

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE DJILLALI LIABES DE SIDI BEL ABBES

FACULTE DES SCIENCES DE L'INGENIEUR

THESE

En vue de l'obtention du diplôme de

Doctorat

Discipline : Electronique

Option : Microélectronique

Présentée Par

M^{elle} BOUKHALFA MALIKA

Intitulé :

**Fabrication et caractérisation de couches minces de
matériaux composites type $(\text{PbS})_x(\text{Bi}_2\text{S}_3)_{1-x}$**

Devant le jury :

Président : Melle Bouzidi Attouya

Pr. Université de Sidi Bel Abbès.

Rapporteur: Mr. Benramdane Noureddine

Pr. Université de Sidi Bel Abbès.

Examineur : Mr. Abbès Oukacha

Pr. Université de Saïda.

Examineur : Mr. Souar Zaggai

Pr. Université de Saïda.

Examineur : Mr. Kebab Aissa

Pr. Université Es-Sénia, Oran.

Année 2013/2014

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique

Université Djillali Liabes de Sidi Bel Abbès

Faculté des Sciences de l'Ingénieur

THESE

En vue de l'obtention du diplôme de

Doctorat

Discipline : Electronique

Option : Microélectronique

Présentée Par

M^{elle} BOUKHALFA MALIKA

Intitulé :

**Fabrication et caractérisation de couches minces de
matériaux composites type $(\text{PbS})_x(\text{Bi}_2\text{S}_3)_{1-x}$**

Devant le jury :

Président : Melle Bouzidi Attouya

Pr. Université de Sidi Bel Abbès.

Rapporteur: Mr. Benramdane Noureddine

Pr. Université de Sidi Bel Abbès.

Examineur : Mr. Abbès Oukacha

Pr. Université de Saïda.

Examineur : Mr. Souar Zaggai

Pr. Université de Saïda.

Examineur : Mr. Kebab Aissa

Pr. Université Es-Sénia, Oran.

2013/2014

REMERCIEMENTS

Ce travail de recherche a été effectué au sein du Laboratoire d'Elaboration et de Caractérisation des Matériaux (LECM), sous la direction de Monsieur **N. Benramdane**, Professeur au Département d'électronique de l'Université Djillali Liabes de Sidi Bel Abbès.

Mes remerciements, vont avant tout, à **DIEU** tout puissant pour la volonté, la santé et la patience qu'il m'a données durant toutes ces longues années d'études afin que je puisse arriver à ce stade. A Monsieur **N. Benramdane**, qu'il me soit permis de le remercier pour sa patience, pour toutes ses critiques avisées, sans lesquelles je ne serais sans doute pas arrivée au bout de ce travail ainsi que la confiance dont il a fait preuve à mon égard et surtout pour le sujet intéressant qu'il m'a proposé.

J'exprime ma profonde reconnaissance à Mademoiselle **A. BOUZIDI**, Professeur au Département d'Electronique de l'Université Djillali Liabes de Sidi Bel Abbès pour l'honneur qu'elle m'a fait d'accepter de présider le jury de cette thèse.

J'adresse de sincères remerciements aux membres de jury qui m'ont fait l'honneur d'accepter d'évaluer mon travail: **Mr. Abbes Oukacha** et **Mr. Z. SOUAR**, Professeurs à l'Université de SAÏDA et **Mr. A. KEBAB** Professeur à l'Université d'ES-SENIA (ORAN).

Que Monsieur **J.C. Carru**, Directeur du Laboratoire d'Etude des Matériaux et des Composants pour l'Electronique (LEMCEL) Université du Littoral Côte d'Opale (Calais), trouve l'expression de mes plus vifs remerciements pour m'avoir accueilli au sein de son établissement et l'aide technique apportée pour la caractérisation des échantillons.

Une pensée toute particulière va à la mémoire de Monsieur **F. Grillon**, responsable de l'équipe de "Microscopie Electronique" du laboratoire des MINES ParisTech-Centre des Matériaux, PIERRE-MARIE FORT d'EVRY (France).

Mes remerciements vont aussi vers tous les membres du LECM qui m'ont beaucoup soutenue et encouragée.

DÉDICACES

A mes parents

SOMMAIRE

Liste des figures.....	i
Liste des tableaux.....	v
Liste des acronymes.....	vi

INTRODUCTION GENERALE	1
-----------------------------	---

Chapitre I LES CELLULES SOLAIRE ET LES TECHNOLOGIES ASSOCIEES

Partie I

LA FILIERE PHOTOVOLTAÏQUE DANS TOUS CES ETATS

I.1.1 INTRODUCTION.....	7
I.1.2 PRINCIPE DE LA CONVERSION PHOTOVOLTAÏQUE	8
I.1.2.1 Rayonnement solaire et l'effet photovoltaïque.....	8
I.1.2.2 Principe de la conversion photovoltaïque.....	10
I.1.2.3 Principe d'une cellule photovoltaïque.....	12
I.1.3 LES DIFFERENTES FILIERES PHOTOVOLTAÏQUES.....	13
I.1.3.1 Les matériaux pour la conversion photovoltaïque.....	13
I.1.3.2 Les filières photovoltaïques.....	13
I.1.3.2.1 L'omniprésence d'un matériau: Le Silicium.....	13
I.1.3.2.2 L'émergence de la filière couches minces.....	15
I.1.3.2.3 Le marché de la faible puissance: Les cellules hybrides et organiques.....	18
I.1.3.2.4 La promesse des cellules multi-jonctions.....	19
I.1.3.2.5 Des nano-objets pour les cellules solaires.....	20

PARTIE II

LES CHALCOGENURES EN COUCHES MINCES POUR LES CELLULES PHOTOVOLTAÏQUES

I.2.1 INTRODUCTION.....	24
I.2.2 ZOOM SUR LES MATERIAUX $A^{IV}B^{VI}$ ET $A_2^VB_3^{VI}$.....	25
I.2.2.1 Utilisation des chalcogénures dans le domaine de la microélectronique.....	25
I.2.2.2 Cas des composés Bi_2S_3 et PbS	26
I.2.2.2.1 Structures cristallines.....	26
a) Structure cristalline du Bi_2S_3	26

b) Structure cristalline du PbS.....	28
I.2.2.2.2 Les méthodes de synthèse.....	29
I.2.2.2.3 Les propriétés électroniques.....	29
I.2.2.2.4 Les propriétés optiques.....	32
CONCLUSION DU CHAPITRE I.....	35
BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE I.....	37

Chapitre II COUCHES MINCES: ETAT DE L'ART ET ELABORATION

II.1 INTRODUCTION.....	41
-------------------------------	-----------

PARTIE 1

LES COUCHES MINCES: ETAT DE L'ART

II.1.1 NOTION DE COUCHE MINCE.....	42
II.1.2 LES TECHNIQUES DE DEPOSITION DES COUCHES MINCES.....	43
II.1.2.1 Les dépôts physiques.....	45
II.1.2.1.1 Dépôts physiques en phase vapeur (PVD).....	45
II.1.2.2 Les dépôts chimiques.....	46
II.1.2.2.1 Dépôts chimiques en phase vapeur (CVD).....	46
II.1.2.2.2 Dépôts chimiques en phase liquide.....	48
a) le procédé sol-gel.....	48
b) le dépôt par bain chimique (CBD).....	49
c) Dépôt par pyrolyse.....	50
II.1.3 TECHNIQUES DE CROISSANCE EN PHASE LIQUIDE.....	50
II.1.3.1 Introduction.....	50
II.1.3.2 De la germination à la croissance.....	51
II.1.3.2.1 Formation de la phase solide.....	51
II.1.3.2.2 Stabilité d'un embryon solide.....	51
II.1.3.2.3 Distribution d'agrégats et germination.....	54
II.1.3.3 Interfaces et mécanismes de solidification.....	56
II.1.3.3.1 Structure d'interface et équilibre thermodynamique local.....	56
II.1.3.4 Cinétique de croissance.....	57
II.1.3.5 Modes de croissance des couches minces.....	59
II.1.3.5.1 Considérations générales.....	59
a) Energie de surface.....	59
b) Energie de cohésion – Energie d'adhésion.....	59
c) Energie interfaciale.....	60
II.1.3.5.2 Modes de croissance.....	62
a) Croissance en îlots (Mode de Volmer-Weber).....	62

b) Croissance couche par couche (Mode de Frank-Van der Merwe).....	63
c) Croissance en couche et îlots (Mode de Stranski-Krastanov).....	63
II.1.4 MORPHOLOGIE DES COUCHES MINCES.....	64
II.1.5 LES CONTRAINTES DANS LES COUCHES MINCES ET LEUR ORIGINE.....	65
II.1.5.1 Origine des contraintes extrinsèques.....	66
II.1.5.2 Origine des contraintes intrinsèques.....	67

PARTIE II

ELABORATION DES COUCHES MINCES PAR LA TECHNIQUE DU SPRAY PYROLYSIS

II.2.1 INTRODUCTION.....	68
II.2.2 TECHNIQUE DU SPRAY PYROLYSIS.....	68
II.2.2.1 Principe de base.....	68
II.2.2.1.1 Préparation des solutions de départ.....	69
II.2.2.1.2 Génération des gouttelettes.....	69
II.2.2.1.3 Réaction chimique sur le substrat.....	70
II.2.3 ELABORATION DES COUCHES MINCES (PBS)_x(Bi₂S₃)_{1-x} PAR LA TECHNIQUE DU SPRAY.....	71
II.2.3.1 Mode opératoire.....	72
II.2.3.1.1 Nettoyage des substrats.....	72
II.2.3.1.2 Choix des différents précurseurs chimiques.....	72
II.2.3.2 Mécanismes de dépôt chimique.....	74
II.2.3.3 Réactions chimiques sur le substrat.....	75
II.2.3.3.1 Cas du sulfure de bismuth (Bi ₂ S ₃).....	76
II.2.3.3.2 Cas du sulfure de plomb (PbS).....	76
II.2.3.3.3 Cas du composé mixte (PbS) _x (Bi ₂ S ₃) _{1-x}	77
II.2.3.4 Mécanisme de croissance des couches.....	77
II.2.3.5 Influence des paramètres de dépôt sur la morphologie et les propriétés de la couche déposée.....	78
CONCLUSION DU CHAPITRE II.....	81
BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE II.	83

Chapitre III ANALYSE STRUCTURALE DES COUCHES MINCES PAR DIFFRACTION DES RAYONS X

III.1 INTRODUCTION	88
III.2 ANALYSE PAR DIFFRACTION DES RAYONS X	89
III.2.1 Introduction	89
III.2.2 Quelques considérations générales sur les rayons X	89
III.2.2.1 Production des rayons X	89
III.2.2.2 Propriétés des rayons X	89
III.2.2.3 Détection des rayons X	90
III.3 LES RAYONS X EN CRISTALLOGRAPHIE	90
III.3.1 Interaction rayonnement- matière	90
III.3.1.1 Diffusion – ionisation	91
III.3.1.2 Relaxation	92
III.3.2 Application des rayonnements électromagnétiques	93
III.3.3 Réflexion des rayons x par une famille de plans réticulaires	95
III.4 DIFFRACTOMETRIE DES RAYONS X	95
III.4.1 Principe de la mesure	95
III.4.2 Analyse d'un échantillon inconnu	97
III.5 ANALYSE STRUCTURALES DES COUCHES DEPOSEES	99
III.5.1 Analyse des spectres de diffraction	99
III.5.1.1 Spectre de diffraction du PbS	99
III.5.1.2 Spectre de diffraction du Bi ₂ S ₃	100
III.5.2.3 Evolution des propriétés structurales en fonction du taux du plomb	101
III.5.2 Propriétés structurales des couches déposées	104
III.5.2.1 Calcul des paramètres de maille	104
III.5.2.2 Taille des cristallites et microcontrainte	107
III.5.2.2.1 Calcul de la taille des cristallites	109
III.5.2.2.2. Calcul des microcontraintes	111
III.5.2.2.2.1 Origine des microcontraintes	111
III.5.2.2.3 Diagramme de Williamson-Hall	112
CONCLUSION DU CHAPITRE III	115
BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE III	116

Chapitre IV ANALYSE MORPHOLOGIQUE ET MICROANALYSE DES COUCHES MINCES PAR MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE

IV.1 INTRODUCTION.....	119
IV.2 PRINCIPE DE BASE DU MEB.....	119
IV.3 LES DIFFERENTS ELEMENTS CONSTITUTIFS DU MEB.....	121
IV.3.1 Le canon à électrons.....	121
IV.3.2 La colonne électronique.....	122
IV.3.3 Les détecteurs.....	122
IV.3.3.1 Détecteur d'électrons secondaires.....	122
IV.3.3.2 Détecteur d'électrons rétrodiffusés.....	123
IV.3.3.3 Détecteurs de rayons X (EDS).....	123
IV.4 PRINCIPE D'UNE ANALYSE PAR MEB.....	124
IV.4.1 Préparation de l'échantillon.....	124
IV.4.2 Conditions d'un bon fonctionnement.....	125
IV.5 FORMATION DE L'IMAGE.....	125
IV.5.1 Différents types d'imagerie.....	126
IV.5.1.1 Imagerie en électrons secondaires.....	126
IV.5.1.2 Imagerie en électrons rétrodiffusés.....	126
IV.5.1.3 Imagerie en diffraction d'électrons rétrodiffusés.....	127
IV. 6 ANALYSE CHIMIQUE ELEMENTAIRE PAR SPECTROMETRIE DES RAYONS X; MICROANALYSE.....	129
IV.6.1 Fonctionnement.....	129
IV.6.1.1 Spectromètre à dispersion d'énergie (EDS).....	129
IV.6.2 Microanalyse X sur échantillon "mince".....	130
IV.6.2.1 Paramètres expérimentaux.....	131
a) Angle d'émergence.....	131
b) distance d'absorption.....	131
IV.6.3 Analyse quantitative sur échantillons minces.....	132
IV.6.3.1 Contraintes sur l'échantillon.....	133
IV.7 OBSERVATION EN MEB DES ECHANTILLONS DEPOSES.....	133
IV.7.1 Présentation du matériel utilisé.....	133
IV.7.2 Préparation et montage de l'échantillon.....	135
IV.7.3 Protocole d'observation en MEB.....	136
IV.8 ANALYSE MORPHOLOGIQUE ET MICROANALYSE DES ECHANTILLONS.....	136
IV.8.1 Couches avec $r = 0$: Bi_2S_3	137
IV.8.2 Couches avec $10\% \leq r \leq 90\%$	141
IV.8.3 Couches avec $r = 100\%$: PbS	146
CONCLUSION DU CHAPITRE IV.....	151
BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE IV.....	152

Chapitre V CARACTERISATION ET PROPRIETES OPTIQUES DES COUCHES DEPOSEES

V.1 INTRODUCTION.....	155
V.2 PROPRIETES OPTIQUES DES SEMINCONDUCTEURS.....	156
V.2.1 Constantes optiques.....	156
V.2.1.1 Origine des fonctions optiques des matériaux.....	156
V.2.1.1.1 Vibrations du réseau.....	156
V.2.1.1.2 Transitions électroniques.....	157
V.2.1.1.3 Porteurs de charge libres.....	158
V.3 ABSORPTION ET GAP OPTIQUE.....	158
V.4 REFLEXION ET TRANSMISSION DE LA LUMIERE PAR UNE COUCHE MINCE..	160
V.4.1 Phénomène de réflexions multiples.....	160
V.5 METHODES DE CARACTERISATION OPTIQUE.....	164
V.5.1 Mesure de l'épaisseur par profilométrie.....	164
V.5.1.1 Montage expérimental utilisé.....	164
V.5.2 Spectrophotométrie et spectromphotomètres.....	166
V.2.2.1 Principe de la spectrophotométrie.....	166
V.2.2.2 Mesures de réflexion et de transmission.....	168
V.6 ANALYSE DES SPECTRES DE TRANSMISSION ET DE REFLEXION DES FILMS DEPOSES.....	168
V.6.1 Les couches Bi_2S_3 et PbS	168
V.6.2 Analyse des spectres de transmission des couches avec différents ratios r	171
V.7 DETERMINATION DES PARAMETRES OPTIQUES.....	173
V.7.1 Coefficient d'absorption.....	173
V.7.2 Gap optique et désordre.....	174
V.7.3 Coefficient d'extinction.....	179
V.7.4 Indice de réfraction.....	179
V.7.5 Fonction diélectrique.....	182
V.7.5.1 Constante diélectrique.....	182
V.7.5.2 Permittivité complexe.....	182
CONCLUSION DU CHAPITRE V.....	185
CONCLUSION DU CHAPITRE V.....	186
CONCLUSION GENERALE.....	188

Figure I-1: Spectre de l'irradiance solaire en fonction de la longueur d'onde.....	8
Figure I-2: Spectres solaires relevés dans plusieurs conditions selon la conversion AM.....	9
Figure I-3: Les trois cas de figure illustrant l'absorption d'un photon par un semiconducteur.....	11
Figure I-4: Illustration schématique de gaps énergétiques de matériaux à gap direct et indirect.....	12
Figure I-5: Principe d'une cellule photovoltaïque.....	12
Figure I-6: Répartition de la part de marché des principales cellules photovoltaïques.....	13
Figure I-7: Récapitulatif des meilleurs performances des technologies commercialisées ou non.....	14
Figure I-8: Structures de cellules photovoltaïques de la filière couches minces.....	16
Figure I-9: Schéma de principe d'une cellule photo-électrochimique.....	18
Figure I-10: Exemple d'une cellule solaire tri-jonctions.....	20
Figure I-11: Densité d'état d'énergie en fonction du vecteur d'onde pour différents cas de confinements	21
Figure I-12: Principe d'absorption dans une structure MIB.....	22
Figure I-13: Structures et principe de cellules photovoltaïques MIB.....	23
Figure I-14: Structure de la maille élémentaire du Bi_2S_3	27
Figure I-15: Structure cristalline du Bi_2S_3	28
Figure I-16: Structure de la maille élémentaire du PbS	28
Figure I-17: Dédoublage de peuplement électronique entre deux niveaux d'énergie de 2 atomes de Si.....	30
Figure I-18: Structure des bandes d'énergie du PbS et Bi_2S_3	32
Figure II-1: Structure des couches minces.....	42
Figure II-2: Diagramme décrivant les différentes étapes d'un procédé de déposition d'une couche mince.....	43
Figure II-3: Classification des techniques de déposition des couches minces.....	45
Figure II-4: Les différentes étapes d'un dépôt CVD.....	47
Figure II-5: Procédé du sol-gel.....	49
Figure II-6: Variation de l'enthalpie libre en fonction du rayon de l'embryon pour une configuration de germination homogène.....	52
Figure II-7: Angle de mouillage θ et diverses tensions d'interfaces pour une configuration de germination hétérogène d'un embryon solide sur un substrat.....	53

Figure II- 8: Enthalpie libre d'une unité structurale à l'interface solide-liquide pour une température inférieure à la température de fusion.....	55
Figure II-9: Interfaces facettées (a et c), rugueuse (b) entre phases solide et liquide.....	57
Figure II-10: Interface entre deux milieux.....	60
Figure II-11: Pouvoir mouillant en fonction de l'angle de contact θ_e de la goutte du liquide sur la surface du solide.....	62
Figure II- 12: Les trois principaux modes de croissance des couches minces.....	63
Figure II-13: Morphologie des couches minces.....	65
Figure II-14: Schéma du dispositif du spray pyrolysis.....	71
Figure II-15: Principe de fonctionnement de la tête d'injection.....	75
Figure II-16: Principaux cas réactionnels rencontrés en spray-pyrolyse.....	79
Figure II-17: Images microscopiques typique de couches obtenues par spray pyrolysis.....	80
Figure III-1: Absorption et diffusion d'un rayonnement incident.....	91
Figure III-2: Phénomène d'interaction rayonnement-matière.....	93
Figure III-3: Schéma de principe de la diffraction des rayons X par une famille de plans réticulaires.....	95
Figure III-4: Goniomètre de mesure par la technique θ - 2θ	96
Figure III-5: Figure de pôles de deux échantillons, texturé et non texturé.....	98
Figure III-6: Spectre de diffraction d'un film PbS.....	99
Figure III-7: Spectre de diffraction d'un film Bi ₂ S ₃	100
Figure III- 8: Spectres de diffraction de couches (PbS) _x (Bi ₂ S ₃) _{1-x} pour $10\% \leq r \leq 90\%$	102
Figure III-9: spectre de diffraction des couches (PbS) _x (Bi ₂ S ₃) _{1-x} avec $0 \leq r \leq 1$	104
Figure III-10: Histogrammes des paramètres de maille a, b et c.....	106
Figure III-11: Diagramme de Williamson-Hall pour une couche (PbS) _x (Bi ₂ S ₃) _{1-x} ($x = 0$).....	113
Figure III-12: Variation de la microcontainte en fonction du ratio r.....	114
Figure IV-1: L'ensemble des radiations émises par l'interaction rayonnement-matière.....	119
Figure IV-2: " Poire d'interaction".....	119
Figure IV-3: Représentation schématique du canon à électrons.....	120
Figure IV-4: Détection des électrons secondaires.....	122
Figure IV-5: Différents constituants d'un microscope électronique à balayage.....	123

Figure IV-6: Imagerie en électrons secondaires.....	125
Figure IV-7: Imagerie en électrons rétrodiffusés.....	126
Figure IV-8: Principe de l'EBSD.....	127
Figure IV-9: Cliché de diffraction obtenu par EBSD.....	127
Figure IV-10: Chaîne de mesure analogique en EDS.....	129
Figure IV-11: Définition de l'angle d'émergence θ ("take-off angle") et de la distance d'absorption D.....	130
Figure IV-12: Microscope électronique à balayage LEO 1450VP.....	133
Figure IV-13: Microscope électronique à balayage ZEISS DSM982 Gemini.....	134
Figure IV-14: Images SEM des échantillons déposés.....	136
Figure IV-15: Images FESEM en secondaires des échantillons déposés.....	138
Figure IV-16: Spectre EDS d'un échantillon Bi ₂ S ₃ déposé à 230°C.....	139
Figure IV-17: Images SEM d'échantillons (PbS) _x (Bi ₂ S ₃) _{1-x}	141
Figure IV-18: Détails et tailles des structures composant la surface d'un échantillon obtenu avec $r = 30\%$	142
Figure IV-19: Images FESEM d'échantillons (PbS) _x (Bi ₂ S ₃) _{1-x}	143
Figure IV-20: Evolution de la morphologie de couches minces Bi ₂ S ₃ en fonction du taux du éthylène glycol dans la solution du précurseur.....	144
Figure IV-21: Spectres EDS d'échantillons avec différents ratios r	145
Figure IV-22: Image SEM d'un échantillon PbS déposé à 190°C.....	146
Figure IV-23: Images FESEM en électrons secondaires d'une couche PbS.....	147
Figure IV-24: Spectre EDS d'une couche PbS.....	148
Figure V-1: Schéma de la structure des niveaux d'énergie électronique de l'atome, d'une nanoparticule et de l'état massif dans un semiconducteur.....	157
Figure V-2: Diminution de l'intensité d'un faisceau lumineux traversant un milieu d'épaisseur l et coefficient d'absorption α	158
Figure V-3: Structure de bandes énergétiques dans un cristal.....	159
Figure V-4: Phénomènes de réflexions multiples au niveau d'une couche mince.....	160
Figure V-5: Image du profilomètre 1D Dektak II A.....	164
Figure V-6: Enregistrements montrant le profil et épaisseur des échantillons déposés.....	165
Figure V-7: Schéma et principe de spectrophotomètre double et mono-faisceau.....	167
Figure V-8: Spectrophotomètre "JASCO" V-570.....	168

Figure V-9: Spectres de transmission et réflexion de couches minces obtenus par mesures spectrophotométriques.	170
Figure V-10: Spectres de transmittance des couches minces $(\text{PbS})_x(\text{Bi}_2\text{S}_3)_{1-x}$ pour différentes valeurs du ratio r	172
Figure V-11: Spectres de réflexion des couches minces $(\text{PbS})_x(\text{Bi}_2\text{S}_3)_{1-x}$ pour différentes valeurs du ratio r	173
Figure V-12: Spectres d'absorption des films minces $(\text{PbS})_x(\text{Bi}_2\text{S}_3)_{1-x}$ pour différents ratios r en fonction de l'énergie du photon incident.	174
Figure V-13: Evolution du gap optique en fonction de l'énergie pour les films minces $(\text{PbS})_x(\text{Bi}_2\text{S}_3)_{1-x}$	175
Figure V-14: Fonction de distribution des états énergétiques.	177
Figure V-15: Variation de l'énergie du gap et le désordre en fonction du ratio r	177
Figure V-16: Variation du coefficient d'extinction en fonction de l'énergie.	181
Figure V-17: Variation de l'indice de réfraction en fonction de l'énergie.	182
Figure V-18: Variation des parties réelle et imaginaire de la constante diélectrique.	184

Tableau I-1: Principaux avantages et inconvénients des technologies commercialisées de la filière couches minces.....	17
Tableau I-2: Partie du tableau périodique contenant les éléments qui entre dans la composition de nos couches.....	25
Tableau I-3: Tableau récapitulatif des propriétés chimiques du soufre, du plomb et du bismuth.....	26
Tableau I-4: Caractéristiques optiques du PbS et Bi ₂ S ₃ à l'état massif.....	33
Tableau I-5: Valeurs des gaps optiques du PbS et Bi ₂ S ₃	34
Tableau I-6: Variation de la taille des cristallites et du gap optique en fonction de la température.....	34
Tableau II-1: Tableau comparatif des techniques PVD et CVD.....	48
Tableau II-2: Liste des poudres utilisées dans l'élaboration des couches minces.....	74
Tableau II-3: Les différents aspects d'une couche mince au cours de son évolution.....	78
Tableau III-1: Méthodes d'analyse utilisant des rayonnements électromagnétiques et corpusculaire.....	94
Tableau III-2: Paramètres de maille des phases orthorhombique et cubique pour différents ratios r	105
Tableau III-3: Tailles moyennes des cristallites pour différents ratios r	110
Tableau III-4: Paramètres structuraux de couches (PbS) _x (Bi ₂ S ₃) _{1-x} pour différents ratios r	113
Tableau IV-1: Analyse quantitative d'une couche Bi ₂ S ₃	139
Tableau IV-2: Analyse quantitative d'une couche PbS.....	148
Tableau IV-3: Correspondance entre pourcentage volumique et pourcentage atomique réelle dans les films fabriqués.....	149
Tableau V-1: Valeurs du gap optique des films (PbS) _x (Bi ₂ S ₃) _{1-x} pour les différentes valeurs de r	175

AM: Air mass

a-Si: Silicium amorphe

BC: Bande de Conduction

BV: Bande de Valence

CBD: Chemical Bath Deposition

CCD: Charge Coupled Devices

CIGS (CuInGaSe₂): di-séléniure de cuivre d'indium et gallium.

CVD: Chemical Vapor Deposition

DC: Dépôt Chimique

DRX: Diffraction des rayons X

DSSC: Dye Sensitized Solar Cell

EBIC: Electron Beam Induced Current

EBSD: Electron BackScatter Diffraction

EDS: Energy Dispersive Spectroscopy

E_g: Energie du Gap

FESEM: Field Effect SEM

FWHM: Full Width at Half Maximum

GaAs: Arséniure de Gallium

HC: Hot Carrier

ICDD: International Center for Diffraction Data

InP: Phosphore d'Indium

IR: Infra Rouge

JCPDS: Joint Committee on Powder Diffraction Standard

MEB: Microscope Electronique à Balayage

MEG: Multiple Exciton Génération

MIB: Metal Intermediate Band

NIR: Near Infra Red

PECVD: Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition

PVD: Physical Vapor Deposition

QD: Quantum Dots

SEM: Scanning Electron Microscopy

Si:H : Silicium hydrogéné

SZM: Structure Zone Model

TCO: Transparent Conducting Oxide

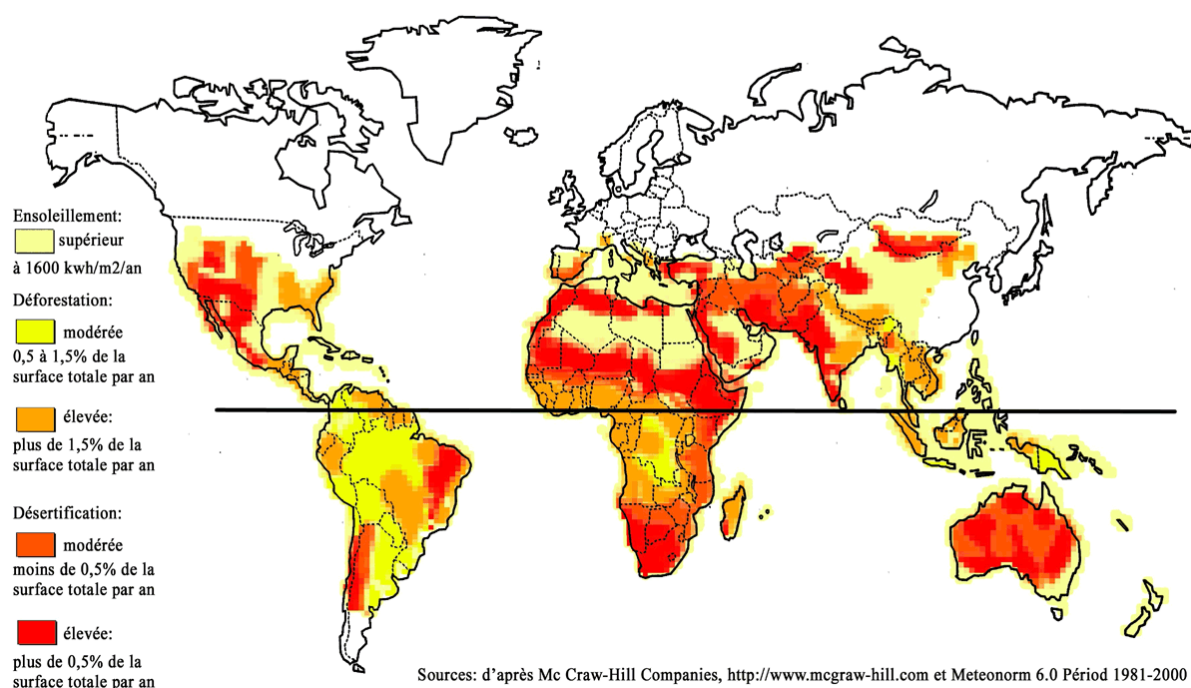
UV: Ultra Violet

WDS: Wavelength dispersive Spectroscopy

ZB: Zone de Brillouin

μc-Si : Silicium microcristallin

Zones du monde prioritaires pour le développement de la cuisine solaire: (Déforestation et désertification avec ensoleillement > 1600 kwh/m2/an)



Introduction générale



La terre baigne dans l'énergie solaire, une énergie évidente, tellement évidente qu'on l'oublie souvent. Pourtant avec $1,56 \cdot 10^{18}$ kWh/an, l'énergie solaire incidente représente plus de 10 000 fois la consommation mondiale d'énergie. Il s'agit donc d'une énergie abondante, renouvelable, qui pourrait parfaitement couvrir la totalité ou une grande part de nos besoins en énergies futures. Dans le contexte actuel de prise de conscience généralisée des incertitudes énergétiques et de la nécessité de lutter contre le réchauffement climatique, un recours massif à l'énergie solaire sous toutes ses formes, directes (photovoltaïque, thermique) ou indirectes (éolien, biomasse) doit s'imposer comme une priorité, une évidence.

En effet, depuis la révolution industrielle la plupart des nations ont été amenées à concevoir une alimentation en énergie entièrement basée sur les énergies fossiles telles que le pétrole, le gaz ou le charbon. Après la seconde guerre mondiale, qui vit l'avènement de l'ère atomique, une partie de ces nations fit appel à la technologie nucléaire, s'appuyant elle aussi sur l'extraction de l'uranium, afin de subvenir massivement à leurs besoins, et ce dès 1951 pour les Etats-Unis d'Amérique. La complémentarité de ces deux vecteurs énergétiques ne fut remise en cause qu'à partir de 1973 lors du premier choc pétrolier, puis par les accidents nucléaires successifs de Three Mile Island (1979), de Tchernobyl (1986) et de Fukushima (2011). Il apparaît donc nécessaire de trouver d'autres solutions pour produire les énergies utiles consommées telles que l'électricité ou la chaleur. Pour parvenir à créer un mix énergétique efficace, les énergies dites "renouvelables", s'avèrent être un atout crédible. Ces énergies primaires offertes abondamment par la nature tel le vent, la biomasse, l'eau, le rayonnement solaire ou encore la géothermie, ont toujours été l'unique appui énergétique au cours de l'histoire, et ce depuis l'antiquité où ces sources d'énergies étaient plus communément dénommées par les quatre éléments: l'eau, la terre, le feu et l'air.

Qui plus est, les premières grandes civilisations continentales n'étaient autres que des adoreurs du soleil (Egyptiens, Incas), plaçant cette divinité au-dessus et à l'origine de tout. Source inépuisable de lumière et de chaleur, l'énergie solaire offre à la surface du sol terrestre une énergie annuelle équivalente de 10 kWh, soit 10 000 fois la consommation énergétique mondiale de 2006. De plus, elle est totalement indépendante des changements climatiques amorcés par les activités humaines sur terre. Parmi les systèmes de conversion de cette énergie primaire en énergie utile, les

cellules photovoltaïques présentent l'avantage de pouvoir générer directement de l'électricité à partir du rayonnement solaire sans passer par des systèmes intermédiaires.

L'énergie photovoltaïque, basée sur la conversion du rayonnement électromagnétique solaire en électricité, représente l'une des ressources énergétiques renouvelables à part entière. Même si cette ressource est maintenant de mieux en mieux reconnue en tant que source potentielle d'énergie, cela n'a pas été facile face aux nombreux préjugés existant sur ce sujet. On a reproché par exemple à l'énergie solaire d'être intermittente (jour, nuit, saison), de ne pas être fiable et de dépenser plus d'énergie pour la conception d'un panneau solaire qu'il ne peut en fournir durant toute sa durée de vie. Ces affirmations sont en passe d'être aujourd'hui dénigrées par les progrès techniques accomplis sur les cellules photoélectriques mais également sur le traitement de l'énergie. Actuellement, la plupart des panneaux photovoltaïques produisent largement plus d'énergie au cours de leur vie que l'énergie nécessaire à leur production. On a vu apparaître ces dernières années la notion de remboursement énergétique noté EPT (Energy Payback Time). Selon les technologies et les lieux de production, l'EPT s'étend de 2 à 4 ans pour des panneaux ayant une durée de vie de 15 à 25 ans. Les progrès de fabrication ont été considérables ces dernières années permettant d'avoir des fonctionnements de générateurs photovoltaïques garantis au-delà de 25 ans avec en plus des coûts de fabrication qui tendent à baisser quand on ramène le prix de l'installation au prix du Watt Crête.

L'amélioration des coûts, des performances et du Bilan Carbone à tous les niveaux de la conception des cellules solaires photovoltaïques est donc capitale pour exploiter correctement cette ressource.

L'industrie photovoltaïque est entrée dans l'ère de production en masse. Entre 1998 et 2009, elle est passée d'une production de 0,155 GWc à 12 GWc. L'année 2010 a été celle de tous les records. Les capacités mondiales de production de cellules photovoltaïques devront atteindre 18 GW et la production mondiale devrait progresser de 58%.

Si on se penche sur les diverses avancées technologiques effectuées ces dernières années, on voit apparaître dans la littérature quantités de matériaux différents ainsi que plusieurs assemblages possibles pour créer un générateur photovoltaïque fiable. Pour l'utilisateur final, la nature technologique de la cellule utilisée pour produire de

l'énergie importera donc peu en premier lieu. Les paramètres les plus pertinents sont donc tout d'abord le prix du watt crête du module (W_c), son rendement, sa durée de vie, sa taille, son poids, son apparence esthétique et l'impact de la fabrication et du retraitement sur l'environnement. Ainsi, en fonction des applications visées, chaque critère sera plus ou moins pondéré pour mieux sélectionner les meilleures combinaisons (système autonome hautement sécurisé, système de forte production pour la connexion réseau, production domestique, systèmes embarqués et portables, ...etc).

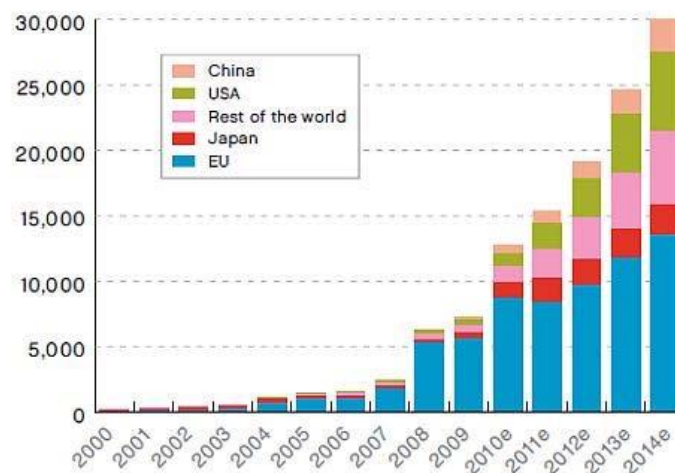


Figure1. Répartition de la production mondiale du photovoltaïque.

A l'heure actuelle, la production d'électricité par conversion photovoltaïque de l'énergie solaire a atteint un stade industriel en utilisant les cellules à base de silicium cristallin. Cependant, une utilisation massive de l'énergie solaire nécessite une réduction supplémentaire des coûts de production de ce matériau qui produit un KWh très cher par rapport à celui donné par les sources classiques. Pour pallier à cela, un grand nombre d'équipes de recherches explorent et élaborent d'autres matériaux en couches minces pour fabriquer des cellules solaires à moindre coût et plus performantes.

Dans cette perspective, la filière basée sur les composés en couches minces autre que la filière Silicium est en émergence et se présente comme une alternative intéressante. Le travail doctoral détaillé dans cette thèse s'inscrit dans ce contexte

Les matériaux binaires en couches minces du type $A^{IV}B^{VI}$ et $A_2^VB_3^{VI}$ tels que le PbS et le Bi_2S_3 ont suscité un très grand intérêt. Ces matériaux, possédant un gap optique

dans le visible pour l'un et le proche infrarouge pour l'autre, ont vu le jour ces dernières décennies et sont encore au stade d'expérimentation. Ils ont été reconnus bons candidats comme couches absorbantes et bon marché. Afin d'améliorer le rendement des cellules solaires fabriquées à base de ces matériaux, nous avons choisi de conserver à la base ces deux matériaux et d'adapter uniquement le positionnement du gap optique de la couche absorbante. Ce sera le cas du matériau composite $(\text{PbS})_x(\text{Bi}_2\text{S}_3)_{1-x}$, qui est préconisé remplir ce rôle par ajustement de la variable stoechiométrique x .

Afin d'améliorer et d'approuver un procédé simple et économique de dépôt de couches minces de matériaux utiles aux dispositifs photovoltaïques, le travail de recherche qui a été entrepris a pour objectifs de mettre en lumière l'influence de la variation de la composition sur les caractéristiques des couches minces $(\text{PbS})_x(\text{Bi}_2\text{S}_3)_{1-x}$. Pour ce faire, des échantillons de ce composé ont été déposés par la technique du spray pyrolysis puis caractérisés sur le plan structural, morphologique et optique.

