

République algérienne démocratique et Populaire
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique
جامعة بلحاج بوشعيب – عين تموشنت
Université d'Ain Témouchent- Belhadj Bouchaib
Faculté des Sciences et de la Technologie
Département des sciences de la matière



Mémoire de fin d'études pour l'obtention du diplôme de Master en :

Domaine : Sciences De La Matière

Filière : Physique

Spécialité : Physique des Matériaux

Elaboration et Caractérisation de SnS_2
dopé à l'Holmium

Soutenu le : 25/06/2024

Présenté par : **YOUBI Hadil**

Devant le jury composé de :

Dr. TOUIA Amina	M.C.A	U.B.B (Ain Temouchent)	Présidente
Dr. MESSAOUDI Ilhem Souad	M.C.B	U.B.B (Ain Temouchent)	Examinatrice
Dr. MOHAMEDI Mohamed Walid	M.C.B	U.B.B (Ain Temouchent)	Encadrant
Pr. NEBATTI ECH CHERGUI Abdelkader	Professeur	U.B.B (Ain Temouchent)	Co-encadrant

Année universitaire 2023/2024



Remerciement

Je tiens à remercier mes encadreurs < **Dr. MOHAMEDI Mohamed Walid** > et < **Pr. Nebatti ech-chergui Abdelkader** > , pour leur aide et dirigé ce travail. Et pour les encouragements, les remarques, les conseils, et la patience durant la période de notre travail.

J'exprime mes remerciements à **Dr Touia Amina**, d'avoir accepté de présider le jury de cette soutenance.

Je remercie vivement **Dr Messaoudi Ilhem Souad** pour son aide précieuse et ces conseils, et de nos avoir fait l'honneur d'accepter d'être examinatrice de ce travail.

Je tiens également à exprimer mes remerciements aux enseignants de physique de l'université de Belhadj Bouchaib.

Dédicaces

" اللَّهُمَّ عَلِّمْنَا مَا يَنْفَعُنَا وَيَرْفَعُ شَأْنَ أُمَّتِنَا "

Enfin, je peux dire que ce parcours n'a pas été facile, mais il a fait de moi ce que je suis aujourd'hui et je n'ai jamais été aussi fière de moi.

J'ai eu des centaines d'idées noires, de larmes et d'effondrements au cours de ce processus, mais en fin de compte, je peux dire que tout cela en valait la peine.

Ma vie ne s'est pas arrêtée lorsque je n'en pouvais plus, lorsque je luttais pour équilibrer ma vie d'enseignante et d'étudiante, parce que la pression était énorme, alors que je voulais faire de mon mieux pour ces enfants et obtenir la validation académique.

À certains moments, j'ai cru que je ne survivrais pas et que j'abandonnerais, mais je ne l'ai pas fait et je suis là.

Je remercie mes parents pour leur soutien.

Je remercie ma grand-mère pour ses prières incessantes.

Je remercie Dr. Samira Hamza Reguig, mon ancienne professeure à l'ENS, qui m'a encouragé à faire mieux et à terminer mes études

Je remercie mes amies Yasmine, Maroua, Ikram et Khaoula qui ont rendu ma vie tellement plus facile et utile.

Enfin, je voudrais me remercier moi-même d'avoir continué à avancer et de n'avoir jamais abandonné.

Table des matières

Table des matières

Introduction générale	1
<i>I. Étude bibliographique</i>	6
I.1 Définition d'un semiconducteur.....	7
I.2 La notion de band d'énergie dans un semiconducteur.....	7
I.3 Caractérisation des bandes.....	7
I.4 Types des matériaux :	9
I.5 Les types des semi-conducteurs.....	9
I.5.1 Semi-conducteur intrinsèque	10
I.5.1.1 Types de semiconducteurs intrinsèque (simples et composés)	10
I.5.2 Semi-conducteurs extrinsèques	11
I.5.2.1 Semi-conducteur de type N.....	12
I.5.2.2 Semi-conducteur de type P	13
I.6 Modification de la structure en bandes d'énergie.....	14
I.7 Applications et propriétés de SnS ₂	15
I.8 Les semi-conducteurs type IV-VI	15
I.8.1 Composés IV-VI.....	15
I.7.1.1 Tendances dans le groupe IV	15
I.7.1.2 Tendances dans le groupe VI.....	15
I.7.2 Propriétés des constituants élémentaire des composés IV-VI.....	16
I.8 Disulfure d'étain SnS ₂	17
I.8.1 Propriétés structurales	18
I.8.2 Propriétés électrique.....	18
Tableau I.3 :.....	19
I.8.3 Structure de bandes du SnS ₂	19
I.8.4 Propriétés Optiques.....	20
I.9 Généralités sur les couches minces	20
I.9.1. Définition des couches minces	20
I.9.2. Mécanisme de formation d'une couche mince.....	21
I.9.3. Méthodes d'élaboration des couches minces	21
Références.....	22
<i>II. La Méthode d'élaboration et Techniques de caractérisation</i>	24
<i>Introduction</i>	25
Techniques de caractérisation	25

Table des matières

II.1 Technique de dépôt par pulvérisation chimique "spray"	25
II.1.1 Principe général du procédé spray.....	26
II.1.2 Mécanisme de la formation de la couche mince par spray pyrolyse	27
II.1.3.1 Température de substrat	27
II.1.3.2 Solution de départ (Source)	28
II.1.3.3. Génération des gouttelettes (transport).....	29
II.1.4 Montage expérimental spray pyrolyse	29
II.1.5 Appareil de pulvérisation	30
II.1.6 Spécifications	31
II.1.7 Les composants de l'équipement	32
II.1.7. 1 Compresseur d'Air :.....	33
II.1.7.2 Valve de Régulation	33
II.1.7.3 La pompe seringue	33
II.1.7.4 Moteur d'entraînement	34
II.1.7.5 Le chauffage de substrat	34
II.2 Techniques de caractérisation.....	35
II.2.1 Caractérisation structurale.....	35
II.2.1.1 Technique de diffraction des rayons X (DRX)	35
II.2.1.2 Microscopie à force atomique.....	38
II.2.2 Caractérisation morphologique (Microscopie Électronique à Balayage)	39
II.2.2.1 Principe	40
II.2.3 Caractérisation optique (spectrophotométrie UV-Visible)	41
II.2.3.1 Principe	41
II.2.3.2 Calcul du gap optique	42
II.2.4 La spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie.....	44
II.3 Effet hall	45
1-Introduction.....	45
2- Théorie de base d'effet hall – force de Lorentz.....	45
3- Composition de matériel	46
4-Installation de logiciel.....	47
5- Préparation de l'échantillon	49
5.1 - Taille d'échantillon.....	49
5.2. Fabrication de contacts InSn.	49
6- Mesure de l'effet hall	51
6.1 Logiciel d'exploitation	51

Table des matières

6.2 Explication du logiciel et bouton.....	52
.....	52
6.3 La Température ambiante	55
6.4 Température LN2 (77K)	59
7- La courbe I/V.....	60
8- Contrôle de fiabilité	62
9- Conseil	64
Références.....	64
<i>III. Partie expérimentale</i>	68
Introduction.....	69
III.1 Préparation de substrat	69
III.1.1. Sélection de substrat	69
III.1.2 Nettoyage de substrat	69
III.2 Préparation des solutions	70
III.2.1 Préparation de la solution non dopée	70
III.2.2 Préparation de solution dopée	71
III.3 Conditions expérimentales	73
III.4 Synthèse des couches mince	73
III.5 Mesure effet hall	75
Références.....	77
<i>IV. Résultats et discussion</i>	78
<i>Introduction</i>	79
IV.1 X-ray diffraction (XRD)	79
IV.2 L'analyse par microscopie de balayage (MEB) et par spectroscopie X en dispersion d'énergie (EDX) :.....	81
IV.3 Mesure effet hall.....	83
IV.4 Analyse UV-visible	84
References.....	85
Conclusion générale	87
Résumé:	89
Abstract.....	90

Liste des figures

Fig.I.1 Structure des bandes d'énergie dans un isolant un semi-conducteurs et un conducteur	8
Fig.I.2 : l'état des électrons et des trous dans les semiconducteurs intrinsèques [4].....	11
Fig. I.3 : représentation schématique des liaisons électroniques pour le semi-conducteurs intrinsèque [2]	11
Fig. I.4 Présentation schématique de silicium dopé n [6]	12
Fig.I.5 Génération thermique de porteur de charge dans un semi-conducteurs dopé par un donneur [4].....	12
Fig.I.6 Présentation schématique du silicium dopé p.....	14
Fig.I.7 présentation des niveau d'énergie dans le cas de dopage de type N (a) et de dopage de type P (b).....	14
Fig.I.8 Location des atomes dans une couche mono-moléculaire de SnS ₂ . A (à gauche : cellule élémentaire , à droite : vu de haute) [19] , B : structure cristalline.....	18
Fig.I.9 Les structures de bandes d'énergie de SnS ₂	20
Fig.I.10 : Exemple d'une couche mince sur un substrat.	21
Fig.I.11 : Classification des techniques de dépôt des couches minces.	22
Fig.II.1 : Schéma de principe de la méthode de spray pyrolyse.....	27
Fig.II.2 : Description des processus de dépôt avec l'augmentation de la température du substrat.....	28
Fig.II.3 : présentation schématique de système de Holmarc spray pyrolyse (système pneumatique	32
Fig.II.4 : Logiciel d'interface de Holmarc	35
Fig.II.5 : Schéma de diffraction des rayons X.....	35
Fig.II.6 : Principe de diffraction	36
Fig.II.7 Détermination de la largeur des pics à mi-hauteur FWHM (β) [24].....	38
Fig.II.8 : Diagramme de fonctionnement de AFM [30]	39
Fig.II.9 : Principe du Microscopie Electronique à balayage	40
Fig.II.10 : Représentation schématique du spectrophotomètre UV-visible à double faisceau	42
Fig.II.11 : (a) phénomène physique à la base de l'analyse EDS , (b) Représentation schématique de L'analyse EDS dans un MET , (c) Exemple d'un spectre EDS.....	44
Fig.III.1 : Illustration schématique du processus de nettoyage des substrats	70
Fig.III.2 Etapes suivies pour préparer la solution a déposé.	70
Fig.III.3 : Résumé de la procédure de synthèse de couches minces de SnS ₂ dopé Ho [6]	74
Fig.III.4 : La composition d'effet hall [8].....	75
Fig.III.5 : Le contact d'échantillon avec VH	75
Fig.III.6 : illustration d'appareil effet Hall	76
Fig.IV.1 : (a) spectres de diffraction X des couches minces de SnS ₂ préparées avec différents dopages en Ho.(b) pic de position (101) de SnS ₂ pure et SnS ₂ dopé avec concentrations de Ho 2% et 4%.....	79
Fig. IV.2. Les images de microscopie électronique à balayage MEB de couches minces (a) SnS ₂ dopé au Ho à 2%, (b) SnS ₂ dopé au Ho à 4%.	82
Fig. IV.3. Spectre de EDS (c) SnS ₂ dopé 2% Ho, (d) SnS ₂ dopé 4% Ho	82

Liste des Tableaux

TABLEAU I.1 : PRINCIPALES PROPRIETES DES ELEMENTS DU GROUPE IV.....	16
TABLEAU I.2 : PRINCIPALES PROPRIETES DES ELEMENTS DU GROUPE VI.....	17
TABLEAU I.3 : CONDUCTIVITE DE SnS_2	19
TABLEAU I.4 : VALEURS DU GAP DU MATERIAU SnS_2 CROISSANT PAR DIFFERENTS TECHNIQUES.	20
TABLEAU III.2.....	73
TABLEAU IV.2 VALEURS DE MESURE DE L'EFFET HALL POUR DES FILMS MINCES DE SnS_2 DOPES AU HO (0.977 TESLA)	83

Liste d'abréviation

Eg : énergie de gap

BC : bande de conduction

SC : semi-conducteur

BV : bande de valence

SnS₂ : Disulfure d'étain

Ho : Holmium

PVD : le dépôt physique en phase vapeur

CVD : le dépôt chimique en phase vapeur

DRX : Diffraction des rayons X

MEB : Microscopie électronique à balayage

EDS: Energy Dispersive X-ray

AFM: Microscopie à force atomique

Introduction générale

Introduction générale

La pollution de l'eau par des substances chimiques est un enjeu global. Les colorants synthétiques des industries textiles, d'imprimerie et de teinture posent des risques majeurs en raison de leur toxicité et de leur persistance dans les écosystèmes aquatiques. Leur dégradation efficace est essentielle pour préserver la qualité de l'eau et protéger l'environnement. [1-2]

Dans ce contexte, le disulfure d'étain (SnS_2) est proposé comme photo-catalyseur pour la dégradation des polluants. Cette étude vise à synthétiser des films minces de SnS_2 dopé au Ho par spray pyrolyse et à évaluer leur efficacité pour dégrader des polluants tels que le Rouge Congo, le bleu de méthylène et le vert malachite.

Les films minces de SnS_2 attirent l'attention en raison de leurs propriétés prometteuses pour les applications optoélectroniques. Cette étude explore la synthèse de films SnS_2 , dopés et non dopés au Holmium (Ho), par pulvérisation chimique (spray pyrolyse). L'effet du dopage sur les propriétés structurales, morphologiques et optiques est examiné par DRX, MEB, EDX, spectroscopie UV-visible et effet Hall

Le dopage, une étape clé dans la fabrication des semi-conducteurs, permet de moduler leurs propriétés et de les rendre indispensables à l'électronique moderne [3]. En introduisant des impuretés dans leur structure cristalline, on contrôle leur conductivité, leur réactivité et crée des zones chargées [4]. Ces modifications sont cruciales pour la conception de dispositifs optoélectroniques performants tels que diodes, transistors et cellules solaires [5].

De nombreux chercheurs se sont penchés sur la synthèse de films minces de SnS_2 , un matériau aux propriétés prometteuses. Parmi les techniques employées, citons :

- Le dépôt par pulvérisation cathodique (sputtering) utilisé par Isik et al. [6] pour étudier l'influence de la température sur l'énergie de gap des films minces et analyser leurs caractéristiques optiques.
- La méthode sol-gel employée par V. Govindan et al. [7] pour déposer des films de SnS_2 dopés au La et au Zr. Ces films ont ensuite été utilisés pour la dégradation du polluant bleu méthylène.
- Le dépôt chimique en bain proposé par J. Li et al. [8]. Cette méthode, utilisant du pentachlorure d'étain (IV), de la thioacétamide et de l'acide citrique, permet de préparer

des films minces de SnS₂ de haute qualité sur des lames de verre à 35°C. Ces films, caractérisés par une phase hexagonale, une bonne adhérence et une épaisseur d'environ 200 nm, présentent une bande interdite d'environ 2,40 eV.

Dans le cadre de notre travail, nous avons opté pour la technique de pulvérisation chimique par pyrolyse pour le dépôt de films minces de SnS₂.

La pulvérisation chimique, notamment le spray pyrolyse, est couramment utilisée pour la fabrication de films minces en offrant un contrôle précis de la composition et de la morphologie. Comparée à l'évaporation thermique ou à la pulvérisation cathodique, elle présente plusieurs avantages : flexibilité dans le choix des matériaux, dépôt homogène sur de grandes surfaces, et bonne adhérence des films sur les substrats, assurant une stabilité mécanique. Cette méthode permet également un contrôle précis de la composition et de la pureté des films, avec la possibilité d'ajuster les paramètres de dépôt pour optimiser la composition et minimiser les impuretés, ainsi que de contrôler la croissance cristalline pour obtenir les propriétés souhaitées des matériaux semi-conducteurs. [9-10]

La pulvérisation chimique, notamment la technique de spray pyrolyse, s'est imposée comme une méthode de choix pour la synthèse de films minces de SnS₂ [11]. Son efficacité a été maintes fois prouvée par des recherches antérieures, qui ont démontré la capacité de cette technique à produire des films minces de SnS₂ de haute qualité [12, 13]. Ces films présentent une composition uniforme et une morphologie contrôlée, des caractéristiques essentielles pour les applications optoélectroniques.

Il y a plusieurs raisons pour lesquelles les couches minces de SnS₂ sont dopées à l'Holmium (Ho) :

Amélioration de la conductivité électrique: Le dopage avec des éléments comme le Ho peut augmenter considérablement la conductivité électrique du SnS₂, ce qui le rend plus efficace pour les applications électroniques. En effet, le Ho possède un électron supplémentaire dans sa couche de valence par rapport au Sn, ce qui lui permet de contribuer à la conduction électrique lorsqu'il est incorporé dans la structure cristalline du SnS₂.

Augmentation de l'absorption lumineuse: Le dopage au Ho peut également modifier le spectre d'absorption lumineuse du SnS₂, le rendant plus sensible à certaines longueurs d'onde de la lumière. Cela peut être particulièrement utile pour les applications en cellules solaires, où

l'objectif est de convertir la lumière du soleil en électricité. Le Ho peut élargir le spectre d'absorption du SnS₂, lui permettant de capturer plus de lumière et d'améliorer l'efficacité de conversion de la cellule solaire.

Modification des propriétés optoélectroniques: Le dopage au Ho peut également modifier d'autres propriétés optoélectroniques du SnS₂, telles que la bande interdite et la mobilité des porteurs. Ces modifications peuvent être utiles pour le développement de nouveaux dispositifs optoélectroniques, tels que des LEDs et des lasers.

Exemples d'applications :

- Les couches minces de SnS₂ dopées au Ho sont prometteuses pour le développement de cellules solaires à faible coût et à haute efficacité.
- Elles peuvent également être utilisées pour fabriquer des transistors et d'autres composants électroniques transparents.
- Des recherches sont également en cours pour utiliser le SnS₂ dopé au Ho pour des applications en optoélectronique, telles que des LEDs et des lasers.

Il est important de noter que la recherche sur le SnS₂ dopé au Ho est encore en cours et que de nombreuses propriétés de ce matériau doivent encore être étudiées. Cependant, les résultats préliminaires sont prometteurs et suggèrent que le SnS₂ dopé au Ho pourrait avoir un large éventail d'applications dans les domaines de l'électronique et de l'optoélectronique.

Cette recherche vise à explorer la synthèse de films minces de SnS₂ par spray pyrolyse et à analyser l'impact du dopage au Ho sur leurs propriétés. En utilisant des techniques de caractérisation avancées (DRX, MEB, EDX, spectroscopie UV-visible et électrique), nous cherchons à acquérir une compréhension détaillée des propriétés structurales, morphologiques, optiques et électriques des films de SnS₂ dopés et non dopés.

Ainsi cette mémoire est structurée en quatre chapitres.

Le premier chapitre nous faisons une présentation assez générale sur notion fondamentales sur les semi-conducteurs, bandes d'énergie, types de gap et surtout les semi-conducteurs du type IV-VI, suivi de quelques définitions concernant le disulfure d'étain ses différentes propriétés couches minces et ses méthodes d'élaboration.

Dans le second Chapitre, nous présentons la technique de déposition des couches minces par spray pyrolyse, suivi d'un rappel sur les techniques de caractérisation utilisées dans ce travail tel que (DRX, MEB, EDS, UV-visible, AFM).

Le troisième chapitre est consacré dans la première partie pour décrire la partie expérimentale, ce que de préparations des solutions, dépôt de solution sur le substrat et le recuit des couches.

Et pour le quatrième chapitre nous engloberons tous les résultats expérimentaux obtenus par les différentes techniques des caractérisations et leurs discussions.

En terminant cette mémoire par une conclusion générale qui rassemble les principaux résultats obtenus durant ce travail.

References :

[1] J. Chippaux, S. Houssier, P. Gross, C. Bouvier, F. Brissaud, *Bull Soc Pathol Exot*, 94 (2002) 119-123.

[2] S. Hadid, H. Hamraoui, R. Youse, (2021).

[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]: [1] M. Isik, H. H. Gullu, M. Terlemozglu, O. B. Surucu, M. Parlak and N. M. Gasanly, *Physica B: Condensed Matter* **2020**, 591, 412264.

[7]: V. Govindan, L. Kashinath, D. Joseph Daniel and K. Sankaranarayanan, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* **2019**, 30, 7963-7973.

[8] J. Li, Y. C. Zhang and M. Zhang, *Materials science forum* **2011**, pp. 104-107.

[9]: N. Ashgriz, *Handbook of atomization and sprays: theory and applications*, Springer Science & Business Media, **2011**, p.

[10]: A. B. Workie, H. S. Ningsih and S.-J. Shih, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **2023**, 170, 105915.

[11]: B. Thangaraju and P. Kaliannan, *Journal of Physics D: Applied Physics* **2000**, 33, 1054.

[12]: I. Radja, A. Nebatti Ech Chergui, A. Zekri, A. Rahman, Y. Khane, F. Bennabi, s. Ali kadari, M. h. Guezzoul, A. Popa and D. Khodja Kouider, *Physica Scripta* **2024**.

[13]: I. B. Kherchachi, H. Saidi, A. Attaf, N. Attaf, R. Azizi and M. Jlassi, *Optik* **2016**, *127*, 4043-4046.

I .Étude bibliographique

Introduction

Dans ce chapitre nous allons tout d'abord donner quelques rappels sur les milieux semi-conducteurs et leur dopage, les structures cristallines et le concept des niveaux d'énergie. Puis nous exposons quelques définitions concernant le disulfure d'étain ses différentes propriétés, notamment ses propriétés cristallines, électroniques, électriques et optiques. Ensuite, nous présentons les couches minces et leurs méthodes de déposition.

I.1 Définition d'un semi-conducteur

Les semi-conducteurs sont donc des matériaux dont la Conductivité est intermédiaire entre celles des isolants et des conducteurs. Elle peut varier sur plusieurs ordres de grandeur sous l'effet de la température et/ou de l'éclairement. Un autre facteur modifiant fortement la conductivité est la présence d'impuretés (dopage). [1]

I.2 La notion de band d'énergie dans un semi-conducteur

Le comportement électrique des semi-conducteurs est généralement modélisé à l'aide de la théorie des bandes qui est un modèle quantique en physique des solides, déterminant les énergies permises des électrons dans un solide et permet de comprendre la notion de conductivité électrique, Cette théorie est issue de la théorie des orbitales moléculaires.

Dans ce modèle les énergies possibles pour un électron dans un solide forment ce qu'on appelle des bandes permises, séparées par d'autres bandes appelées bandes d'énergies interdites ou gap et sera noté E_g . Ce gap correspond à l'énergie nécessaire au système pour faire passer un électron de la bande de valence à la bande de conduction.

Les bandes de faible énergie sont complètement occupées; ce sont des bandes dites de valence, par contre les bandes de haute énergie sont vides ; sont appelées bandes de conduction [2].

I.3 Caractérisation des bandes

L'essentiel des phénomènes électronique (et optique) concernent les électrons situés en bas de la bande de conduction et en haut de la bande de valence. C'est à dire aux zones caractérisées par le maximum de densité de porteurs. Le diagramme des bandes permet de classer les semi-conducteurs en deux catégories :

- Les semi-conducteurs à 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 k)

Chapitre I : Étude bibliographique

- Les semi-conducteurs à gap indirect : le maximum de la bande d valence n'est pas en face du minimum de la bande de conduction (ils correspondent aux vecteurs d'onde différents k)

Un matériau semi-conducteur se caractérise par sa structure de bande :

- ✓ La bande de valence: c'est la bande qui correspond à la bande d'énergie la plus élevée entièrement remplie d'électrons.
- ✓ La bande de conduction: est définie comme le premier niveau énergétique au-dessus de la bande de valence où accèdent les électrons excités.
- ✓ La bande interdite: cette bande représente l'énergie qu'il faut fournir à un électron pour qu'il passe de la bande de valence à la bande de conduction.

