

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République algérienne démocratique et populaire
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique
جامعة عين تموشنت بلحاج بوشعيب
Université –Ain Temouchent- Belhadj Bouchaib
Faculté des Sciences et de Technologie
Département de Sciences des matières



Projet de Fin d'Etudes
Pour l'obtention du diplôme de Master en physique
Domaine : Science de la matière
Filière : PHYSIQUE
Spécialité : Physique des Matériaux

Etude Elaboration et caractérisation de couches minces de La-SnS₂

Présenté Par :

1/ Mr. BEGHALEM YACINE

Devant le jury composé de :

Din elhannani Djahid	U.Ain Témouchent	Président
Fekih Zakia	U.Ain Témouchent	Examineur
Dr. Mohamdi Mohamed Walid	U.Ain Témouchent	Encadrant (e)
Dr. Nebatti ech-cheroui Abdelkader	U.Ain Témouchent	Co-Encadrant(e)

Année Universitaire 2022/2023

Remerciements

Tout d'abord, nous remercions Dieu Tout-Puissant de nous avoir donné la volonté, le courage et Pour le peu de connaissances qui nous ont permis d'acquérir.

*Ce travail, que nous avons l'honneur de vous présenter, a été réalisé dans au centre microscopique du Département de Physique, Faculté des Sciences, Université d'Oran 1
Ahmed ben Bella.*

Nous tenons à exprimer notre sincère gratitude au Dr Mohamdi Mohamed Walid et Dr Nebatti Ech-Chergui Abdelkader pour leur patience, leur disponibilité et surtout leurs compétences scientifiques tout au long de notre travail de master.

Nous tenons aussi à remercier Dr. Din elhannani Djahid et Dr. Fekih Zakia de nous avoir honorés par la présidence de notre jury de soutenance et de nous avoir enseigné la physique durant notre cursus universitaire.

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

Nous n'oublions pas par cette occasion de remercier tous les gens du laboratoire de génie physique et du département de physique Sidahmed, sadek

Enfin, nous remercions tous les enseignants, les camarades de classe, les amis et tous ceux qui ont contribué. Directement ou indirectement pour réaliser ce travail.

Enfin, nous remercions tous les enseignants, les camarades de classe, les amis et tous ceux qui ont contribué. Directement ou indirectement pour réaliser ce travail.



Dédicaces

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

((الحمد لله))

Merci ALLAH

Je dédie le présent mémoire : A ma mère et A mes frères et ma sœur et ma Grand-mère pour leurs encouragements et leurs soutiens A Toute ma famille, A tous mes amis. A tous ceux et celles que j'aime de près comme de loin.

Ce travail est un hommage à mon père

((رحمه الله))



Contents

INTRODUCTION.....	1
Chapitre I : Le concept général des couches minces et les différentes techniques de dépôt.....	5
I.1 : Introduction :	7
I.2 : Définition d'un semi-conducteur :	7
I.3 : Théorie des bandes et familles des matériaux.....	7
I.4 : Le dopage dans les semi-conducteurs :	9
I.5 : Généralités sur les Couches minces :	11
I.5.1 : Applications des couches minces :.....	11
I.5.2 : Mécanismes de croissance des couches minces :	11
1.6 : Quelques méthodes de dépôt de couches minces.....	12
1.7 : Sulfure d'étain :.....	13
1.7.1 : Mono sulfures d'étain :.....	13
1.7.2 : Disulfure d'étain SnS_2 :.....	14
1.8 Techniques d'élaboration de sulfure d'étain :	14
I.9 : Propriétés du de sulfure d'étain :.....	15
I.9.1 : propriétés structurelles	15
I.9.2 : Propriétés optiques :.....	17
I.9.3 : Propriétés électriques :.....	17
I.10 : Structure de bandes d'un semi-conducteur :	19
I.10.1 : Description des bandes :	19
I.10.2 : Caractéristiques des bandes :	20
I.10.3 : Structure de bandes du SnS_2 :.....	20
1.11 : Conclusion :	21
Référence.....	22
Chapitre II : Fabrication des couches minces de SnS_2 et technique expérimental de dépôt	23
Section 1 : la technique de spray pyrolyse.....	25
II.1 : Spray Pyrolyse.....	25
II.1.1 Le principe de Spray Pyrolyse :	25
II.1.2 : Mécanisme de déposition :	26
II.1.3 : Montage expérimental Spray pyrolyse :	27
II.1.4 : Les composants de base de l'appareil :	30
II.1.5 : Le rôle des principaux éléments du bâti HOLMARC utilisé :.....	30
Section 2 : Procédure expérimentale	35
II.2 .1 Préparation des substrats	35
II.2 .2 : Choix de substrat	35

II.2 .3 : Procédés de nettoyage des substrats :.....	35
II.2 .4 : Mécanisme de formation de SnS ₂	36
II.2 .5 : Préparation des solutions :.....	37
II.2 .6 : Propriétés physiques : de Tin chlorure et Thiourea et Lanthanum.....	40
II.2 .7 : Conditions expérimentales :.....	41
II.2 .8 : Synthèse des couches minces :.....	41
Section 3 : Les techniques des caractérisations	43
II.3.1 : Analyse structurale :.....	43
II.3.2 : La spectrophotométrie UV-visible :	48
II.3.3 : La spectroscopie infrarouge IR :	52
II.3.4 : Analyse de la morphologie et compositions chimique (MEB-EDX) :.....	53
Reference:	58
Chapitre III : Résultats et discussions	58
III.1 Introduction :	64
III.2 Analyses structurales des couches	64
III.2.1 Études sur la diffraction des rayons X (DRX) et le Raman	64
III.3 Propriétés morphologiques et analyse de la composition élémentaire :.....	69
III.4. Analyse par FTIR :	71
III.5. Analyse optique.....	73
III.5.1. Transmittance et Le gap optique Eg	73
Reference.....	75
Conclusion générale :	76

Liste des figures :

Figure 1 : Représentation schématique de la théorie des bandes dans un solide cristallin.....	8
Figure 2 : Positionnement de la BC et de la BV dans le cas d'un conducteur, d'un isolant Et d'un semi-conducteur.	8
Figure 3 : Représentation simplifiée des configurations électroniques dans le cas d'un semi-conducteur intrinsèque (idéal), de type-n et de type-p.	10
Figure 4 : les étapes du procédé de fabrication de couches minces.	12
Figure 5 : Présentation des principaux procédés de dépôt de couches minces [6].	12
Figure 6 : Maille élémentaire des deux structures zinc blende et orthorhombique.	16
Figure 7: Location des atomes dans une couche mono-moléculaire de SnS ₂	16
Figure 8 : Processus de décomposition de la solution précurseur avec l'augmentation de la température proposé par Viguié et Spitz. [9].....	27
Figure 9 : Photo de la chambre expérimentale du système de spray pyrolyse laboratoire de l'université d'Oran1.....	28
Figure 10 : Schéma expérimentale du système de spray pyrolyse Du modèle Holmarc (HO-TH0-04BT)	30
Figure 11 : Compresseur.	31
Figure 12 : Régulateur de pression.....	31
Figure 13 : pompe seringue.	32
Figure 14 : Système de chauffage du porte-substrat du bâti Holmarc.	32
Figure 15 : Fenêtre de programmation des processus de dépôt de films par HOLMARC.....	33
Figure 16 : Substrats en verre et stylo à pointe de diamant.....	36
Figure 17: Organigramme présentées les différentes étapes de l'élaboration de SnS ₂ pur et dopé La..	38
Figure 18 : (a) : Le chlorure(II) d'étain SnCl ₂	39
Figure 19 : Spectre de diffraction des rayons-X (DRX) d'une couche mince [17].	44
Figure 20 : Schéma de fonctionnement d'un diffractomètre de rayons X [18].	44
Figure 21 : Principe de la loi de Bragg [20].	46
Figure 22 : Illustration montrant la définition de β à partir de la courbe de diffraction des Rayons X [17].	47

Figure 23 : Diagramme de Jablonski Evolution de l'énergie de vibration d'un atome stimulé par un laser [17].....	48
Figure 24 : Schéma représentant le principe d'un spectrophotomètre UV-Visible [26].	49
Figure 25 : Spectres typiques de transmittance d'une couche mince de SnS préparé à 300°C pendant 30 min [17].	50
Figure 26 : Détermination du gap d'énergie par la méthode d'extrapolation à partir de la Variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ pour une couche mince de SnS [17]	51
Figure 27 : Schéma de principe d'un spectromètre IR.....	52
Figure 28 : Schéma d'un MEB équipé d'un détecteur EDS.....	55
Figure 29 : l'interaction électron-matière.	56
Figure 30: Présentation des interactions électrons-matière : électrons secondaires (a), électrons rétrodiffusés (b) et rayons X (c).	56
Figure 31 : (a) Spectres XRD de films SnS ₂ non dopés et dopés au La avec deux concentrations de dopage (2at% et 4at%). (b) Spectres Raman des échantillons SnS ₂ , La-SnS ₂ #2% et La-SnS ₂ #4%. Tous les films ont été synthétisés à des températures de solvant de 100 °C et recuits à 200 °C pendant 30 minutes	65
Figure 32 : Déplacements Raman et FWH du mode A _{1g} en fonction des pourcentages atomiques de La des films minces SnS ₂	68
Figure 33 : Spectres d'images MEB de (a) SnS ₂ pur, (b) La-SnS ₂ dopé 2%, (c) La-SnS ₂ dopé 4%.	69
Figure 34 : Spectres EDX des échantillons (a) de SnS ₂ pur, (b) de La-SnS ₂ dopé 2% et (c) de La-SnS ₂ dopé 4%.....	70
Figure 35 : Spectres FTIR des films minces SnS ₂ purs et dopés au La.....	72
Figure 36: (a) Transmittance optique, (b) Extrapolation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie $h\nu$ pour (a) l'échantillon de SnS ₂ pur, (b) l'échantillon de La-SnS ₂ dopé 2% et (c) l'échantillon de La-SnS ₂ dopé 4%.....	73

Liste des Tableaux

Tableau 1 : Principales différences entre les deux procédés (PVD et CVD)	13
Tableau 2 : Propriétés électriques du matériau SnS.....	18
Tableau 3 : Conductivité électriques du matériau SnS ₂	19
Tableau 4 : Propriétés physiques : Tin chloride et Thiourea et Lanthanum.....	40
Tableau 5 : présente expérimentales d'élaboration des couches minces.	41
Tableau 6 : présente les constantes de réseau, la taille des cristallites, la déformation du réseau et la densité de dislocation obtenues à partir des spectres XRD des films SnS ₂ purs et des films SnS ₂ dopés au La préparés à des températures de solvant de 100 °C	66
Tableau 7 : Présente la déference entre les Spectres EDX des échantillons (a) de SnS ₂ pur, (b) de La-SnS ₂ dopé 2% et (c) de La-SnS ₂ dopé 4%.....	71

Liste des abréviations

APT : Atom probe tomography.

BC : Bande de Conduction.

BV : Bande de Valence.

CBD : Chemical Bath Deposition.

PVD : Physical Vapor Deposition.

CVD : Chemical Vapor deposition.

PECVD : Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition.

LCVD : Laser Chemical Vapor Deposition.

DRX : Diffraction des rayons X.

EDX: Energy Dispersive X-ray.

FTIR : Spectroscopie infrarouges à transformée de Fourier.

HC : Hexagonale Compacte.

IR : Infrarouge.

ITO: Indium doped Tin Oxide.

MEB : Microscope Electronique à Balayage.

SEM: Scanning Electron Microscopy.

MO: Metal Oxides.

OTC : Oxydes Transparents et Conducteurs.

SAT : sonde atomique tomographique.

SEM : Scanning Electron Microscopy.

UV : Ultra-Violet.

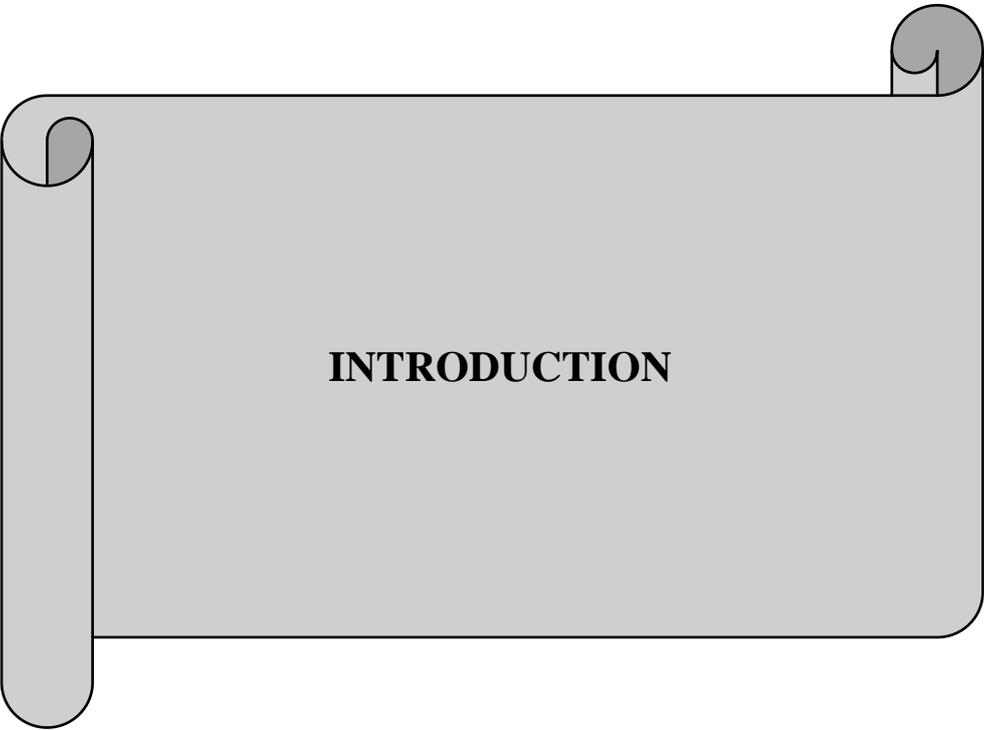
XRD : X-Ray Diffraction.

XPS: X-Ray Photoelectron Spectroscopy.

La: Lanthanum

SnS : Mono sulfure d'étain

SnS₂ : Disulfure d'étain



INTRODUCTION

Introduction

La synthèse de films minces de SnS₂ (disulfure d'étain) a suscité un intérêt croissant en raison de ses propriétés prometteuses en tant que matériau semi-conducteur pour diverses applications optoélectroniques [1, 2]. Dans cette mémoire, nous nous concentrons sur la synthèse de films minces de SnS₂ dopé et non dopé au lanthane (La) en utilisant la méthode de dépôt par pulvérisation chimique, telle que spray pyrolyse. Nous étudions l'effet du dopage sur les propriétés structurales, morphologiques et optiques du SnS₂ et caractérisons les échantillons à l'aide de techniques telles que la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB), la spectroscopie de dispersion d'énergie (EDX), la spectroscopie UV-visible et l'infrarouge.

Le dopage joue un rôle essentiel dans la fabrication et l'optimisation des semi-conducteurs, qui sont les matériaux de base utilisés dans de nombreux dispositifs électroniques[3]. En introduisant délibérément des impuretés dans la structure cristalline des semi-conducteurs, le dopage permet de contrôler finement leurs propriétés électriques. En dopant de manière appropriée, il est possible de modifier la conductivité du matériau, d'influencer sa réactivité chimique, voire de créer des régions chargées positivement ou négativement. Ces modifications précises sont essentielles pour la conception et la fabrication de dispositifs optoélectroniques avancés tels que les diodes, les transistors et les cellules solaires. Dans cette étude, nous nous pencherons sur l'impact du dopage sur les propriétés des semi-conducteurs, en mettant l'accent sur son rôle dans la création de jonctions PN et ses applications dans le domaine de l'électronique[4, 5].

Au cours des dernières années, plusieurs travaux de recherche ont été réalisés dans le domaine de la synthèse de films minces de SnS₂. Par exemple deux travaux, LS Price et al [6, 7] ont utilisé la méthode de dépôt en phase vapeur assistée par plasma pour synthétiser des films minces de SnS₂ avec une structure cristalline bien définie. Ils ont démontré que les propriétés optiques des films pouvaient être modulées en contrôlant les conditions de croissance.

D'autres chercheurs ont exploré l'utilisation de différentes méthodes de dépôt pour la synthèse de films minces de SnS₂. Chen et al.[8] Ont utilisé la méthode de dépôt chimique en phase vapeur (CVD) pour synthétiser des films minces de SnS₂ avec une conductivité améliorée en dopant avec du cobalt. Ils ont observé une augmentation significative de la conductivité électrique et des performances électrochimiques des films dopés.

Introduction

En outre, la pulvérisation chimique, telle que spray pyrolyse, a été largement utilisée pour la synthèse de films minces de SnS₂. A. Arulanantham et al. [9] ont utilisé le spray pyrolyse pour déposer des films minces de SnS₂ sur des substrats flexibles, démontrant ainsi la possibilité de fabrication de dispositifs flexibles à base de SnS₂.

La pulvérisation chimique, telle que la spray pyrolyse, est une méthode de dépôt largement utilisée pour la fabrication de films minces avec un contrôle précis de la composition et de la morphologie. Comparée à d'autres techniques de dépôt telles que l'évaporation thermique ou la pulvérisation cathodique, la pulvérisation chimique offre plusieurs avantages significatifs. Tout d'abord, elle permet une grande flexibilité dans le choix des matériaux cibles, ce qui facilite la synthèse de composés complexes tels que le SnS₂. De plus, la pulvérisation chimique permet un dépôt homogène sur de grandes surfaces, ce qui est essentiel pour la fabrication de dispositifs à grande échelle. De plus, la méthode de pulvérisation chimique offre une bonne adhérence des films minces sur les substrats, garantissant ainsi une bonne stabilité mécanique [10, 11].

En outre, la pulvérisation chimique présente un avantage en termes de contrôle de la composition et de la pureté des films. La méthode permet d'ajuster facilement les paramètres de dépôt tels que la température, le débit des précurseurs et la pression, ce qui permet d'optimiser la composition du matériau et de minimiser les impuretés. De plus, la pulvérisation chimique permet une croissance contrôlée de la structure cristalline, ce qui est essentiel pour obtenir les propriétés souhaitées dans les matériaux semi-conducteurs.

Dans le cas spécifique de la synthèse de films minces de SnS₂, la pulvérisation chimique, telle que spray pyrolyse, a été largement utilisée avec succès [12]. Des études antérieures ont démontré la possibilité de synthétiser des films minces de SnS₂ de haute qualité avec une bonne uniformité de composition et une morphologie contrôlée en utilisant la pulvérisation chimique [13] [14]

Dans cette mémoire, nous cherchons à contribuer à la compréhension de la synthèse de films minces de SnS₂ en utilisant la spray pyrolyse et à étudier les effets du dopage au lanthane sur les propriétés du matériau. En caractérisant les échantillons à l'aide de techniques avancées telles que la DRX, la MEB, l'EDX, la spectroscopie UV-visible et l'infrarouge, nous visons à obtenir une compréhension approfondie des propriétés structurales, morphologiques et optiques des films minces de SnS₂ dopé et non dopé.

Introduction

Ainsi cette mémoire est structurée en trois chapitres.

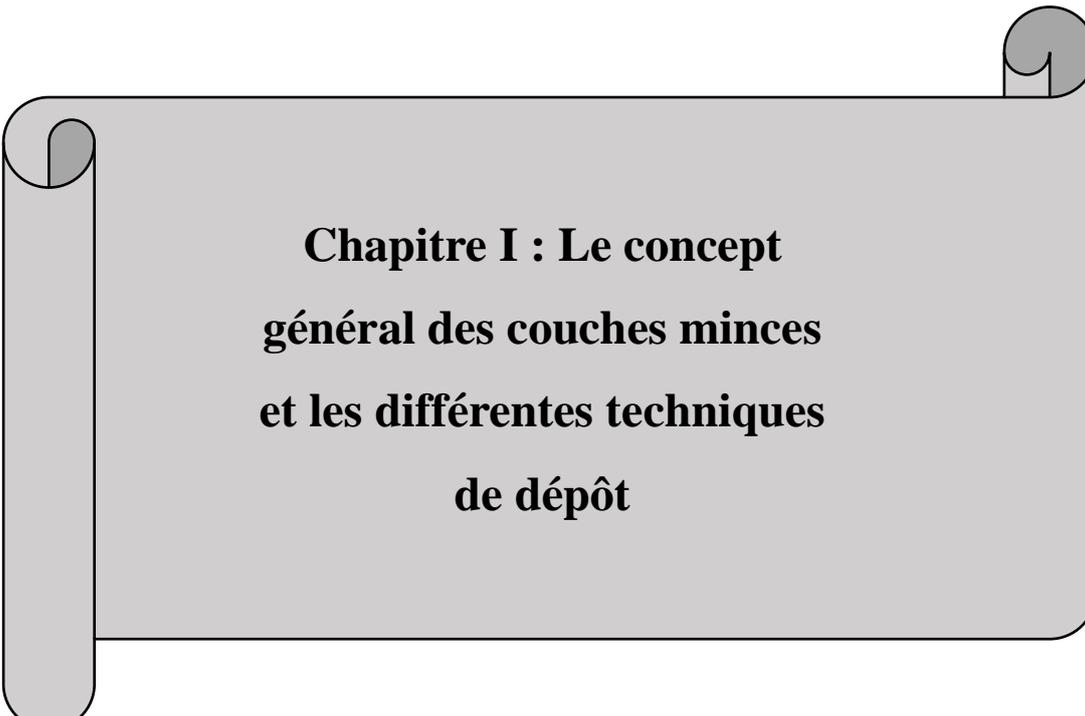
📖 Dans le premier chapitre: Généralité sur les couches minces et sulfure de l'étain

📖 Dans le second Chapitre: Fabrication des couches minces de SnS₂ et technique expérimentales de dépôt

📖 Dans le troisième chapitre: Résultats et Discussions

Références

- [1] K. Khot, V. Ghanwat, C. Bagade, S. Mali, R. Bhosale, A. Bagali, T. Dongale, P. Bhosale, *Materials Letters* 180 (2016) 23-26.
- [2] F. Aslan, F. Arslan, A. Tumbul, A. Goktas, *Optical Materials* 127 (2022) 112270.
- [3] O. Madelung, *Semiconductors: data handbook*, Springer Science & Business Media, 2004.
- [4] S. Adachi, *Handbook on physical properties of semiconductors*, Springer Science & Business Media, 2004.
- [5] P.H. Holloway, G.E. McGuire, *Handbook of compound semiconductors: growth, processing, characterization, and devices*, Cambridge University Press, 2008.
- [6] L.S. Price, I.P. Parkin, T.G. Hibbert, K.C. Molloy, *Chemical Vapor Deposition* 4 (1998) 222-225.
- [7] L.S. Price, I.P. Parkin, A.M. Hardy, R.J. Clark, T.G. Hibbert, K.C. Molloy, *Chemistry of Materials* 11 (1999) 1792-1799.
- [8] L. Chen, E. Liu, F. Teng, T. Zhang, J. Feng, Y. Kou, Q. Sun, J. Fan, X. Hu, H. Miao, *Applied Surface Science* 467 (2019) 698-707.
- [9] A. Arulanantham, P.M. Raj, K. Gunavathy, M.R. Begam, V. Ganesh, H. Algarni, *Applied Physics A* 128 (2022) 364.
- [10] P.S. Patil, *Materials Chemistry and Physics* 59 (1999) 185-198.
- [11] D. Perednis, L.J. Gauckler, *Journal of electroceramics* 14 (2005) 103-111.
- [12] K. Deva Arun Kumar, S. Valanarasu, V. Tamilnayagam, L. Amalraj, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 28 (2017) 14209-14216.
- [13] O. Yassin, A. Abdelaziz, A. Jaber, *Materials Science in Semiconductor Processing* 38 (2015) 81-86.
- [14] C. Khélia, K. Boubaker, T.B. Nasrallah, M. Amlouk, S. Belgacem, F. Saadallah, N. Yacoubi, *Journal of crystal growth* 311 (2009) 1032-1035.



