure d'étain, déposés à différentes températures.

Les spectres de diffraction obtenus dans l'ensemble de nos films sont caractéristiques du SnS_2 . D'autre part, pour les températures inférieures à 300 °C et à faible angle de diffraction nous notons la présence d'un pic très large sous forme de bosse, ce dernier est caractéristique de la présence d'une phase amorphe dans nos films. Ceci nous permet de dire que les deux films élaborés à 200 et 250 °C sont composés d'un tissu amorphe dans lequel sont noyées des cristallites de faible taille. Avec l'élévation de la température on note une amélioration dans la structure cristalline des différentes couches de SnS_2 , avec une orientation préférentielle selon

la direction de croissance «C» perpendiculaire aux plans (001) située à l'angle $2\theta \sim 15.1^\circ$, pour laquelle l'axe est perpendiculaire au substrat. On remarque aussi que au-delà de la température de 300°C la disparition de la raie relative au plan (120) correspondante a la phase SnS, et l'apparition de deux raies, la première raie située à $2\theta=32.59^\circ$ correspondant au plan (101) et la deuxième raie qui apparaît à $2\theta=50.01^\circ$ correspondant au plan (110), et toutes les deux appartiennent à la phase SnS₂. En revanche le film élaboré à 400°C présente un seul pic intense de diffraction d'orientation préférentielle suivant la direction (001). Tous ces résultats indiquent qu'une meilleure cristallisation des films est obtenue avec l'augmentation de la température du substrat et surtout pour la température 400°C .

D'autre part la comparaison de ces spectres de diffraction avec la fiche ASTM 23-0677 confirme la cristallisation des films sous la structure hexagonale de type $\beta\text{-SnS}_2$. Des résultats similaires à ce que nous avons obtenu ont été rapportés dans la littérature [26, 27].

L'évolution, en fonction de la température de substrat, de l'intensité du pic qui correspond au plan (001) de la phase hexagonale des films minces de SnS₂ est montrée sur la figure III.15. Comme on peut le voir, l'intensité de ce pic augmente avec l'augmentation de la température du substrat. Ce qui peut être expliqué par l'amélioration de la qualité cristalline des films de SnS₂.

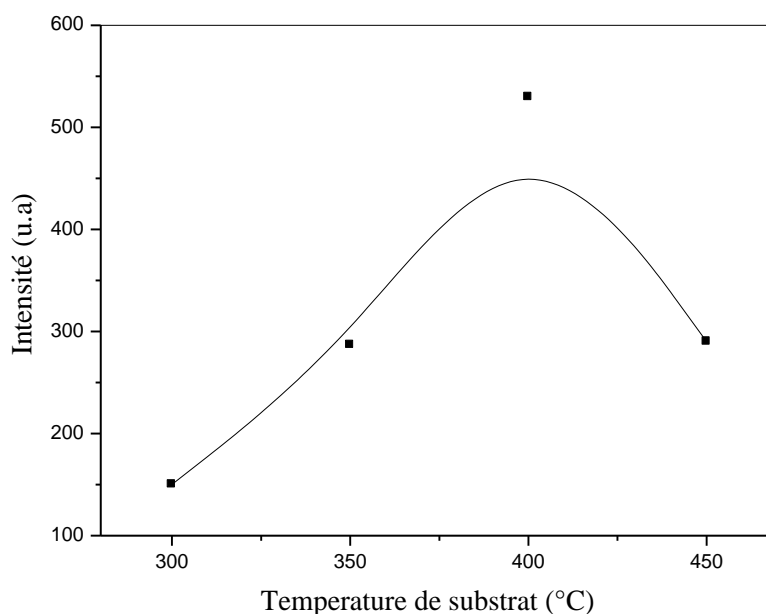


Figure III.15 : Variation de l'intensité du pic qui correspond aux plans (001) en fonction de T ($^\circ\text{C}$).

III.2.1.1 Taille des cristallites et déformation

La moyenne de la taille des grains D des couches minces de SnS₂ a été calculée à partir de la formule de Scherrer. A partir de la figure III.16 qui représente la variation de D en fonction de T_s en remarque que la taille des cristallites augmente avec l'augmentation de T_s de 15 jusqu'à 34 nm. Cependant, les films de SnS₂ peuvent être considérés comme des films nanocristallines ou nanostructurés. Il est a noté aussi que les couches minces élaborées à des températures élevées contiennent des cristallites de taille plus large, ce qui conduit à la réduction des déformation ainsi que les contraintes dans le réseau cristallin des films et par conséquent l'amélioration de la cristallinité des couches de SnS₂ comme il a été bien confirmé à partir des spectres de RX.

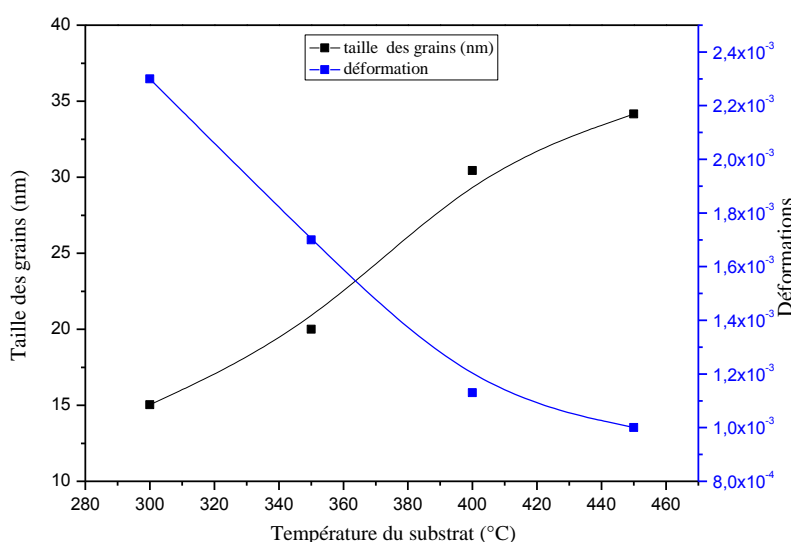


Figure III.16 : Variation de la taille des cristallites et des déformations en fonction de T_s .

Dans le tableau III.4 nous avons rapporté la variation de la taille des grains et la distance interatomique calculé à partir des spectres de diffraction des RX en utilisant le logiciel X'Pert High Score fournit par X'Pert Pro Co., Ltd. et celle obtenu à partir de la fiche ASTM.

Tableau III.4 : Variation de la taille des grains D et la distance interatomique d_{hkl} pour le pic (001).

T_s (°C)	D (nm)	d_{hkl} (Å)	
		Spectres D.RX	fiche ASTM
300	15,04	5. 8923	5.8900
350	20	5. 8920	
400	30,44	5. 8907	
450	34,15	5. 8903	

Satyanarayana et al. [28], ont rapporté dans leur étude que la distance interatomique dans les matériaux semi-conducteurs augmente lorsque la taille des grains diminue à l'échelle

nano. Cependant, on ne peut trouver aucun changement dans la valeur de d_{hkl} des films de SnS₂ même si leurs taille est de l'ordre nanométrique. Ce qui est en bonne corrélation avec nos résultats, comme en peut le remarqué directement à partir du tableau III.4. Su et al. [29], An et al. [30, 31], Li et al. [32], Shen et al. [33], et Chen et al. [34], ont aussi observés les mêmes résultats pour des films de SnS. A la fin, en peut conclure que l'effet de la taille des grains sur la distance interatomique des couches minces de SnS₂ est négligeable.