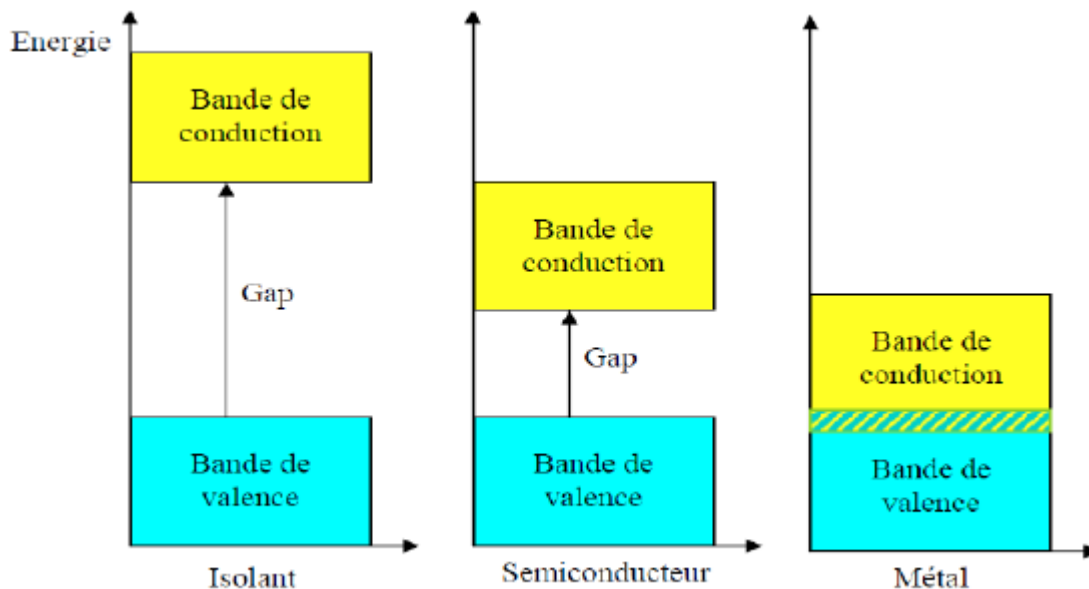


Fig.I.1 Structure des bandes d'énergie dans un isolant un semi-conducteurs et un conducteur

I.4 Types des matériaux :

Donc Les matériaux solides peuvent être classés en trois grandes catégories selon leur capacité à conduire l'électricité : les isolants, les conducteurs et les semi-conducteurs. [1]

I.4.1 - Isolant ($\sigma < 10^{-8} S/cm$) :

Les isolants sont des matériaux qui ne permettent pas ou très peu le passage du courant électrique, dont la bande de conduction supérieure est totalement remplie, avec une bande interdite dont la largeur est bien supérieure à l'énergie d'agitation thermique $kT = 0,026$ eV. Par exemple : le verre, le mica, la silice (SiO_2), le carbone (diamant). [2]

I.4.2 Conducteurs ($\sigma > 10^3 S/cm$)

Ce sont les métaux, tels que le fer (Fe), le cuivre (Cu), l'or (Au), l'argent (Ag) et l'aluminium (Al), ayant la plus faible résistivité à température ambiante. L'interpénétration des bandes de valence et de conduction implique qu'il n'existe pas d'énergie de gap. La bande de conduction est alors partiellement pleine (même aux basses températures) et ainsi la conduction du matériau est « élevée ».

I.4.3 Semi-conducteurs ($10^{-8} S/cm < \sigma < 10^3 S/cm$)

La bande de conduction est légèrement peuplée d'électrons et une bande de valence légèrement dépeuplée. Sachant que la conduction est proportionnelle au nombre d'électrons pour une bande d'énergie presque vide et qu'elle est proportionnelle au nombre de trous pour une bande presque pleine, on déduit que la conduction d'un semi-conducteur peut être qualifiée de « mauvaise ». [3]

I.5 Les types des semi-conducteurs

Un semi-conducteur peut être intrinsèque (pur) ou extrinsèque (dopé) par des impuretés :

- Semi-conducteur intrinsèque : par exemple la résistivité du silicium pur est de l'ordre de $\rho = 10^3 \Omega.cm$
- Semi-conducteur extrinsèque la résistivité de silicium dopé par le bore ou de phosphore est de l'ordre de $\rho = 10^{-2} \Omega.cm$

C'est un bon exemple qui explique que l'addition contrôlée de dopants dans les matériaux modifie leur structure cristalline qui favorise la libération ou la capture de porteurs des charges augmentant la conductivité électrique de matériau.

I.5.1 Semi-conducteur intrinsèque

Un semi-conducteur intrinsèque est un semi-conducteur non dopé, c'est à dire qu'il contient peu d'impuretés (atomes étrangers) en comparaison avec la quantité de trous et d'électrons générés thermiquement.

Les électrons de la bande de conduction ne peuvent résulter que de l'excitation thermique d'électrons liés de la bande de valence. Il en résulte que les densités d'électrons et de trous sont identiques pour ce type de semi-conducteur $n = p = n_i$. [1]

I.5.1.1 Types de semi-conducteurs intrinsèque (simples et composés)

a) Semi-conducteur intrinsèque simple

Un semi-conducteur intrinsèque simple est constitué d'un seul élément tels que les semi-conducteurs de la colonne IV de la classification périodique par exemple : le silicium (Si) et de germanium (Ge).

b) Semi-conducteur intrinsèque composé

Dans cette catégorie, le semi-conducteur est constitué d'au moins deux types d'atomes différents.

Les Semi-conducteurs binaires des classes (IV-VI) sont constitués d'un élément de la colonne IV et d'un autre élément de la colonne VI de la classification périodique

Exemples des semi-conducteurs de la classes (IV-VI) : Sulfure de plomb (II) (PbS, Tellurure d'étain (SnTe), Sulfure d'étain (SnS).

Il existe aussi d'autres types de semi-conducteurs composés de trois atomes différents (ternaires) et même de quatre atomes (quaternaires).

Les semi-conducteurs intrinsèques sont souvent utilisés comme matériau de base pour la fabrication de dispositifs électroniques tels que les diodes, les transistors et les cellules solaires. Dans ces matériaux purs, le nombre d'électrons qui quittent la bande de valence est toujours égal au nombre de trous créés. Cela satisfait l'équation de neutralité [3]

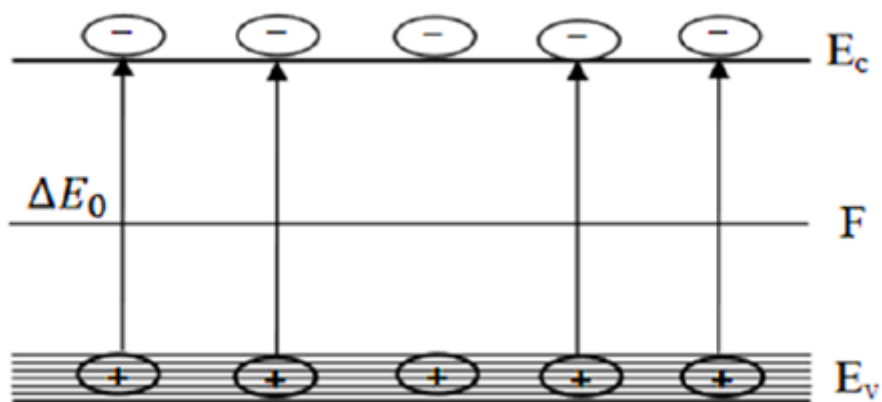


Fig.I.2 : l'état des électrons et des trous dans les semi-conducteurs intrinsèques [4]

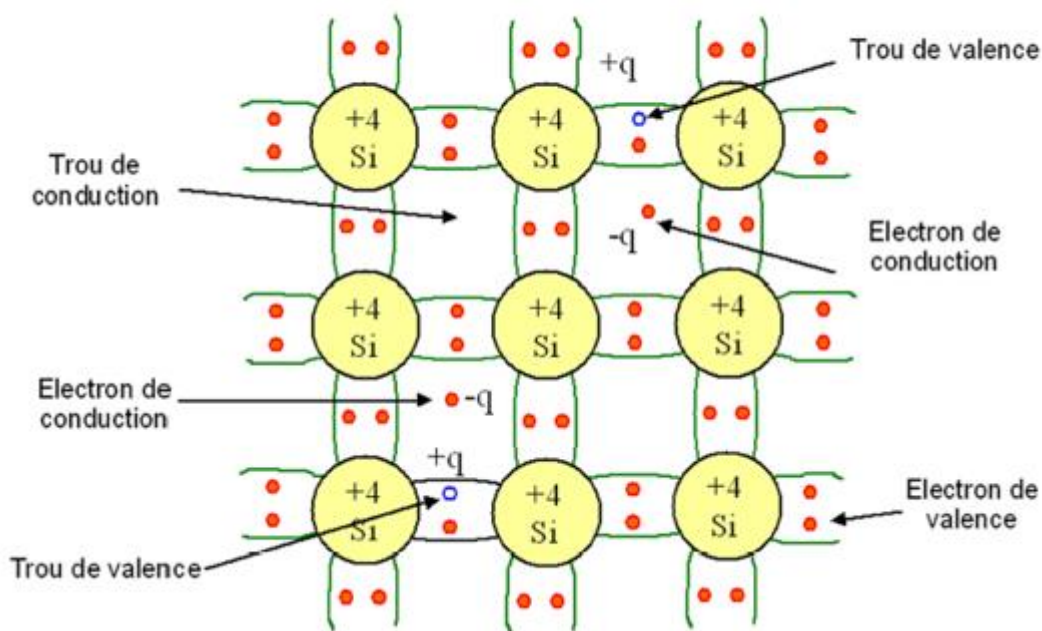


Fig. I.3 : représentation schématique des liaisons électroniques pour les semi-conducteurs intrinsèques [2]

I.5.2 Semi-conducteurs extrinsèques :

Les semi-conducteurs extrinsèques sont des semi-conducteurs intrinsèques qui ont été intentionnellement dopés avec des impuretés spécifiques pour modifier leurs propriétés de conduction. Le niveau de pureté initial du matériau est maintenu nettement plus élevé que le niveau de dopage [5]. Le but de ce procédé est de modifier la caractéristique électrique du semi-

conducteur et c'est l'étape la plus fondamentale dans la création des dispositifs électroniques [6].

Il existe deux types de semi-conducteurs extrinsèques :

Semi-conducteur de type P (à accepteurs). [7]

Semi-conducteur de type N (à donneurs). [8]

I.5.2.1 Semi-conducteur de type N

Supposons que nous dopions le cristal de silicium en utilisant un élément de la 5ème colonne de la table périodique (par exemple, phosphore (P) ou arsenic (As)). Les atomes d'impureté se placent dans la maille cristalline en substitution d'atomes d'origine comme montré en Fig. I.4:

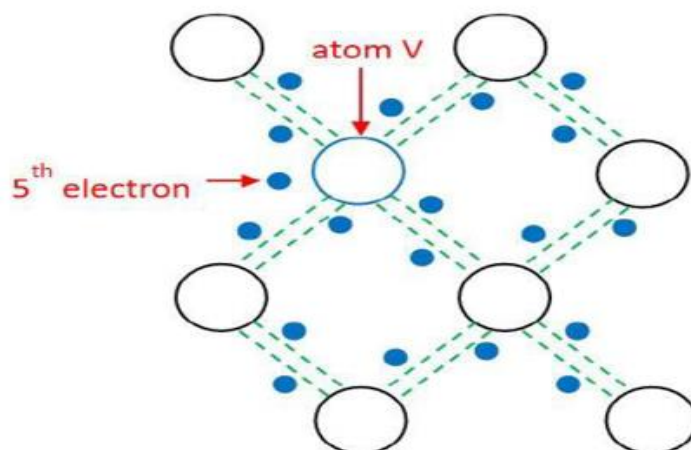


Fig. I.4 Présentation schématique de silicium dopé n [6]

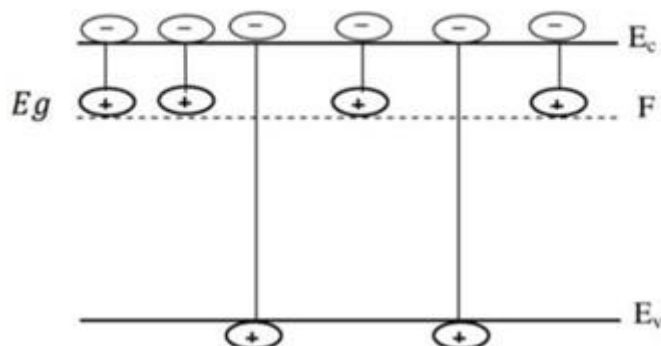


Fig.I.5 Génération thermique de porteur de charge dans un semi-conducteur dopé par un donneur [4]

Un élément de la cinquième colonne est pentavalent par nature, signifiant qu'il a cinq électrons dans sa couche externe. Quatre d'entre eux sont employés pour assurer les liaisons covalentes avec les quatre autres atomes de silicium voisins. Le 5ème électron ne participe pas à la cohésion du cristal, il est seulement très faiblement lié à son atome d'origine et un très faible apport d'énergie (en grande partie thermique) suffit à le rendre libre, signifiant qu'il peut alors contribuer à la conduction de charge.

Une fois cet électron affranchi, l'atome d'impureté que l'on qualifie de donneur devient un ion fixe de charge positive.

Dans une grande plage de températures (de 150 K à 600 K), le nombre d'électrons libres est beaucoup plus grand que le nombre de trous libres. Pour cette raison, ces électrons libres s'appellent des porteurs majoritaires et les trous les porteurs minoritaires. Le semi-conducteur ainsi dopé est qualifié « type n »

I.5.2.2 Semi-conducteur de type P

Considérons maintenant le dopage du silicium à l'aide d'un atome de la 3ème colonne de la table périodique (par exemple le bore (B)). Ici de nouveau, les atomes de dopage se placent dans la maille cristalline en substitution d'atomes d'origine, comme illustré sur la **Fig.I.6** :

Avec trois électrons périphériques sur sa couche externe, l'élément de la 3ème colonne de la table périodique (trivalent) peut seulement satisfaire trois liaisons covalentes avec ses quatre atomes voisins. La 4ème liaison n'est pas complète, il existe une lacune. Un très faible apport d'énergie permet à un électron de valence de venir combler cette lacune qui de ce fait se déplace. Un trou susceptible de participer à la conduction électrique vient d'être créé, et l'atome d'impureté qualifié d'accepteur devient un ion négatif fixé. Comme avec du matériau de type N, mais d'une façon opposée, ici le nombre de trous libres est beaucoup plus grand que le nombre d'électrons libres dans une grande plage de température. Pour cette raison, ces trous s'appellent des porteurs majoritaires et les électrons s'appellent les porteurs minoritaires. Le semi-conducteur ainsi dopé est qualifié « type p ».

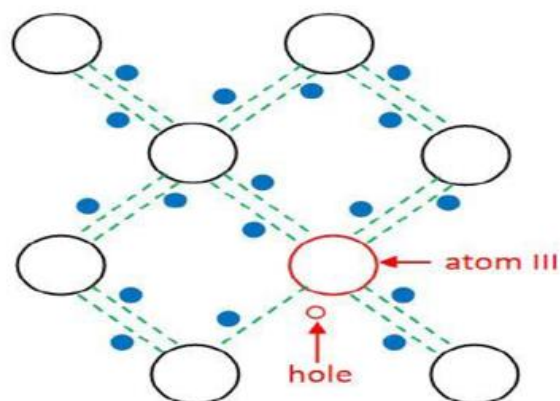


Fig.I.6 Présentation schématique du silicium dopé p

I.6 Modification de la structure en bandes d'énergie

Le dopage provoque l'apparition de nouveaux niveaux accepteurs et donneurs d'électrons dans la structure de bande du matériau dopé. Ces niveaux apparaissent dans le gap, entre la bande de conduction et la bande de valence.

Lors d'un dopage N (a), l'introduction d'atomes donneurs d'électrons entraîne l'apparition d'un pseudo niveau d'énergie situé juste sous la bande de conduction.

Ainsi, l'énergie nécessaire pour que les électrons passent dans la bande de conduction est bien plus facilement atteinte que dans un semi-conducteur intrinsèque.

Lors d'un dopage P (b), l'introduction d'atomes accepteurs d'électrons entraîne, de manière analogue, l'apparition d'un pseudo niveau situé au-dessus de la bande de valence. L'énergie à fournir aux électrons de valence pour passer sur ce niveau accepteur est faible, et le départ des électrons entraîne l'apparition de trous dans la bande de valence. [9]

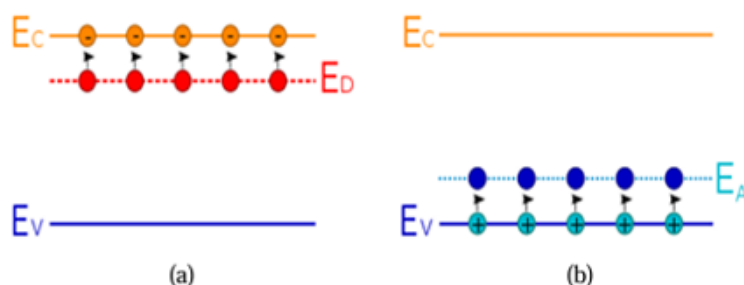


Fig.I.7 présentation des niveau d'énergie dans le cas de dopage de type N (a) et de dopage de type P (b)

I.7 Applications et propriétés de SnS₂ :

Les métaux chalcogénures sont probablement les matériaux potentiels qui n'ont pas les problèmes ci-dessus, et surtout pour les applications dans l'optoélectronique et les dispositifs photovoltaïques. Et parmi ces derniers en retrouve le Sulfure d'étain qui est l'un des semi-conducteurs chalcogénures du groupe IV-VI [10]. L'utilisation du matériau binaire (SnS, SnS₂), et du SnS et SnS₂ en particulier dans le domaine photovoltaïque a considérablement évolué. En effet, ces hétérojonctions présentent des caractéristiques électriques, optiques et structurales intéressantes [11].

I.8 Les semi-conducteurs type IV-VI :

I.8.1 Composés IV-VI :

Les semi-conducteurs chalcogénures sont utilisés comme des capteurs polariseurs et comme des matériaux de refroidissement thermoélectrique [12].

I.7.1.1 Tendances dans le groupe IV :

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

- L'électronégativité décroît du silicium au plomb.
- La tendance à la caté nation décroît dans l'ordre $C \gg Si > Ge \approx Sn \gg Pb$, parallèlement à l'énergie de liaison E-E .
- La coordinence est limitée à 4 pour le carbone, mais elle peut dépasser 4 pour ses congénères en raison de la disponibilité d'orbitales d à partir du silicium.
- Au degré d'oxydation IV tous les éléments forment des composés tétraédriques qui peuvent être dédoublés en énantiomères lorsque les quatre substituant sont différents.
- L'état d'oxydation II est de plus en plus stable lorsqu'on descend dans le groupe. C'est l'état le plus stable pour le plomb.
- Au degré d'oxydation II les composés possèdent une paire libre d'électrons qui peut être stéréochimiquement active (SnCl₂ est pyramidal).

I.7.1.2 Tendances dans le groupe VI

- Formation des anions chalcogénures :

Les chalcogènes sont les éléments du groupe VI du tableau périodique à savoir l'oxygène (O), le soufre (S), le sélénium (Se), le tellure (Te), et le polonium (Po). [13]

I.7.2 Propriétés des constituants élémentaire des composés IV-VI :

Les principales propriétés des éléments du groupe IV : Carbone (C) , Silicium (Si) , Germanium (Ge) , Etain (Sn) et Plomb (Pb) sont présentées dans le **Tableau I.1 [14]**

Propriétés physique	C	Si	Ge	Sn	Pb
Numéro atomique	6	14	32	50	82
Poids atomique (g/mol)	12.011	28.0855	72.59	118.710	207.2
Densité (g/cm³)	2.62	2.33	5.32	7.30	11.4
Structure cristalline	Diamant	Diamant	Diamant	Diamant	-
c du réseau (Å)	3.56683	5.43095	5.64613	6.48920	-
Température de fusion (K)	4100	1685	1210.4	505.06	600.6
Température d'ébullition (K)	4470	3540	3107	2876	2023

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

Les propriétés des éléments de groupe VI : l'oxygène (O) , le soufre (S) , le sélénium (Se) , le tellure (Te) , et le polonium (Po) sont présentés dans le **Tableau I.2 [14]**

Propriétés physique	O	S	Se	Te	Po
Numéro atomique	8	16	34	52	84
Poids atomique (g/mol)	15.9994	32.06	78.96	127.60	209
Densité (g/cm³)	1.429	2.62	2.33	5.32	9.20
Structure cristalline	-	orthorhombique	Hexagonal	Hexagonal	cubique
Paramètre du réseau (Å)	-	a=10.45 b=12.845 c=24.46	a=4.355-4.750 c=4.72-4.949	a=4.4570 c=5.9290	3.352
Température de fusion (K)	50.35	388.36	494	722.65	527
Température d'ébullition (K)	90.18	717.75	958	1261	1225

Tableau I.2 : Principales propriétés des éléments du groupe VI**I.8 Disulfure d'étain SnS₂ :**

Disulfure d'étain est l'un des plus importants semi-conducteurs de type IV-VI. Car il possède de nombreuses propriétés intéressantes liées à la conversion électrique et le mécanisme de conduction. Décalage spectral Raman. Et l'absorption optique dans la région visible. Ces propriétés suggèrent qu'il s'agit d'un bon matériau pour la cellule solaire et les applications de dispositifs optoélectronique [14]. Le SnS₂ représente des propriétés (structurales, optique,

électrique...) différentes à celle du SnS, telle que son large gap qui va de 0.81 jusqu'à 3.38 eV. Mais son typique gap direct est d'environ 2.9 eV et son gap indirect est d'environ 2.0 eV [15], ceci le rend un matériau prometteur pour atteindre la capacité réactive de la lumière visible. En plus, il est de nature non-toxique et facile à élaborer car ces constituants sont très abondants sur terre.

SnS₂ et SnS tous les deux pourraient avoir une haute performance photo catalyseur et sont utilisés comme des excellents matériaux pour former la structure à hétérojonction. D'autre part, le composé SnS₃ est classé comme un composé de valence mixte avec le comportement des semiconducteurs [16]

I.8.1 Propriétés structurales

Disulfure d'étain (SnS₂) est une couche semiconducteur à structure de types CdI₂ [14], ou PbI₂ avec une cellule primitive Hexagonal ($a = 0.3648$ nm. $c = 0.5899$ nm) [17]. Il est composé de feuilles d'atome d'étain prise en sandwich entre deux feuilles serrées d'atomes de soufre [14]

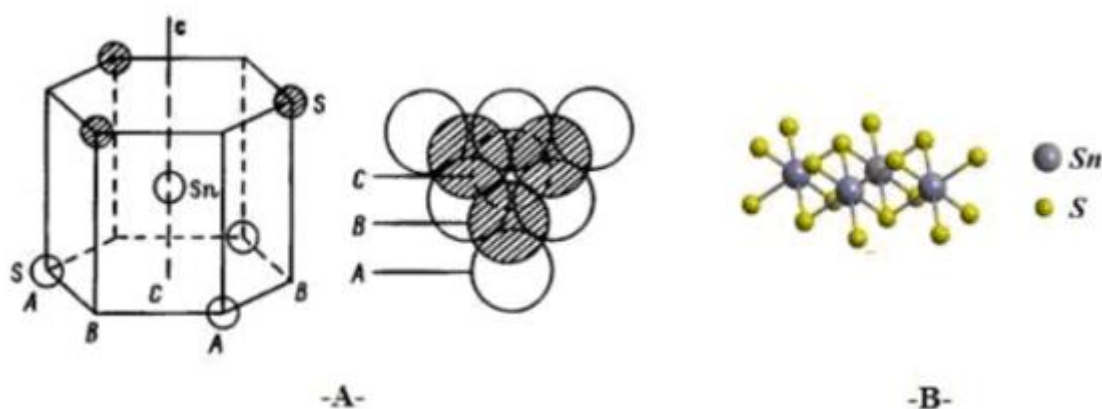


Fig.I.8 Location des atomes dans une couche mono-moléculaire de SnS₂. A (à gauche : cellule élémentaire, à droite : vu de haute) [19], B : structure cristalline [20]

I.8.2 Propriétés électrique :

Dans certaines conditions le SnS₂ représente une conductivité électrique de type n, à partir de différentes recherches à valeur de la conductivité électrique était évaluée comme il est illustré dans le **Tableau I.3** [14]

Méthode d'élaboration	critères	Conductivité électrique ($\Omega.cm^{-1}$)	Référence
Spray pyrolyse	SnS ₂	2.5×10^{-4}	[20]
	SnS ₂ amorphe	$10^{-11} - 10^{-2}$	
	SnS ₂ élaboré par méthanol	1.7×10^{-2}	[21]
Méthode chimique	SnS ₂ amorphe d'épaisseur 0.10 – 0.12 μm	$10^{-7} - 10^{-8}$	[22]
Sous vide	SnS ₂ amorphe d'épaisseur 2 μm	$10^{-9} - 10^{-11}$	[23]

Tableau I.3 : conductivité de SnS₂

I.8.3 Structure de bandes du SnS₂

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

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

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

Les états 3p de soufre forment la bande de valence, les états 5p d'étain constituent la zone de conduction. L'observation de la **figure I.10** montre que le SnS₂ est un semi-conducteur à gap indirect, le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont situés au point de la zone de Brillouin. SnS₂ est un semi-conducteur à gap indirect dont la largeur de la bande interdite est de l'ordre de 2.9eV. [24]

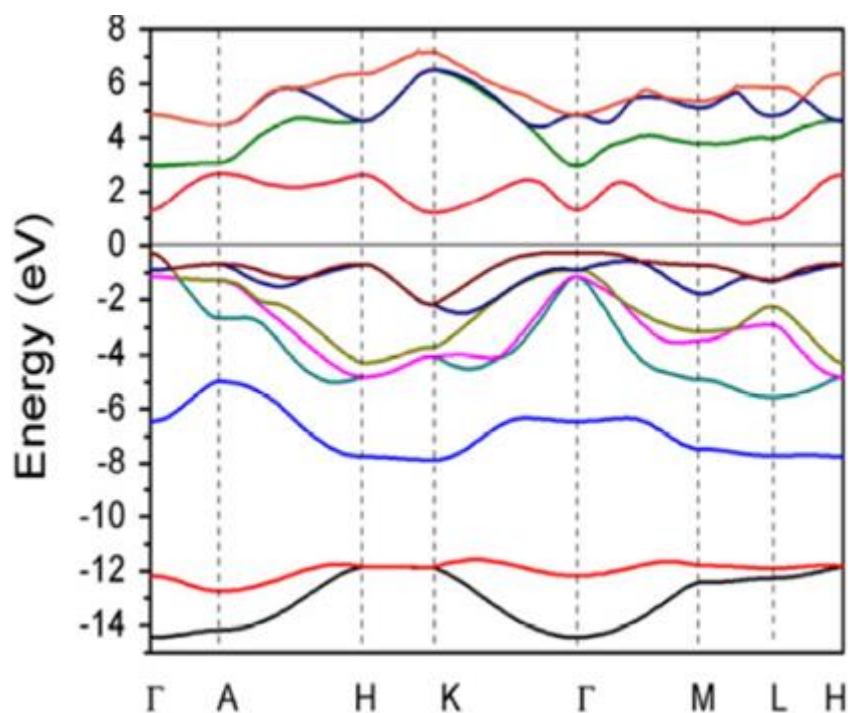


Fig.I.9 Les structures de bandes d'énergie de SnS₂ [24]

I.8.4 Propriétés Optiques

En ce qui concerne le SnS₂, il a des propriétés très intéressantes lié à la conversion électrique et aux mécanismes de conduction, et sur tout à l'absorption optique dans la région visible [25]. Il a un grand coefficient d'absorption dans la région visible ($>10^4 \text{ cm}^{-1}$) [20], et une bande de gap sur le tableau [26], et un fort comportement pour la photoconductivité. Ces propriétés montrent que c'est un bon matériau pour les cellules solaires

Eg (eV)	2.10	2.18	2.21	3
Référence	[27]	[28]	[39]	[30]

Tableau I.4 : Valeurs du gap du matériau SnS₂ croissant par différents techniques.