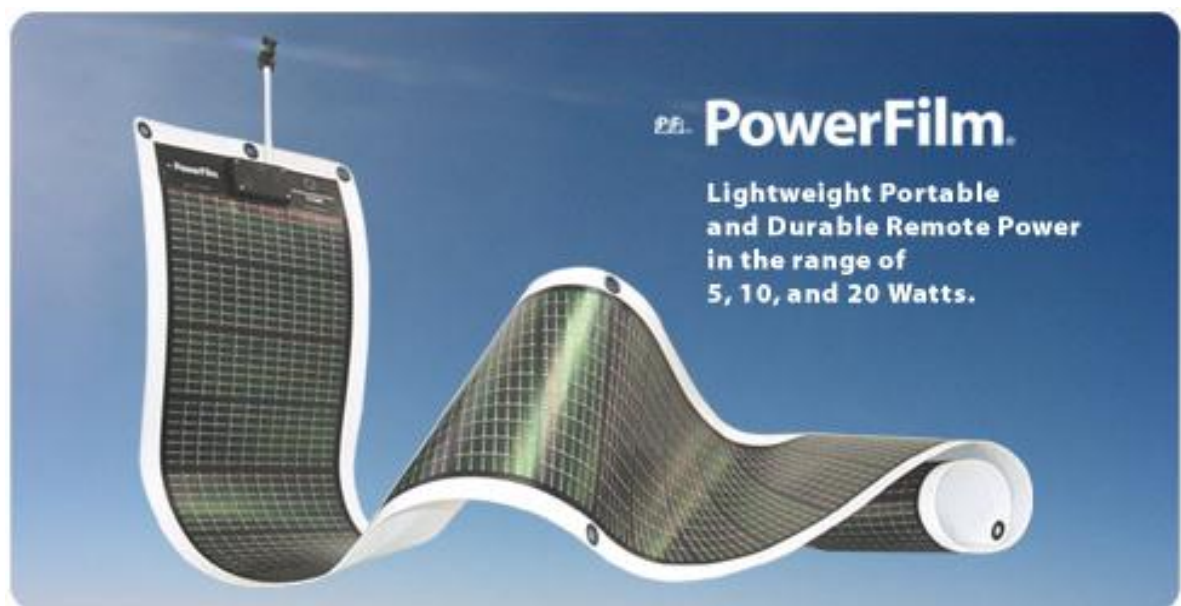
Le plan de la thèse a été réparti sur cinq chapitres:

- Le premier chapitre est organisé en deux parties: la première sera consacrée aux matériaux destinés à la conversion photovoltaïques et à ses différentes filières technologiques. La deuxième partie quant à elle englobera les recherches bibliographiques sur les propriétés des matériaux PbS et Bi_2S_3 .
- Le deuxième chapitre détaillera l'état de l'art des couches minces et leurs techniques de déposition puis un descriptif du procédé de déposition de nos couches minces, en l'occurrence, la technique du "spray pyrolysis", sera détaillé.
- Le troisième chapitre sera consacré à la caractérisation structurale des couches déposées.
- Le quatrième chapitre quant à lui est totalement dédié à la microscopie électronique à balayage et la caractérisation morphologique des films.
- Le cinquième chapitre portera sur la caractérisation optique et la détermination des paramètres optiques des couches fabriquées.
- En enfin, une conclusion générale traçant l'ensemble des résultats importants obtenus viendra clôturer notre travail de thèse.

Chapitre I



Les cellules photovoltaïques et les technologies associées



1^{ère} Partie

La filière photovoltaïque dans tous ces états

I.1.1 Introduction

L'effet photovoltaïque est un des effets photoélectriques. Il est mis en œuvre dans les cellules photovoltaïques pour produire de l'électricité à partir du rayonnement solaire. L'effet photovoltaïque a été découvert par Edmond Becquerel en 1839. Cette découverte présentée comme à l'origine des piles solaires reste pour longtemps en suspend, mais fera l'objet de multiples théories, la plus célèbre, est celle ayant été décrite par Albert Einstein et publiée en 1905. C'est par l'étude de l'effet photovoltaïque qu'Einstein a soutenu sa thèse sur la nature corpusculaire de la lumière, spéculant que la courant induit lors de l'effet photovoltaïque résulte de l'absorption de corpuscules énergétiques provenant de la lumière et qu'il baptisa "photons" par les électrons périphériques d'un matériau semiconducteur, qui, en se déplaçant produisent un courant électrique.

Deux technologies, **le silicium cristallin et les cellules à couches minces**, dominent actuellement le marché. L'amélioration de la performance du photovoltaïque fait l'objet d'efforts soutenus et une nette croissance de la part de plusieurs pays tels que le notre.

Dans ce chapitre, nous allons commencer dans la première partie par rappeler brièvement le principe de la conversion de l'énergie solaire en énergie électrique qui repose sur l'effet photoélectrique, c'est-à-dire la capacité des photons à créer des porteurs de charge (électrons-trous) dans un matériau. Nous passerons en vue par la suite les différentes filières technologiques et nous aborderons à la fin de cette partie le large domaine des cellules PV dites "couche mince" qui constitue ce que certains appellent les cellules de seconde génération.

Dans la seconde partie du chapitre nous ferons un zoom sur les principales propriétés physiques des couches minces à base des matériaux qui composent les films que nous avons élaborés.

I.1.2 Principe de la conversion photovoltaïque [1-10]

I.1.2.1 Rayonnement solaire et l'effet photovoltaïque

L'énergie renouvelable utilisée pour produire l'effet photovoltaïque est le rayonnement solaire. Le soleil d'un point de vue astronomique, n'est qu'une petite étoile 696000 km de rayon. Mais l'énergie qu'elle dégage sous forme de rayonnement électromagnétique, dû aux réactions de fusion thermonucléaires qui ont lieu au sein de son noyau sont phénoménales. La terre qui est située à une distance approximative de 150 millions de kilomètres de cet astre, n'intercepte qu'une toute petite fraction de cette énergie qui correspond par an à environ 1,5 TWh, soit 10000 fois la consommation humaine annuelle. On peut remarquer que les écosystèmes assurant notre symbiose, c.à.d. utilisant les phénomènes de photosynthèse, n'utilisent que 0,24% de cette énergie offerte. Le soleil ne dégage pas toute son énergie sur une seule longueur d'onde, mais sur toute une gamme s'étalant du domaine de l'ultraviolet jusqu'à l'infrarouge lointain comme l'illustre la figure I-1.

Comme l'indique son spectre d'émission, on peut considérer le soleil comme étant un corps noir à la température de 5800 K, mais le rayonnement offert sur terre n'est pas complet. En effet, celui-ci dépend également des interactions avec l'atmosphère: ainsi, 30% environ de l'énergie est réfléchi, et de nombreuses atténuations sur certaines longueurs d'onde ont lieu à cause des phénomènes de diffusion et d'absorption par différentes molécules de gaz ou d'aérosols, dont les plus actives sont l'ozone (O_3), le dioxygène (O_2) et l'eau H_2O . On trouvera également le di-azote (N_2), l'argon (Ar) et les gaz carboniques.

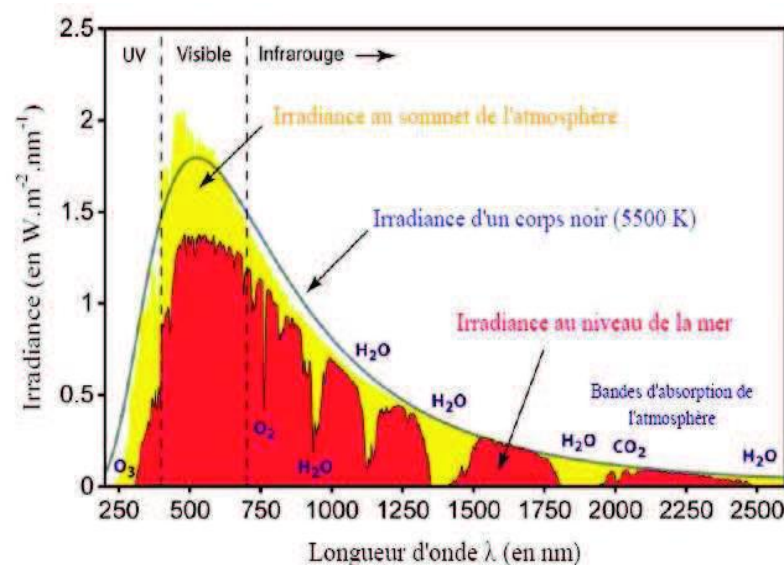


Figure I-1. Spectre de l'irradiance solaire en fonction de la longueur d'onde [2].

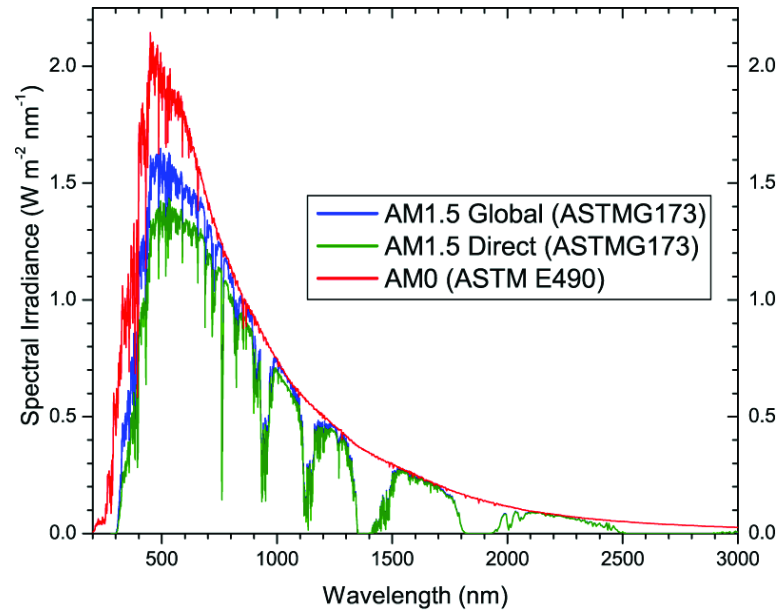


Figure I-2. Spectres solaires relevés dans plusieurs conditions selon la conversion AM.

Le rayonnement au sol sera donc fonction de la composition et de l'épaisseur d'atmosphère traversée, c'est pourquoi, afin d'en tenir compte tout en considérant également la position du soleil au cours de la journée et des saisons, on définit un coefficient **m**, adimensionnel, appelé masse atmosphérique ou encore, nombre d'air masse (**AM**), défini par [1]:

$$m = \frac{P}{P_{atm} \times \sin(A)} \times \exp\left(-\frac{z}{z_0}\right) \quad (I - 1)$$

où P représente la pression (en bars), P_{atm} la pression atmosphérique ($P_{atm} = 1.013$ bar), A l'élévation du soleil sur l'horizon (en °), l'altitude concernée (en km) et z_0 l'épaisseur verticale moyenne de l'atmosphère terrestre ($z_0 = 7,8$ km).

Dans l'espace hors atmosphère, on se trouve dans les conditions dites AM0. Au sol; dès lors que le soleil est au zénith, on se trouve en conditions AM1, et pour un soleil à $A = 30^\circ$, on se trouve en conditions AM2.

Le spectre de référence qui permettra de caractériser et de comparer les performances des cellules solaires photovoltaïques sera un spectre AM1,5, pour une puissance incidente de 1000 W/m^2 et une température ambiante de 25°C . Cela correspond à un rayonnement solaire ayant traversé 1,5 d'épaisseurs d'atmosphères de composition moyenne standard, et pour une position soleil-sol de 41.8° .

Le rayonnement solaire étant polychromatique, cela suggère qu'à chaque longueur d'onde est associé un photon. Chaque photon est porteur d'une énergie E . La relation entre cette énergie et la longueur d'onde est définie par:

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (I - 2)$$

h étant la constante de Planck (J.s), c la vitesse de la lumière dans le vide ($m.s^{-1}$), ν la fréquence (Hz) et λ la longueur d'onde (m).

L'énergie E peut être exprimée en eV en utilisant la formule suivante:

$$E = \frac{1.24}{\lambda(\mu m)} \quad (I - 3)$$

La conversion photovoltaïque peut donc être simplement définie comme la transformation de l'énergie des photons en énergie électrique grâce au processus d'absorption de la lumière par la matière.

I.1.2.2 Principe de la conversion photovoltaïque [S-1][S-2]

La définition de l'effet photovoltaïque citée précédemment, sous entend que si les électrons de la bande de valence du semiconducteur acquièrent une énergie suffisante en provenance de la lumière, ils peuvent se retrouver dans la bande de conduction créant ainsi une paire électron/trou. L'absorption d'un photon d'énergie $h\nu$ par les électrons du matériau semiconducteur et la création de la paire électron/trou, vouée à la génération d'un courant électrique est à l'origine de l'effet photoélectrique.

Cette absorption énergétique, est régie par la valeur du gap optique du matériau illuminé. On peut ainsi définir trois cas de figure selon l'énergie du photon incident, figure I-3.

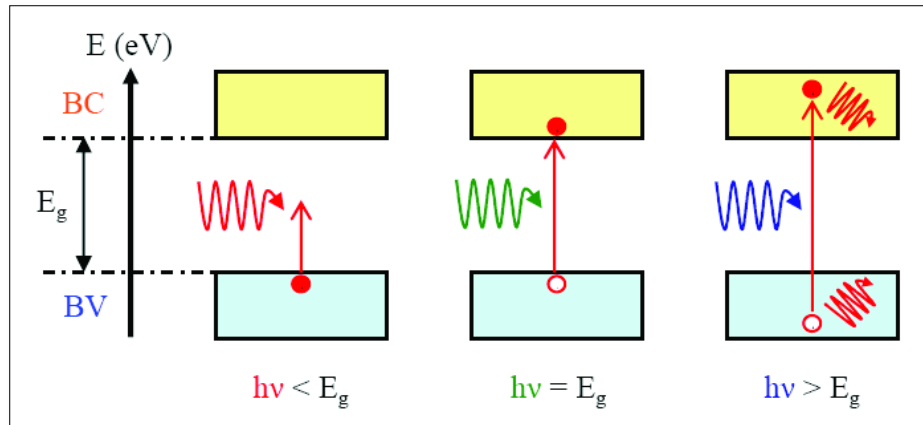


Figure I-3. Les trois cas de figure illustrant l'absorption d'un photon par un semiconducteur

- Le premier cas correspond à un photon portant une énergie inférieure à l'énergie du gap E_g . Dans ce cas l'énergie acquise par un électron se trouvant dans la bande de valence (BV) est insuffisante pour qu'il puisse traverser la barrière énergétique le séparant des états permis de la bande de conduction (BC). Ainsi, tous les photons ayant une énergie inférieure à E_g ne sont pas convertis en paire électron/trou et ne pourront pas par conséquent participer à l'établissement du courant photovoltaïque final.
- La seconde possibilité correspond au cas idéal où l'énergie $h\nu$ du photon incident est égale à l'énergie du gap. Dans de telles conditions, les électrons acquièrent suffisamment d'énergie pour passer de la BV vers la BC et créer une paire électron/trou. L'énergie du gap définit ainsi la limite énergétique pour le phénomène d'absorption.
- Enfin, la dernière possibilité correspond au cas où l'énergie du photon est supérieure à l'énergie du gap. Dans ce cas, la conversion des photons en paires électron/trou est possible; mais une partie de l'énergie absorbée est dissipée sous forme de phonon. Cet excès d'énergie représente une perte et ne participera pas non-plus à l'établissement du courant photovoltaïque mais induira un phénomène d'échauffement du matériau appelé thermalisation.

L'absorption et la conversion d'un photon en paire électron/trou ainsi décrites, nécessite un matériau dans lequel le passage de l'électron du haut de la BV vers le bas de la BC se fait de manière directe, comme cela est illustré sur la figure I-4.

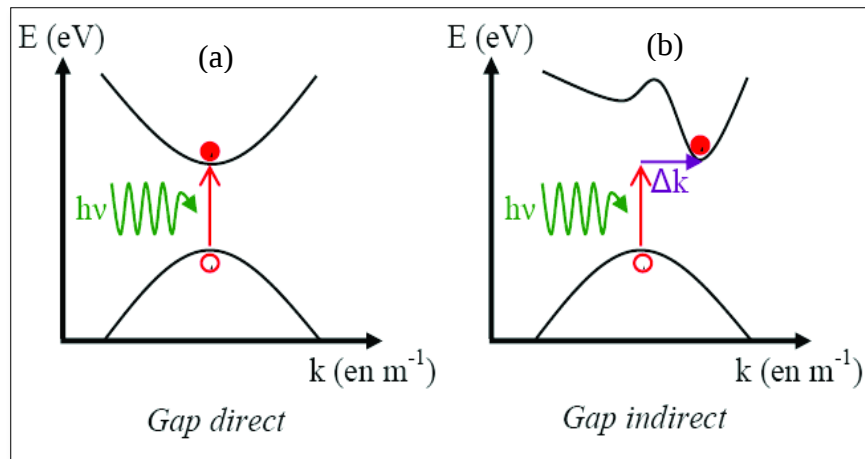


Figure I-4. Illustration schématique de gaps énergétiques (a) matériau à gap direct (b) matériau à gap indirect.

I.1.2.3 Principe d'une cellule photovoltaïque

Le principe d'une cellule photovoltaïque, mettant à profit l'effet photovoltaïque lui-même basé sur le phénomène d'absorption de la lumière par la matière, est résumé par les étapes suivantes, figure I-5:

- Fabrication d'une jonction PN à l'aide d'un semiconducteur dopé N et un semiconducteur dopé P.
- Exposition de la jonction à une radiation lumineuse.
- Génération de paires électron/trou par l'absorption d'un photon d'énergie suffisante.
- Déplacement des porteurs de charges vers la zone N pour les électrons et P pour les trous sous l'effet du champ électrique créé au niveau de la jonction.
- Apparition d'une différence de potentiel et donc d'une tension entre les deux faces de la jonction.
- Connectée à une charge, la jonction délivre un courant électrique.

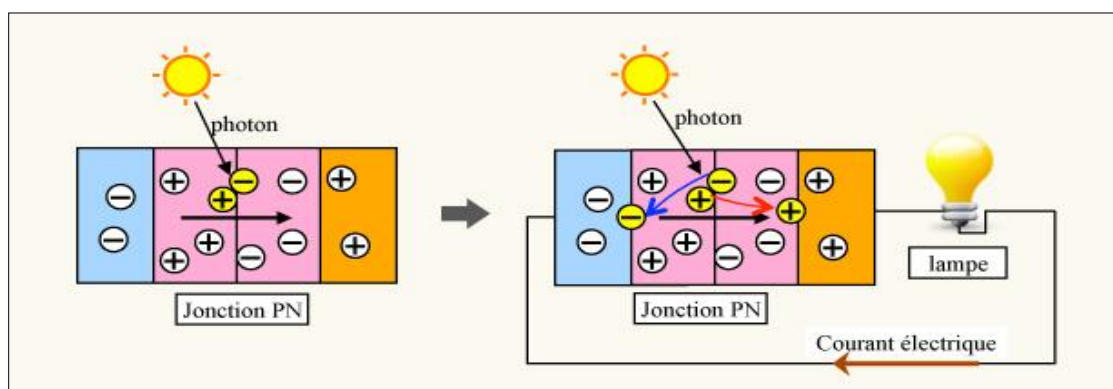


Figure I-5. Principe d'une cellule photovoltaïque [S-3].

I.1.3 Les différentes filières photovoltaïques

I.1.3.1 Les matériaux pour la conversion photovoltaïque

Le choix du matériau utilisé dans les cellules solaires repose sur divers facteurs dont sa capacité à **absorber le rayonnement solaire**. Plusieurs matériaux peuvent être utilisés comme semiconducteurs pour la fabrication des cellules photovoltaïques. En effet, le rayonnement solaire contient des lumières de différentes longueurs d'onde: rayons ultraviolets, infrarouges et visibles. Une partie du spectre solaire, partie qui dépend de la valeur du gap E_g du semiconducteur, est absorbée et participe à la création de paires "électron-trou". Dans un semiconducteur, le photon d'énergie adéquate pourra promouvoir un électron de la bande de la bande de valence vers la bande de conduction. Cette transition génère deux types de porteurs, les électrons de conduction et les trous. Ces paires d'électron-trou ainsi créés serviront à générer un courant avant de se recombiner. Ainsi, la valeur du gap optique représente un paramètre prédominant dans le choix du matériau destiné à la conversion photovoltaïque.

I.1.3.2 Les filières photovoltaïques

I.1.3.2.1 L'omniprésence d'un matériau: Le Silicium

Les cellules solaires à base de silicium furent les premières à être employées pour générer du courant électrique, notamment pour les grands débuts de l'aérospatial dans les années 60 et 70. Le silicium étant l'un des éléments les plus abondants sur la croûte terrestre, présent sous forme d'oxyde, constitue un semiconducteur très apprécié dans l'industrie microélectronique et la conversion photovoltaïque. Aujourd'hui, près de 95% des cellules solaires commercialisées sont à base de silicium cristallin ou non, figure I-6.

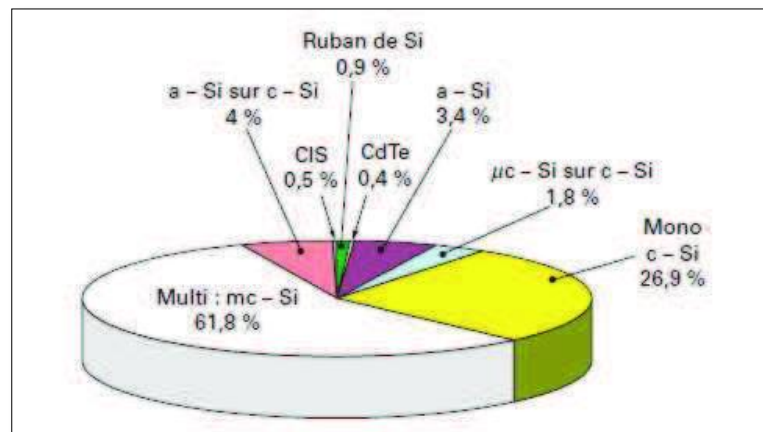


Figure I-6. Répartition de la part de marché des principales cellules photovoltaïques [3].

Comme on peut le constater sur la figure 6, la filière silicium englobe plusieurs technologies, la plus prépondérante demeure le silicium poly-cristallin (petits grains) et multi-cristallin (gros grains), juste avant le silicium monocristallin. Les principales différences entre ces deux technologies, résident principalement dans le rapport performances/prix des dispositifs. En effet, si les cellules en silicium monocristallin peuvent atteindre des rendements légèrement supérieures à 25%, leur prix demeure plus élevé. Les cellules au silicium poly-cristallin, quant à elles, peuvent fournir des rendements maximaux d'un peu moins de 22%. D'autres technologies secondaires ont su se développer et trouver des niches commerciales telles que les couches microcristallines ($\mu\text{c-Si}$) et le silicium ruban, qui présentent l'avantage de consommer moins de matière première lors de leur conception. La figure I-7 résume les performances obtenues pour les différentes technologies existantes.

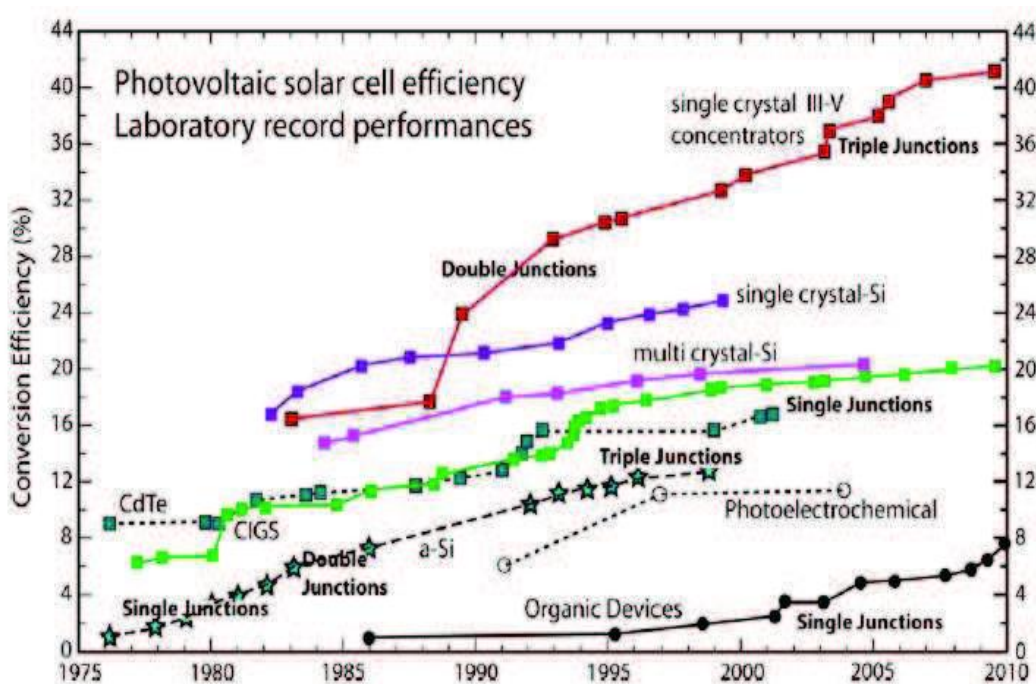


Figure I-7. Récapitulatif des meilleures performances des technologies commercialisées ou non [4].

Malgré que la filière silicium est et restera la filière prépondérante dans la conversion photovoltaïque, néanmoins, on peut pointer du doigt son aspect souvent énergivore qui induit sur cette technologie un Bilan Carbone discutable. Un autre point négatif de la filière silicium, est la difficulté de prendre en charge un recyclage efficace des panneaux solaires arrivant en fin de vie (15 ans).

I.1.3.2.2 L'émergence de la filière Couches Minces

Les cellules solaires à base de silicium possèdent une couche absorbante, c.à.d. une jonction PN dominée principalement par l'épaisseur de la zone type P, allant de 200 à 400 μm . Grâce un pouvoir absorbant beaucoup plus important, des matériaux, ainsi que leurs alliages, binaires et ternaires permettent de fabriquer ces cellules solaires à partir de couches de faibles épaisseurs, s'étalant de 20 nm à 10 μm . Ceci a donné naissance à une nouvelle technologie connue sous nom filière **couches minces**.

Sous l'appellation couches minces, se groupe une famille plus importante de cellules dont les principaux représentants qui parviennent à se démarquer tant au niveau des performances qu'au niveau commercial sont: le di-sélénure de cuivre d'indium et gallium (CuInGaSe_2) très connus sous le nom de (CIGS), le tellure de cadmium (CdTe) mais aussi le silicium amorphe (a-Si).

A l'exception des cellules au silicium amorphe, les matériaux des technologies **CIGS** et **CdTe** sont à gaps directs, ce qui explique leur fort pouvoir absorbant.

Si l'on regarde les performances obtenues pour une cellule au CdTe sur la figure I-7, on se rend compte que les performances maximales atteintes ces dernières années restent inférieures à celles obtenues pour les technologies silicium et CIGS. L'intérêt porté à cette technologie est un peu en déclin, d'autant plus qu'il existe un verrou technologique important lié à l'utilisation du cadmium qui est un élément connu pour sa grande toxicité. Cependant, elle demeure assez présente sur le marché économique, grâce à toute une série d'avantages, dont une énergie de gap de 1.5 eV associée à un fort pouvoir absorbant qui est supérieur à 5.10^5 cm^{-1} . Elles possèdent aussi une grande stabilité chimique des matériaux, qui sont obtenus par un large choix de procédés de dépôt. Enfin il faut noter que, contrairement aux cellules à base de silicium cristallin, les cellules de la filière couches minces peuvent se trouver aussi bien dans la configuration substrat, c.à.d. le verre placé en face arrière, ou superstrat, c.à.d. le verre placé en face avant, rendu possible l'intermédiaire **d'oxyde conducteur transparent** (TCO) utilisé en guise d'électrode, figure I-8.

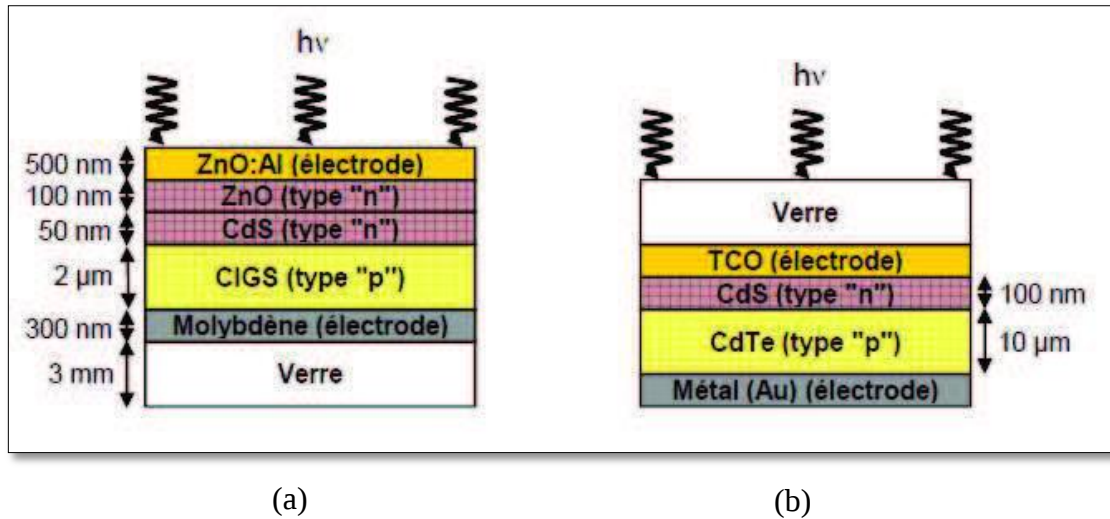


Figure I-8. Structures de cellules photovoltaïques de la filière couches minces. (a) couche absorbante à base de CIGS (b) couche absorbante à base de CdTe.

La troisième famille qui se détache dans cette famille importante de cellules photovoltaïques est la technologie au **silicium amorphe**. Tout comme pour les technologies à base de CIGS et de CdTe, elle a été introduite pour la toute première fois dans les années 1970 et n'a jamais cessé de progresser jusqu'aux années 2000 où, au vu de ses rendements et de son rapport qualité/prix, elle occupera un certain nombre de niches commerciales, notamment en ce qui concerne l'appareillage portable.

Le gap restant tout de même celui du silicium, c.à.d. un gap indirect, les systèmes à base d'alliages amorphes de silicium et de germanium hydrogénés sont eux aussi étudiés avec attention car ils permettent d'avoir une meilleure absorption. Pour l'instant leurs propriétés optoélectronique restent insuffisantes pour trouver des applications sur le marché photovoltaïque.

Les différents avantages et inconvénients des trois principales technologies de la filière couches minces, selon quatre types de procédés de dépôts sont résumés sur le tableau I-1.

Filière (Procédé associé)	Avantages	Inconvénients
a-Si:H PIN (PECVD)	Procédés basse température bien maîtrisé Rayures laser au point	Faibles rendements Dégradation rapide des performances sous lumière (30%) Très faibles vitesses de dépôt Précurseurs dangereux Procédés sous vide secondaire
Tandem a-Si-Ge:H (PECVD)	Réponse dans le rouge améliorée	Dégradation sous lumière (18 %) Coût plus élevé du germanium Structure plus complexe
Triple a-Si:H (PECVD)	Meilleure stabilité	Dégradation sous lumière (12 %) Structure très complexe
CdS-CdTe (Close Space Vapour Transport CSVT)	Energie de gap Optimale Bons rendements Bonne stabilité (stœchiométrique) Grandes vitesses de dépôt Procédé de fabrication compatible avec l'industrie du verre Coût potentiel faible	Toxicité du cadmium et de ses composés Ressources en tellure limitées Difficultés avec le contact arrière
CdS-CIGS (Chemical Bath Deposition CBD) Co-évaporation)	Très bons rendements Possibilité tandem Bonne stabilité Coût potentiel faible	Forte sensibilité à l'humidité Procédés de dépôt sous vide Faibles vitesses de dépôt Rareté de l'indium Nécessité de prétraitement à l'exposition lumineuse

Tableau I-1. Principaux avantages et inconvénients des technologies commercialisés de la filière couches minces [5].

I.1.3.2.3. Le marché de la faible puissance: Les cellules hybrides et organiques

Le marché de la faible puissance est surtout destiné à deux types de cellules solaires, dont le principe de fonctionnement n'a rien avoir avec les technologies citées précédemment. La première de ces technologies récentes est la **technologie organique**. L'autre technologie s'appuyant sur le marché de la faible consommation est la cellule **photo- électrochimique**, dite de Grätzel du nom de son inventeur. L'acronyme anglais de ces cellules est DSSC pour Dye Sensitized Solar Cell, soit cellule solaire à colorant photosensible. En effet, contrairement au principe qui a été décrit au paragraphe (§ II-3-1), il n'existe pas de jonction PN à proprement dit, et l'absorption de la lumière incidente se fait par l'intermédiaire du spectre d'absorption des molécules d'un **colorant**, dont le meilleur candidat actuel est un complexe organométallique à base de ruthénium (Ru), figure I-9.

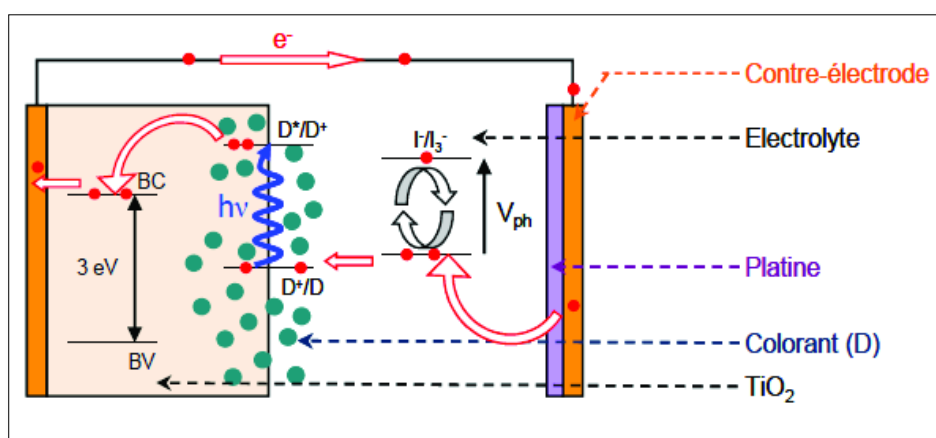


Figure I-9. Schéma de principe d'une cellule photo-électrochimique [6].

Le colorant est déposé sur la surface d'un semiconducteur à large gap, en l'occurrence du dioxyde de titane (TiO_2), de façon à ce qu'il puisse lui transférer un électron qui passera dans sa bande de conduction. Le TiO_2 utilisé traditionnellement dans ce type de cellule est en général la succession de deux couches minces déposées sur un oxyde transparent conducteur qui joue le rôle d'électrode. Ces deux couches minces de TiO_2 , ne diffèrent que par leurs propriétés morphologiques, en particulier la porosité. En effet, la couche mince inférieure, directement en contact avec l'électrode est dense afin d'éviter les phénomènes de court-circuit liés à la présence d'un électrolyte. L'autre couche mince de TiO_2 est en contact avec le colorant. Elle est poreuse afin d'augmenter la surface de contact ceci a pour conséquence l'amélioration et l'optimisation des échanges électroniques.

Les rendements maximaux obtenus avec ce type de technologies n'excèdent pas 13%. Ceci est principalement dû aux nombreux phénomènes de recombinaisons, favorisés par l'absence d'une zone nette de séparation des charges.

Afin de pouvoir s'affirmer sur le marché de la faible puissance, de nombreux travaux de recherches et de développement sont actuellement tentés, notamment en orientant la technologie sur l'usage de colorants multiples. Outre les avantages de recyclabilité aisée, les coûts de production réduits ainsi qu'une disponibilité de matière première non onéreuse, ont permis à ces cellules d'exister sur le marché du photovoltaïque depuis les années 2000.

I.1.3.2.4. les promesses des cellules multi-jonctions

Au-delà des technologies photovoltaïques déjà commercialisées, de nombreux systèmes et principes d'amélioration des performances sont en voie de recherche et de développement. Ceci est dû toujours aux nombreuses pertes ayant lieu quasiment à tous les niveaux de conversion et de collection. En tenant compte uniquement des pertes citées, on peut définir une limite théorique de rendement η , dite **limite de Shockley-Queisser** qui ne peut excéder 30.5% pour une cellule constituée d'une seule jonction PN à base d'un matériau à énergie de gap optimum sous un spectre solaire AM1.5. Les meilleurs candidats à de telles performances sont le silicium monocristallin, le CIGS, l'InP et le GaAs, mais leurs rendements réels ne dépassent pas 25%.

Il faut noter que dans tous les cas de figure, les valeurs maximales de rendements obtenus sont très éloignées du **rendement théorique de Carnot** pour une cellule idéale et qui est de 95%. Cependant, les meilleurs gaps permettant de s'approcher de la limite théorique de Shockley-Queisser sont ceux des matériaux binaires III-V qui pourtant n'existent pas sur le marché économique mondial. L'intérêt pour la technologie GaAs a commencé dès les années 1980. Cette technologie se distingue juste derrière les cellules à base de Si-monocristallin, mais son coût de fabrication et ses moyens de production ne peuvent pas intéresser l'alimentation énergétique civile, c'est pourquoi seule l'industrie aérospatiale l'a utilisé jusque là. En fait, la rentabilité de ce type de matériau se fait par la réalisation de **cellules photovoltaïques multi-jonctions**.

Le fait que les hétérojonctions PN de ces matériaux peuvent être réalisées sous forme de couches minces permet de développer un empilement de ces dernières dans un ordre décroissant des gaps. Cela engendre alors une conversion beaucoup plus importante des photons incidents, et donc le franchissement de la limite de Shockley-Queisser devient

possible. Il est théoriquement possible d'empiler jusqu'à 6 jonctions PN en couches minces afin de réaliser un système très performant, mais à l'heure actuelle seule des empilements de deux jonctions (tandem) et de trois jonctions (tri-jonctions) ont donné des résultats exploitables, car l'architecture très complexe de la cellule multi-jonction nécessite de nombreuses couches fenêtres et barrières afin de convertir efficacement les photons incidents.

La collection des électrons photo-générés constitue elle aussi un verrou dans ce type de cellules car on peut soit appliquer deux électrodes, i.e. une couche de tête et un contact arrière, soit multiplier les terminaux de collection entre chaque jonction PN, ce qui augmente encore plus la complexité de ces structures et empêche évidemment toute forme de commercialisation pour le moment.

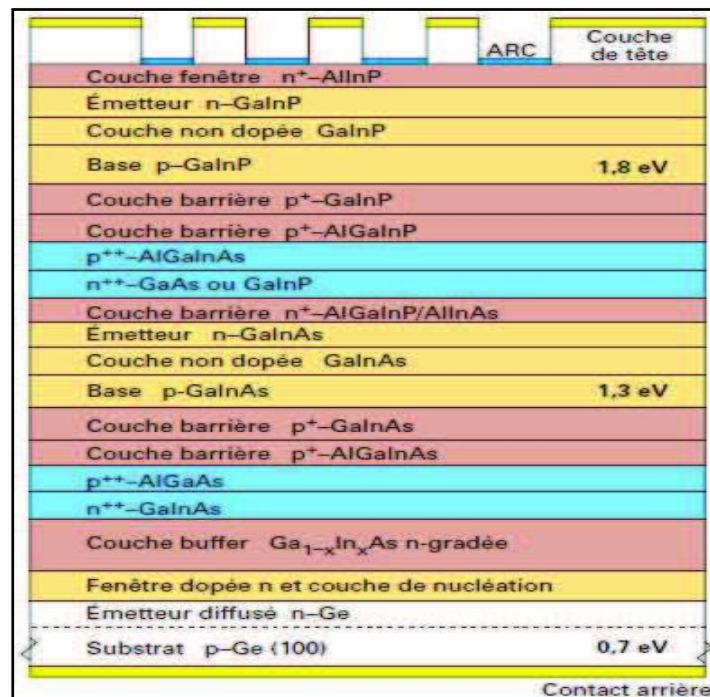


Figure I-10. Exemple d'une cellule solaire tri-jonctions.

I.1.3.2.5. Des nano-objets pour les cellules solaires

Une autre voie possible pour dépasser la limite de Shockley-Queisser réside dans l'usage de **nano-cristaux semiconducteurs**. L'essor actuellement important de ce type de travaux de recherche et de développement est directement lié aux activités scientifiques dans le domaine des nanosciences et leurs applications.

Les nanostructures possèdent des propriétés qui peuvent être totalement différentes des matériaux massifs ou en couches minces et peuvent en particulier amener une propriété de **confinement quantique** potentiellement exploitable pour de nouveaux concepts de cellules solaires. A l'échelle nanométrique, en réduisant une, deux ou trois dimensions, on obtient respectivement des puits, fils et des boîtes quantiques (quantum dots QD), dont les fonctions de dispersion d'énergie E en fonction du vecteur d'onde k sont représentées sur la figure I-11.

On remarque que plus les dimensions sont réduites plus l'énergie aura tendance à se discrétiser, ce qui peut être exploité pour convertir plus de photons incidents et/ou de multiplier les paires électrons/trous générés.

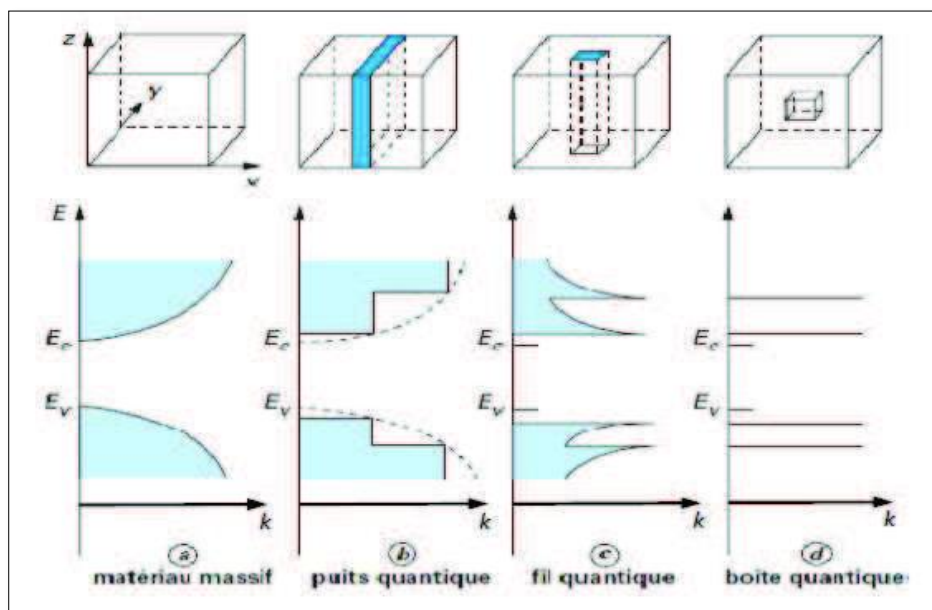


Figure I-11. Densité d'état d'énergie en fonction du vecteur d'onde pour différents cas de confinements [7].