**Chapitre I : Le concept
général des couches minces
et les différentes techniques
de dépôt**

I.1 : Introduction :

Les technologies basées sur l'exploitation des propriétés spécifiques des couches, dites minces, se sont fortement développées à la fin du 20^{ème} siècle et sont devenues l'une des voies les plus importantes de progrès tant. Nous consacrerons donc beaucoup d'attention dans ce chapitre aux couches minces (leurs définitions, domaines d'application, mécanismes de croissance et techniques de dépôt, etc.) dans le seul but de les comprendre afin de pouvoir mener à bien ce travail.

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

Les semi-conducteurs sont des solides cristallins dont les propriétés conductrices sont déterminées par deux bandes d'énergie spécifiques : d'une part, la bande de valence (BV), correspondant aux électrons participant aux liaisons covalentes ; d'autre part, la bande de conduction (BC), constituée d'électrons dans un état excité, peut se déplacer dans le cristal. [1].

I.3 : Théorie des bandes et familles des matériaux

A l'échelle d'un atome isolé. Les électrons possèdent des niveaux d'énergie quantifiée ; c'est-à-dire avec des énergies bien définies. Quand un atome isolant est mis dans la présence, les électrons interagissent les uns avec les autres provoquant un décalage des niveaux d'énergie. Ce décalage est dû au principe d'exclusion de Pauli, qui stipule que deux électrons ne peuvent jamais avoir le même état quantique, et par conséquent le même état énergétique. En continuant à assembler les atomes afin de former le réseau constituant un solide (figure I.1), les niveaux énergétiques possibles des électrons se répartissent de plus en plus, la notion de structure électronique laissant alors place à la notion de structure de bandes. Ces bandes sont séparées par des zones d'énergie interdites aux électrons.

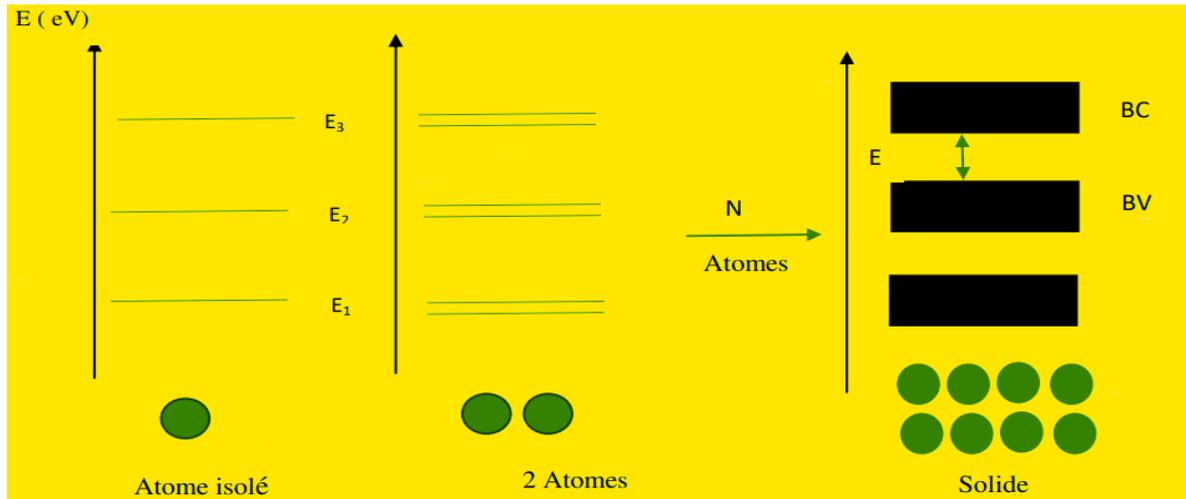


Figure 1 : Représentation schématique de la théorie des bandes dans un solide cristallin.

Afin de respecter l'ordre de remplissage des niveaux électroniques, en commençant par remplir le système par les niveaux les plus stables énergétiquement (règle de Klechkowski), les électrons périphériques peuvent alors se situer dans deux bandes permises différentes : la bande de valence (BV) et la bande de conduction (BC). La bande de valence est la dernière bande d'énergie complètement remplie d'électrons alors que la bande de conduction est la bande suivante avec une énergie supérieure pouvant être vide ou partiellement remplie par les électrons de valence. Ces deux bandes sont séparées par une bande interdite (ou band gap E_g) dont la valeur E_g est caractéristique du semi-conducteur ou de l'isolant considéré. L'écart énergétique entre BV et BC va alors déterminer les propriétés électroniques du matériau, à savoir son caractère isolant, conducteur ou semi-conducteur.

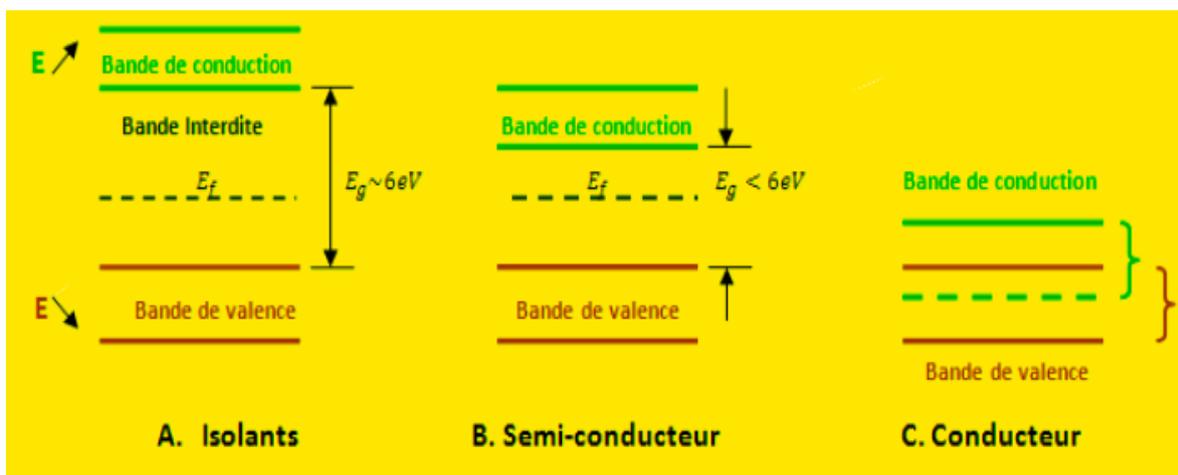


Figure 2 : Positionnement de la BC et de la BV dans le cas d'un conducteur, d'un isolant Et d'un semi-conducteur.

Dans le cas d'un matériau isolant électrique, par exemple la silice, le quartz ou le diamant (résistivité comprise entre 10^{14} et $10^{17} \Omega \cdot m^{-1}$), les bandes de conduction et de valence sont séparées par une bande interdite importante ($E_g > 6$ eV) comme le montre (la figure I.2).

Pour un matériau conducteur (métal), par exemple l'or et le cuivre (qui possèdent des conductivités électriques élevées supérieures à $10^7 S \cdot m^{-1}$), la BC et la BV se recouvrent et le niveau de Fermi (EF), souvent considéré comme le niveau d'énergie plus haut occupé par les électrons, se situe au centre de la bande BC + BV.

Enfin dans le cas qui nous intéresse plus particulièrement, celui des semi-conducteurs, la BC et la BV sont séparées par une bande interdite de plus faible énergie. Un apport d'énergie plus modéré (sous forme de lumière, de chaleur, d'électricité...), mais toujours supérieur à l'énergie de la bande interdite va permettre l'excitation d'un électron de la BV à la BC et ainsi induire une conductivité électrique dans le matériau. On différencie généralement les semi-conducteurs en deux catégories distinctes : les semi-conducteurs à faible gap tel que Si, Ge ou GaAs, couramment utilisés en électronique et possédant un gap inférieur à 1,5 eV et les semi-conducteurs à large bande supérieure à 1,5 - 2 eV comme dans le cas de TiO₂, ZnO, GaN... Dans notre mémoire, nous concernerons sur la deuxième catégorie de semi-conducteurs [2].

I.4 : Le dopage dans les semi-conducteurs :

Au dopage, Les propriétés électroniques des semi-conducteurs sont largement liées. Dans le cas des semi-conducteurs, une énergie supérieure ou égale à l'énergie de la bande interdite est suffisante pour promouvoir un électron de la BV à la BC et le niveau de Fermi est situé au milieu de cette bande interdite (voire la figure I .4). On parle alors de semi-conducteurs intrinsèques. Dans la réalité, les semi-conducteurs ne sont jamais parfaits et présentent tous des défauts structuraux ou des impuretés chimiques naturelles ou volontaires.

Dans ce cas-là, on parle alors de semi-conducteurs extrinsèques. La présence de ces défauts ou impuretés va avoir des répercussions sur les propriétés électriques de ces matériaux. Il est alors possible de modifier la structure électronique des matériaux à l'aide de dopages intentionnels, c'est-à-dire en insérant des atomes étrangers dans les semi-conducteurs. L'apport d'impuretés dans le réseau atomique va créer de nouveaux niveaux d'énergie dans la bande interdite et ainsi modifier les propriétés des matériaux. On distingue

deux types différents de dopage conduisant à deux types de conductivité dans les semi-conducteurs selon la nature des porteurs de charges majoritaires présents : la conductivité de type-n, qui est assurée par les électrons dans la BC, et la conductivité de type p assurée par les lacunes électroniques. Ces deux types de conductivité sont caractérisés par deux configurations différentes comme le montre la figure 1.4

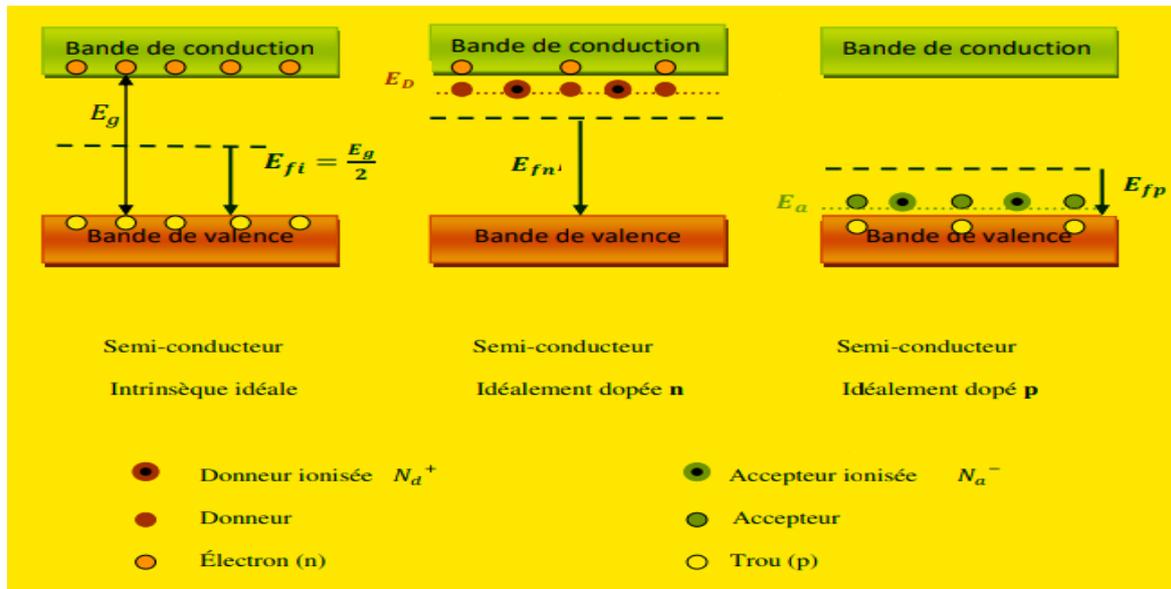


Figure 3 : Représentation simplifiée des configurations électroniques dans le cas d'un semi-conducteur intrinsèque (idéal), de type-n et de type-p.

La conductivité de type-n est obtenue à l'aide d'un dopage n. Ce dopage consiste à substituer un élément de notre semi-conducteur par un élément possédant un électron supplémentaire. Cela va se répercuter par la formation d'un niveau donneur d'électron sous la bande de conduction (avec le niveau de Fermi qui va se déplacer pour se situer entre la BC et ce niveau donneur). Dans le cas d'un dopage p, un élément de notre semi-conducteur est remplacé par un élément possédant un électron de moins. Un niveau accepteur d'électrons va alors se créer juste au-dessus de la bande de valence et le niveau de Fermi va se positionner entre ce niveau accepteur et la BV.

I.5 : Généralités sur les Couches minces :

I.5.1 : Applications des couches minces :

Les applications les plus pointues se sont diversifiées dans les domaines suivants [3], [4] :

Microélectronique : elle a pu se développer à partir des années 1960 grâce à la mise en œuvre de couches de plus en plus minces conductrices ou isolantes, et on peut les trouver sous : jonction PN, diode, transistor, matériau piézoélectrique, LED...

Optique : les applications optiques des couches minces ont permis de développer des capteurs de rayonnements plus efficaces, comme les couches antireflets dans les cellules solaires, photo détection, affichage-écrans plats, applications ophtalmiques...

Biologie : micro capteurs biologiques, bio puces, matériaux biocompatibles

Micro et nanotechnologies : capteurs mécaniques et chimiques, micro fluidique, actionneurs, détecteurs...

1.5.2 : Mécanismes de croissance des couches minces :

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 [5].

Les procédés de déposition de couches minces sont illustrés dans la figure I.5 :

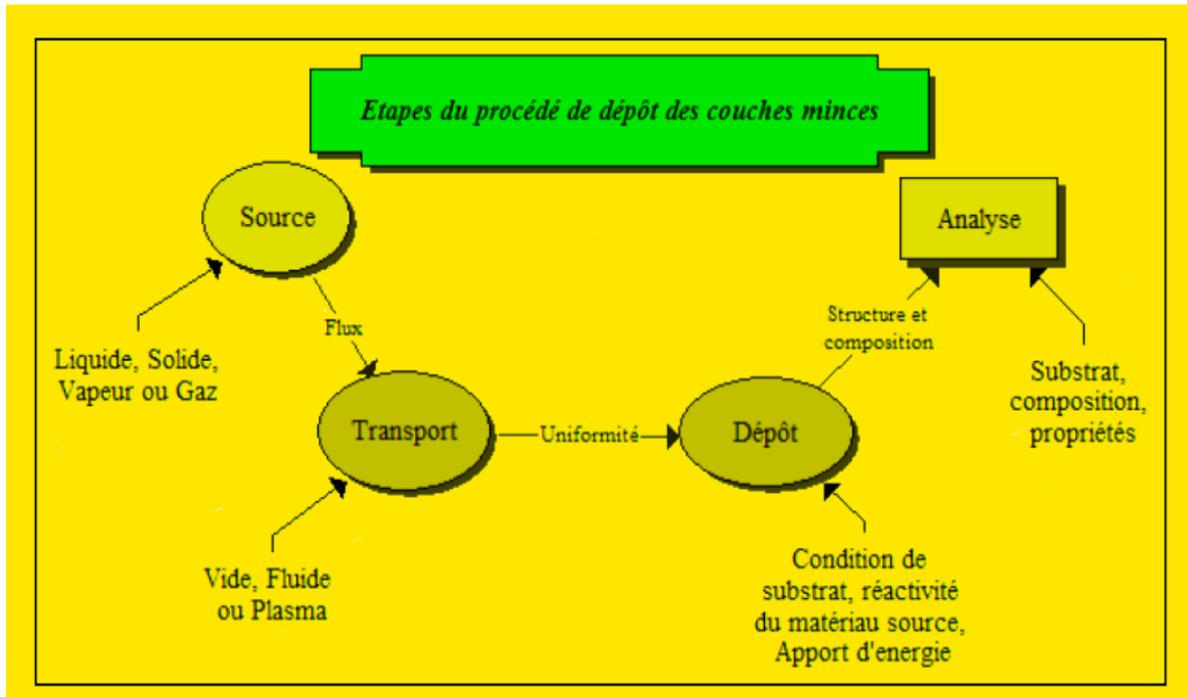


Figure 4 : les étapes du procédé de fabrication de couches minces.

1.6 : Quelques méthodes de dépôt de couches minces :

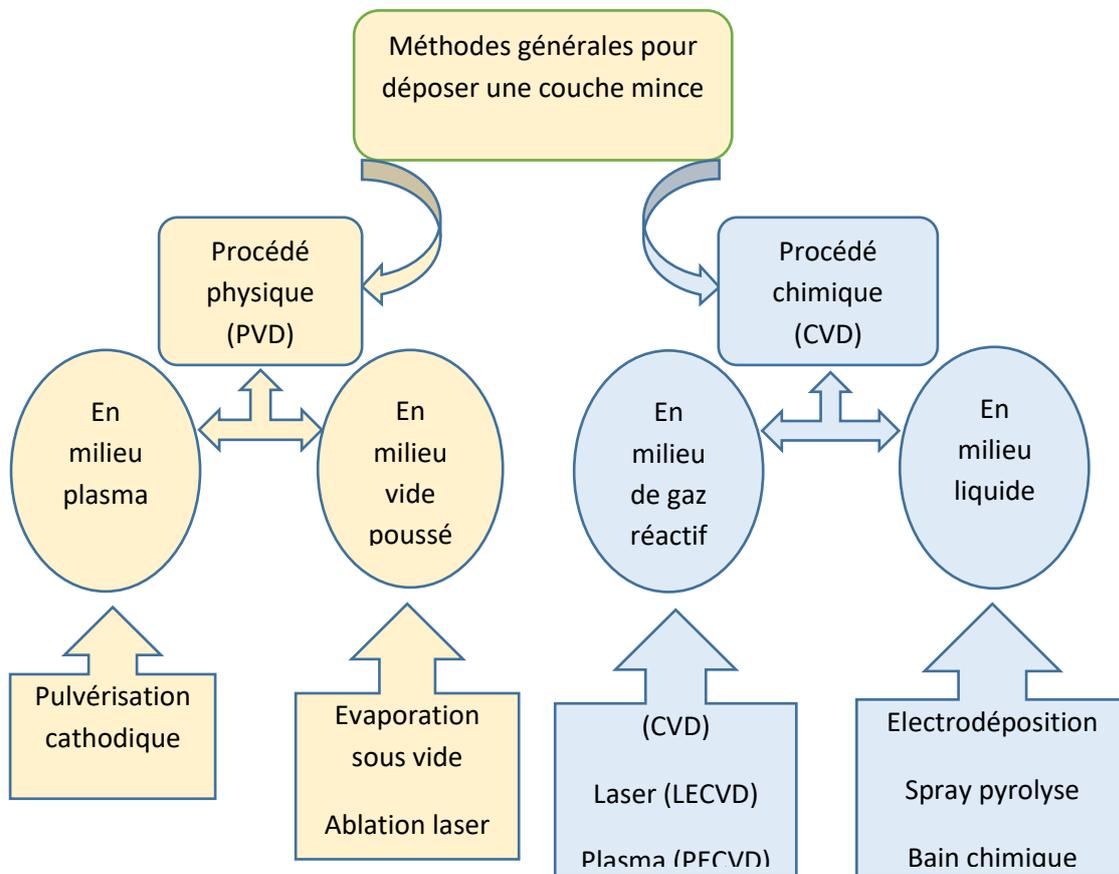


Figure 5 : Présentation des principaux procédés de dépôt de couches minces [6].

Dans le tableau suivant on donne les principales différences entre les deux procédés [7]

Procède	Avantages	Inconvénients
CVD	<ul style="list-style-type: none">• réalisation des dépôts sélectifs.• bonne qualité des couches.	<ul style="list-style-type: none">• faible densité• contamination• difficulté de contrôle du processus
PVD	<ul style="list-style-type: none">• nombre élevé de matériaux à déposer y compris les matériaux diélectriques.• densité des films élevée.• Moins de contamination contrôle facile du processus.	<ul style="list-style-type: none">• faible vitesse de dépôt.• Difficulté du traitement simultané des couches.

Tableau 1 : Principales différences entre les deux procédés (PVD et CVD)

1.7 : Sulfure d'étain :

Les composés binaires basés sur le système Sn-S ont un grand potentiel d'utilisation dans les dispositifs optoélectroniques. Le sulfure d'étain forme de nombreuses phases différentes, telles que SnS, SnS₂, Sn₂S₃, Sn₃S₄, etc. en raison de la polyvalents caractéristiques de coordination de l'étain et le soufre. D'un point de vue technologique le mono-sulfure d'étain (SnS), le disulfure d'étain (SnS₂) et le composé de Sn₂S₃ sont parmi les matériaux les plus intéressants [8]. Et surtout les deux formes: SnS₂ et SnS qui sont les plus importantes du point de vue technologique.