I.9 Généralités sur les couches minces

I.9.1. Définition des couches minces

Un film mince est une couche mince d'un matériau déposé sur un autre matériau appelé substrat (verre, pyrex, quartz, silicium) (**figure I.10**) qui a une de ces dimensions géométriques (épaisseur) faible, de quelques dizaines de nanomètres à quelques micromètres, conférant à la couche une quasi-bi dimensionnalité, qui a modifié la plupart des propriétés physiques. C'est la principale raison pour laquelle les propriétés physiques des couches minces sont très différentes de celles des corps massifs. Il est bien clair que plus l'épaisseur est faible, plus cet effet

bidimensionnel est important [31]. Cependant, lorsque l'épaisseur dépassera un certain seuil; son effet deviendra minime et le matériau retrouvera les propriétés bien connues du matériau massif [32].

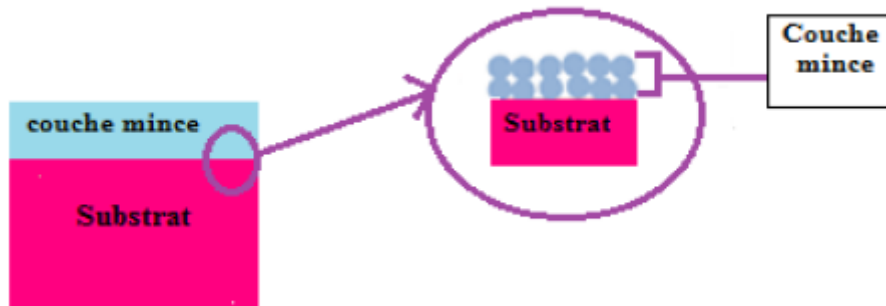


Fig.I.10 : Exemple d'une couche mince sur un substrat.

I.9.2. Mécanisme de formation d'une couche mince

Tous les procédés de films minces se font en trois étapes [33]:

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

I.9.3. Méthodes d'élaboration des couches minces

La préparation des films minces est une étape très importante car les propriétés des films obtenus dépendent de la méthode de dépôt. Les méthodes de production peuvent être classées en deux catégories : les méthodes physiques et les méthodes chimiques. Les techniques de dépôt de couche mince les plus couramment utilisées sont présentées dans la figure **I.11**

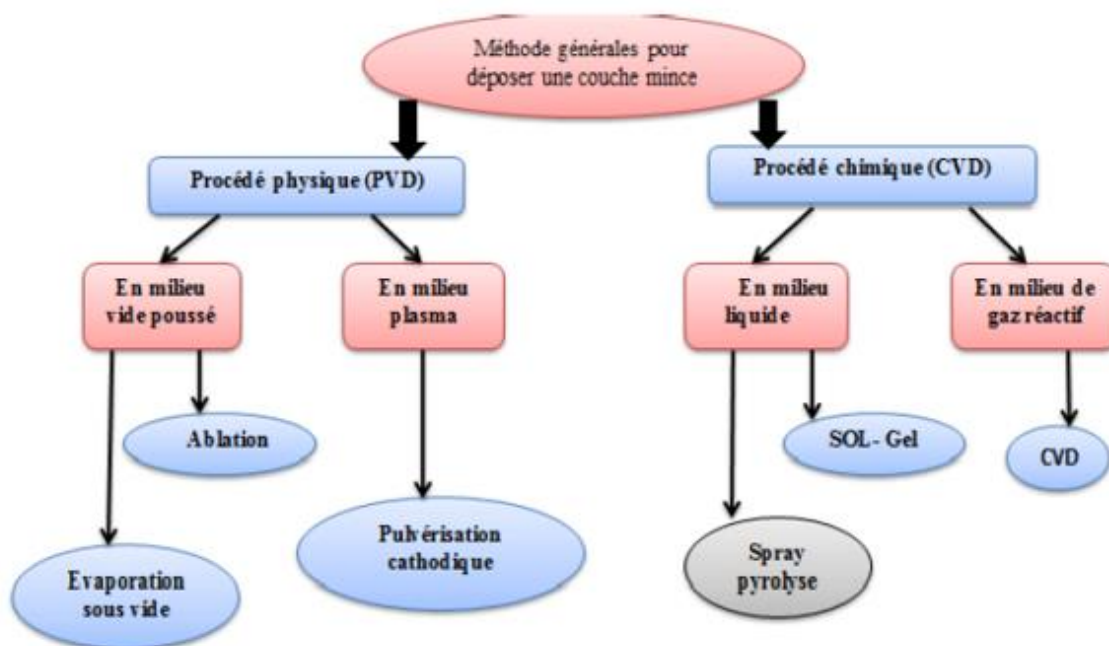


Fig.I.11 : Classification des techniques de dépôt des couches minces.

Références

- [1] A. Azzoug, L. Mihoubi, Thèse de licence, Université El Bachir El Ibrahimi – Bordj Bou Arreridj
- [2] Noël. SERVAGENT. (2007)
- [3] A. Souici, G. de Cristallographie, Physique des Semi-conducteurs, Univ Bejaia,(2013-2014), DOI.
- [4] S.I. LAMRAOUI, H. LAMRAOUI, Piézoélectricité et constantes de couplage électromécaniques des semi-conducteurs de type II-VI, UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF-M'SILA, 2020
- [5] K. Sabah, Etude des Propriétés Structurales et Electroniques des Semi-conducteurs Binaires CaX (X= S, Se, Te), 2016.
- [6] S.Djarraf , A.Aiouaz. Thèse de master, Universite Mohamed Boudiaf de M'sila (2021)
- [7] L. Boudebaba, F. Bouhouche, Elaboration et caractérisation d'un sulfure métallique (SnS₂), University of Jijel, 2020.
- [8] H. Meddas, Effet du dopage par l'azote sur les propriétés des films minces de dioxyde de titane préparés par procédé sol gel (spin coating), DOI (2020).

- [9] A. HAFDALLAH, Étude du Dopage des Couches Minces de ZnO Élaborées par Spray Ultrasonique, Mémoire de magister, Université de Constantine, 2007.
- [10] Xuanzhi Wu, *Solar Energy* 77 (2004) 803–814.
- [11] 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.
- [12] T. Lindgren, M. Larsson, S. Lindquist, *Sol. Energy Mater. Sol Cells*, 73 (2002) 377-389.
- [13] S. Hariach, « Elaboration et caractérisation des couches minces de sulfure de cadmium (CdS) préparées par bain chimique (CBD) », Mémoire de Magister, Université Mentouri Constantine, 2009.
- [14] J. Yang, Q. Tian, Z. Chen, X. Xu, L. Zha, *Materials Letters*, 67 (2012) 32–34.
- [15] 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.
- [16] A. Sa´nchez-Jua´rez, A. Tiburcio-Silver, A. Ortiz. *Thin Solid Films*, 480–481 (2005) 452–456.
- [17] S ekhar C. Ray, Malay K. Karanjai, Dhruba DasGupta. *Thin Solid Films* 350 (1999) 72-78.
- [18] G. B. Dubrovski A. F. Ioffe, *Physics of the solid state*, 40 (september 1998) number 9.
- [19] D. I. Bletskan, V. V. Frolova, K. E. Glukhov, *Journal of optoelectronics and advanced materials* 12 (November 2010) 2236 – 2241.
- [20] L. Amalraj, C. Sanjeeviraja, M. Jayachandran, *Journal of Crystal Growth* 234 (2002) 683–689.
- [21] A.Y. Jaber, S.N. Alamri, M.S. Aida, *Japanese journal of apply physics*, 2012.
- [22] C.D. Lokhande, V.V. Bhad, S.S. Dhumure, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 25 (1992) 315.
- [23] Joy george, K.S. Joseph, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 16 (1983) 33.
- [24] H.Y. Zhao, C. Persson, *Thin Solid Films* 519 (2011) 7508.
- [25] S.S. Hegde, A.G. Kunjomana, K. Ramesh, K.A. Chandrasekharan, M. Prashantha, *International Journal of Soft Computing and Engineering (IJSCE)*, ISSN: 2231-2307, Volume-1, Issue-NCRAMT2011, (July 2011)
- [26] C. Khélia, K. Boubaker, T. Ben Nasrallah, M. Amlouk, S. Belgacem, *Journal of Alloys*

Chapitre I : Étude bibliographique

and Compounds 477 (2009) 461–467.

[27] George J and Joseph K S 1982 J. Phys. D: Appl. Phys. 15 1109

[28] Lei YQ, Song SY, Fan WQ, Xing Y, Zhang HJ. J Phys Chem (2009)

[29] D.L. Greenaway, R. Nitsche, J. Phys. Chem. Solids 26 (1965) 1445–1458

[30] Qian Y T Introduction to Crystal Chemistry 2nd edn (Hefei: Press of University of Science and Technology of China) p 280 (1999)

[31] H. Serrar, Thèse de Doctorat, Université des Frères Mentouri 1, Constantine, 2019.

[32] F. Mahcene, Mémoire de Magister, Université Mentouri, Constantine, 2012.

[33] I. Labdaoui, Mémoire de Master, Larbi ben M'hidi-Oum El Bouaghi, 2013.

II. La Méthode d'élaboration et Techniques de caractérisation

Introduction

Dans ce chapitre, Nous présentons d'abord par la méthode spray pyrolyse qui a été choisie pour l'élaboration des échantillons étudiés dans le cadre de ce travail.

Afin d'obtenir les caractéristiques souhaitées des couches élaborées, il est indispensable au préalable de maîtriser et optimiser les paramètres de dépôt. Pour cela, nous avons caractérisé la microstructure de nos couches par différentes techniques : la diffraction des rayons X (DRX) pour obtenir des informations sur les directions de croissance cristallographiques des couches déposées, la microscopie électronique à balayage (MEB) pour l'observation de la texture de la surface de la couche, la spectroscopie UV-Visible pour la mesure de la transmittance et d'en déduire la valeur du gap optique, la microscopie à force atomique (AFM) pour la détermination de la morphologie et de la rugosité de la surface, et l'analyse (EDS) qui permet de déterminer de manière qualitative et semi-quantitative la composition chimique d'un échantillon en le bombardant avec un flux d'électrons et en analysant les rayons x émis. Ces caractérisations sont importantes car elles conditionnent directement leurs caractéristiques.

Techniques de caractérisation

Les films minces sont généralement caractérisés par leurs propriétés structurales, stœchiométriques, optiques, électriques et mécaniques. Dans cette section, les méthodes de caractérisation utilisées dans ce travail sont brièvement

II.1 Technique de dépôt par pulvérisation chimique "spray"

La méthode de pulvérisation chimique, également connue sous le nom de "SPRAY", a été initialement proposée par Chamberlin et Skarman en 1963 pour le dépôt de films de CdS [1]. Depuis lors, elle a été adaptée pour la fabrication de divers matériaux tels que (Cd, Zn) Sn, CuInS₂, FeS₂ [2], ainsi que pour la production de films minces d'oxydes transparents et conducteurs tels que SnO₂, ZnO, et d'autres encore. [3]

« **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

La technique de pulvérisation chimique "SPRAY" est utilisée dans la recherche en vue de la préparation de couches minces, de revêtements céramiques et de poudres. Cette technique

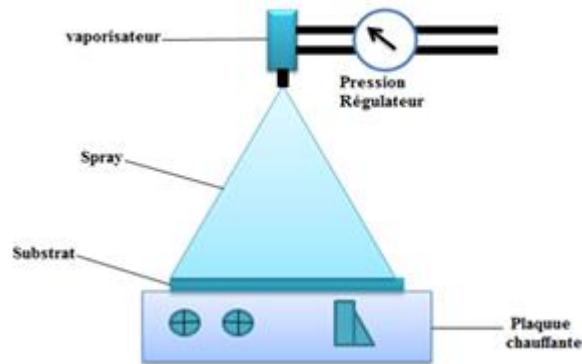
représente une méthode de traitement très simple et relativement économique. Elle ne requiert pas de substrats ou de produits chimiques de haute qualité. La méthode a été employée pour le dépôt des films denses et poreux, ainsi que pour la production de poudres. La pyrolyse par pulvérisation est utilisée depuis plusieurs décennies dans l'industrie du verre et dans la production de cellules solaires [4, 5].

II.1.1 Principe général du procédé spray

Une solution de différents composés réactifs est vaporisée. A l'aide d'un atomiseur, sur un substrat chauffé. La température du substrat permet l'activation de la réaction chimique entre les composés [6]. L'expérience peut être réalisée à l'air [7], et peut être préparée dans une enceinte (ou bien dans une chambre réaction) sous un vide, environ, de 50 torrs [8]. Le choix de cette technique a été motivé au regard de nombreuses avantages

- Un large choix de précurseurs est envisageable, le composé doit être soluble dans un solvant, ainsi, la solution pourra être atomisée.
- Possibilité de déposer un large choix de matériaux.
- Méthode simple d'apport du précurseur par la voie d'un spray.
- Haute vitesse de croissance car le transport de masse du précurseur peut être très élevé.
- Environnement de la réaction contrôlable simplement, sous gaz neutre ou sous air à pression atmosphérique
- Facilité de réalisation des réacteurs de ce type

Par contre, les problèmes majeurs de cette technique sont le contrôle de l'évaporation du spray généré. De fait, une évaporation trop rapide ou trop lente entraîne une réaction des précurseurs non désirée influant sur les propriétés du dépôt. En d'autres termes, si les gouttes atteignent le substrat chaud avant une complète évaporation, une réaction de spray pyrolyse prend la place du mécanisme de Spray CVD [9]. Puisque le dispositif Spray n'est pas mis dans une enceinte isolée, des impuretés diverses peuvent s'introduire dans la solution ou se déposer à la surface du substrat, ce qui changera les mesures des propriétés des échantillons par la suite [10]



[11]

Fig.II.1 : Schéma de principe de la méthode de spray pyrolyse

II.1.2 Mécanisme de la formation de la couche mince par spray pyrolyse :

Dans la pyrolyse par pulvérisation, les paramètres expérimentaux tels que la solution du précurseur, la décomposition du précurseur, l'atomisation et le transport de l'aérosol sont très importants pour examiner la structure, la composition, la topologie de la surface, les propriétés électriques et optiques des films minces. Plusieurs de ces paramètres sont étudiés dans la section suivante [12].

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

- Formation des gouttelettes à la sortie du bec et évaluation de leur taille moyenne.
- Décomposition de la solution des précurseurs sur la surface du substrat. Selon la température de ce dernier, plusieurs modes de décomposition de la solution source sont possibles. Un dépôt CVD classique se produit lorsque la température du substrat permet l'évaporation du solvant et la diffusion des vapeurs de précurseurs vers le substrat pour produire à son contact une réaction en phase hétérogène. [13]

II.1.3 Paramètres influençant les dépôts par la technique du spray pyrolyse

II.1.3.1 Température de substrat

Dans la technique de spray pyrolyse, la température du substrat joue un rôle très important car elle contrôle tous les processus de sédimentation. Où plusieurs processus peuvent se produire en fonction de la plage de température utilisée. Comme indiqué dans la figure II.2 :

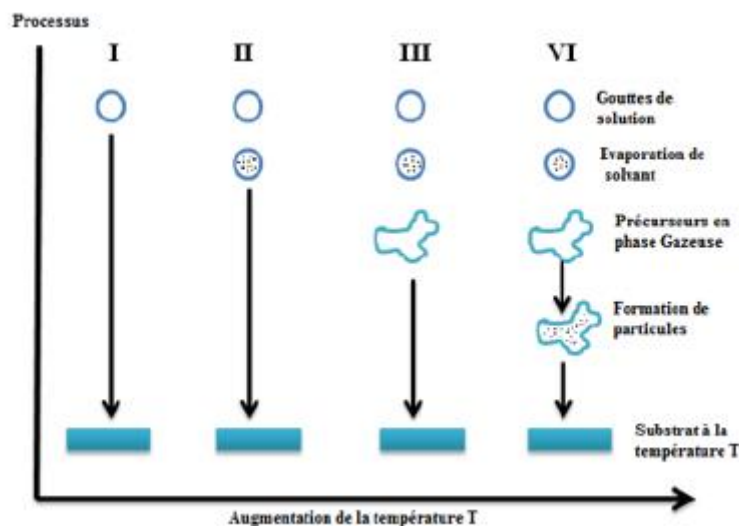


Fig.II.2 : Description des processus de dépôt avec l'augmentation de la température du substrat

Processus I : A basse température (évaporation retardée), la gouttelette atteint le substrat à l'état liquide pour se décomposer après l'évaporation du solvant, ce processus aboutit à des couches épaisses [14].

Processus II : A une température encore plus élevée, le solvant est évaporé avant d'atteindre la surface chaude du substrat. Le précurseur réagit à la surface et se décompose ou subit les réactions chimiques pour former la couche du matériau désiré « Il ne passe pas la phase gazeuse » [15].

Processus III : A une température encore plus élevée, Le solvant s'évapore et le précurseur passe en phase gazeuse à l'approche de la surface chaude du substrat. La vapeur du précurseur s'adsorbe à la surface, diffuse puis réagit pour former le produit par réaction chimique et/ou par décomposition. Ce processus, analogue à un dépôt en phase vapeur, conduit à des films denses d'excellente adhérence [16].

Processus VI : A très haute température, A très haute température, le précurseur s'évapore avant d'atteindre le substrat. La décomposition a lieu en phase vapeur (il se produit une nucléation homogène). Le film ainsi formé présente un caractère poreux et une très faible adhésion au substrat [17].

II.1.3.2 Solution de départ (Source)

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

Chapitre II : la Méthode d'élaboration et Techniques de caractérisation

Comme précurseurs, on utilise des matériaux habituellement peu coûteux tels que : les nitrates, les chlorures et les acétates qui sont rangés dans la catégorie des réactives [18].

L'eau distillée ou l'alcool est souvent employé comme dissolvant. Dans la solution de base il est nécessaire d'éliminer les problèmes de solubilité et de ségrégation de phase, où les différents composants se précipitent à des temps différents. Pour pallier à cela et obtenir des solutions homogènes, nous préconisons d'ajouter, pendant la préparation, une petite quantité d'acide (par exemple, nitrique) [18-19]. La concentration globale de la solution peut être variée de 0.01 à quelque *mole/litre*. Notons que ce paramètre a pour effet de changer la taille moyenne des particules fluides éjectées.

II.1.3.3. Génération des gouttelettes (transport) :

L'homogénéité du matériau déposé peut-être déterminée à partir de la taille des gouttelettes pulvérisées et de la concentration de la solution tandis que sa morphologie peut-être également déterminée par la concentration et la vitesse des gouttelettes produite par les atomiseurs [19].

II.1.4 Montage expérimental spray pyrolyse

Un banc expérimental, installé au centre de microscopique 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 II.2. 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. [20]



Four de dépôt type Holmarc

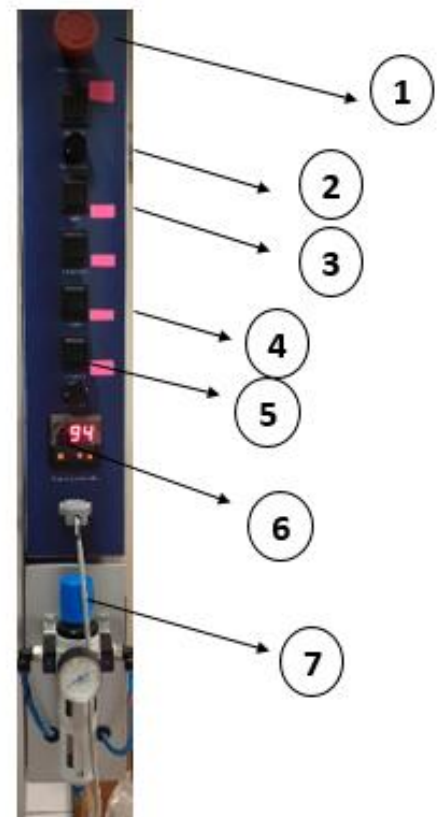


Tableau de commande

- | | | | |
|---|--|---|---------------------------|
| 1 | Bouton d'arrêt d'urgence | 5 | Mode ultrasonique |
| 2 | Contrôleur | 6 | Régulateur de température |
| 3 | Ventilateur de l'air | 7 | Régulateur de pression |
| 4 | Interrupteur de la lampe intérieur du four | | |

II.1.5 Appareil de pulvérisation:

Des paramètres tels que le débit de distribution de la solution et la vitesse de déplacement de la tête de pulvérisation (atomiseur) sont contrôlés avec précision, ce qui est difficile à contrôler dans un processus manuel. Une pompe à déplacement positif contrôlée par un moteur pas à pas et un microprocesseur est utilisée pour distribuer la solution selon les

besoins. Le mouvement de la tête de pulvérisation est également contrôlé par des étages linéaires entraînés par un moteur pas à pas dans les directions X et Y. La température de la plaque chauffante du substrat est contrôlée indépendamment via un contrôleur dédié. Un ordinateur de bureau avec un système d'exploitation Windows est utilisé pour contrôler les opérations via un port série. Ce logiciel pour le système de pyrolyse par pulvérisation peut également être utilisé pour documenter les paramètres pertinents utilisés pour la préparation des échantillons tels que la température, la pression d'air, la durée, etc.

II.1.6 Spécifications:

Le tableau ci-dessous montre les différentes spécifications de l'équipement de pyrolyse par pulvérisation de Holmarc utilisé dans le travail actuel.