Les dispositifs utilisant ces propriétés sont toujours au stade d'expérimentation: il s'agit de cellules à bande intermédiaire (MIB), des cellules à multiples génération d'excitons (MEG) et des cellules à porteurs chauds (HC).

Les nano-cristaux couramment utilisés pour réaliser ce genre d'artifices sont des semiconducteurs binaires ou ternaires tels que GaAs, InP, InGaP, car ils représentent théoriquement les meilleurs sources de résultats dès lors qu'ils sont utilisés dans un matériau confinant à grand gap tels que SiO₂ ou le ZnO. D'autres nano-cristaux tels que le PbSe, le PbS ou le InAs sont également utilisés, mais plus pour des cellules de type MEG.

Comme exemple de cellule solaire à base de nano-cristaux, nous allons expliquer le principe d'une cellule MIB.

Les cellules MIB ont pour but de créer un niveau ou une bande énergétique intermédiaire dans le gap du matériau hôte, figure I-12. Ainsi, au lieu d'absorber à partir d'une seule longueur d'onde de coupure λ_{cv} , le dispositif va pouvoir générer des paires électrons/trous à partir de deux longueurs d'ondes λ_{ci} et λ_{iv} supplémentaires, ce qui revient à une cellule possédant trois gaps différents sans pour autant multiplier les jonctions PN comme c'est le cas pour les dispositifs multi-jonctions.

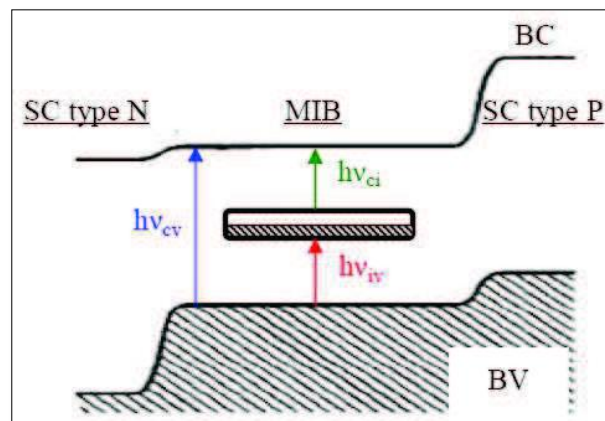


Figure I-12. Principe d'absorption dans une structure MIB [8].

Il existe deux façons expérimentales pour réaliser des absorptions dans ce type de technologie, figure I-13:

- ✚ Utilisation de multiples puits quantiques: ceci consiste à prendre en sandwich des couches minces de quelques nanomètres à faible gap dans le matériau confinant à grand gap. Cela permet alors à ce dernier d'absorber des photons de plus faible énergie que son gap.
- ✚ Utilisation d'un réseau de boîtes quantiques: dans un réseau, les boîtes quantiques sont suffisamment proches pour que leurs fonctions d'ondes se recouvrent et créent une bande intermédiaire qui sera électriquement à moitié pleine. Cela constitue un avantage certain pour le dispositif MIB, car il favorise la création de plusieurs excitons tout en diminuant l'influence des recombinaisons possibles grâce à l'utilisation d'un semiconducteur barrière.

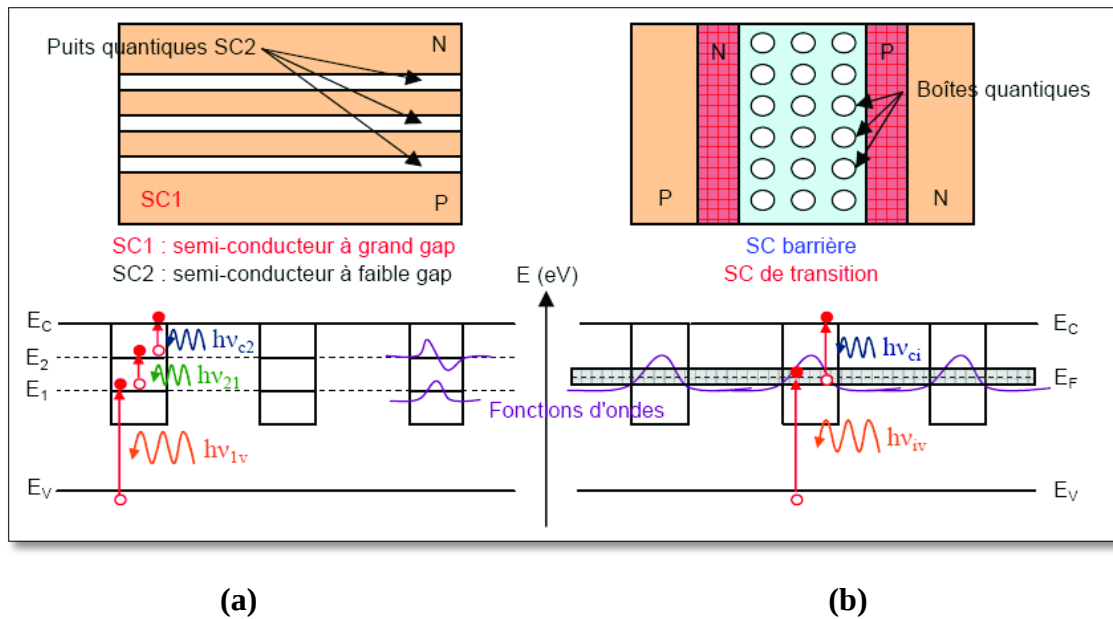


Figure I-13. Structures et principe de cellules photovoltaïques MIB. (a) Structure à multiples puits quantiques (b) structure à réseau de boîtes quantiques [7].

Si en théorie des rendements approchant les 50% sont possibles avec le premier type de structure MIB, leurs rendements expérimentaux ne parviennent pas à ces attentes, car ce type de structure favorisent les pertes photovoltaïques qui nécessite un surcoût et de la complexité structurale afin d'en diminuer l'influence.

Si le second type de technologies parvenait à aboutir expérimentalement, on peut espérer des rendements théoriques dépassant les 55%, ce qui est révolutionnerait totalement la filière photovoltaïque dans sa globalité.

2^{ème} partie

Les chalcogénures en couches minces pour les cellules photovoltaïques

I.2.1 Introduction

Comme nous l'avons déjà signalé dans la 1^{ère} partie, le choix d'un matériau pouvant être utilisé comme semiconducteur dans une cellule photovoltaïque repose sur plusieurs critères, entre autre sa capacité à absorber le rayonnement électromagnétique. C'est dans ce contexte que plusieurs matériaux ont été et sont toujours en cours d'étude et d'expérimentation, ouvrant la porte pour une course effrénée vers l'exploration de nouveaux matériaux pouvant apporter une réponse à la question éternelle que tout chercheur se pose: *Peut-on un jour trouver "le matériau" qui optimisera toutes les caractéristiques d'une cellule solaire?*

Pour atteindre cet objectif, c.à.d. de trouver un matériau alliant un bon rapport coût/efficacité, notre laboratoire propose l'étude de toute une variété de matériaux, parmi lesquels les matériaux composites de type $(A^{IV}B^{VI})_x(A_2^VB_3^{VI})_{1-x}$. Ces matériaux composites sont réalisés à base de chalcogénures binaires s'articlant sur un matériau pivot à savoir le Bi_2S_3 .

Dans le cadre de cette étude, le matériau Bi_2S_3 , communément connu sous le nom de bismuthinite, jouera le rôle du matériau hôte dans lequel sera incorporé en quantités contrôlées du PbS. Le choix de ces deux matériaux repose essentiellement sur l'étendu de leurs spectres d'absorption. En effet, possédant des gaps optiques qui s'étendent sur le visible pour le Bi_2S_3 et le proche infrarouge pour le PbS, on s'est proposé dans ce travail d'allier les propriétés de ces deux chalcogénures afin d'en produire un matériau, qui, grâce à la modulation de ses propriétés optiques pourra être utilisé comme matériau absorbant de rayonnement dans une cellule solaire à couche mince.

❖ Intérêts des matériaux PbS et Bi_2S_3

- Matériaux constitutifs abondants et peu chers
- Matériaux à gaps optiques directs
- Faibles gaps optiques
- Grande absorption optique; α de l'ordre de 10^4 cm^{-1}
- Possibilité d'obtention de couches minces de qualité appréciable à l'aide de procédés technologiques peu onéreux.

Cependant la toxicité très connue du plomb représente le plus grand inconvénient pour le composé PbS.

I.2.2 Zoom sur les matériaux $A^{IV}B^{VI}$ et $A_2^VB_3^{VI}$ [8-38]

I.2.2.1 Utilisation de chalcogénures dans le domaine de la microélectronique

Un chalcogénure est un composé chimique contenant au moins un élément de la famille des chalcogènes, qui correspond à la colonne VI-A du tableau de la classification périodique des éléments. Dans notre cas, nous ne nous intéressons qu'au soufre. Combiné à des éléments métalliques des colonnes (V) et (IV), les chalcogénures de métaux sont des semiconducteurs binaires ou ternaires possédant un très grand potentiel dans le domaine de l'électronique. Un grand nombre d'équipes de recherche se tournent aujourd'hui vers ce type de matériaux pour fabriquer des cellules solaires plus performantes et à moindre coût. La filière couche mince à base de chalcogénures commence ces dernières décennies à prendre de l'élan et s'inscrit comme une alternative intéressante.

Les tableaux (I-2) et (I-3) montrent les trois éléments chimiques qui sont à la base des couches minces que nous avons élaborées ainsi qu'un bref récapitulatif sur leurs principales propriétés respectivement.

IIIA	IVA	VA	VIA
5 B Bore	6 C Carbone	7 N Azote	8 O Oxygène
13 Al Aluminium	14 Si Silicium	15 P Phosphore	16 S Soufre
31 Ga Gallium	32 Ge Germanium	33 As Arsenic	34 Se Sélénium
49 In Indium	50 Sn Étain	51 Sb Antimoine	52 Te Tellure
81 Tl Thallium	82 Pb Plomb	83 Bi Bismuth	84 Po Polonium

Tableau I-2. Partie du tableau périodique contenant les éléments qui entrent dans la composition de nos couches.

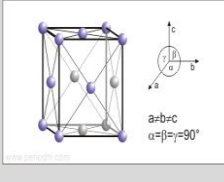
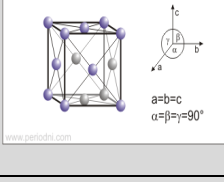
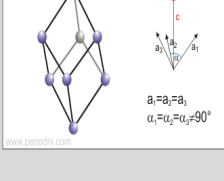
Elément	Symbole et numéro atomique	Groupe	Configuration électronique	Maille élémentaire	Aspect dans la nature
Soufre	S 16	VIA	$ns^2 np^4$		
Plomb	Pb 82	IVA	$ns^2 np^2$		
Bismuth	Bi 83	VA	$ns^2 np^3$		

Tableau I-3. Tableau récapitulatif des propriétés chimiques du soufre, du plomb et du bismuth.

I.2.2.2 Cas des composés Bi_2S_3 et PbS

Utilisés sous forme de couches minces, les chalcogénures de bismuth et de plomb peuvent remplir un rôle important dans les technologies photovoltaïques en tant que couches absorbantes de rayonnement électromagnétique. Ces matériaux sont en stade d'expérimentation et se présentent comme bons candidats, bon marché.

I.2.2.2.1 Structure cristalline

a) Structure cristalline du Bi_2S_3 [13][19][20] [S-4][S-5][S-6][S-7][S-8]

Le sulfure de bismuth (Bi_2S_3) apparaît naturellement sous forme de bismuthinite. Cette dernière, de type chalcogénure métallique, est un semiconducteur appartenant à la famille des stibnites A_2B_3 ($A = Bi, Sb$ et $B = S, Se$). Des études récentes ont montré que ces semiconducteurs possèdent un très grand potentiel en tant que générateurs photovoltaïques ou thermiélectriques.

Tous les minéraux de la famille des stibnites cristallisent dans une structure orthorhombique simple du groupe $Pbnm$ constituée de rubans parallèles, figure I-14. La maille élémentaire de cette structure est un prisme droit à base rectangle, formée de quatre molécules. Chaque

molécule est constituée de deux atomes de bismuth et trois atomes de soufre, ce qui constitue en tout 20 atomes par maille élémentaire.

Ceci permet en effet de mettre en évidence un empilement de couches d'atomes de même espèce suivant la séquence suivante:

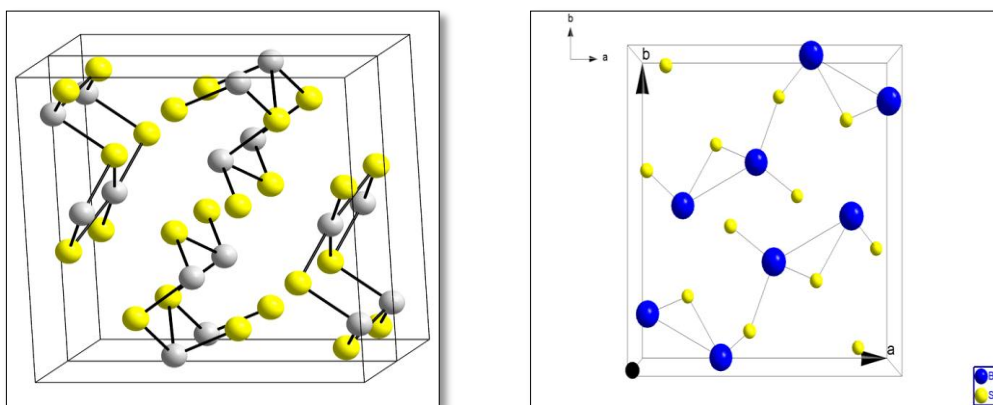
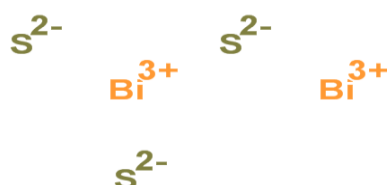


Figure I-14. Structure de la maille élémentaire du Bi₂S₃. (a) vue de profil (b) vue de face.

Les atomes de bismuth et de soufre se lient entre eux par de courtes et fortes liaisons covalentes (Bi-S) formant ainsi des chaînes parallèles à l'axe (001). Les liaisons (S-S) au sein d'une même chaîne sont faibles de type Van der Waals. Un ruban est formé grâce à la jonction d'une paire de chaînes par de faibles liaisons, figures I-15.a et b. Les rubans ainsi construits sont quasi unidimensionnels et forment des couches perpendiculaires à l'axe (010).

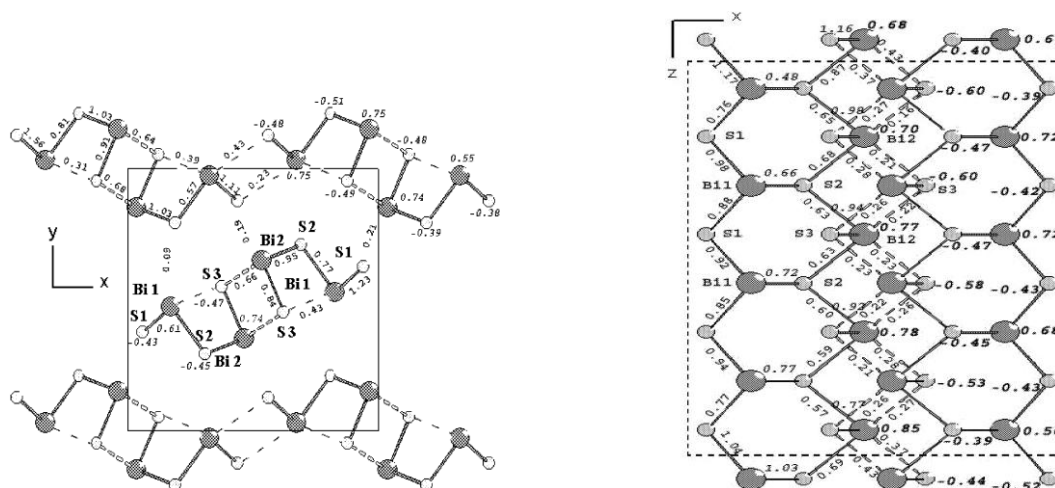


Figure I-15. Structure cristalline du Bi_2S_3 . (a) projection de cinq rubans sur l'axe xy (b) longueurs des liaisons et charges ioniques d'un cluster $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_{10}$ obtenues par calcul numérique [20].

b) Structure cristalline du PbS [S-9][38]

Le sulfure de plomb ou encore "sulfure de plomb (II)" au même titre que la PbSe et le PbTe appartient à la famille de semiconducteurs IV-IV. C'est un composé inorganique connu sous la formule chimique de PbS. Obtenue naturellement par la purification de la galène, il constitue le principal matériau du plomb. Le PbS cristallise dans la structure NaCl (rock-salt) appelée halite. Dans cette structure, les atomes de soufre constituent un réseau cubique à faces centrées et les atomes de plomb occupent les milieux des arêtes avec aussi un atome au centre du cube. Le paramètre de maille du PbS à l'état massif est $a = 5,9362 \text{ \AA}$ et son groupe d'espace est $Fm3m$, figures I-16.a, b et c.

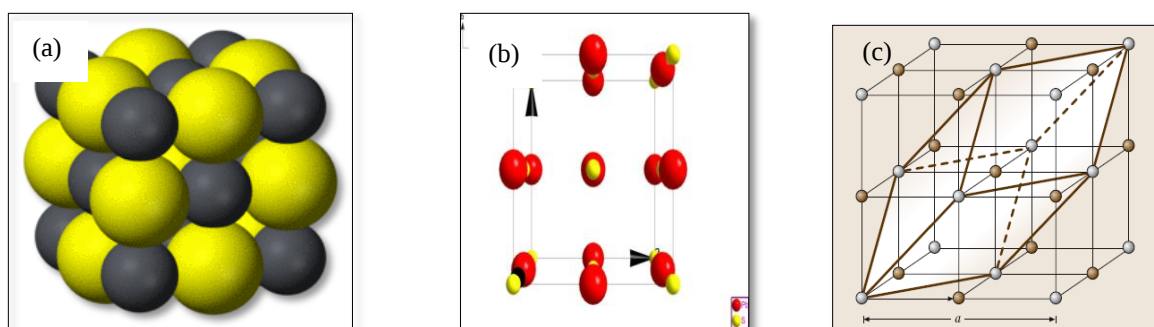


Figure I-16. Structure de la maille élémentaire du PbS. (a) maille compacte (b) maille vue de face (c) structure halite du PbS

I.2.2.2.2 Méthodes de synthèse

De part l'enjeu technologique du Bi_2S_3 et du PbS , un grand nombre de méthodes de synthèse ont été développées pour la déposition de ce composé. Celles-ci peuvent être classées principalement en deux grandes catégories selon la forme finale visée (monocristalline ou polycristalline). L'obtention de monocristaux peut se faire au moyen des techniques conventionnelles comme la technique de Czochralski. Quant à la seconde catégorie est due au progrès réalisés dans le domaine de la microélectronique qui pousse les chercheurs vers l'obtention de matériaux plus performants et de dimension de plus en plus petites.

Des couches minces des composés Bi_2S_3 et PbS de bonne qualité peuvent être obtenues à l'aide d'une myriade de techniques de déposition, les plus connues sont :

- ✓ Les techniques d'évaporation: parmi celles-ci on trouve; les techniques d'évaporation sous vide, Aerosol Assisted Chemical Vapor Deposition [21], reactive evaporation [22],
- ✓ La déposition par voie chimique et électro-chimiques [23-27]
- ✓ Les techniques d'électrodéposition cathodique ou anodique [20]
- ✓ Les techniques du spray pyrolysis [28-30]
- ✓ Les techniques de déposition par bain chimique (CBD) [31-33]
- ✓ La technique SILAR [34, 35].

Il existe bien entendu, une très large gamme de procédés technologiques de déposition de couches minces des composés Bi_2S_3 et PbS . Celles apparentées au notre seront abordées en détails dans le *chapitre II*.

I.2.2.2.3 Propriétés électroniques

La structure électronique des semiconducteurs massifs est constituée de deux bandes séparées par une bande interdite de largeur E_g . Dans le but de mieux comprendre les phénomènes mis en jeu et l'origine de cette structure, considérons une molécule de deux atomes identiques de silicium (Si_2), qui possède un centre d'inversion. L'atome de silicium possède dans sa dernière couche 4 électrons de valence, $[\text{Si}] = [\text{Ne}] 3s^2 3p^2$. Les électrons de valence forment des liaisons covalentes et lèvent la dégénérescence en énergie des orbitales s et p en orbitales liantes (énergies abaissées) et antiliantes (énergies rehaussées), figure I-17.a.

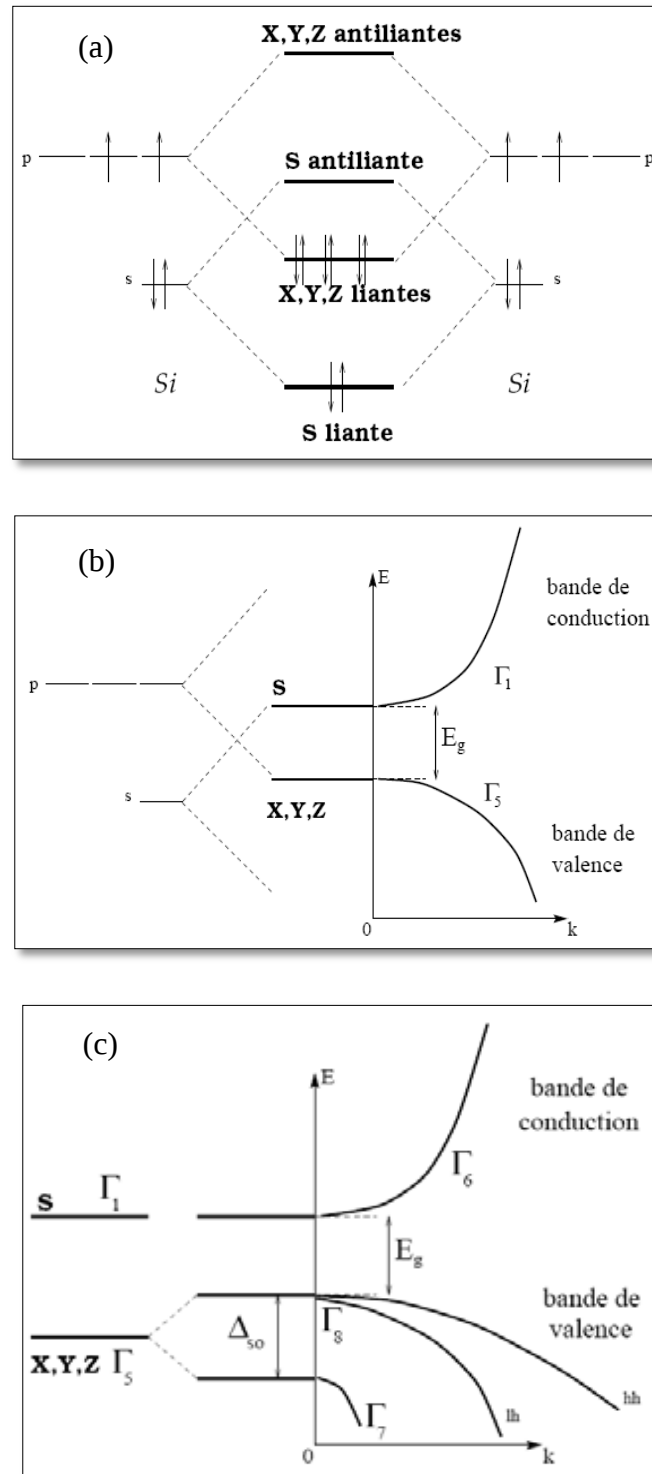


Figure I-17. (a) dédoublement de peuplement électronique entre deux niveaux d'énergie de 2 atomes de Si. (b) Schéma près de la zone de Brillouin à partir des orbitales s et $p_{x,y,z}$. (c) Schéma près de la zone de Brillouin en tenant compte du couplage spin-orbite .

Dans cette configuration, l'orbitale antiliante s de symétrie Γ_1 (notée selon la théorie des groupes) représente le premier niveau vide et les orbitales p_x, p_y, p_z liantes de symétrie Γ_5 correspondent au dernier niveau saturé. En raison du couplage entre tous les électrons du cristal, les orbitales ont tendance à s'agglutiner ensemble en formant un continuum d'énergie. C'est la structure en bande d'énergie.

Les orbitales liantes forment la bande de valence et les orbitales antiliantes la bande de conduction. La bande qui les sépare est la bande d'énergie interdite E_g , figure I-17.b.

L'adjonction du spin transforme la bande de conduction Γ_1 en une bande Γ_6 de dégénérescence 2 et une bande de valence Γ_5 de dégénérescence 6. Du fait du couplage spin-orbite, Γ_5 est elle-même séparée en deux bandes Γ_7 et Γ_8 , respectivement deux et quatre fois dégénérées, figure I-17.c. Les deux bandes Γ_7 et Γ_8 sont séparées par une énergie Δ_{so} . À son tour, la bande Γ_8 se compose de deux bandes de courbures différentes, d'où deux masses effectives: une lourde et une légère. La bande de forte courbure correspond aux trous légers tandis que celle de faible courbure aux trous lourds.

Dans le cas de semiconducteurs de composés IV-VI et V-VI, le problème est un peu différent à cause des électrons $3d$, $4d$ et $4f$ $5d$. Les structures électroniques du plomb et du bismuth sont respectivement, $Pb ([Xe] 4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^2)$ et $Bi ([Xe] 4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^3)$. Les interactions entre les différentes orbitales de ces éléments avec les orbitales s et p du soufre ainsi que le couplage spin-orbite entre le spin S de l'électron et le moment orbital L de l'atome engendrent la dégénérescence des bandes d'énergie. Les caractéristiques au voisinage du point Γ de dispersion nulle ($k = 0$), de ces semiconducteurs font que les formes de la bande de valence et la bande de conduction sont proches de celle d'une parabole. Les diagrammes de bande que forment ces éléments avec le soufre $S ([Ne] 3s^2 3p^4)$ sont représentés sur la figure I-18.

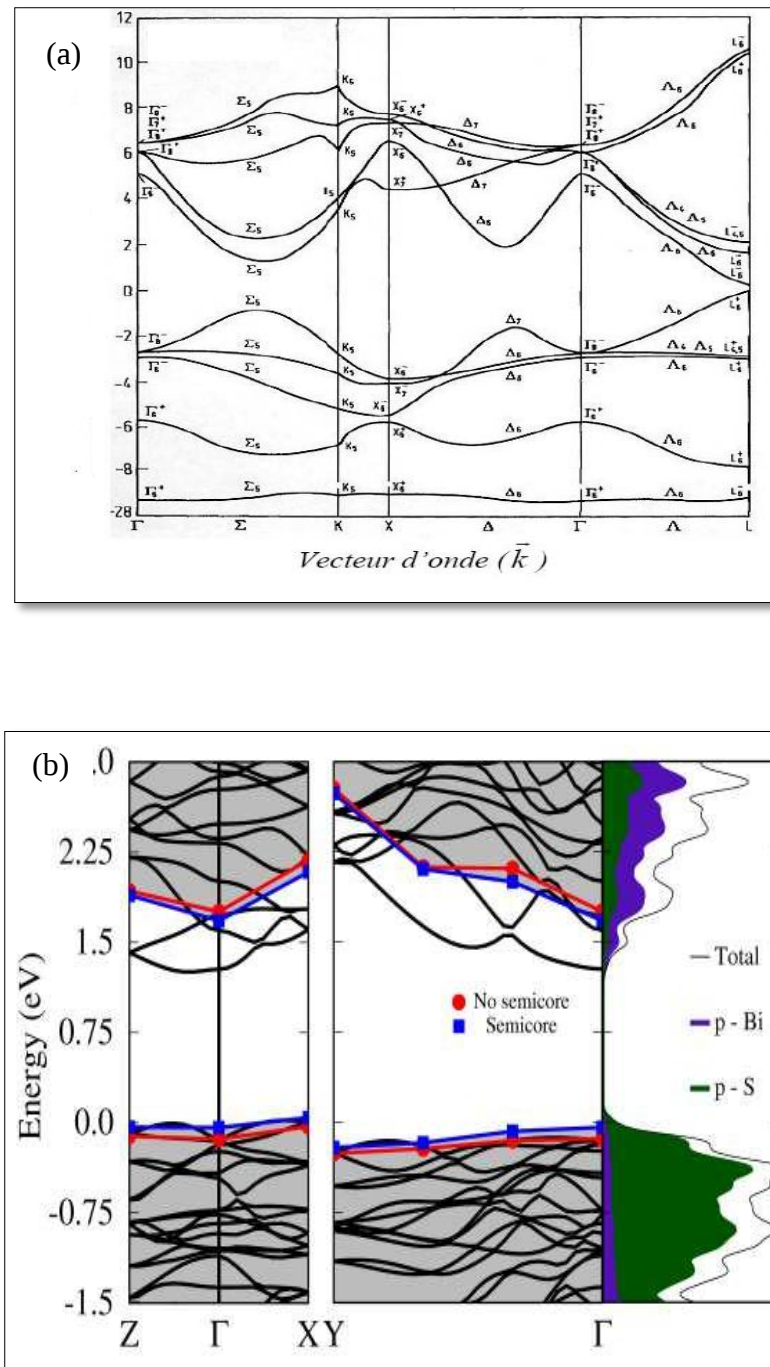


Figure I-18. Structure des bandes d'énergie (a) PbS [38] (b) Bi₂S₃ [13].

I.2.2.2.4 Propriétés optiques

Le phénomène de l'absorption d'un photon d'énergie $h\nu$ met en jeu des niveaux d'énergie dont la différence est supérieure ou égale à E_g . C'est le phénomène de photo-génération de paires électron/trou décrit dans la 1^{ère} partie (§II-2). L'absorption d'un photon d'énergie appropriée éjecte l'électron vers la BC, créant un trou de charge positive (h^+) dans la BV. Les mouvements des deux charges, trou h^+ (BV) et l'électron e^- (BC) sont corrélés en raison de

l'interaction coulombienne. La paire $e^- h^+$ ainsi formée est appelée "*exciton*" de Mott-Wannier [36]. Il possède une énergie légèrement inférieure à celle du plus bas niveau de la BV [37].

L'électron et le trou formant l'exciton sont en interaction coulombienne, le rayon de Bohr (r_B) de l'exciton ainsi que l'énergie E_{ex} associée sont donnés par les relations suivantes [38].

$$r_B = \frac{\hbar \epsilon}{\mu e^2} \quad (I - 4)$$

$$E_{ex} = \frac{\hbar^2}{2 \mu r_B^2} \quad (I - 5)$$

μ est la masse réduite exprimée par $\frac{1}{\mu} = \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right)$ où m_e^* et m_h^* sont les masses effectives de l'électron et du trou respectivement. Elles traduisent l'effet du potentiel cristallin. $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ où h est la constante de Planck et ϵ la constante diélectrique.

La valeur de r_B varie d'un semiconducteur à un autre, allant du nanomètre à quelques dizaines de nanomètres.

Quelques propriétés optiques des semiconducteurs PbS et Bi₂S₃ sont résumées dans le tableau ci-dessous:

Semi-conducteur massif	Masses effectives (m_e)		Rayon de Bohr (nm)	Energie de liaison (meV)	Gap (eV) à 300K	Constate diélectrique $\epsilon(\infty)$	Indice de réfraction
	m_e^*	m_h^*					
PbS [38, 39,40, 41]	0,085	0.085	18	2	0,41	17,2	3.9120
Bi ₂ S ₃ [S-5]	/	/	/	/	1,3~1.4	$\epsilon_{ } = 13$ $\epsilon_{\perp} = 9$	1.5

Tableau I-4. Caractéristiques optiques du PbS et Bi₂S₃ à l'état massif.

Le spectre d'absorption permet de déterminer la nature des transitions optiques au sein du semiconducteur et d'en tirer des informations sur sa structure de bandes. La probabilité d'absorption du photon détermine le coefficient d'absorption optique. L'énergie du gap est déterminée par plusieurs techniques de caractérisation, à savoir, les spectres de transmission

et de réflexion, l'électroréfectance et la photoluminescence. Quelques valeurs de gaps optiques des couches minces des composés PbS et Bi₂S₃ sont reportées sur le tableau I-5.

Composé	Gap optique (eV)	Technique de dépôt	Références
PbS	0.41	Chemical bath deposition	[32], [40], [41]
Bi ₂ S ₃	1.66	Spray pyrolysis	[28]
	1.7	Spray pyrolysis	[29]
	1.6	Chemical deposition	[34]

Tableau I-5. Valeurs des gaps optiques du PbS et Bi₂S₃.

Des études expérimentales de couches minces nanométriques de Bi₂S₃ ont montré un léger décalage du gap optique vers les grandes énergies (de 1.3 eV jusqu'à 1.92 eV [42]). Celles concernant les films PbS ont au contraire révélé une forte variation du gap (de 0.4 eV pour le matériau massif jusqu'à des valeurs pouvant atteindre 2.3 eV) lorsque la taille des cristallites devient inférieure au rayon de Bohr de celui-ci. Des valeurs du gap et de la taille des cristallites en fonction de la variation de la température obtenues par Kaci et al. [33] pour des couches minces déposées par la technique CBD (Chemical Bath Deposition) sont reportées sur le tableau I-6.

T (°C)	Eg (eV)	Taille des cristallites (nm)	
		EMA ¹	HBM ²
40	1.14	6.19	6.42
50	1.34	5.44	5.30
60	1.37	5.39	5.22
RT (Temp. Ambiante)	2.18	3.96	3.18

Tableau I-6. Variation de la taille des cristallites et du gap optique en fonction de la température.

Toutes les études expérimentales concernant les films minces de chalcogénures ont montré que ceux-ci présentent de bonnes propriétés optiques et notamment un coefficient d'absorption d'une valeur de l'ordre de 10^4 à 10^5 cm^{-1} [43], ce qui les rend bons candidats pour la conversion photovoltaïque.

¹ EMA: Effective Mass Approximation

² HBM: Hyperbolic Band Model.

Néanmoins, ces propriétés sont fortement influencées par différents paramètres, dont les principaux sont:

- La température de déposition
- L'épaisseur et la composition de la couche
- Nature du substrat.

Conclusion

Au cours de ce chapitre introductif, nous avons pu aborder le contexte, scientifique et industriel dans lequel s'inscrit le thème de cette thèse. Les différents aspects de la filière photovoltaïque, tant sur le fonctionnement théorique que sur leur répartition sur le marché économique mondial ont été évoqués.

A travers la 1^{ère} partie, et dans le paysage technico-économique alors décrit, se distinguent donc deux technologies, celle dite "couches minces" étant la plus prometteuse.

La filière technologique sur laquelle se base notre travail, à savoir, la filière couches minces et les technologies qui en découlent, a été largement développée.

Afin d'accroître l'absorption dans les cellules solaires, de nouveaux matériaux ont récemment eu un gain d'intérêt de la part de la communauté scientifique et parmi lesquels se trouvent les matériaux qui ont fait l'objet de notre étude.

L'étude et la compréhension du comportement de ces matériaux vis-à-vis le rayonnement solaire va permettre de mettre en évidence l'enjeu qui subsiste au sein des couches minces à base de ceux-ci, afin de réaliser des couches absorbantes sans surcoûts technologiques.

❖ Objectifs de la thèse

Des travaux doctoraux antérieurs au mien avaient permis de tester et de valider la technique de déposition simple et économique que nous avons adoptée pour la réalisation de nos couches minces, et d'en dégager les principaux avantages par rapport à des techniques onéreuses et chères. Les matériaux sélectionnés lors de ces études étaient différents oxydes et sulfures de composés binaires et ternaires; ZnO, CdO, ZnS, CdS, PbS, $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$...etc.

Au vu des résultats positifs et encourageants obtenus, mon travail doctoral, s'inscrivant dans cette lignée, aura les objectifs suivants:

- Etendre l'éventail de composés que l'on peut synthétiser à l'aide de notre dispositif, c.à.d. expérimentation de matériaux composites par l'adjonction de deux composés binaires.
- Une meilleure compréhension des phénomènes physiques pouvant avoir lieu.
- Tester les limites d'utilisation de notre appareillage afin de pouvoir le positionner par rapport aux techniques de déposition existantes

Bibliographie

- [1] S. Astier, Conversion photovoltaïque : du rayonnement solaire à la cellule, Technique de l'Ingénieur D 3 935
- [2] J.C. Muller, Electricité photovoltaïque : filières et marchés, Technique de l'Ingénieur BE 8 579-2.
- [3] A.A. Rockett, The future of energies – Photovoltaics, Current Opinion in Solid State and Materials Science, 14, 117-122 (2010).
- [4] A. Ricaud, Modules photovoltaïques : aspects technico-économiques, Technique de l'Ingénieur D 3 941.
- [5] A. Slaoui, Nanostructures pour cellules photovoltaïques inorganiques, Technique de l'Ingénieur NM 5 200.
- [6] M. Grätzel, Review: Dye Sensitized Solar Cells, Journal of Photochemistry and Photobiology, 4, 145-153 (2003).
- [7] A. Luque, A. Marti, The Intermediate Band Solar Cell: Progress Toward the Realization of an Attractive Concept, Advanced Materials, 22, 160-174 (2010).
- [8] C. Kittel, Introduction à la physique de l'état solide, Dunod Université 630, 3^{ème} édition, (1972).
- [9] J. Dalibard, P. Grangier, Introduction à la théorie des orbitales moléculaires, Catalogue des cours de l'Ecole Polytechnique, 21-40 (2010).
- [10] L.L. Kazmerski, Solar photovoltaics R&D at the tipping point: A 2005 technology overview, Journal of Electron Spectroscopy and Related phenomena, 150, 105-135 (2006).
- [11] A. Zimmer, Caractérisation optique électrochimique de films électrodéposés de type Bi_2Te_3 , Université Paul Verlaine-Metz, (2006).
- [12] A. Chaieb, Etude structurale par diffraction X et optique linéaire et non-linéaire à base de nanocristaux semiconducteur (CdSe , ZnSe) dispersés dans une matrice hôte organique (PMMA) et minérale (KBr, KCl), Université Mantouri (2009).
- [13] M. R. Filip, C. E. Patrick, F. Giustino, Cond-mat.mtrl-sci, (2013).
- [14] J.A. Chang, J. H. Rhee, S. H. Im, Y. H. Lee, H. Kim, S. I. Seok, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, Nano Lett. 10, 2609 (2010).
- [15] N. Guijarro, T. Lutz, T. Lana-Villarreal, F. O'Mahony, R. Gomez, S. Haque, J. Phys. Chem. Lett. 3, 1351 (2012).
- [16] C. H. Bhosale, M. D. Uplane, P. S. Patil, C. D. Lokhande, Thin Solid Films 248, 137 (1994).