III.2.2 Propriétés morphologiques et composition chimique

La morphologie des films de SnS₂ a été étudiée à l'aide d'un microscope électronique à balayage. Les images du MEB des films déposés à différentes températures du substrat sont représentées sur la figure III.17.

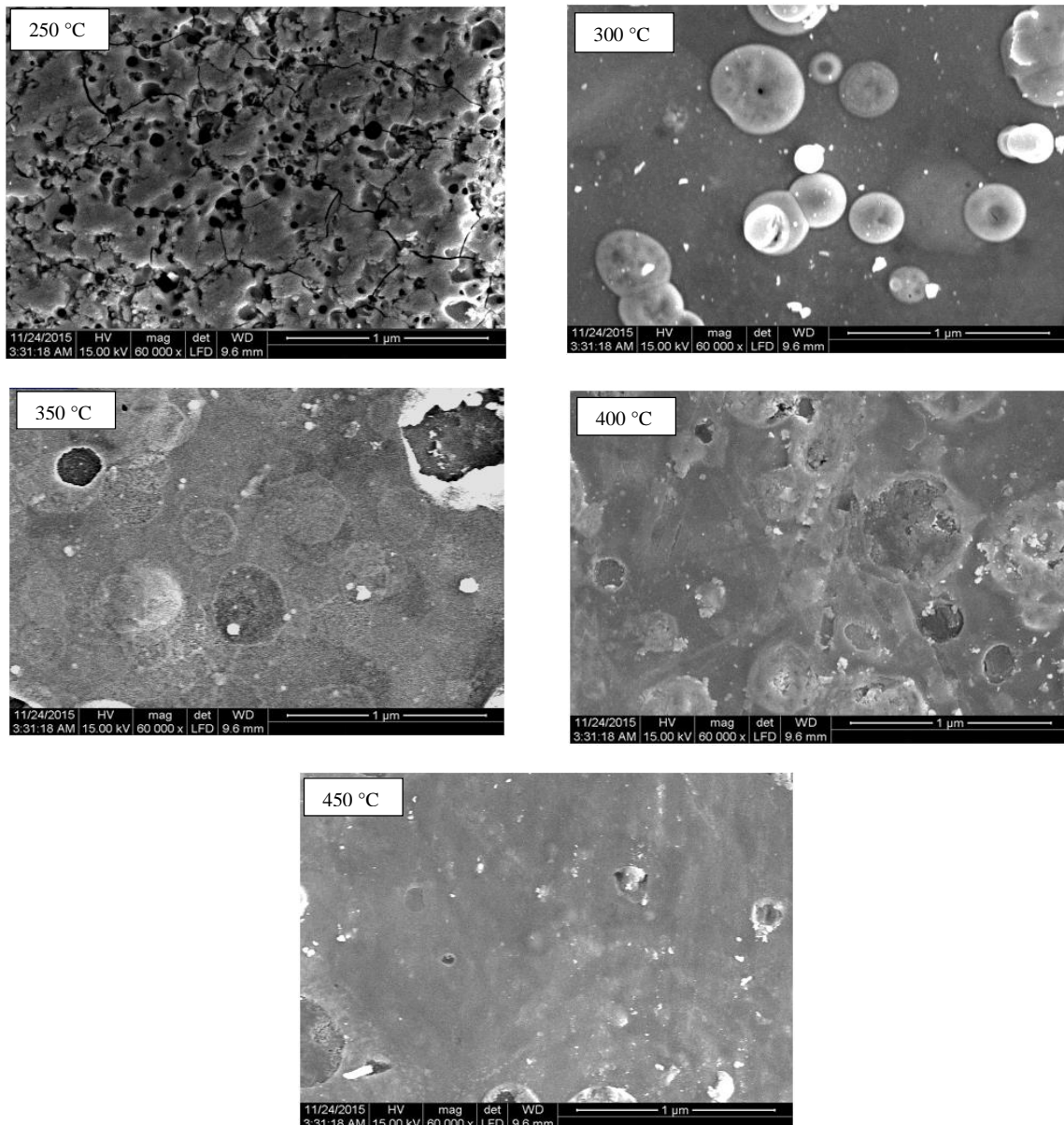


Figure III.17 : Images MEB des films SnS₂ déposés à différentes températures de substrat.

A partir de ces micrographes on remarque que la surface des films déposés à basse température ($< 350\text{ }^{\circ}\text{C}$) ont un aspect rugueux. En remarque aussi que, la surface de ces films contient des pores avec une distribution non homogène, et ses derniers peuvent être causé par l'exo-diffusion du soufre [35]. Mais, avec l'augmentation de T_s on note la disparition de ces pores et la formation d'une surface homogène, moins rugueuse et dense.

L'analyse de la composition des films de SnS_2 , a montré que le taux de soufre contenu dans l'ensemble des films décroît avec l'augmentation de la température de 68.75 jusqu'à 44.78 At%. Cela indique que les films élaboré avec des températures basses sont riche en soufre par rapport à ceux obtenus à des températures plus élevées.