Le déplacement X / Y	200/200 mm
La vitesse X / Y	10 – 800 / 1 – 12 mm/s
Le distributeur	La pompe seringue
Le volume	250 ml, 50ml
Le taux de distribution ...	1 – 20 ml / min
Le volume de la seringue	20 ml
Le taux de distribution ...	50 – 10000 µl /min.
<i>Le Chauffage de substrat</i>	
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
<i>Le compresseur</i>	
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)
<i>Le logiciel</i>	
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) [20]

II.1.7 Les composants de l'équipement:

Le schéma de l'équipement de pyrolyse par pulvérisation de Holmarc est donné dans les figures II.5. L'équipement se compose d'un atomiseur (buse de pulvérisation), d'un chauffe-substrat (plaque chauffante), d'une résistance, d'un contrôleur de température (thermocouple) et d'un conteneur de solution (seringue). La buse est déplacée dans les directions X et Y sur la surface du substrat à l'aide de deux moteurs pas à pas. Sous notre configuration de système de pulvérisation, la distance entre la buse et le substrat, la pression du gaz ainsi que le débit de la solution peuvent être variés (contrôlés). Les microcontrôleurs de l'unité de pulvérisation sont connectés au PC via des ports série et toutes les données peuvent être stockées dans le PC. Les périodes de pulvérisation et de pause sont contrôlées automatiquement. Elles sont obtenues en tenant compte des variations de température de surface de 5 % par rapport à sa valeur optimale. Le mouvement de la buse (vitesse de balayage) dans le plan X-Y est également contrôlé automatiquement.

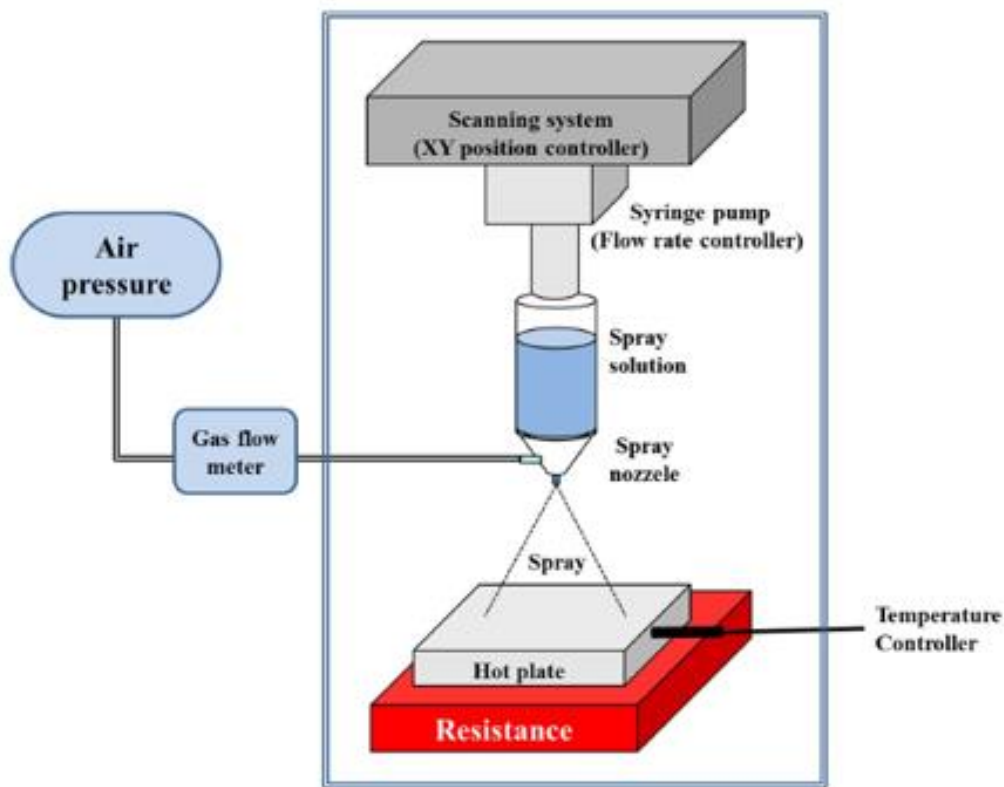


Fig.II.3 : présentation schématique de système de Holmarc spray pyrolyse (système pneumatique)

II.1.7.1 Compresseur d'Air :

Cela permet de comprimer le gaz (dans notre cas, l'air) qui peut être contrôlé par un débitmètre de gaz selon les besoins. Il vient comme une unité séparée. L'action à haute pression disperse la solution de pulvérisation en un jet de très fines gouttelettes.

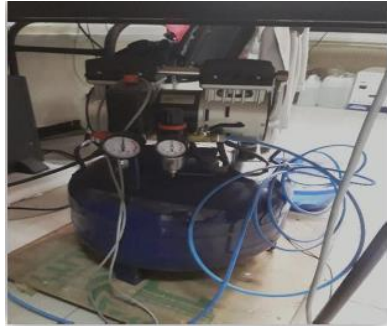


Fig.II.4 : Compresseur d'Air

II.1.7.2 Valve de Régulation

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



Fig.II.5 : Valve de Régulation

II.1.7.3 La pompe seringue :

Il s'agit d'une petite pompe à perfusion, utilisée pour contrôler le débit de notre solution de pulvérisation ; celle-ci peut être gérée par le logiciel de Holmarc.



Fig.II.6 : La pompe seringue

II.1.7.4 Moteur d'entraînement

La tête de pulvérisation, la buse de pulvérisation, peut scanner une zone de 15 cm x 15 cm. La vitesse dans la direction X peut être modifiée dans la plage de 10 à 800 mm/s, tandis que dans la direction Y, elle est comprise entre 1 et 12 mm/s. La vitesse dans la direction X est la plus critique car elle détermine la cinétique du dépôt, tandis que le mouvement dans la direction Y est uniquement utilisé pour déplacer la buse dans cette direction. Le système de numérisation informatisé permet d'obtenir une épaisseur homogène.

II.1.7.5 Le chauffage de substrat

Chauffée par effet Joule (résistance électrique qui peut chauffer la plaque jusqu'à 500°C), la température peut être contrôlée à l'aide d'un thermocouple de type K. Cette plaque est recouverte de papier d'aluminium pour éviter toute contamination.



Fig.II.7 : plaque chauffante

II.1.7.6. Logiciel de Holmarc:

La figure II.8 présente le logiciel de *Holmarc* utilisé pour contrôler les conditions de notre expérience dans l'équipement de pyrolyse par pulvérisation de *Holmarc* et permet de visualiser les différents paramètres expérimentaux. [21]



Fig.II.8 : Logiciel d'interface de Holmarc

II.2 Techniques de caractérisation

II.2.1 Caractérisation structurale

II.2.1.1 Technique de diffraction des rayons X (DRX)

La découverte des rayons X était un évènement très important qui a bouleversé le sens des progressions scientifique, éventuellement dans le domaine de la cristallographie, car la diffraction des rayons X est une technique d'analyse non destructive pour l'identification et la détermination quantitative des différentes formes cristallines présentes dans un solide (par exemple leur texture et leur degré de cristallinité) [22]

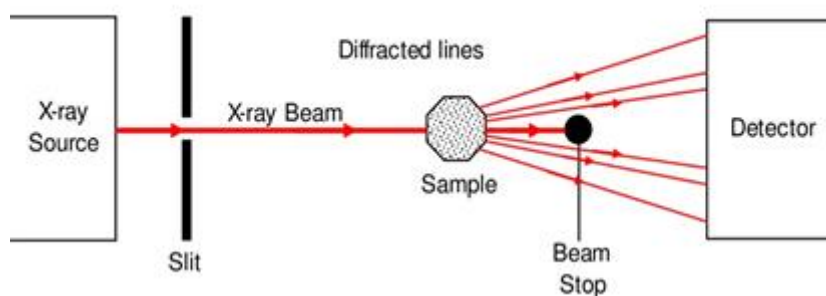


Fig.II.9 : Schéma de diffraction des rayons X

II.2.1.1.1 Le Principe :

Le phénomène de diffraction résulte de l'interaction d'une onde électromagnétique, telle que les Rayons X, avec le milieu périodique de la matière cristallisée. La diffraction des Rayons X d'échantillons pulvérulents (dite "diffraction X sur poudre") est utilisée couramment pour la caractérisation des solides. Le terme poudre signifie simplement que le faisceau X incident est envoyé sur un ensemble de cristallites, orientés aléatoirement, suffisamment nombreux pour que toutes les orientations soient réalisées.

Lorsqu'un faisceau parallèle de rayon X monochromatique de longueur d'onde λ (comprise entre 0.1 \AA (rayons X durs) et 50 \AA (rayons X mous)) est rayonné sur un matériau cristallin avec un angle d'incidence, les plans atomiques réticulaires (hkl) du cristal, équidistants de d_{hkl} (distances inter-réticulaire), vont se comporter comme des miroirs parallèles et réfléchir l'onde électromagnétique, induisant un phénomène de diffraction. L'intensité diffractée sera non nulle seulement si les contributions des plans successifs sont en phase (interférences constructives), c'est-à-dire si la loi de Bragg est respectée (II.1)

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

Avec λ : La longueur d'onde du faisceau de rayons X

d_{hkl} : La distance inter-réticulaire

θ : L'angle d'incidence des rayons X

n : L'ordre de diffraction.

La relation de Bragg montre que l'interférence constructive des ondes ne se produira que lorsque la différence de chemin est un multiple de la longueur d'onde, λ .

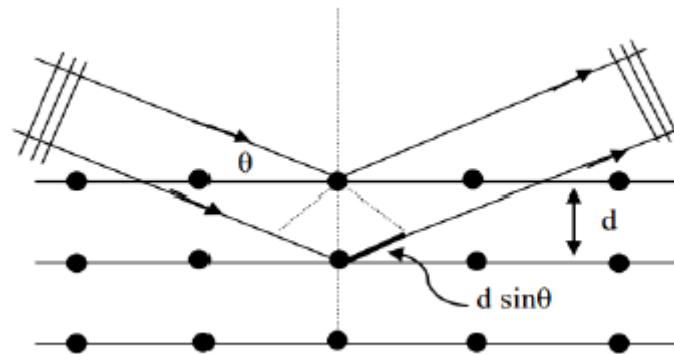


Fig.II.10 : Principe de diffraction

II.2.1.1.2 Avantages

- Technique puissante et rapide (< 20 min) pour l'identification d'un minéral inconnu.
 - Dans la plupart des cas, elle permet une détermination minérale sans ambiguïté. •
 - Un minimum de préparation d'échantillon est requis.
 - Les unités de DRX (diffraction des rayons X) sont largement disponibles. •
- L'interprétation des données est relativement simple.

II.2.1.1.3 Exploitation des spectres DRX

L'exploitation du spectre de diffraction des rayons X permet de remonter à un grand nombre d'informations, en particulier :

- L'identification des phases cristallines (positions des pics et intensités des raies diffractées) est obtenue par comparaison de nos valeurs mesurées de (2θ) avec des spectres de phases connues de composés de référence stockés dans les fiches ASTM ou JCPDS [23, 24].
- La détermination du degré d'orientation des phases, en utilisant les positions et les intensités des raies diffractées et les raies indexées dans les fiches ASTM [24].
- La détermination des paramètres de maille (a et c) en connaissant les positions des pics et par l'application de la formule suivante [25] :

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3a^2} \times (h^2 + hk + k^2) + \frac{l^2}{c^2} \quad \text{II.2}$$

- La détermination de la taille des cristallites, obtenue en calculant les largeurs des pics à mi-hauteur β ou FWHM (Full Width at Half Maximum) (Fig.III.3) qu'on introduit dans la formule de Scherrer :

$$D = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad \text{II.3}$$

Où :

D : est la taille moyenne des cristallites exprimée en Å.

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

θ : l'angle de diffraction [24, 26, 27, 28]. .

λ : la longueur d'onde du rayonnement X incidents en Å.

k : est le facteur de forme

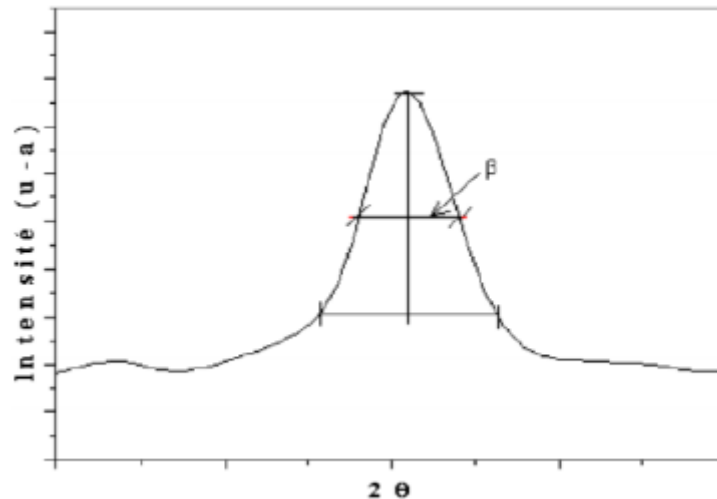


Fig.II.11 Détermination de la largeur des pics à mi-hauteur FWHM (β) [24]

Les positions des pics permettent d'identifier la phase cristalline, les paramètres de mailles, et les contraintes internes des couches [27]. La qualité cristalline est déduite à partir de la finesse de la raie

II.2.1.2 Microscopie à force atomique

Les mesures AFM caractérisent la topologie de surface de matériau et renseignent en particulier sur la rugosité de surface et la taille des grains du matériau étudié.

Fonctionnement d'un AFM

Les microscopes AFM sont composés d'un micro-levier, une diode laser, un détecteur constitué de deux ou quatre photodiodes et une céramique piézoélectrique qui permet de déplacer l'échantillon dans les trois directions. A l'extrémité du micro-levier se trouve une pointe, généralement en nitrure de silicium. L'image topographique de la surface est obtenue en enregistrant la déflexion du micro-levier en fonction de la position horizontale donnée par le système de balayage piézoélectrique. Un rayon laser est dirigé sur le dos de la pointe, où il se réfléchit, pour aller frapper le détecteur. Le rayon laser est initialement positionné au centre du photo-détecteur. Les interactions entre la pointe et l'échantillon induisent un déplacement vertical du micro-levier et en conséquence une déflexion du rayon laser. Cette déflexion génère une différence de courant dans les photo-détecteurs qui pilote une boucle d'asservissement modulant la tension de balayage verticale appliquée au piézoélectrique. Le couple différence de courant et tension appliquée au piézoélectrique permet alors la réalisation d'images. Plusieurs modes d'utilisation existent :

- **Le mode contact.** La pointe est constamment en contact avec l'échantillon. Dans ce mode, les torsions du levier induites par les frottements entre la pointe et l'échantillon permettent

également une évaluation du coefficient de friction d'un matériau (et également distinguer deux matériaux en cas d'interface).

- **Le mode contact intermittent.** La pointe oscille au-dessus de l'échantillon, ce qui réduit les forces de friction, donc limite la perturbation des images et les dommages sur la surface de l'échantillon [29]

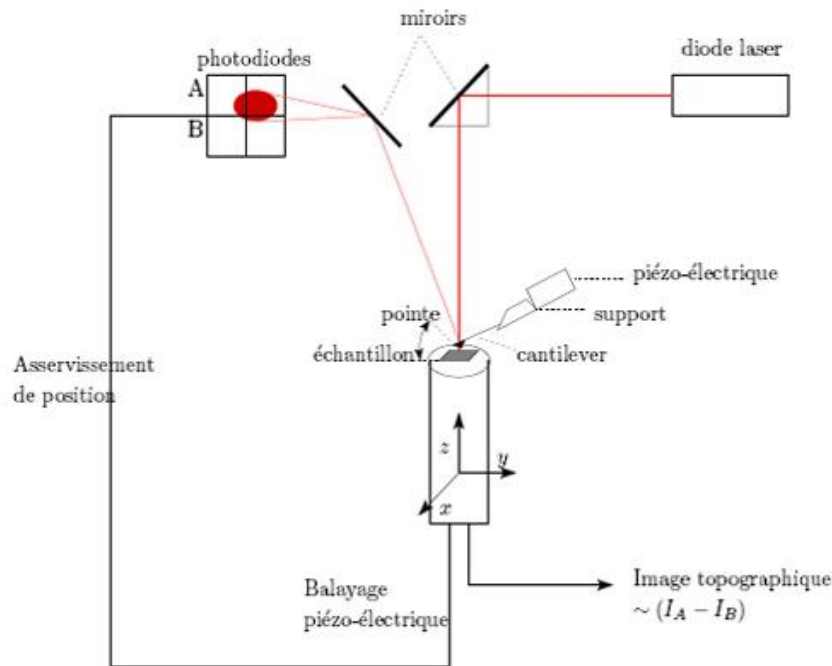


Fig.II.12 : Diagramme de fonctionnement d'AFM [30]

II.2.2 Caractérisation morphologique (Microscopie Électronique à Balayage)

La Microscopie Électronique à Balayage (MEB) ou *Scanning Electron Microscopy* (SEM) pour l'anglais, est une technique de caractérisation non destructive fonctionnant sous vide. Elle a été inventée en 1930 par les allemands Knoll et Von Ardenne, puis développée par Zworykin, Hillier et Snyder dans les laboratoires RCA aux États-Unis (1940).

Le MEB permet d'obtenir des images de surfaces pour tous les matériaux solides où des observations superficielles d'échantillons peuvent atteindre des grossissements jusqu'à 450.000 fois, avec une résolution allant de quelques micromètres à quelques dizaines de nanomètres et une profondeur de champ très importante, ce qui permet l'observation d'échantillons rugueux et poreux [27, 28, 31].

Cette technique permet d'examiner la morphologie de la surface de l'échantillon à analyser, son mode de cristallisation, mesurer par fois la taille et l'évolution des grains agglomérés [24, 27, 28, 32, 33] et des particules [32], d'estimer parfois les formes des grains qui forment l'échantillon et d'accéder à l'épaisseur de l'échantillon par une vue latérale, ainsi que la qualité et le mode de croissance du film [24, 27].

II.2.2.1 Principe

La Microscopie Électronique à Balayage utilise un faisceau d'électrons très fin focalisé à haute énergie, qui balaye point par point la surface de l'échantillon (des spécimens solides) pour générer une variété de signaux. Les signaux dérivés de l'électron révèlent des informations sur l'échantillon. Le faisceau d'électrons est produit par un filament de tungstène accéléré et passe à travers une série de lentilles de condensateur et d'objectif qui focalisent le faisceau d'électrons. Une bobine de balayage déplace le faisceau sur la surface de l'échantillon. Les électrons accélérés portent des quantités importantes d'énergie cinétique dissipée sous la forme de différents signaux produits par des interactions électrostatiques lorsque les électrons incidents sont décélérés dans l'échantillon solide (**Fig.II.12**). Ces signaux comprennent des électrons secondaires (qui produisent des images MEB), des électrons rétrodiffusés, des électrons diffractés rétrodiffusés, des photons. Les électrons secondaires et les électrons rétrodiffusés sont couramment utilisés pour l'imagerie des échantillons : les premiers sont les plus utiles pour montrer la morphologie et la topographie des surfaces des échantillons et les deuxièmes sont les plus utiles pour illustrer les contrastes de la composition des échantillons multi-phases. Les électrons rétrodiffusés et secondaires émis par l'échantillon sont recueillis sélectivement par des détecteurs qui transmettent un signal à un écran cathodique [24].

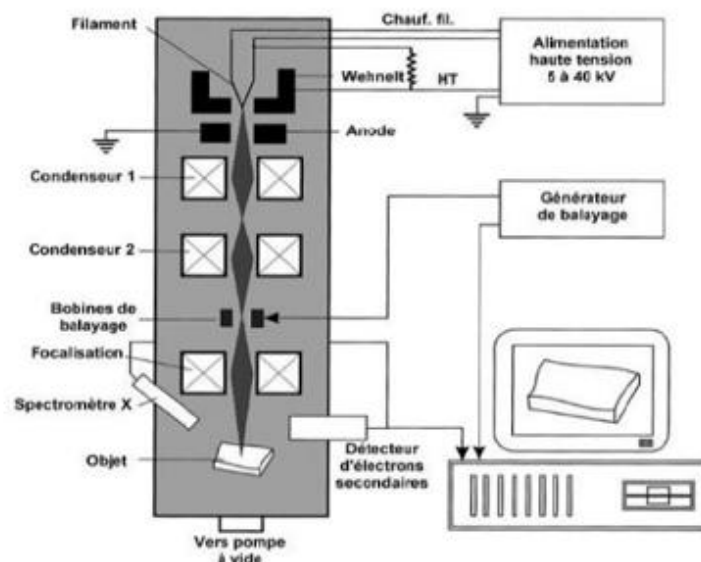


Fig.II.13 : Principe du Microscopie Electronique à balayage

L'interaction du faisceau avec la matière provoque à la surface de l'échantillon l'émission d'électrons rétrodiffusés, d'électrons secondaires, d'électrons Auger, de rayons X et

de photons. Cette interaction a lieu dans un volume ayant la forme d'une poire, dont la taille est de l'ordre du micron cube ($\sim\mu\text{m}^3$), donc très grand par rapport au point d'impact [31, 35].

II.2.3 Caractérisation optique (spectrophotométrie UV-Visible)

Les méthodes optiques permettent de caractériser un grand nombre de paramètres. Elles présentent l'avantage sur les méthodes électriques d'être non destructives et de ne pas exiger la réalisation, toujours délicate, de contacts ohmiques.

On peut distinguer les méthodes qui analysent les propriétés optiques du matériau telles que : les mesures de transmittance, d'absorbance et de réflectance. Ces mesures spectroscopiques permettent de déterminer l'indice de réfraction, le coefficient d'extinction, l'épaisseur du matériau, le gap optique, le désordre dans le matériau...etc. [27].

Les domaines de la spectroscopie sont généralement distingués selon l'intervalle de longueur d'onde dans lequel les mesures sont réalisées. On peut distinguer les domaines suivants : ultraviolet-visible, infrarouge et micro-onde.

La spectroscopie UV-Visible est une technique d'analyse spectrale, quantitative, qualitative et non destructive, qui repose sur la transition d'un état fondamental vers un état excité, d'un électron d'un atome ou d'une molécule par excitation par une onde électromagnétique. Elle est utilisée pour quantifier la lumière absorbée et dispersée par un échantillon.

L'interaction de la matière avec la lumière de rayonnement d'énergie dans l'UV (200-400 nm) et visible (400-700 nm) du spectre électromagnétique provoque de nombreuses transitions électroniques dans les molécules organiques. Ce qui signifie que l'énergie provenant des UV ou de la lumière visible est absorbée par une molécule, l'un de ses électrons saute d'une orbitale moléculaire d'énergie inférieure à une orbitale moléculaire d'énergie supérieure [24, 26].

II.2.3.1 Principe

Le principe de fonctionnement du spectrophotomètre UV-Visible est représenté sur la figure III.10. Dans la forme la plus simple, un échantillon est placé entre une source lumineuse et un photo-détecteur. On dispose principalement de : une lampe à décharge au deutérium ou filament de tungstène comme une source lumineuse constituée de deux lampes, qui permettent d'avoir un continuum d'émission sur toute la gamme de longueur d'onde UV-Visible, un monochromateur permet de sélectionner des longueurs d'ondes (λ) donnée, composée de deux

fentes (entrée et sortie), un dispositif de dispersion, un photomètre pour séparer la lumière monochromatique en deux faisceaux, une cellule de mesure contenant les échantillons à analyser et la référence, un photo-détecteur mesurant l'intensité lumineuse après son passage à travers la cellule de mesure et un logiciel pour le traitement de signal. Les données sont généralement tracées comme une extinction en fonction de la longueur d'onde (voir encadré) et en exploitant ces courbes.

A partir des spectres d'absorbance, il est possible de déterminer les caractéristiques optiques de l'échantillon : le coefficient d'absorption, la valeur de la largeur de la bande interdite (gap optique), le coefficient d'extinction et l'indice de réfraction [24, 26, 36].