- [17] C. D. Lokhande, B. R. Sankapal, R. S. Mane, H. M. Pathan, M. Muller, M. Giersig, V. Ganesan, Appl. Surf. Sci. 193, 1 (2002).
- [18] R. Malakooti, L. Cademartiri, A. Migliori, G. A. Ozin, J. Mater. Chem. 18, 66 (2008).
- [19] H. David, W. L. Brutchey, R. L. Brutchey, J. Am. Chem. Soc, 135, 15722-15725 (2013).
- [20] V. Lazauskas, V. Nelkinas, J. Grigas, Lithuanian J. Phys. 44, 439-446 (2004).
- [21] L. P. Deshmukh, K. V. Zipre, A. B. Palwe, B. P. Rane, P.P. Hankare, A. H. Manikshete, Solar Energy Materials and Solar cells 28, 249-254 (1992).
- [22] J. Lukose, B. Pradeep, Solid State Communications, Vol 78, N°6, 535-538 (1991).
- [23] P. K. Mahapatra, C. B. Roy, Solar cells 7, 225-232 (1983).
- [24] J. D. Dessai, C. D. Lokhande, Materials Chemistry and physics 41, 98-103 (1995).
- [25] L. M. Peter, J. Electroanal. Chem. 98, 49-58 (1979).
- [26] L. M. Peter, G. A. Wright, Electrochimica Acta. Vol 32, N°9, 1353-1356 (1987)
- [27] S. K. Singh, B. B. Nayak, B. S. Acharya, B. C. Mohanty, Reactivity of Solids 4, 173-180 (1987).
- [28] N. Benramdane, M. Latreche, H. Tabet, M. Boukhalifa, Z. Kebbab, A. Bouzidi, Materials Science and Engineering B64, 84-87 (1999).
- [29] M. Medles, N. Benramdane, A. Bouzidi, A. Nakrela, H. Tabet- Derraz, Z. Kebbab, C. Mathieu, B. Khelifa, R. Desfeux, Thin solid Films 497, 58-64 (2006).
- [30] V. V. Killedar, C. D. Lokhande, C. H. Bhosale, Thin Solid Films 289, 4 (1996).
- [31] A. U. Ubale, S. C. Shibhate, Journal of Alloys and Compounds (2010).
- [32] S. Seghaier, N. Kamoun, R. Brini, A. B. Amara, Materials Chemistry and Physics 97, 71-80 (2006).
- [33] S. Kaci, A. Keffous, M. Trari, H. Menari, A. Manseri, Journal of Alloys and Compounds (2010).
- [34] A. U. Ubale, A. S. Daryapurkar, R. B. Mankar, R. R. Raut, V. S. Sangawar, C. H. Bhosale, Mater. Chem. Phys. 110 (1), 180 (2008).
- [35] R. S. Patil, C. D. Lokhande, R. S. Mane, H. M. Pathan, O. S. Joo, S. H. Han, Mater. Sci. Eng. B 129, 59 (2006).
- [36] [R. S. Knox *Theory of Excitons*, Solid State Physics Supplement 5, Academic Press, New York (1963).
- [37] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, John Wiley & Sons, Inc (1996).

- [38] A. Souici, Etude des propriétés optiques et structurales de nanoparticules de ZnS et PbS induite par radiolyse, Université Mantouri, (2009).
- [39] J. L. Machol, F. W. Wise, R. C. Patel, D. B. Tanner, *phys. Rev. B* 48 (1993).
- [40] S. Thangavel, S. Ganesan, S. Chandramohan, P. Sudhagar, Y. S. Kang, C. H. Hong, *Journal of Alloys and Compounds* , 234-237, 495 (2010).
- [41] Z. Zhihui, K. Zhang, J. Zhang, K. Yang, C. He, F. Dong, B. Yang, *Colloids and surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 114-120, 355 (2010).
- [42] O. H. Abd-Elkader, N. M. Deraz, *Int. J. Mol. Sci*, 1842-1851, 15 (2014).
- [43] A. A. Tahir, M. A. Ehsan, M. Mazhar, K. G. U. Wijayantha, M. Zeller, A. D. Hunter, *Chem. Mater.* 5084- 5092, 22 (2010).

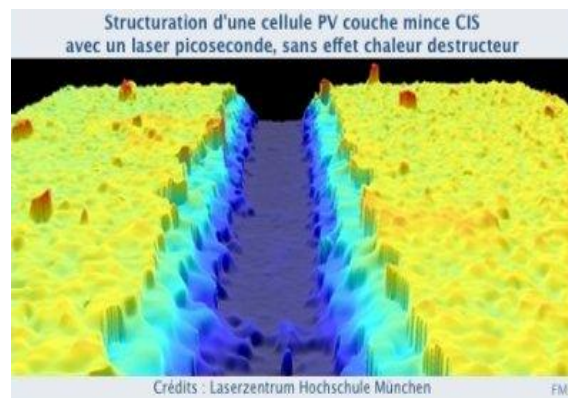
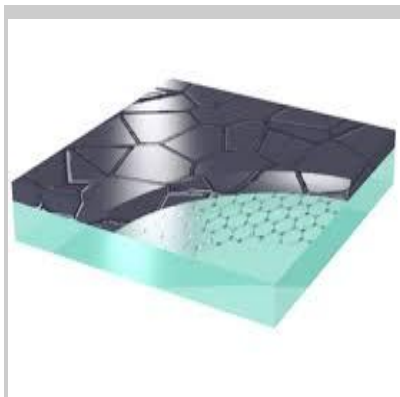
Sites internet

- [S-1] http://www.bibnum.education.fr/files/u1/Figure-3_27.jpg
- [S-2] <http://www.pveducation.org/pvcdrom/pn-junction/pn-junction-diodes>.
- [S-3] <https://www.google.dz/search?q=effet+photovoltaïque&tbm>
- [S-4] <http://www.pveducation.org/pvcdrom>.
- [S-5] <http://mounier.univ-tln.fr/projet/meef/image/JABLON.GIF>.
- [S-6] <http://pveducation.org/pvcdrom/materials/Bi2S3>.
- [S-7] <http://books.google.dz/books?band+gap+of+bi2s3>
- [S-8] <http://www.mindat.org/min-686.html>
- [S-9] <http://books.google.dz/books?id=PjmQnVX4OmUC&pg=PA190&hl=fr&source=gbs>

Chapitre II



Couches minces : État de l'art et Elaboration



II.1 Introduction

Les technologies basées sur l'exploitation des propriétés spécifiques des couches, dites minces, se sont fortement développées à la fin du 20ème siècle et sont devenues l'une des voies les plus importantes de progrès tant en ce qui concerne la compréhension théorique des propriétés de la matière condensée que la miniaturisation .

L'intérêt accordé aux couches minces provient essentiellement de l'utilisation économique des matériaux et de la simplicité des techniques mises en œuvre pour leur réalisation.

Historiquement, les premières couches minces ont été réalisées par voie humide grâce à une réaction chimique menant à la précipitation de précurseurs en solution sur un substrat. On peut citer dans ce cas la formation de miroirs par la réduction d'ions Ag^+ . Depuis, les techniques permettant la production de matériaux en couches minces n'ont eu cesse d'évoluer et cela peut s'expliquer par la forte croissance de la demande industrielle. Parallèlement à la variété des techniques de dépôt, les types de matériaux produits en couches minces n'ont fait qu'augmenter: revêtements, semi-conducteurs, supraconducteurs, isolants, carbures, polymères... etc.

Dans ce chapitre, nous avons jugé utile en première partie d'aborder la notion de couches minces puis de passer en revue les principales techniques permettant d'obtenir de façon systématique et relativement rapide des dépôts en films minces sous forme amorphe ou polycristalline en mettant l'accent sur les techniques de déposition en phase liquide dont dérive celle que nous avons utilisée.

La deuxième partie de ce chapitre est totalement consacrée à la technique que nous avons adoptée pour l'élaboration de nos échantillons, à savoir, la technique du spray pyrolysis. En partant des poudres et arrivant à des dépôts prêts à être analysés, cette partie englobe toute la démarche entreprise pour l'obtention de couches minces exploitables.

PARTIE 1

LES COUCHES MINCES: ÉTAT DE L'ART

II.1.1 Notion de couche mince [1-5] [S.1] [S.2] [S.3]

Une couche mince d'un matériau donné est un élément de ce matériau dont l'une des dimensions appelée épaisseur a été fortement réduite. La différence essentielle entre un matériau à l'état massif et une couche mince est en effet liée au fait que, dans l'état massif, on néglige le rôle des limites dans les propriétés, tandis que dans une couche mince, se sont au contraire les effets liés aux surfaces limites qui vont être prépondérants. Il est donc assez évident que plus l'épaisseur sera faible plus cet effet sera exacerbé.

La seconde caractéristique essentielle d'une couche mince est que, quelque soit la technique utilisée pour sa fabrication, une couche mince est toujours solidaire d'un support sur lequel elle est déposée. En conséquence, il sera impératif de tenir compte de ce fait majeur, à savoir que le support influence très fortement les propriétés de la couche qui y est déposée. Ainsi une couche mince d'un même matériau, de même épaisseur pourra avoir des propriétés physiques sensiblement différentes selon qu'elle sera déposée sur un substrat isolant amorphe tel que le verre, conducteur ou monocristallin comme le silicium.

D'un point de vu microscopique, une couche mince est composée d'un empilement de grains cristallins enrichis par des défauts, qui sont séparés par des zones enrichies par des impuretés, figure II-1.

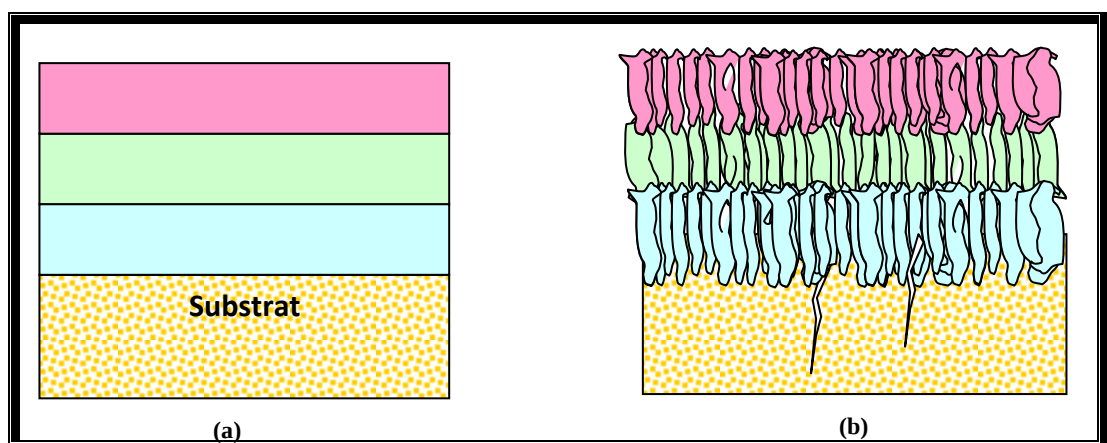


Figure II-1. Structure des couches minces : (a) Structure théorique (b) Structure réelle.

II.1.2 Les techniques de déposition des couches minces

Selon le mécanisme de création des adatoms et de l'interaction de ces atomes avec le substrat, les techniques de dépôt des couches minces peuvent être regroupées en deux grandes familles:

- ✓ **Les techniques physiques:** elles sont généralement utilisées dans le domaine de la recherche.
- ✓ **Les techniques chimiques:** elles sont très utilisées par l'industrie grâce à leur rendement et la bonne qualité des films.

Tous les procédés de déposition des couches minces suivent le schéma global décrit par le schéma ci-dessous :

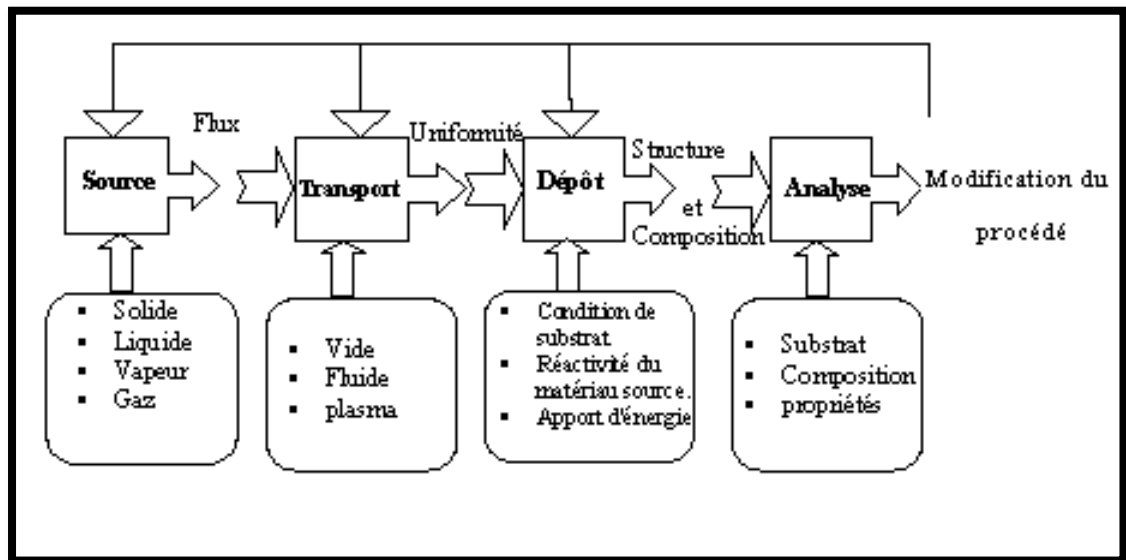


Figure II-2. Diagramme décrivant les différentes étapes d'un procédé de déposition d'une couche mince [5].

- ❖ **La source:** constituant le matériau de base de la couche à fabriquer, elle peut être de nature solide, liquide, vapeur ou gazeuse. Lorsque le matériau est solide, son transport vers le substrat s'effectue par évaporation. L'ensemble des techniques utilisées pour évaporer le matériau solide (évaporation thermique, ablation laser...etc.) est classé sous le nom de dépôt physique en phase vapeur (PVD: Physical Vapor Deposition).

Dans d'autres cas, le matériau de base est sous forme d'un gaz ou d'un liquide ayant une pression de gaz suffisante pour qu'il soit transporté à des températures modérées. Les procédés qui utilisent ces matériaux évaporés par voie chimiques sont connus sous le nom de dépôts chimiques en phase vapeur (CVD: Chemical Vapor Deposition).

- ❖ **Le transport:** le transport consiste en l'acheminement du matériau de base de la source vers le substrat sur lequel le dépôt devra être réalisé. Dans cette étape, l'uniformité du flux des espèces qui arrivent sur la surface du substrat constitue un élément important qui peut être affecté par plusieurs facteurs, entre autres, la nature du milieu dans lequel s'effectue le transport. En effet, dans le cas d'un vide poussé, les molécules en provenance de la source traversent ce milieu en lignes droites alors que dans un milieu autre que le vide (air, fluide,..) elles subissent des collisions au cours de leur traversée. Dans la majeure partie des cas les techniques PVD utilisant un vide poussé opèrent des à des grandes pressions, par contre, les techniques CVD opèrent à des pressions modérées.
- ❖ **Le dépôt:** cette phase passe de la nucléation à la coalescence (*voir section III*). Le comportement de la déposition est conditionné par les facteurs, source, transport et les conditions de la surface du substrat. Ces conditions peuvent être résumées en: l'état de surface "rugosité", niveau de contamination, potentiel chimique avec le matériau en provenance de la source, la réactivité avec ce même matériau "coefficient de collage", l'énergie du dépôt et enfin la température du substrat.
- ❖ **L'analyse:** c'est une étape nécessaire dans le processus de fabrication d'un film mince. Le premier niveau de contrôle consiste à effectuer des mesures directes de ses propriétés importantes. Si les résultats de l'analyse sont insuffisants, il devient alors indispensable de recourir à des ajustements permettant de corriger les anomalies.

Chacune de ces deux techniques (PVD et CVD) peut compter un certain nombre de méthodes dont les principales sont résumées sur l'organigramme représenté sur la figure II-3.

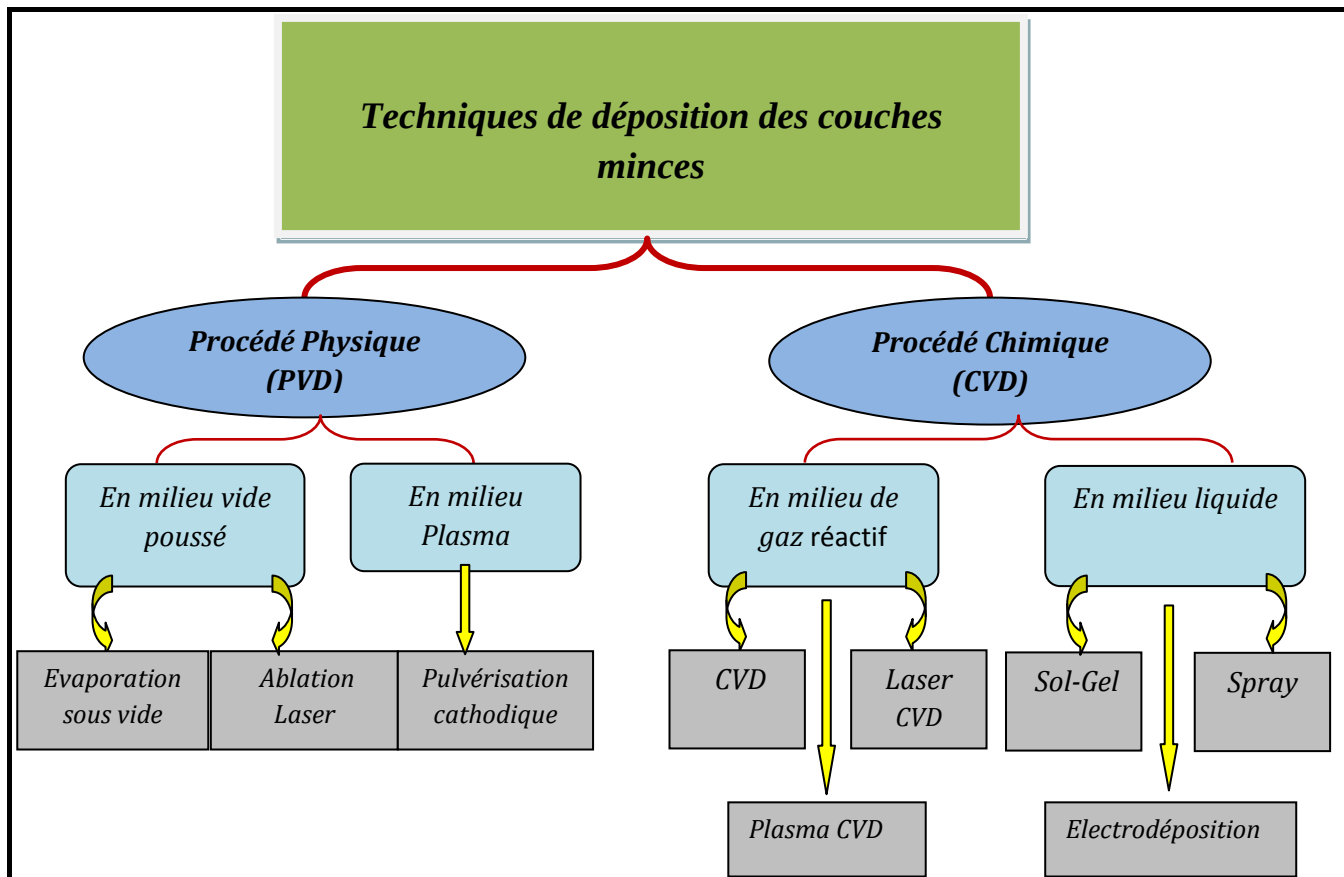


Figure II-3. Classification des techniques de dépôt des couches minces.

II.1.2.1 Dépôt physique

II.1.2.1.1 Dépôt physique en phase vapeur (PVD)

Les dépôts physiques en phase vapeur (PVD) utilisent les vapeurs du matériau à déposer pour réaliser des dépôts. La technique PVD regroupe principalement les techniques; d'évaporation, d'ablation laser et de pulvérisation sous toutes ses formes. Le transport des vapeurs de la source vers le substrat nécessite un vide assez poussé (de 10^{-5} à 10^{-10} Pa [1]). Le dépôt d'une couche mince par l'une de ces techniques passe essentiellement par les trois étapes suivantes:

1. Création de la ou les espèces à déposer sous forme d'atomes, de molécules ou de clusters.
2. Le transport de ces espèces en phase vapeur de la source vers le substrat.
3. Le dépôt sur le substrat et la croissance de la couche.

🚦 Comme le procédé expérimental que nous avons adopté pour la fabrication de nos couches s'apparente aux dépôts chimiques, nous nous sommes intéressés dans la section suivante plus particulièrement aux techniques de déposition de couches minces mettant en jeu ces procédés.

II.1.2.2 Dépôt chimique [6] [7]

Les techniques chimiques permettent de réaliser des dépôts à partir de précurseurs gazeux ou en solutions qui réagissent chimiquement pour former un film solide sur un substrat. Elles englobent les méthodes de synthèse suivantes:

II.1.2.2.1 Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)

Le dépôt chimique en phase vapeur ou encore CVD pour (Chemical Vapor Deposition) est une méthode dans laquelle le (ou les) constituants d'une phase gazeuse réagissent pour former un film. Les composés volatils du matériau à déposer sont éventuellement dilués dans un gaz porteur et introduit dans une enceinte où sont placés les substrats. Le film est obtenu par réaction chimique en phase vapeur au niveau du substrat chauffé.

La technique CVD est un domaine interdisciplinaire, il comprend un ensemble de réactions chimiques, un processus thermodynamique et cinétique, un phénomène de transport. La réaction chimique est au cœur de ces disciplines: elle détermine la nature, le type et les espèces présentes et elle peut être activée de différentes manières:

- ✓ Thermiquement (chauffage par effet Joule, induction, rayonnement: **LPCVD**)
- ✓ Par impact électronique (plasma: **PECVD**)
- ✓ Par des photons (lasers, lampes à mercure: **photo-CVD**).

On peut dénombrer tout un lot de réactions chimiques endothermiques pouvant conduire à la formation de couches, telles que les réactions de déplacement, d'oxydation, de réduction, de dismutation¹ ou de décomposition thermique.

L'équation bilan de telles réactions peut se présenter sous la forme suivante:



¹ La dismutation est une réaction chimique d'oxydo-réduction dans laquelle une espèce chimique joue à la fois le rôle d'oxydant et de réducteur.

Les réactifs de la réaction AX et B peuvent se trouver dans leur phase gazeuse. On peut aussi utiliser bien des **gaz** que des **composés en solution**. L'un des produits X de la réaction doit se trouver à l'état solide, afin d'obtenir le matériau que l'on souhaite déposer en couches minces. Les éventuels autres produits de la réaction (coproduits) devront quant à eux être en phase gazeuse (volatils).

Une opération de déposition chimique en phase vapeur (CVD) activée thermiquement comporte principalement sept étapes, figure II-4. Les étapes individuelles d'un dépôt CVD sont résumées dans la séquence suivante:

1. Transport des réactifs à proximité du substrat.
2. Réaction en phase gazeuse (pendant le transport)
3. Adsorption des réactifs sur la surface.
4. Diffusion des molécules adsorbées jusqu'aux sites de croissance
5. Migration sur la surface pour former des germes stables.
6. Désorption des produits de réaction.
7. Diffusion des produits volatils loin de la surface
 - Diffusion éventuelle d'atomes du dépôt vers le substrat.

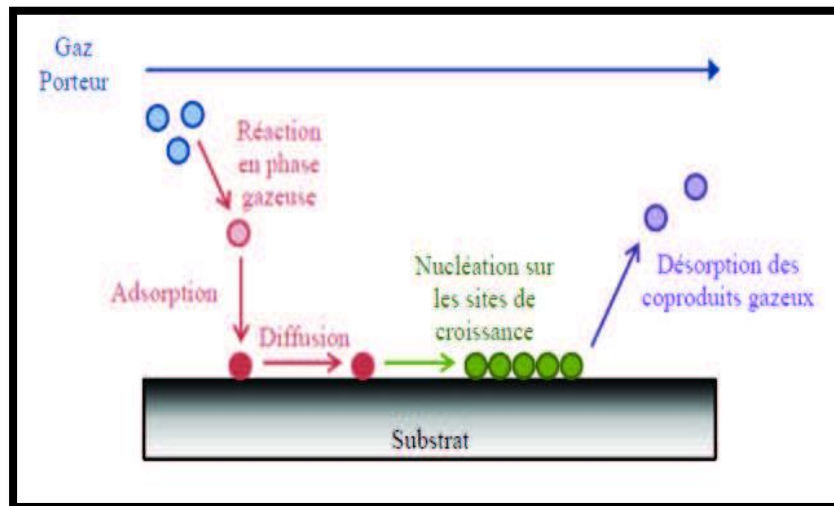


Figure II-4. Les différentes étapes d'un dépôt CVD [6].

Dans les procédés CVD, la température est de loin le paramètre le plus important. En effet, la nature cristalline de la couche mince sera essentiellement impactée par la valeur de la température maintenue au niveau du substrat sur lequel le dépôt va être réalisé.

Traditionnellement:

- ☞ Les couches amorphes sont obtenues à faibles températures, avec des vitesses de dépôt importantes.
- ☞ Les couches monocristallines sont généralement obtenues à hautes températures, avec de faibles vitesses de dépôt. Il est aussi nécessaire d'utiliser un substrat possédant une maille cristalline adapté à la croissance de monocristaux.
- ☞ Les couches polycristallines sont quant à elles obtenues pour des températures intermédiaires, avec des vitesses de dépôt intermédiaires.

Les principales différences entre les techniques de dépôt par PVD et CVD sont résumées dans le tableau II-1.

Classe de méthode	Principe	Caractéristiques de la couche
Dépôt Chimique en phase Vapeur	<i>La couche mince est obtenue par une réaction chimique entre les produits gazeux en phase vapeur et le substrat au moyen d'une énergie d'activation, par exemple thermique</i>	Les couches minces obtenues sont : - peu denses ; - contaminées par des gaz résiduels de la réaction chimique Avantage important : les contraintes internes sont, en général, très faibles
Dépôt Physique en phase Vapeur	<i>La couche mince est obtenue par une condensation de la phase vapeur du matériau</i>	Les couches minces obtenues sont denses, non contaminées. Le processus de dépôt est facile à contrôler.

Tableau II-1. Tableau comparatif des techniques PVD et CVD

II.1.2.2.2 Dépôt chimique en phase liquide

a) Procédé Sol gel

La technique sol-gel est un procédé d'élaboration de matériaux permettant la synthèse de verres, de céramiques et de composés hybrides organo-minéraux, à partir de précurseurs en solution. Il permet de réaliser des couches minces constituées d'empilements de nanoparticules d'oxydes métalliques.

Ce procédé s'effectue dans des conditions dites de chimie douce, à des températures nettement plus basses que celles des voies classiques de synthèse. Ces conditions offrent également la possibilité d'associer des espèces organiques et minérales pour former de nouvelles familles de composés hybrides organo-minéraux, possédant des propriétés inédites.

Ce procédé peut être utilisé dans différents domaines tels que l'encapsulation et l'élaboration de matériaux hyper-poreux, mais c'est dans la réalisation de dépôts en couches minces qu'il trouve sa principale application.

Le procédé Sol gel (abréviation de "Solution gelification") est basé sur le principe suivant:

Une solution à base de précurseurs en phase liquide, se transforme en un solide par un ensemble de réactions chimiques de type polymérisation à température ambiante.

Les techniques de dip-coating et de spin-coating sont les plus connues.

Le procédé spin-coating ou centrifugation, consiste à verser le sol ou le gel par centrifugation sur un substrat mis en rotation sur une tournette à vitesse élevée, figure II-5-a.

Quant au du dip-coating, consiste à tremper le substrat dans la solution contenant les matériaux à déposer et à le retirer à vitesse constante, figure II-5-b.

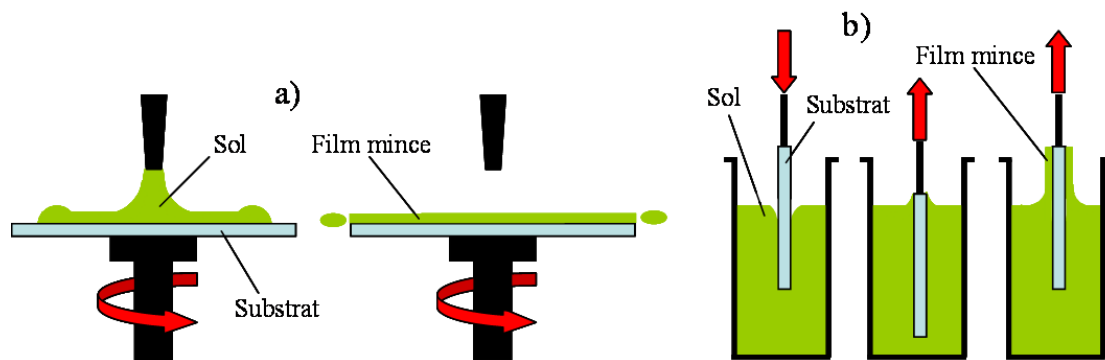


Figure II-5. Procédé du sol-gel, a) technique du spin-coating b) technique du dip-coating.

b) Dépôt par bain chimique (CBD)

Le procédé CBD (Chemical Bath Deposition) est une technique dans laquelle le dépôt est obtenu sur des substrats immergés dans des solutions diluées (bain chimique) contenant des ions métalliques et une source de chalcogénures.

Un agent complexant est utilisé pour limiter l'hydrolyse de l'ion métallique et donner une certaine stabilité au bain. Dans ces conditions, le procédé se porte sur le dégagement lent des ions chalcogènes dans la solution dans laquelle l'ion métallique libre est complexé à basse concentration. La formation d'un film sur le substrat a lieu quand le produit ionique excède le produit de solubilité.

c) Dépôt par pyrolyse

Les techniques par pyrolyse d'aérosols appelés aussi "spray pyrolysis" sont réalisés à partir de solutions aqueuses ou alcooliques d'un sel généralement sous pression atmosphérique. C'est une technique qui compte parmi les plus utilisée pour la déposition d'oxydes et de sulfures. Le principe de cette technique sera abordé en détail au (*paragraphe IV*).

✚ L'énergie des adatoms dans le cas d'un dépôt chimique est typiquement plus petite que celle dans le cas du dépôt physique. Pour cette raison, les domaines d'application de ces techniques sont différents : le dépôt chimique ne peut pas être utilisé pour fabriquer des couches plasmoniques. En revanche, c'est lui qui offre la meilleure qualité des couches structurales (*les contraintes internes sont, typiquement très faibles*).

II.1.3 Technique de croissance en phase liquide [8,19]

II.1.3.1 Introduction

La croissance cristalline à partir d'une phase liquide est restée longtemps affaire de praticiens, et les premiers efforts de formalisation scientifique dans ce domaine ne datent que des années 1950. De nombreux progrès ont été réalisés depuis cette époque, par une utilisation fructueuse des formalismes de la thermodynamique et de la mécanique des milieux continus. En effet, les concepts de la thermodynamique des systèmes à l'équilibre ont permis une meilleure compréhension des problèmes de stabilité cinétique de changement de phase, l'approche mécanique des milieux continus autorisant quant à elle un meilleur contrôle des champs de température et de concentration, au cours du processus de solidification.

Les besoins en matière de qualité cristalline pour les industries des semiconducteurs (Silicium, matériaux III-V et II-VI) étaient en effet devenus tels que les techniques empiriques habituelles ne permettaient plus de progresser efficacement, justifiant cet effort de compréhension théorique.

Nous allons nous intéresser dans la section suivante au problème de la formation et de la croissance d'une entité solide se développant sur un substrat à partir d'une phase liquide.

II.1.3.2 De la germination à la croissance

II.1.3.2.1 Formation de la phase solide

La formation d'un agrégat solide susceptible de croître au sein d'un liquide est un problème fort complexe. Le phénomène clé est ici la distribution des fluctuations de densité au sein de la phase liquide, qui permettent de donner naissance à un noyau stable.

II.1.3.2.2 Stabilité d'un embryon solide

Le premier point à aborder est celui de la stabilité d'un agrégat solide, destiné à devenir le noyau d'un germe cristallin, en contact ou non avec une tierce phase pouvant catalyser la germination.

Nous allons considérer le cas où la phase solide et la phase liquide sont seules en présence, pour lequel on parle de germination homogène.

La variation de l'enthalpie libre du système liée à la formation d'un embryon solide sphérique de rayon r peut se mettre sous la forme:

$$\Delta G = \frac{3}{4} \pi r^3 \Delta G_v + 4 \pi r^2 \sigma_{LS} \quad (\text{II-2})$$

Où σ_{LS} représente la tension d'interface liquide-solide et ΔG_v la variation de l'enthalpie libre par unité de volume.

La variation de l'enthalpie libre par unité de volume ΔG_v est négative pour une température T inférieure à la température de fusion T_F du matériau, et correspond donc à un terme moteur pour le processus de solidification. En revanche, le terme associé à la formation d'une interface entre solide et liquide est toujours positif dans la mesure où $\sigma_{LS} > 0$ et il s'agit donc d'un terme frein pour la germination.

On peut relier ΔG_v à la différence $(T_F - T)$ dénommée surfusion et à la chaleur latente de solidification ΔH_v . Pour ce faire, écrivons d'abord la relation d'équilibre thermodynamique à $T = T_F$ i.e. $\Delta G_v = \Delta H_v - T_F \Delta S_v = 0$.

Pour une température $T < T_F$, il vient:

$$\Delta G_v = \Delta H_v - T \Delta S_v = (T_F - T) \Delta S_v = (T_F - T) \frac{H_v}{T_F} \quad (\text{II-3})$$

La variation de l'entropie volumique ΔS_v est négative pour une transformation du liquide vers une phase solide plus ordonnée.

Le résultat représenté sur la figure II-6, montre que pour les faibles dimensions le terme de surface en r^2 est dominant, ce qui se traduit par une augmentation de l'enthalpie libre du système. En revanche, aux dimensions plus élevées, le terme de volume en r^3 devient prépondérant, et l'enthalpie décroît. Il existe donc une barrière énergétique ΔG^* , correspondant à un rayon critique de rayon $r^* = -2 \sigma_{LS}/\Delta G_v$ et à un nombre n^* d'unités structurales à franchir pour initier le processus de solidification.

Dans les systèmes usuels où les calculs ont pu être effectués, le rayon critique comprend typiquement de 100 à 1000 unités structurales (atomes ou molécules).

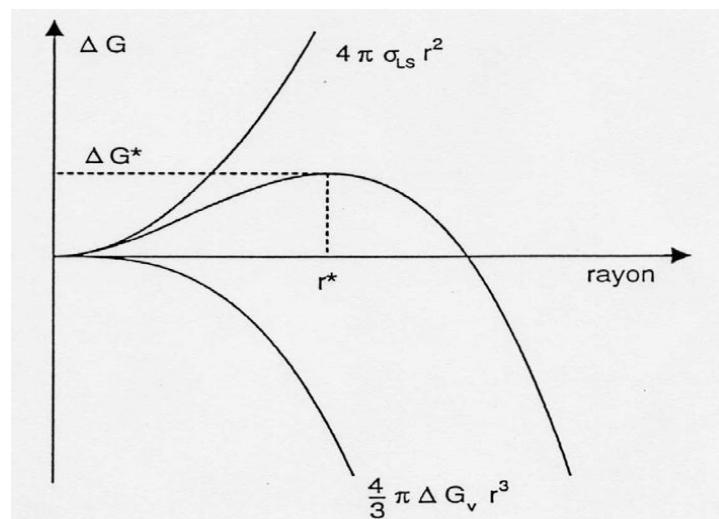


Figure II-6. Variation de l'enthalpie libre en fonction du rayon de l'embryon pour une configuration de germination homogène . Le maximum de la courbe, atteint au rayon critique r^* , représente la barrière ΔG^* à franchir pour initier la germination [8].

Des résultats qualitativement similaires peuvent être obtenus dans le cas très important en pratique où un substrat (impureté ou paroi du creuset) va favoriser le processus de nucléation. On parlera alors de germination hétérogène. Il faut dans ce cas prendre en compte les diverses surfaces en présence (solide-liquide, solide-substrat et liquide-substrat), ainsi que les tensions d'interfaces associées. Il est intéressant de faire apparaître l'angle de raccord de la position de la sphère sur le substrat (appelé encore angle de mouillage) dans le calcul de

l'énergie libre du système, figure II-7, ce qui permet d'exprimer les différentes données du problème sous la forme:

Variation de l'enthalpie libre de volume de la portion de la sphère solide: $\frac{4}{3} \pi r^3 f_1(\theta) \Delta G_v$,

Energie de formation d'une surface de contact solide-liquide: $4\pi r^2 f_2(\theta) \sigma_{LS}$,

Energie de formation d'une surface de contact solide-substrat: $\pi r^2 \sin^2 \theta \sigma_{S-sub}$,

Energie liée à la diminution de la surface de contact liquide-substrat: $-\pi r^2 f_2(\theta) \sigma_{L-sub}$

Où les fonctions $f_1(\theta)$ et $f_2(\theta)$ sont respectivement définies par:

$$f_1(\theta) = 1/4(2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta),$$

$$f_2(\theta) = 1/2(1 - \cos \theta)$$

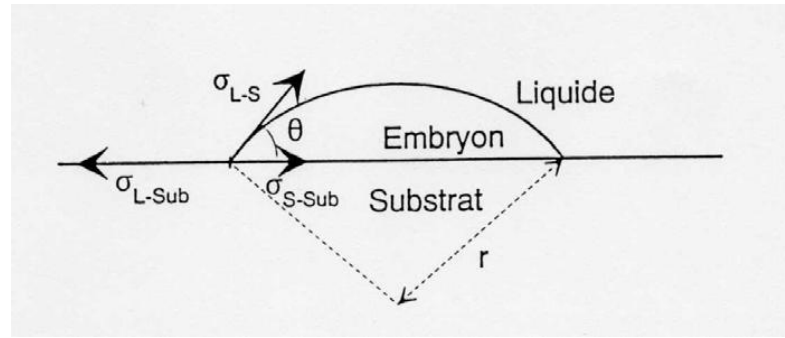


Figure II-7. Angle de mouillage θ et diverses tensions d'interfaces pour une configuration de germination hétérogène d'un embryon solide sur un substrat [8].

Par rapport à la situation où le substrat est plongé dans le liquide, la variation de l'enthalpie libre du système liée à la formation de l'embryon solide peut alors se mettre sous la forme:

$$\Delta G = \frac{4}{3} \pi r^3 \Delta G_v f_1(\theta) + 4\pi r^2 \sigma_{LS} f_2(\theta) + \pi r^2 \sin^2(\theta) (\sigma_{S-sub} - \sigma_{L-sub}) \quad (\text{II-4})$$

En utilisant la relation d'Young [voir Annexe1] pour l'angle de contact ($\sigma_{S-sub} + \sigma_{LS} \cos \theta = \sigma_{L-sub}$) et l'identité mathématique $f_2(\theta) - \frac{1}{4} \sin^2 \theta \cos \theta = f_1(\theta)$, l'expression de ΔG se transforme en:

$$\Delta G = \left[\frac{4}{3} \pi r^3 \Delta G_v + 4\pi r^2 \sigma_{LS} \right] f_1(\theta) \quad (\text{II-5})$$

Le rayon critique donné par la relation $d\Delta G_v/dr = 0$, est toujours $r^* = -2\sigma_{LS}/\Delta G_v$, mais il est très important de comprendre que le nombre d'atomes du germe est maintenant réduit

d'un facteur $f_1(\theta)$ par rapport au cas homogène, $n_{het}^* = n^* f_1(\theta)$. Or ce facteur peut prendre des valeurs très inférieures à l'unité si le solide mouille bien le substrat. Par contre, pour le cas d'un solide non mouillant ($\theta = 180^\circ$), on retrouve $f_1(\theta) = 1$ et la configuration de la germination homogène puisque le substrat ne joue aucun rôle dans l'apparition d'un embryon solide.

Les résultats précédents donnent la stabilité d'un agrégat sphérique pour une température donnée, mais n'indique pas à quelle température le processus de solidification va être initié.

II.1.3.2.3 Distribution d'agrégats et germination

Il s'agit de calculer la distribution d'équilibre d'ensembles solides à n atomes (les clusters) dans une unité de volume de liquide. Pour cela, nous allons nous placer dans une configuration de germination homogène et considérer un modèle de solution idéale (sans enthalpie de mélange), de N_n clusters à n atomes avec N_l atomes liquide. L'enthalpie libre de la distribution, qui fait apparaître un terme entropique lié à la configuration des clusters dans la phase mère s'écrit alors:

$$\Delta G = N_n \Delta G_n - T \Delta S_n \quad (II-6)$$

Le terme ΔG_n peut être exprimé en reformulant l'équation (II-2) pour faire apparaître le nombre n d'atomes de clusters. Le terme d'entropie peut quant à lui se calculer à partir de la constante de Boltzmann k et du nombre de possibilités de placer N_n clusters dans N_l atomes de liquide:

$$\Delta S = k \ln [(N_n + N_l)! / (N_n! N_l!)]$$

On reporte le résultat dans l'équation (2-6) en utilisant l'approximation de Stirling ($\ln(N!) = N \ln(N) - N$), et on exprime la condition d'équilibre par $d(\Delta G)/dN_n = 0$, ce qui conduit à:

$$\frac{N_n}{N_n + N_l} = \exp(-\Delta G_n / kT) \quad (II-7)$$

Si $N_n \ll N_l$, l'équation précédente se réduit à:

$$\frac{N_n}{N_l} = \exp(-\Delta G_n / kT) \quad (II-8)$$

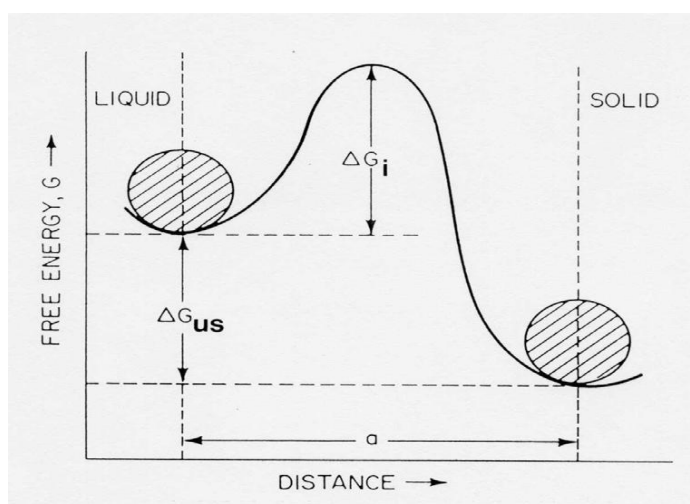
On parvient donc à au résultat relativement intuitif, à savoir que la distribution de clusters à n atomes suit une loi d'Arrhénius² fonction de leur enthalpie libre.