1.7.1 : Mono sulfures d'étain :

L'utilisation du matériau binaire SnS dans plusieurs de domaine biologique et surtout photovoltaïque a considérablement évolué [9]. En effet, ces hétérojonctions présentent des caractéristiques électriques, optiques et structurales intéressantes [10]. Par exemple : Son gap peut avoisiner l'optimum pour la conversion de l'énergie solaire (1.50 eV) [11]. Les transitions sont directes avec de forts coefficients d'absorption, ce qui permet de les utiliser en couches minces et en tant qu'absorbeur dans les dispositifs solaires.

I.7.2 : Disulfure d'étain SnS₂ :

En tant que l'un des semi-conducteurs IV-VI les plus importants, il possède de nombreuses propriétés intéressantes liées à la conversion électrique et au mécanisme de conduction, Ces propriétés suggèrent qu'il s'agit d'un bon matériau pour de diverses applications. Ozin et ses collègues ont rapporté que des excellents capteurs peuvent être fabriqués pour NH₃, H₂S, ou d'alcools à l'aide du SnS₂ nano-poreux [12]. Le SnS₂ représente des différentes propriétés (structurales, optiques, électriques...) à celle du SnS, cela son large gap qui va de 0.81 jusqu'à 3.38 eV. Mais son typique gap direct est d'environ 2.9 eV et son gap indirect est d'environ 2.0 eV [13], ceci le rend un matériau prometteur. En plus, il est de nature non-toxique et facile a élaboré car ces constituants sont très abondant sur terre. SnS₂ et SnS tous les deux pourraient avoir une haute performance et sont utilisés comme des excellents matériaux pour former la structure à hétérojonction. D'autre part, le composé Sn₂S₃ est classé comme un composé de valence mixte avec le comportement des semi-conducteurs [8].

1.8 Techniques d'élaboration de sulfure d'étain :

La production de sulfure d'étain peut être réalisée par les techniques de croissance suivantes:

1. Electrodeposition [14,15].
2. Décomposition thermique d'un composé et transport de la vapeur sur un substrat chauffé (C.V.D) [19,20, 21].
3. Pulvérisation chimique réactive (Spray-Pyrolyses) ; il s'agit de la pulvérisation sur un substrat chauffé, d'une solution contenant les éléments capables de se combiner pour donner le composé désiré [16,17].
4. Technique d'évaporation par faisceau d'électrons [18].
5. Dépôt chimique en solution (Chemical Bath Déposition) [22,23 ,24].

Les chercheurs ont développé le matériau semi-conducteur SnS ces dernières années en développant diverses techniques de dépôt, tout en trouvant des moyens de l'améliorer. Récemment, leur attention s'est principalement portée sur les méthodes de dépôt dites en phase liquide en raison de leurs avantages intéressants. Le commentaire principal est que les propriétés des composés SnS dépendent de la technique de croissance, en effet, les conditions expérimentales peuvent fortement influencer les propriétés physico-chimiques de ce

composé. Ce fait est très bénéfique, car il permet un choix relativement large de méthodes de croissance ainsi qu'une meilleure optimisation des conditions expérimentales [41].

Des recherches ont été menées sur les propriétés physiques du composé binaire SnS principalement liées à ses propriétés structurales, optiques et électriques. Ces propriétés s'avèrent importantes pour les matériaux semi-conducteurs. La conduction peut jouer un rôle non négligeable.

I.9 : Propriétés du de sulfure d'étain :

I.9.1 : propriétés structurelles

I.9.1.1 : Mono sulfure d'étain:

La comparaison des résultats d'études réalisées sur les propriétés structurales obtenues par diffraction des rayons X et réalisées sur des couches minces de sulfure d'étain obtenues par différentes techniques de croissance montre que ce matériau peut être représenté dans quatre états de structure cristalline :

1. Orthorhombique [16, 18, 19].
2. Polymorphique (NaCl ({cubique} et Orthorhombique) [25].
3. Zinc blende [26].
4. Polymorphique (Zinc blende et Orthorhombique) [19, 27].

Les mailles unitaires de deux structures mixtes de zinc blende et orthorhombique sont représentées sur la Figure 6 ci-dessous.

A partir de cette figure, on remarque que la structure ZB est plus rigide et plus compacte que la structure orthorhombique, en effet la structure OR est formée de plaques reliées par la force de Vander Waals = (force faible).

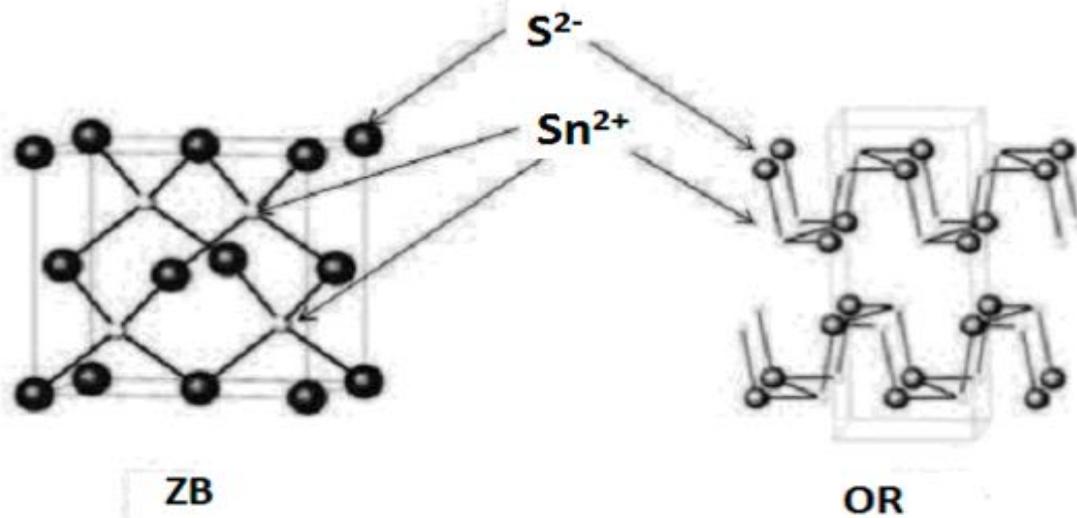


Figure 6 : Maille élémentaire des deux structures zinc blende et orthorhombique.

Nous remarquons que le matériau semi-conducteur sulfure d'étain peut se présenter sous plusieurs variétés tel que SnS , Sn_2S_3 et SnS_2) et [19, 10, 28].

I.9.1.2 : Disulfure d'étain :

Disulfure d'étain (SnS_2) est une couche semi-conductrice à structure de type CdI_2 [12], ou PbI_2 avec une cellule primitive Hexagonal ($a = 0.3648 \text{ nm}$, $c = 0.5899 \text{ nm}$) [29]. Il est composé de feuilles d'atomes d'étain prise en sandwich entre deux feuilles serrées d'atomes de soufre [12]

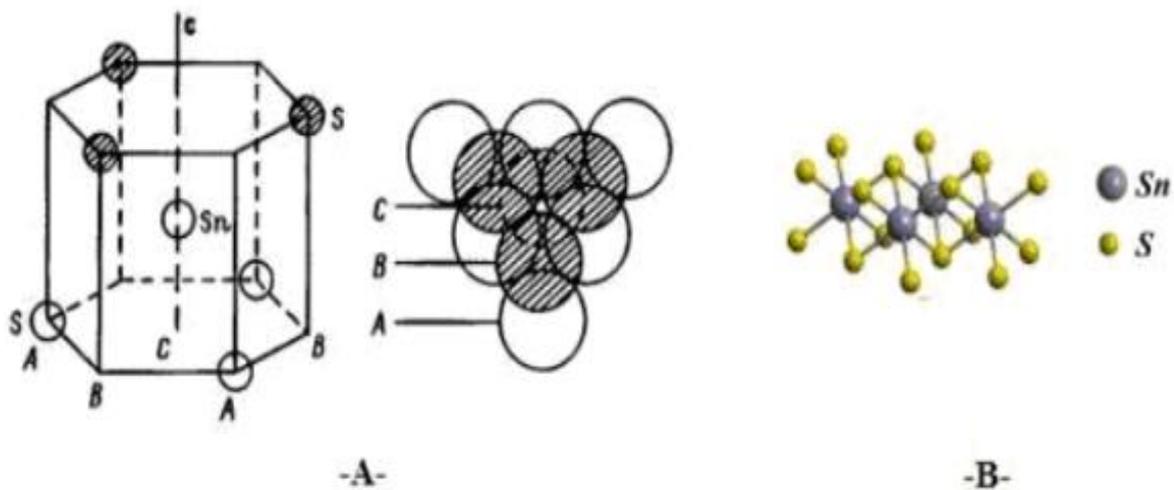


Figure 7: Location des atomes dans une couche mono-moléculaire de SnS_2 .

A : (à gauche: Cellule élémentaire, à droite: vue de haut) [30].

B : Structure cristalline [31].

Il peut aussi se présenter sous la structure trigonal [29], mais dans des cas très rares.

I.9.2 : Propriétés optiques :

Il existe de nombreuses raisons pour lesquelles le sulfure d'étain SnS est devenu le matériau semi-conducteur dominant. Comme nous l'avons montré, le composé SnS est caractérisé par une énergie de gap pouvant atteindre l'optimum théorique (1,50 eV) pour une absorption maximale.

Quant au SnS₂, il possède des propriétés très intéressantes concernant le mécanisme de conversion et de conduction électrique, notamment l'absorption optique dans le domaine visible. Il a un grand coefficient d'absorption dans la région visible ($>10^4 \text{ cm}^{-1}$) [35], et une bande de gap qui varie dans la palette 2,24 et 2,6 eV [40], c'est à dire un fort comportement. Ces propriétés montrent que c'est un bon matériau en tant qu'absorbeur ou un matériau fenêtre et aussi pour diverses applications exemple (appareils optoélectronique) [35].

I.9.3 : Propriétés électriques :

I.9.3.1 : Mono sulfure d'étain :

Le sulfure d'étain (SnS) a attiré beaucoup d'attention ces dernières années également en raison de ces propriétés également. De nombreuses études se sont intéressées à étudier les propriétés électriques de ces matériaux afin de les optimiser.

La résistivité électrique des films SnS (pour la structure orthorhombique et sans recuit) dans l'obscurité est normalement dans la gamme de 10^5 à $10^6 \text{ } \Omega\text{cm}$. Et la résistivité électrique des films SnS, zinc blende (sans recuit) dans l'obscurité est mesurée quelle se situe autour de $1,7 \times 10^7 \text{ } \Omega\text{cm}$ [11]. Il est normalement admis que trop haute résistivité électrique n'est pas bénéfique pour certaines applications. En outre, le SnS à la fois le type p et n de conduction [32]. Le tableau 2 suivant regroupe d'autres propriétés électriques de sulfure d'étain et cela suivant la méthode d'élaboration :

Méthode de croissance	TYPE	Densité des Porteurs (cm ⁻³)	Mobilité (Cm ² V ⁻¹ S ⁻¹)	Résistivité (Ω Cm)	Energie de l'activation (eV)	Référence
CBD	P	-	-	2x10 ⁶	0,62	[33]
Evaporation Sous vide	P	6.3x10 ¹⁴	400 - 500	13 – 20	0.28-0.34	[41]
		1.2x10 ¹⁵				
SPRAY	P	1.6x10 ¹⁵	130	37 – 25	0.46	[34]

Tableau 2 : Propriétés électriques du matériau SnS.

I.9.3.2 : Disulfure d'étain :

Lorsque nous comparons SnS avec SnS₂, SnS₂ est capable de présenter à la fois une conductivité électrique de type p et n [35]. Ces deux caractéristiques rendent ce composé adapté au rôle des matériaux de fenêtre dans la structure des hétérojonctions [8].

A partir de diverses études, la valeur de la conductivité est évaluée comme indiqué dans le tableau 3 :

Méthode d'élaboration	Critères	Conductivité Électrique ($\Omega \text{ Cm}$) ⁻¹	Références
Méthode Spray pyrolyse	SnS ₂ amorphe	$10^{-11} \sim 10^{-2}$	[36]
	SnS ₂	2.5×10^{-4}	
	SnS ₂ élaboré par méthanol	1.7×10^{-2}	[37]
Méthode chimique	SnS ₂ Amorphe d'épaisseur 0.10 ~ 0.12 μm	$10^{-7} \sim 10^{-8}$	[38]
Méthode sous vide	SnS ₂ amorphe d'épaisseur 0.10 ~ 0.12 μm	$10^{-9} \sim 10^{-11}$	[39]

Tableau 3 : Conductivité électriques du matériau SnS₂.

Pour l'énergie d'activation E_a de ce matériau les études ont prouvé qu'elle varie de 0.25 jusqu'à 1.52 eV [36].

I.10 : Structure de bandes d'un semi-conducteur :

I.10.1 : Description des bandes :

Avec quelques approximations (non coupées dans cette polycopie) le problème peut être réduit à un seul électron soumis à un potentiel intermédiaire. La solution numérique de l'équation de Schrödinger dans l'espace réciproque permet donc de connaître l'évolution de l'énergie des électrons en fonction du vecteur d'onde $\sim k$. Où se compose de trois étapes :

- Une bande de faibles énergies, appelée bande de valence (BV). Les électrons présents dans cette bande sont liés aux atomes et participent aux liaisons covalentes.

- Une bande de plus hautes énergies, appelée bande de conduction (BC). Les électrons de cette bande sont libres de se déplacer (d'où le nom de conduction) : ils participent donc aux courants

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

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

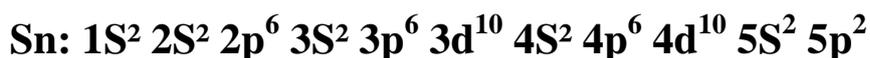
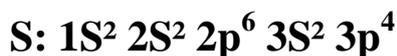
I.10.2 : Caractéristiques des bandes :

La plupart des phénomènes électroniques (et optiques) impliquent des électrons situés en bas de la bande de conduction et en haut de la bande de valence, c'est-à-dire des régions caractérisées par une densité de porteurs maximale. Le diagramme de bande classe les semi-conducteurs en deux types :

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

I.10.3 : Structure de bandes du SnS_2 :

Disulfure d'étain (SnS_2) est un semi-conducteur à gap direct .Les structures de bandes de l'étain et du soufre sont :



Les états 3p du soufre forment la bande de valence, les états 5p de l'étain forment la zone de conduction. L'observation montre que SnS_2 est un semi-conducteur à bande interdite directe [40], le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont au

point Γ de la zone de Brillouin. SnS_2 est un semi-conducteur à bande interdite directe avec une bande interdite d'environ 2,9 eV. [40]

1.11 : Conclusion :

Les études réalisées sur le composé binaire SnS_2 ont révélé qu'il possède un certain nombre de propriétés physiques (structures, optiques, électriques, etc.) importantes pour diverses applications.

Référence

- [1] Mr. Said Benramache, « Elaboration et caractérisation des couches minces de ZnO Dopées Cobalt et indium », mémoire de doctorat, université mohamed khider – Biskra, 2012.
- [2] A. SOUICI, G. de Cristallographie, Physique des Semi-conducteurs, in, Faculté des Sciences Exactes, Université Abderrahmane Mira. Bejaia, Algérie, 2013.
- [3] :http://www.upsud.fr/fr/les_ formations/les_ formations_ par_ diplôme/licences/sciences_tecnologies_sante/licences.mht.
- [4] [http:// www.perso.wanadoo.fr/michel.hubin/physique/couche/chap_cm5.htm.#intro](http://www.perso.wanadoo.fr/michel.hubin/physique/couche/chap_cm5.htm.#intro)
- [5] :K.KAMLI, « Elaboration et caractérisations physico-chimique des couches minces de sulfure d'étain par spray ultrasonique: Effet des sources d'étain », Mémoire de Magister spécialité Physique, Université Mohamed Khider-Biskra, 2013.
- [6] 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.
- [7] M.Salhi, Thèse de Magister, universitaire M'Hamed Bougarra de Boumerdes, (2006).
- [8] A. Sa'nchez-Jua'rez, A. Tiburcio-Silver, A. Ortiz. Thin Solid Films, 480–481 (2005) 452–456.
- [9] A. Sanchez-Juarez, A. Tiburcio-Silver, A. Ortiz, Thin Solid Films 480–481 (2005) 452– 456.
- [10] H. Ben Haj Salah, H. Bouzouita, B. Rezig, Thin Solid Films 480–481 (2005) 439 442.
- [11] C. Gao, H. Shen, L. Sun, Applied Surface Science, 257 (2011) 6750-6755.
- [12] J. Yang, Q. Tian, Z. Chen, X. Xu, L. Zha, Materials Letters, 67 (2012) 32–34.
- [13] F. Tan, S. Qu, X. Zeng, C. Zhang, M. Shi, Z. Wang, L. Jin, Y. Bi, J. Cao, Z. Wang, Y. Hou, F. Teng, Z. Feng, Solid State Communications 150 (2010) 58–61.
- [14] Z. Zainal, S. Nagalingam, T. M. Hua, Journal of Materials Science: Materials In Electronics 16 (2005) 281– 285.
- [15] B. Subramanian, C. Sanjeeviraja, M. Jayachandran, Materials Chemistry and Physics 71 (2001) 40–46.

- [16] C. Khelia, F. Marz, M. Mnari, T. Ben nasrallah, M. Amlouk, S. Belgacem., Eur. Phys. J. AP., 9 (2000) 187-193.
- [17] B. Thangaraju, Kaliannan P., J. Phys. D. Appl. Phys., 33 (2000) 1054-1059.
- [18] A Tanusevski, D. Poelman, Solar Energy Materials & Solar Cells, 80 (2003) 297-303.
- [19] M. M. El-Nahass, H.M. Zeyada, M.S. Aziz, N.A. El-Ghamaz, Optical Materials 20 (2002) 159–170.
- [20] M. Devika, N. Koteeswara Reddy, K. Ramesh, V. Ganesan, E.S.R. Gopal, K.T. 18 Ramakrishna Reddy, Applied Surface Science 253 (2006) 1673–1676.
- [21] A. Abou Shama, H. M. Zeyada, Optical Materials 24 (2003) 555-561.
- [22] D. Avellaneda, G. Delgado, M. T. S. Nair, P. K. Nair, Thin Solid Films 515 (2007) 5771-5776.
- [23] A. Akkari, C. Guasch, N. Kamoun-Turki, Journal of Alloys and Compounds 490 (2010) 180–183.
- [24] P. Pramanik, P.K. Basu, S. Biswas, Thin Solid Films 150 (1987) 269.
- [25] A. N. Mariano and K; L. Chopra, Applied Physics Letters, Volume 10, number 10, 15 May 1967.
- [26] Eric C. Greyson, Jeremy E. Barton, and Teri W. Odom, small 2006, 2, No. 3, 368–371.
- [27] D. Avellaneda, M.T.S. Nair, P.K. Nair, J.E.S155 (7) (2008) D517–D525.
- [28] Hui Xiao, Yong Cai Zhang, Materials Chemistry and Physics 112 (2008) 742–744.
- [29] S ekhar C. Ray, Malay K. Karanjai, Dhruva DasGupta. Thin Solid Films 350 (1999) 72- 78.
- [30] G. B. Dubrovski A. F. Ioffe, Physics of the solid state, 40 (september 1998) number 9.
- [31] D. I. Bletskan, V. V. Frolova, K. E. Glukhov, Journal of optoelectronics and advanced materials 12 (November 2010) 2236 – 2241.
- [32] B.G. Jeyaprakash, R. Ashok kumar, K.Kesavan, A. Amalarani, Journal of American Science 6(3):22-26, (2010) ISSN: 1545-1003.
- [33] P.P. Hankare, A.V. Jadhav, P.A. Chate, K.C. Rathod, P.A. Chavan, S.A. Ingole, Journal of Alloys and Compounds 463 (2008) 581–584.
- [34] N. Koteeswara Reddy, K.T. Ramakrishna Reddy, Solid-State Electronics 49 (2005) 902–906.
- [35] C. Khélia, K. Boubaker, T. Ben Nasrallah, M. Amlouk, S. Belgacem, Journal of Alloys and Compounds 477 (2009) 461–467.

[36] L. Amalraj, C. Sanjeeviraja, M. Jayachandran, Journal of Crystal Growth 234 (2002) 683–689.

[37] A.Y. Jaber, S.N. Alamri, M.S. Aida, Japanese journal of apply physics, 2012.

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

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

[40] H.Y. Zhao, C. Persson, Thin Solid Films 519 (2011) 7508.

[41] 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.



**Chapitre II : Fabrication
des couches minces de SnS₂
et technique expérimental
de dépôt**

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

Section 1 : la technique de spray pyrolyse

II.1 : Spray Pyrolyse

« Spray pyrolyse » est le nom le plus courant donné à cette technique. Il se compose de « spray » et « pyrolyse ».

Spray : est le mot anglais qui indique le jet d'un liquide en fines gouttelettes, lancé par un pulvérisateur.

Pyrolyse: vient de pyrolytique et indique le chauffage du substrat. On remarque qu'il a diverses définitions. Une infrastructure qui intègre les différentes descriptions est : "la pyrolyse est un processus par lequel un solide (ou un liquide) subit, sous l'effet de la chaleur et sans interaction avec l'oxygène ou tout autres oxydant, une dégradation de ses produits chimiques aux petites molécules volatiles". Définition identique à la décomposition thermique d'une source pour libérer un métal ou un composé. [1]

II.1.1 Le principe de Spray Pyrolyse :

Elle se fait en évaporant une solution de différents composés réactifs puis en la déposant, à l'aide d'un atomiseur, sur un substrat chaud, la température du substrat permettant d'activer la réaction chimique entre les composés [2]. L'expérience peut être réalisée dans l'air [3], et elle peut également être préparée dans un récipient (ou dans une chambre de réaction) sous un vide d'environ 50 torr [4]. Ce processus, basé sur le transfert de chaleur et de masse, crée un mouvement de gouttelettes vers le substrat dans des conditions instables. Ces phénomènes entraînent des modifications de la taille et de la composition des gouttelettes qui composent la réaction précurseur [5]. Les transformations que subissent les gouttelettes après leur formation peuvent être résumées comme suit [6, 7] :

- changements de la température, due au gradient de la température entre le bec (atomiseur) et la surface du substrat ;
- changements de la vitesse, en raison de l'effet aérodynamique;
- changements de la taille et de la composition provoqués par évaporation.

L'ampleur de ces variations (changements) dépend de la géométrie du dispositif, de la nature du gaz vecteur et de son écoulement, de la solution, et enfin du profil de température entre le bec et le substrat.