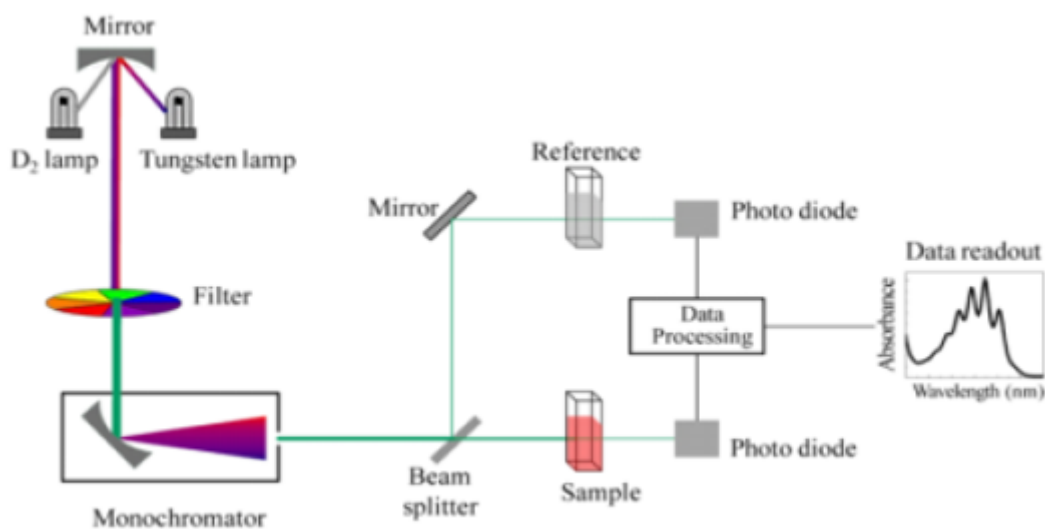


Fig.II.14 : Représentation schématique du spectrophotomètre UV-visible à double faisceau

II.2.3.2 Calcul du gap optique

Le gap optique (E_g) est l'un des paramètres physiques les plus importants dans les semi-conducteurs, qui est généralement déduit du spectre d'absorption du matériau. Sa détermination est très cruciale pour toute application optoélectronique de semi-conducteurs cristallins. Il est déduit à partir de l'analyse de : le spectre de transmission (T), d'absorbance (A) ou de réflectance (R).

La méthode de Tauc et la méthode différentielle sont souvent utilisées pour déterminer la largeur de la bande interdite, ces méthodes seront détaillées ci-dessous [24] :

La méthode graphique

Expérimentalement, on peut obtenir la valeur de E_g en utilisant la relation de Tauc [37], qui est donnée par l'équation **II.4**

$$\alpha(h\nu) = \alpha_0((h\nu) - E_g)^n \quad \text{II.4}$$

Où α_0 est une constante, parfois appelée paramètre de queue de bande et c'est une constante indépendante de l'énergie, E_g est l'énergie de la bande interdite et α est le coefficient d'absorption donné par :

$$\alpha = \frac{1}{d \cdot \ln\left(\frac{1}{T}\right)} \quad \text{II.5}$$

Où d est l'épaisseur de l'échantillon et T la transmittance, tandis que $h\nu$ est l'énergie du photon [24].

La puissance n , est appelé facteur de puissance du mode de transition. Cela dépend de la nature du matériau, qu'il soit cristallin ou amorphe et la transition du photon.

Où :

$n = 1/2$ pour la transition permise directe,

$n = 2$ pour la transition permise indirecte,

$n = 3$ pour la transition interdite directe,

$n = 3/2$ transition interdite indirecte.

Nous rappelons que le SnS_2 est un semi-conducteur à gap indirect, la dépendance entre son coefficient d'absorption optique α et l'énergie du photon est alors donnée par :

$$\alpha = A(h\nu - E_g)^{\frac{1}{2}} \quad \text{II.6}$$

A est une constante reflétant le degré de désordre de la structure solide amorphe.

E_g est le gap optique en eV

h : La constante de Plank

ν : La fréquence d'irradiation

$h\nu$: L'énergie d'un photon

Afin d'estimer le gap optique, nous traçons l'évolution du carré du coefficient d'absorption $(\alpha hv)^2$ en fonction de l'énergie du photon incident (hv) , et on prolonge une droite linéaire jusqu'à l'axe des abscisses. L'intersection avec l'axe des énergies donnera la valeur du gap optique E_g . (**Fig.II.11**) [23, 26, 28].

Pour les poudres et les liquides, un spectre d'absorbance optique est bien approprié. Le coefficient d'absorption α peut être relié à l'absorbance A parce qu'il y'a une proportionnalité entre les deux et sans tenir compte de l'épaisseur d de l'échantillon. Par conséquent, α est remplacé par A dans les calculs.

II.2.4 La spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie

La spectroscopie des rayons X à dispersion d'énergie, communément appelée EDS pour Energy-Dispersive (X-ray) Spectroscopy, est une technique qui tire profit des rayons X (RX) émis par l'échantillon. En effet, comme l'illustre la **Fig. II.14(a)**, le faisceau d'électrons peut expulser un électron d'une couche plus ou moins interne d'un atome constituant l'échantillon. Un électron d'une couche supérieure va combler le trou ainsi formé et c'est en passant d'un niveau d'énergie supérieur à un niveau inférieur que l'électron va permettre l'émission d'un RX caractéristique de l'atome. Ce phénomène se réalise sur un grand nombre d'atomes à la fois quand l'échantillon est placé sous le faisceau. Les RX sont ensuite récoltés par une sonde située proche de la partie supérieure de l'objet observé **Fig. II.14(b)** et comptés pendant une fenêtre de temps définie pour donner un spectre **Fig. II.14(c)**. Ces RX ont des énergies spécifiques pour chaque atome puisqu'ils dépendent des niveaux d'énergie, ce qui permet une étude de la composition chimique aussi bien qualitative que quantitative de l'échantillon [39]

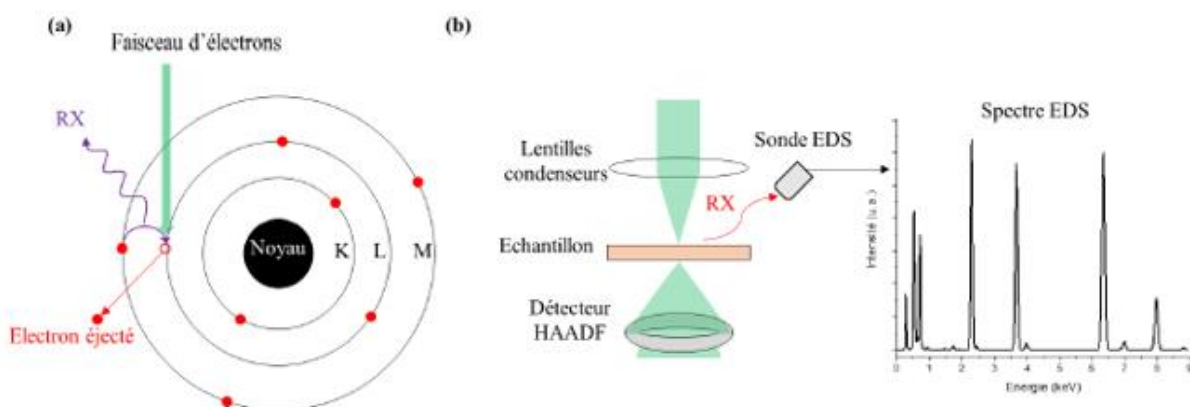


Fig.II.15 : (a) phénomène physique à la base de l'analyse EDS, (b) Représentation schématique de L'analyse EDS dans un MET, (c) Exemple d'un spectre EDS

II.3 Effet hall

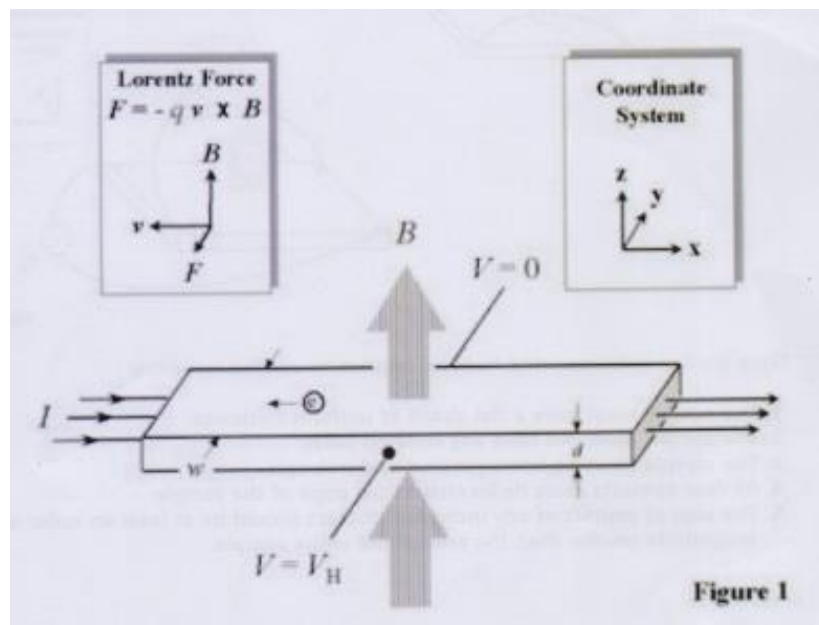
1-Introduction

L'utilisation du système de mesure de l'effet Hall d'ecopia est extrêmement simple. Le système est facile à mettre en place et est spécialement conçu pour être installé sur un bureau.

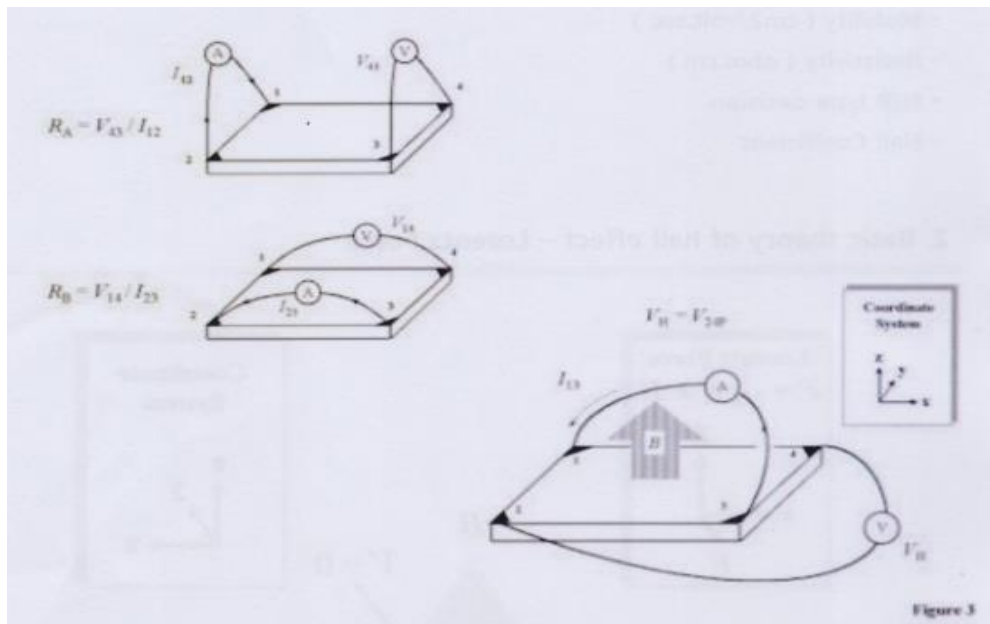
Vous pouvez obtenir les paramètres électriques des matériaux semi-conducteurs ci-dessous

- Densité des porteurs
- Mobilité
- Résistivité
- Décision de type N/P
- Coefficient de hall

2- Théorie de base d'effet hall – force de Lorentz



La méthode de van der pauw est une technique couramment utilisée pour mesurer la résistivité et le coefficient de Hall d'un échantillon. Sa puissance réside dans sa capacité à mesurer avec précision les propriétés d'un échantillon de n'importe quelle forme arbitraire, à condition que l'échantillon soit approximativement bidimensionnel (c'est-à-dire qu'il soit beaucoup plus mince que large) et que les électrodes soient placées sur son périmètre.



Cinq conditions doivent être remplies pour utiliser cette technique

- 1- l'échantillon doit avoir une forme plate et une épaisseur uniforme
- 2- l'échantillon ne doit pas présenter de trous isolés
- 3- l'échantillon doit être homogène et isotrope
- 4- les quatre contacts doivent être situés sur le bord de l'échantillon.
- 5- la surface de contact de chaque contact individuel doit être inférieure d'au moins un ordre de grandeur à la surface de l'échantillon entier.

3- Composition de matériel

Corps principal de HMS3000

Couvercle du boîtier magnétique

Boîtier aimanté

Aimant 0.51 /0.97 T (± 0.03)

Échantillon de référence ITO

Plaque de montage de l'échantillon (SMB-20R)

Fil de contact

Composé d'indium et d'étain (InSn 5g)

Chapitre II : la Méthode d'élaboration et Techniques de caractérisation

Carte de montage de l'échantillon à clip à ressort (SPCB-01)

Câble de mesure (entre Corps principal de HMS3000 et Couvercle du boîtier magnétique)

Câble USB (connexion au PC)

Câble RS 232 (connexion au PC)

Câble de cordon d'alimentation

CD de Logiciel HMS3000

4-Installation de logiciel

Corps principal de HMS3000

Si le logiciel est allumé, le voyant d'alimentation principal est vert et le voyant de fonctionnement clignote en bleu



Face arrière de la machine

Connexion électrique

Connecteur du câble de mesure

Connecteur du câble USB ou RS232

Interrupteur USB/RS232



Connecter le câble d'alimentation fourni



Connecter le câble de mesure fourni. De l'autre côté du câble

Connecter au couvercle blanc du boîtier de l'aimant



Connexion PC

Nous avons 2 options pour la connexion avec le PC, USB et RS232 comme indiqué sur l'image ci-dessous.

-Si vous connectez HMS3000 au PC avec un câble USB, vous devez mettre le commutateur sur USB dans la section SELECT S/W

-Si vous connectez HMS3000 au PC avec un câble RS232, vous devez mettre le commutateur sur RS232 dans la section SELECT S/W.



5- Préparation de l'échantillon

5.1 - Taille d'échantillon

Nous fournissons essentiellement une planche de montage d'échantillons à pince à ressort SPCB -01 qui peut monter des échantillons de 5 mm X 20 mm X 20 mm et d'une épaisseur de moins de 2 mm en sapin.

Si votre échantillon nécessite d'autres SPCB, nous avons d'autres modèles pour les échantillons plus épais, les échantillons plus grands et les petits échantillons.



5.2. Fabrication de contacts InSn.

1) pour l'échantillon qui n'est pas affecté par le fer à souder chauffé.

Séparation des minerais

Préparation

- Fer à souder à contrôle de température.
- Couteau de coupe
- Pince à épiler
- Échantillon
- Composé d'étain et d'indium
- Papier transparent
- La température la plus approprié



Pour faire fondre le composé InSn est de 350-400 C°.

- Vous devez donc régler le fer à souder à

Une température comprise entre 350 et 400 °C.



- Si la température est trop élevée, Le composé InSn risque de bouillir. En revanche, si la

Chapitre II : la Méthode d'élaboration et Techniques de caractérisation

température est trop basse, l'InSn ne sera pas fondu.

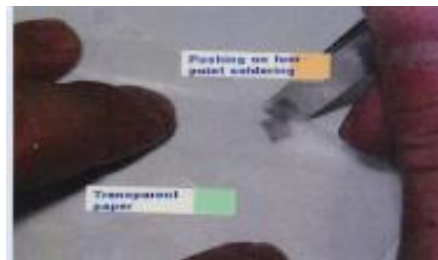
- Placez le composé InSn sur un verre inutile ou autre chose.
- Mettre le fer à souder sur l'InSn.
- Il est fondu comme indiqué



- Soudure en quatre points, à l'aide d'un fer à souder.
- Il faut souder en quatre points.
- Si l'échantillon n'a pas été recuit, un recuit d'environ 1 minute



- Après la soudure en quatre points, L'InSn soudé n'est pas plat mais en forme de montagne.



- Il suffit d'appuyer légèrement sur le contact de l'InSn.
- Utiliser le papier transparent pour protéger l'échantillon.
- Le point soudé deviendra alors plat.

- La soudure en quatre points de l'InSn est terminée, comme le montrent les photos.



- Vous pouvez facilement le placer sur la plaque de montage de l'échantillon et déplacer le clip pour connecter le point soudé au clip à l'aide d'une pince à épiler

2) Pour l'échantillon qui pourrait être affecté par le fer à souder chauffé.

Chapitre II : la Méthode d'élaboration et Techniques de caractérisation

- Coupez l'InSn en très petites dimensions à l'aide d'un couteau.
- L'InSn pourrait être utilisé comme matériau de conductivité électrique.
- Cependant, pour d'autres échantillons, il est recommandé d'utiliser De la pâte d'or ou de la pâte de carbone pour améliorer le contact ohmique.



- Après avoir placé le morceau d'InSn sur le bord du coin, Il suffit

de pousser légèrement de haut en bas.

- Utilisez le papier transparent pour protéger l'échantillon.
- Le point de contact de l'InSn deviendra alors plat et collera à la surface de l'échantillon.

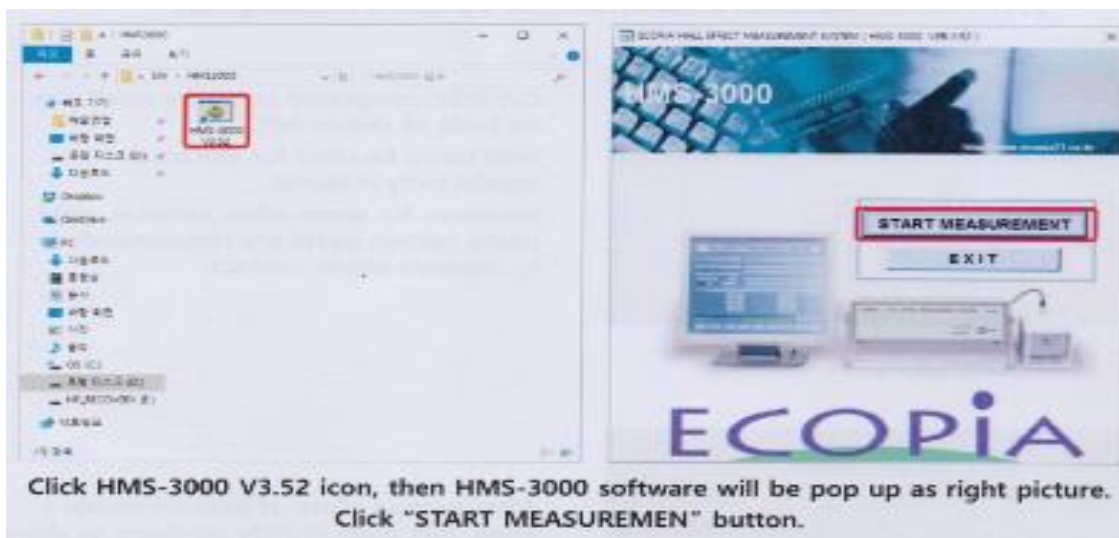


6- Mesure de l'effet hall

6.1 Logiciel d'exploitation

Cliquez sur l'icône HMS3000, le logiciel HMS 3000 s'affiche alors comme sur l'image de droite.

Cliquez sur le bouton « Start measurement ».



HALL EFFECT MEASUREMENT SYSTEM

INPUT VALUE

DATE: 06-06-2024 USER NAME: Univ.AinTemouchent<<<<

SAMPLE NAME: SnS2 COM PORT: COM3 TEMP: 300K

I = 1.00 nA DELAY = 0.100 [S]

D = 0.70000 [um] B = 0.970 [T]

Measurement Number = 1000 [Times]

MEASUREMENT DATA

AB [mV]	BC [mV]	AC [mV]	MAC [mV]	-MAC [mV]
8498.890	-4047.910	-1812.030	-9986.380	-882.906
-3409.830	-457.694	-4572.670	-7029.820	-1121.130
CD [mV]	DA [mV]	BD [mV]	MBD [mV]	-MBD [mV]
-1067.890	-4841.740	1216.730	-3295.060	-0.035
5065.220	-3297.400	-2283.570	-2407.990	0.108

RESULT

Bulk concentration = -2.998E+10 [/ cm ³]	Sheet Concentration = -2.099E+6 [/ cm ²]
Mobility = 7.605E+2 [cm ² / Vs]	Conductivity = 3.653E-6 [/ Ω cm]
Sheet-Resistance = 3.911E+9 [Ω / □]	Average Hall Coefficient = -2.082E+8 [cm ³ / C]
Resistivity = 2.738E+5 [Ω cm]	B-D Cross Hall Coefficient = 1.600E+8 [cm ³ / C]
A-C Cross Hall Coefficient = -5.764E+8 [cm ³ / C]	Ratio of Vertical / Horizontal = 3.272E-1
Magneto-Resistance = 2.894E+9 [Ω]	

OPERATING DESCRIPTION: The calculation is completed.

PROGRESS [%]: 100

[GoTo I/V CURVE](#)

COM.TEST
MEASURE
STOP
CLEAR
CALCUL
LOAD
SAVE
PRINT
CLOSE
HELP

Le logiciel HMS3000 fonctionnera alors comme indiqué ci-dessus.

6.2 Explication du logiciel et bouton

The diagram illustrates the data flow in the HMS3000 software. On the left, the 'INPUT VALUE' section is highlighted with a red box, showing the parameters used for the measurement: DATE (06-06-2024), USER NAME (Univ.AinTemouchent<<<<), SAMPLE NAME (SnS2), COM PORT (COM3), TEMP (300K), current I (1.00 nA), delay (0.100 S), diameter D (0.70000 um), magnetic field B (0.970 T), and Measurement Number (1000 Times). A red arrow points from this input section to the right, where a zoomed-in view of the 'INPUT VALUE' section is shown, also highlighted with a red box. This zoomed view shows the same input fields, confirming the data used for the calculation. The 'MEASUREMENT DATA' table and the 'RESULT' section are visible in the background of both views.

Input value

DATE : affichée dans l'ordre mois - jour - année

USER NAME saisie du nom d'utilisateur

SAMPLE NAME : saisir le nom de l'échantillon

COM PORT sélectionner le port com du PC

TEMP sélectionner la température (77 K ou 300K)

I : courant d'entrée (1nA -20mA)

DELAY : le temps nécessaire entre l'application du courant d'entrée et la mesure. 0,1 est recommandé.

D : épaisseur de l'échantillon d'entrée

B : densité de flux de l'aimant d'entrée

Measurement data

La valeur de la tension du hall comme "input value" appliquée par l'utilisateur ou comme "raw data".

HALL EFFECT MEASUREMENT SYSTEM

INPUT VALUE

DATE: 06-06-2024 USER NAME: [Inviv. Ain Temouchent<<<<

SAMPLE NAME: Sn52 COM PORT: COM3 TEMP: 300K

I = 1.00 nA DELAY = 0.100 [S]

D = 0.70000 [cm] B = 0.970 [T]

Measurement Number = 1000 [Times]

MEASUREMENT DATA

AB [mV]	BC [mV]	AC [mV]	MAC [mV]	-MAC [mV]
8498.890	-4047.910	-1812.030	-9986.380	-882.906
-3409.830	-457.694	-4572.670	-7029.820	-1121.130
CD [mV]	DA [mV]	BD [mV]	MBD [mV]	-MBD [mV]
-1067.890	-4841.740	1216.730	-3295.060	-0.035
5065.220	-3297.400	-2283.570	-2407.990	0.108

RESULT

Bulk concentration = -2.998E+10 [/ cm³] Sheet Concentration = -2.099E+0 [/ cm²]

Mobility = 7.605E+2 [cm² / Vs] Conductivity = 3.653E-6 [/ Ω cm]

Sheet-Resistance = 3.911E+9 [Ω / □] Average Hall Coefficient = -2.082E+8 [cm³ / C]

Resistivity = 2.738E+5 [Ω cm] B-D Cross Hall Coefficient = 1.600E+8 [cm³ / C]

A-C Cross Hall Coefficient = -5.764E+8 [cm³ / C] Ratio of Vertical / Horizontal = 3.272E-1

Magneto-Resistance = 2.894E+9 [Ω]

OPERATING: DESCRIPTION: PROGRESS [%]:

The calculation is completed. **GoTo I-V CURVE**

COM TEST MEASURE STOP CLEAR CALCUL LOAD SAVE PRINT CLOSE HELP

MEASUREMENT DATA

AB [mV]	BC [mV]	AC [mV]	MAC [mV]	-MAC [mV]
8498.890	-4047.910	-1812.030	-9986.380	-882.906
-3409.830	-457.694	-4572.670	-7029.820	-1121.130
CD [mV]	DA [mV]	BD [mV]	MBD [mV]	-MBD [mV]
-1067.890	-4841.740	1216.730	-3295.060	-0.035
5065.220	-3297.400	-2283.570	-2407.990	0.108

6.3 La Température ambiante



Placer la carte d'échantillons sur le couvercle du MS55T comme indiqué sur l'image ci-dessus



Placer le couvercle du MS55T sur le kit magnétique du MS55T

Remplir le champ "INPUT VALUE" comme le courant d'entrée, l'épaisseur, le champ magnétique, etc.