NB: le résultat précédent n'est pas correcte pour les valeurs négatives de ΔG_n , pour lesquelles l'hypothèse $N_n \ll N_1$ n'est pas vérifiée.

A l'interface solide-liquide, le processus de d'adjonction nécessite le franchissement d'une barrière de potentiel, figure II-8. On peut alors considérer que l'incorporation d'une unité structurale dans le réseau cristallin est un processus statique dépendant de la hauteur ΔG_i de la barrière par une loi d'Arrhénius. Les autres variables pertinentes du problème sont le nombre n_s de sites disponibles en surface de l'embryon et la fréquence f à laquelle l'unité structurale essaye de franchir la barrière. En prenant en première approximation $n_s = \eta(n^*)^{1/3}$, le facteur de forme η étant de l'ordre de l'unité et $f = kT/h$, ce qui conduit à exprimer le taux de germination par :

$$J = N_l \eta (n^*)^{2/3} (kT/h) \exp [-(\Delta G^* + \Delta G_i)/kT] \quad (\text{II-9})$$

Le terme $\exp (-\Delta G_i/kT)$ peut conduire à une limitation de caractère cinétique aux basses températures, le processus de formation de germes étant inhibé par la barrière de potentiel à franchir pour l'incorporation dans le solide.



² En cinétique chimique, la loi d'Arrhénius permet de décrire la variation de la vitesse d'une réaction chimique en fonction de la température. C'est une loi empirique basée sur des résultats expérimentaux dans un grand nombre de cas.

FigureII- 8. Enthalpie libre d'une unité structurale à l'interface solide-liquide pour une température inférieure à la température de fusion. L'incorporation dans le cristal se traduit par un gain d'amplitude ΔG_{US} mais nécessite le franchissement d'une barrière de potentiel de ΔG_i [8].

D'un point de vue expérimental, le déclenchement du processus de nucléation se traduit par un dégagement de chaleur latente de changement de phase qui peut être mesurée, ce qui permet de définir la surfusion de germination.

Dans la pratique le mécanisme de germination hétérogène est souvent favorisé, pour ce faire, il suffit de reprendre l'équation (2-9) en remplaçant N_l par N_{het} (densité volumique de particules nucléantes) et ΔG^* par ΔG_{het}^* (barrière énergétique de formation sur le substrat) et $(n^*)^{2/3}$ par $(n_{het}^*)^{2/3}$. Le taux de germination hétérogène peut donc s'écrire:

$$J_{het} = N_{het} \eta (n_{het}^*)^{2/3} (kT/h) \exp [-(\Delta G_{het}^* + \Delta G_i)/kT] \quad (II-10)$$

Les taux de germination homogène et hétérogène se présentent donc sous des formes qualitativement similaires, mais les ordres de grandeurs sous jacents sont très différents.

II.1.3.3 Interfaces et mécanismes de solidification

Nous allons intéresser à présent au processus d'attachement des unités structurales sur une phase cristalline macroscopique. Il nous faut cependant d'abord préciser un certain nombre d'idées sur les notions de structure d'interface et d'équilibre thermodynamique local.

II.1.3.3.1. Structure d'interface et d'équilibre thermodynamique local

La surface de séparation entre la phase liquide et la phase solide (l'interface) peut être plus au moins complexe: la géométrie la plus simple à concevoir est celle d'un plan parfaitement lisse à l'échelle atomique, on parle alors d'interface facettée, figure II-9-a mais on peut également imaginer une configuration plus au moins rugueuse, figure II-9-b. On peut enfin concevoir, que dans la pratique, une interface facettée au niveau macroscopique présente souvent des défauts de structures à l'échelle de l'unité structurale (terrasse, marche, décrochement, trous ou unités adsorbées), figure II-9-c. Ces rugosités locales jouent en fait un rôle important dans la cinétique du processus de solidification.

Signalons également que des modèles théoriques ont été proposés pour prédire la rugosité des interfaces mais que leur présentation dépasse le cadre de notre travail.

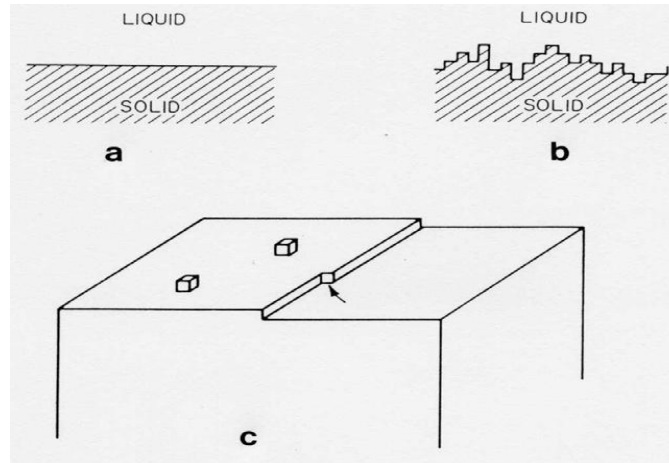


Figure II-9. Interfaces facettées (a et c), rugueuse (b) entre phases solide et liquide. Par rapport au cas idéal (a), l'interface (c) présente deux unités adsorbées, une marche et un décrochement [8].

Le processus de croissance cristalline se déroulant très fréquemment en présence de gradients de température et de concentration, le système ne peut pas être globalement à équilibre thermodynamique. On peut néanmoins introduire la notion d'équilibre thermodynamique local à l'interface de croissance, en étudiant dans quelles conditions une unité structurale incorporée dans le solide pourra trouver une "bonne" position dans le réseau cristallin.

II.1.3.4 Cinétique de croissance

L'incorporation d'une unité structurale sur l'interface n'est pas nécessairement thermodynamiquement favorisée, la question étant ici encore de savoir si l'accroissement de l'énergie interfaciale peut être compensé par un gain d'enthalpie de volume. Le paramètre clé est ici la configuration géométrique du système, et plus précisément le nombre de voisins de l'unité structurale incidente. On peut concevoir que l'incorporation sera plus difficile sur une interface plane que sur une interface rugueuse et examiner les mécanismes permettant la croissance sur les divers types d'interfaces.

Le cas le plus simple d'un point de vue mathématique est celui d'une interface rigoureusement plane. L'enthalpie libre de formation d'un noyau cylindrique monocouche sur l'interface est exprimée alors par:

$$\Delta G = \pi r^2 a \Delta G_v + 2 \pi r a \sigma_{LS} \quad (\text{II-11})$$

Ici a représentant une dimension caractéristique d'une unité structurale.

La condition d'extrémum définissant le rayon r^* du germe critique étant toujours donnée par $d(\Delta G)/dr = 0$, ce qui conduit à $r^* = -\sigma_{LS}/\Delta G_v$ et permet de définir une barrière énergétique ΔG_{2D}^* . Le résultat du calcul de la densité d'équilibre de clusters critiques N_{2D}^* à n_{2D}^* unités structurales peut se mettre sous la forme $\frac{N_{2D}^*}{N_s} = \exp\left(-\frac{\Delta G_{2D}^*}{kT}\right)$, $N_s = 1/a^2$ représentant le nombre de sites d'attache potentiels par unité de surface, et le taux de germination bidimensionnel s'exprime par:

$$J_{2D} = N_s \eta (n_{2D}^*)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{kT}{h}\right) \exp[-(G_{2D}^* + \Delta G_i)/kT] \quad (\text{II-12})$$

Le coefficient de facteur de forme η reliant le nombre d'unités structurales en périphérie et n_{2D}^* n'est pas le même que pour cas tridimensionnel, mais en revanche, la barrière énergétique ΔG_i reste inchangée. L'expression de la vitesse de croissance étant le produit du nombre de noyaux formés par unité de temps par le volume de l'unité structurale est alors:

$$V_{2D} = J_{2D} a^3 \quad (\text{II-13})$$

L'équation (II-13) exprime que la croissance ne peut avoir lieu qu'à des surfusions importantes. Le problème est que les résultats expérimentaux montrent qu'une surfusion de quelques degrés est largement suffisante pour permettre la solidification. Ce qui mène à penser que, dans la pratique, la croissance sur des interfaces facettées se fait par un mécanisme alternatif plus efficace que la germination bidimensionnelle.

Dans un processus de croissance sur une interface rugueuse, le problème est considéré comme thermodynamiquement résolu au sens où l'adjonction d'une unité structurale supplémentaire ne modifie pas la surface de contact solide-liquide. C'est donc le produit de la fréquence d'agitation thermique par la probabilité d'incorporation qui va gouverner la vitesse V d'avancée de l'interface. Le nombre de transitions efficaces par unité de temps peut donc se mettre sous la forme:

$$\nu_{L-s} = (kT/h) \exp[-\Delta G_i/kT] \quad (\text{II-14})$$

Dans le domaine des faibles surfusions, la probabilité de transition du solide vers le liquide, bien que défavorisée thermodynamiquement, n'est pas négligeable, et on peut écrire de façon similaire:

$$v_{s-L} = \left(\frac{kT}{h} \right) \exp[-(\Delta G_{us} + \Delta G_i)/kT] \quad (\text{II-15})$$

ΔG_{us} représentant la variation d'enthalpie libre liquide-solide pour une unité structurale, que l'on peut estimer par:

$$\Delta G_{us} = a^3 \Delta G_v$$

Chaque transition efficace se traduisant par une avancée ou un recul du front sur une distance caractéristique de la taille de l'unité structurale a , la vitesse de croissance sur une interface rugueuse V_R peut donc s'exprimer par:

$$V_R = a(v_{L-s} - v_{s-L}) = a \left(\frac{kT}{h} \right) \exp\left(-\frac{\Delta G_i}{kT}\right) [1 - \exp(-\Delta G_{us}/kT)] \quad (\text{II-16})$$

Dans le cas des faibles surfusions où $\Delta G_{us}/kT$ reste très petit devant l'unité, on peut utiliser l'approximation $[1 - \exp(-\Delta G_{us}/kT)] \approx \Delta G_{us}/kT$. De par la relation de proportionnalité entre ΔG_v et la surfusion ΔT , [équation (2-3)], V_R peut se mettre sous la forme:

$$V_R = K_R \Delta T \quad (\text{II-17})$$

II.1.3.5 Modes de croissance des films minces

II.1.3.5.1 Considérations générales

a) Energie de surface

Lorsqu'on dépose un matériau B sur un support A, le matériau B ne va pas s'étaler obligatoirement pour recouvrir la surface A. La grandeur thermodynamique fondamentale caractérisant une surface est le travail nécessaire pour créer une unité de surface à température T , volume V et potentiel chimique μ_i de chaque constituant.

$$\gamma = \frac{dW}{dA} \quad (\text{II} - 18)$$

où W représente le travail et A l'aire de la surface.

La grandeur γ est appelée énergie de surface ou tension superficielle.

b) Energie de cohésion – Energie d'adhésion

L'énergie γ est une grandeur macroscopique représentative de la réactivité de surface. On peut lui donner une interprétation microscopique: elle représente l'énergie nécessaire pour

rompre les liaisons chimiques au sein du solide pour former la surface. Dans le vide γ est égale à l'énergie de clivage W_{11} .

$$\gamma = 1/2 W_{11} \quad (II-19)$$

Le clivage donne naissance à deux surface, d'où le facteur 1/2. On peut alors relier γ à l'énergie de cohésion E_{coh} par l'approximation suivante:

$$\gamma = \frac{E_{coh}}{2} \times \frac{Z_s}{Z_v} \quad (II - 20)$$

Où Z_s/Z_v est le rapport des coordinations de surface et de volume. Il en sort que les énergies de surface dépendent fortement des orientations cristallographiques pour les surfaces cristallines et de la rugosité et de la granulométrie pour les surfaces polycristallines ou les poudres.

Nous comprenons alors que l'énergie de surface des solides dépend en premier lieu de la nature des liaisons chimiques spécifiques du solide considéré.

Il est très difficile d'atteindre expérimentalement les valeurs de γ , aussi les valeurs mesurées sont soit inexistantes soit approximatives.

Les solides à forte énergie de cohésion présentent les énergies de surface les plus élevées et donnent lieu à des surfaces très réactives. Dans le cas des solides moléculaires, des polymères et des liquides pour lesquels les forces intermoléculaires de Van der Waals sont prépondérantes en surface, il est usuel de décomposer l'énergie de surface en différentes composantes correspondant à ces divers types d'interactions.

c) Energie interfaciale

La tension superficielle ou encore l'énergie d'interface est la tension qui existe à la surface de séparation de deux milieux. Pour calculer l'énergie interfaciale entre deux milieux 1 et 2 semi-infinis, ceux-ci d'abord séparés par du vide et distant de h sont rapprochés jusqu'au contact, figure II-10.

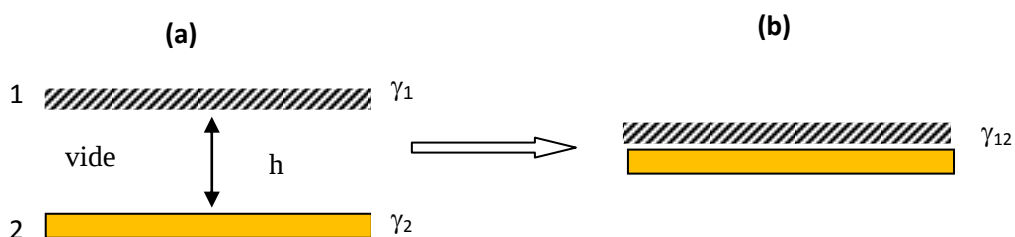


Figure II-10. Interface entre deux milieux. (a) milieux (1) et (2) séparés par le vide (b) interface entre les milieux (1) et (2).

L'interaction entre les deux surfaces met en jeu l'énergie W_{12} . L'énergie interfaciale γ_{12} s'exprime alors par:

$$\gamma_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - W_{12} \quad (\text{II-21})$$

L'énergie W_{12} vient en diminuant γ_1 et γ_2 pour minimiser l'énergie interfaciale car elle correspond à la saturation des liaisons couplées; W_{12} est alors identifiée à l'énergie d'adhésion entre les deux surfaces (1) et (2).

Dans le cas important d'une interface solide / liquide ceci est exprimé par la relation de Dupré [11]:

$$\gamma_{sl} = \gamma_s + \gamma_l - W_{sl} \quad (\text{II-22})$$

Où γ_s : énergie de surface du solide

γ_l : énergie superficielle du liquide

W_{sl} : énergie d'adhésion solide/liquide.

L'interface solide-liquide est intimement liée à ce qu'on appelle le pouvoir mouillant³.

Comme l'énergie d'adhésion est en général atteinte expérimentalement par la mesure de l'angle de contact d'une goutte de liquide sur la surface du solide en présence de vapeur, figure II-11, on peut alors introduire la relation de Young exprimée par:

$$\gamma_{sv} = \gamma_{sl} + \gamma_l \cos\theta \quad (\text{II-23})$$

Où θ : angle de contact du liquide sur le solide (angle de mouillage).

γ_{sv} : énergie de surface du solide en présence de vapeur

γ_{sl} : énergie interfaciale solide/ liquide

³ Un liquide peut mouiller un support, c. à. d s'étaler pour former un film, ou ne pas mouiller et rester sous forme de gouttelettes.

γ_l : tension superficielle du liquide (en présence de sa vapeur)

En général, l'énergie d'adhésion est exprimée en combinant les relations de Young et Dupré:

$$W_{sl} = \gamma_l(1 + \cos\theta) + \pi_e \quad (\text{II-24})$$

Avec π_e , pression d'étalement définie comme la réduction de l'énergie libre de surface du solide par saturation des liaisons superficielles.

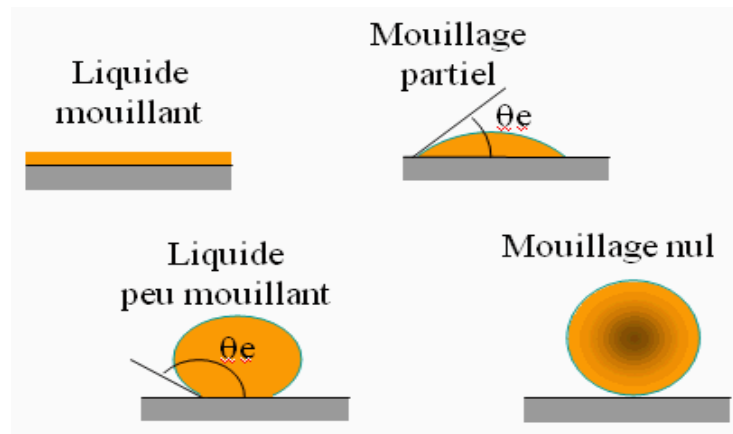


Figure II-11. Pouvoir mouillant en fonction de l'angle de contact θ_e de la goutte du liquide sur la surface du solide.

II.1.3.5.2 Modes de croissance

La croissance initiale est conditionnée par les interactions film- substrat et conduit expérimentalement à trois modes de croissance:

- 🌈 Le mode de croissance bidimensionnel (2D), où le matériau (2) se dépose couche atomique après couche atomique sur (1). ce mode est souvent appelé mode de croissance de Frank-Van der Merwe.
- 🌈 Le mode de croissance tridimensionnel (3D) ou encore mode Volmer-Weber, où le matériau (2) pousse en îlots 3D sur (1).
- 🌈 Le mode mixte, appelé usuellement mode Stranski-Krastanov, ce mode commence par une croissance 2D puis devient 3D au bout d'une certaine épaisseur critique.

La différence entre ces trois modes de croissance provient principalement des énergies de surface de (1) et (2) (γ_1 et γ_2), de l'énergie d'interface entre (1) et (2) (γ_{12}) et de l'énergie d'adhésion W_{sl} définie par la formule de Dupré.

a) Croissance en îlots (Mode de Volmer-Weber)

Ce mode de croissance est favorisé lorsque l'énergie de liaison entre des atomes déposés est plus forte que celle les reliant au substrat, figure II-12-a. Le phénomène de nucléation se caractérise par la formation de clusters qui vont croître pour former des îlots, qui finiront eux même par coalescer pour former une couche mince.

b) Croissance couche par couche (Mode de Frank-Van der Merwe)

La nucléation se caractérise par une croissance du matériau sur un maximum de surface, et non sur des sites spécifiques comme c'est le cas pour les îlots. Ce mode de croissance se rencontre lorsque l'énergie de liaison des atomes des réactifs est inférieure ou égale à celle reliant les atomes du substrat, figure II-12- b.

c) Croissance en couche et îlots (Mode de Stranski-Krastanov)

Comme nous l'avons évoqué plus haut, ce mode est une combinaison des deux modes précédents: après un début de croissance bidimensionnelle, on observe un changement de mode de croissance alors que d'îlots devient énergétiquement favorable, figure II-12-c. En général, c'est la présence d'impuretés et/ou de défauts cristallins qui permet la formation d'îlots dans ce type de configuration.

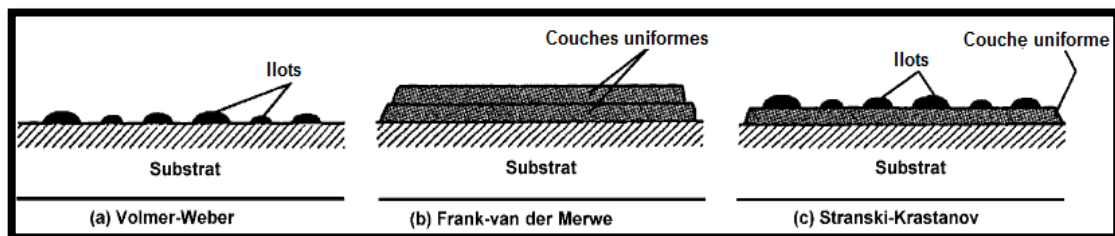


Figure II- 12. Les trois principaux modes de croissance des couches minces [S.4].

La croissance d'une couche mince se fait donc par formation d'îlots, puis d'îles, puis d'une surface continue. Après qu'une couche continue se soit formée, la croissance anisotropique s'effectue perpendiculairement à la surface du substrat sous forme de colonnes cylindriques. Le diamètre de ces colonnes est principalement déterminé par la densité initiale de nucléation. Pour des couches minces d'épaisseur inférieure au micron, la dimension perpendiculaire à la surface des grains constitue pratiquement l'épaisseur de la couche. Pour des couches plus épaisses, une nucléation se produit à la surface des grains et chaque colonne verticale va croître d'une manière multigranulaire avec des déviations possibles de la croissance perpendiculaire. Sauf dans des cas de conditions spéciales de dépôt (température

et nature chimique du substrat, nature et énergie des réactifs, caractéristiques du gaz ambiant...), les orientations cristallographiques et les détails topographiques des îlots sont distribués de manière aléatoire. Ceci signifie que, lorsque ces îlots vont se rencontrer au cours du processus de croissance, des joints de grains, des défauts et des dislocations diverses vont être inclus dans la couche à la suite des désaccords de configurations géométriques et d'orientation cristallographiques.

II.1.4 MORPHOLOGIE DES COUCHES MINCES [20] [21]

Le mode de croissance des couches ainsi que les conditions de dépôt (température, nature du substrat...etc.) influent les orientations cristallographiques et les détails topographiques des îlots. En effet, et avec les techniques PVD (Pressure Vapor Deposition), plusieurs modèles basés sur des approches liées à la croissance des couches minces ont été développés pour étudier l'influence des paramètres d'élaboration sur la microstructure des couches. Une première description de la morphologie des couches minces obtenues par dépôt physique en phase vapeur a été présentée par Movchan et Demchishin en 1969. Cette description est un modèle de classification structural appelé modèle de zone de structure (Structure Zone Model: SZM), qui permet de corréliser les propriétés de la couche avec les conditions d'élaboration. Il compte principalement trois zones de différentes structures en fonction du rapport (T/T_m) de la température du substrat T et la température de fusion de la cible T_m , figure II-13, a.

Thornton propose un modèle qui complète le précédent en prenant en compte la pression d'argon dans la pulvérisation cathodique. Son modèle met en évidence une zone de transition, appelée zone T, entre les zones 1 et 2, figure II-13, b. Dans cette zone les grains ont une forme fibreuse sans microporosités.

Plus tard, Messier a montré que le processus fondamental contrôlant la morphologie de la zone de transition T n'était pas que la pression du gaz, mais aussi l'effet de la pression du gaz sur le bombardement ionique de la surface du film en croissance lors de dépôt par pulvérisation cathodique. Il donc proposé une cinquième zone M de morphologie constituée de colonnes parallèles, avec une surface en forme de dôme, figure II-13, c.

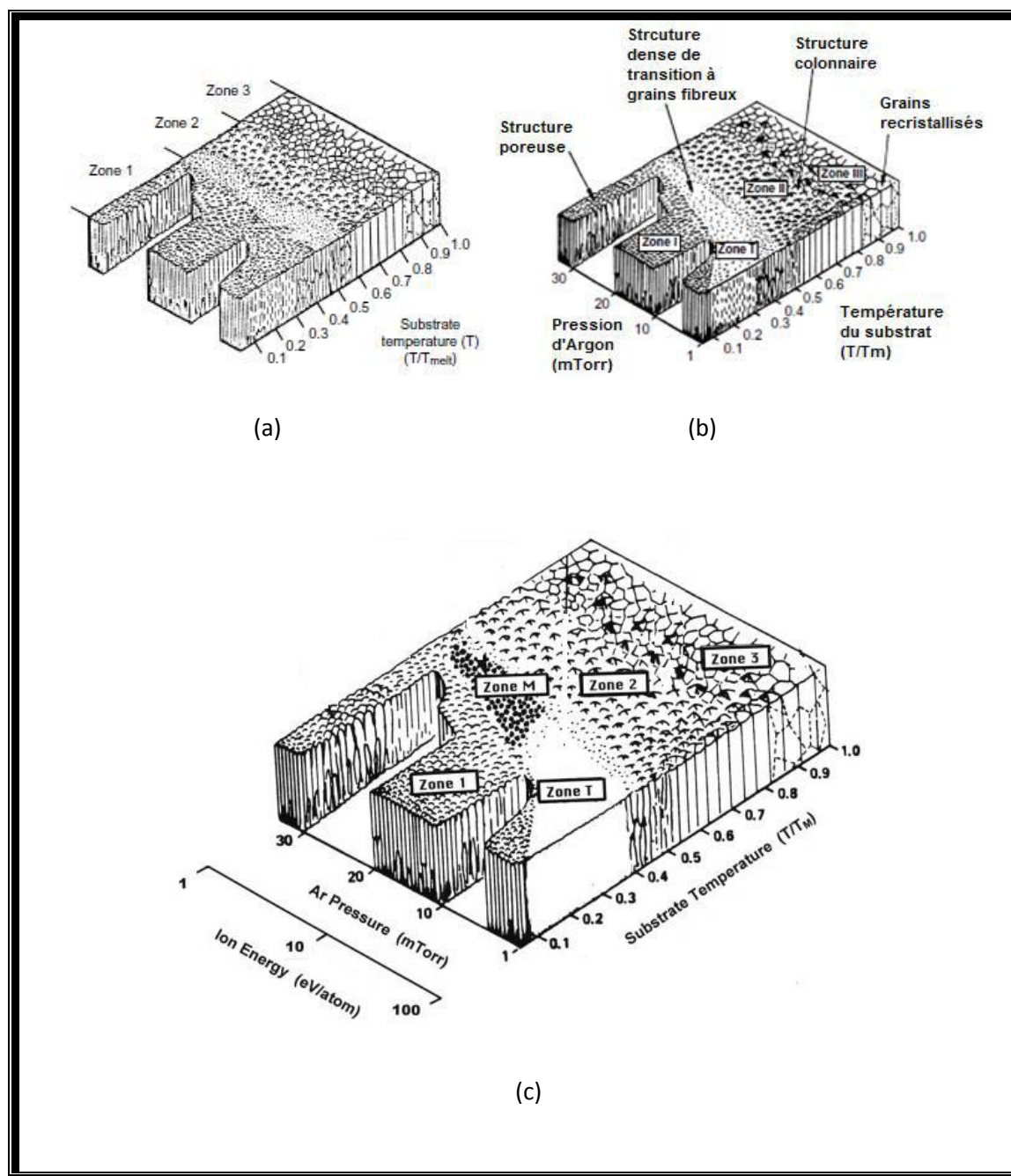


Figure II-13. Morphologie des couches minces, (a) modèle structural (SZM) de Movchan et Demchishin, (b) modèle structural proposé par Thornton, (c) modèle structural proposé par Messier [S.5] [S.6] [S.7].

II.1.5 LES CONTRAINTES DANS LES COUCHES MINCES ET LEUR ORIGINE

Lors du processus de déposition, les molécules du réseau cristallin d'une couche mince se trouvent écartées de l'état d'équilibre primitif. De ce fait, pratiquement toutes les couches minces présentent des contraintes mécaniques internes, qui tendent à faire revenir le réseau cristallin à l'état d'équilibre.

D'une manière générale, on peut identifier deux catégories de contraintes:

- les contraintes *extrinsèques* dues à la différence entre les coefficients de dilatation thermique des couches minces et du substrat (*contraintes thermiques*) ;
- les contraintes *intrinsèques* spécifiques au matériau.

Les contraintes totales sont donc une superposition des contraintes extrinsèques avec celles intrinsèques.

II.1.5.1 Origine des contraintes extrinsèques

En général, la température du substrat durant le dépôt T_s est plus élevée que la température ambiante T . Par conséquent, à l'issue du dépôt, la couche mince subit une déformation thermomécanique qui entraîne dans cette couche des contraintes mécaniques appelées « extrinsèques ».

La contrainte thermique dans la couche mince vaut :

$$\sigma = \frac{E}{1-\nu} \cdot \varepsilon_{\Delta} \quad (\text{II-25})$$

Où :

$\varepsilon_{\Delta} = \Delta\beta_{1,2} \Delta T$ est la déformation thermique différentielle;

$\Delta T = T_s - T$, $\Delta\beta_{1,2} = \beta_2 - \beta_1$, β_1 et β_2 étant respectivement les coefficients de dilatation thermique de la couche mince et du substrat.

E et ν sont respectivement le module d'Young et le coefficient de Poisson de la couche mince.

Ainsi, on constate que la contrainte thermique varie en fonction de la différence entre les coefficients de dilatation thermique de la couche mince et du substrat, et aussi en fonction de la température du substrat lors du dépôt.

II.1.5.2 Origines des contraintes intrinsèques

Les origines physiques des contraintes intrinsèques sont multiples. Il s'agit, tout d'abord, de l'effet du désaccord entre les paramètres de mailles du substrat et de la couche mince à déposer. De plus, on peut citer l'effet des forces intermoléculaires provenant des parties du réseau cristallin étant hors de position du minimum énergétique dans le solide.

L'importance des contraintes intrinsèques est liée directement au procédé de fabrication : elle varie en fonction de la densité des impuretés et des défauts de la structure présentés dans la couche mince, ainsi que du régime thermique suivi durant le dépôt.

Notons enfin que les contraintes intrinsèques incitées par un désaccord de mailles peuvent éventuellement se relaxer en partie ou en totalité, via une formation des dislocations locales.

PARTIE II

Elaboration de couches minces par la technique du Spray Pyrolysis

II.2.1 Introduction

Le spray pyrolysis est une technique de dépôt utilisée pour préparer des films minces ou épais de revêtement céramiques, de métaux ou de semiconducteurs. A la différence d'autres techniques, le spray pyrolysis, représente une méthode simple, relativement rentable et extrêmement facile pour la préparation de couches de toutes compositions. Cette méthode a été utilisée pour le dépôt de couches denses et même des dépôts multicouches.

Contrairement à beaucoup de procédés de déposition, la technique du spray pyrolysis est une technique ne nécessitant pas de moyens matériels énormes. Hormis, le fait d'obtenir des couches minces sur des surfaces importantes, on peut citer parmi ses avantages:

- ✓ Simplicité de mise au point
- ✓ Banc de dépôt peu encombrant
- ✓ Faible coût
- ✓ Qualité de films satisfaisante

Le procédé du spray pyrolysis permet de déposer des couches minces de matériaux à partir d'une phase liquide: Une solution de différents composés réactifs est pulvérisée puis projetée à l'aide d'un atomiseur sur un substrat chauffé. La température du substrat permet l'activation des réactions chimiques entre composés. L'expérience peut être réalisée à l'air et à pression atmosphérique comme elle peut être réalisée dans une enceinte ou chambre de réaction, soit sous vide soit sous une atmosphère contrôlée.

II.2.2 Technique du spray pyrolysis [22, 31]

II.2.2.1 Principe de base

La technique du spray pyrolysis consiste à entraîner un aérosol⁴, créé à partir d'une solution chimique contenant des précurseurs, sur un substrat chaud. Tout comme pour les dépôts CVD, une couche mince sera déposée par réaction chimique après l'impact de l'aérosol sur la surface du substrat. Si l'on retrouve quasiment les mêmes étapes que lors d'un processus CVD, la principale différence entre ces deux procédés provient de la génération de l'aérosol.

⁴Un aérosol est un ensemble de particules solides ou liquides, d'une substance chimique en suspension dans un milieu gazeux.

La formation d'une couche mince par la technique du spray pyrolysis, passe par les trois principales étapes suivantes:

- 1 L'atomisation de la solution des précurseurs (formation de l'aérosol à la sortie du bec de l'atomiseur).
- 2 Le transport de l'aérosol (utilisation d'un gaz porteur: de l'air comprimé dans notre cas)
- 3 Décomposition des précurseurs par pyrolyse sur la surface du substrat porté à haute température.

II.2.2. 1.1 Préparation des solutions de départ (Source)

La composition de la solution finale est déterminée par les corps ou les réactifs dissous dans le solvant (solution de départ ou solution de précurseur) selon le rapport stoechiométrique prédéterminé.

Comme précurseurs, on emploie des matériaux, habituellement peu coûteux, tels que les nitrates, les chlorures ou les acétates qui sont rangés dans la catégorie des réactifs.

L'eau bi-distillée ou l'alcool (méthanol, acétone) sont souvent employés comme solvant.

La concentration globale de la solution peut être variée de 0.01 à quelques *moles/litre*.

Notons que ce paramètre a pour effet de changer la taille moyenne des particules fluides éjectées (gouttelettes).

II.2.2.1.2 Génération des gouttelettes (transport)

L'homogénéité du film déposé peut être déterminée à partir de la taille des gouttelettes éjectées et la concentration de la solution, tandis que sa morphologie peut être déterminée par la vitesse de pulvérisation produite à la sortie de l'atomiseur. Il existe plusieurs techniques de spray pour la génération d'aérosol, parmi lesquelles on peut citer:

- **Génération ultrasonique d'aérosol:** elle consiste à la création d'un brouillard en soumettant la solution initiale à des vibrations haute fréquence générées par un transducteur ultrasonique, qui est le plus souvent constitué par un matériau piézoélectrique. Il s'agit du dispositif le plus répandu dans les techniques spray-CVD pour générer l'aérosol souhaité. La taille des gouttelettes obtenues, qui est fonction des propriétés physiques de la solution à pulvériser ainsi que des caractéristiques

d'utilisation du transducteur, est très souvent distribuée avec des diamètres s'étalant de 1 à 10 μm .

- **L'atomisation électrostatique** peut être mise en œuvre de deux façons: soit avec la génération ultrasonique avec l'application d'une différence de potentiel pour charger électrostatiquement les gouttelettes, soit en générant directement l'aérosol en appliquant la différence de potentiel directement à une buse de pulvérisation ce qui conduit à l'émission d'un cône de gouttelettes. Les techniques électrostatiques permettent de maîtriser un peu plus la taille qui devient fonction des propriétés électriques de la solution chimiques (source) employée.
- **Jet pneumatique d'aérosol:** cette technique utilise l'énergie d'un gaz comprimé pour disperser un jet liquide. La distribution et la taille des gouttelettes est un peu plus importante. Ce procédé est plutôt utilisé dans la technique du spray-pyrolysis.

Notre dispositif, utilise plutôt le dernier procédé, i.e, le jet pneumatique où la solution de base est véhiculée jusqu'au substrat grâce à de l'air comprimé utilisée comme gaz porteur.

La conduite de gaz a deux avantages, d'une part, la commande et le contrôle de l'écoulement avec précision, d'autre part, le gaz porteur peut dans certains cas être utilisé en tant qu'élément réactif. Cependant, pour la plupart des semiconducteurs de l'azote ou un gaz inerte est utilisé pour éviter toute réaction entre les différents constituants de la solution à pulvériser et qui a pour conséquence l'ajout d'impuretés.

Le transport d'aérosol est une étape qui peut être sujette à de nombreuses forces d'influence qui peuvent s'exercer sur les particules solides ou liquides de l'aérosol et parmi lesquelles se trouvent les forces électrostatiques et gravitationnelles. Ces forces ont tendance à influencer, non seulement la trajectoire des particules mais aussi leurs sites d'évaporation.

II.2.2.1.3 Réaction chimique sur le substrat (dépôt)

Lorsque les fines gouttelettes s'approchent de la surface du substrat chauffé, dans les conditions expérimentales appropriées, la vapeur formée autour de la gouttelette empêche le contact direct entre la phase liquide et la surface du substrat. Cette évaporation des gouttelettes permet un renouvellement continu de la vapeur et leur décomposition thermique donne lieu à la formation d'un film fortement adhérent au substrat.

Notons que les réactions de décomposition se produisant sur la surface du substrat sont des réactions endothermiques qui exigent des températures de substrat relativement élevées (200-600°C) pour provoquer la décomposition des gouttelettes et la croissance de la couche.

II.2.3 Elaboration des couches minces $(\text{PbS})_x(\text{Bi}_2\text{S}_3)_{1-x}$ par la technique du spray pyrolysis

Afin de réaliser les couches minces nécessaires à l'étude que nous envisageons, nous avons utilisé le dispositif de spray développé par l'équipe du LECM, et dont la configuration et les principaux constituants sont détaillés sur la figure II-14. Des travaux antérieurs au mien réalisés à l'aide de ce dispositif ont montrés la faisabilité et la reproductibilité des dépôts de couches minces avec un tel appareillage.

Ce dispositif expérimental est basé sur l'association d'une source de spray (sprayeur ou spray nozzle) et d'un mode de chauffage par effet joule. En ce qui concerne l'élaboration de nos couches, le notre choix de cette technique a été essentiellement dicté par la disponibilité du matériel au niveau du laboratoire.

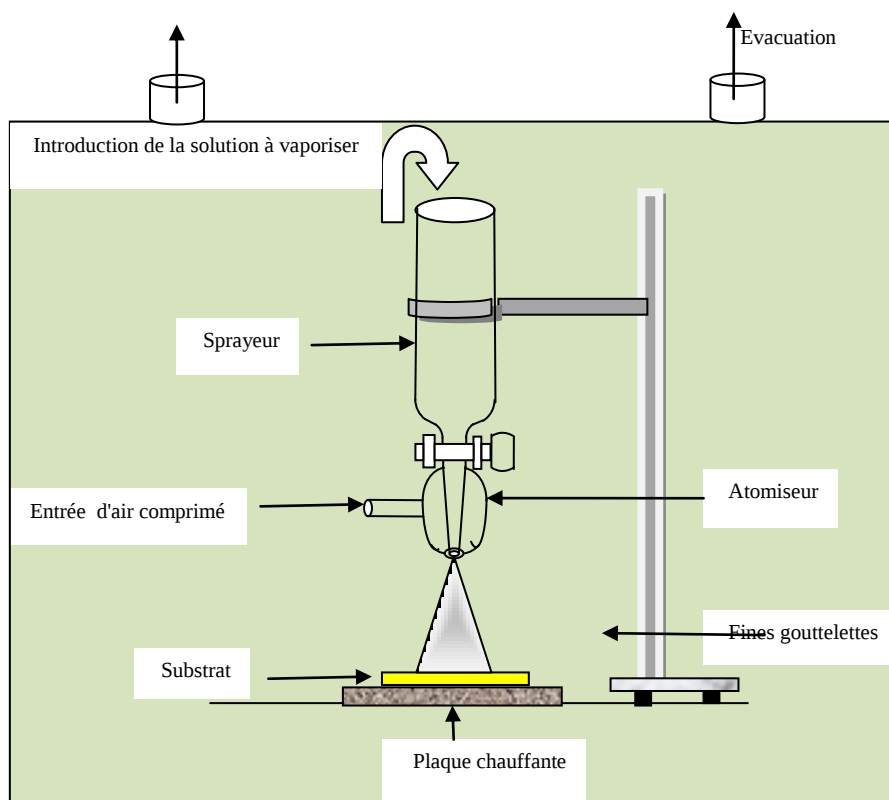


Figure II-14. Schéma du dispositif du spray pyrolysis [34].

II.2.3.1 Mode opératoire

II.2.3.1.1 Nettoyage des substrats

Le nettoyage des substrats est une opération primordiale dans toutes les techniques de déposition de matériaux en couches minces, car la qualité du dépôt et par suite celle de l'échantillon en dépendent fortement. Le but d'une telle opération est d'éliminer toute trace de poussière et de gras qui peuvent contaminer la surface du substrat.

Les substrats utilisés sont des lames en verre ordinaire d'une longueur de 71 mm. Avant de procéder au nettoyage, chaque lame est tout d'abord découpée en trois parties, d'environ 22 mm chacune. L'utilisation de lames de faibles dimensions facilite la manipulation de celles-ci et évite leurs cassures pendant et après l'opération de déposition.

Le nettoyage des substrats suit les étapes suivantes:

- Dégraissage à l'aide d'acétone bouillie.
- Rinçage à l'eau distillée.
- Nettoyage au méthanol (cette opération est utilisée afin d'éliminer tous les résidus de contaminants et accélérer le séchage des substrats)
- séchage

Une fois nettoyés, les substrats sont étiquetés et conservés dans des pochettes.

II.2.3.1.2. Choix des différents précurseurs chimiques

Toutes les techniques de dépôt des couches minces requièrent l'usage de précurseurs chimiques afin de synthétiser les matériaux souhaités. Cette matière première représente souvent le talon d'Achille de nombreuses techniques traditionnelles, telles que la notre, à cause de l'emploi de matériaux toxiques ou corrosifs et de liquides (chlorures, nitrates,...) dangereux pour l'environnement. La technique du spray pyrolysis nécessitera l'apport de ces précurseurs sous forme liquide, ainsi ces derniers seront solubilisés dans un solvant pour former une solution mère. Afin de synthétiser les couches minces de chalcogénures de bismuth et de plomb que l'on souhaite étudier, nous avons opté pour l'usage de chlorures (disponibles au niveau du laboratoire) en s'affranchissant des contraintes citées précédemment.