Le processus de formation d'un film par spray pyrolyse peut être décrit et résumé comme suit :

1. La formation de gouttelettes à la sortie de la buse et leur évaluation de taille moyenne.
2. Décomposition de la solution précurseur à la surface du substrat chauffé par pyrolyse. [8]

II.1.2 : Mécanisme de déposition :

- **Processus I:** les projections des gouttelettes sur le substrat s'évaporent et laissent un précipité sec dans lequel la décomposition se produit.
- **Processus II:** il y a évaporation du solvant avant l'arrivée des gouttelettes sur la surface du substrat et s'en suit une décomposition, les précipités formés arrivent sur le substrat chaud.
- **Processus III:** le solvant se vaporise lorsque la gouttelette s'approche du substrat, Alors les précipités fondront et se vaporiser sans décomposition et la vapeur atteint le substrat pour subir un procédé CVD.
- **Processus IV:** à haute température, le composé métallique se vaporise avant qu'il atteigne sur le substrat et la réaction chimique à lieu dans la phase de vaporisation.

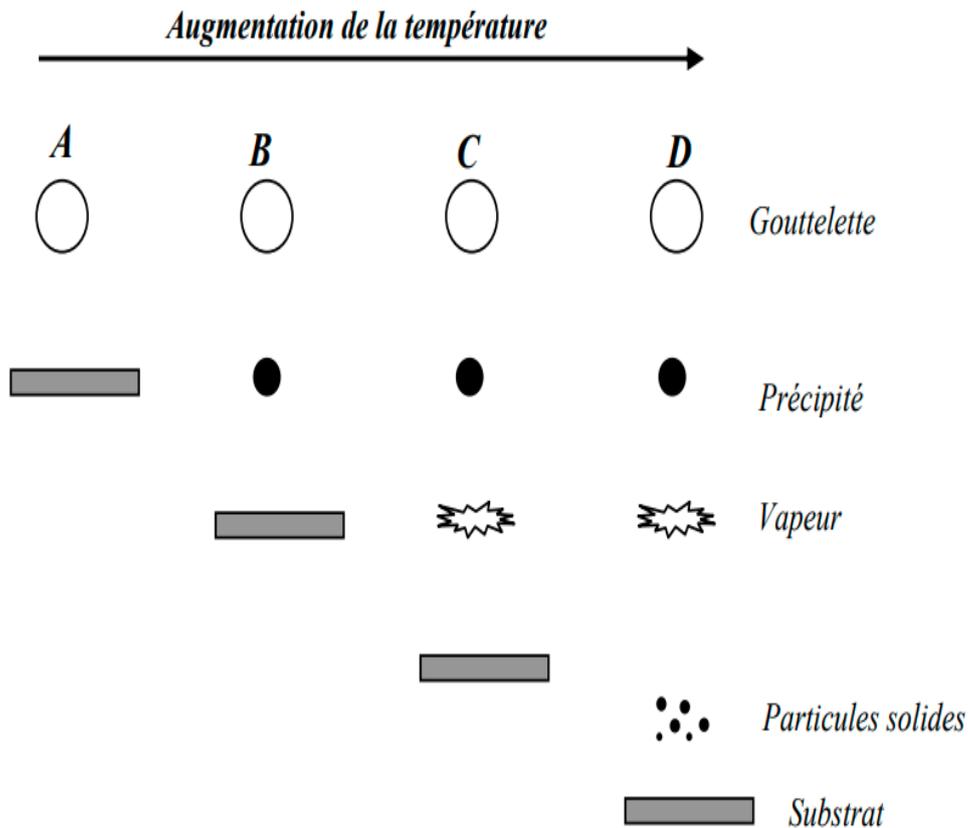


Figure 8 : Processus de décomposition de la solution précurseur avec l'augmentation de la température proposé par Viguié et Spitz. [9]

II.1.3 : Montage expérimental Spray pyrolyse :

Un banc expérimental, installé au centre de microscopie à l'Université d'Oran 1 Ahmed ben Bella (machine du modèle Holmarc HO-TH0-04BT), de dépôt de couches minces par pulvérisation pyrolytique « spray pyrolyse ». Représenté dans la figure 9. L'ensemble du matériel est piloté par un logiciel adapté à cette technique de pulvérisation. Les paramètres modulables sont le taux de distribution de la solution, la vitesse de déplacement de la tête de pulvérisation, la distance bec substrat, le temps de dépôt et la température du substrat.



Figure 9 : Photo de la chambre expérimentale du système de spray pyrolyse laboratoire de l'université d'Oran1.

(a) Four de dépôt type HOLMARC

(b) Tableau de commande

1- Indicateur

5- Interrupteur de la lampe intérieure du four.

2- Bouton d'arrêt d'urgence

6- Interrupteur de commande du compresseur

3- contrôleur (régulateur)

7- Régulateur de température

4- vanne de ventilateur d'aération

8- Régulateur de pression

II.1.3.1 : Les caractéristiques principales :

- Un système de distribution à base de microprocesseur.
- Un motif de pulvérisation programmable.
- Atomisation d'air comprimé.
- La buse de pulvérisation ultrasonique facultative.
- Chauffage de substrat avec un contrôle de température PID.
- Fonctionnement sur PC via le port RS232.

II.1.3 .2 : Les spécifications :

- La vitesse X / Y 10 – 800 / 1 – 12 mm/s
- Le déplacement X / Y 200/200 mm

Le distributeur :

- Le volume 250 ml, 50 ml
- Le taux de distribution ... 1 – 20 ml / min

La pompe seringue :

- Le volume de la seringue 20 ml
- Le taux de distribution ... 50 – 10000 µl /min.

Le Chauffage de substrat :

- La température La température de la pièce – 500°C
- Le contrôle de température PID
- La consommation électrique 2000 W
- Les dimensions de surface 175 x 175 mm

Le compresseur :

- La consommation électrique 1 hp

Le Contrôleur du moteur pas-à-pas :

- Le type d'unité Bipolaire
- Le nombre d'unités 3
- La connectivité du PC La série (RS232C)

Le logiciel :

Les configurations minimales requises:

- Système d'exploitation Windows 9x / XP / 2000
- La mémoire 64 MB
- L'espace de Disque Dur 10 MB
- Le port La série (RS232C)

II.1.4 : Les composants de base de l'appareil :

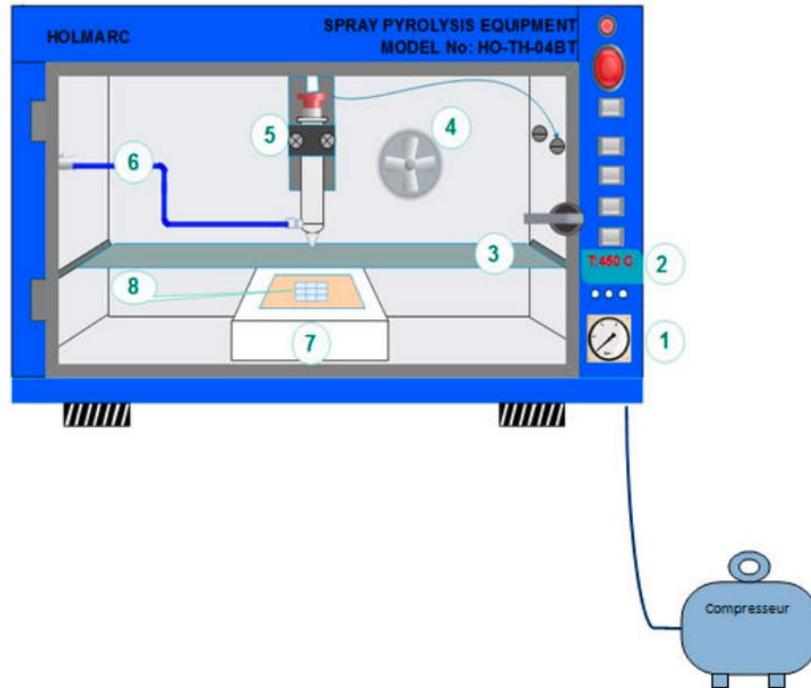


Figure 10 : Schéma expérimentale du système de spray pyrolyse Du modèle Holmarc (HO-TH-04BT)

- | | |
|---------------------|--------------------------|
| 1- Détendeur | 5- pompe à seringue |
| 2- thermo coupleurs | 6- tuyaux en nylon |
| 3- chater | 7- Chauffage à substrats |
| 4- échappement | 8- substrats en verre |

II.1.5 : Le rôle des principaux éléments du bâti HOLMARC utilisé : [10, 11]

Le compresseur est fourni en tant qu'unité séparée. Fournit l'air comprimé nécessaire pour pulvériser la solution de montage sur le substrat. Le régulateur de pression régule la pression d'air à un niveau spécifique en allumant automatiquement et en atteignant le compresseur en fonction du niveau de pression en vigueur.



Figure 11 : Compresseur.

Le régulateur de pression : contrôle la pression de l'air provenant de l'unité du compresseur. Elle est fixe à l'avant de l'équipement.



Figure 12 : Régulateur de pression.

La pompe seringue :

Les pompes à seringue sont utilisées pour délivrer une quantité précise de fluide à un débit spécifié. Il est relié au contrôleur de pyrolyse par pulvérisation pour contrôler son débit.



Figure 13 : pompe seringue.

Le chauffage de substrat :

La matière du plateau chauffant résiste aux changements brusques de température et aux produits chimiques abrasifs. Il est équipé d'un système de régulation qui minimise la différence de température causée par la solution de pulvérisation et le débit de gaz vecteur. Ce système de régulation de température est relié à un thermocouple de type K (chromelle-allume).



Figure 14 : Système de chauffage du porte-substrat du bâti Holmarc.

Moteur d'entraînement :

Le mouvement de la tête de pulvérisation dans le plan XY est accompli par étapes contrôlées par un moteur pas à pas. Il y a des interrupteurs de position aux deux extrémités des étages de prévention de survitesse. Ces étapes sont contrôlées par un moteur pas à pas qui peut être contrôlé par un contrôleur d'injection de pyrolyse situé à l'intérieur de la machine.

Logiciel du pilotage :

Le système de dépôt est contrôlé par un système informatique de pilotage, la figure ... représente une fenêtre de programme de commande.

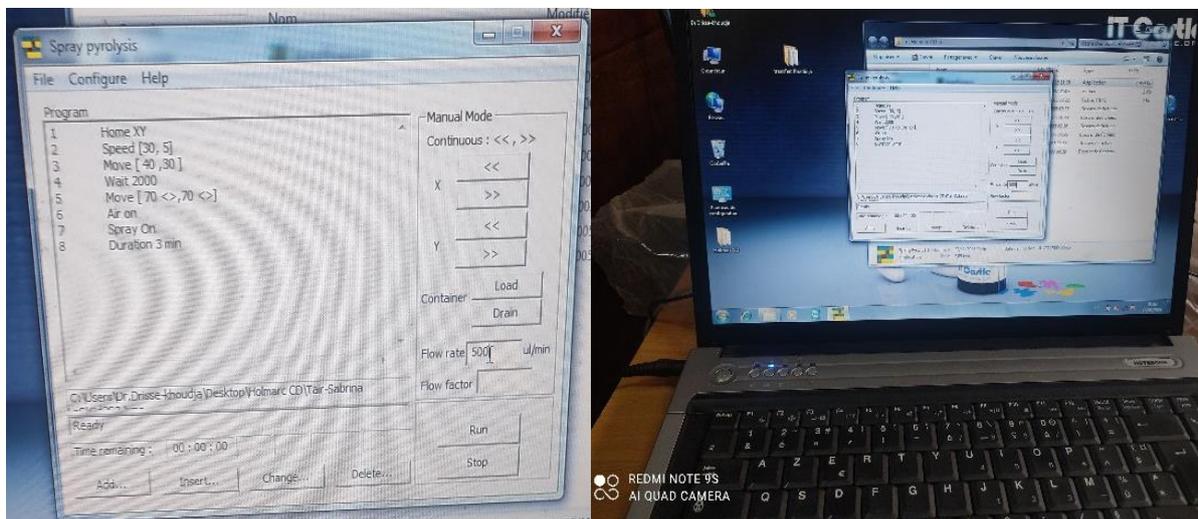


Figure 15 : Fenêtre de programmation des processus de dépôt de films par HOLMARC.

Les commandes utilisées dans ce travail :

1. Home [XY] : Déplacer la tête à la position initiale [0,0].
2. Speed [10,10] : Vitesse de balayage en (mm .s⁻¹)
3. Move[X, Y] : Mouvement de la tête vers la position de coordonnées X et Y.
4. Move [X « », Y « »] : Définition de la surface a balayé.
5. Air on : Activer l'air issue du compresseur.
6. Spray On : Injecter la solution à déposer.
7. Durations : Durée de dépôt.

Pour caractériser les différents processus de dépôt, il faut spécifier les paramètres suivants :

- Le milieu transporteur (solide, liquide, gaz ou vide).
- La nature des particules de revêtement (atomes, molécules, ions).
- La méthode d'introduction du matériau de revêtement dans le milieu (mélange, dissolution, évaporation, réaction sur une des électrodes).
- La nature de la réaction sur la surface du substrat (condensation, réaction chimique, implantation). [12]

Section 2 : Procédure expérimentale

II.2 .1 Préparation des substrats

Les propriétés structurales de la couche déposée sont fortement liées à la nature du substrat. Ainsi, une couche mince d'un même matériau de même épaisseur peut présenter des propriétés physiques significativement différentes selon qu'elle est déposée sur un substrat amorphe isolant tel que le verre, un substrat de silicium monocristallin, ou un substrat conducteur tel que l'ITO (indium tin oxide)

II.2 .2 : Choix de substrat

Le choix des substrats est dicté par :

L'adhésion : la solution doit adhérer au substrat.

Les propriétés physiques : les propriétés physiques des substrats doivent être en accord avec le type d'étude qu'on veut mener, par exemple :

- pour l'étude des propriétés optiques de guidage d'onde il est impératif de choisir un substrat ayant un indice de réfraction inférieur à celui du matériau à déposer.
- le coefficient de dilatation thermique qu'il présente avec le SnS₂ ($\alpha_{verre}=8,5 \cdot 10^{-6} K^{-1}$, $\alpha_{SnS_2}=7,2 \cdot 10^{-6} K^{-1}$) de manière à minimiser les contraintes à l'interface couche-substrat, et pour des raisons économiques [2]

II.2 .3 : Procédés de nettoyage des substrats :

Le substrat que nous utilisons pour placer nos films est des lames microscopiques, que nous découpons avec un stylo à pointe de diamant sous la forme de (1 cm, 2 cm).

La qualité du dépôt et par suite celle de l'échantillon dépend de la propreté et de l'état du substrat. Son nettoyage est une étape et capitale car la préparation du substrat vise à assurer une adhésion adéquate au substrat et une bonne uniformité de la couche déposée. Les substrats doivent subir un nettoyage pour l'élimination des contaminations organique (grasse, poussière, etc.) et vérifier, à l'œil, que la surface du substrat ne comporte ni rayures ni défauts. Le procédé du nettoyage de la surface de substrat est comme suit :

Les lames nettoyées sont immergées dans un bain d'acétone, puis un bain d'eau distillée, puis un bain d'éthanol. Le dégraissage dans chaque bain dure cinq minutes. On sèche les lames en les remontant très doucement du bain et en évitant de toucher la surface de substrats, Pour prévenir toute contamination .Ensuite, nous avons drainé avec les papiers joseph.



Figure 16 : Substrats en verre et stylo à pointe de diamant.

II.2 .4 : Mécanisme de formation de SnS₂

Dans ce travail on utilise les précurseur Thiourea et Tin(II) chloride

Précurseur : SnCl₂

Solvant : H₂O



Réaction chimique totale de SnS₂ :



II.2 .5 : Préparation des solutions :

Dans cette étude, les échantillons utilisés ont été déposés à l'aide d'un dispositif expérimental réalisé au laboratoire de l'université d'Oran. Pour la production de sulfure d'étain par pyrolyse par pulvérisation, les produits chimiques utilisés sont :

II.2.5.1 : Pour une solution SnS₂ non dopé :

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

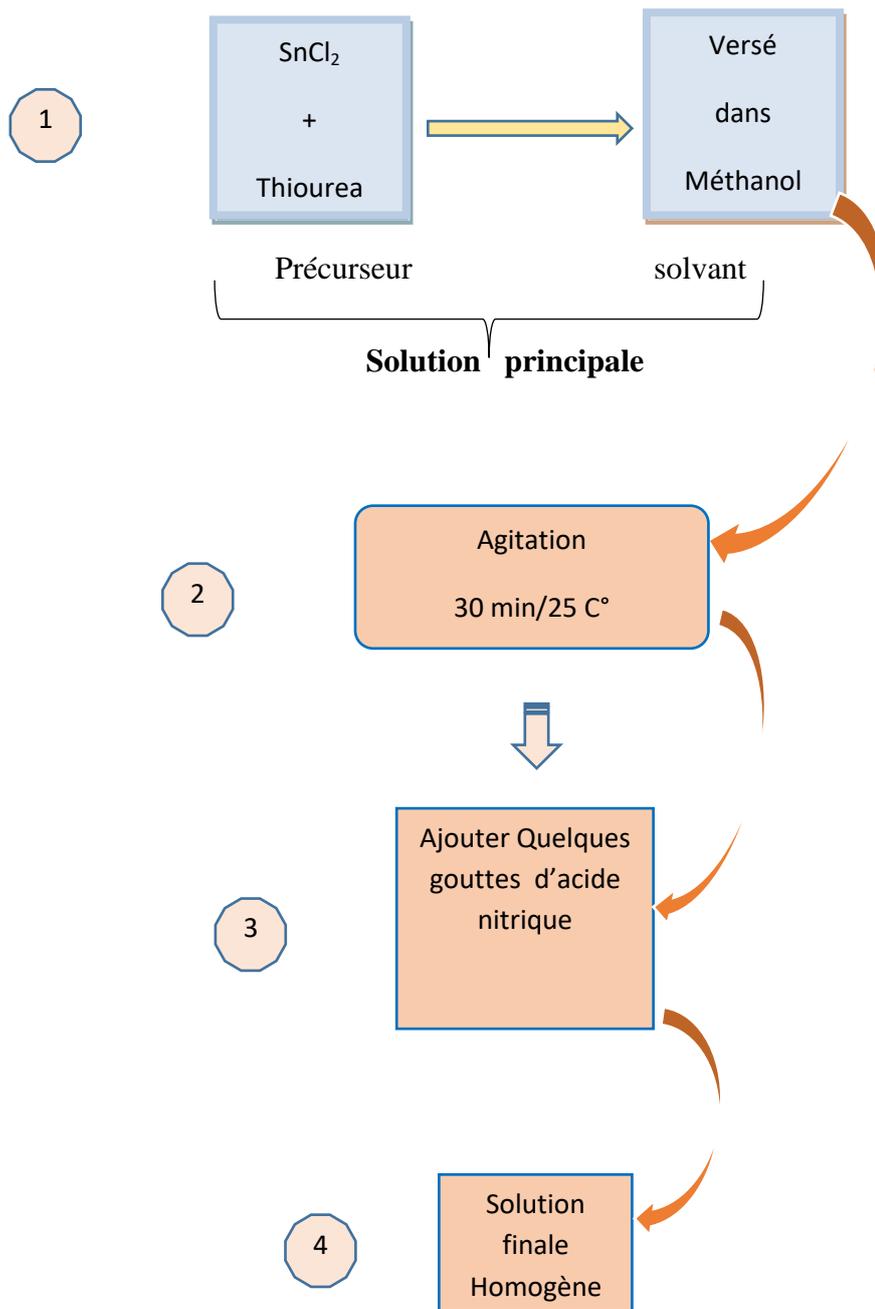
- Un précurseur (source de chlorure(II) d'étain (SnCl₂.2H₂O) pour obtenir le Sn) et (source La thiourée (SC(NH₂)² pour obtenir le S)
- Le solvant : 20ml de méthanol (CH₄O) avec une concentration de (0.1 mol. l⁻¹).
- Stabilisateur : acide nitrique pour avoir une solution transparent et homogène.
- on met le barreau magnétique dans le bécher qui contient la solution puis on pose celui-ci sur l'agitateur thermique on la laisse durant 30min de temps. voir organigramme ci-dessous.

$$m_{Sn} = C.V.M_{Sn}$$

$$m_{Sn} = 76,12.20.10^{-3} .0,1 = 0,1524g/mol$$

$$m_S = C.V.M_S$$

$$m_S = 225,63. 20.10^{-3} .0,1 = 0,2256g/mol$$



POUR LE DOPAGE ON AJOUTE (PRECURSEUR La) DANS LA POETE

1

Figure 17: Organigramme présentées les différentes étapes de l'élaboration de SnS₂ pur et dopé La.

II.2.5.2 : Pour une solution SnS₂ dopé par La :

Le choix du dopant est motivé par l'amélioration des propriétés physico-chimiques des couches minces de SnS₂. Même procédure que solution non dopée mais cette fois-ci on ajoute dans la solution précédente un élément dopant.

Les éléments de dopage :

L'objectif de ce travail est d'étudier les effets de dopant (La), de sa concentration dans la solution de départ, ainsi que son origine sur les diverses propriétés des couches SnS₂.

Cas General : **Pour 2 % de dopant (La) :**

$$m_{La} = C.V.M_{La} .X/100 \qquad m_{La} = 0,1.20.10^{-3}.248,84.2/100$$

$$m_{La} = 0,00995 \text{ g/mol}$$

Cas General : **Pour 4% de dopant (La) :**

$$m_{La} = C.V.M_{La} .X/100 \qquad m_{La} = 0,1.20.10^{-3} . 248,84.4/100$$

$$m_{La} = 0,0199 \text{ g/mol}$$



Figure 18 : (a) : Le chlorure(II) d'étain SnCl₂

(b) : thiourée (SC(NH₂)₂)

II.2 .6 : Propriétés physiques : de Tin chloride et Thiourea et Lanthanum

	Apparence	Solubilité	Formule chimique	Masse molaire (g/mole)	État physique	Densité g/ml à 20°C	Point de fusion °C
Tin chloride	Solide cristallin blanc	Soluble dans l'éthanol, l'acétone, l'éther, le tétrahydrofurane Insoluble dans le xylène	SnCl ₂	225,63	Solide poudre	3,95g/cm ³ (anhydre) 2,71g/cm ³ (di hydraté)	247C°
Thiourea	Solide cristallin blanc	Réagit avec les acide, soluble dans l'éthanol, le méthanol, presque insoluble l'éther, hexane	CH ₄ N ₂ S	76,12	Solide poudre	1,405	182C°
Lanthanum	Solide cristallin blanc	Soluble dans l'eau	C ₆ H ₁₁ LaO ₇	334,05	Solide poudre	1,640	110C°

Tableau 4 : Propriétés physiques : Tin chloride et Thiourea et Lanthanum

II.2 .7 : Conditions expérimentales :

Les conditions expérimentales d'élaboration des couches minces sont représentées sur le tableau 5 :

SOLUTION DE SnS ₂	Concentration Des dopants (%)	Molarité (Mol.l ⁻¹)	Débit de la solution (ml/min)	Température du substrat (°C)	Pression d'air (bar)	Distance bec-substrat (cm)	Temps de dépôt (min)
Non dope	0	0.1	2	350-400	1	13	08
Dope	2	0.1	2	450	1	13	08
	4	0.1	2	450	1	13	08

Tableau 5 : présente expérimentales d'élaboration des couches minces.