HALL EFFECT MEASUREMENT SYSTEM

INPUT VALUE

DATE: 06-06-2024 USER NAME: Univ Ain Temouchent<<<<

SAMPLE NAME: SnS2 COM PORT: COM3 TEMP: 300K

$I = 1.00$ nA DELAY = 0.100 [S]

$D = 0.70000$ [um] $B = 0.970$ [T]

Measurement Number = 1000 [Times]

MEASUREMENT DATA

AB [mV]	BC [mV]	AC [mV]	MAC [mV]	-MAC [mV]
8498.890	-4047.910	-1812.030	-9986.380	-882.906
-3409.830	-457.694	-4572.670	-7029.820	-1121.130

CD [mV]	DA [mV]	BD [mV]	MBD [mV]	-MBD [mV]
-1067.890	-4841.740	1216.730	-3295.060	-0.035
5065.220	-3297.400	-2283.570	-2407.990	0.108

RESULT

Bulk concentration = $-2.998E+10$ [$/\text{cm}^3$]	Sheet Concentration = $-2.099E+6$ [$/\text{cm}^2$]
Mobility = $7.605E+2$ [cm^2/Vs]	Conductivity = $3.653E-6$ [$/\Omega\text{cm}$]
Sheet-Resistance = $3.911E+9$ [Ω/\square]	Average Hall Coefficient = $-2.082E+8$ [cm^3/C]
Resistivity = $2.738E+5$ [Ωcm]	B-D Cross Hall Coefficient = $1.600E+8$ [cm^3/C]
A-C Cross Hall Coefficient = $-5.764E+8$ [cm^3/C]	Ratio of Vertical / Horizontal = $3.272E-1$
Magneto-Resistance = $2.894E+9$ [Ω]	

OPERATING: DESCRIPTION

The calculation is completed.

PROGRESS [%]

[GoTo IV CURVE](#)

COM.TEST

MEASURE

STOP

CLEAR

CALCUL

LOAD

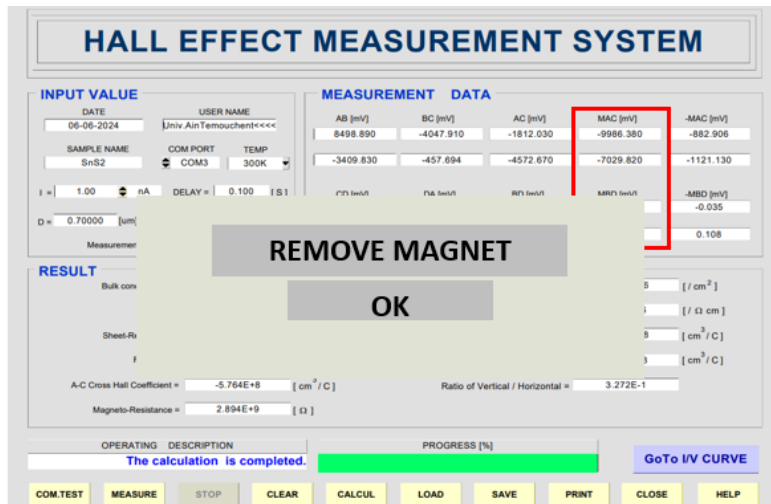
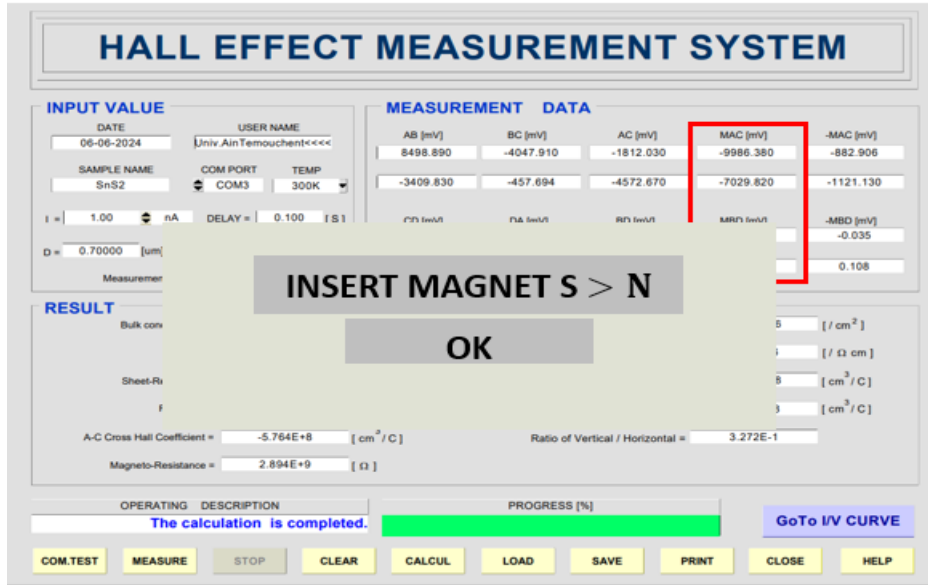
SAVE

PRINT

CLOSE

HELP

Cliquez sur le bouton "COM TEST" pour vérifier la communication entre le PC et le HMS3000. Cela permet également de vérifier si le contact de l'échantillon est correct ou non.



La mesure est effectuée et chaque résultat de test est calculé sur la base des données mesurées, comme sur l'image ci-dessus. Retirez l'aimant et cliquez sur le bouton "OK" dans la fenêtre qui s'affiche pour la mesure suivante.

Conseil : si vous ne connaissez pas le courant d'entrée approprié pour votre échantillon, nous vous recommandons d'entrer un courant d'entrée plus élevé pour un échantillon à faible résistivité, et un courant d'entrée plus faible pour un échantillon à forte résistivité.



6.4 Température LN2 (77K)

HALL EFFECT MEASUREMENT SYSTEM

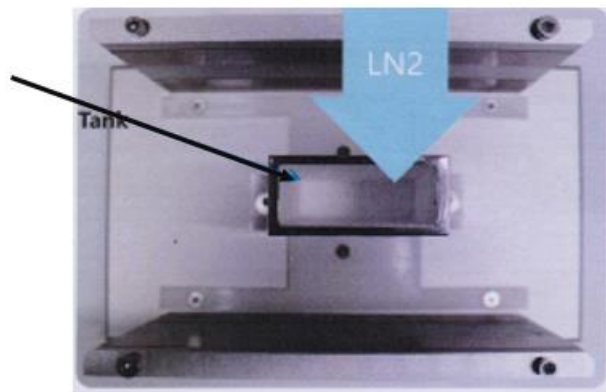
INPUT VALUE			MEASUREMENT DATA				
DATE 06-06-2024	USER NAME Univ.AinTebouchent<<<<	TEMP 300K	AB [mV] 8498.890	BC [mV] -4047.910	AC [mV] -1812.030	MAC [mV] -9986.380	-MAC [mV] -882.906
SAMPLE NAME SnS2	COM PORT COM3	TEMP 300K	-3409.830	-457.894	-4572.670	-7029.620	-1121.130
I = 1.00 nA	DELAY = 0.100 [S]		CD [mV] -1067.890	DA [mV] -4841.740	BD [mV] 1216.730	MBD [mV] -3295.060	-MBD [mV] -0.035
D = 0.70000 [um]	B = 0.970 [T]	Measurement Number = 1000 [Times]	5065.220	-3297.400	-2283.570	-2407.990	0.108

RESULT	
Bulk concentration = -2.998E+10 [/ cm ³]	Sheet Concentration = -2.099E+6 [/ cm ²]
Mobility = 7.605E+2 [cm ² / Vs]	Conductivity = 3.653E-6 [/ Ω cm]
Sheet-Resistance = 3.911E+9 [Ω / □]	Average Hall Coefficient = -2.082E+8 [cm ³ / C]
Resistivity = 2.738E+5 [Ω cm]	B-D Cross Hall Coefficient = 1.600E+8 [cm ³ / C]
A-C Cross Hall Coefficient = -5.764E+8 [cm ³ / C]	Ratio of Vertical / Horizontal = 3.272E-1
Magneto-Resistance = 2.894E+9 [Ω]	

OPERATING	DESCRIPTION	PROGRESS [%]
COMTEST	MEASURE	STOP
The calculation is completed.		
GoTo I/V CURVE		
CLEAR	CALCUL	LOAD
SAVE	PRINT	CLOSE
HELP		

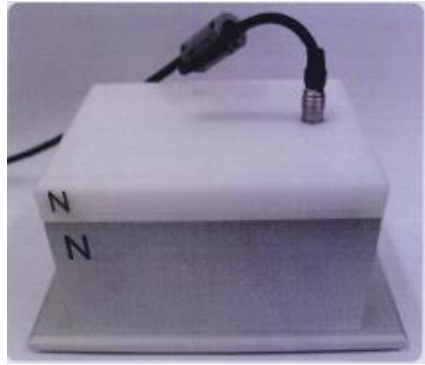
En fait, la mesure de base à la température LN2 est la même que la température ambiante. Cependant, l'indicateur de température devrait être changé en "77K" comme sur l'image ci-dessus. Pour votre information, c'est seulement pour montrer que la mesure est faite à la température LN2 et non pas pour mesurer la température réelle.

Réservoir LN2 de type carré



Tout d'abord, il faut ouvrir le couvercle du kit d'aimants blancs pour mesurer la température du LN2 et verser le LN2 directement dans le réservoir LN2 de type carré, comme indiqué sur l'image ci-dessus.

Ensuite, vous pouvez fermer le couvercle du kit d'aimants blancs qui maintient la planche d'échantillonnage avec l'échantillon.



Si vous versez du LN2 dans le réservoir LN2 de type carré MS55T, il est prêt à mesurer la température du LN2. Essayez de mesurer la même chose que la température ambiante.

7- La courbe I/V

HALL EFFECT MEASUREMENT SYSTEM

INPUT VALUE			MEASUREMENT DATA				
DATE	USER NAME		AB [mV]	BC [mV]	AC [mV]	MAC [mV]	-MAC [mV]
06-06-2024	Univ Ain Temouchent<---<		8498.890	-4047.910	-1812.030	-9986.380	-882.906
SAMPLE NAME	COM PORT	TEMP	-3409.830	-457.694	-4572.670	-7029.820	-1121.130
SnS2	COM3	300K	CD [mV]	DA [mV]	BD [mV]	MBD [mV]	-MBD [mV]
I = 1.00 [mA]	DELAY = 0.100 [S]		-1067.890	-4841.740	1216.730	-3295.060	-0.035
D = 0.70000 [um]	B = 0.970 [T]		5065.220	-3297.400	-2283.570	-2407.990	0.108
Measurement Number = 1000 [Times]							

RESULT	
Bulk concentration = -2.998E+10 [/ cm ³]	Sheet Concentration = -2.099E+6 [/ cm ²]
Mobility = 7.605E+2 [cm ² / Vs]	Conductivity = 3.653E-6 [/ Ω cm]
Sheet-Resistance = 3.911E+9 [Ω / □]	Average Hall Coefficient = -2.082E+8 [cm ³ / C]
Resistivity = 2.738E+5 [Ω cm]	B-D Cross Hall Coefficient = 1.600E+8 [cm ³ / C]
A-C Cross Hall Coefficient = -5.764E+8 [cm ³ / C]	Ratio of Vertical / Horizontal = 3.272E-1
Magneto-Resistance = 2.894E+9 [Ω]	

OPERATING DESCRIPTION	PROGRESS [%]
The calculation is completed.	100%

GoTo I/V CURVE

COM TEST	MEASURE	STOP	CLEAR	CALCUL	LOAD	SAVE	PRINT	CLOSE	HELP
----------	---------	------	-------	--------	------	------	-------	-------	------

Cliquez sur le bouton "go to I/V CURVE" pour mesurer la courbe I/V.

HALL EFFECT MEASUREMENT SYSTEM

DATE: 06-19-2018 SAMPLE NAME: CO-5P4 TEMP: 300K COM PORT: COM3 I: 1.000 B: 0.970

INPUT CURRENT: MIN: -1.00000 [mA] MAX: 1.00000 [mA] STOP: 1

VOLTAGE [V]

I-V CURVE

RESISTANCE [Ω]

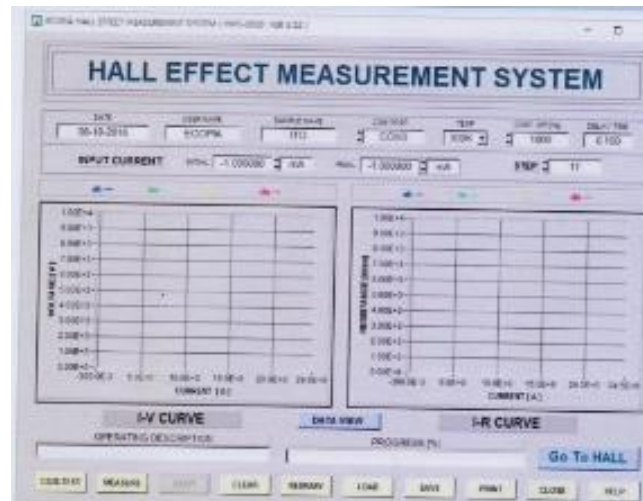
I-R CURVE

Go To Hall

COM TEST	MEASURE	STOP	CLEAR	RETURN	LOAD	SAVE	PRINT	CLOSE	HELP
----------	---------	------	-------	--------	------	------	-------	-------	------

Chapitre II : la Méthode d'élaboration et Techniques de caractérisation

Le logiciel HMS3000 passe à la page de mesure de la courbe I/V.

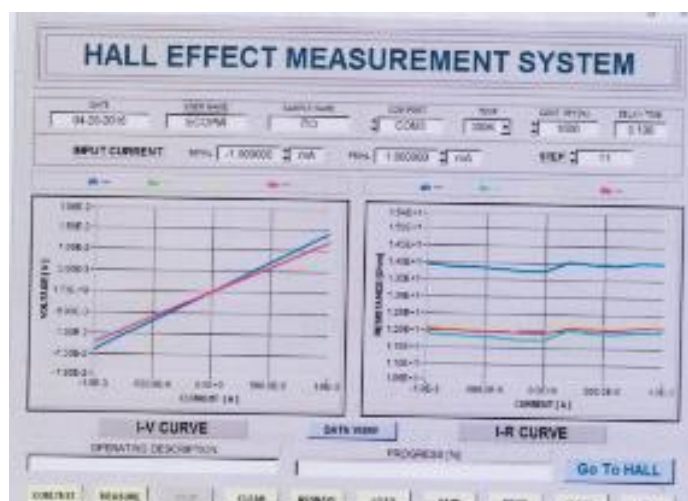


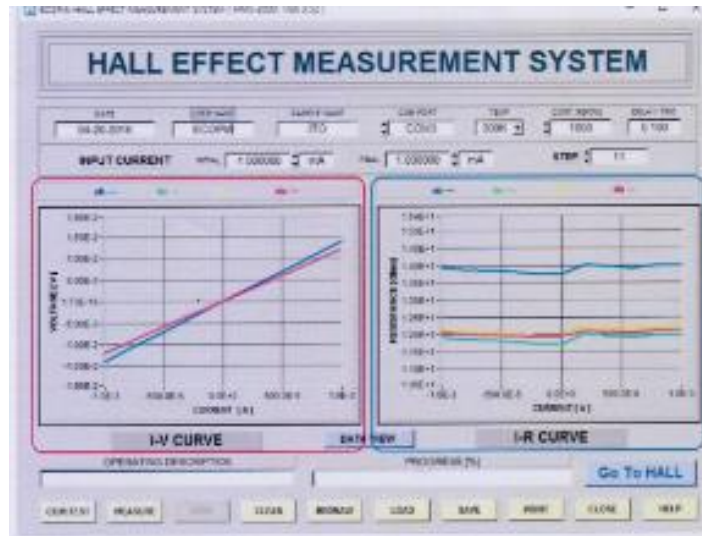
Input current

INITIAL : valeur initiale du courant (-1nA à 20mA)

FINAL : valeur finale du courant (-1nA à 20mA)

STEP : nombre total de pas entre le courant initial et le courant final (y compris la valeur du courant initial et du courant final)

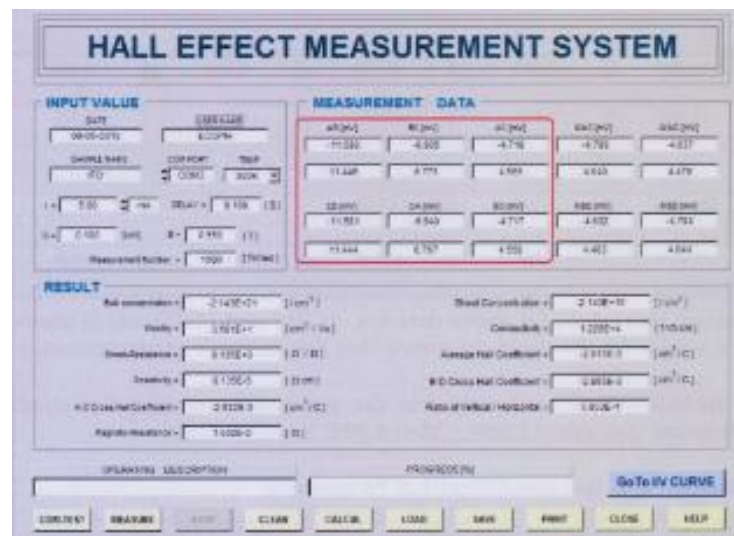




Partie I-V CURVE : elle indique la variation de la tension en fonction du courant appliqué.

Partie I-R CURVE : elle indique la variation de la résistance en fonction du courant appliqué

8- Contrôle de fiabilité



Les résultats ci-dessus ont été testés sur un échantillon de référence ITO, avec un courant de 5mA, une épaisseur de 0.1um et à température ambiante.

La première valeur de tension 'Vab' devrait être une valeur négative selon la loi de Van Der Pauw. (Disons que chaque coin de l'échantillon est a, b, c, d. La valeur Vab est la tension entre a et b pendant que le courant circule dans c et d).

En outre, si la valeur absolue de chaque paire (cercle bleu) se rapproche (similitude), on peut déterminer que la qualité du contact ohmique s'améliore.

Chapitre II : la Méthode d'élaboration et Techniques de caractérisation

Parce que les valeurs des lignes 1 et 3 sont des tensions de sortie lorsque le courant d'entrée circule vers l'avant et que les valeurs des lignes 2 et 4 sont des tensions de sortie lorsque le courant d'entrée circule vers l'arrière. Dans les deux cas, le courant d'entrée circule avec la même intensité, mais de type différent.

Cependant, dans le cas d'un échantillon à haute résistivité ou d'un échantillon à faible résistivité (haute conductivité), vous devez déterminer la similitude des valeurs absolues de chaque paire pour être flexible.

MEASUREMENT DATA		
AB [mV]	BC [mV]	AC [mV]
481.977	1102.140	54.598
206.171	3.711	287.629
CD [mV]	DA [mV]	BD [mV]
-0.474	470.633	280.079
-173.884	-56.420	-632.379

Décision sur le type et résultat du test (paramètres électriques)

RESULT	
Bulk concentration = -2.998E+10 [/ cm ³]	Sheet Concentration = -2.099E+6 [/ cm ²]
Mobility = 7.605E+2 [cm ² / Vs]	Conductivity = 3.653E-6 [/ Ω cm]
Sheet-Resistance = 3.911E+9 [Ω / □]	Average Hall Coefficient = -2.082E+8 [cm ³ / C]
Resistivity = 2.738E+5 [Ω cm]	B-D Cross Hall Coefficient = 1.600E+8 [cm ³ / C]
A-C Cross Hall Coefficient = -5.764E+8 [cm ³ / C]	Ratio of Vertical / Horizontal = 3.272E-1
Magneto-Resistance = 2.894E+9 [Ω]	

1) pour déterminer le type d'échantillon (N ou P), nous recommandons de mesurer au moins 3 fois dans les mêmes conditions. si le coefficient de hall est négatif (-), cela signifie que l'échantillon est de type N. Inversement, si le type est plus (+), il s'agit d'un échantillon de type P.

2) Les valeurs de RhA (coefficient de hall transversal A-C) et de RhB (coefficient de hall transversal B-D) doivent être similaires.

3) Le coefficient de hall moyen est la valeur moyenne entre RhA et RhB.

Chapitre II : la Méthode d'élaboration et Techniques de caractérisation

Par conséquent, la valeur du coefficient de hall moyen doit être similaire aux valeurs R_{hA} et R_{hB} .

Sur la base de ces trois conditions, vous pouvez déterminer si les valeurs testées sont fiables.

9- Conseil

Trouver le courant d'entrée approprié

Il est très important de déterminer le courant d'entrée approprié pour obtenir de bons résultats. Nous recommandons d'avoir une tension de sortie (données de mesure) entre 5mV - 50 mV).

Il faut donc trouver le courant d'entrée qui permet d'obtenir une tension de sortie comprise entre 5mV et 50 mV. Selon la loi d'Ohm, lorsque le courant d'entrée augmente, la tension de sortie augmente également.

Par exemple, vérifions les résultats des tests ci-dessus.

La tension de sortie est comprise entre 4 et 11 mV. Le courant d'entrée de 5 mA est donc approprié.

Si la tension de sortie est trop élevée ou trop faible, il peut être difficile d'obtenir des résultats de test fiables.

Références

[1] R.R.Chmberlin, J.S.Skarman, J. électrochem. Soc. 113 (1966) 86-89.

[2] K.L.Copra, S.Major, and D.K.Pandya, thin solid films 102 (1983)1-46

[3] Laabidi Herissi, thèse de Magister, université Larbi Ben M'Hidi - Oum El Bouaghi (2008)

[4] S. Kozhukharov, S. Tchaoushev, Journal of Chemical Technology and Metallurgy, 48 (2013) 111-118.

[5] L. Filipovic, S. Selberherr, G. C. Mutinati, E. Brunet, S. Steinhauer, A. Kock, J. Teva, J. Kraft, J. Siegert, and F. Schrank, Proceedings of the World Congress on Engineering (WCE), II (2013) 987-992

[6] I.Wuled Lengooro, Y.C. Kang, T. Komiya, K. Okuyama and N. Tohge, Formation of Submicron Copper Sulfide Particles Using Spray Pyrolysis Method, Jpn. J. Appl. Phys.37 (1998) : 288-290.

- [7] D. Vaufrey, Réalisation d'OLED à Emission par la surface : Optimisation de structures ITO/semiconducteurs organiques, Thèse de Doctorat, UMR CNRS. (2003).
- [8] C.Mazon, J.Muci, A.Sa-Neto, A.Ortiz-Conde and F.J. Garcia, Spray pyrolysis of ZnO thin films for photovoltaic applications: effect of gas flow rate and solute concentration, Conference Record of the Twenty Second IEEE,2 (1991): 1156 - 1161.
- [9] Samira Guitouni, thèse de Magister, université Mentouri de Constantine (2010).
- [10] T. Ait Ahcene, thèse de Magister, université Mentouri –Constantine
- [11] Manel Khechba, thèse de Master, université Echahid cheikh larbi tébessi de tébessa (2023)
- [12] J. Viguie, J. Spitz, Chemical vapor deposition at low temperatures, J. electrochem. Soc, 122 (1975) 585-588.
- [13] A.Guerfi , S.Barir , Thèse de Master , Université Echahid Hamma lakhdar d'El ouad (2020)
- [14] K. Baba, Thèse de Doctorat, Université paris, 2013.
- [15] M. Oubadi et N. Belounis, Mémoire de Master, Universite Larbi Ben M'hidi (Oum El boughi), 2016.
- [16] N. Benchrif, Mémoire de Magister, Université Mohamed Boudiaf D'Oran, 2014.
- [17]
A. Blaoura, Mémoire de Master, Université Larbi Tébessi-Tébessa, 2016.
- [18]
A. Taabouche, Mémoire de Magiter, Université Mentouri Constantine Algeria, 2010.
- [19] M. Khammar, Mémoire de Magister, Université Constantine, 2010
- [20] Belkheir Fatima , Thèse de Master , Université d'Ain témouchent – Belhadj Bouchaib (2023)
- [21] Bouaichi fouad , Thèse de Doctorat , Université mohemed khider de Biskra (2019)
- [22] J. W. Jeffry, Method In X-R Cristallography Et Radiographie, 2000.
- [23] A. Boumezoued, Etude et préparation par Sol-Gel de nanomatériaux à base d'oxydes semiconducteurs et leurs applications, Thèse de doctorat, Université Larbi Ben M'Hidi Oum El Bouaghi, (2020).
- [24] S. Benzitouni, Etude des propriétés optiques, mécaniques, antibactériennes et

photocatalytiques des nanostructures à base d'oxyde métalliques "ZnO", Thèse de doctorat, Université Larbi Ben M'Hidi – Oum El Bouaghi, (2018).