Afin d'obtenir le sulfure de bismuth pur le précurseur choisi est le chlorure de bismuth (BiCl_3). Ce précurseur est dilué dans du méthanol (CH_3OH) qui sera utilisé comme solvant.

Le méthanol a été choisi comme solvant car il permet une excellente solubilisation du BiCl_3 et parce qu'il possède une température d'évaporation de 65°C , attractive pour notre procédé, contre 79°C pour l'éthanol.

Le sulfure de plomb quant à lui, a été obtenu en utilisant le chlorure de plomb (PbCl_2) comme précurseur. L'utilisation du méthanol comme solvant au même titre que pour le BiCl_3 , n'a pas été retenue à cause de la formation d'un précipité noirâtre au fond de la fiole. Alors pour dissoudre le PbCl_2 , nous avons eu recours à la simple utilisation de l'eau bi-distillée, mais, là aussi, l'obtention d'une solution limpide a été handicapé par la formation d'un agrégat laiteux.

Dans la solution de base il est nécessaire d'éliminer les problèmes de solubilité et de ségrégation de phase, où les différents composants précipitent à des temps différents.

Afin de pallier à ce problème, et obtenir des solutions homogènes, nous avons préconisé d'ajouter pendant la préparation, en quantité contrôlée de l'acide chlorhydrique (HCL). Le problème est résolu après ajout goutte à goutte de 10 ml d'HCL.

Les sels de Bi et de Pb en solution peuvent être convertis en Bi_2S_3 ou PbS par ajout d'ions de soufre à l'aide d'un autre type de précurseur: la thiourée ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$). Ce précurseur est ajouté aux solutions mères après dissolution dans de l'eau bi-distillée.

Les précurseurs sont préparés à partir des poudres suivantes :

- Chlorure de bismuth : BiCl_3
- Chlorure de plomb : PbCl_2
- Thiourée : $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$

La masse de poudre nécessaire pour l'obtention d'une molarité préalablement choisie est calculée conformément à la formule :

$$\text{Molarité} = \frac{\text{masse} \times 1000}{\text{masse molaire} \times v}$$

Où v représente le volume de solvant choisi.

Les molarités choisies ainsi que les masses calculées pour l'obtention de 100 ml de solution sont reportées sur le tableau II-2.

Poudres utilisées	Masse molaire M (g/mol)	Molarité choisie	Masse calculée m (g)
BiCl_3	315,34	0.01M	0,315
PbCl_2	278,10	0.01M	0,278
$\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$	76,12	0.05M	0,38

Tableau II.2. Liste des poudres utilisées dans l'élaboration des couches minces

Après mélange de la première solution mère (BiCl_3) et la thiourée, on peut observer une légère décantation de ce composé. Cette perte de solubilité ne nous gênera pas outre mesure, car elle peut être compensée par le choix d'une molarité élevée.

II.2.3.2 Mécanismes de dépôt chimique

Le dépôt chimique (DC) fait référence à la technique de déposition d'un film sur un substrat solide par biais de réactions chimiques à partir d'une solution aqueuse. Dans une opération de DC, le contrôle du taux de réactions, constitue un paramètre déterminant dans les premières phases de croissance du film. Le contrôle du taux de réaction se fait à travers une génération lente de sulfures dans la solution. Le taux de génération de sulfure, et donc le taux de réaction peut être contrôlé à travers un certain nombre de paramètres en particulier, la concentration du précurseur sulfuré, la température de la solution et le pH.

La formation de chalcogénures par DC, peut suivre plusieurs voies possibles: (i) par simple réaction ionique entre l'ion métallique et l'ion de soufre, (ii) conversion d'hydroxyde métallique $[\text{M}(\text{OH})_x]$ présents dans la solution par le soufre, (iii) décomposition d'un complexe contenant l'ion métallique et le précurseur sulfuré.

Afin de prévenir la précipitation des hydroxydes métallique dans la solution du dépôt, un agent complexant doit être prévu (l'agent complexant ne doit pas être trop faible pour empêcher la précipitation, ni trop fort pour favoriser le dépôt). La thiourée au même titre que d'autre précurseurs de chalcogénures agit comme un agent complexant pour les ions métalliques.

Au cours du procédé expérimental, et afin de pouvoir générer de fines gouttelettes à la sortie de la tête d'injection, il est nécessaire d'acheminer les deux constituants du système, à savoir, le gaz et le liquide contenant les précurseurs chimiques. La figure II-15 illustre la constitution et le principe de fonctionnement de la tête d'injection.

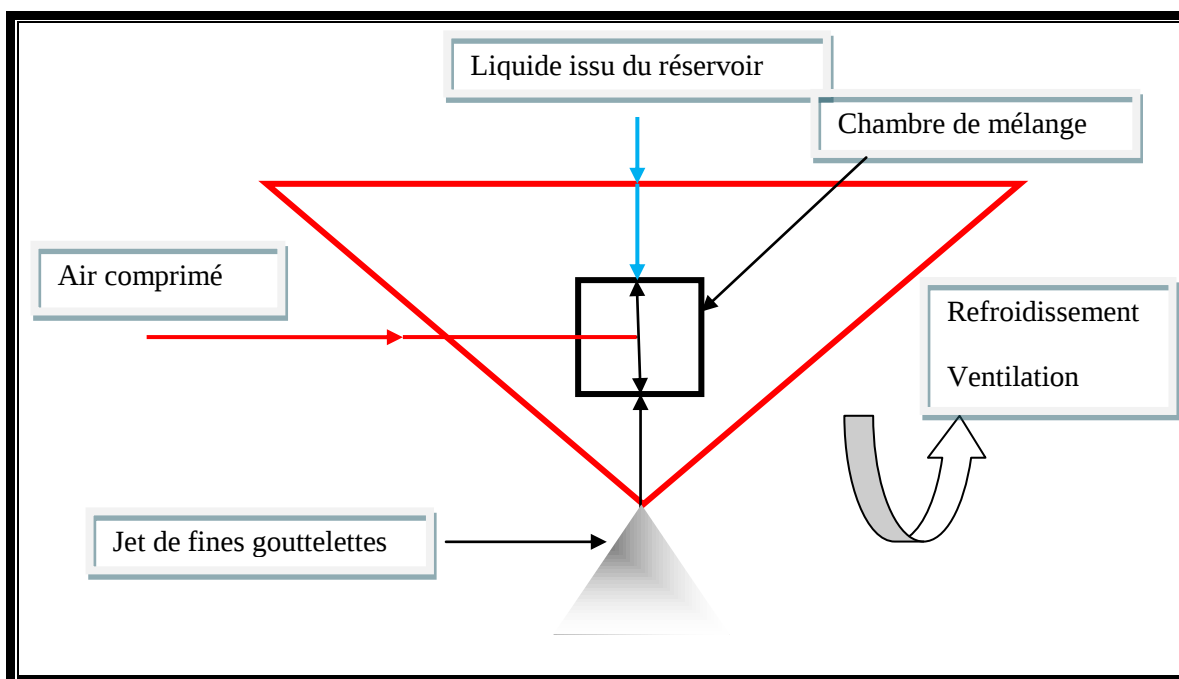


Figure 15. Principe de fonctionnement de la tête d'injection.

La chambre de mélange est alimentée directement en gaz à une pression bien déterminée. L'alimentation en liquide quant à elle est réalisée à travers l'ajustement de deux petites ouvertures l'une se trouvant en bas du réservoir et l'autre associée à un petit robinet situé en amont de la chambre. La vitesse et le taux d'écoulement du liquide sont fonction du diamètre des ouvertures la pression du gaz porteur ainsi que la hauteur de la colonne du liquide dans le réservoir.

Le protocole expérimental décrit ci-dessous sera systématiquement appliqué à chaque dépôt:

- Concentration de la solution: (0.01M pour BiCl_3 et PbCl_2 et 0.05M pour la thiourée)
- Débit de solution: 10 ml/min
- Pression du gaz porteur: 6N/cm²
- Température imposée au substrat: variable
- Nature du substrat: verre ordinaire
- Distance entre atomiseur et substrat: 33 cm
- Durée d'une passe: 15 s
- Le nombre de passes: variable

II.2.3.3 Réactions chimiques sur le substrat

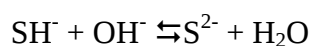
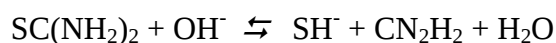
Dans un mécanisme de DC, on a nécessairement besoin, soit d'une libération lente d'anions (anion chalcogène dans la plupart des cas), soit d'une décomposition lente du complexe

contenant l'atome chalcogénure souhaité. Les réactions chimiques conduisant à la formation de nos couches minces sont abordées en détail dans ce qui va suivre.

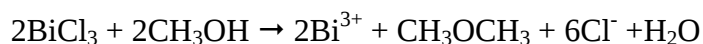
Pour favoriser la réaction sur le substrat, un préchauffage de la solution a été inclus. Ce préchauffage peut parfois être utile, car il permet d'accroître la vitesse du dépôt et d'améliorer la qualité des films résultants.

II.2.3.3.1 Cas du sulfure de bismuth (Bi₂S₃)

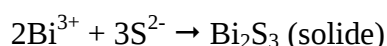
La thiourée (CH₄N₂S) constitue le précurseur sulfuré le plus communément utilisé pour la formation de sulfures. Il existe différentes voies possibles pour la décomposition de la thiourée dans une solution aqueuse dont la plus probable est la suivante:



La formation de l'ion Bi³⁺ est obtenu à partir de la dissociation du BiCl₃ selon:

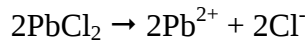


Pour la synthèse du Bi₂S₃, la thiourée a été utilisée comme précurseur sulfuré et en même temps comme agent complexant. La température de déposition (entre 230°C et 260°C) est réglée à l'aide d'un autotransformateur (LEYBOLD-HERAEUS) puis mesurée à chaque instant à l'aide d'un thermocouple (Ni-Cr-Ni) placé sur le substrat. Généralement, les dépôts par spray-pyrolyse doivent être séquentiels, raison pour laquelle nos dépôts ont été conçus en réalisant des passes de quelques secondes chacune (environ 15 s). Plusieurs passes sont nécessaires pour obtenir une couche d'épaisseur appréciable. Le dépôt séquentiel de couches permet d'éviter un refroidissement excessif du substrat en même temps conduit à de bons résultats. Bien que de nombreux complexes puissent se former au moment de la dissolution et du dépôt, la formation endothermique du Bi₂S₃ est obtenue par la réaction ionique:

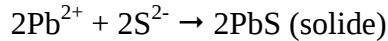


II.2.3.3.2 Cas du sulfure de Plomb (PbS)

Dans cette réaction l'apport de soufre est aussi assuré la thiourée et l'apport en plomb par le précurseur PbCl₂. Le précurseur sulfuré est ajouté directement dans la solution mère, la dissociation du PbCl₂ en milieu aqueux permet la libération des ions Pb²⁺ par le biais de la réaction:

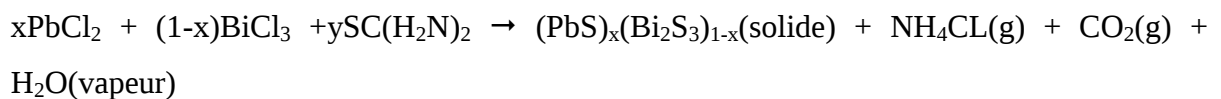


En adoptant le même mode opératoire que pour le Bi_2S_3 et avec une température de déposition de 200°C , la formation du sulfure de plomb est obtenue par :



II.2.3.3.3 Cas du composé mixte $(\text{PbS})_x (\text{Bi}_2\text{S}_3)_{1-x}$

Pour la fabrication des couches minces du composé mixte, un mélange des deux précurseurs précédents a été réalisé pour constituer la solution mère, l'apport en soufre étant toujours assuré par la thiourée qui sera directement ajouté à cette solution. La variation du volume introduit de chacun des chlorures, devra normalement permettre de faire varier la quantité du PbS et du Bi_2S_3 dans la couche synthétisée. Les rapports volumiques $\text{BiCl}_3/\text{PbCl}_2$ choisis dans cet ordre pour la fabrication de nos couches sont les suivants: (9/1, 8/2, 7/3, 5/5, 3/7, 1/9). L'équation menant à la formation probable de couches composites $(\text{PbS})_x(\text{Bi}_2\text{S}_3)_{1-x}$ suit:



D'ailleurs, à partir d'un rapport volumique $\text{BiCl}_3/\text{PbCl}_2$ 5/5 et malgré la présence d'additif (HCl), la solution mère était victime d'une légère décantation après quelques minutes sans agitation.

II.2.3.4 Mécanisme de croissance des couches

Lors de l'opération de dépôt des couches minces, nous avons pu vérifier les étapes d'évolution suivantes:

- La nucléation: formation de nuclei (germe ou embryon) qui se présentent sous forme de petits grains de couleur grise sur toute la surface du substrat. Cette étape marque un changement d'état de la matière (transition liquide/solide).
- Formation d'îlots: cette étape correspond à l'augmentation de taille des nuclei au fur et à mesure de l'augmentation du nombre de passes.
- Coalescence (regroupement des îlots): Ici de grands îlots se forment, toutefois, la couche laisse apparaître des zones vides ou poreuses.
- Formation du film: apparition d'une couche continue après le remplissage des vides.

Le Tableau II-3 résume les différentes étapes de la croissance de la couche mince en montrant son aspect au cours de son évolution.

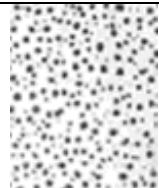
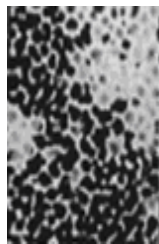
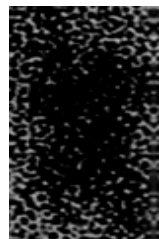
Étape	Processus	Structure	Épaisseur estimée
Nucléation	Apparition sur la surface du substrat des petites îles d'adatoms.		<5 nm
Agrégation	Croissance des îles isolées ; la formation d'un réseau macroscopique continu (percolation ⁵). <u>Mécanisme</u> : un atome arrivé sur la surface du substrat transmet une partie de son énergie au réseau cristallin. Le reste de l'énergie incite la migration de l'atome sur la surface.		10-20 nm
Croissance	Agrandissement de l'épaisseur de la couche jusqu'à la valeur prédéterminée. ⇒ La structure finale de la couche est déterminée essentiellement par le rapport entre la température du substrat et la température de fusion du matériau à déposer.		>20 nm

Tableau II-3. Les différents aspects d'une couche mince au cours de son évolution.

II.2.3.5 Influence des paramètres de dépôt sur la morphologie et les propriétés de la couche déposée

La maîtrise de la décomposition chimique (pyrolyse) du précurseur pour former la couche mince est une étape cruciale dans le processus du spray. Dans ce cas, la principale difficulté résidera en l'achèvement d'une adsorption idéale des espèces chimiques par le substrat. En effet, cette adsorption est directement liée à la bonne évaporation du solvant. Si cette évaporation a lieu trop tard lors du procédé, le précurseur et le solvant atteignent le substrat à l'état liquide et engendrent alors un étalement de la gouttelette, cela correspond au cas I de la figure II-16. La couche résultante de cette situation est épaisse et sujette par conséquent à de fortes porosités, voir à des craquelures.

⁵ L'épaisseur de **percolation**, au-delà de laquelle les îlots coalescent et la couche mince devient **continue**, varie suivant la nature du matériau, la vitesse du dépôt, la température du substrat, l'adhérence de sa surface etc.

Si l'évaporation a lieu tôt, alors la réaction chimique peut s'amorcer avant que les précurseurs n'aient atteint le substrat. Cette situation conduit à la formation de particules solides du matériau souhaité qui viennent ou non par la suite se déposer sur le substrat, cela correspond au cas IV de la figure 16. Le dépôt obtenu est alors poreux et possède une faible adhérence au substrat.

Les cas II et III correspondent aux meilleures configurations pour un dépôt en spray pyrolyse, puisque l'évaporation du solvant et/ou des précurseurs ont lieu au bon moment. Contrairement au cas III, la réaction chimique dans le cas II n'a pas lieu en phase gazeuse (*le cas III est assimilable à un dépôt par spray CVD, c.à.d. l'acheminement des précurseurs sous forme d'aérosol suivi d'une réaction chimique*). Ces deux cas conduisent à des dépôts denses et présentant une excellente adhérence au substrat.

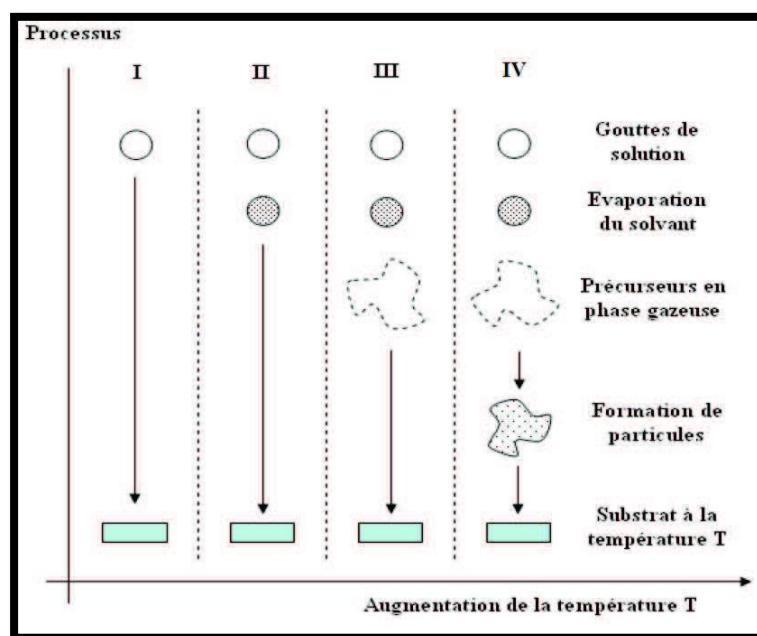


Figure II-16. Principaux cas réactionnels rencontrés en spray-pyrolyse [3].

La technique du spray pyrolysis peut être vue comme un enchainement séquentiel de plusieurs processus; depuis la génération de la gouttelette jusqu'à sa propagation sur le substrat. A l'exception de la génération de l'aérosol, la température est la seule qui reste impliqué dans tous les processus susmentionnés. Par conséquent, elle est considérée comme le principal paramètre qui détermine la morphologie et les propriétés de la couche déposée. En augmentant la température la morphologie de la couche peut changer d'une structure fissurée à une structure poreuse, figure II-17. Les propriétés des couches déposées peuvent être variées et par conséquent contrôlées grâce à la variation de la température.

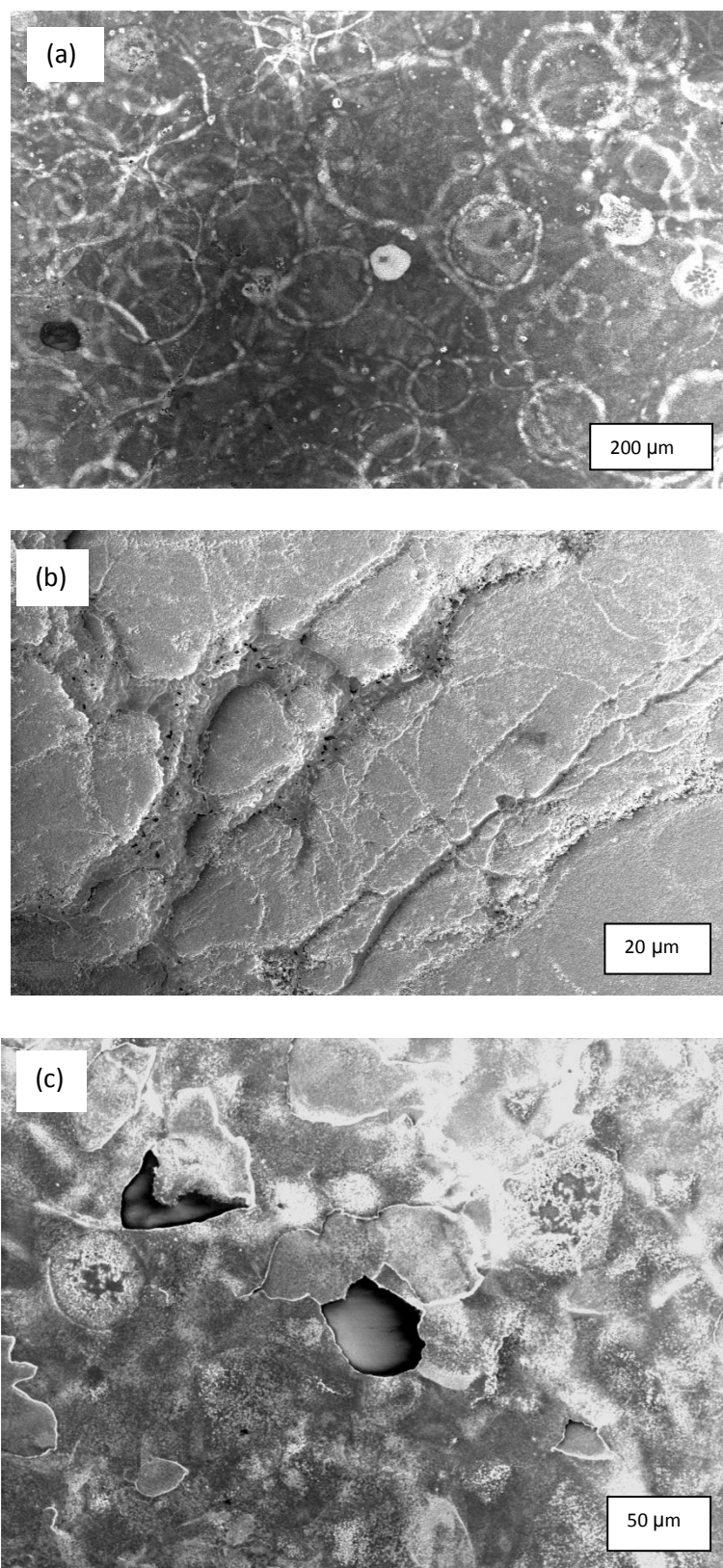


Figure II-17. Images microscopiques typique des cas I et IV de couches obtenues par spray pyrolysis **(a)** image montrant l'impact des gouttelettes sur le substrat, **(b)** couche épaisse et poreuse présentant des craquelures, **(c)** écaillage montrant une mauvaise adhésion de la couche sur le substrat.

Une analyse à l'œil nu des couches minces fabriquées, nous a permis de ne sélectionner pour la suite de notre étude, que les échantillons présentant en même temps, un aspect externe satisfaisant, à savoir, surface lisse, brillante, plus ou moins réfléchissante et ayant une bonne adhérence au substrat.

CONCLUSION

Après avoir passer en revue le principe des couches minces ainsi que les principales techniques de leur déposition, ce chapitre nous a permis d'aborder en détails la technique retenue pour ce travail: la technique du spray pyrolysis, qui compte parmi les techniques les plus utilisées pour la fabrication des couches minces de chalcogénures

Dans notre travail doctoral les matériaux visés sont les couches minces de sulfure de bismuth (Bi_2S_3) et de plomb (PbS) ainsi que des couches mixtes $(\text{PbS})_x(\text{Bi}_2\text{S}_3)_{1-x}$ de ces deux matériaux.

Les précurseurs chimiques à partir desquels nous avons pu réaliser nos couches, ont été détaillés dans le *paragraphe IV-2*. Nous avons noté que ces précurseurs chimiques sont stables à l'air libre et permettent de travailler à pression atmosphérique lors des réactions endothermiques de formation des couches, mais, l'utilisation de chlorures (BiCl_3 et PbCl_2) ainsi que des solvants (méthanol, acétone, HCl ,...), réputés être toxiques pour l'environnement lors du processus de fabrication, désavantage notre procédé.

Le principal obstacle, pour la réalisation de la solution mère est la difficulté de trouver un solvant permettant à la fois de solubiliser le précurseur et de ne pas être lui-même source d'oxygène. Le problème de décantation des solutions mères présentait lui aussi une difficulté supplémentaire qu'il a fallut surmonter.

Outre son aspect simple, notre technique de déposition, "spray-pyrolysis", comparée à d'autres techniques nous a offert de nombreux avantages:

- Elle s'affranchit totalement des techniques de vide, qui sont coûteuses et lourdes à mettre en œuvre. Cela nous a permis de travailler à pression atmosphérique, avec des températures n'excédant pas 300°C .
- Elle permet de travailler avec un très large choix de précurseurs et de solvants

En revanche, elle ne permet pas de solutionner les problèmes régulièrement rencontrés dans les techniques de DC en matière de connaissances thermodynamiques (cinétiques réactionnelles complexes) ou en termes d'homogénéité du dépôt.

Ceci dit, notre procédé de dépôt, nous a tout de même autorisé la tenue de réactions typiques de spray pyrolysis menant à la fabrication de couches ayant un bon aspect et qui adhère bien au substrat.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] S. Ismat Shah, D. Glocker, Handbook of Thin Film Process Technology, Institute of Physics Publishing Bristol & Philadelphia, (1995):
- [1.1] Part A: Physical Deposition Techniques;
 - [1.2] Part B: Chemical Deposition Techniques;
 - [1.3] Part C: Processing Technologies;
 - [1.4] Part D: Surface Modification in Vacuum.
- [2] D. Woodruff, Modern Techniques of surface Science, Cambridge Solid State Science Series, Cambridge University Press (1986).
- [3] N. Keiser, Review of the fundamentals of thin-film growth, J. Applied Optics, 41/16 (2002).
- [4] C. Grovenor, The development of grain structure during growth of metallic films, Acta Metall, 32, 773-781 (1984).
- [5] N.Attaf, Thèse de Doctorat, Etude Energétique d'une Décharge Luminescente Utilisée dans le Dépôt de Couches Minces de a-Si :H,
- [6] M.L. Hitchman, K.F. Jensen, Chemical Vapor Deposition, Principles and Applications, Academic Press, 1-84 (1993)
- [7] T. Belmonte, Dépôts chimiques à partir d'une phase gazeuse, Techniques de l'ingénieur M 1 660v2.
- [8] J. P. Garandet, Elaboration et caractérisation des cristaux massifs et en couche minces pour l'optique, EDP Sciences (2003).
- [9] J.P. Garandet, J.J. Favier , D. Camel, Segregation phenomena in Crystal growth from the melt, in *Handbook of Crystal Growth*, Vol. 2, D.T.J. Hurle ed., North Holland (1994).
- [10] D. Schwabe, Surface tension driven flow in crystal growth melts, in *Crystals: Growth, Properties and Applications*, Springer Verlag, 11, 75 (1988).

- [11] S. Andrieu, Introduction aux couches minces et réseaux, Brasov (2003).
- [12] T. M. Duc, Introduction aux aspects physico-chimiques des surfaces, Université Claude Bernard, Lyon I- CENATS.
- [13] A. W. Adamson, Physical Chemistry of surfaces, Wiley, 5^{ème} Ed. (1990).
- [14] L. Lavielle, Ann.Phys. Fr, 14, p.1, (1989).
- [15] K. L. Mittal, H. T. Anderson, Acid-base interaction, relevance to adhesion science and technology, VSP (1991).
- [16] M. Fowkes, J. Adhesion, 4, 155 (1972).
- [17] B. Mandelbrot, Fractal Geometry of Nature, Ed. Freeman (1982).
- [18] J.F. Gouyet, Physique et structures fractales, Ed. Masson (1992).
- [19] D. Briggs, M. Seah, Practical Surface Analysis, Vol. 2, Ed. Wiley (1990).
- [20] B. A. Movchan, A. V. Demchishin, Fiz. Met. 28, 83 (1969).
- [21] J. A. Thornton, Ann. Rev. Mater. Sci. 7, 239 (1977).
- [22] A.R. Balkenende, A. Bogaerts, J.J. Scholtz, R.R.M. Tijburg, H.X. Willems, Philips Journal of Research, 50, 365 (1996).
- [23] S.P.S. Arya, H.E. Hintermann, Thin Solid Films, 193, 841 (1990).
- [24] H.H. Afify, S.A. Nasser, S.E. Demian, J. Mater. Sci.: Materials in Electronics, 2, 152 (1991).
- [25] C.H. Chen, E.M.Kelder, P.J.J.M. van der Put, J. Schoonman, J. Mater. Chem., 6, 765 (1996).

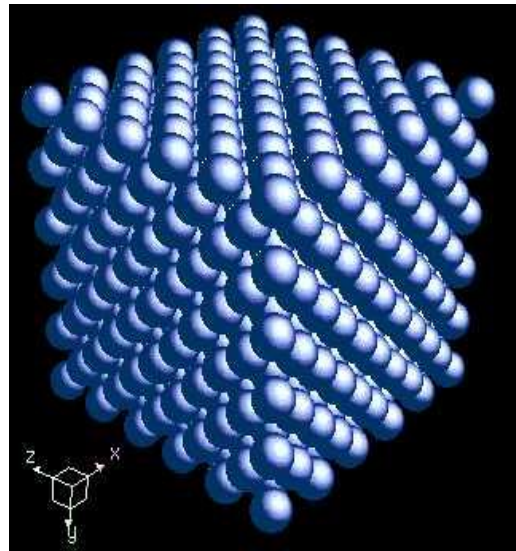
- [26] A.A. Rizkalla , A.H. Lefebvre, J. Eng. Power, 97, 173 (1975).
- [27] C.M. Lampkin, Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials, 1, 405 (1979).
- [28] A.M. Ganan-Calvo, J. Davila, A. Barrero, J. Aerosol Sci., 28 ,249 (1997)
- [29] C. Pantano, A.M. Ganan-Calvo, and A. Barrero, J. Aerosol Sci., 25, 1065 (1994).
- [30] W.M. Sears, M.A. Gee, Thin Solid Films, 165, 265 (1988).
- [31] M. Bensaleh « Mesures Optiques pour la Caractérisation des Films Minces KTN », Université Valentielle 2004-2005.
- [32] D. Ourda, Elaboration et caractérisation de couches absorbantes des cellules solaires en couches minces à base de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, Université de Constantine (2013).
- [33] H. Moualkia, Elaboration et Caractérisation de Couches Minces de Sulfure de Cadmium (CdS), Université de Constantine (2010).
- [34] Z. Kebbab, Préparation et caractérisation structurale et optique des matériaux CdO, CdS, ZnO et PbS en couches minces par la technique spray et calcul théorique sur ces matériaux. Université de Sidi Bel Abbès (2004).

Sites internet:

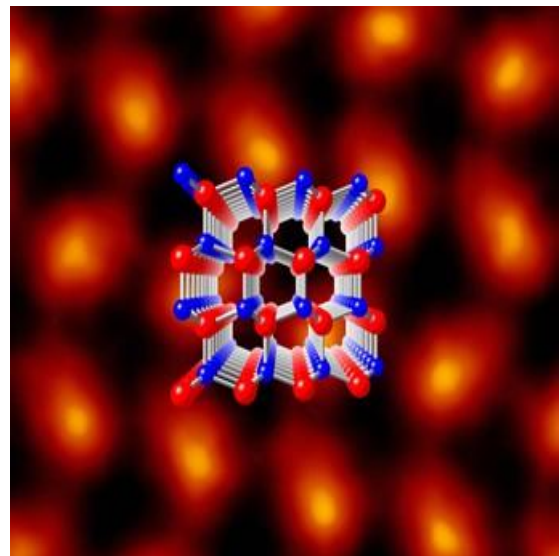
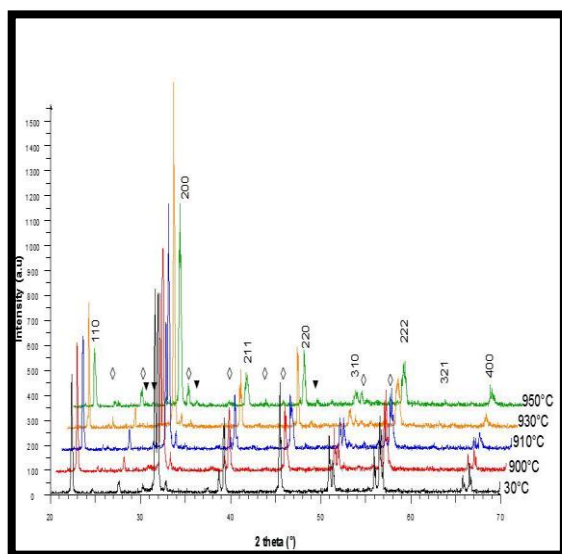
- [S.1] http://perso.wanadoo.fr/michel.hubin/physique/couche/chap_cm1.htm#intro.
- [S.2] http://michel.hubin.pagesperso-orange.fr/physique/couche/chap_cc1.htm.
- [S.3] http://michel.hubin.pagesperso-orange.fr/physique/couche/chap_pc1.htm
- [S.4] <http://www.institut-numerique.org/wp-content/uploads/2013/05/Les-trois-principaux-modes-de-croissance-des-couches-minces.png>

- [S.5] <http://.institut-numerique.org/wp-content/uploads/2013/05/Model-structural-SZM-de-Movchan-et-Demchishin.png>.
- [S.6] <http://.institut-numerique.org/wp-content/uploads/2013/05/Modèle-structural-proposé-par-Thornthorn.png>.
- [S.7] <http://.institut-numerique.org/wp-content/uploads/2013/05/Modèle-structural-proposé-par-Messier.png>

Chapitre III



Analyse structurale des couches minces par diffraction des rayons X



III.1 Introduction

Les rayons X ont été découverts en 1895 par le physicien allemand Wilhelm Röntgen. Ils sont une forme de radiations électromagnétiques transversales haute fréquence de longueur d'onde courtes, comprises approximativement entre 5 pm et 10 nm. C'est un rayonnement ionisant utilisé dans de nombreuses applications dont l'imagerie médicale et la cristallographie.

L'énergie de ces photons va de quelques eV à plusieurs dizaines de MeV et c'est en 1912 que le physicien Max Von Laue montra que les rayons X sont diffractés en traversant un cristal. Une nouvelle impulsion va donc être donnée à la cristallographie qui était jusqu'à cette date largement dominée par l'observation macroscopique des minéraux.

Bien qu'ancienne, la diffraction par les poudres des rayons X, n'est pas une technique en voie de disparition. Au contraire, et grâce à toute une série de développements spectaculaires récents, cette technique est devenue encore plus essentielle et incontournable dans le domaine général de la caractérisation des matériaux. C'est la technique la plus utilisée pour un premier contact avec la phase solide.

Ce chapitre est consacré à la caractérisation structurale des échantillons élaborés par la technique du spray pyrolysis.

Une première analyse de la structure cristalline des couches minces fabriquées est obtenue à l'aide de la diffraction des rayons X ensuite elle est suivie d'une analyse de la microstructure réalisée sur tous les échantillons.

Objectifs du chapitre

- Rappels théoriques sur les rayons X et leurs applications
- Les rayons X en cristallographie.
- La caractérisation structurale par DRX des couches minces élaborées.
- Les propriétés structurales des couches (paramètres de maille, taille des cristallites, microcontraintes...).

III.2 Analyse par diffraction des rayons X (DRX)[1-28]

III.2.1 Introduction

L'analyse par diffraction X est une méthode d'analyse physico-chimique qui permet de déterminer les distances interatomiques et l'agencement des atomes dans le réseau cristallin. La longueur d'onde des rayons X étant de l'ordre de grandeur des distances interatomiques (quelques Å), les interférences des rayons diffusés vont être alternativement constructives ou destructives. Les directions dans lesquelles les interférences sont constructives, appelées pics de diffractions, peuvent être déterminées très simplement à l'aide de loi de Bragg. Analysés, ces pics sont exploités pour définir la structure cristallographique des matériaux étudiés.

III.2.2 Quelques considérations théoriques sur les rayons X

III.2.2.1 Production des rayons X

Les rayons X peuvent être produits de deux manières très spécifiques:

- ☒ Par changement d'orbite d'électrons provenant des couches électroniques: les rayons X sont produits par des transitions électroniques faisant intervenir les couches internes, proches du noyau; l'excitation donnant la transition peut être provoquée par rayons X ou par bombardement d'électrons.
- ☒ Par accélération d'électrons; on utilise deux systèmes:
 - Le freinage des électrons sur une cible dans un tube à rayons X: les électrons sont extraits d'une cathode de tungstène chauffée, accélérés par une tension électrique dans un tube sous vide, ce faisceau sert à bombarder une cible métallique (appelée anode ou anti-cathode); le ralentissement des électrons par les atomes de la cible provoque un rayonnement continu de freinage.
 - La courbure de la trajectoire dans les accélérateurs de particules, c'est le rayonnement "synchrotron".

III.2.2.2 Propriétés des rayons X

Les principales propriétés des rayons X sont les suivantes:

- Ils pénètrent facilement "la matière molle" et sont facilement absorbés par "la matière dure". C'est ce qui permet l'imagerie médicale (ils traversent la chair et sont arrêtés par les os).

- Ils sont facilement absorbés par l'air.
- L'ordre de grandeurs de leur longueur d'onde étant de l'ordre des distances interatomiques dans les cristaux, ils peuvent diffracter sur ces cristaux. Ceci permet de faire des analyses de phases par diffraction des rayons X.
- Du fait de l'énergie importante des photons, ils provoquent des ionisations des atomes, on parle alors de rayonnements ionisants. Ceci donne naissance au phénomène de fluorescence X qui permet des analyses chimiques.

III.2.2.3 Détection des rayons X

Les rayons X sont invisibles à l'œil nu, mais ils impressionnent une pellicule photographique. Si l'on place un film vierge protégé de la lumière dans une chambre noire, la figure révélée sur le film donne l'intensité des rayons X ayant frappés la pellicule à cet endroit. C'est ce qui a permis à Röntgen de découvrir ces rayons.

Ce procédé est utilisé en radiographie médicale ainsi que dans certains diffractomètres (clichés de Laue, chambre de Debye-Scherrer)

Comme tous les rayonnements ionisants, les rayons X sont détectés par des compteurs Geiger-Müller (G-M). Si l'on diminue la tension de polarisation du compteur, on obtient un compteur dit "proportionnel"(encore appelé compteur à gaz ou compteur à flux gazeux). Alors que le compteur G-M travaille à saturation, dans le compteur proportionnel, les impulsions électriques générées sont proportionnelles à l'énergie des photons X.

Les rayons X provoquent aussi de la fluorescence sur certains matériaux. Ce principe est utilisé dans les "compteurs à scintillation".

De même ils peuvent ioniser un gaz dans un compteur G-M ou proportionnel. Les rayons X peuvent aussi ioniser les atomes d'un cristal semiconducteur et donc générer des paires électrons-trous de charges. Si l'on soumet un semiconducteur à une haute tension de prépolarisation, l'arrivée d'un photon X va libérer une charge électrique proportionnelle à l'énergie du photon. Ce principe est utilisé dans les détecteurs dits "solides", notamment pour l'analyse dispersive en énergie (EDX ou EDS). Les semiconducteurs utilisés sont en général du silicium dopé lithium Si(Li) ou du germanium dopé lithium Ge(Li).

III.3. Les rayons X en cristallographie

L'analyse des cristaux par diffraction des rayons X est aussi appelée "radiocristallographie". Elle permet soit de caractériser des cristaux et de connaître leur structure, soit de reconnaître des cristaux déjà caractérisés.

III.3.1. Interaction rayonnement-matière

Il s'agit de décrire les phénomènes résultant de l'interaction du rayonnement avec la matière. Le terme " rayonnement" est à prendre dans son sens quantique.

- Rayonnement électromagnétique (lumière, rayons X, rayons γ)
- Corpusculaire (électron, neutron, ion)

Ces rayonnements sont utilisés pour analyser la matière. En effet, les atomes sont trop petits pour être visibles ou palpables, on ne peut donc les connaître que de manière indirecte; on observe la manière dont ils perturbent un rayonnement incident.

Ceci a donné lieu à deux méthodes d'analyse:

- **Les méthodes de diffraction:** lorsque les atomes sont organisés de manière ordonnée (cristal), le rayonnement va être diffusé uniquement dans certaines directions de l'espace. L'étude de cette répartition spatiale de l'intensité diffusée permet de caractériser l'organisation de la matière.
- **Les méthodes spectrométriques:** les atomes vont absorber une partie des radiations incidentes et en réémettre d'autres, les spectres d'absorption et de réémission sont caractéristiques des énergies de liaisons de la matière et donc de sa nature chimique.