II.2 .8 : Synthèse des couches minces :

Le procès de dépôt vient tout de suite après la préparation des substrats et se présente en plusieurs étapes :

Le porte-substrat est placé sur une résistance dont l'alimentation est reliée à un thermorégulateur, le porte-substrat est progressivement chauffé de la température ambiante à la température choisie pour le dépôt (450°C) pour éviter les chocs thermiques sur les substrats. Une fois le préchauffage terminé, le débit de la solution est réglé en mode seringue et le temps de la minuterie est réglé (temps de dépôt) pour démarrer le dépôt. Lorsque la capture est terminée, la minuterie est arrêtée et l'ensemble du système s'arrête. Des très fines gouttelettes sont pulvérisées sur le substrat chauffé provoquant une pyrolyse pour évaporer le solvant par la réaction endothermique des deux composés formant un film mince. Une fois le dépôt terminé, nous laissons refroidir les substrats sur le porte-substrat à température ambiante puis retirons nos échantillons. Le même travail est répété pour 7 échantillons.

Chapitre 2 : Fabrication des couches minces de SnS₂ et technique expérimental de dépôt



Section 3 : Les techniques des caractérisations

Sachant que les techniques de caractérisation des couches minces sont nombreuses, pour cette raison nous nous limiterons à décrire le principe ainsi que le type de dispositif utilisé pour la caractérisation. Les propriétés des couches minces ont été utilisées dans cette étude, et les justifications de la façon dont nous pouvons obtenir les résultats seront présentées et discutées dans le chapitre suivant.

II.3.1 : Analyse structurale :

II.3.1.1. Diffraction des rayons X (DRX)

Dans la caractérisation structurale des matériaux on utilise couramment la diffraction des rayons X [13]. Elle permet d'identifier les phases cristallines présentes dans l'échantillon et d'évaluer la cristallinité de ces phases. Il fournit des informations sur les directions de croissance cristalline des films [14].

II.3.1.1.1 Principe :

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

L'interférence des rayons diffusés alternera de manière constructive ou destructive, en fonction de l'orientation de l'espace, nous aurons donc soit un flux de dépôt de rayons X élevé, soit un autre flux faible, ces variations dépendent en fonction de la direction de la formation de diffraction des rayons X [15] Un détecteur reçoit le faisceau de rayons X diffracté par cet échantillon et enregistre son intensité en fonction de l'angle de diffraction 2θ . Lorsque la loi de Bragg a été vérifiée, pics de diffraction correspondant à la famille de plans considérés ont été obtenus sur le diagramme de diffraction [16].

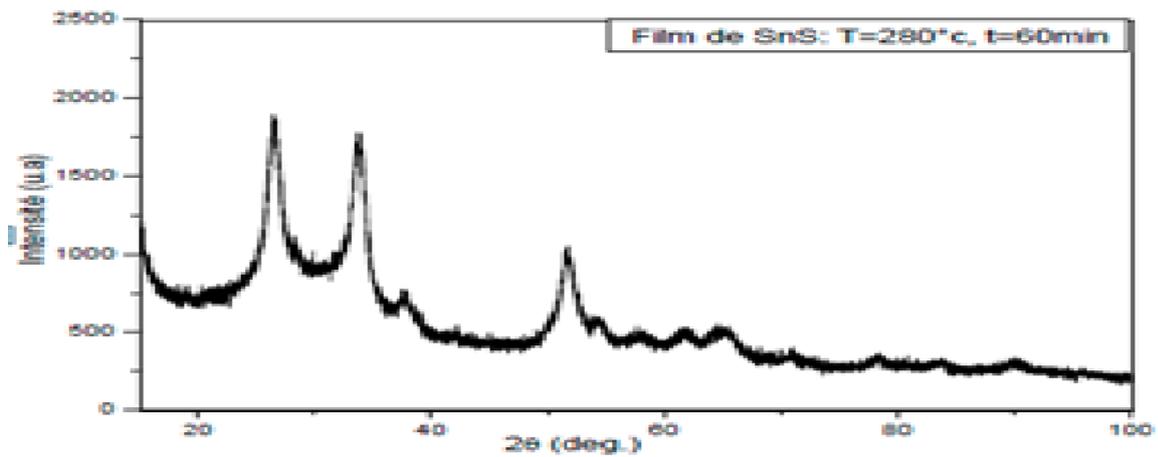


Figure 19 : Spectre de diffraction des rayons-X (DRX) d'une couche mince [17].

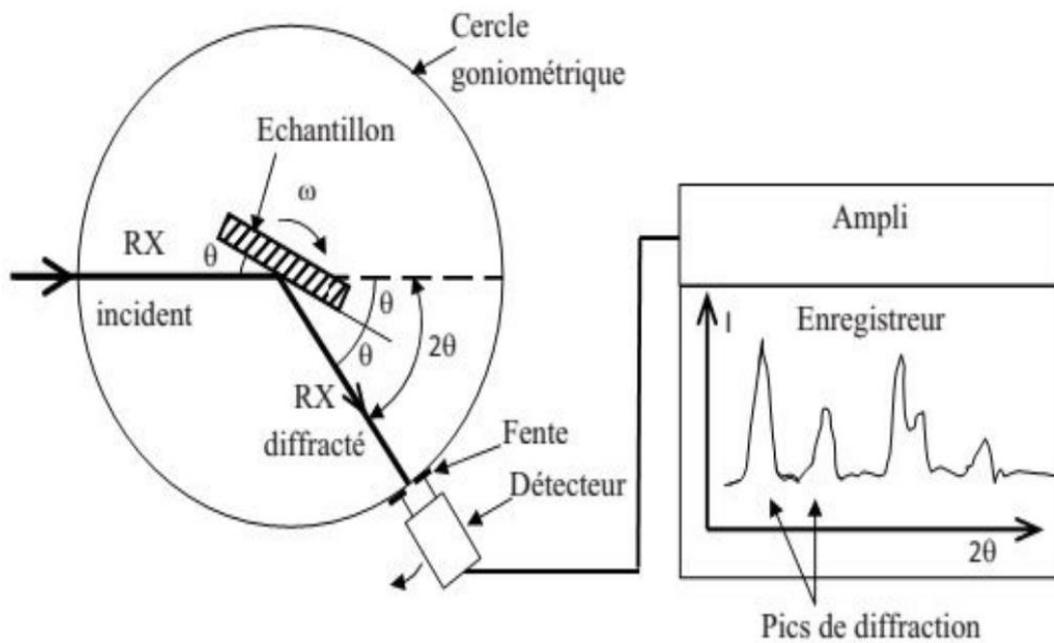


Figure 20 : Schéma de fonctionnement d'un diffractomètre de rayons X [18].

II.3.1.1.2 La loi de Bragg :

Les directions dans lesquelles les interférences sont constructives, appelées "pics de diffraction" peuvent être déterminé par la loi de Bragg donnée par l'équation suivante [17] :

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

Avec :

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

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

λ : La longueur d'onde du faisceau incident.

n : L'ordre de la diffraction [17].

L'étude de la diffraction permet de suivre un grand nombre d'informations :

- Les phases cristallines (position et intensité des raies diffractées)
- Les défauts d'empilement (forme des pics)
- La taille des grains (les largeurs des pics à mi-hauteur)
- L'orientation des cristallites (l'absence ou présence de réflexions) [19].

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

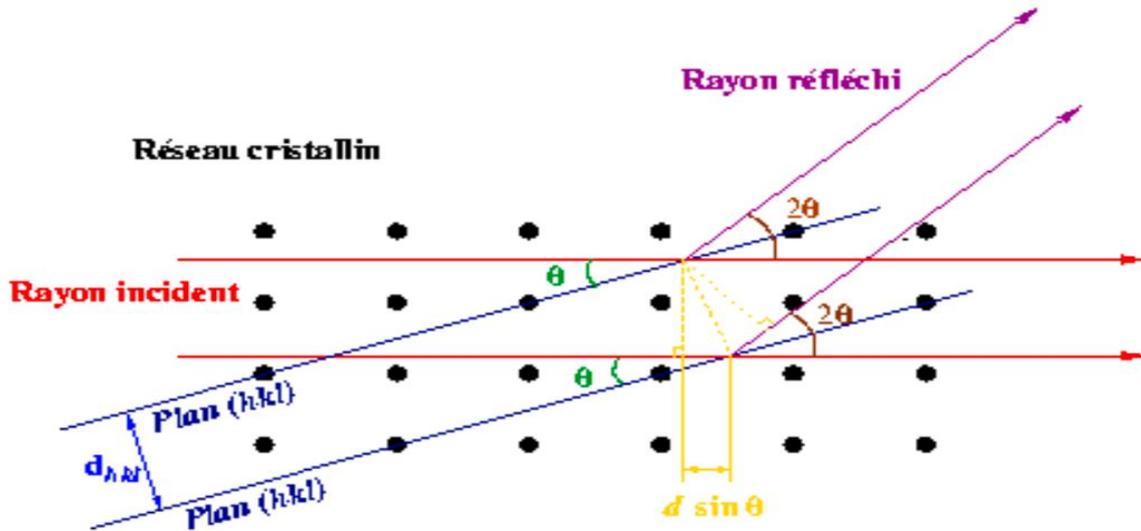


Figure 21 : Principe de la loi de Bragg [20].

II.3.1.1.3 Détermination de la taille des grains

La mesure de la largeur à mi- hauteur des pics de diffraction (**Figure 22**) permet de déterminer la taille des grains. En utilisant la formule de Debye-sherrer [21]

$$D = \frac{(0,9.\lambda)}{\beta.\text{Cos}\theta}$$

- D est la taille des grains ($[D] = \text{nm}$)
- λ est la longueur d'onde du faisceau de rayons X
- **0.9** cste de sherrer ou bien facteur de forme
- θ_{hkl} est l'angle de diffraction
- β est la largeur à mi-hauteur exprimée en radians (FWHM) [22].

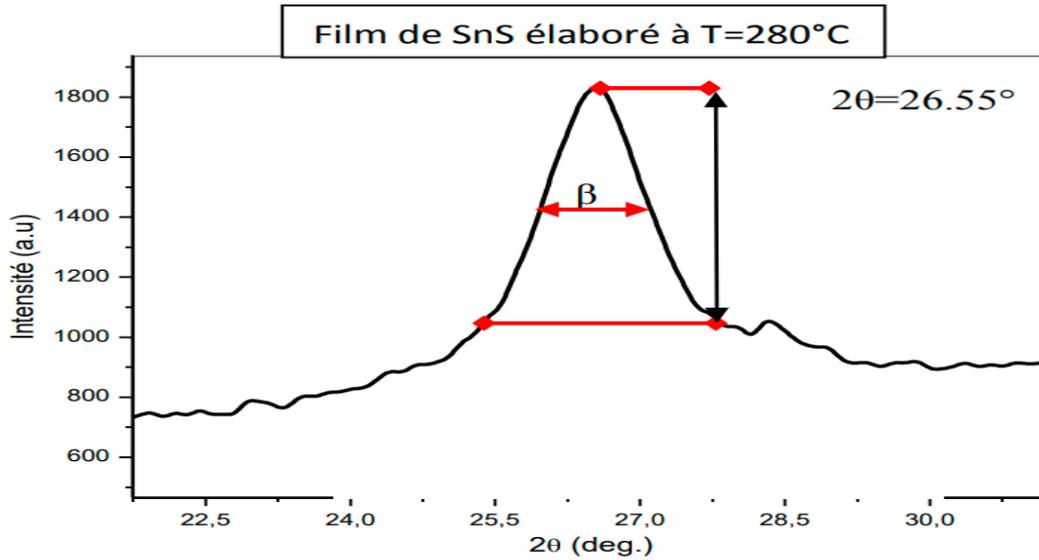


Figure 22 : Illustration montrant la définition de β à partir de la courbe de diffraction des Rayons X [17].

II.3.1.2. Spectroscopie Raman

II.3.1.2.1 Principe de Spectroscopie Raman :

En spectrométrie Raman, l'analyse se fait par excitation du matériau. Porté à un niveau énergétique virtuel par une puissante source lumineuse monochromatique de type laser, il réémet ensuite une radiation qui est collectée puis analysée par un détecteur adéquat. Cette radiation comporte deux types de signaux. Le premier très majoritaire correspond à la diffusion Rayleigh : la radiation incidente étant diffusée élastiquement sans changement d'énergie. Le second correspond à des photons en nombre très limité pouvant interagir avec la matière. Celle-ci absorbe (ou cède) de l'énergie aux photons incidents produisant ainsi les radiations Stokes (ou anti-Stokes) (**Figure 23**). La variation d'énergie observée sur le photon nous renseigne alors sur les niveaux énergétiques de rotation et de vibration de la molécule concernée. Dans le cadre de la spectrométrie Raman, on s'intéresse aux énergies de vibration et de rotation, très faibles, en comparaison à celles des photons incidents.

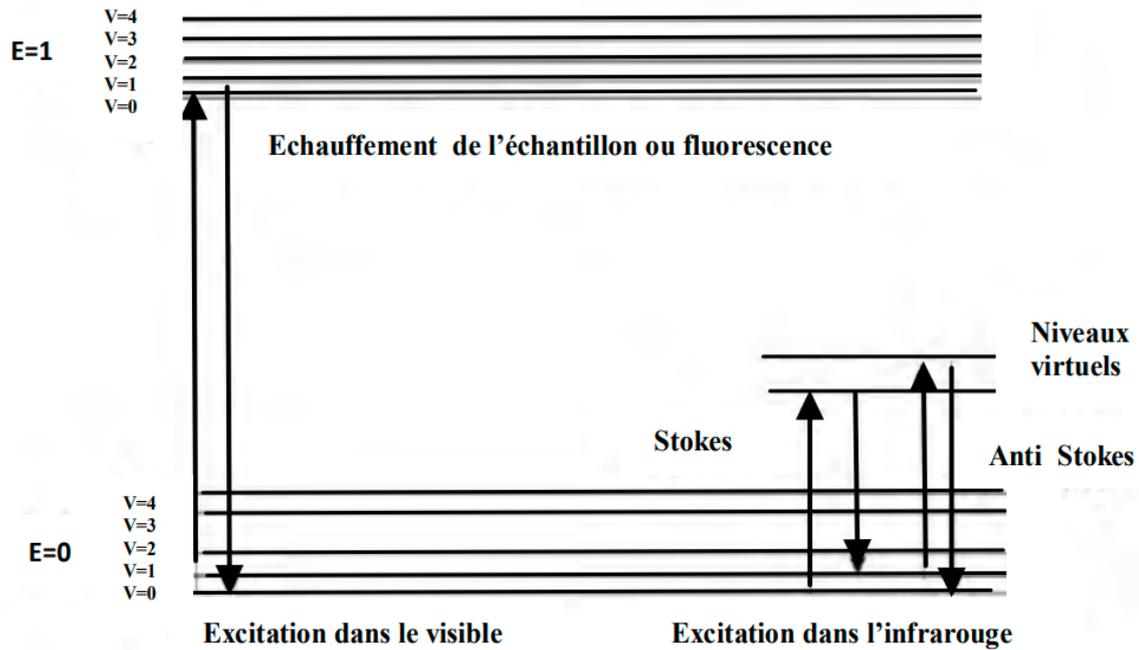


Figure 23 : Diagramme de Jablonski Evolution de l'énergie de vibration d'un atome stimulé par un laser [17]

II.3.1.2.2 Informations accessibles par spectrométrie Raman :

Les informations apportées par la spectroscopie Raman sont relativement étendues :

- Identification de phases ou de composés chimiques.
- Caractérisation des matériaux.
- Détermination de la structure moléculaire.
- Etude des systèmes amorphes et cristallins.

II.3.2 : La spectrophotométrie UV-visible :

La spectrophotométrie est considérée comme une méthode d'analyse qualitative et quantitative d'une substance chimique, qui consiste à mesurer son absorption lorsqu'un faisceau lumineux traverse elle dans un spectrophotomètre. [23]

II.3.2.1 : Principe :

Le spectrophotomètre est un appareil comporte, une source qui d'envoyer des radiations lumineuses polychromatiques de longueur d'onde trouvée dans le domaine UV-

visible et proche de l'infrarouge (200 - 800 nm). Le monochromateur schématisé dans la **(figure 24)** rend le faisceau monochromatique. À la sortie de ce dernier, le faisceau est séparé en deux faisceaux qui traversent les compartiments de l'échantillon et de référence ensuite traverse le détecteur qui convertit la lumière reçue en courant [24]. Puis vers un enregistreur dans lequel nous avons pu tracer des courbes représentant la variation de l'absorbance, en fonction de la longueur d'onde. Il est possible d'estimer l'épaisseur du film, et de déterminer ses caractéristiques optiques ; le seuil d'absorption optique, le coefficient d'absorption, le largeur de la bande interdite et l'indice de réfraction [25]. Les mesures sont effectuées à température ambiante.

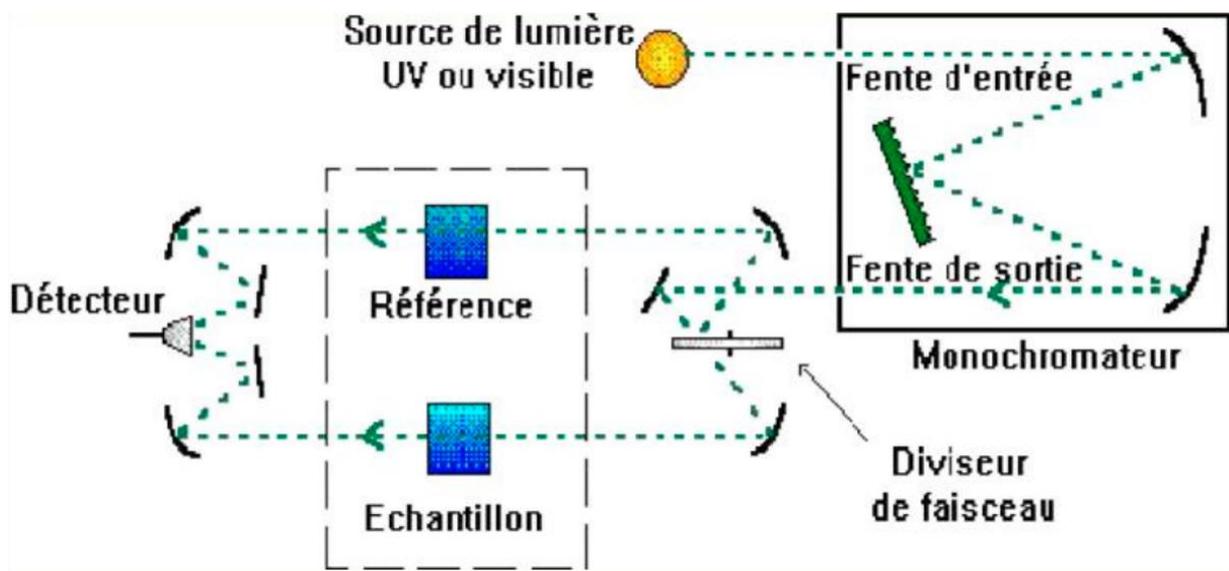


Figure 24 : Schéma représentant le principe d'un spectrophotomètre UV-Visible [26].

II.3.2.2: Spectre de transmittance :

Les spectres obtenus donnent la variation relative de la transmittance T (%) en fonction de la longueur d'onde λ (nm). Sur la **figure 25**, nous avons rapporté l'allure typique d'un spectre de transmittance d'un film de SnS [17]

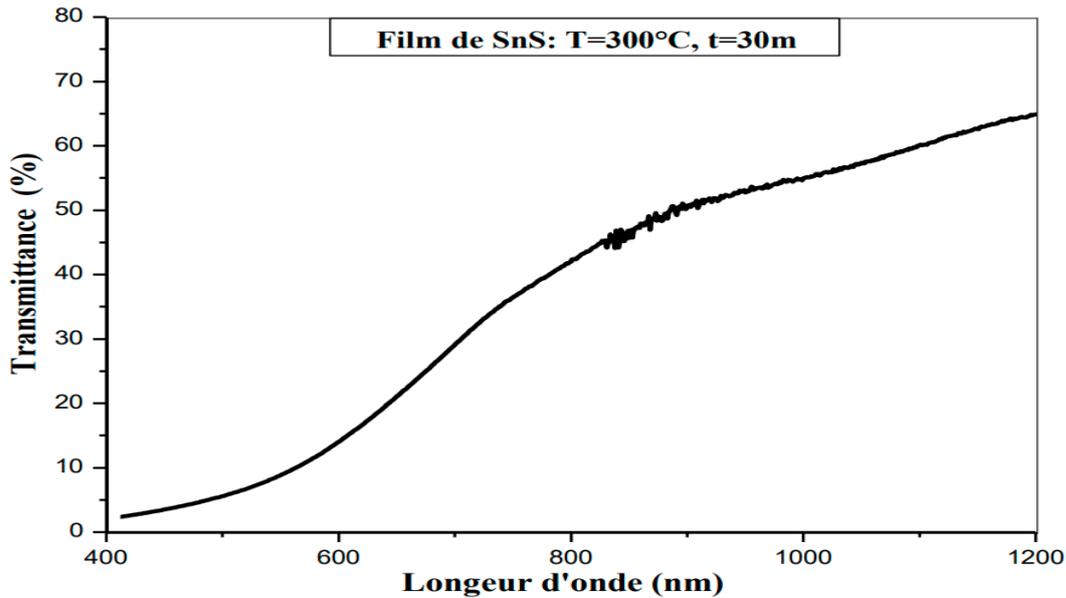


Figure 25 : Spectres typiques de transmittance d'une couche mince de SnS préparé à 300°C pendant 30 min [17].