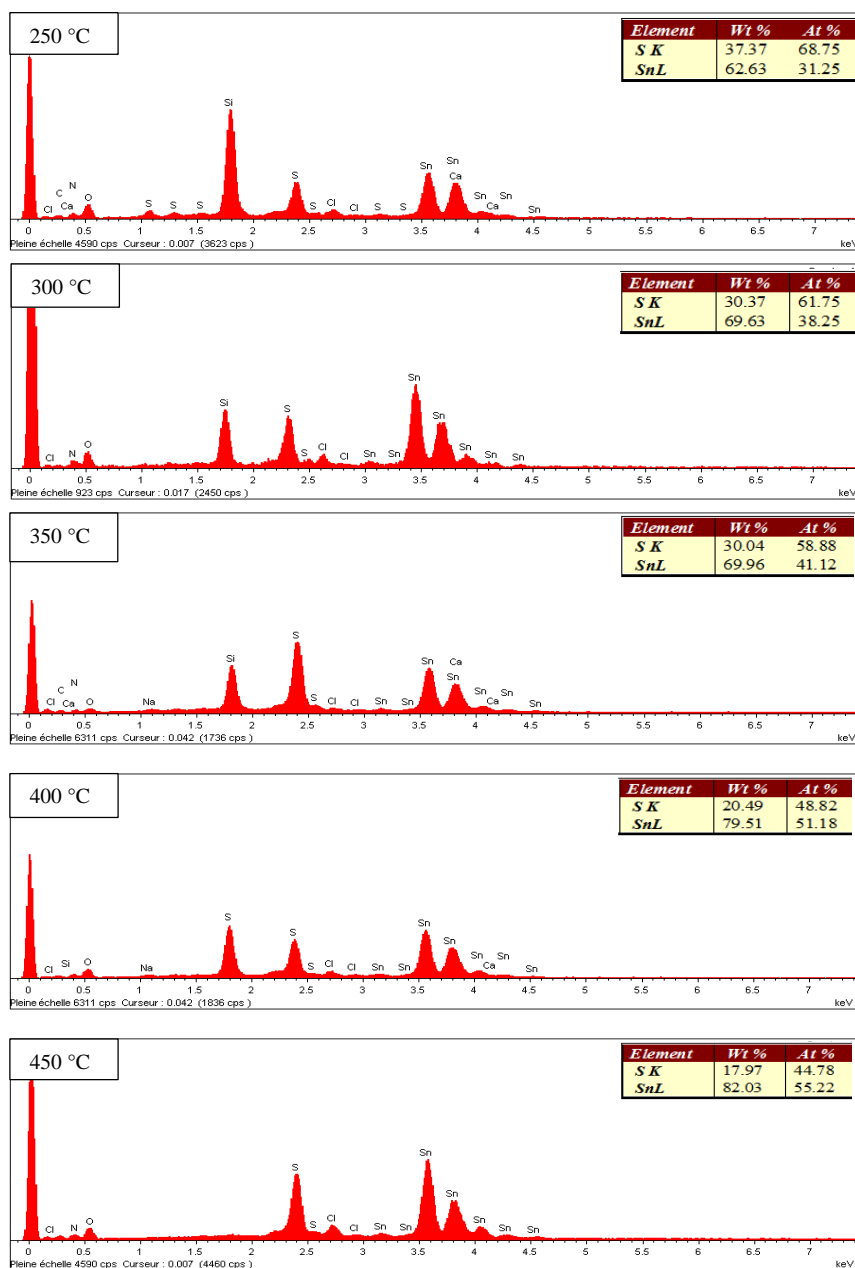


Figure III.18 : Spectres EDX des couches minces de SnS_2 préparées à différentes températures.

On a aussi noté, qu'avec la croissance de T_s , le rapport de Sn sur S dans les couches de SnS_2 augmente de 0.45 à 1.23. La variation de la proportion du pourcentage atomique du Sn/S en fonction de T_s est illustrée sur la figure III.19

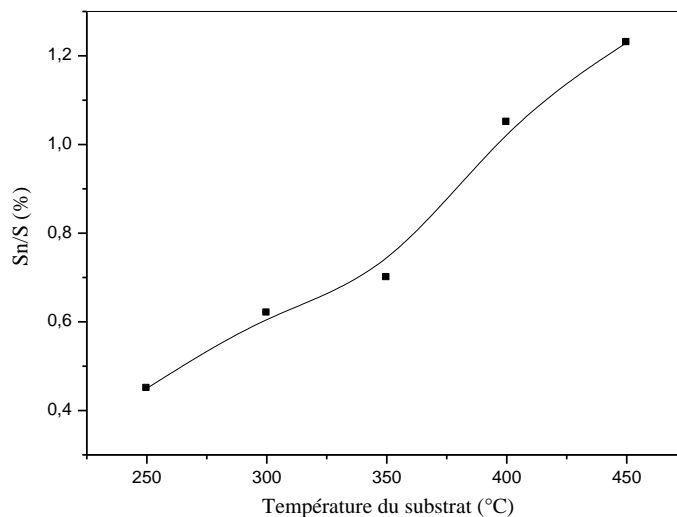


Figure III.19 : Variation du rapport Sn/S en fonction de T_s .

Cette variation dans la composition élémentaire des films de SnS_2 avec T_s peut être attribuée principalement à la mobilité des atomes et/ou à la ré-évaporation des atomes évaporé du soufre à cause de la haute pression de la vapeur du soufre [36, 37]. Tant que pour les températures basses du substrat, la mobilité des atomes évaporés à la surface du substrat est plus faible, et le taux de ré-évaporation à partir de la surface est aussi négligeable. Alors, un maximum nombre des atomes déposé du soufre peut réagir avec les atomes d'étain et produire des films stœchiométriques de SnS_2 . Bien que lors de l'augmentation de T_s , la nature non-stœchiométrique des films accroit, due à la croissance des facteurs déjà citer ; mobilité des adatoms bien que la ré-évaporation des atomes de soufre à partir du substrat chaud rendent les films plus pauvre en soufre [37].

Aussi, et en se basant sur le diagramme de phase du système Sn-S (figure II.8 du 2ème chapitre), on peut dire que la phase SnS_2 est favorisée dans la condition de concentration élevée S. Cependant avec la réduction du Soufre la formation de phase SnS est favorisée [38]. Et ceci confirme les résultats expérimentaux que nous avons eus.

III.2.3 Propriétés optiques

L'importance de la détermination des propriétés optique dans un semi-conducteur est due à leur utilité pour la détermination de nombreuses caractéristiques tel que : La transparence, et l'énergie de gap.

III.2.3.1 Absorption

A cause des différentes tailles et la nature nano, les couches minces peuvent présenter des propriétés optiques distinctes [39]. Sur La figure III.20 nous avons présenté la variation du coefficient d'absorption α en fonction de la longueur d'onde des films minces de SnS₂ obtenus à différentes températures du substrat.

La première remarque qu'on peut tirer de ces spectres, que l'ensemble des films présente un grand coefficient d'absorption (de l'ordre de 10^4), et cette grande valeur suggère l'existence des transitions optique directes [40].

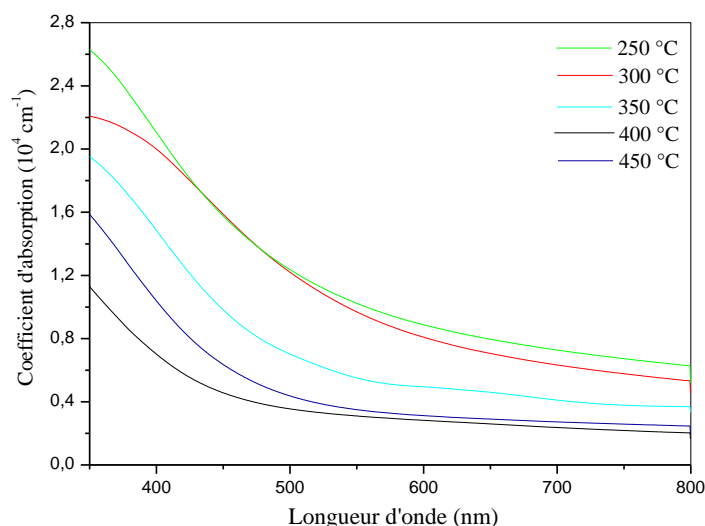


Figure III.20 : Spectres d'absorption en fonction de la longueur d'onde des films préparés à différentes températures du substrat.

D'une autre part, on peut remarquer que l'absorption des films diminue lorsque T_s augmente.

III.2.3.2 Gap optique

Afin de déterminer la valeur du gap optique des différentes couches de SnS₂ nous avons exploité les spectres d'absorptions tout en utilisant la formule de Tauc (voir chapitre II, équation II.6). Comme en l'a déjà mentionné en utilisera n égale à $\frac{1}{2}$ pour cette formule à cause des transitions directes obtenus pour les films de SnS₂. La valeur de E_g est déduite à partir de

l'extrapolation de la partie linéaire de la courbe de la variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ comme il est bien indiqué sur la figure III.21.