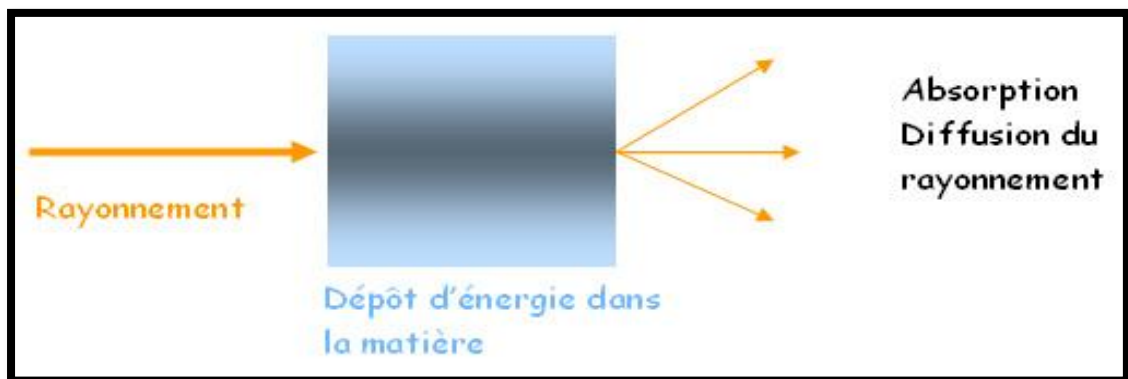


Figure III-1. Absorption et diffusion d'un rayonnement incident

III.3.1.1. Diffusion-ionisation

Le rayonnement incident peut interagir de plusieurs manières avec l'atome:

- Il peut être diffusé, c'est-à-dire qu'il "rebondit" sur l'atome:
 - *Diffusion élastique*: le rayonnement rebondit sans perdre d'énergie; si le rayonnement incident est électromagnétique (lumière, rayons X) on parle alors de diffusion Rayleigh, si c'est un électron on parle de rétrodiffusion.
 - *Diffusion inélastique*: le rayonnement provoque l'éjection d'un électron faiblement lié, il perd donc de l'énergie, c'est la diffusion Compton.
- Il peut être absorbé, en provoquant une transition électronique:
 - Si l'énergie incidente est faible, il provoque simplement le changement d'orbite d'un électron.
 - Si l'énergie est suffisante, il provoque une ionisation: si le rayonnement incident est électromagnétique, on parle d'effet photoélectrique et l'électron éjecté est un photoélectron, si c'est un faisceau d'électrons, les électrons éjectés sont des électrons secondaires.

III.3.1.2. Relaxation

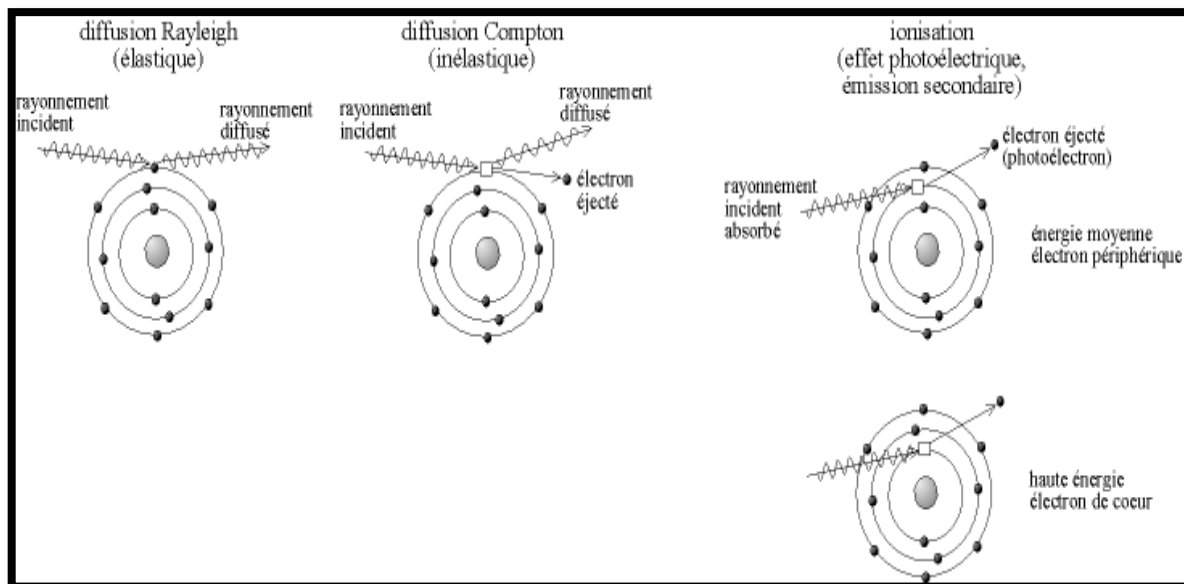
Dans le cas où le rayonnement est absorbé, l'atome est dit "excité" car son état d'énergie n'est pas l'état d'énergie minimal. Il s'ensuit alors une relaxation ou une désexcitation: un électron d'une couche supérieure vient combler la case quantique laissée vacante par l'électron éjecté.

Si l'énergie de transition est modérée, la relaxation provoque l'émission d'un photon de faible énergie (visible ou UV), c'est le phénomène de fluorescence. Si l'énergie de transition est élevée, on observe deux cas:

- Il y a émission d'un photon fluorescent, qui du fait de son énergie est un photon X, on parle de fluorescence X.
- Ce photon peut être recapturé par l'atome lui-même et provoquer l'éjection d'un électron périphérique: c'est l'émission Auger.

Pour plus de clarté, tous les phénomènes d'interaction rayonnement-matière évoqués ci-dessus sont illustrés schématiquement sur la figure III-2.

(a)



(b)

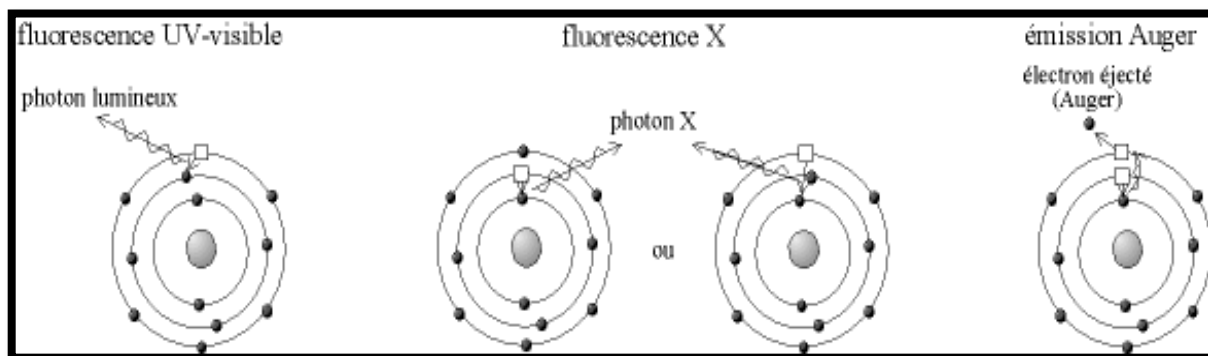


Figure III-2. Phénomène d'interaction rayonnement-matière. (a) diffusion-ionisation (b) relaxation.

III.3.2. Applications des rayonnements électromagnétiques

Toutes les méthodes d'analyses faisant appel aux phénomènes d'interaction rayonnement-matière sont récapitulées sur le tableau 1.

Méthodes d'analyse utilisant un rayonnement incident électromagnétique			
	rayonnement incident		
effet	infrarouge	visible, ultraviolet	rayons X
absorption	spectroscopie et microscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)	spectrométrie d'absorption, oxymètre	radiographie absorption des rayons X (XANES, EXAFS)
fluorescence		microscope laser microscope à fluorescence	spectrométrie de fluorescence X
diffraction			diffraction de rayons X
effet photoélectrique			XPS , ESCA
Méthodes d'analyse utilisant un rayonnement incident corpusculaire			
	rayonnement incident		
effet	électron	neutron	ion
absorption	microscope électronique en transmission		Microscopie ionique en transmission
émission d'électron	spectrométrie Auger, microscope électronique à balayage		
diffraction	EBSD, microscope électronique en transmission	diffraction de neutrons	
émission X	microsonde de Castaing		PIXE
émission gamma			PIGE
Diffusion			Spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford
Réactions nucléaires			Analyse par réactions nucléaires

Tableau III-1: Méthodes d'analyse utilisant des rayonnements électromagnétiques et corpusculaire

III.3.3 Réflexion des rayons X par une famille de plans réticulaires (Loi de Bragg)

Lorsqu'un faisceau de rayons X est envoyé sur un cristal, les plans d'atomes ou plans réticulaires vont les réfléchir avec formation d'interférences liés à la différence de marche des rayons X diffractés par deux plans voisins. Chaque fois que la différence de marche est un multiple de la longueur d'onde, on observe une interférence constructive: c'est la loi de Bragg.

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

Où $n = 1, 2, 3, \dots$ est l'ordre de diffraction, λ la longueur d'onde du rayonnement X, d_{hkl} la distance interréticulaire (en Å) entre deux plans cristallographiques consécutifs aux indices h,k et l de Miller et θ l'angle de diffraction.

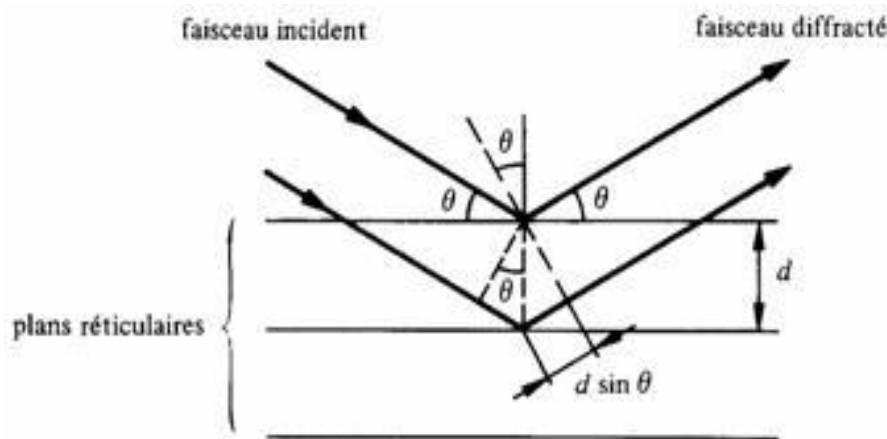


Figure III-3. Schéma de principe de la diffraction des rayons X par une famille de plans réticulaires.

La loi de Bragg est utilisée pour relier les angles de diffraction à des longueurs caractéristiques dans l'espace réel.

III.4 Diffractométrie des rayons X

La diffractométrie des rayons X (XRD en terme anglo-saxon) est une technique d'analyse basée sur la diffraction des rayons X sur la matière. Réalisé dans un diffractomètre, les données collectées forment un diffractogramme ou un spectre de diffraction.

III.4.1 Principe de la mesure

La diffractométrie des rayons X fonctionne sur de la matière cristallisée (minéraux, métaux, céramiques, semi-conducteurs, polymères et produits organiques cristallisés).

L'échantillon à analyser est préparé soit sous forme d'une poudre aplanie dans une coupelle ou sous forme d'une plaquette solide plate montée sur un porte échantillon.

Dans un diffractomètre, les rayons X bombardent l'échantillon à analyser et sont diffractés à différents angles en fonction des plans réticulaires de ce dernier. Le diffractomètre comporte un détecteur qui mesure l'intensité des rayons diffractés pendant que l'échantillon et le détecteur tournent d'une façon synchrone. Les données recueillies sous forme d'une série de "pics" appelés pics de diffraction, sont ensuite représentées dans un graphique donnant l'intensité en fonction des angles de diffraction.

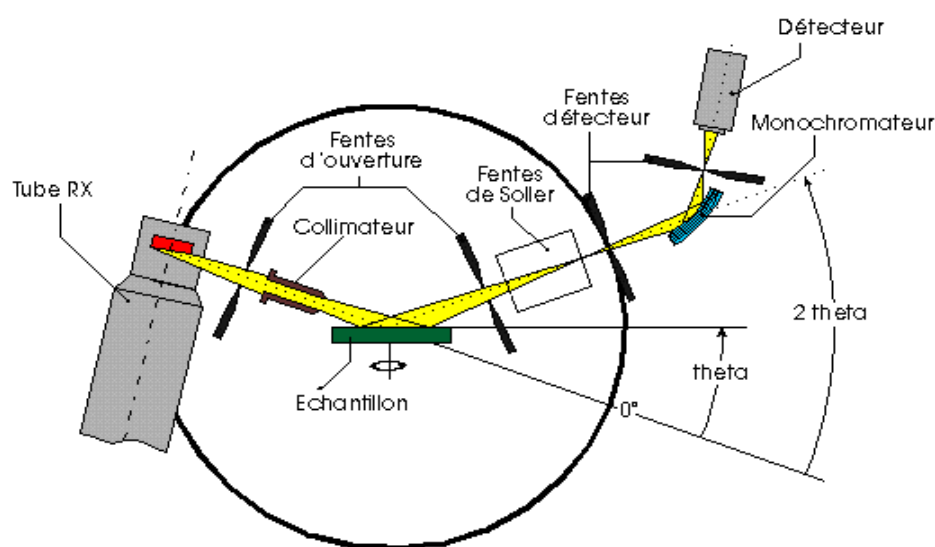


Figure III-4. Goniomètre de mesure par la technique θ - 2θ .

Chaque composé chimique diffracte les rayons X selon un diagramme de diffraction qui est propre à sa structure. Il est donc possible de déterminer la nature de chaque phase cristalline au sein d'un mélange. Le diffractogramme étant différent d'une phase à une autre, il s'agit d'une véritable signature pour chaque phase pure. On peut ainsi constituer une fiche composée d'une liste de pics et d'angles correspondants. Ces fiches sont rassemblées dans des bases de données.

La base de données la plus complète connue à l'heure actuelle est la Powder Diffraction File l'ICDD¹ (International Centre for Diffraction Data), avec plus de 25 150 000 fiches.

¹ L'ICDD est une organisation scientifique sans but lucratif consacrée à la collecte, à l'édition, à la publication et à la distribution des données de diffraction par la poudre pour l'identification de matériaux cristallins.

III.4.2 Analyse d'un échantillon inconnu

Le travail de l'analyste consiste à faire correspondre les données expérimentales aux spectres de diffraction provenant d'une banque de données de composés connus. Sur les diffractomètres modernes, cette comparaison se fait d'une manière totalement informatisée.

Plusieurs problèmes peuvent survenir lors de l'analyse d'un échantillon. Dans ce qui va suivre nous allons exposer ceux les plus rencontrés en essayant à chaque fois de déterminer leurs origines possibles.

a) Décalage des pics

Le diffractogramme est décalé par rapport aux signatures.

Origine

- La hauteur de l'échantillon n'est pas bonne
- La phase n'est pas pure.

b) Variation des hauteurs relatives

Les hauteurs relatives des pics de l'échantillon et la signature sont différentes.

Origine

- L'orientation préférentielle
- La taille des cristallites.
- Le recouvrement de pics.

c) Ressemblance des signatures (isotype)

Il arrive des fois où deux phases différentes possèdent des signatures identiques.

Ce cas de figure est très onéreux dans la mesure où il rend l'identification de la phase inconnue très difficile.

d) Phase en très petite quantité

Si une phase est présente en très petite quantité dans un mélange, alors les pics qu'elle génère dans la diffractogramme sont très petits voir totalement noyés dans la phase abondante.

L'analyse des phases d'un échantillon repose donc sur trois points essentiels:

- ✓ Une mesure de qualité (bonne préparation de l'échantillon, bons paramètres de mesure, appareil bien réglé).
- ✓ Une base de données de signatures adaptée au problème (complète dans le cas d'un échantillon complètement inconnu) et un algorithme de présélection performant.
- ✓ Compétence et l'expérience de l'analyste.

En plus de l'identification de la phase de l'échantillon et la détermination de sa structure cristallographique la diffraction des rayons X nous permet aussi de:

- ☞ Calculer les paramètres de maille de l'échantillon: les paramètres de maille du produit synthétisé et ceux du produit idéal sont légèrement différents car leur composition chimique n'est pas exactement la même, on peut toutefois faire des ajustements.
- ☞ Mesurer les contraintes: en mesurant la position du pic, on peut en déduire la déformation de la maille et si l'on connaît le coefficient d'élasticité on peut calculer la contrainte.
- ☞ Mesure la texture: les orientation préférentielles ou textures sont généralement représentées par des figures de pôles. Celles-ci consistent à mesurer l'intensité diffractée par une famille de plans $\{h\ k\ l\}$ dans toutes les directions et à en donner une représentation bidimensionnelle sous forme d'une projection stéréographique nommée figure de pôles.

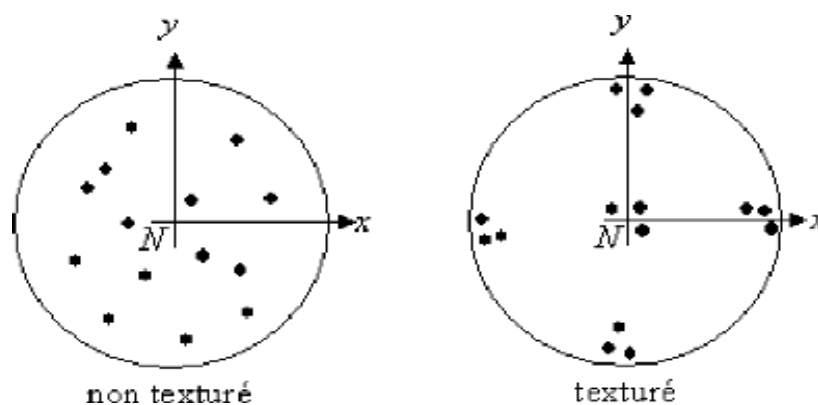


Figure 5. Figure de pôles de deux échantillons, texturé et non texturé.

III.5 Caractérisation structurale des couches déposées

L'analyse des spectres de diffractions des couches minces fabriquées par la technique du spray permet la détermination de la structure cristallographique de ces couches. Elle constitue un bon moyen qui permet de nous renseigner sur la qualité de cristallisation des films déposés qu'ils soient, mono ou polycristallins voire même amorphe. L'identification des couches déposées a été réalisée à l'aide de fiches JCPDS (Joint Committee on powder diffraction Standards) qui fait partie de l'ICDD depuis 1978.

La section suivante va nous permettre de faire l'analyse de ces couches, définir leur structure cristalline, calculer leurs paramètres de maille et la taille des cristallites et enfin de mesurer les microcontraintes produites par d'éventuelles distorsions du réseau cristallin.

III.5.1 Analyse des spectres de diffraction

III.5.1.1 Spectre de diffraction du composé PbS

La figure III-6 montre le spectre de diffraction d'une couche mince obtenue par réaction de la solution de PbCl_2 avec de la thiourée et déposée à une température de 190°C .

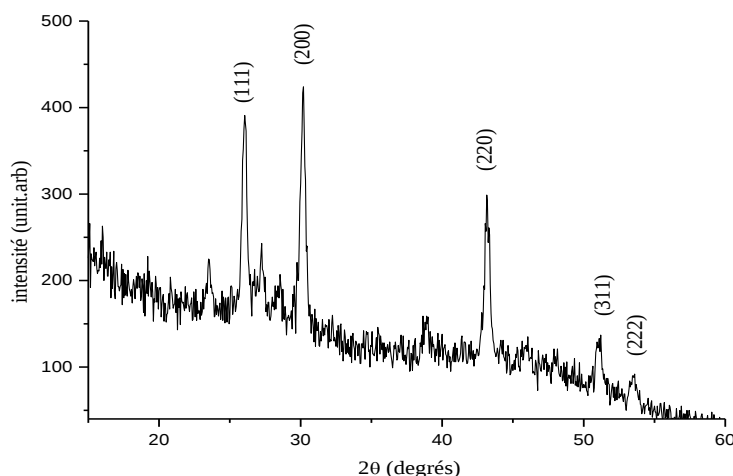


Figure III-6. Spectre de diffraction d'un film PbS

Ce diffractogramme présente cinq pics intenses, situés à $2\theta = 26.05^\circ$, 30.2° , 43.15° , 51.2° et 53.6° . L'indexation de ces pics a été réalisée à l'aide de la fiche JCPDS (78-1897), donnant la liste des distances interréticulaires, les angles 2θ ainsi que plans diffractant correspondants.

Cette indexation est conforme à la structure rocksalt du PbS (cubique à faces centrées), avec un paramètre de maille $a = 5.938 \text{ \AA}$.

Le paramètre de maille fournit en littérature pour le PbS à l'état massif se situe entre

$a = 5,924 \text{ \AA}$ et $a = 5,936 \text{ \AA}$, celui fournit par la fiche JCPDS est $a = 5,914 \text{ \AA}$.

Les paramètres de maille de notre couche sont en accord avec ceux présentés ci-dessus et aussi ceux fournis par un grand nombre de chercheurs. Cependant, on remarque un léger décalage dans la position 2θ de nos pics par rapport à ceux de la fiche JCPDS. Ce décalage peut avoir l'une des origines citées précédemment, comme il nous semble légitime de supposer que ce décalage peut éventuellement provenir de la nature même du composé analysé, dans la mesure où dans les fiches JCPDS les diffractogrammes sont des diagrammes de poudre par contre nos échantillons sont des couches minces.

III.5.1.2 Spectre de diffraction du composé Bi₂S₃

Le spectre de diffraction d'une couche mince obtenue par réaction du BiCl₃ et la thiourée est représenté sur la figure III-7.

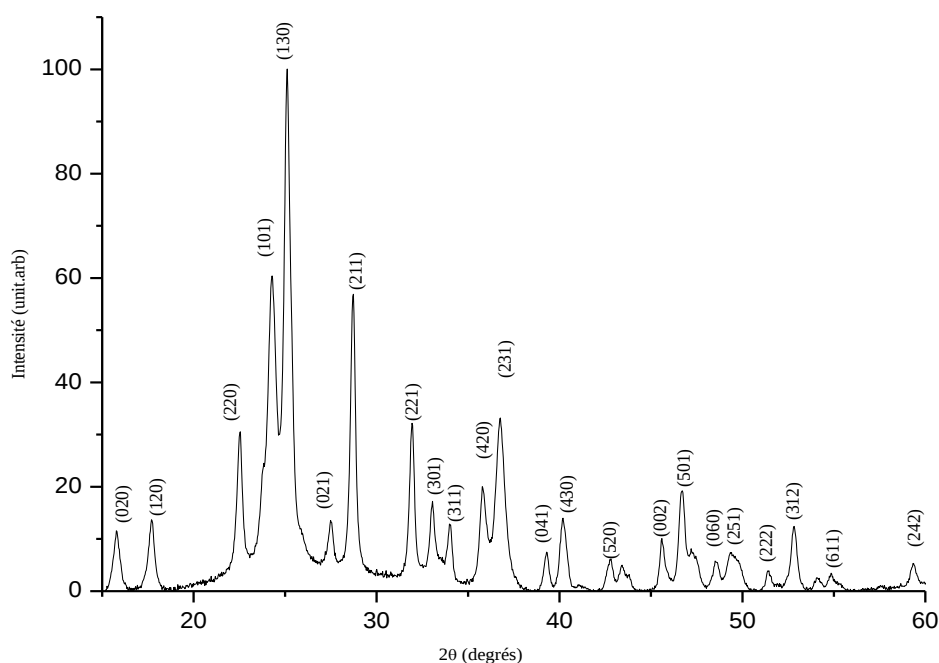


Figure III-7. Spectre de diffraction d'un film Bi₂S₃.

La structure cristallographique ainsi que les paramètres de maille de cette couche ont été fournis automatiquement par le diffractomètre. Pour cette couche, nous avons: $a = 11.11\text{\AA}$, $b = 11.25\text{\AA}$, $c = 3.97\text{\AA}$, avec la symétrie du groupe d'espace Pbnm (62). L'indexation de ce spectre a été réalisée par comparaison avec la fiche JCPDS 17-320 de la structure orthorhombique du Bi₂S₃.

III.5.1.3 Evolution des propriétés structurales en fonction du taux de plomb

Afin de réaliser des dépôts mixtes (PbS)_x(Bi₂S₃)_{1-x} des composés précédents en fonction du taux de plomb, nous avons fait simplement varier la proportion en volume de chacun des précurseurs apportant le bismuth, le plomb et le soufre dans la solution mère.

Etant donné qu'il ne s'agit plus à proprement dit d'un dopage du Bi₂S₃ mais de nouveaux semi-conducteurs à part entière, on définira le ratio en volume de précurseur de plomb dans la couche par le quotient:

$$r = \frac{\text{volume}_{\text{PbCl}_2}}{\text{volume}_{\text{BiCl}_3} + \text{volume}_{\text{PbCl}_2}} \quad (III - 1)$$

La somme [volume (BiCl₃) + volume (PbCl₂)] étant toujours maintenue constante et égale à 10 volumes.

Ce ratio r exprimé en pourcentage, ne correspond pas à la valeur stoechiométrique réelle x du matériau. La température du dépôt a été fixée à 200°C puisque c'est la température optimale de dépôt du PbS.

Le résultat de l'étude par diffraction des rayons X en fonction du taux de plomb ($r = 10, 30, 50, 70$ et 90%) sont représentés dans la figure III-8.

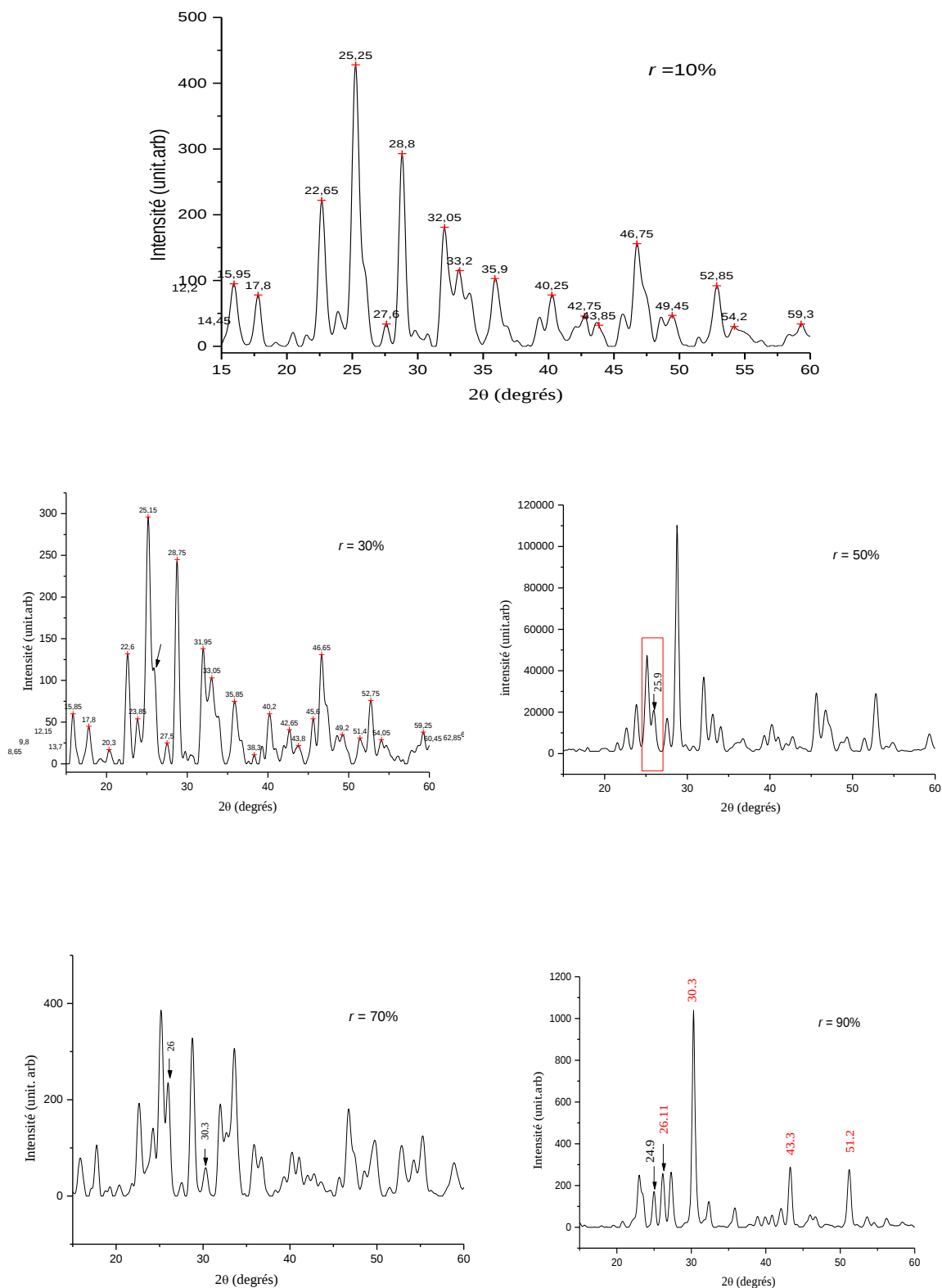


Figure III-8. Spectres de diffraction de couches $(\text{PbS})_x(\text{Bi}_2\text{S}_3)_{1-x}$ pour $10\% \leq r \leq 90\%$.

Les spectres de diffraction des couches déposées avec différents ratios r comparés aux spectres des phases pures partagent tous des caractéristiques communes, à savoir:

- Diminution de l'intensité des plans diffractant;
- Elargissement des pics de diffraction;
- Décalage des pics par rapport à la position déterminée dans les spectres de poudres.
- L'allure des spectres montre que les cristallites diffractantes ne possèdent pas d'orientation préférentielle.

Sur les deux premiers spectres, c.à.d. $r = 10\%$ et $r = 30\%$, seuls les pics de la structure orthorhombique de Bi_2S_3 apparaissent. La forme générale de ces spectres est semblable à la celle du Bi_2S_3 pur, mais on peut néanmoins noter la disparition du pic (311) et l'apparition d'un épaulement au niveau du pic (310) à $r = 30\%$ (*indiqué par une flèche sur la figure*). Aucune orientation préférentielle n'est à déplorer mais une croissance selon les plans (310) et (211) est tout de même privilégiée pour tous les échantillons de ratio r allant de 0% à 30%.

Sur l'échantillon avec $r = 50\%$, on observe la naissance d'un nouveau pic à $2\theta = 25.9^\circ$ fortement convolué au pic (130) du Bi_2S_3 . Selon les données cristallographiques et en absence de pic appartenant à la structure orthorhombique à ce niveau, il s'agirait du pic (111) de la phase cubique du PbS. Pour $r = 70\%$, ce dernier pic apparaît à $2\theta = 26^\circ$, ce qui atteste bien son appartenance à la phase cubique. Avec une intensité moins importante on constate aussi l'émergence du pic (200) de cette phase. Sur le dernier spectre, i.e. $r = 90\%$, on note l'apparition de plusieurs pics de la phase cubique [(111), (200), (220) et (311)] à côté de ceux de la phase orthorhombique. Apparemment sur ce spectre, le plan (200) semble être l'orientation préférentielle du PbS.

Pour tous les échantillons de ratio $50\% \leq r \leq 90\%$, on remarque la coexistence des deux phases (orthorhombique et cubique). Cette coexistence est confirmée par le décalage des pics de ces phases vers les valeurs 2θ croissantes ou décroissantes, en même temps elle atteste bien de la formation d'un matériau composite composé de deux différentes phases cristallines distinctes.

La figure III-9 représente les spectres de diffraction des couches déposées pour les différents ratios r .

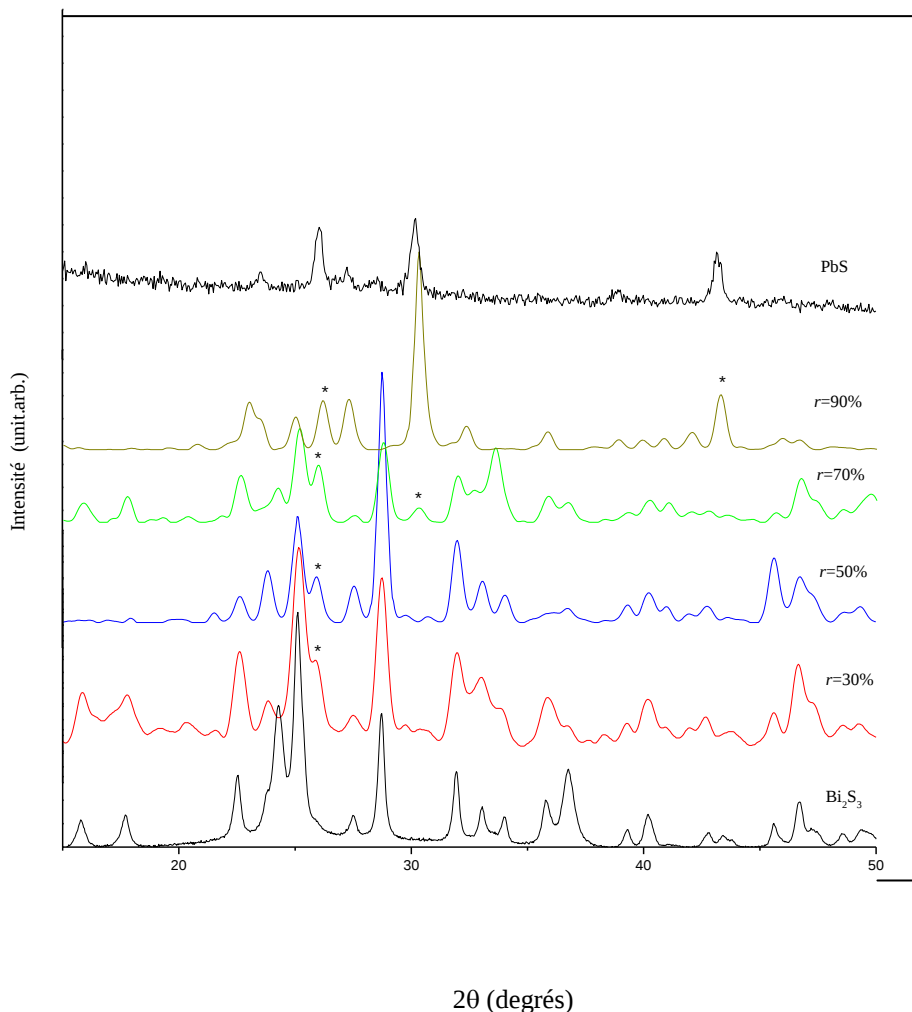


Figure III-9. spectre de diffraction des couches $(\text{PbS})_x(\text{Bi}_2\text{S}_3)_{1-x}$ avec $0 \leq r \leq 1$.

III.5.2 Propriétés structurales des couches déposées

III.5.2.1 Calcul des paramètres de maille

Les paramètres de maille de nos échantillons ont été calculés pour les deux systèmes orthorhombique et cubique grâce aux données cristallographiques expérimentales reliant les distances interréticulaires à la position 2θ des pics, fournis automatiquement par le diffractomètre. Les formules utilisées:

Pour le système cubique : $a = b = c$; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (\text{III} - 2)$$

Pour le système orthorhombique: $a \neq b \neq c$; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}}} \quad (III - 3)$$

d_{hkl} étant la distance interréculaire; h, k et l les plans réticulaires, a, b et c les paramètres de maille. Les résultats des calculs sont récapitulés dans le tableau III-2.

Phase orthorhombique						
Paramètre de maille	a (Å)		b (Å)		c(Å)	
Ratio r en (%)						
0	11.11		11.25		3.97	
10	11.11		11.49		3.97	
30	11.12		11.36		3.97	
50	11.10		11.22		3.98	
70	11.11		11.24		3.96	
90	11.14		11.22		3.96	
Phase cubique						
Ratio r en (%)	10	30	50	70	90	100
a (Å)	#	#	5.981	5.944	5.924	5.938

Tableau III-2. Paramètres de maille des phases orthorhombique et cubique pour différents ratios r .

La figure 10, illustre la variation des paramètres de maille de la phase orthorhombique en fonction du ratio r . Alors que les paramètres a et c semblent être pratiquement constants (*leurs valeurs varient légèrement autour de celle de la phase pure*), le décalage du paramètre b par rapport à son homologue de la phase pure est très perceptible. En effet, b augmente pour $r = 10\%$ puis diminue progressivement jusqu'à atteindre quasiment sa valeur initiale à $r = 0$. L'augmentation du paramètre b et donc du volume de la maille élémentaire

peut être attribuée à l'occupation de sites substitutionnels (interstitiels) du réseau orthorhombique par des ions Pb^{2+} . Ceci est d'autant vrai quand on sait que le rayon ionique du Bi^{+3} (1.03Å) est plus faible que le rayon ionique du Pb^{2+} (1.19Å). L'expansion de la maille élémentaire du réseau orthorhombique pour $0 < r \leq 30 \%$ est traduite sur les spectres de DRX par un décalage vers les valeurs 2θ décroissantes. L'apparition de la phase cubique à côté de la phase orthorhombique pour $r \geq 50 \%$ conduit quant à elle à une contraction de la maille élémentaire et donc du décalage des pics de diffraction vers les valeurs 2θ croissantes. Pour $r = 50\%$, les valeurs de a et b sont les plus faibles et par conséquent un volume de maille minimum.

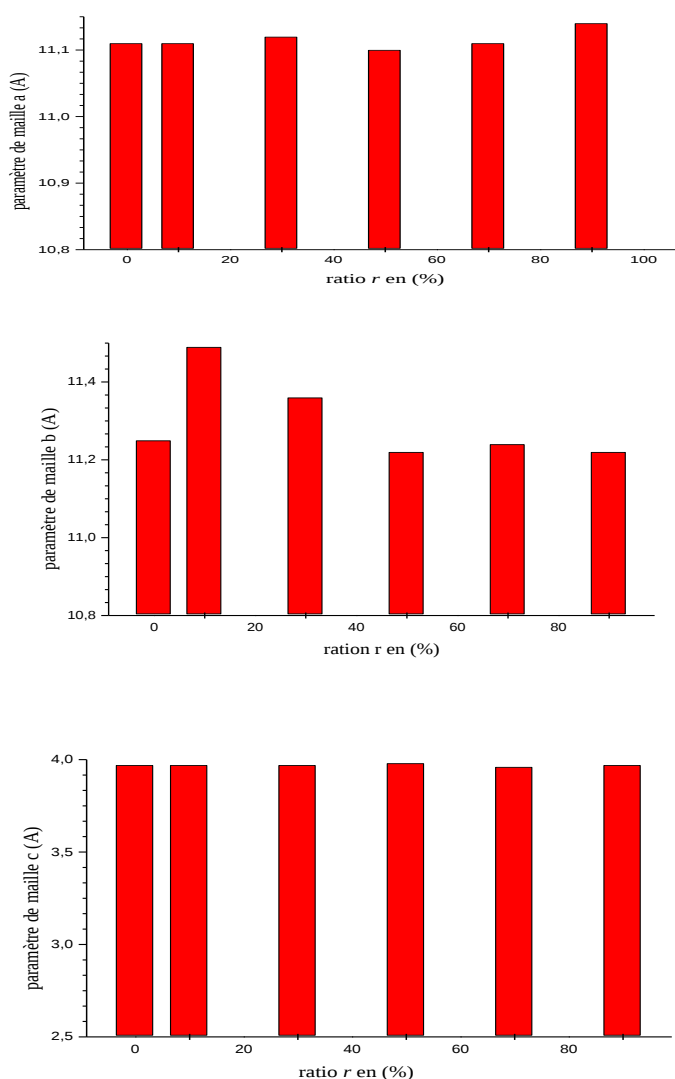


Figure III-10. Histogrammes des paramètres de maille a , b et c .

III.5.2.2 Taille des cristallites et microcontraintes

La limitation de la triperiodicité (réseau limité dans un petit cristal) introduit un relâchement des conditions de diffraction et provoque un élargissement des raies observées. Le but de ce paragraphe est de relier cette largeur expérimentale à la taille des cristallites, mais avant d'aborder ce point, il serait important de répondre à la question: qu'appelle-t-on "taille des cristallites"?

Pour répondre à cette question nous devons rappeler les définitions suivantes:

-  **Le polycristal:** c'est un agglomérat de particules monocristallines ou de domaines monocristallins de taille moyenne L_p . Sur un échantillon polycristallin deux domaines voisins sont séparés par des "frontières" physiques appelées "joints de grains".
-  **Domaine cohérent de diffraction:** volume interne du monocristal (hors "effets de bords") qui autorise l'obtention d'interférences constructives. La taille moyenne du domaine cohérent est L . Il est donc essentiel de remarquer que $L_p > L$.

La "taille de cristallite", représente donc la taille moyenne $\langle L \rangle$ du domaine cohérent.

La forme des raies de diffraction résulte du produit de convolution de trois fonctions:

- 1) Une fonction de distribution de la longueur d'onde du faisceau incident.
- 2) Une fonction instrumentale liée au système de diffraction utilisé.
- 3) Une fonction d'échantillon liée à la nature du produit diffractant qui fait intervenir essentiellement la taille des grains et les microcontraintes.

L'élargissement dû à l'appareillage fait essentiellement intervenir la géométrie et l'optique du diffractomètre ainsi que la distribution de longueur d'onde de la source. Il est donc spécifique des conditions expérimentales utilisées.