II.3.2.3 : Détermination du coefficient d'absorption :

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

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

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

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

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

Il convient de noter que ce calcul implique que (1-T) est l'absorbance de la couche, alors qu'en fait une partie de la lumière incidente n'est pas absorbée ou transmise mais est réfléchi. Cette approximation est moins valable car l'épaisseur de couche est plus faible. Donc Il faut être très prudent si l'on veut comparer α avec des épaisseurs de couche très différentes [15]

II.3.2.4 : Détermination de la largeur de gap :

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

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

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

Afin d'estimer le gap optique, nous traçons l'évolution du carré du coefficient d'absorption $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie du photon incident ($h\nu$) on obtient une droite dont la pente est proportionnelle au gap optique (figure 26) [17].

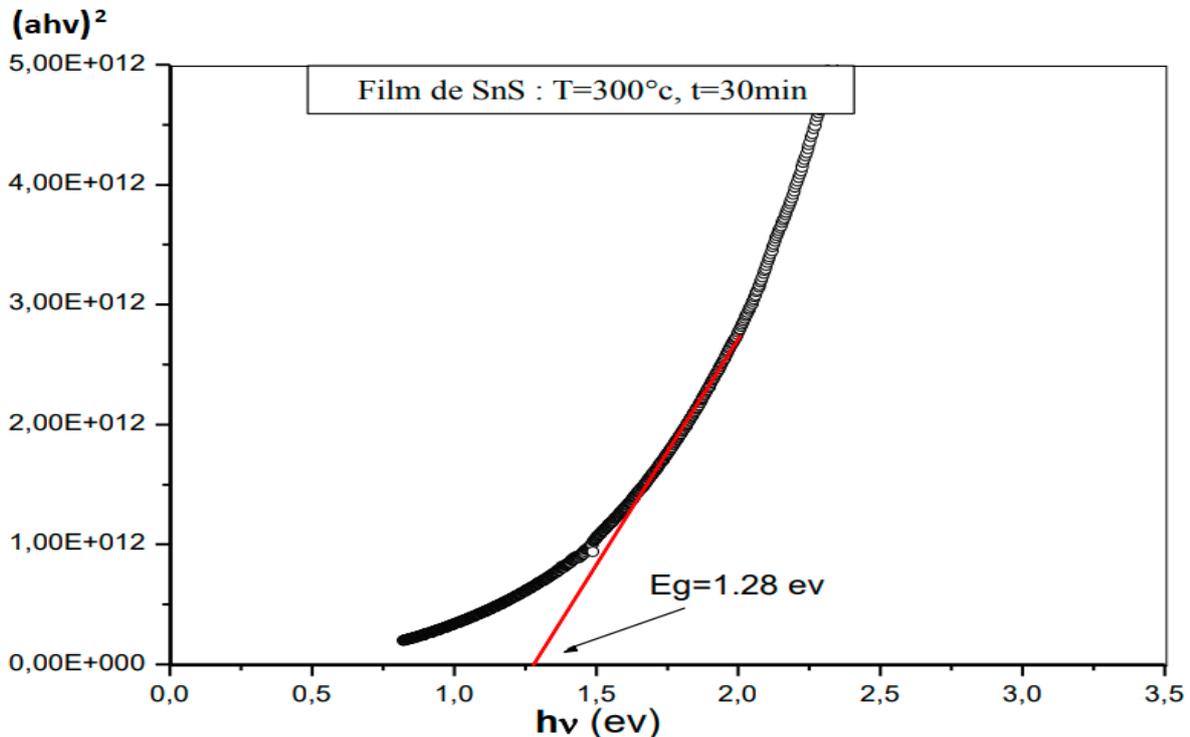


Figure 26 : Détermination du gap d'énergie par la méthode d'extrapolation à partir de la Variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ pour une couche mince de SnS [17]

II.3.3 : La spectroscopie infrarouge IR :

La spectroscopie infrarouge (spectroscopie IR) est un type de spectroscopie liée à la région infrarouge du spectre électromagnétique [27], est une méthode adéquate d'investigation structurale des matériaux solides [28]. Comme toutes les techniques spectroscopiques, elle peut être utilisée pour identifier des composés ou pour déterminer la composition d'échantillons. Les tables de corrélation de spectroscopie infrarouge sont largement présentes dans la littérature scientifique. [29]

II.3.3 .1: Principe du spectrophotomètre infrarouge

Le schéma ci-dessous décrit le principe de fonctionnement d'un spectrophotomètre IR à double faisceaux.

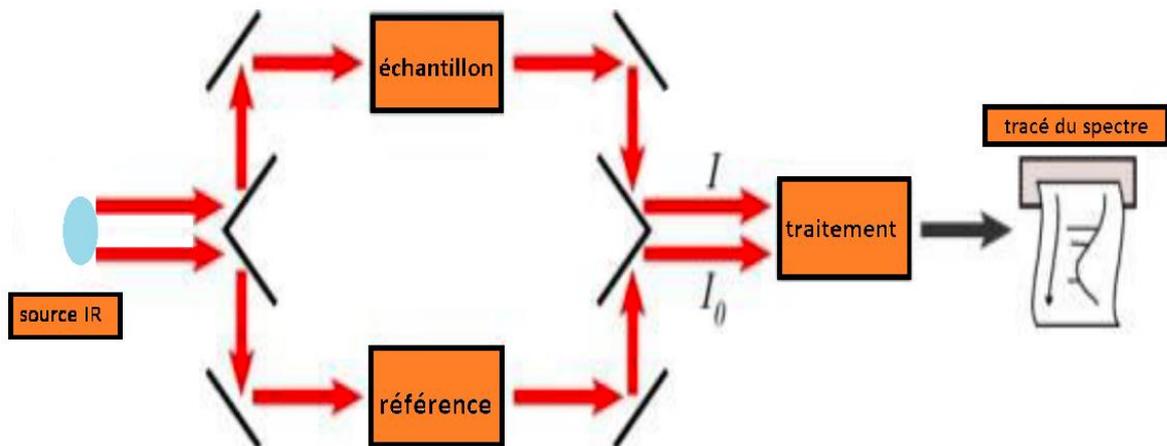


Figure 27 : Schéma de principe d'un spectromètre IR.

Le faisceau supérieur traverse l'échantillon à tester. Le faisceau inférieur correspond au témoin. Pour les UV, les conteneurs d'échantillons ne doivent pas être en verre, car ce verre n'est pas transparent au rayonnement infrarouge utilisé. En pratique, on utilise par exemple des pastilles monocristallines de chlorure de sodium ou de bromure de potassium. Pour chaque longueur d'onde, l'intensité I transmise par l'échantillon est comparée à l'intensité incidente I_0 , afin d'en déduire la transmittance

$$T = I / I_0$$

Pour établir le spectre, au lieu de la longueur d'onde, il est courant de manipuler le nombre d'onde, noté $\bar{\nu}$, exprimé en cm^{-1} , et défini comme l'inverse de la longueur d'onde λ :

$$\bar{\nu} = 1/\lambda$$

Si on trace graphiquement l'évolution de la transmission en fonction de la fréquence, ou plus généralement (pour des questions pratiques) du nombre d'onde ($\bar{\nu}$) (fréquence (ν) divisée par la vitesse lumière degrés (c) dans la moyenne), des variations sont observées. Chaque pic (chaque absorption) est donc caractéristique d'un certain type de liaison.

Il existe différents types de vibrations : Les vibrations d'élongations et généralement intenses. Les vibrations de déformations, où nous distinguons les déformations dans le plan et hors du plan [30, 31] .Les vibrations de déformations pour un nombre d'onde compris entre 600 et 1500 cm^{-1} , tandis que les vibrations d'élongations se trouvent entre 1500 et 4000 cm^{-1} . [32]

Le spectre IR est une véritable étiquette d'identité de la molécule, extrêmement informative. Les longueurs d'onde absorbées par l'échantillon sont caractéristiques des groupements chimiques présents dans le matériau analysé. Les tableaux permettent d'attribuer des bandes d'absorption pour différentes liaisons rencontrées dans les composés.

Cette spectroscopie très sélective est souvent utilisée pour identifier des composés, mais fournit également des informations très importantes sur les interactions inter- et/ou intra - moléculaires, pour la conformation moléculaire et l'organisation de la matière... [33]

II.3.4 : Analyse de la morphologie et compositions chimique (MEB-EDX) :

La microscopie électronique à balayage (MEB ou MEB) [34] associée à la microanalyse par rayons X est une technique puissante et nécessaire pour la caractérisation microstructurale des matériaux. Cette technique en constante évolution s'applique à de nombreux domaines, de l'industrie à la recherche.

La microscopie électronique à balayage est l'une des nombreuses techniques performantes pour observer la texture et étudier la qualité optique des surfaces en couches minces (puisqu'elle produit des images haute résolution de la surface d'un échantillon). Cette technique est non destructive et permet des observations superficielles avec une solution de

quelques nanomètres et une profondeur de champ très importante. Son grand avantage est la diversité des informations fournies. [35]

II.3.4.1 : Principe du fonctionnement

Principe d'est basé sur l'interaction matière-électrons. Ce microscope utilise un faisceau électronique très fin de diamètre varie de 30 à 200 Å émis par un canon à électrons porté à une tension élevée (quelques dizaines de kV) et accéléré par un système de lentilles électroniques (**figure 28**) de façon à ce qu'ils acquièrent une énergie cinétique primaire E_p variant entre 0 et 100 keV . Le faisceau électronique primaire traverse ensuite un système de focalisation constitué de deux lentilles magnétiques (le condenseur et l'objectif) jusqu'à qu'il arrive à la surface de l'échantillon qu'il est balayé point par point et ligne après ligne.

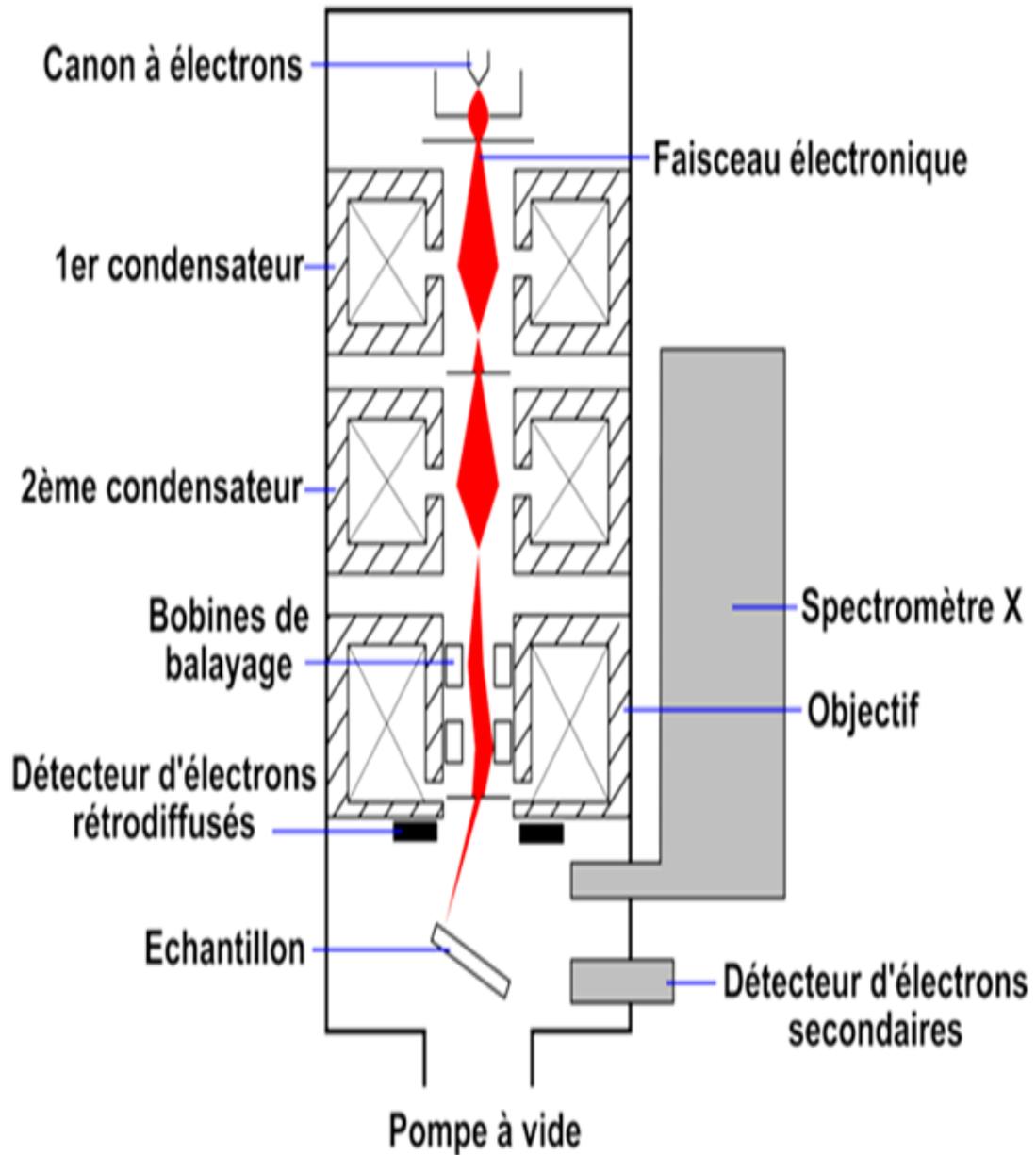


Figure 28 : Schéma d'un MEB équipé d'un détecteur EDS.

Parmi les Diverses interactions entre les électrons incidents (primaires) et la matière génèrent différents signaux dont tel que (**Figure 29**).

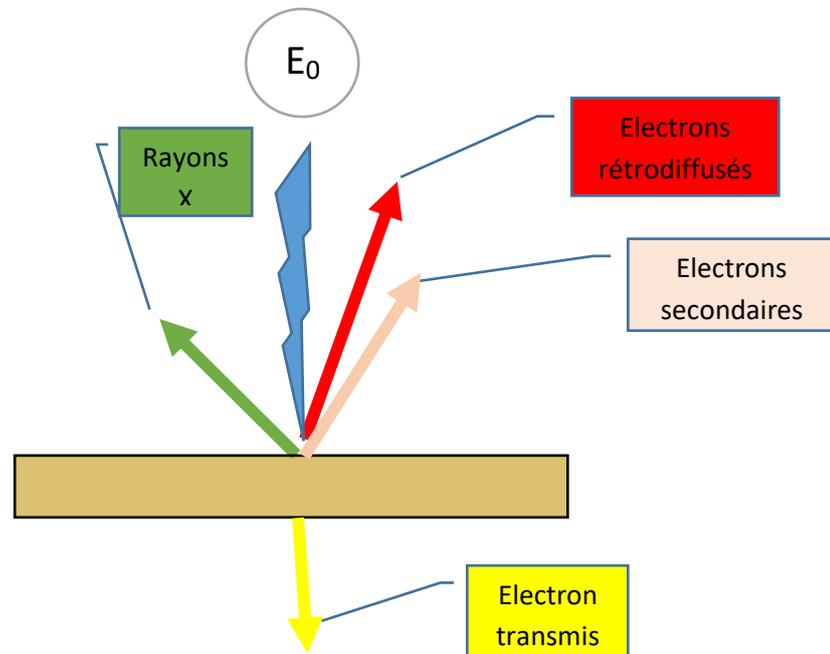


Figure 29 : l'interaction électron-matière.

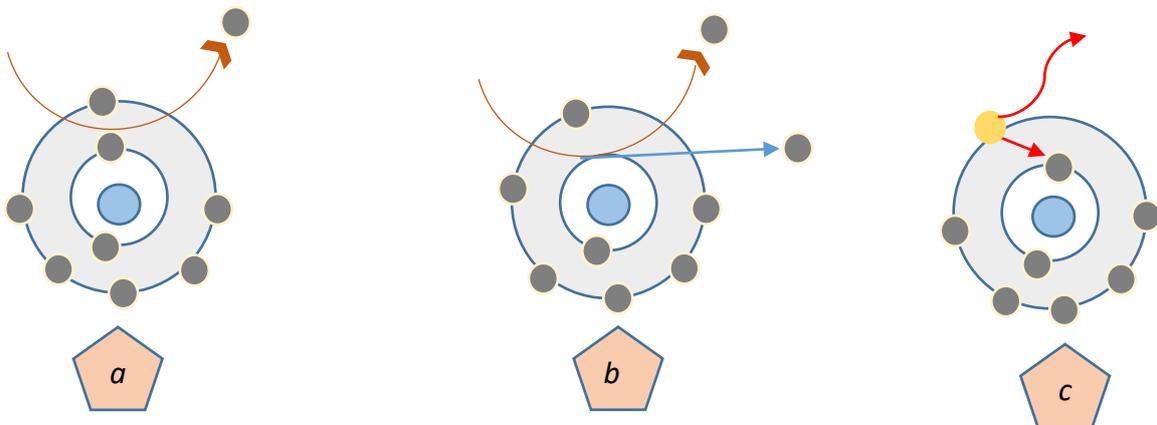


Figure 30: Présentation des interactions électrons-matière : électrons secondaires (a), électrons rétrodiffusés (b) et rayons X (c).

II.3.4 .2 : L'électron secondaire :

Lors de la collision entre les électrons primaires du faisceau incident et les atomes de l'échantillon, un électron primaire peut céder une partie de son énergie à un électron peu lié de la bande de conduction de l'atome cible (choc inélastique), provoquant une ionisation par l'éjection de ce dernier. L'électron éjecté est appelé électron secondaire (Secondary Electron) [36], ont une faible énergie (inférieure à 50 eV) et sont émis en très grand nombre par les atomes de la couche superficielle de l'échantillon et peuvent être captés par les détecteurs, jusqu'à une profondeur de 10 nanomètres. Les électrons secondaires sont très sensibles à la topographie de l'échantillon, c'est pourquoi leur détection fournit une image dont le contraste est lié à la topographie. **(Figure 30.a)**

II.3.4 .3 : L'électron rétrodiffusé :

Les électrons rétrodiffusés (Back Scattered Electron) sont des électrons résultant de la diffusion quasi élastique des électrons du faisceau primaire avec les noyaux des atomes en surface de l'échantillon .Ces électrons sont réémis dans une direction proche de leur direction d'origine avec une faible perte d'énergie .Ils ont donc une énergie élevée proche de l'énergie du faisceau primaire et ont une profondeur d'échappement de l'ordre de 100 nm. Le taux de rétrodiffusion étant directement lié au numéro atomique des atomes constituant l'échantillon, la détection des électrons rétrodiffusés fournit une image dont le contraste est lié à la composition chimique de l'échantillon cette particularité permet une analyse qualitative de l'homogénéité chimique d'un échantillon. **(Figure 30. b)**

II.3.4 .4 : Rayon x :

L'électron incident du faisceau entre en collision avec l'échantillon, l'électron de la couche interne est éjecté et remplacé par un électron de la couche supérieure. Un photon d'énergie égale à la différence entre les deux niveaux d'énergie électronique est émis. Le vide de la couche supérieure set comblé par un autre électron d'une couche encore supérieure avec émission d'un photon. L'étude des photons X permet une analyse quantitative de la composition chimique de la surface de l'échantillon par la méthode EDX (Energy Dispersive X-ray). **(Figure 30.c)**

Reference:

- [1] E. Stauffer, Concept of pyrolysis for fire debris analysts, *Science & justice*, 43 (2003) 29-40.
- [2] F. Caillaud, A. Smith, J.-F. Baumard, Effect of oxygen chemisorption on the electrical conductivity of zinc oxide films prepared by a spray pyrolysis method, *Journal of the European Ceramic Society*, 7 (1991) 379-383.
- [3] D. Vaufrey, Réalisation d'OLED à émission par la surface: optimisation de structures ITO/semiconducteurs organiques, in, 2003.
- [4] C. Mazon, J. Muci, A. Sa-Neto, A. Ortiz-Conde, F. Garcia, Spray pyrolysis of ZnO thin films for photovoltaic applications: effect of gas flow rate and solute concentration, in: *Photovoltaic Specialists Conference, 1991. Conference Record of the Twenty Second IEEE, IEEE, 1991*, pp. 1156-1161.
- [5] I.W. Lenggoro, K. Okuyama, J.F. de la Mora, N. Tohge, Preparation of ZnS nanoparticles by electrospray pyrolysis, *Journal of Aerosol Science*, 31 (2000) 121-136.
- [6] B. Correa-Lozano, C. Comninellis, A. De Battisti, Preparation of SnO₂-Sb₂O₅ films by the spray pyrolysis technique, *Journal of Applied Electrochemistry*, 26 (1996) 83-89.
- [7] C. Comninellis, Preparation of SnO₂-Sb₂O₅ films by the spray surpluses technique, *J Appl Electrochem*, 26 (1996) 83-89.
- [8] S. Rahmane, LABORATION ET CARACTERISATION DE COUCHES MINCES PAR SPRAY PYROLYSE ET PULVERISATION MAGNETRON, in, *Université Mohamed Khider Biskra*, 2008.
- [9] A. Mosbah, Elaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de Zinc, (2009).
- [10] S. Boulmelh, Élaboration et caractérisation d'un dépôt de couches minces d'oxyde de zinc par spray pyrolyse, (2015).
- [11] T. Taouririt, L'effet du débit de la solution sur les propriétés des couches minces d'oxyde de Zinc (ZnO) déposées par spray pyrolyse, in, 2014.
- [12] M. Gerl, J.P. Issi, *Physique des matériaux*, Presses polytechniques et universitaires romandes, 1997.