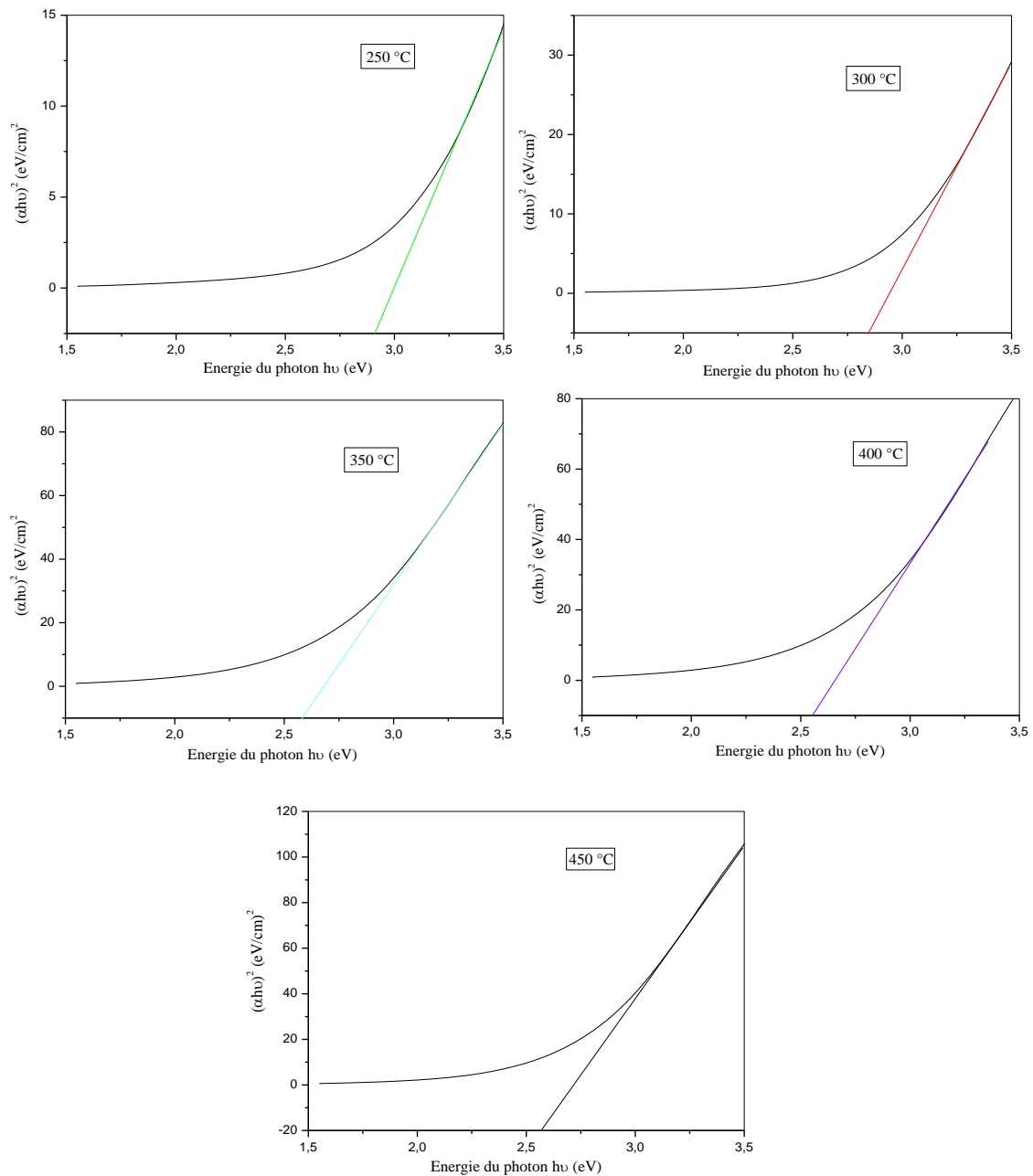


Figure III.21 : variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie du photon.

La figure III. 21 montre la variation du gap optique en fonction de la température du substrat. Dans la gamme de la température explorée et d'après la figure III.22 on aperçoit que ce paramètre influe directement sur la variation de la valeur de E_g , qui est comprise dans la

gamme de 2,8 à 2,56 eV. Ces valeurs sont très proches des valeurs du gap optique du SnS₂ rapportées dans la littérature par différents chercheurs [40, 41].

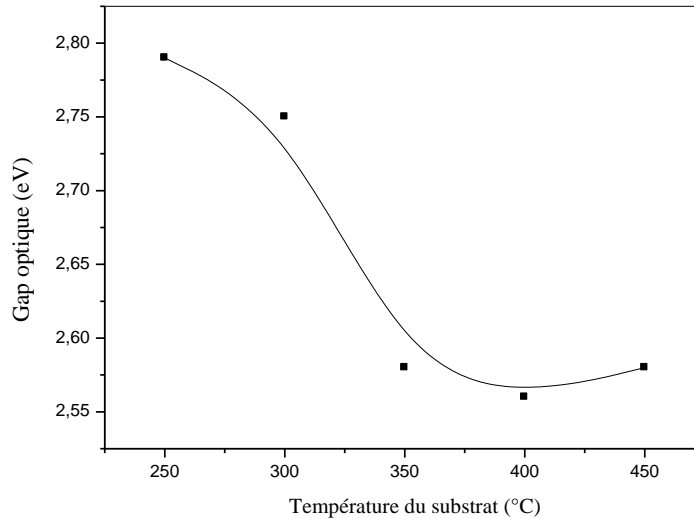


Figure III.22 : variation de l'énergie du gap en fonction de la température de substrat.

Ce changement dans l'énergie de gap peut être expliqué par l'augmentation de la taille des grains. Car il a été démontré par Brus [42] dans son étude que l'accroissement de la taille des grains dans un semi-conducteur à large gap réduit le gap optique (voir figure III.23).

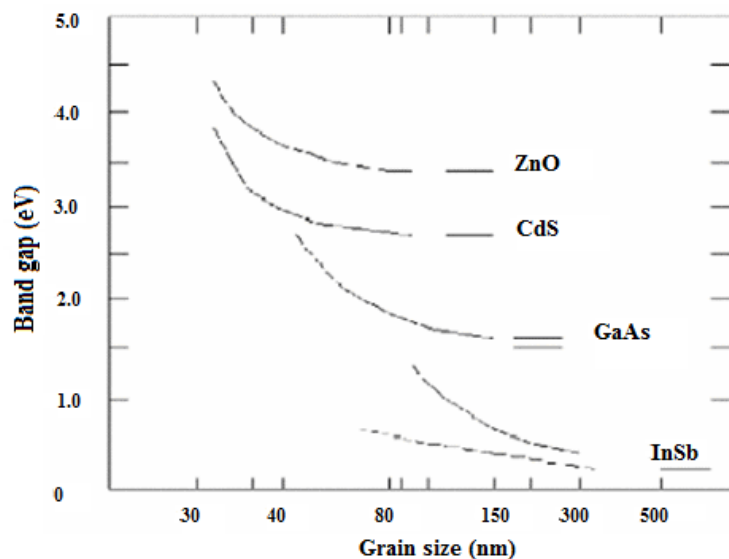


Figure III.23 : La variation de gap optique en fonction de la taille de grain [42].

III.2.3.3 Indice de réfraction

Plusieurs études ont suggéré l'existence d'une corrélation directe entre l'indice de réfraction et l'énergie du gap. La figure III.24 montre la variation de l'indice de réfraction avec l'énergie du gap E_g en utilisant trois modèles.