[25] B. Fultz, J. Howe, Neutron Scattering. In: Transmission Electron Microscopy and Diffractometry of Materials, Graduate Texts in Physics, Springer-Verlag Berlin Heidelberg (2013).

[26] A. Benaboud, Etude des propriétés optiques, morphologiques et photocatalytiques des couches minces de l'oxyde zinc « ZnO » dopé au Fer, Thèse de doctorat, Université Larbi Ben M'Hidi – Oum El Bouaghi, (2018).

[27] L. Herissi, Élaboration et caractérisation de couches minces d'oxydes métalliques destinées à des applications optoélectroniques, Thèse de doctorat, Université Larbi Ben M'hidi - Oum El Bouaghi, (2016).

[28] T. Saidani, Elaboration et caractérisation de couches minces ZnO, Thèse de doctorat, Université Larbi Ben M'Hidi - Oum El Bouaghi, (2017)

[29] D.Vaufrey, Thèse de Doctorat , Laboratoire d'Electronique, Optoélectronique et Micro-systèmes UMR CNRS 5512(2003)

[30] G. Binnig, C. F. Quate et C. Gerber, 1986, « The Atomic Force Microscope », *Physical Review Letters*, vol. 56, no 9, p. 930-933.

[31] A. Douayar, Contribution à l'étude des propriétés structurales, optiques et électriques des couches minces de l'oxyde de zinc (ZnO) dopé (fluor, indium, aluminium et néodyme), Thèse de doctorat, Université Mohammed V, (2013).

[32] M. Maache, Elaboration de films minces d'oxydes semiconducteurs par voie Sol-Gel, Thèse de doctorat, Université Mohamed Khider-Biskra, (2014).

[33] S. Hariech, Elaboration et caractérisation des films minces chalcogénures à base de cadmium et de cuivre pour des applications photovoltaïques, Thèse de doctorat, Université Constantine 1, (2013).

[34] R. Ghosh, G.K. Paul, D. Basak, Effect of thermal annealing treatment on structural, electrical and optical properties of transparent sol–gel ZnO thin films, *Mater. Res Bull.*, 40 (2005) 1905-1914

[35] S. Benkara, Etude des propriétés électroniques et photoniques des couches minces à base d'oxydes nanostructurés, Thèse de doctorat, Université 20 Août 1955-Skikda, (2014).

Chapitre II : la Méthode d'élaboration et Techniques de caractérisation

[36] O. Daranféd, Elaboration et caractérisation de couches absorbantes des cellules solaires en couches minces à base de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, Thèse de doctorat, Université Constantine 1, (2013).

[37] J. Tauc, Optical properties and electronic structure of amorphous Ge and Si, Mat. Res. Bull., 3 (1968) 37-46.

[38] D.F. Swinehart, The Beer-Lambert Law, J. Chem. Educ., 39 (1962) 333-335.

[39] Chris.LEROUX , Thèse de doctorat , Normandie Université (2023)

III. Partie expérimentale

Introduction

Dans ce troisième chapitre, porte sur le procédure expérimentale d'élaboration utilisée pour la préparation des films minces de SnS₂ pur et de SnS₂ dopé par la méthode spray pyrolyse.

III.1 Préparation de substrat :

III.1.1. Sélection de substrat :

Les films minces nécessitent un substrat pour se soutenir [1]. Le substrat est très important pour la croissance des films minces en termes de correspondance de maille et de dilatation thermique entre celui-ci et le film car cela conduit généralement au développement de contraintes dans le film déposé. Le choix du substrat affecte la qualité cristalline ainsi que les propriétés optiques et électriques du film de SnS₂ [2]. Dans ce travail, nos films minces de SnS₂ non dopés et dopés ont été déposés sur des substrats de lames de microscope en verre d'une taille de 1 cm × 1 cm. Le choix du verre comme substrat était dû à trois raisons : pour des raisons économiques, pour réaliser une bonne caractérisation optique de nos films et pour minimiser les contraintes car les deux matériaux constituant l'échantillon (verre + disulfure d'étain) ont des coefficients de dilatation très proches [3, 4, 5]).

III.1.2 Nettoyage de substrat:

Le nettoyage du substrat en technologie des films minces est une étape importante avant le dépôt. Il est nécessaire de retirer les contaminants qui autrement affecteraient les propriétés du film.

Le nettoyage implique l'élimination des contaminants sans endommager le substrat. Pendant le nettoyage, le lien entre les substrats est rompu et les contaminants sont libérés des substrats. Les propriétés qui peuvent être affectées par la présence de contaminants comprennent la morphologie, la nucléation, les propriétés électroniques et l'interface substrat-film. Les contaminants attendus comprennent les empreintes digitales, la poussière, l'huile et les particules de peluche [1].

Les lames nettoyées sont immergées dans un bain d'acétone, puis un bain d'eau distillée, puis un bain d'éthanol pendant cinq minutes.

- On sèche les lames en les remontant très doucement du bain.
- En évitant de toucher la surface de substrats pour prévenir toute contamination.
- Ensuite, nous avons drainé avec les papiers joseph [6]

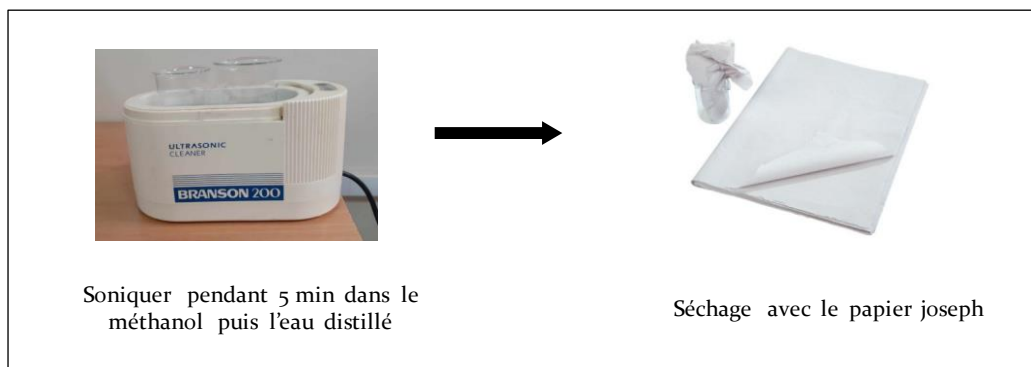


Fig.III.1 : Illustration schématique du processus de nettoyage des substrats

III.2 Préparation des solutions :

Les échantillons utilisés dans cette étude ont été déposés à l'aide d'un montage expérimental réalisé au laboratoire de l'université d'Oran. Pour fabriquer SnS_2 dopé Ho par le procédé spray pyrolyse, les produits chimiques utilisés sont :

III.2.1 Préparation de la solution non dopée

La solution de pulvérisation utilisée dans ce travail a été préparée en utilisant deux types de précurseurs :

pour la source de Sn on a utilisé Tin (II) chloride (SnCl_2) et concentration 0.05 mol/l . pour la source de Soufre (S) on a utilisé Thiourea ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$) de concentration de 0.1 mol/l , dilués dans une solution de méthanol (CH_3OH) absolu en volume (30 ml), le solvant, puis nous avons ajouté 6 gouttes d'acide chlorhydrique (HCl) comme stabilisant, la solution du mélange a été agitée à température ambiante pendant 30 minutes à l'aide d'un agitateur magnétique pour obtenir une solution claire et homogène.



Fig.III.2 Etapes suivies pour préparer la solution a déposé.

Pour calculer la masse de Tin (II) chloride et Thiourea, on utilise l'expression qui donne la masse m (g) en fonction de la masse molaire M (g/mol), la concentration molaire C (mol/L) et le volume V (L).

$$m = M \cdot C \cdot V$$

III.2.2 Préparation de solution dopée

Les couches minces disulfure d'étain incrusté d'Holmium (Ho) sont déposés sur des substrats de verre à l'aide de la méthode spray pyrolyses.

Le choix de dopant est motivé par l'amélioration des propriétés physico-chimique des films minces de SnS₂.

Même procédure que solution non dopée mais cette fois si on ajoute dans la solution précédente un élément dopant « Holmium (III) chloride hexahydrate (HoCl₃ – 6H₂O) », voire la figure III.3.




L'objectif de ce travail est d'étudier les effets de dopant (Ho), de sa concentration dans la solution de départ, ainsi que son origine sur les diverses propriétés des couches SnS₂, Pour calculer la masse de dopant, on utilise l'expression suivant :

Cas General : Pour X % de dopant (Ho).

$$m_{dopant} = M_{dopant} \cdot C_{Ho} \cdot V \cdot \frac{x}{100}$$

Sachant que $C_{Ho} = C_{Sn} = 0.05 \text{ mol/l}$

Nous avons préparé 2 séries de couches dopées en Holmium (2% et 4%). Les conditions de préparations des couches sont présentées dans le tableau **III.2**.

	<p>Formule moléculaire : SnCl_2</p> <p>Masse molaire : 225.65 g/mol</p> <p>Apparence : cristallisation blanche</p> <p>Etat physique : solide poudre</p> <p>Densité : 3.95 g/cm³</p> <p>Solubilité dans l'eau : 83.9 g/100 ml</p> <p>Température de fusion : 247 C°</p>
	<p>Formule moléculaire : $(\text{CH}_4\text{N}_2\text{S})$</p> <p>Masse molaire : 76.12 g/mol</p> <p>Apparence : cristallisation blanche</p> <p>Etat physique : solide poudre</p>
	<p>Formule moléculaire : $\text{HoCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$</p> <p>Masse molaire : 379.38 g/mol</p> <p>Apparence : cristallisation Jaune</p> <p>Etat physique : solide poudre</p> <p>Température de fusion : 720 C°</p>

III.3 Conditions expérimentales :

Les conditions expérimentales d'élaboration des couches SnS₂ sont représentées sur le tableau

solution SnS ₂	Concentration des dopants (%)	Température du dépôt (C °)	Pression d'air (Bar)	débit de la solution (ml / min)	distance bec – substrat (cm)	temps de dépôt
Non dopé	0	280	1	500		3 min
Dopé Ho	2	280	1	500		3 min
	4	280	1	500		3 min

Tableau III.2

III.4 Synthèse des couches mince :

La procédure de synthèse vient tout de suite après la préparation des substrats et des solutions.

On mit le substrat de verre (1cm, 2 cm) au-dessus d'une plaque chauffante (porte échantillon) résistance dont l'alimentation est raccordée à un régulateur de température. Pour éviter le choc thermique de substrat le porte échantillon est chauffé lentement de la température ambiante jusqu'à la température choisie pour les synthèses des couches minces (500°C).

Lorsque le chauffage est effectué, on fixe le débit de la solution -on utilisé le mode seringue-. Des gouttelettes très fines sont pulvérisées sur le substrat chauffé qui provoque, par pyrolyse, l'activation de la réaction chimique entre les composés, le dissolvant s'évapore en raison de la réaction endothermique des deux composés formant la couche mince. Ensuite on arrête le chauffage et on laisse les substrats se refroidir doucement jusqu'à la température ambiante, afin d'éviter les chocs thermiques qui risquent de casser échantillons, enfin on récupère nos échantillons. Le même travail se répète pour les trois échantillons.

La figure ci-dessous résume la procédure de synthèse de couche mince de SnS₂ dopé Ho.

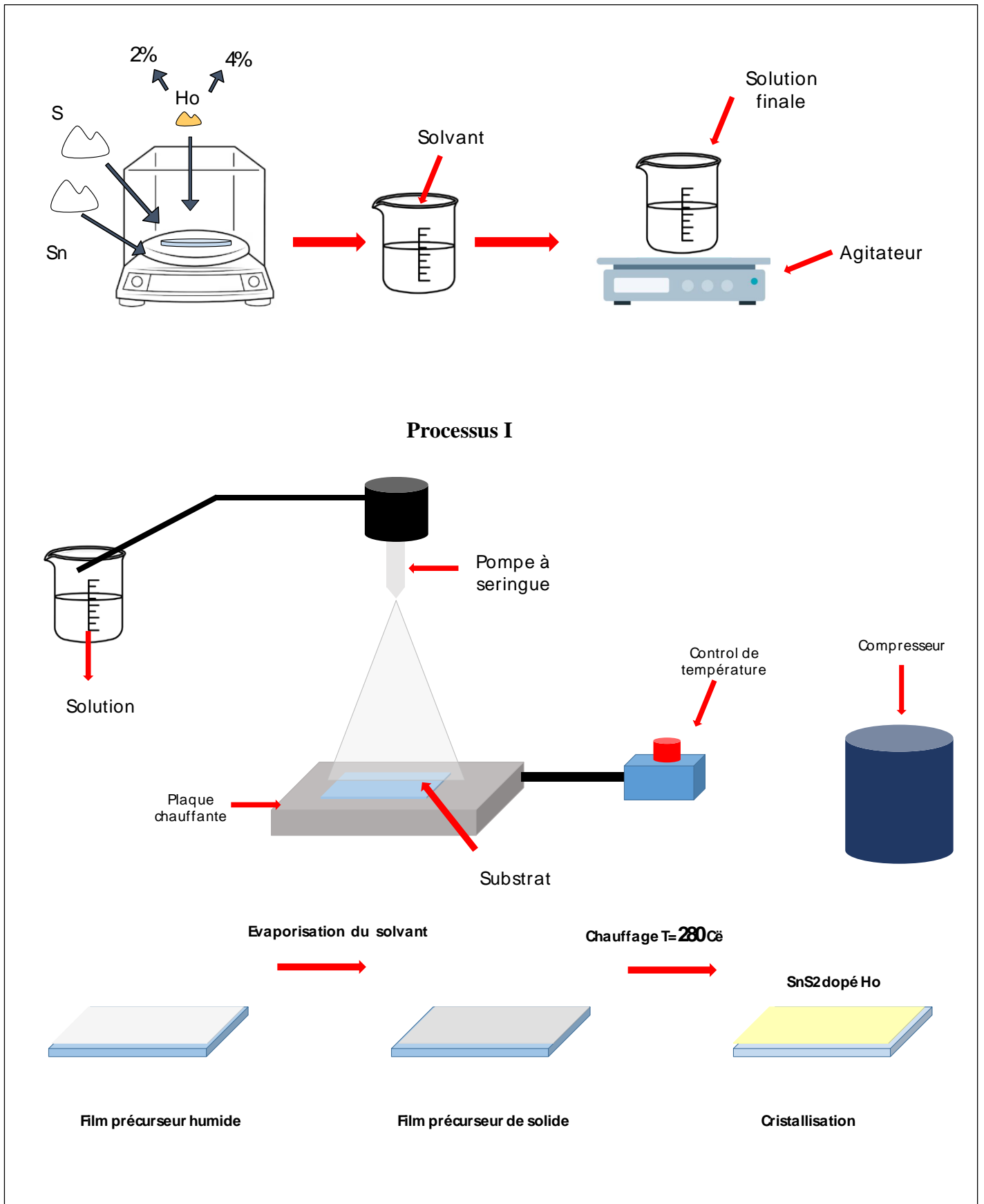


Fig.III.3: Résumé de la procédure de synthèse de couches minces de SnS₂ dopé Ho [6]

III.5 Mesure effet hall:

La mesure de l'effet Hall est l'un des outils les plus puissants pour étudier les propriétés de transport telles que la concentration de porteurs et la mobilité de Hall des échantillons [7]. Nous avons effectué des mesures de l'effet Hall sur certains films dopés. Autant que possible, à température ambiante en utilisant la composition indiquée dans la figure

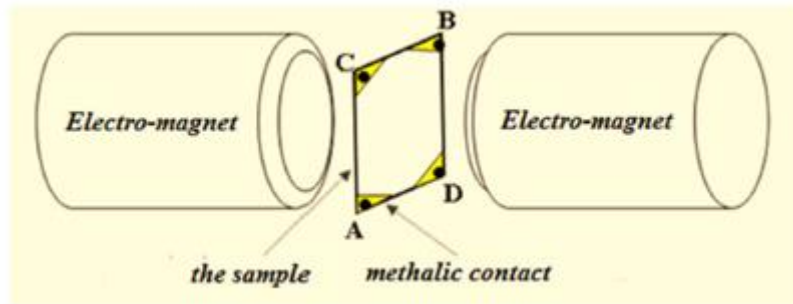


Fig.III.4 : La composition d'effet hall [8]

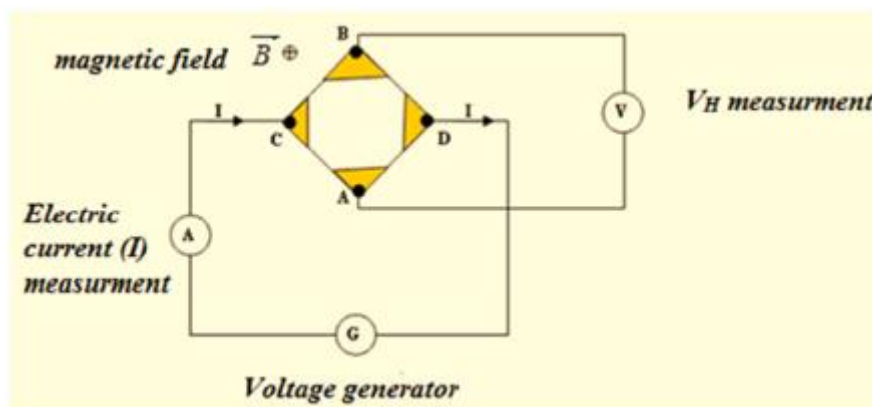


Fig.III.5 : Le contact d'échantillon avec V_H [8]

Si un courant électrique I circule à travers un conducteur le long de l'axe x (axe du courant, de C à D), en présence d'un champ magnétique perpendiculaire \vec{B} (comme indiqué dans la figure III.5, les électrons, sous l'effet de la force de Lorentz, dévient dans la direction y . Cette dérive des électrons entraîne un excès de charges sur le côté de l'échantillon, ce qui conduit à un potentiel entre les deux côtés de l'échantillon. Cette tension transversale mesurable est appelée effet Hall (V_H) d'après E. H. Hall, qui l'a découvert en 1879 [9].

L'appareil d'effet Hall est illustré dans la figure **Fig.III.6**



Fig.III.6 : illustration d'appareil effet Hall

La Potentiel de Hall peut être calculée en utilisant l'équation suivante [10]:

$$V_H = \frac{I B}{e N_H d} \quad \text{III.1}$$

Où :

e est la charge de l'électron

d est l'épaisseur du film

N_H est la concentration de porteurs.

Le tracé de la tension de Hall V_H en fonction de la densité de flux magnétique **B** ($\Delta V_H = f(B)$) permet d'obtenir la concentration de porteurs N_H (Fig.III.7), où :

$$\Delta V_H = \frac{I}{N_H e d} B ; R_H = \frac{1}{N_H e} \quad \text{III.2}$$

$$\text{la tangente} = \frac{1}{N_H e} \quad \text{III.3}$$

R_H appelé le coefficient (ou la constante) de Hall. La concentration de porteurs est donnée par :

$$N_H = \frac{1}{R_H e} Eq \quad \text{III.4}$$

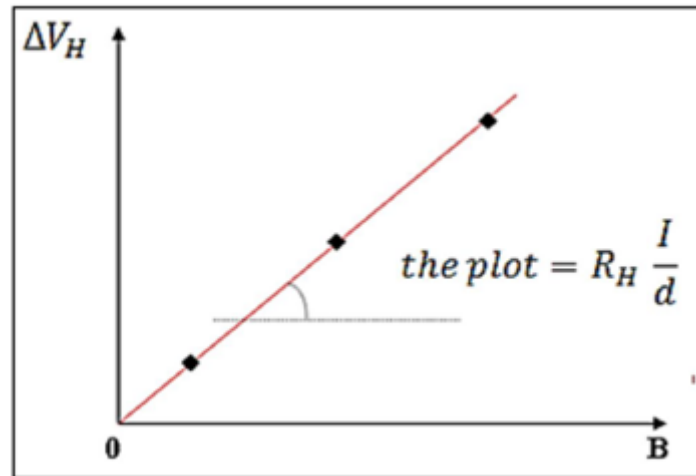


Fig.III.7 : le graphe ($\Delta V_H = f(B)$)

Références

- [1] M. S. Sameem, IJRSET, II (2015) 19-24.
- [2] A. Taabouche, A. Bouabellou, F. Kermiche, F. Hanini, S. Menakh, Y. Bouachiba, T. Kerdja, C. Benazzouz, M. Bouafia, S. Amara, Materials Physics and Chemistry, 3 (2013) 209-213.
- [3] S. Rahmane, Elaboration Et Caracterisation De Couches Minces Par Spray Pyrolyse Et Pulverisation Magneton, doctoral thesis, University of Mohamed Kheider Biskra, 2008.
- [4] K. S. Valeev and V. B. Kvaskov, Inorg. Mater., 9 (1973) 645-46.
- [5] C. Wagner, Le verre à usage pharmaceutique, ADF2014 France, N°743 (2014) 52-55.
- [6] Belkheir Fatima, Thèse de Master, Université d'Ain témouchent – Belhadj Bouchaib (2023)
- [7] K. Hayashi, S. Yamanaka, H. Okushi, and K. Kajimura, Applied Physics Letters 68(1996) 376-378.
- [8] Bouaichi Fouad, Thèse de Doctorat, Université mohamed khider de Biskra (2019)
- [9] S. Faÿ, L'oxyde de zinc par dépôt chimique en phase vapeur comme contact électrique transparent et diffuseur de lumière pour les cellules solaires, doctoral thesis, Federal Institute Of Technology, Lausanne, 2003
- [10] M. Thomson, the Modification of Thin Film Surface Structure via Low Temperature Atmospheric Pressure CVD Post Process Treatment, doctoral thesis, University of Salford, United Kingdom, 2014.

IV. Résultats et discussion

Introduction

Ce chapitre est consacré à l'exposition, la discussion et l'interprétation des résultats obtenus de nos travaux à partir de 3 échantillons de disulfure d'étain pure et dopées Holmium à (2 et 4%) déposés par spray pyrolyse sur des substrats en verre.

La caractérisation structurale est réalisée par diffractomètre rayons X (DRX) à partir desquels nous déterminons la taille des cristallites D et les contraintes σ .

La caractérisation optique est achevée au moyen d'un spectromètre UV-VIS (pour mesurer la transmittance dans le domaine du visible afin, de déduire le gap optique E_g

La microscopie MEB a mis en évidence la surface des couches, tandis qu'une analyse EDS a été effectuée pour déterminer leur composition chimique.

La caractérisation de la topologie de surface de matériau et la rugosité de surface et la taille des grains est réalisé par les mesures AFM

IV.1 X-ray diffraction (XRD)

Afin de déterminer les propriétés structurales de nos échantillons, nous avons utilisé la technique des rayons X. La **figure V.1** montre le diagramme de diffraction des rayons X de SnS_2 pure et dopé à Ho (2% et 4%). Les pics enregistrés de 14.6° et 31.9° correspondent aux positions (001) et (101). Les diagrammes DRX confirment la structure hexagonale comme il a été reporté par la fiche JCPDS (No. 00-023-0677).

Notamment, aucun pic de diffraction secondaire n'a été détecté qui signifie que SnS_2 et Ho été incorporés avec succès dans le matériau hôte du SnS .