- [13] Younsi Ahmed Memdouh , « Elaboration Et caractérisation des couches minces CuInSe₂ par électrodéposition (Effet De Recuit) » mémoire de magister, université ziane Achour-djelfa, 2015. [18] S. Chelouche, Propriétés des fenêtres optiques ZnO: Al pour cellules solaires en couches minces à base de CIGS, in, 2018.
- [14] Bouzidi Amel, « Etude de l'influence du dopage sur les propriétés structurales et optiques Des nanostructures d'oxyde de zinc élaborées par la technique sol-gel », mémoire de master Académique, université mohamedboudiaf-m'sila , 2017. [20] A.N. Naje, A.S. Norry, A.M. Suhail, Preparation and characterization of SnO₂ nanoparticles, International Journal of Innovative Research in Science, Engineering and Technology, 2 (2013) 7068- 7072.
- [15] Faysal Ynineb, « Contribution à l'élaboration de couches minces d'oxydes Transparents Conducteurs (TCO) », mémoire de magister, Université Mentouri Constantine ,2010 [22] G. Williamson, R. Smallman, III. Dislocation densities in some annealed and cold-worked metals from measurements on the X-ray debye-scherrer spectrum, Philosophical Magazine, 1 (1956) 34-46.
- [16] Saad Rahmane, « élaboration et caractérisation de couche minces par spray et pulvérisation magnétron », mémoire de Doctorat, Université Mohamed KH eider –Biskra, 2008. [24] E. Nguwuo Petuenju, Élaboration et caractérisation de couches minces de CuInS₂ déposées par la pyrolyse par pulvérisation ultrasonique à base de transducteur, in, École Polytechnique de Montréal, 2015.
- [17] Meriem Mess oudi, « Elaboration et Caractérisation de couches Minces SnS », thèse de doctorat, université des frères Mentouri Constantine ,2016. [26] A. Hafdallah, Étude du dopage des couches minces de ZnO élaborées par spray ultrasonique, (2007).
- [18] S. Chelouche, Propriétés des fenêtres optiques ZnO: Al pour cellules solaires en couches minces à base de CIGS, in, 2018.
- [19] Salah yahiaoui, « L'effet de la molarité des différentes sources d'étain sur les propriétés des couches minces d'oxyde d'étain SnO₂ élaborées par Spray Ultrasonique », Mémoire de magister, Université Mohamed KHider-Biskra, 2014.
- [20] Kenza Kamli, « Elaboration et caractérisations physico-chimiques des couches minces de sulfure d'étain par spray ultrasonique : Effet des sources d'étain » Mémoire de Magister, université mohamed khider-biskra, 2013.

- [21] H.P. Klug, L.E. Alexander, X-ray diffraction procedures: for polycrystalline and amorphous materials, X-Ray Diffraction Procedures: For Polycrystalline and Amorphous Materials, 2nd Edition, by Harold P. Klug, Leroy E. Alexander, pp. 992. ISBN 0-471-49369-4. Wiley-VCH, May 1974., (1974) 992.
- [22] A.N. Naje, A.S. Norry, A.M. Suhail, Preparation and characterization of SnO_2 nanoparticles, International Journal of Innovative Research in Science, Engineering and Technology, 2 (2013) 7068-7072.
- [23] E. Nguwuo Petuenju, Élaboration et caractérisation de couches minces de CuInS_2 déposées par la pyrolyse par pulvérisation ultrasonique à base de transducteur, in, École Polytechnique de Montréal, 2015.
- [24] B. Asma, Elaboration et Caractérisation optique des couches d'oxydes et Applications, in, 08-05-2019, 2018.
- [25] A. Hafdallah, Étude du dopage des couches minces de ZnO élaborées par spray ultrasonique, (2007).
- [26] Bacha Rabie, « La synthèse des nano particules de CuO avec la méthode de précipitation sol_ gel, en utilisant le précurseur CuCl_2 et l'étude de leurs propriétés structurales et optiques » mémoire de magister, université mentouri constantine -1, 2015.
- [27] M. Dalibart, Spectroscopie Dans l'infrarouge, Ed. Techniques Ingénieur, 2000
- [28] A. Bouhaouss, A. Bensaoud, M. El Moussaouiti, M. Ferhat, Analyse fine de l'apatite analogue aux biomatériaux par la spectroscopie infrarouge, Phys. Chem. News, 1 (2001) 125-129.
- [29] W. Lau, Infrared characterization for microelectronics, World scientific, 1999.
- [30] B.A. Waite, An Aufbau methodology for the modeling of rotational fine structure of infrared spectral bands, Journal of Chemical Education, 66 (1989) 805. [32] B.A. Waite, An Aufbau methodology for the modeling of rotational fine structure of infrared spectral bands, Journal of Chemical Education, 66 (1989) 805.
- [31] H. Schor, E. Teixeira, The Fundamental Rotational-Vibrational Band of CO and NO : Teaching the Theory of Diatomic Molecules, Journal of Chemical Education, 71 (1994) 771.

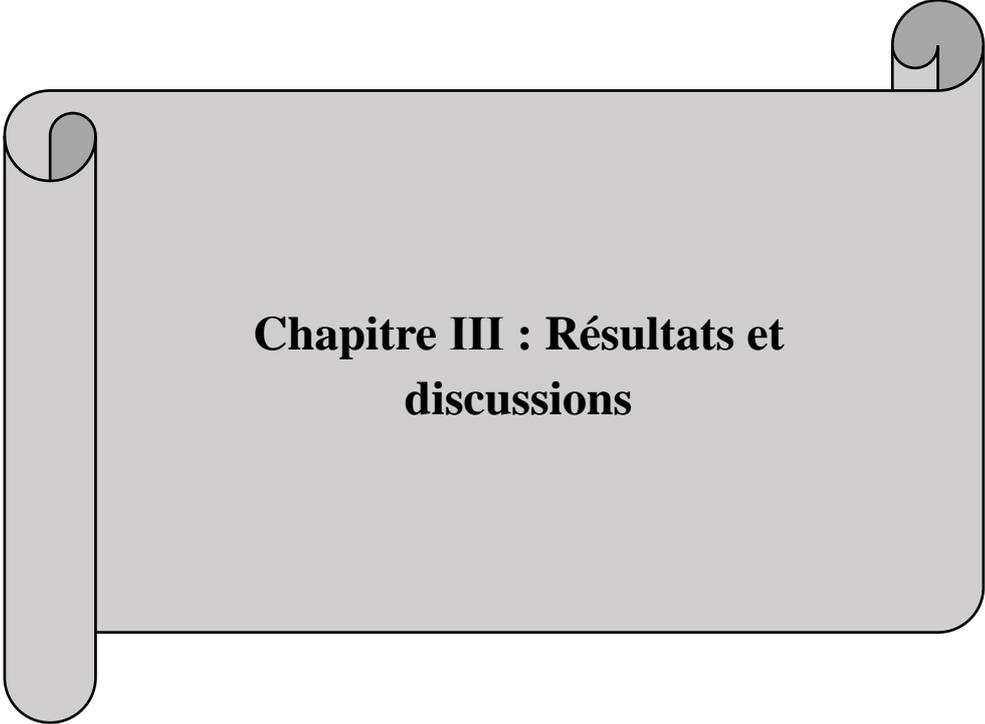
[32] N. Boudjemia, A. Souici, Synthèse et caractérisation des nanoparticules semi-conductrices de ZnO et de AgBr, in, université Abderahmane Mira, 2015.

[33] L. Servant, G. Le Bourdon, T. Buffeteau, Comprendre la spectroscopie infrarouge: principes et mise en oeuvre, Photoniques, (2011) 68-73.

[34] M. GUNEPIN, F. DERACHE, D. RIVIERE, Y. SCHULIAR, X. HOLY, Intérêt de l'utilisation de la microscopie électronique à balayage en odontologie médico-légale, Journal de Médecine Légale Droit Médical, 56 (2013) 000-000.

[35] Z. Sofiani, Contributions à l'étude des propriétés optiques non linéaires de nanoparticules en couches minces à base de ZnO, in, 2007.

[36] B. Friederich, Développement de Nouveaux systèmes retardateurs de flammes à base de nanocomposites plus respectueux de l'environnement, in, 2011.



**Chapitre III : Résultats et
discussions**

III.1 Introduction :

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

III.2 Analyses structurales des couches

III.2.1 Études sur la diffraction des rayons X (DRX) et le Raman

Pour étudier la nature cristalline ou amorphe des matériaux et fournir des informations détaillées sur la composition chimique et les propriétés physiques des matériaux, la diffraction des rayons X est une méthode exceptionnelle et non destructive, qui a été appliquée dans le cadre de cette étude. **La figure 31** montre le diagramme de diffraction des rayons X des films SnS₂ et SnS₂ dopés au La synthétisés à des températures de solvant de 100 °C suivies d'une température de recuit de 200 °C pendant 30 minutes. Les spectres de diffraction XRD du SnS₂ non dopé montrent que les films sont développés en SnS₂ monophasé, avec un pic de diffraction net à 32,04° qui correspond au plan (101) de la structure hexagonale du SnS₂ (JCPDS Card No. 00-023-0677), avec une orientation préférentielle le long du plan (101). Aucune trace de pics d'impureté n'a pu être détectée dans cet échantillon, ce qui indique la pureté de phase du film SnS₂. Les pics XRD du SnS₂ dopé au La montrent un déplacement vers le côté à angle plus faible (à l'exception du SnS₂ dopé au La à 4 %), ce qui est dû à l'incorporation successive d'ions La dans le système cristallin du SnS₂. Le rayon ionique des ions La³⁺ (0,116 nm) est plus élevé que celui des ions Sn⁴⁺ (0,069 nm), ce qui entraîne une augmentation de l'espace du réseau et un déplacement des pics de diffraction vers des angles plus faibles. En outre, un autre pic de diffraction est observé à 35,97° (330) qui est associé à la phase Sn₂S₃ et une phase amorphe est également présente. L'intensité du pic augmente avec la concentration des ions La³⁺. Avec l'augmentation de la concentration en ions La³⁺, l'intensité du pic associé à la phase Sn₂S₃ augmente.

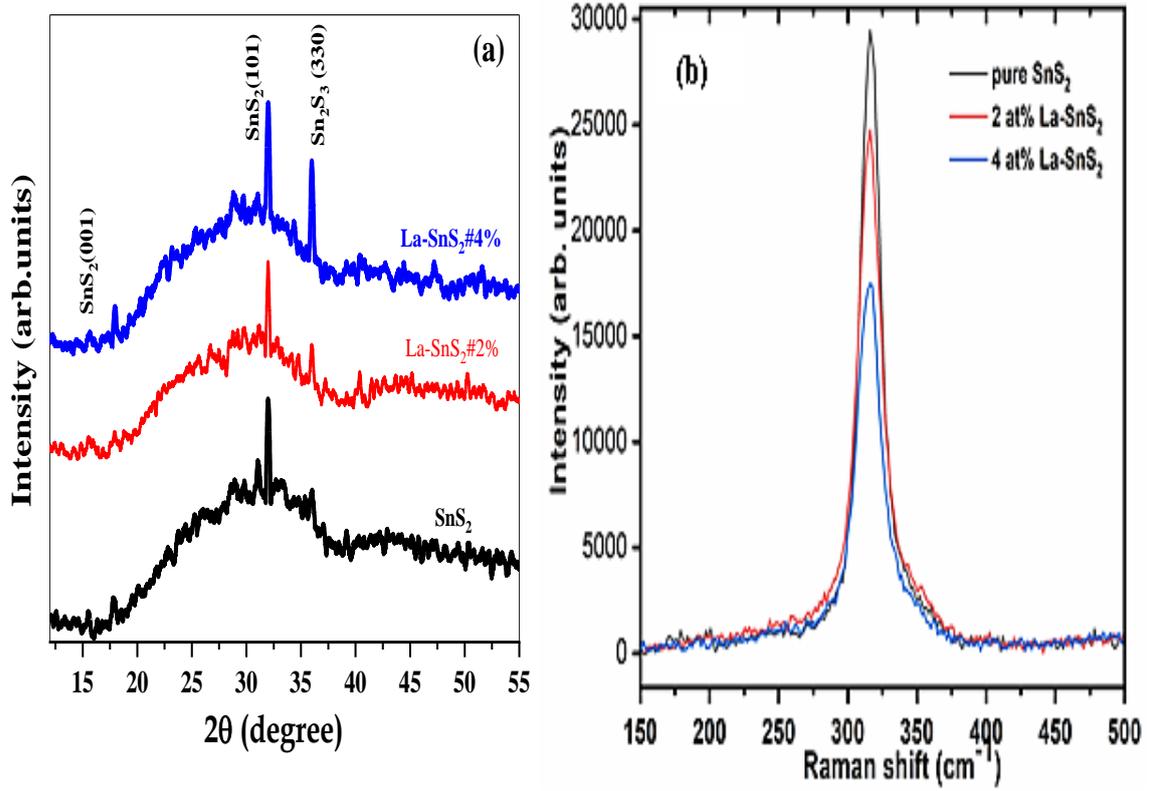


Figure 31 : (a) Spectres XRD de films SnS₂ non dopés et dopés au La avec deux concentrations de dopage (2at% et 4at%). (b) Spectres Raman des échantillons SnS₂, La-SnS₂#2% et La-SnS₂ #4%. Tous les films ont été synthétisés à des températures de solvant de 100 °C et recuits à 200 °C pendant 30 minutes

La taille des cristaux (t), la microdéformation (ε) et la densité de dislocation (δ) pour le SnS₂ pur et les films SnS₂ produits avec deux concentrations de dopage différentes (2 at.% et 4 at.%) sont résumés dans **le tableau 6** à l'aide des formules standard suivantes [1,2]

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (2)$$

$$t = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (3)$$

$$\varepsilon = \frac{\beta \cdot \cos \theta}{4} \quad (4)$$

$$\delta = \frac{1}{D^2} \quad (5)$$

Dans ces équations, d représente la distance inter planaire, tandis que h , k et l représentent les indices de Miller. Ici, a et c sont les constantes du réseau hexagonal, t est la taille des cristallites, $K=0,9$ est un facteur de forme sans dimension, λ est la longueur d'onde des rayons X du rayonnement Cu-K, β est la largeur maximale à mi-hauteur (FWHM) du pic de diffraction, et θ est l'angle de Bragg.

Échantillon	Constants de réseau (Å)			Taille de cristallite (nm)	la déformation du réseau (ϵ) ($\times 10^{-4}$)	Densité de dislocation (δ) ($\times 10^{-4}$ line/m ²)
	a	c	c/a			
SnS ₂	3.61	5.89	1.63	29.50	11.7	11.4
La-SnS ₂ #2%	3.62	5.83	1.61	36.55	9.4	7.4
La-SnS ₂ #4%	3.64	5.91	1.62	31.77	10.0	9.9

Tableau 6 : présente les constantes de réseau, la taille des cristallites, la déformation du réseau et la densité de dislocation obtenues à partir des spectres XRD des films SnS₂ purs et des films SnS₂ dopés au **La** préparés à des températures de solvant de 100 °C

Les constantes de réseau a et c des films dopés sont légèrement supérieures à celles du film non dopé, de même que le rapport c/a . Des résultats similaires ont été rapportés dans la littérature scientifique [3]. Les valeurs de c/a fournies par les trois films sont également remarquables car elles sont très proches de la valeur fournie par la structure hexagonale idéale ($c/a=1,63$). La taille des cristallites des échantillons de films SnS₂ purs et dopés est comprise entre 29 et 36 nm. L'augmentation de la concentration de dopant jusqu'à 2 % entraîne une augmentation de la taille des cristallites et une diminution de 4 %. En outre, la déformation du réseau et la densité de dislocation montrent que c'est le cas à 2 %. Les paramètres de réseau augmentent également, ce qui entraîne une augmentation du volume de la cellule unitaire par rapport au SnS₂ pur. Dans le cas de 4 %, les paramètres de réseau et la densité de dislocation diminuent par rapport au SnS₂ dopé au **La** à 2 %.

Outre l'utilisation de la XRD, il est essentiel d'améliorer la caractérisation de la structure du film obtenu en utilisant d'autres techniques. Le spectre Raman du SnS₂ illustré à la figure 1b ne comprend qu'un seul pic majeur superposé à une large contribution de fond qui augmente régulièrement avec le décalage Raman de 100 cm⁻¹ jusqu'à au moins 2900 cm⁻¹

(non illustré à la **figure 31b**). La comparaison avec les résultats obtenus par Mead et Irwin [26] permet d'identifier ce pic comme étant le mode actif Raman A_{1g} dans le SnS_2 . Les autres pics Raman plus faibles, y compris l'autre mode actif Raman (E_{1g}), observés dans le SnS_2 par Mead et Irwin ne sont pas visibles dans notre spectre en raison du signal de fond élevé. Ce signal de fond ne provient pas de la photoluminescence de l'échantillon ou du substrat en verre et on suppose qu'il est inhérent à l'équipement de spectroscopie Raman, car il domine également les échantillons dopés au **La**, comme on peut le voir sur la **figure 31b**. Là encore, seul le mode A_{1g} est visible dans les spectres dopés (voir **figure 31b**).

Le mode de vibration normal A_{1g} dans le SnS_2 implique des vibrations des atomes S le long de l'axe c du cristal [4]. L'atome Sn reste immobile. Le remplacement d'un atome de Sn par un atome de La ou d'une autre terre rare [5] implique donc principalement un changement de la constante de force entre le cation et les deux anions. La variation de la constante de réseau (voir tableau 6) peut également affecter la fréquence de vibration du mode A_{1g} , mais dans une moindre mesure car la variation est faible. La grande différence de masse entre La et Sn n'est pas importante pour le mode A_{1g} , bien que la fréquence du mode E_{1g} dépende fortement de ce changement de masse (voir Réf. [5]). Par conséquent, on ne peut s'attendre qu'à un très faible déplacement de la fréquence du mode A_{1g} pour les faibles concentrations de dopage en atomes de La utilisées ici et nous ne pouvons rien dire sur la fréquence du mode localisé dans les échantillons dopés au **La**, à moins que ce mode, qui devrait être plus net que le mode global, ne puisse être clairement distingué du mode global. Les spectres des échantillons dopés au **La** ne montrent manifestement pas un tel pic séparé (voir **figure 31b**), ce qui indique que le décalage de fréquence entre les modes localisé et global avec un dopage au **La** aussi faible est en fait assez faible.

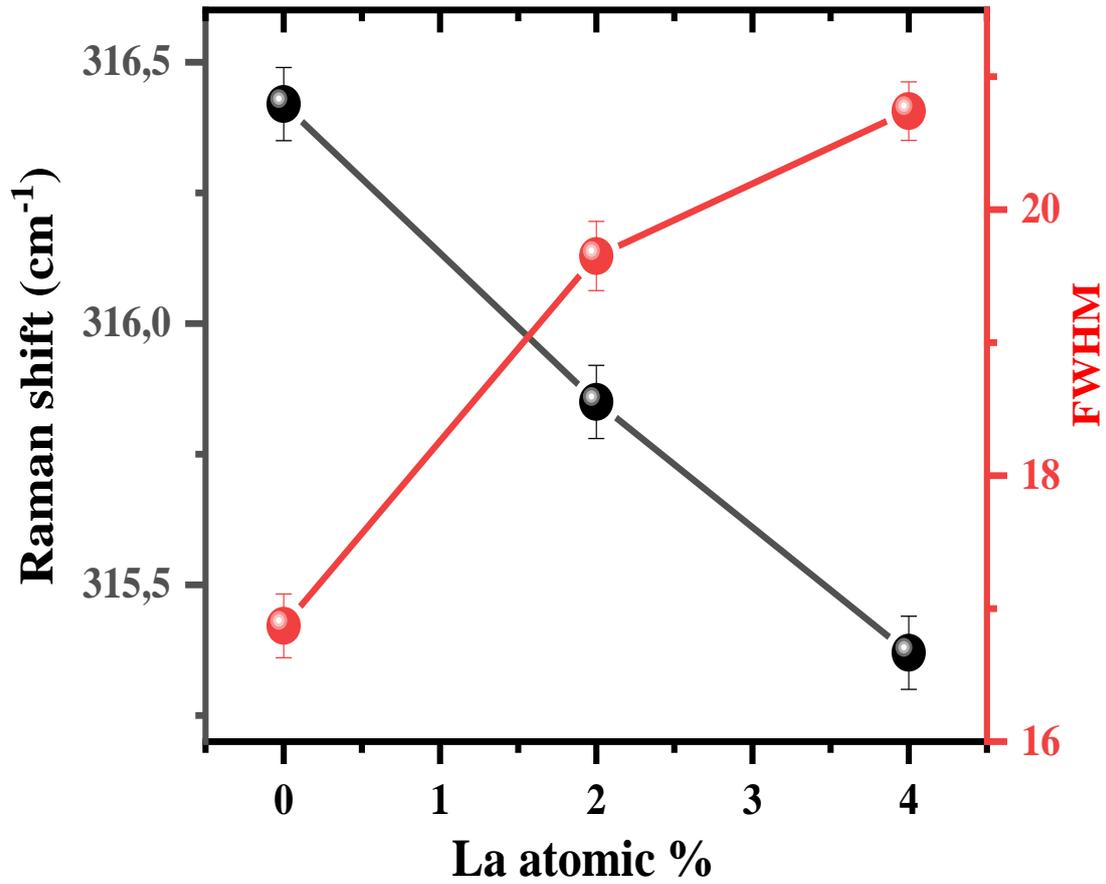


Figure 32 : Déplacements Raman et FWH du mode A_{1g} en fonction des pourcentages atomiques de La des films minces SnS₂.

III.3 Propriétés morphologiques et analyse de la composition élémentaire :

La **figure 33** montre des images MEB et l'analyse EDX de films minces de SnS_2 pur et de SnS_2 dopés au **La** à différentes concentrations de **La**. Les images ont été capturées à deux grossissements différents: 2 et 5 μm . On peut observer que dans le cas d'un film SnS_2 , l'agglomération et la coalescence des grains le long de la surface ont lieu et que certains défauts texturaux (vides) sont visibles à la surface. En dopant le **La**, le film mince est devenu plus homogène, mais certains vides sont toujours présents ainsi qu'un autre type de défaut (fissures).