Le premier modèle a été proposé par Moss [43], et représente une simple relation de la forme suivante :

$$n^4 E_g = K \text{ avec } K = 95 \text{ eV} \quad (\text{III.1})$$

Aussi, Ravindra et al. [44, 45] ont proposé une relation linéaire régissant la variation de l'indice de réfraction avec E_g dans les semi-conducteurs exprimée comme suit :

$$n = 4,08 - 0,62 E_g \quad (\text{III.2})$$

Et le troisième modèle c'est celui de Hervé-Vandamme [46], dans-lequel il propose que le calcul de l'indice de réfraction dans les semi-conducteurs se fait à partir de la relation :

$$n^2 = 1 + \left(\frac{A}{E_g + B}\right)^2 \quad (\text{III.3})$$

Tant que A et B sont des constantes, $A \sim 13.6 \text{ eV}$ et $B \sim 3.4 \text{ eV}$ et E_g est donné à partir des données expérimentales.

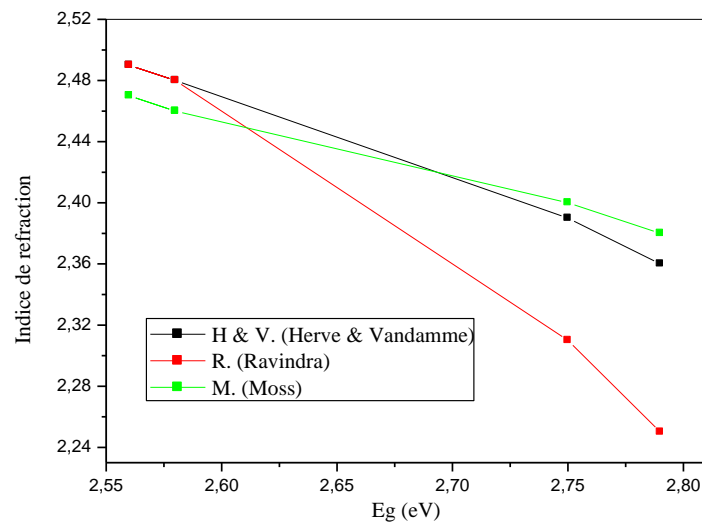


Figure III.24 : Variation de l'indice de réfraction en fonction de E_g .

Comme on peut le voir sur la courbe ci-dessus, les trois méthodes de calculs représentent une même allure de variation de l'indice de réfraction avec des valeurs très proches, d'un côté, et d'un autre côté on peut noter aussi que l'indice de réfraction varie très peu avec la température du substrat. Aussi on constate la stabilité de ces valeurs au-delà de $300 \text{ }^\circ\text{C}$ et ceci peut être attribué à la réorganisation de réseau et indiquant une meilleure cristallisation des films comme il a été déduit à partir des RX.

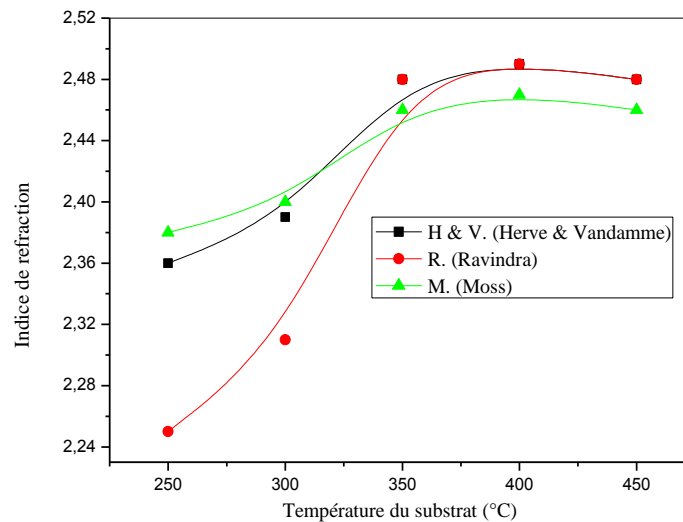


Figure III.25 : Variation de l'indice de réfraction en fonction de la température du substrat pour les trois méthodes de calculs.

Donc, la variation de l'indice de réfraction avec la température du substrat peut s'expliquer par les différentes réactions qui peuvent avoir lieu durant la croissance de film ainsi que par la mobilité des espèces sur la surface du substrat et l'influence de la température sur cette dynamique.

III.2.4 Propriétés électriques

Sur la figure III.26, nous avons rapporté la variation de la résistivité et la conductivité électrique en fonction de la température du substrat. A partir de cette figure on remarque que la résistivité électrique décroît avec l'augmentation de T_S de $1.33 \cdot 10^4$ à $3.8 \cdot 10^3$ ($\Omega \cdot \text{cm}$). On remarque aussi, que pour les hautes températures et spécifiquement pour $T_S = 450$ °C, cette diminution apparait très appréciable. D'un autre côté, pour cette région ($T_S > 300$ °C), on note que la conductivité électrique augmente linéairement avec la température. La haute résistivité de la couche SnS_2 obtenue à 300 °C, est probablement due à la petite taille des grains et la mauvaise cristallinité. Pendant, la croissance de T_S , la taille des cristallites augmente et conduit à la diminution de la résistivité [47], et donc cette variation de la résistivité peut être attribuée à l'amélioration de la cristallisation.

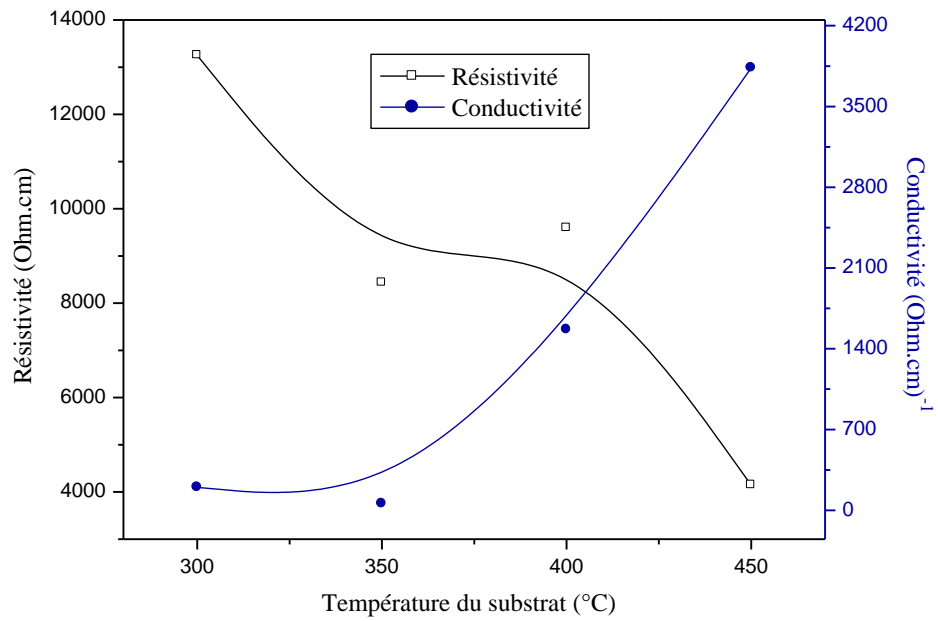


Figure III.26 : Variation de la résistivité et la conductivité en fonction de la température de substrat.

PARTIE III

Couches minces de sulfure de cuivre de zinc CuZnS

Dans cette troisième partie de ce chapitre, nous avons étudié l'effet du temps de dépôt, en utilisant l'eau distillée comme solvant, sur les propriétés optiques des couches minces de CuZnS élaborés par Spray ultrasonique. Les conditions expérimentales utilisées lors de la préparation de cette série sont regroupées dans le chapitre II. Quatre temps de dépôt sont utilisés 20, 30, 40 et 50 minutes tout en fixant la température du substrat à 375°C.