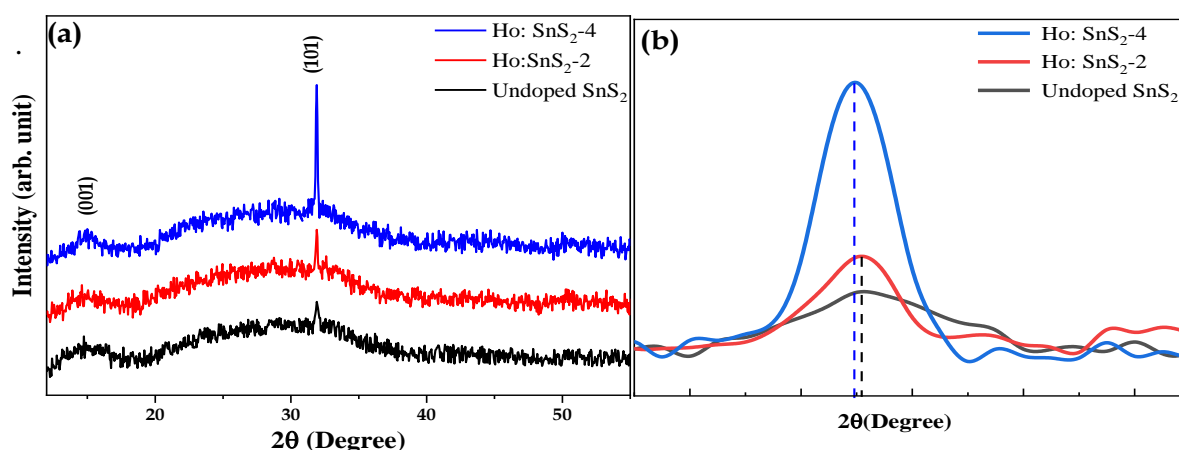


Fig.IV.1 : (a) spectres de diffraction X des couches minces de SnS_2 préparées avec différents dopages en Ho.(b) pic de position (101) de SnS_2 pure et SnS_2 dopé avec concentrations de Ho 2% et 4%

Le pic à 31.9° présente une intensité supérieure, indiquant une orientation de croissance dans la direction (101). L'augmentation de l'intensité de ce pic avec une concentration plus élevée en dopage de Ho montre qu'il améliore la croissance cristalline des cristallites du SnS₂

Dans la **fig. IV.1 (b)**, on constate un léger décalage de la position des pics vers le côté des petits angles de diffraction avec l'augmentation des dopants de Ho, ce décalage est dû à la diffusion des ions de Ho³⁺ au réseau. Le décalage peut être expliqué par la substitution des ions Ho³⁺ (dont le rayon ionique 0.901 Å est plus grand que celui des ions de Sn⁴⁺ (0.71 Å), conduisant à une augmentation de la maille élémentaire. **[1-3]**

Pour calculer le changement microstructural, Taille des cristallites (D), densité de délocalisation (δ) et microdéformation (ε) en utilisant les formules suivantes :

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad \text{IV.1}$$

$$\delta = \frac{1}{D^2} \quad \text{IV.2}$$

$$\varepsilon = \frac{\beta \cos \theta}{4} \quad \text{IV.3}$$

Où, λ la longueur d'onde des rayons X (1,541 Å), β la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction (FWHM), et θ l'angle de Bragg et K constante de Scherrer (K= 0,9). Le calcul de ces paramètres est présenté dans le **Tableau IV.1**

	Paramètre de maille (Å)			Taille des cristallites (D) (nm)	déformation (ε) (× 10 ⁻⁴)	densité de délocalisation (δ) (× 10 ⁻³ line/m ²)
	a	c	c/a			
SnS₂ non dope	3.61	5.91	1.63	29.08	11.90	1.18
SnS₂ 2% Ho	3.63	5.85	1.61	62.19	5.52	0.25
SnS₂ 4% Ho	3.58	5.88	1.64	63.53	5.41	0.24

La taille des cristallites augmente de 29.28 à 62.19 nm avec la substitution de Ho 2%, et elle augmente légèrement à 63.53 nm pour SnS₂ 4% Ho. et pour les microdéformations et la densité de délocalisation on observe une réduction lorsque la quantité de dopant Ho augmente de 0 à 2% dans les films de SnS₂.

La réduction de la densité de délocalisation est dû à l'augmentation de taille des cristallites, qui réduit les joints des grains conduisant à une diminution des défauts dans la structure cristalline [4].

Les microdéformations qui restreignent la contrainte de réseau cristallin, sont réduites après le dopage. Tandis que les paramètres de maille sont approximativement invariables. Un comportement semblable a été observé selon Ech-Chergui, A.N., et al (2024) [5].

Donc l'expansion de la maille élémentaire est entièrement relâchée pendant le traitement thermique qui cause la réduction de microdéformation et les valeurs des paramètres de maille proche de celle de SnS₂ pur.

IV.2 L'analyse par microscopie de balayage (MEB) et par spectroscopie X en dispersion d'énergie (EDX) :

Les mesures faites par la microscopie de balayage (MEB) et par spectroscopie X en dispersion d'énergie (EDX) permettent d'avoir des informations sur la composition atomique et la structure morphologique des couches minces obtenus. Les images de MEB et EDX sont obtenus par le dispositif de ZEISS MERLIN SEM.

La Figure. IV.3. a montré les concentrations atomiques (at.%) des éléments Sn, S et Ho dans les films (**c** et **d**). La présence de Sn, S et Ho dans les résultats EDS confirme la formation de SnS₂ et le dopage. Les pics pertinents ne sont pas nommés car ils sont autres que ceux qui sont présents dans le substrat sur lequel le film mince est cultivé.

L'effet du dopage par l'Ho sur la morphologie de surface des couches minces de SnS₂ a été étudié à l'aide de la microscopie électronique à balayage (MEB). La **figure IV.2. (a et b)** montre les images de la morphologie de surface des couches minces de SnS₂ dopé au Ho. En général, les images montrent une structure homogène. Toutefois, une observation notable était la présence de points blancs uniformément distribués dans les deux images. Même si l'origine de ces taches blanches reste inconnue, on a examiné les différentes causes possibles. Les points blancs pourraient être formés en raison de la contamination, des différences de volume cristallin et des différences de composition chimique.

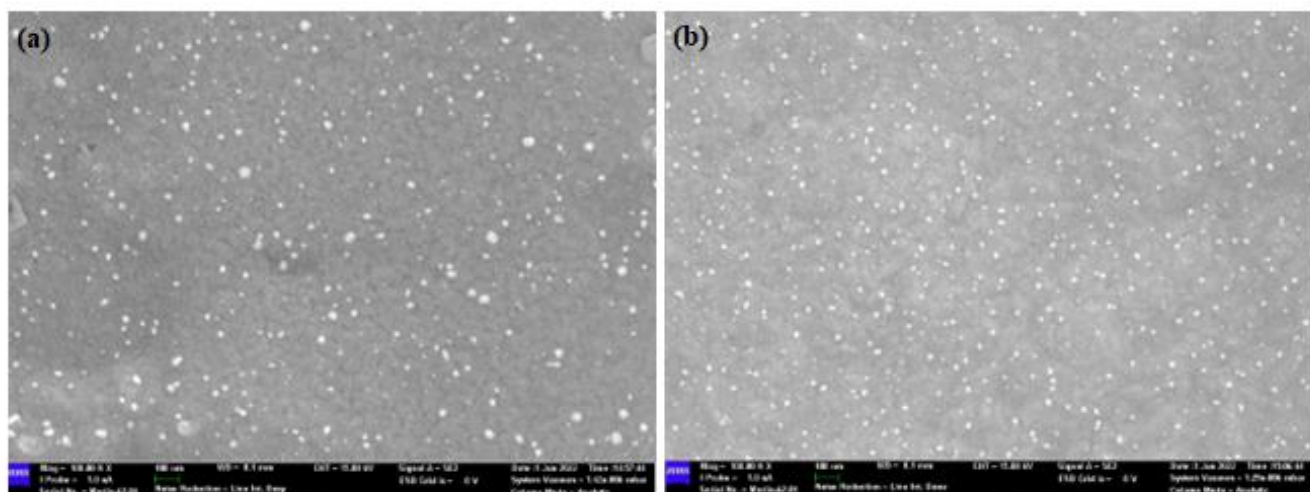


Fig. IV.2. Les images de microscopie électronique à balayage MEB de couches minces (a) SnS₂ dopé au Ho à 2%, (b) SnS₂ dopé au Ho à 4%.

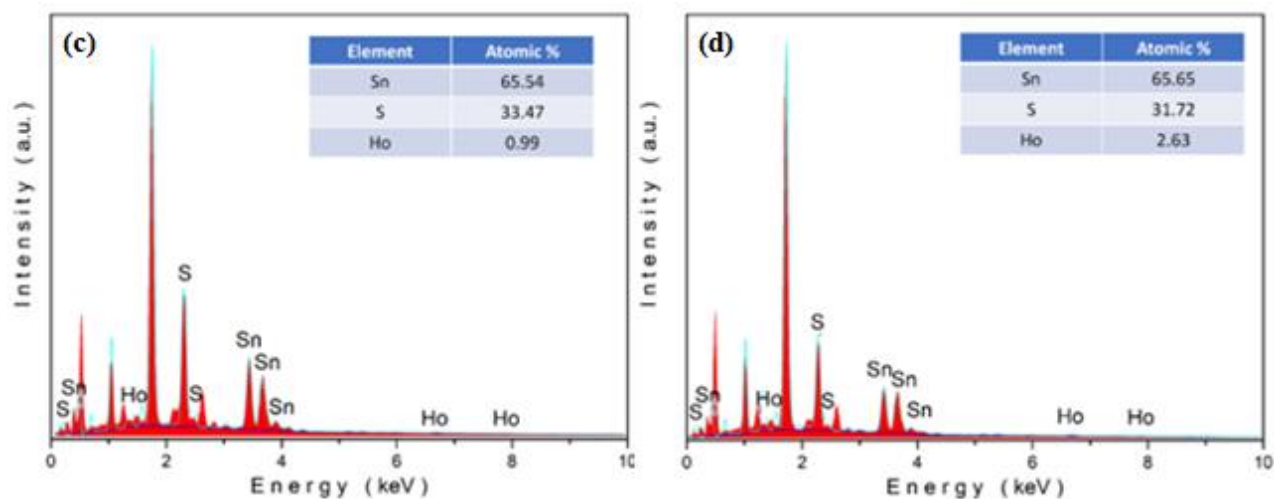


Fig. IV.3. Spectre d'EDS (c) SnS₂ dopé 2% Ho, (d) SnS₂ dopé 4% Ho

IV.3 Mesure effet hall

Samples	Bulk carrier concentration cm ³	Type	Mobility cm ² /Vs	Resistivity Ohm-cm	Conductivity S/cm	Hall coefficient cm ³ /C	sheet resistance Ohm/sq.	magneto-resistance Ohm
SnS ₂	$-2.998 \cdot 10^{10}$	n	$7.605 \cdot 10^2$	$2.738 \cdot 10^5$	$3.653 \cdot 10^{-6}$	$-2.082 \cdot 10^8$	$3.911 \cdot 10^9$	$2.894 \cdot 10^9$
2 % Ho :SnS ₂	$1.597 \cdot 10^{10}$	p	$1.351 \cdot 10^2$	$2.894 \cdot 10^6$	$3.455 \cdot 10^{-7}$	$3.910 \cdot 10^8$	$4.135 \cdot 10^{10}$	$1.867 \cdot 10^9$
4 % Ho :SnS ₂	$6.107 \cdot 10^{11}$	p	$1.098 \cdot 10^1$	$9.312 \cdot 10^5$	$1.074 \cdot 10^{-6}$	$1.022 \cdot 10^7$	$1.330 \cdot 10^{10}$	$2.147 \cdot 10^9$

Tableau IV.2 Valeurs de mesure de l'effet Hall pour des films minces de SnS₂ dopés au Ho (0.977 tesla)

Les résultats ont révélé que la mobilité diminuait avec l'augmentation du pourcentage de dopage Ho, comme le montre le tableau.

La résistivité, mesurée à température ambiante, dépend de la concentration de Ho dans les échantillons. Elle est passée de $2,738 \cdot 10^5$ Ohm pour le SnS₂ pur à $2,894 \cdot 10^6$ Ohm pour l'échantillon dopé à 2 % de Ho.

On pense que le comportement de la conductivité des échantillons étudiés est lié au dopage Ho.

Les résultats montrent que SnS₂ présente une conductivité de type n, et que SnS₂ dopé à l'holmium présente un comportement de type p, où les trous sont les porteurs de charge majoritaires.

Lorsque des atomes d'holmium remplacent des atomes d'étain (Sn) dans le réseau SnS₂, ils peuvent agir comme des accepteurs s'ils créent des trous dans la bande de valence.

L'étain dans le SnS₂ a généralement un état d'oxydation de +4, tandis que l'holmium a généralement un état d'oxydation de +3. Cette substitution entraîne un déficit d'une charge positive par atome d'holmium introduit dans le réseau

IV.4 Analyse UV-visible

Les mesures au spectrophotomètre UV-Vis des spectres de transmittance dans la gamme 200-1000 nm pour trois matériaux (SnS_2 pur, 2 % Ho : SnS_2 , et 4 % Ho : SnS_2) sont présentées dans la **figure IV.4 (a)**. La transmittance dans la région visible (500 nm) pour tous les films est comprise entre 55 et 65%. En outre, la transmittance moyenne des films augmente légèrement avec l'augmentation de la teneur en La. Le spectre ne montre aucun signe d'oscillation, ce qui indique qu'il n'y a pas d'interférences optiques à la surface [6]. 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 des films que nous avons obtenus [7]. Notre analyse DRX et ce résultat sont en accord.

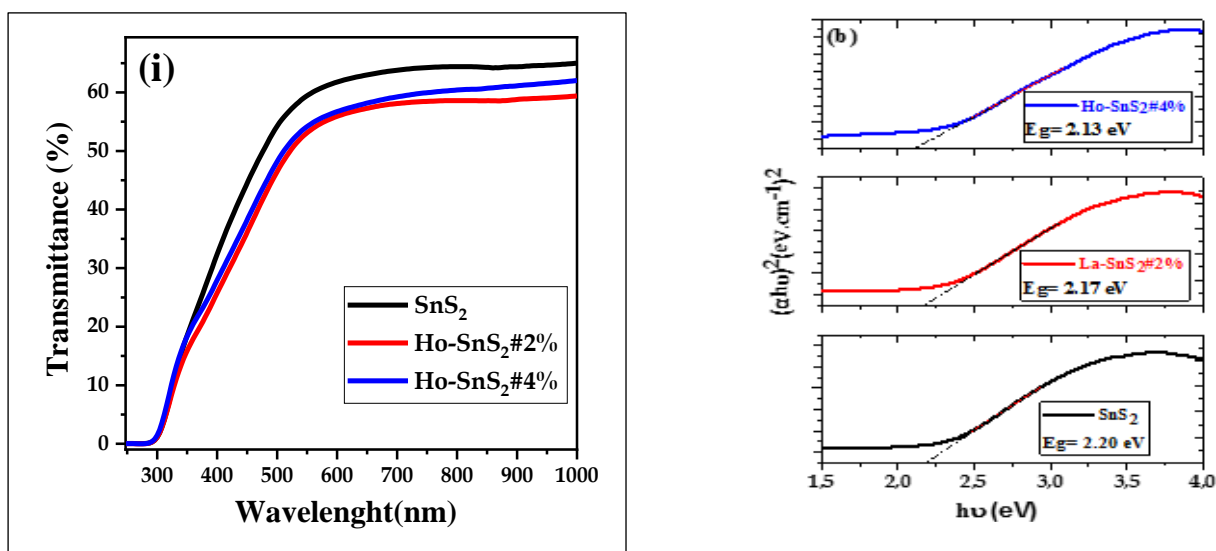


Fig. IV.4. (a) Transmittance optique, (b) Extrapolation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie $h\nu$ pour (a) SnS_2 vierge, (b) 2 % Ho : SnS_2 et (c) 4 % Ho : SnS_2

La bande interdite optique E_g peut être estimée à partir du coefficient d'absorption (α) par l'équation suivante :

$$\alpha = \frac{k(h\nu - E_g)^m}{h\nu} \quad \text{IV.4}$$

Où $m = 1/2$ pour un semi-conducteur à transition indirecte, h est la constante de Planck et m est l'énergie du photon incident. Les valeurs de la bande interdite E_g sont obtenues en extrapolant la partie linéaire des spectres d'absorption et sont représentées dans la figure 6b. La bande interdite E_g de tous les films est d'environ 2,20 eV, 2,17 eV et 2,13 eV pour SnS_2 , 2 %

Ho : SnS₂ et 4 % Ho : SnS₂, respectivement. Cela indique que la concentration en L' affecte de manière significative la bande interdite optique E_g des films dopés. Par conséquent, l'écart énergétique optique diminue en raison de la formation de nouveaux niveaux locaux au bas de la bande de conduction, ce qui facilite la transition de l'électron de la bande de valence à un niveau local, puis à la bande de conduction [8]. Récemment, Govindan et al [9] ont décrit que le SnS₂ dopé au La synthétisé par une approche de gel soluble montrait qu'avec l'augmentation de la concentration en La, l'écart d'énergie optique augmentait.

References

- [1] Phuruangrat, A., et al., *Preparation, characterization and photocatalytic properties of Ho doped ZnO nanostructures synthesized by sonochemical method*. 2014. **67**: p. 118-126.
- [2] Prabha, D., et al., *Spectroscopic, magnetic and antibacterial properties of Sr-doped SnS₂ nanopowders*. 2017. **142**: p. 301-310.
- [3] Xu, L., et al., *Optical and structural properties of Sr-doped ZnO thin films*. 2014. **148**(3): p. 720-726.
- [4] Sahebi, R., M.R. Roknabadi, and M.J.M.R.E. Behdani, *Effect of Ag-doping on the structural, optical, electrical and photovoltaic properties of thermally evaporated Cadmium Selenide thin films*. 2020. **6**(12): p. 126453.
- [5] Ech-Chergui, A.N., et al., *Bifunctional Praseodymium-doped SnS₂ thin films for photocatalytic and antibacterial applications*. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2024: p. 133362.
- [6] A. Nebatti, C. Pflitsch, B. Curdts, B. Atakan, *Materials Science in Semiconductor Processing* 39 (2015) 467-475.
- [7] R. Al Asmar, J.P. Atanas, M. Ajaka, Y. Zaatar, G. Ferblantier, J.L. Sauvajol, J. Jabbour, S.
- [8] J.A.D. Matthew, *J. Phys. C : Solid State Phys.* 8 (1975) L136.
- [9] J.A.D. Matthew, *Surf. Sci.* 40 (1973) 451.

Conclusion générale

Conclusion générale

Conclusion générale

L'étude présentée a examiné l'impact du dopage Ho sur les propriétés structurales, électriques et optiques de couches minces de SnS₂. Les résultats clés sont les suivants :

Propriétés structurales:

- Le dopage Ho n'affecte pas la structure hexagonale de SnS₂.
- L'augmentation de la concentration en Ho améliore l'orientation de croissance cristalline.
- La diffusion des ions Ho³⁺ dans le réseau est confirmée par un léger décalage des pics DRX.
- La présence de points blancs à la surface des couches minces reste à élucider.

Propriétés électriques:

- La mobilité des porteurs diminue avec le dopage Ho.
- La résistivité augmente avec le dopage Ho, indiquant une diminution de la conductivité électrique.
- SnS₂ pur présente une conductivité de type n, tandis que SnS₂ dopé à l'holmium présente une conductivité de type p.

Propriétés optiques:

- La transmittance dans le visible augmente légèrement avec la teneur en Ho.
- La présence d'un bord d'absorption net confirme la nature cristalline des films.
- La bande interdite optique diminue de 2,20 eV à 2,13 eV avec le dopage Ho.

Perspectives:

- L'origine des points blancs observés par MEB devrait faire l'objet d'investigations plus approfondies.
- Les mécanismes à l'origine des changements de conductivité observés dans les échantillons dopés au Ho nécessitent une étude plus approfondie.
- L'exploration du potentiel de SnS₂ dopé au Ho pour des applications optoélectroniques est prometteuse.

Conclusion générale

En conclusion, le dopage Ho modifie de manière significative les propriétés de SnS₂, ouvrant ainsi la voie à de nouvelles applications potentielles dans les domaines de l'électronique et de l'optoélectronique. Des recherches plus approfondies sont nécessaires pour optimiser les propriétés de ce matériau et explorer pleinement son potentiel.

Résumé:

Le dépôt de couches minces de SnS₂ non dopées et dopées à l'holmium (Ho) a été réalisé en utilisant la technique de spray pyrolyse. Cette méthode permet de préparer des films avec des propriétés contrôlées, cruciales pour diverses applications optoélectroniques. Le dopage de ces couches minces avec de l'holmium entraîne des modifications significatives de leurs propriétés structurales, électriques et optiques.

Bien que la structure hexagonale du SnS₂ reste inchangée après dopage, une amélioration notable de la croissance cristalline est observée, confirmée par la diffusion des ions Ho³⁺ dans le matériau. Sur le plan électrique, la mobilité des porteurs de charge diminue, ce qui conduit à une augmentation de la résistivité des films. Parallèlement, la bande interdite optique des couches minces augmente, indiquant un changement dans les propriétés électroniques du matériau. Un autre effet notable du dopage à l'holmium est le changement du type de conductivité, passant de type n à type p.

Sur le plan optique, la transmittance dans la région visible du spectre augmente légèrement, ce qui pourrait être bénéfique pour certaines applications nécessitant une transmission lumineuse accrue. Cependant, ces modifications soulignent la nécessité de recherches plus approfondies pour optimiser les propriétés des films dopés et comprendre les mécanismes sous-jacents.

Un point particulier qui reste à élucider est l'origine des points blancs observés sur les images obtenues par microscopie électronique à balayage (SEM). Ces anomalies pourraient révéler des aspects importants de la structure microscopique des films dopés et de leur interaction avec les ions Ho³⁺. En conclusion, bien que le dopage à l'holmium ouvre des perspectives prometteuses pour les applications optoélectroniques, il est essentiel de poursuivre les investigations pour maîtriser pleinement les propriétés des couches minces de SnS₂ dopées au Ho et exploiter leur potentiel.

Abstract

Abstract:

The deposition of undoped and Ho-doped SnS₂ thin films was carried out using the spray pyrolysis technique. This method allows for the preparation of films with controlled properties, which are crucial for various optoelectronic applications. Doping these thin films with holmium significantly alters their structural, electrical, and optical properties.

Although the hexagonal structure of SnS₂ remains unchanged after doping, a notable improvement in crystalline growth is observed, confirmed by the diffusion of Ho³⁺ ions in the material. Electrically, the carrier mobility decreases, leading to an increase in the resistivity of the films. Concurrently, the optical band gap of the thin films increases, indicating a change in the electronic properties of the material. Another significant effect of holmium doping is the change in conductivity type, from n-type to p-type.

Optically, the transmittance in the visible region of the spectrum slightly increases, which could be beneficial for certain applications requiring enhanced light transmission. However, these modifications highlight the need for further research to optimize the properties of the doped films and to understand the underlying mechanisms.

A particular point that remains to be elucidated is the origin of the white spots observed in scanning electron microscopy (SEM) images. These anomalies could reveal important aspects of the microscopic structure of the doped films and their interaction with Ho³⁺ ions. In conclusion, while holmium doping opens promising prospects for optoelectronic applications, it is essential to continue investigations to fully control the properties of Ho-doped SnS₂ thin films and exploit their potential.

الملخص

تم إجراء ترسيب الأغشية الرقيقة SnS₂ غير المخدرة والمخدرة بالهولميوم (Ho) باستخدام تقنية الانحلال الحراري بالرش. تتيح هذه الطريقة إمكانية تحضير أغشية ذات خواص مضبوطة، والتي تعتبر ضرورية لمختلف التطبيقات الإلكترونية الضوئية. يؤدي تطعيم هذه الأغشية الرقيقة بالهولميوم إلى تغييرات كبيرة في خواصها الهيكلية والكهربائية والبصرية.

على الرغم من أن البنية السداسية ل SnS₂ تظل دون تغيير بعد التطعيم، إلا أنه لوحظ تحسن كبير في نمو البلورات، وهو ما يؤكد انتشار أيونات Ho³⁺ في المادة. ومن الناحية الكهربائية، تنخفض حركية حاملات الشحنة، مما يؤدي إلى زيادة في مقاومة الأفلام. وفي الوقت نفسه، تزداد فجوة النطاق الضوئي للأغشية الرقيقة، مما يشير إلى حدوث تغيير في الخواص الإلكترونية للمادة. ومن التأثيرات الملحوظة الأخرى لتطعيم الهولميوم التغير في نوع التوصيل من النوع n إلى النوع p.

من الناحية البصرية، تزداد النفاذية في المنطقة المرئية من الطيف بشكل طفيف، وهو ما قد يكون مفيداً لبعض التطبيقات التي تتطلب زيادة انتقال الضوء. ومع ذلك، تسلط هذه التغييرات الضوء على الحاجة إلى إجراء المزيد من الأبحاث لتحسين خصائص الأغشية المخدرة وفهم الآليات الكامنة وراءها.

إحدى النقاط المحددة التي لا يزال يتعين توضيحها هي أصل البقع البيضاء التي لوحظت في الصور التي تم الحصول عليها بواسطة المجهر الإلكتروني الماسح (SEM). يمكن أن تكشف هذه الحالات الشاذة عن جوانب مهمة من البنية المجهرية للأفلام المخدرة وتفاعلها مع أيونات Ho³⁺ في الختام، على الرغم من أن تطعيم الهولميوم يفتح آفاقاً واعدة للتطبيقات الإلكترونية الضوئية، إلا أن إجراء المزيد من التحقيقات أمر ضروري لإتقان خصائص الأغشية الرقيقة SnS₂ المطعمة بـ Ho واستغلال إمكاناتها.

Abstract