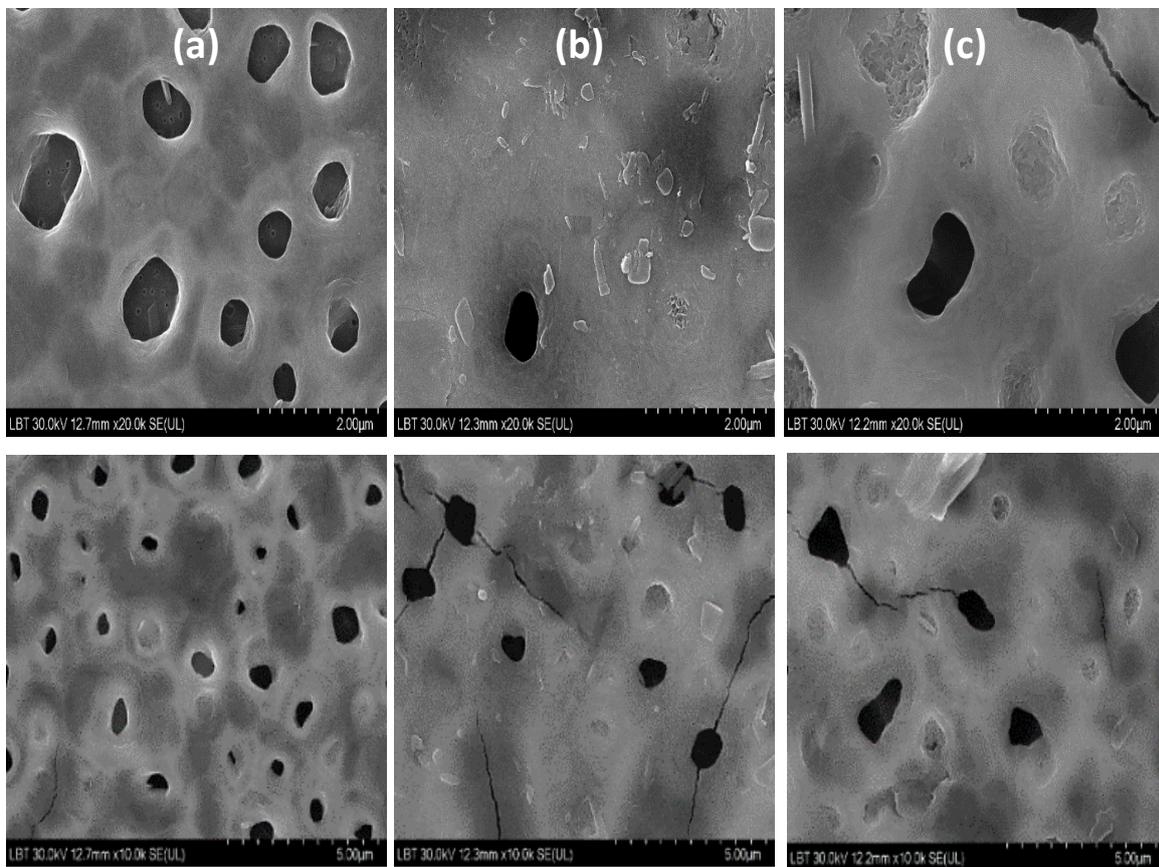


Figure 33 : Spectres d'images MEB de (a) SnS_2 pur, (b) La-SnS_2 dopé 2%, (c) La-SnS_2 dopé 4%.

Les films de SnS₂ pur présentaient les vides ou les pores les plus importants. En outre, l'analyse EDX a été réalisée pour révéler avec précision la présence des éléments Sn, S et La dans les films. Les encarts de la **figure 34** montrent les concentrations atomiques (at. %) des éléments Sn, S et La dans les films (a, b et c). La présence de Sn, S et La dans les résultats EDX confirme la formation de SnS₂ et le dopage.

La teneur en La en pourcentage atomique (at. %) dans le film, déterminée directement par EDX, est pratiquement identique à la teneur en La introduite dans la solution initiale. Un contrôle précis de la teneur en La est donc possible.

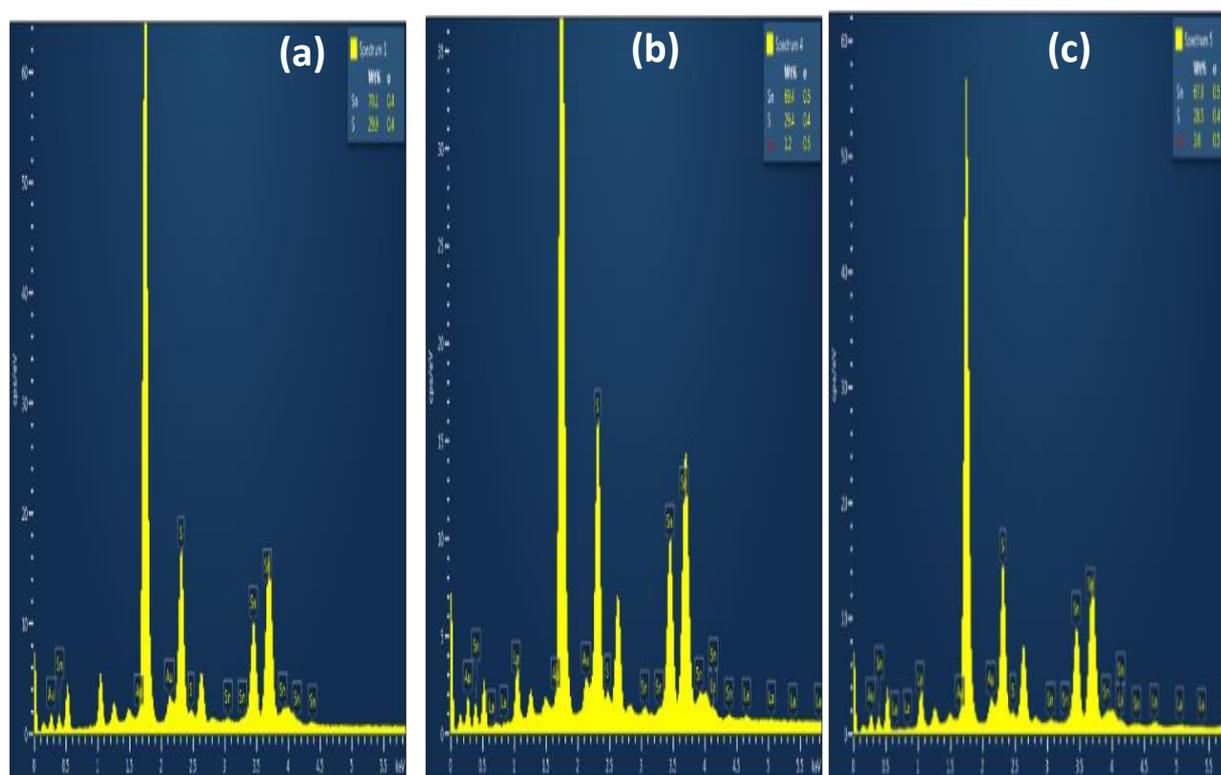


Figure 34 : Spectres EDX des échantillons (a) de SnS₂ pur, (b) de La-SnS₂ dopé 2% et (c) de La-SnS₂ dopé 4%.

Spectres	Concentration de dopage (Wt. %)	Sn (Wt. %)	S (Wt. %)	La (Wt. %)
(a)	0	70.1	29.9	/
(b)	2%	69.4	29.4	1.2
(c)	4%	67.9	28.5	3.6

Tableau 7 : Présente la différence entre les Spectres EDX des échantillons (a) de SnS₂ pur, (b) de La-SnS₂ dopé 2% et (c) de La-SnS₂ dopé 4%.

III.4. Analyse par FTIR :

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) est un outil très approprié pour étudier la structure des composés [6] ainsi que les impuretés et les défauts de quantité [7]. Dans la présente étude, les spectres FTIR des films minces SnS₂ dopés au La⁺³ ont été enregistrés dans la gamme de 400-1800 cm⁻¹ comme le montre la **figure 35**. Tous les échantillons présentent un pic à 750 cm⁻¹ qui est attribué à la vibration de la liaison Sn-S. Les bandes caractéristiques de flexion C-O et de vibration C-OH peuvent être observées à 881 cm⁻¹ et 1118 cm⁻¹, respectivement.

En outre, les bandes de transmission à 1401 cm⁻¹, 1513 cm⁻¹ sont attribuées respectivement à l'étirement S=O et 1652 cm⁻¹ est attribuée à l'étirement C=O /flexion H-O-H, [8]. Aucun pic lié aux ions dopants **La** n'est observé dans les spectres.

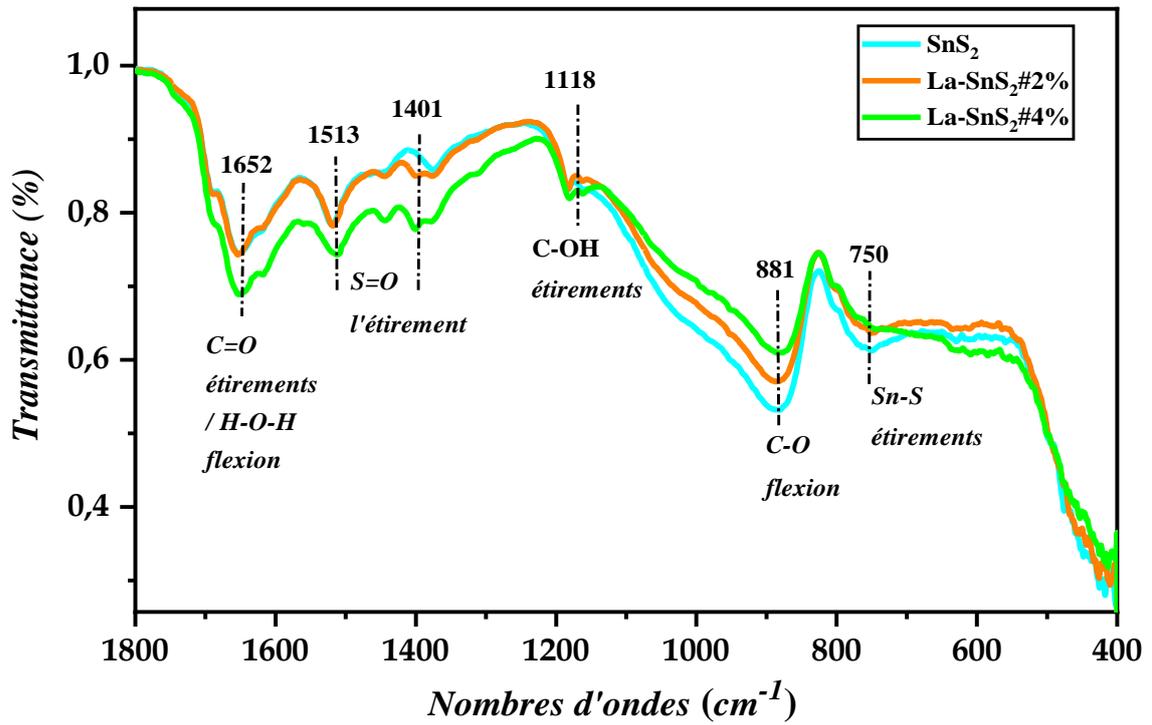


Figure 35 : Spectres FTIR des films minces SnS₂ purs et dopés au La.

III.5. Analyse optique

III.5.1. Transmittance et Le gap optique E_g

Les mesures du spectrophotomètre UV-Vis de spectres de transmittance dans la plage de 200 à 1000 nm pour trois matériaux (SnS_2 pur, La-SnS_2 dopé 2% et La-SnS_2 dopé 4%) sont présentées dans la **Figure 36 a**. La transmittance dans la région visible (500 nm) pour tous les films est comprise entre 55 et 65 %. De plus, la transmittance moyenne des films augmente légèrement avec la teneur croissante en **La**. Le spectre ne présente aucun signe d'oscillation, ce qui indique l'absence d'interférences optiques à la surface [9]. Étant donné que les films amorphes ne présentent pas de bords d'absorption nets, la présence de celui-ci dans nos spectres constitue une preuve supplémentaire de la nature cristalline de nos films obtenus [10]

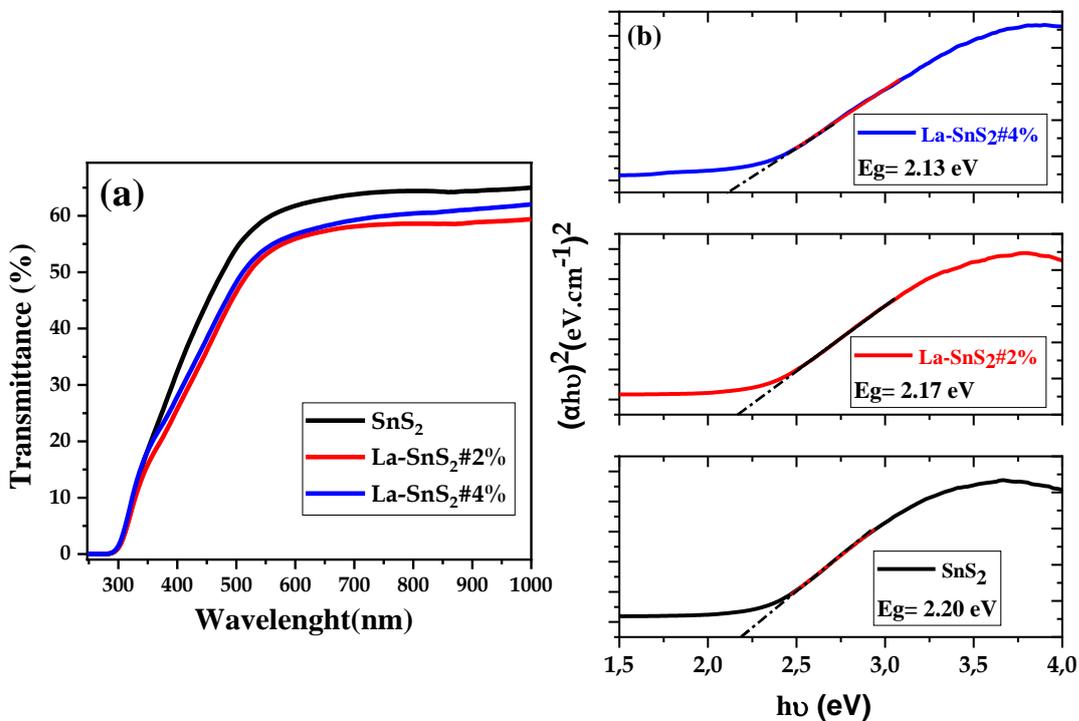


Figure 36: (a) Transmittance optique, (b) Extrapolation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie $h\nu$ pour (a) l'échantillon de SnS_2 pur, (b) l'échantillon de La-SnS_2 dopé 2% et (c) l'échantillon de La-SnS_2 dopé 4%.

Le gap optique E_g peut être estimé à partir du coefficient d'absorption (α) en utilisant l'équation suivante : $\alpha = \frac{k(h\nu - E_g)^m}{h\nu}$

Où $m = 1/2$ pour un semi-conducteur à transition indirecte, h est la constante de Planck et ν est l'énergie du photon incident. Les valeurs du gap optique E_g sont obtenues en extrapolant la portion linéaire des spectres d'absorption et sont tracées dans la **Figure 36 b**. Le gap optique E_g de tous les films est d'environ 2,20 eV, 2,17 eV et 2,13 eV respectivement pour SnS_2 , La-SnS_2 dopé 2% et La-SnS_2 dopé 4%. Cela indique que la concentration de La affecte significativement le gap optique E_g des films dopés. Par conséquent, l'écart d'énergie optique diminue en raison de la formation de nouveaux niveaux locaux au fond de la bande de conduction, ce qui facilite la transition des électrons de la bande de valence vers un niveau local puis vers la bande de conduction [11]. Récemment, Govindan et al. [12] ont décrit que le SnS_2 dopé au La, synthétisé par une approche de sol-gel, a montré que l'écart d'énergie optique augmente avec l'augmentation de la concentration de **La**.

Reference

- [1] V. Gandhi, R. Ganesan, H.H. Abdulrahman Syedahamed, M. Thaiyan, *The Journal of Physical Chemistry C* 118 (2014) 9715-9725.
- [2] E. Nurfani, W. Kesuma, A. Lailani, M. Anrokhi, G. Kadja, M. Rozana, W. Sipahutar, M. Arif, *Optical Materials* 114 (2021) 110973.
- [3] R. Lather, P. Jeevanandam, *Journal of alloys and compounds* 891 (2022) 161989.
- [4] D. Mead, J. Irwin, *Solid State Communications* 20 (1976) 885-887.
- [5] J. Smith Jr, J. Tsang, M. Shafer, *Solid State Communications* 19 (1976) 283-286

- [6] V. Srivastava, D. Gusain, Y.C. Sharma, *Ceramics International* 39 (2013) 9803-9808.
- [7] G. Xiong, U. Pal, J. Serrano, K. Ucer, R. Williams, *physica status solidi c* 3 (2006) 3577-3581.
- [8] M. Buryi, Z. Remeš, V. Babin, M. Novotný, V. Vaněček, K.A. Dragounová, J. Mičová, L. Landová, R. Kučerková, J. More-Chevalier, *Applied Surface Science* 555 (2021) 149679.
- [9] A. Nebatti, C. Pflitsch, B. Curdts, B. Atakan, *Materials Science in Semiconductor Processing* 39 (2015) 467-475.
- [10] R. Al Asmar, J.P. Atanas, M. Ajaka, Y. Zaatari, G. Ferblantier, J.L. Sauvajol, J. Jabbour, S. Juillaget, A. Foucaran, *Journal of crystal growth* 279 (2005) 394-402.
- [11] R. Kandulna, R. Choudhary, P. Maji, *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials* 27 (2017) 1760-1769.
- [12] V. Govindan, L. Kashinath, D. Joseph Daniel, K. Sankaranarayanan, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 30 (2019) 7963-7973.

Conclusion générale :

Ce travail présente la préparation par pulvérisation chimique et l'étude des propriétés des couches minces de sulfure d'étain (SnS_2) déposées à $350\text{ }^\circ\text{C}$ sur des substrats en verre. La technique de spray pyrolyse a été utilisée pour obtenir ces dépôts, offrant des propriétés variables en fonction des conditions de fabrication. Des dépôts ont été réalisés en modifiant la source d'étain et la concentration molaire de la solution afin d'étudier leurs effets sur la composition et la structure des couches minces obtenues.

Les caractéristiques structurales, morphologiques et optiques des couches de sulfure d'étain ont été étudiées en utilisant diverses techniques. La diffraction des rayons X (DRX) a été utilisée pour l'étude structurale, la microscopie électronique à balayage (MEB) pour l'étude de la microstructure, et la spectroscopie UV-visible pour l'étude des propriétés optiques.

L'analyse par DRX des films de SnS_2 non dopé montre la formation d'une phase unique de SnS_2 , avec un pic de diffraction net à $32,04^\circ$ correspondant au plan (101) de la structure hexagonale du SnS_2 . Aucun pic d'impureté n'a été détecté, confirmant la pureté de phase du film SnS_2 . En revanche, les films de SnS_2 dopé au La présentent un déplacement des pics vers des angles plus faibles, à l'exception du SnS_2 dopé au **La** à 4 %, ce qui indique l'incorporation d'ions **La** dans la structure cristalline du SnS_2 . De plus, une deuxième phase de Sn_2S_3 apparaît.

L'analyse par MEB et EDX révèle l'agglomération et la coalescence des grains le long de la surface des films de SnS_2 , ainsi que l'amélioration de l'homogénéité avec le dopage au **La**. La présence de Sn, S et **La** dans les résultats EDX confirme la formation de SnS_2 et le dopage.

L'analyse par spectroscopie infrarouge confirme la présence de liaisons Sn-S dans les films minces de SnS_2 dopé au **La**.

En conclusion, cette étude démontre la possibilité de synthétiser des couches minces nanostructures de SnS_2 avec de bonnes propriétés en utilisant la méthode simple de pulvérisation chimique (spray pyrolyse).

Abstract

In the current study, we report on the synthesis and in-depth characterizations of **La** (2%, 4%)-doped SnS₂ thin films prepared by means of a spray-coated approach from clear molecular ink for photodegradation application. The effects of **La** doping on the structural, chemical and morphological properties of the thin films were investigated by range of suited techniques. Our results showed that the pure SnS₂ films are grown in the SnS₂ phase with (101) preferred planes while a second phase of Sn₂S₃ appears by introducing **La** doping. La détection des éléments Sn, S et **La** dans les résultats de l'analyse EDX confirme la formation de SnS₂ et la présence du dopage au **La**. The infrared spectroscopy analysis confirms the presence of Sn-S bonds in the La-doped SnS₂ thin films. Finally, the films are found to exhibit a band gap ranging from 2 eV to 2.22 eV.

Keywords: Pyrolysis spray, SnS₂, La,

Résumé

Dans cette étude, nous présentons la synthèse et les caractérisations approfondies de films minces de SnS₂ dopés au **La** (2%, 4%) préparés par une approche de revêtement par pulvérisation à partir d'une encre moléculaire transparente pour une application de photodegradation. Les effets du dopage au **La** sur les propriétés structurales, chimiques et morphologiques des films minces ont été étudiés à l'aide d'une gamme de techniques adaptées. Nos résultats montrent que les films de SnS₂ purs se développent dans la phase SnS₂ avec des plans préférentiels (101), tandis qu'une deuxième phase de Sn₂S₃ apparaît avec l'introduction du dopage au **La**. La détection des éléments Sn, S et **La** dans les résultats de l'analyse EDX confirme la formation de SnS₂ et la présence du dopage au **La**. L'analyse par spectroscopie infrarouge confirme la présence de liaisons Sn-S dans les films minces de SnS₂ dopé au **La**. En fin, Les films présentent une bande interdite d'énergie variant de 2 eV à 2,22 eV.

Mots clé : Spray pyrolyse, SnS₂, La,

الملخص

في هذه الدراسة ، نقدم التوليف والتوصيفات المتعمقة للأغشية الرقيقة من كبريتيد القصدير الرباعي SnS_2 المخدر باللاتانوم (2 % ، 4%) المحضر بواسطة نهج الطلاء بالرش من حبر جزيئي شفاف لتطبيق التحلل الضوئي. تمت دراسة تأثيرات منشطات اللانثانم على الخصائص الهيكلية والكيميائية والمورفولوجية للأغشية الرقيقة باستخدام مجموعة من التقنيات المكيفة. تظهر نتائجنا أن أغشية كبريتيد القصدير الرباعي SnS_2 النقية تتطور في طور كبريتيد القصدير الرباعي SnS_2 بمستويات تفضيلية (101)، بينما تظهر المرحلة الثانية من (Sn_2S_3) مع إدخال منشطات اللانثانم. عند الكشف عن عناصر S ، Sn و اللانثانم في نتائج تحليل مطيافية تشتت الطاقة بالأشعة السينية (EDX) يؤكد لنا تشكيل كبريتيد القصدير الرباعي و وجود منشطات اللانثانم. و يؤكد لنا التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء وجود روابط Sn-S في الأغشية الرقيقة لكبريتيد القصدير الرباعي المخدر باللاتانوم .

في النهاية تحتوي الأفلام على فجوة نطاق طاقة تتراوح من 2 إلكترون فولت إلى 2,22 إلكترون فولت .

الكلمات الرئيسية : الانحلال الحراري ، كبريتيد القصدير الرباعي، اللانثانم