III.1 Propriétés optiques

Le procédé employé pour cette étude permet d'agir sur plusieurs paramètres pouvant influencer les caractéristiques optiques des films déposés. Les différents calculs de ces caractéristiques ont été menées afin d'optimiser les conditions ayant un effet notable sur les propriétés optiques des films élaborés de CuZnS.

III.1.2 Absorption

Les spectres de l'absorption, en fonction du temps de dépôt, sont présentés sur la figure III.27

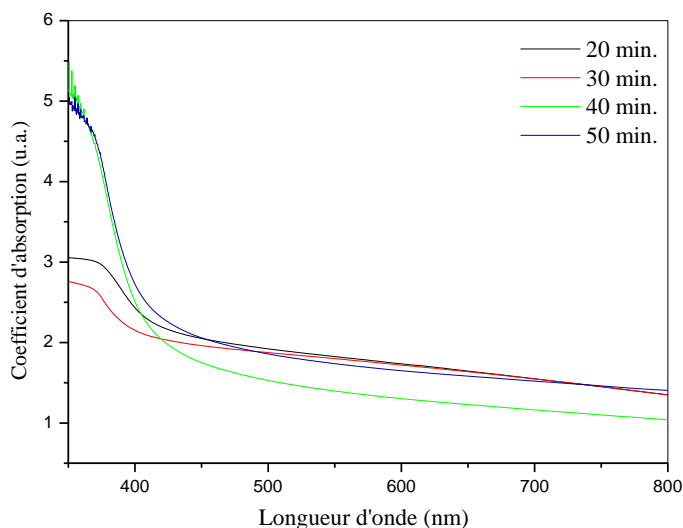


Figure III.27 : Spectres d'absorption en fonction de la longueur d'onde des films de CZS.

On remarque que le coefficient d'absorption obtenu pour les temps de dépôt élevé est à deux fois plus élevé que celui obtenu à 20 et 30 min. Cette augmentation de l'absorption des

films, observée lorsque le temps de dépôt augmente, est principalement due à l'influence de l'épaisseur qui augmente aussi avec le temps de déposition.

III.1.3 Gap optique

Comme il a été mentionné dans le chapitre précédent, l'estimation du gap optique peut être faite à partir de l'extrapolation de la courbe qui présente l'évolution de $(\alpha h\nu)^n$ en fonction de $(h\nu)$. Pour les transitions directes et indirectes n, prend les valeurs 2 et $\frac{1}{2}$ respectivement.

Les figures III.28 et III.29 représentent la variation de $(\alpha h\nu)^2$ et $(\alpha h\nu)^{1/2}$ en fonction de $(h\nu)$ respectivement pour les quatre temps de dépôt utilisés.

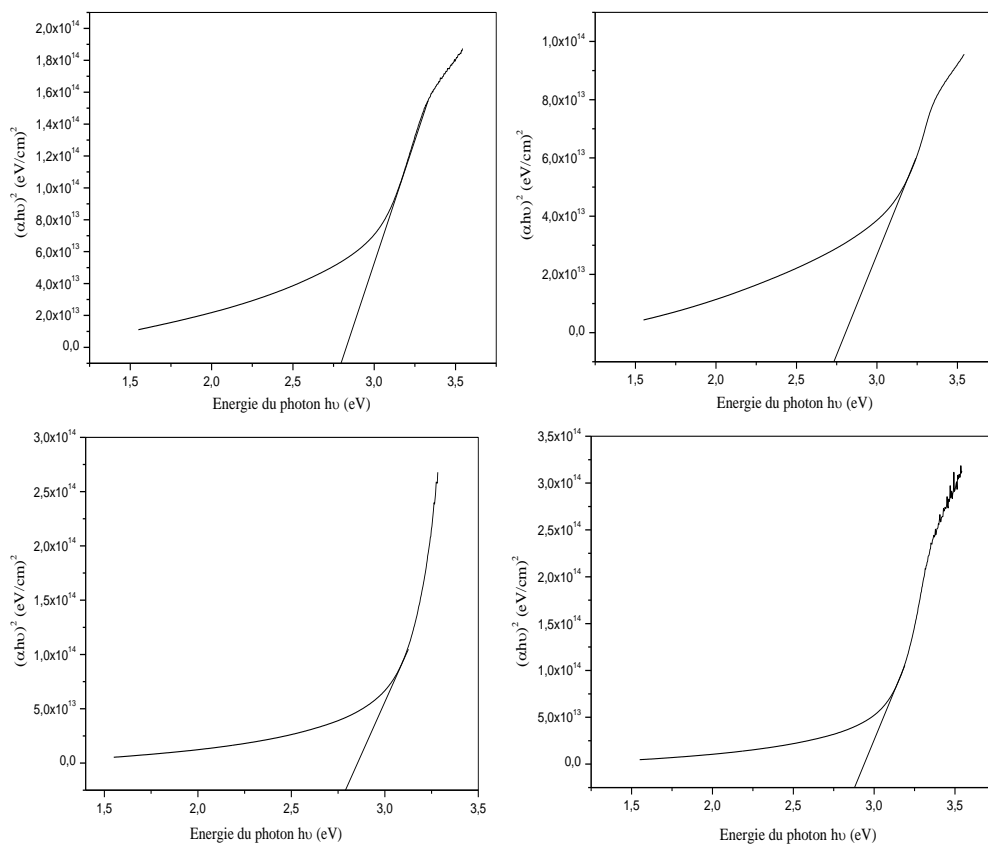


Figure III.28 : variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie du photon .

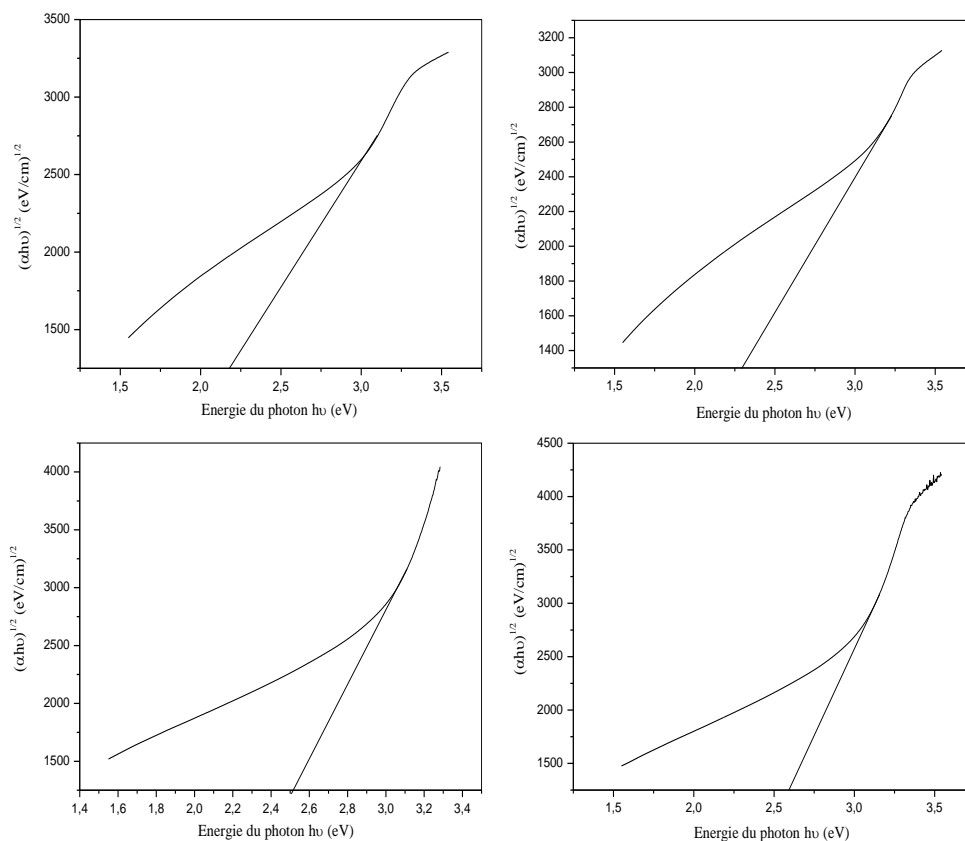


Figure III.29 : variation de $(\alpha hv)^{1/2}$ en fonction de l'énergie du photon.

Nous constatons d'après la figure III.29, une influence de temps de dépôt sur l'énergie de gap, car il accroît avec la croissance de t . Pour l'ensemble de nos films le gap varie dans la gamme de 2,65 à 2,85 eV pour les transitions directes, et entre 2,15 à 2,5 eV pour les transitions indirectes. Ces valeurs sont proches des valeurs du gap optique du CZS rapportées dans la littérature [48, 49].

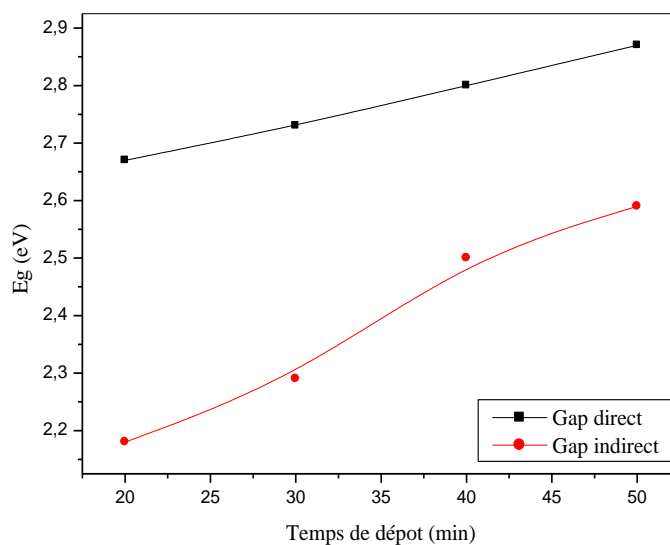


Figure III.30 : Variation du gap direct et indirect en fonction du temps de dépôt des films minces de CZS.

Références bibliographiques du chapitre III

- [1] L. Amalraj, C. Sanjeeviraja, M. Jayachandran, *J Cryst Growth*, 234 (2002) 683–689.
- [2] BR. Sankapal, RS. Mane, CD. Lokhande, *J. Mater Res Bull.*, 35 (2000) 2027–2035.
- [3] A. Boumaiza, T. Baudin, N. Rouag, R. Penelle, *Chin. Phys.Lett.* 24(6) (2007) 1759.
- [4] T.H. Sajeesh, K.B. Jinesh, C. SudhaKantha, K.P. Vijayakumar, *Applied Surface Science*, 258(2012) 6870– 6875.
- [5] S.K. Panda, A. Antonakos, E. Liarokapis, S. Bhattacharya, S. Chaudhuri, *Materials Research Bulletin*,42 (2007) 576–583.
- [6] B.G. Jeyaprakash, R. Ashok kumar, K. Kesavan, A. Amalarani, *Journal of American Science*, 6(3) 2010.
- [7] E. Guneri, C. Ulutas, F. Kirmizigul, G. Altindemir, F. Gode, C. Gumus, *Applied Surface Science* 257 (2010) 1189–1195.
- [8] M. Messaoudi, M.S. Aida, N. Attaf, T. Bezzi, J. Bougdira, G. Medjahdi, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 17(2014)38–42.
- [9] U. Chalapathi, B. Poornaprakash, Si-Hyun Park, *Solar Energy* 139 (2016) 238–248.
- [10] MetinKul, *Vacuum* 107 (2014) 213-218.
- [11] C. Ray, K. Karanjai, D. DasGupta, *Thin Solid Films* 350 (1999) 72-78.
- [12] P. Jain, P. Arun, *Thin Solid Films*. 548 (2013) 241–246.
- [13] Li Q, Ding Y, Wu H, et al., *Mater Res Bull.*, 37 (2002) 925–932.
- [14] Y. Jayasree, U. Chalapathi, P. UdayBhaskar, V. Sundara Raja, *Applied Surface Science*, 258 (2012) 2732– 2740
- [15] R.W. Miles, O.E. Ogah, G. Zoppi, I. Forbes, *Thin Solid Films*, 517 (2009) 4702–4705.
- [16] B. Kavitha, M. Dhanam, J. Ceram. Proc. Res., 10 (2009) 652–656.
- [17] E.O. Ogah, G. Zoppi, I. Forbes, R. Miles, *Thin Solid Films*, 517 (2008) 2485–2488.
- [18] P. Tygai, A.G. Vedeshwar, *Bull. Mater. Sci.*, 24 (2001) 297–300.
- [19] E. Guneri, C. Ulutas, F. Kirmizigul, G. Altindemir, F. Gode, C. Gumus, *Applied Surface Science*, 257 (2010) 1189–1195
- [20] K. Kamli, Z. Hadeif, B. Chouial, B. Zaidi, B. Hadjoudja, A. Chibani, *Surface Engineering*, 2017, <http://dx.doi.org/10.1080/02670844.2016.1271593>.
- [21] Y. Gupta, P. Arun, AA. Naudi, et al., *Thin Solid Films*, 612 (2016) 310–316.
- [22] P. Prathap, N. Revathi, KT. Ramakrishna Reddy, et al., *Thin Solid Films*, 518 (2009) 1271–1274.
- [23] E. Guneri, F. Gode, C. Ulutas, et al., *Chalcogenide Lett.*, 7 (2010) 685–694.
- [24] J. Vidal, S. Lany, M. d’Avezac, et al., *Appl Phys Lett.*, 100 (2012) 032104.
- [25] TH. Sajeesh, AR. Warriar, C. Sudha Kartha, et al., *Thin Solid Films*, 518 (2010) 4370–4374.
- [26] C. Khélia, K. Boubaker, T. Ben Nasrallah, M. Amlouk, S. Belgacem, *Journal of Alloys and Compounds*, 477 (2009) 461–467.
- [27] O.A. Yassin, A.A. Abdelaziz, A.Y. Jaber, *Materials Science in Semiconductor Processing* 38 (2015) 81–86.
- [28] V.N.T.K. Satyanarayana, A.S. Karakoti, D. Bera, and S. Seal, *Prog. Mater. Sci.*, 52 (2007) 699.
- [29] H. Su, Y. Xie, Y. Xiong, P. Gao, and Y. Qian, *J. Solid State Chem.*, 161 (2001) 190.
- [30] C. An, K. Tang, G. Shen, C. Wang, Q. Yang, B. Hai, and Y. Qian, *J. Cryst. Growth*, 244 (2002) 333.
- [31] C. An, K. Tang, Y. Jin, Q. Liu, X. Chen, and Y. Qian, *J. Cryst. Growth*, 252 (2003) 581.
- [32] Q. Li, Y. Ding, H. Wu, X. Liu, and Y. Qian, *Mater. Res. Bull.*, 37 (2002) 925.
- [33] G. Shen, D. Chen, K. Tang, L. Huang, Y. Qian, and G. Zhou, *Inorg. Chem. Commun.*, 6 (2003) 178.

- [34] D. Chen, G. Shen, K. Tang, S. Lei, H. Zheng, and Y. Qian, *J. Cryst. Growth*, 260 (2004) 469.
- [35] B. Shin, O. Gunawan, Y. Zhu, N. A. Bojarczuk, S. Jay Chey and S. Guha, *Progress in Photovoltaics*, 21 (2013) 72-76.
- [36] A. Roth, *Vacuum Technology*, North Holland, Amsterdam (1986).
- [37] M. Devika, N. Koteeswara Reddy, D. Sreekantha Reddy, Q. Ahsanulhaq, K. Ramesh, E. S. R. Gopal, K. R. Gunasekhar, et Y. B. Hahn, *Journal of The Electrochemical Society*, 155 (2) (2008) H130-H135.
- [38] D.I.Bletskan, *Journal of Ovonic Research*, 1(5) (2005) 61-69.
- [39] L.L. Cheng, M.H. Liu, S.C. Wang, M.X. Wang, G.D. Wang, Q.Y.Zhouand, Z.Q. Chen, *Semicond. Sci. Technol.* **28** (2013) 015020.
- [40] A.K. Abass, K.J. Majeid and H.A. Jassim, *Solid State Commun.* 57 (1986) 805
- [41] A. Voznyi, V. Kosyak, P. Onufrijevs, L. Grase, J. Vecstaudza, A. Opanasyuk, A. Medvid, *Journal of Alloys and Compounds*, 688 (2016) 130-139
- [42] L. Brus, *J. Phys. Chem.* 80 (1984) 4403.
- [43] T.S. Moss, *Proc. Phys. Soc. B* 63 (1950) 167.
- [44] N.M. Ravindra, V.K. Srivastava, *Infrared Phys.* 19 (1979) 603.
- [45] V.P. Gupta, N.M. Ravindra, *Phys. Stat. Sol. B* 100 (1980) 715.
- [46] P. Herve, L.K.J. Vandamme, *Infrared Phys.* 35 (1994) 609.
- [47] M. Devika, N. Koteeswara Reddy, D. Sreekantha Reddy, Q. Ahsanulhaq, K. Ramesh, E. S. R. Gopal, K. R. Gunasekhar, and Y. B. Hahn, *Journal of The Electrochemical Society*, 155(2) (2008) H130-H135.
- [48] C.C. Uhuegbu, E.B. Babatunde, C.O. Oluwafemi, *Turk. J. Phys.*, 32 (2008) 39–47.
- [49] N. Kitagawa¹, S. Ito¹, DC. Nguyen¹, H. Nishino, *Natural Resources*, 4 (2013) 142-145.

Conclusion générale

Conclusion générale

Ce travail de thèse, a porté sur l'élaboration et la caractérisation des couches minces de SnS, SnS₂ et CZS par une technique simple en l'occurrence le dépôt par spray ultrasonique afin d'étudier l'effet des paramètres de déposition ainsi que la technique utilisée, sur les propriétés structurales, optiques et électriques des films déposés.

Avant de présenter les résultats de la partie expérimentale de ce travail, nous avons montré qu'il est possible de réaliser et de mettre au point un système (banc expérimental) de dépôt de différents types de couches minces par la technique spray ultrasonique. Avec ce dispositif et en jouant sur les paramètres de déposition qui sont : le temps de dépôt, la nature du solvant et la température du substrat, les qualités cristallines et semi-conductrices des couches de SnS, SnS₂ et CZS ont été optimisées.

La partie expérimentale de ce travail a été répartie sur trois parties. Dans la première partie nous avons étudié l'effet de deux paramètres expérimentaux sur les propriétés fondamentales des films minces de SnS, à savoir le temps de dépôt et la nature des solvants (Eau distillée et Méthanol).

A partir des résultats obtenus lors des différentes caractérisations menées et les discussions correspondantes, on a pu conclure que: les films déposés avec l'eau distillée sont composés de deux phases SnS₂ et SnS, et leurs structures cristalline s'améliore avec l'augmentation du temps de dépôt. Cependant, les films préparés avec du méthanol avait une structure polycristalline, composé essentiellement de la phase SnS. Par ailleurs, l'analyse morphologique de la surface des films par MEB a révélé que les films déposés avec de l'eau distillée avaient un aspect très rugueux, avec une surface formée d'agglomération non régulière des grains. Cependant, les films déposés avec du méthanol ont une surface lisse, dense et uniforme. Nous avons expliqué cette variation dans la structure et la microstructure des films élaborés par la différence de la viscosité de l'eau distillée et du méthanol qui influence les processus de relaxation et de cristallisation structurale. Pour les durées de dépôts on a bien noté que leurs augmentations contribuent à l'amélioration de la qualité des films. L'étude des propriétés optiques a indiqué que l'énergie de gap s'est rétrécie avec le temps de dépôt.

Les mesures de la conductivité électrique par effet Hall ont montré que la nature du solvant a altéré le type de conductivité des films de SnS de type n pour ceux élaboré avec l'eau distillée au type p pour les couches minces obtenus à l'aide du méthanol, indépendamment des temps de dépôt utilisés.

La seconde partie de cette thèse a été consacrée à la réalisation des couches minces de disulfure d'étain. L'ensemble des films sont préparés par la même technique de dépôt à savoir la méthode spray ultrasonique, tout en étudiant l'influence de la température du substrat sur les différentes caractéristiques des films de SnS₂.

Du point de vue structural, nous avons noté que l'augmentation de la température du substrat permet d'améliorer la structure cristalline des films de SnS₂ avec la disparition des phases secondaires telles que le SnS. Cependant, nous avons noté que l'augmentation de la température est accompagnée par un élargissement de la taille des grains, ce qui a pour conséquence l'amélioration du transport grâce à l'augmentation de la mobilité des porteurs. Ce résultat a été confirmé par l'étude morphologique.

Vu que les films SnS₂ élaborés seront destinés aux applications optoélectroniques, une attention particulière a été donc accordée à leurs propriétés optiques et électriques. Les caractéristiques optiques des couches minces de SnS₂ sont aussi modifiées par la température du substrat Ts. Les coefficients d'absorption et les gaps optiques ont diminués avec Ts. La diminution de la largeur de la bande interdite avec la température de substrat suggère la disparition des défauts. Les mesures de la conductivité ont montré que l'effet de la température sur la conductivité intervient à travers leur influence sur la composition et la stœchiométrie des films d'une part et leur influence sur la taille des grains d'autre part.

Enfin, quatre échantillons de CZS ont été préparés sur des substrats de verre tout en variant le temps de dépôt. L'étude des propriétés optiques de ces films a indiqué que l'absorption de l'ensemble des films augmente avec l'augmentation du temps de dépôt d'une part, et d'autre part nous avons remarqué aussi que les valeurs de l'énergie de gap sont élargies avec le temps de dépôt.

Au terme de cette étude, nous pouvons dire que le spray ultrasonique est une technique bien adaptée à l'élaboration des couches minces de différents matériaux on l'occurrence le SnS, SnS₂ et CZS.