L'étude microstructurale d'un composé ne peut être envisagée que si les raies de son diffractogramme présentent des élargissements nettement supérieurs à ceux de la fonction instrumentale.

Les paramètres de la forme des raies décrivent la fonction du "profil de diffraction",

c. à. d, la distribution de l'intensité autour de la position de Bragg $2\theta_k$. La largeur des pics de diffraction est généralement quantifiée:

- Soit par la largeur à mi-hauteur H_k ou FWHM (Full Width at Half Maximum).
- Soit par la largeur intégrale β_k définie comme la largeur du rectangle de même hauteur $y_{\max}$ et de même surface S que le pic.

La construction d'Ewald, associé à la définition du "domaine cohérent de diffraction" permet de comprendre la relation entre la taille L des cristallites et l'élargissement $\Delta(2\theta)$ des raies non seulement de façon qualitative mais aussi de façon quantitative $\Rightarrow$ c'est la formule de Scherrer [2].

La formule de Scherrer permet de relier l'élargissement des raies à la taille des cristallites:

$$\Delta(2\theta)(rad) = \frac{0,9. \lambda}{L. \cos\theta} \quad (III - 4)$$

où $\Delta(2\theta)$ représente la largeur à mi-hauteur du pic considéré, λ la longueur d'onde de la radiation incidente, L la taille moyenne de la cristallite et θ l'angle de Bragg.

Remarques sur la formule de Scherrer:

- ✚ La relation avec L montre que dans le cas de cristallites "quasi-sphériques", on a un élargissement isotrope (indépendant de (hkl)), alors que dans les autres cas (plaquettes, aiguilles), cet élargissement est anisotrope.
- ✚ Pour des réflexions correspondant à des ordres différents d'une même famille des plans réticulaires, les vecteurs diffusions $\vec{R}$ ont même direction par rapport au cristal (perpendiculaire à (hkl)), et la taille des cristallites L est donc la même.
- ✚ Le paramètre de forme de la raie est défini par: $\phi_k = \frac{H_k}{\beta_k}$; les variations sur la fonction de forme font que la grandeur la plus caractéristique de l'élargissement d'un pic est sa largeur intégrale β plutôt que sa largeur à mi-hauteur H .

Pour toutes ces raisons, la formule de Scherrer avec la largeur intégrale est souvent utilisée avec l'expression simplifiée:

$$\beta(rad) = \frac{\lambda}{L \cdot \cos\theta} \quad (III - 5)$$

🌈 La formule de Scherrer ne peut fournir qu'un simple ordre de grandeur de L .

III.5.2.2.1 Calcul de la taille des cristallites

Puisqu' on s'intéresse à la simple évaluation de l'ordre de grandeur de la taille moyenne des cristallites, l'application de la formule de Scherrer est largement suffisante pour nous rendre compte de ce paramètre.

Avec une radiation incidente ($\text{CuK}\alpha$) de longueur d'onde $\lambda=1.540598 \text{ \AA}$, les tailles moyennes des cristallites pour les différents ratios r , sont reportées sur le tableau III-3.

Les résultats du tableau 3 montrent que toutes les cristallites possèdent une taille moyenne d'ordre nanométrique. Pour la phase orthorhombique, cette valeur est maximale (22.6nm) pour le pur Bi_2S_3 et $10\text{nm} < L < 20\text{nm}$ pour les échantillons déposés avec différents ratios r .

Pour la phase cubique, elle est également maximale pour le pur PbS (18.8nm) et $8 \leq L \leq 15\text{nm}$ pour les différentes compositions.

Phase orthorhombique					
Ratio r en (%)	2 θ (°)	$\Delta(2\theta)(^\circ)$	Δ (rad)	L (nm)	L _{moy} (nm)
0 (Bi ₂ S ₃)	25.27 28.76	0.447 0.303	0.0078 0.0053	26.99 18.21	22.6
10	25.25 28.76	0.65 0.464	0.0113 0.008	11.99 17.67	14.83
30	25.18 28.71	0.807 0.613	0.014 0.011	10.075 13.011	11.5
50	25.13 28.76	0.593 0.447	0.01 0.0078	10.52 14.46	12.49
70	25.18 28.7	0.774 0.569	0.0135 0.0099	14.21 18.35	16.28
90	25	0.467	0.008	19.35	19.35
Phase cubique					
Ratio r en (%)	2 θ (°)	$\Delta(2\theta)(^\circ)$	Δ (rad)	L (nm)	L _{moy} (nm)
10	/	/	/	/	
30	/	/	/	/	/
50	25.9	1.015	0.0177	8.03	8.03
70	25.91 30.3	0.98 0.71	0.0171 0.0124	8.205 11.85	9.95
90	26.17 30.3	0.685 0.455	0.012 0.0079	11.91 18.09	14.96
100 (PbS)	26.04 30.16	0.424 0.4468	0.0074 0.0078	19.23 18.41	18.8

Tableau III-3. Tailles moyennes des cristallites pour différents ratios r.

III.5.2.2.2 Calcul des microcontraintes

III.5.2.2.2.1 Origine des microcontraintes

Les microdéformations sont des variations locales des distances réticulaires d , entre $d-\Delta d$ et $d+\Delta d$ produites par des distorsions cristallines non uniformes. Ces distorsions peuvent être générées par des défauts cristallins (dislocations) ou par des fluctuations locales de composition. On peut quantifier cette distorsion par le paramètre constant [2]:

$$\varepsilon = \frac{\Delta d}{d} \quad (III - 6)$$

La relation entre l'élargissement des raies $\Delta(2\theta)$ et le coefficient de distorsion ε peut être obtenue par la différentielle logarithmique de la loi de Bragg ($2d \cdot \sin\theta = \lambda = C^{st}$):

$$\frac{\delta d}{d} + \frac{\delta(\sin\theta)}{\sin\theta} = 0$$

et avec $|\delta d| = 2 \cdot \Delta d$ pour le domaine de variation $\pm \Delta d$, $\Rightarrow \frac{2\Delta d}{d} = \cotg\theta \cdot \Delta\theta$

$$\Rightarrow \Delta\theta = 2 \cdot \tg\theta \cdot \frac{\Delta d}{d} = 2 \cdot \tg\theta \cdot \varepsilon$$

L'élargissement total de la déformation est:

$$\Delta(2\theta)(\text{rad}) = 2 \cdot \Delta\theta = 4 \cdot \tg\theta \cdot \varepsilon \quad (III - 7)$$

Remarque:

- 🌈 Il y a une distribution des déformations $\Delta d/d$ au sein du domaine cohérent, et la variable " ε " est ici aussi une valeur moyenne $\langle \varepsilon \rangle$.
- 🌈 ε peut aussi être anisotrope et à l'anisotropie de "taille" s'ajoute alors l'anisotropie de déformation.

D'après l'équation (III-6), on remarque que la microcontrainte ε est grandeur sans dimension, proportionnelle à la distorsion du réseau. Le calcul de la microcontrainte dans ce cas fait appel au décalage Δd de l'interplan par rapport à sa position d_0 dans le cristal monocristallin. Ce calcul qui est possible dans le cas des phases pures devient impossible dans le cas des phases mixtes à causes de non disponibilité de fiches JCPDS de celles-ci. Dans la littérature,

d'autres approches sont utilisées pour l'estimation de la microcontrainte ε , nous citons à ce titre:

- Méthode basée sur l'analyse d'une seule raie de diffraction
- Méthode basée sur l'analyse du profil global du diffractogramme
- Méthode de Williamson-Hall

C'est cette dernière approche que nous avons adopté pour estimer la microcontrainte au niveau de nos couches.

III.5.2.2.3 Diagramme de Williamson-Hall

Le diagramme de Williamson-Hall constitue un outil simple qui permet une première approche pour répondre aux questions importantes suivantes:

- Les deux sources d'élargissement sont-elles présentes toutes les deux ou y a-t-il une prépondérante?
- Cet élargissement est-il isotrope ou fonction des plans (hkl)?

L'hypothèse simplificatrice à la base du diagramme de Williamson-Hall consiste à considérer que toutes les contributions ont un caractère lorentzien et donc:

$$\beta_{mat} = \beta_L + \beta_d$$

Avec:

β_{mat} : largeur intégrale due au matériau étudié;

β_L : largeur intégrale due à la contribution de la taille des cristallites;

β_d : largeur intégrale due à la contribution des microcontraintes.

$$\beta_{mat} = \frac{\lambda}{L_p \cdot \cos\theta} + 4 \tan\theta \cdot \varepsilon \quad (III - 8)$$

Où $\beta_{mat} \cos\theta = A + B \cdot \sin\theta$; avec $A = \frac{\lambda}{L_p}$ et $B = 4\varepsilon$

Il suffit de tracer $\beta \cos\theta = f(\sin\theta)$ pour obtenir la taux de microdéformations.

$\langle \varepsilon \rangle$ est obtenue à partir de la pente B, la taille moyenne des cristallites $\langle L_p \rangle$ à partir de l'ordonnée à l'origine A. La figure III-11, représente le diagramme de Williamson-Hall pour une couche Bi_2S_3 . La densité de dislocations " δ " ainsi que le nombre " N " de cristallites par unité de surface sont calculés respectivement par [29]:

$$\delta = \frac{1}{L_p^2} \quad (\text{III-9-1})$$

$$N = \frac{e}{L_p^3} \quad (\text{III-9-2})$$

où e est l'épaisseur de la couche. Les valeurs de L_p , δ , N et ε sont présentées sur le tableau 4.

r (%)	Taille moyenne des cristallites L_p (nm)	Densité de dislocations δ (10^{-5} traits/nm ²)	Nombre de cristallites / unité de surface N (10^{-4} nm ⁻²)	Microcontrainte ε (10^{-4})
0	68	22	9.54	52
10	29	25.8	12.3	74
30	59	29	14.6	110
50	47	40.6	9.4	144
70	19	27.7	43.7	78
90	32	97.7	91.6	87

Tableau III-4. Paramètres structuraux de couches $(\text{PbS})_x(\text{Bi}_2\text{S}_3)_{1-x}$ pour différents ratios r .

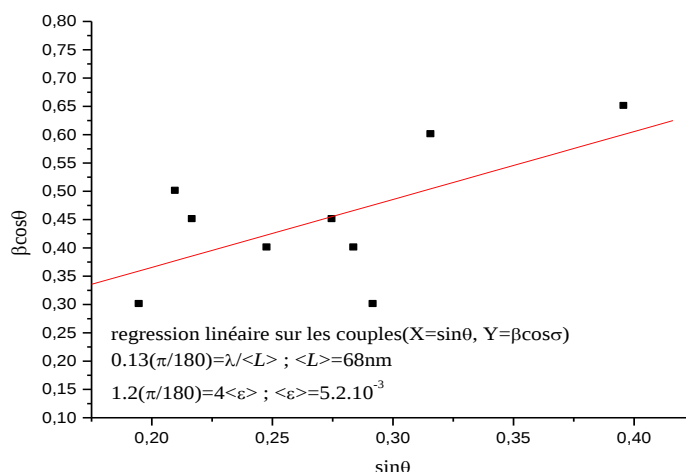


Figure III-11. Diagramme de Williamson-Hall pour une couche $(\text{PbS})_x(\text{Bi}_2\text{S}_3)_{1-x}$ ($x = 0$).

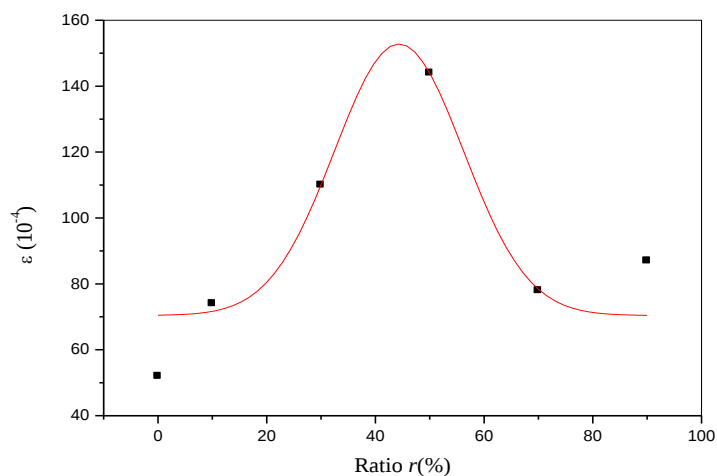


Figure III-12. Variation de la microcontrainte en fonction du ratio r .

La figure III-12 montre l'évolution de la microcontrainte ε en fonction du ratio r , où il apparaît que celle-ci augmente avec l'augmentation du taux des ions Pb^{2+} dans la solution mère. Elle est maximale pour $r = 50\%$ puis diminue pour $r > 50\%$. La valeur maximale de ε coïncide avec l'apparition de la phase cubique comme cela a été mis en évidence dans le spectre de DRX. Il est clair que la compétition entre les deux phases cristallines (orthorhombique et cubique) affecte le réseau cristallin hôte (réseau orthorhombique) en augmentant la contrainte conduisant par conséquent à une contraction de la maille élémentaire de cette phase. La valeur de ε pour $r = 70$ et 90% reste plus grande que celle pour $r = 0, 10$ et 30% . Toutefois, on remarque qu'elle est moins importante que celle pour $r = 50\%$. Ceci montre bien qu'après l'établissement de la phase cubique, il y a eu une réorganisation du réseau orthorhombique qui s'est traduit par une diminution de la microcontrainte.

CONCLUSION

Le résultat de l'étude des propriétés structurales des couches minces en fonction de r nous ont permis de dégager les deux cas de figure suivants:

- ❖ Pour $0 < r \leq 30\%$, le plomb introduit dans la couche mince, s'incorpore dans le réseau orthorhombique du Bi_2S_3 en tant que dopant, soit par substitution d'un atome de bismuth soit en site interstitiel.
- ❖ Pour r supérieur à 30%, le plomb présent dans le matériau est en quantité suffisante (limite de solubilité) pour former sa propre maille cristalline (cubique) et par conséquent, les deux phases cristallines parviennent à coexister dans la couche mince en formant un matériau composite.

Concernant l'évolution de la taille des cristallites de la phase orthorhombique, calculée à partir de la largeur à mi-hauteur des pics (130) et (211), on observe un comportement similaire, à savoir, une diminution progressive de cette taille jusqu'à $r = 30\%$ à partir de laquelle elle bascule dans une tendance inverse. Néanmoins cette valeur n'est qu'une moyenne estimée. Les diamètres des cristallites réels doivent être distribués autour de cette valeur. Par conséquent, il n'est pas aussi aisé de conclure sur ce point que pour l'évolution des paramètres de maille, d'autant plus que les zones analysées ne possèdent pas la même épaisseur d'un échantillon à un autre.

BIBLIOGRAPHIE

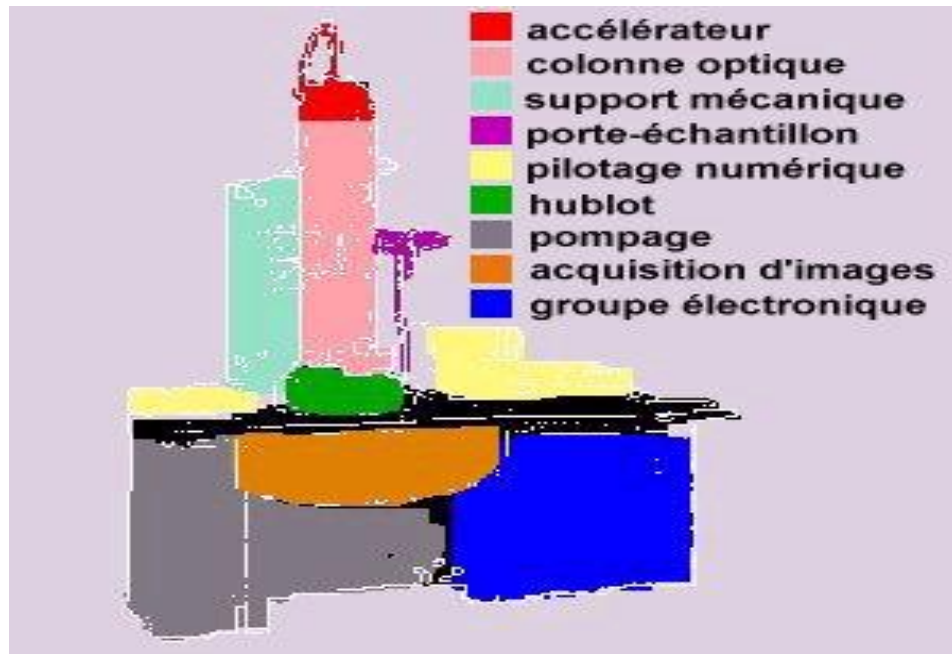
- [1] C. Kittel, Physique de l'état solide, 5^e édition, Dunod université (1986).
- [2] P. Gravereau, Introduction à la pratique de LA DIFFRACTION DES RAYONS X PAR LES POUDRES, ICMCB-CNRS, Université Bordeaux1 (2012).
- [3] The International Union of Crystallography, Vol.A, Springer (2005).
- [4] A. Guinier, Théorie et technique de la radiocristallographie, Dunod (1956).
- [5] W.A. Rachinger, J. Sci. Instrum 25, 254-259 (1948)
- [6] D. Louer, R.Vargas, J. Appl. Cryst., 15, 542-545 (1982)
- [7] P.E. Werner, L.Eriksson, M.Westdahl, J.Appl. Cryst. 18, 367-370 (1985)
- [8] P.M. DE Wolff., J. Appl. Cryst., 1, 108-113 (1968)
- [9] G.S Smith, R.L Snyder, J. Appl. Cryst. 12, 60-65 (1979)
- [10] G. K.Williamson, W. H. Hall, Acta Metallurg. 1, 22-23 (1953) .
- [11] B. ES-Sakhi, P. Gravereau, C. Foussier, Powder Diffraction 13(3), 152-156 (1998).
- [12] G.Oszlanyi, A.Süto, Acta Cryst. A60, 134-141 (2004)
- [13] G.Oszlanyi, A.Süto, Acta Cryst. A61, 147-152 (2005)
- [14] G.M.Sheldrick, Acta Cryst. A64, 112-122 (2008)
- [15] V.Petricek, M.Dusek, L. Palatinus, JANA2006, The crystallographic computing system, Institute of Physics, Praha, Czech Republic (2006)
- [16] L. PALATINUS, G. CHAPUIS, J. Appl. Cryst. 40, 786-790 (2007)
- [17] P.Gravereau, J.P. Chaminade, B.Manoun, S.Krimi, A.EL Jazouli, Powder Diffraction 14(1), 10-15 (1999)
- [18] A. Altomare, M.C. Burla, G.Cascarano, C.Giacovazzo, A. Guagliardi, A.G.G.MditernI, G.Polidori, R.Rizzi, J. Appl. Cryst. 32, 339-340 (1999)
- [19] A.EL Abiad, B.ES-Sakhi, M.Mesnaoui, M.Maazaz, I.Belharouak, P.Gravereau, C.Parent, G.Wallez and G.Le flem, J. Solid State Chem. 154, 584-590 (2000).
- [20] I. C.Madsen, N. V. Y. Scarlett, L. M. D.Cranswick., T. Lwin, J. Appl. Cryst. 34,409-426 (2001)
- [21] N. V. Y. Scarlett, I. C. Madsen, L. M. D. Cranswick, T.Lwin, E.Groleau, G.Stephenson, M.Aylmore, N.Agron-Olshina, J. Appl. Cryst. 35, 383-400 (2002)

- [22] R. L. Snyder, Powder Diffraction 7, 186-193 (1992).
- [23] P.Gravereau, S.Benmokhtar, J.P. Chaminade, A.EL Jazouli, E.Lebraud, D.Denux, Solid State Sciences 9, 258-266 (2007).
- [24] A.Le Nestour, M.Gaudon, G.Villeneuve, M.Daturi, Andriessen, A.Demourgues, Inorg. Chem., 46, 4067-4078 (2007)
- [25] T.H. De Keijser, J.I. Langford, E.J.Mitte-meijer, A.B.P. Vogels, J. Appl. Cryst., 15, 308-314 (1982)
- [26] N. Pailhe, J.Majimel, S.Pechev, P.Gravereau, M.Gaudon, A.Demourgues, J. Phys. Chem. C, 112, 19217-19223 (2008).
- [27] International Tables For Crystallography, Vol. C, Kluwer Academic Publishers (1999)
- [28] Tables internationales, The International Union of Crystallography, Vol. C, Springer (2004).
- [29] S. Prabahar, M. Dhanam, Journal of Crysstal growth 285 41-48 (2005).

Sites internet

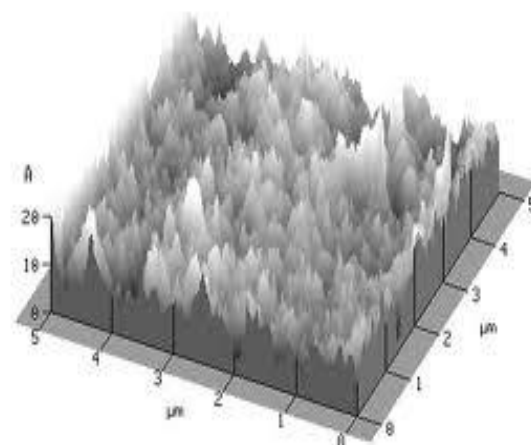
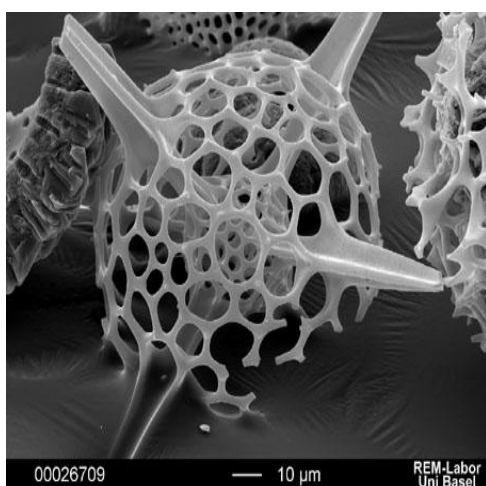
- [6] <http://www.google.dz/imgres?imgurl=http://deuns.chez.com/sciences/matiere>
- [7] <http://www.google.dz/imgres?imgurl=http://www.eclatbox.com/images/macle>

Chapitre IV



Analyse morphologique et microanalyse des couches minces

Microscopie Electronique à Balayage



IV.1 Introduction

Le microscope électronique à balayage est un appareil d'analyse, pouvant fournir rapidement des informations sur la morphologie et la composition chimique d'un échantillon solide.

La conception du microscope électronique à balayage date de 1929. Il a fallu attendre le début des années 1960 pour voir la première commercialisation, mais depuis lors la technique s'est considérablement développée et le microscope électronique à balayage est maintenant considéré comme un outil standard en science des matériaux. Au XXI^e siècle plusieurs constructeurs proposent des microscopes à balayage de série équipés de détecteurs d'électrons secondaires et de sondes pour microanalyse. La Microscopie Electronique à Balayage (MEB) ou (SEM pour Scanning Electron Microscopy en terme anglo-saxon), est une technique de microscopie basée sur le principe des interactions électron-matière. Un faisceau d'électrons balaie la surface de l'échantillon à analyser qui, en réponse, réémet certaines particules. Différents détecteurs permettent d'analyser ces particules et de reconstruire une image de la surface.

Le présent chapitre est consacré entièrement à l'analyse par MEB des échantillons élaborés. Nos objectifs visent la caractérisation de ces derniers en soulignant les points suivants:

- Etude de la morphologie (direction de croissance, rugosité, défauts cristallins...)
- Détermination de la composition chimique des films.
- Corrélation entre les mesures par DRX et MEB des couches déposées.

IV. 2 Principe de base du MEB [1][2][3][4][5]

Le principe du MEB est basé sur l'émission d'électrons produits par une cathode et la détection de signaux provenant de l'interaction de ces électrons avec l'échantillon. Ces électrons qui irradiant la surface de l'échantillon, pénètrent profondément dans le matériau et affectent un volume de matière appelé "poire d'interaction". Le volume de cette poire dépend du numéro atomique moyen de l'échantillon et de l'énergie des électrons incidents. Dans ce volume d'interaction, les électrons du faisceau vont perdre leur énergie par collisions multiples avec les atomes du matériau générant ainsi de nombreux phénomènes secondaires:

- Réémission d'électrons et de photons
- Absorption d'électrons
- Courants induits
- Potentiels électriques

- Elévation de température locale
- Vibration du réseau

La figure IV-1 illustre l'ensemble des radiations pouvant être émises lors de l'interaction du faisceau d'électrons et l'échantillon. Toutes les radiations sont produites simultanément et rendent possible à la fois l'observation et l'analyse d'un objet choisi.

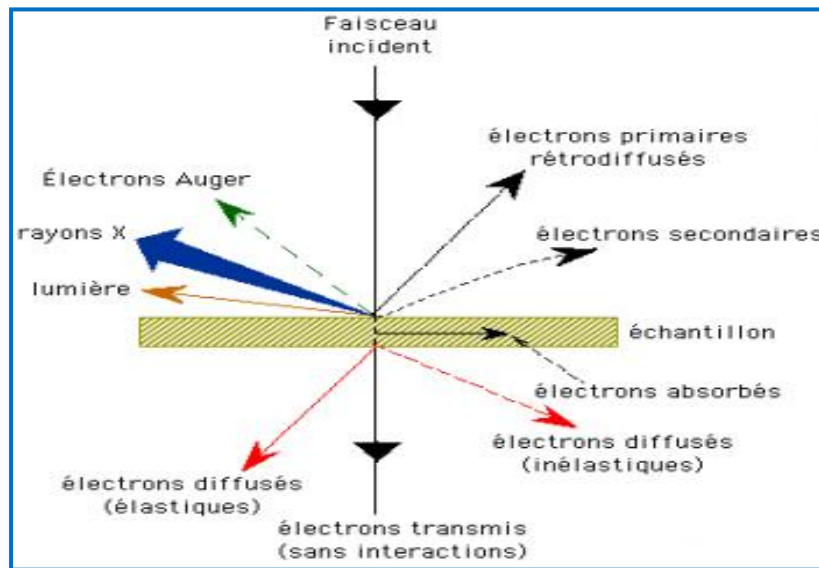


Figure IV-1. L'ensemble des radiations émises par l'interaction rayonnement-matière [S.1].

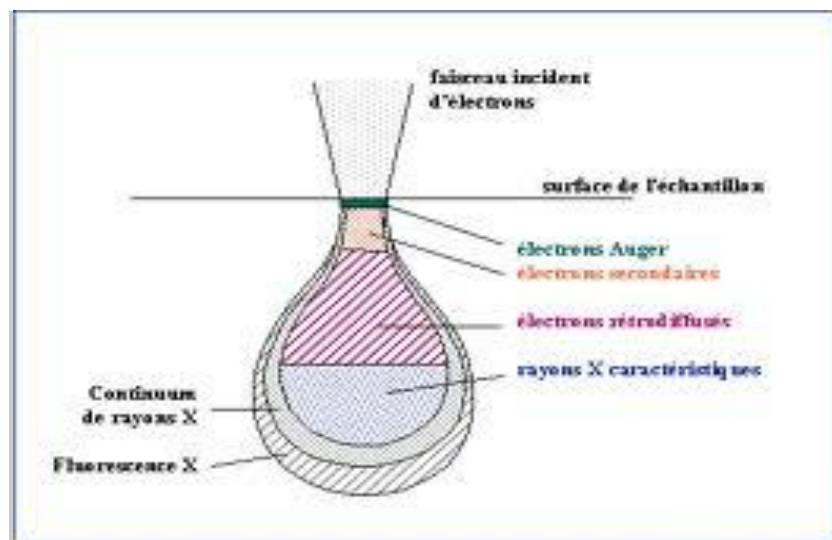


Figure IV-2. " Poire d'interaction"[S.1].

IV.3 Les différents éléments constitutifs du MEB

On trouve dans l'ordre:

IV.3.1 Le canon à électrons

Le canon sert à produire des électrons primaires. Il est constitué de:

- La Cathode : c'est un filament en tungstène en forme de V. il est chauffé à 2700°K.
- Le wehnelt : c'est un cylindre entourant le filament.
- L'anode : se trouvant en dessous du wehnelt, l'anode est percée d'une ouverture pour laisser passer le faisceau électronique.

L'anode est à la masse, le filament est à haute tension; le potentiel du wehnelt diffère de celui du filament de quelques centaines de volts. Il sert à régler l'intensité du faisceau électronique et ramène les électrons émis sur l'axe optique formant le "cross over" qui joue le rôle de source virtuelle d'électrons. Les électrons sont ensuite accélérés vers l'anode. Les éléments (cathode + wehnelt) forment ce qu'on appelle "anode extractrice", est l'anode accélératrice.

Il existe deux familles de canon à électrons selon le principe utilisé pour extraire les électrons:

- Emission thermoïonique, avec filament de tungstène et pointe LaB₆.
- Emission par effet de champ.

Il existe également un principe intermédiaire: la source Schottky à émission de champ, de plus en plus employée.

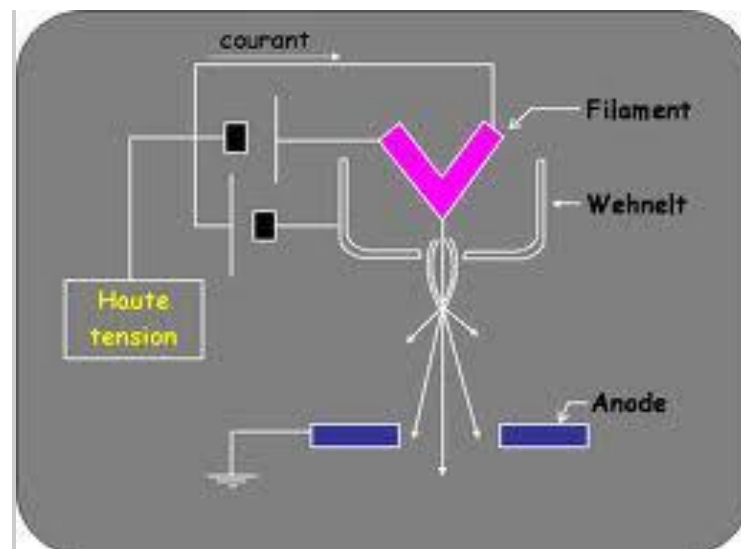


Figure IV-3. Représentation schématique du canon à électrons [S.1].

IV.2.2 La colonne électronique

La colonne est essentiellement constituée de trois lentilles électromagnétiques. Ces lentilles sont destinées à focaliser le faisceau primaire en un spot ponctuel.

Le rôle de la colonne électronique est de produire à la surface de l'échantillon une image de la source virtuelle suffisamment réduite pour que le spot obtenu soit assez fin pour analyser l'échantillon avec la résolution requise. La colonne électronique doit contenir des moyens de balayage du faisceau. Elle doit comporter également un diaphragme de limitation d'ouverture, car les lentilles magnétiques ne doivent être utilisées que dans leur partie centrale pour avoir des aberrations plus petites que la résolution recherchée.

Le balayage du spot sur l'échantillon résulte de champs magnétiques selon les deux directions transverses, X et Y, produits par des bobines de déflexion qui sont parcourues par des courants électriques. Les bobines de déflexion sont situées juste avant la dernière lentille. Selon le canon à électrons utilisé, on peut distinguer:

- Des colonnes pour canon à émission thermoïonique.
- Des colonnes pour canon à émission de champ.

IV.2.3 Les détecteurs [6][7][8]

IV.2.3.1 Détecteur d'électrons secondaires

Le détecteur de base universellement utilisé Everhart-Thornley, est composé successivement d'une grille polarisée positivement à une tension de 150 à 200 eV, de manière à défléchir et à attirer les électrons secondaires. Une tension de plusieurs keV est ensuite appliquée entre cette grille et un scintillateur, de manière à accélérer les électrons. L'impact avec le scintillateur produit des photons, conduits par un guide de lumière à la fenêtre d'entrée d'un photomultiplicateur.

Une polarisation négative de la grille en revanche, repousse les électrons secondaires et permet de n'avoir que des électrons rétrodiffusés. Ainsi malgré son nom de détecteur d'électrons secondaires, ce détecteur récupère aussi les électrons rétrodiffusés, et ceci en proportions variables, dépendants essentiellement de deux paramètres:

- La position de l'échantillon
- L'énergie du faisceau primaire.

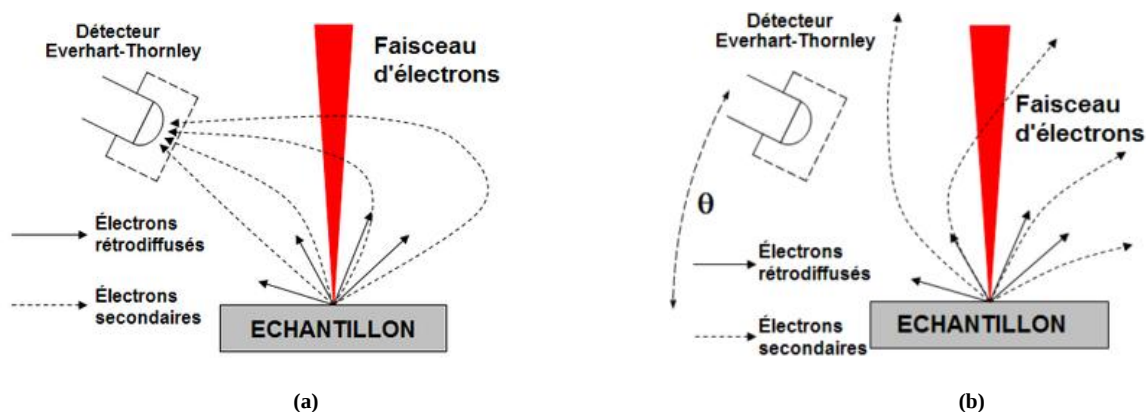


Figure IV-4. Détection des électrons secondaires. (a) Détecteurs Everhart-Thornley avec tension positive (b) Détecteurs Everhart-Thornley avec tension négative [S.2].

IV.2.3.2 Détecteur d'électrons rétrodiffusés

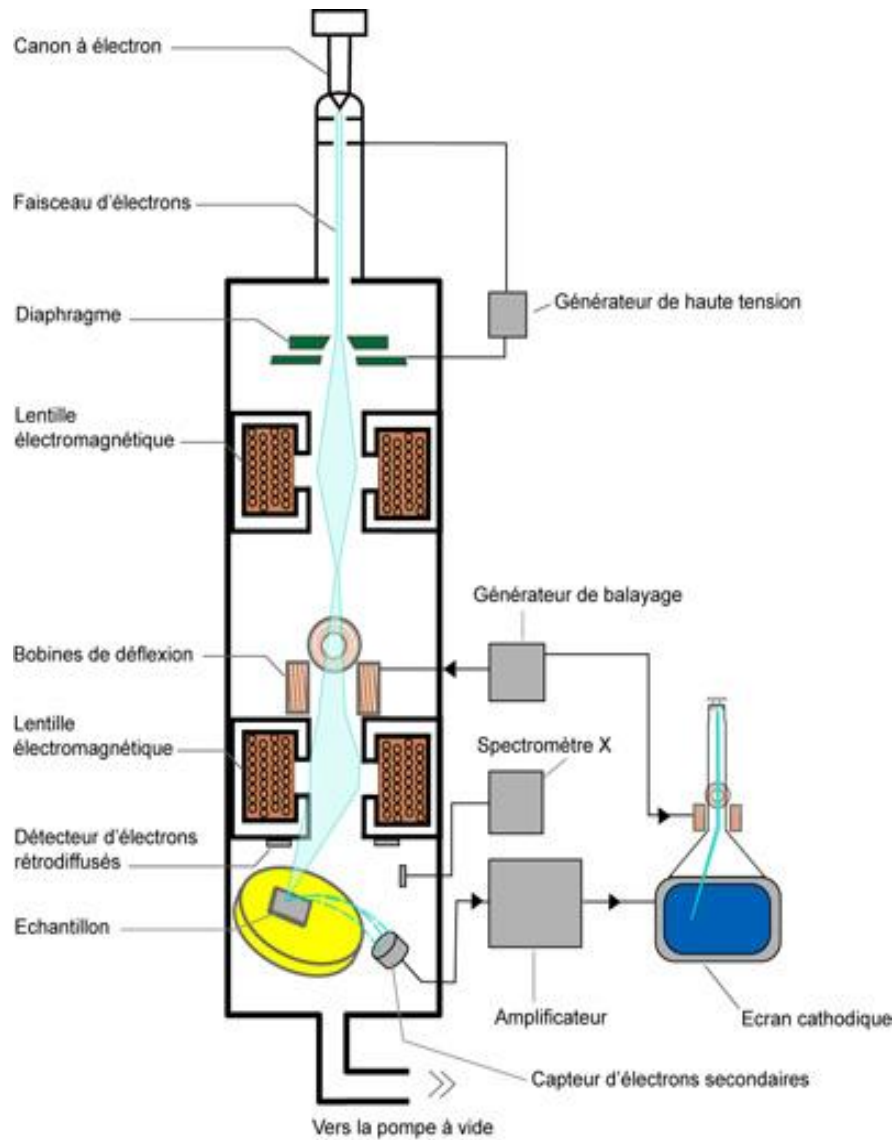
Le détecteur d'électrons rétrodiffusés est constitué de diodes silicium. Il comporte deux secteurs sensibles de même surface ($A=B$). Cela permet deux modes de fonctionnement:

- $A+B$ (mode composition): les images obtenues d'un échantillon poli mettent en évidence les phases qui le constituent.
- $A-B$ (mode topographique): les images provenant de la composition s'annulent et il reste ceux venant de la topographie qui s'ajoutent.

IV.2.3.3 Détecteur de rayons X (EDS)

Le détecteur de rayon X est un détecteur en énergie. Il s'agit d'une diode au silicium dopée en lithium.

Chaque électron qui arrive dans la diode, va provoquer en sortie une impulsion de tension proportionnelle à l'énergie de ce photon X. le spectre obtenu est un histogramme du nombre d'impulsions en fonction de leur hauteur, c. à. d. de l'énergie des photons X.



Le microscope électronique à balayage

Figure IV-5. Différents constituants d'un microscope électronique à balayage [S.1].

IV.4 Principe d'une analyse par MEB [9]

IV.4.1 Préparation de l'échantillon

La qualité des images obtenues par microscopie électronique à balayage dépend fortement de la qualité de l'échantillon à analyser.

Idéalement, celui-ci doit être absolument propre, si possible plat et doit conduire l'électricité afin d'évacuer les électrons. Il doit également être de dimensions relativement modestes, de l'ordre de 1 à 2cm. Toutes ces conditions imposent donc un travail préalable de découpe et de polissage. Les échantillons isolants doivent en plus être métallisés.

IV.4.2 Conditions d'un bon fonctionnement

L'échantillon va participer activement au processus de formation de l'image. Sa nature chimique et son numéro atomique détermine le résultat de l'interaction avec le faisceau incident. Mais le microscope impose ses conditions préalables, à savoir:

- **La compatibilité avec le vide:** le microscope conventionnel fonctionne sous vide poussé ($<10^{-5}$ mbar), l'échantillon doit supporter ce vide sans se dégrader ni le dégrader.
- **Conductibilité électrique:** elle doit être suffisante pour assurer l'écoulement des charges superficielles.
- **Tenue au faisceau:** l'essentiel de l'énergie du faisceau d'électrons est dissipée en chaleur dans l'échantillon. Il y a donc risque de fusion ou de recristallisation locale selon la tension d'accélération et/ou le courant. Ceci peut modifier voire détruire l'échantillon, aussi bien que de polluer le microscope par du dégazage. Il s'agit donc de trouver les conditions limites de tension et de courant pour chaque échantillon.
- **Platine porte-échantillon et chambre:** les microscopes sont munis d'une platine porte-échantillons de 5 degrés de liberté: X, Y et Z, une rotation de l'échantillon sur lui-même, et un tilt, basculement de la platine vers les détecteurs. La platine doit être mécaniquement et thermiquement stable, pour éviter les vibrations ou la dérive de l'image à fort grossissement.

La présence d'un sas d'introduction facilite le changement d'échantillons, permettant de gagner du temps et de maintenir la chambre propre. La chambre est en général, munie de plus ou moins d'ouvertures pour l'installation d'accessoires.

IV.5 Formation de l'image

Dans un MEB l'image est obtenue séquentiellement point par point en déplaçant le faisceau d'électrons primaires sur la surface de l'échantillon. L'image est alors reconstruite en utilisant le signal généré par les différents détecteurs pour moduler la brillance d'un tube cathodique.

Le rapport entre le format de l'écran et celui de la zone balayée sur l'échantillon détermine le grossissement.

IV.5.1 Différents types d'imagerie

Un MEB peut avoir plusieurs modes de fonctionnement suivant les particules à analyser. L'image de base du MEB est formée à partir d'un mélange en proportions variables de signaux d'électrons secondaires et rétrodiffusés. On pourra selon le cas discriminer ces deux signaux. Avec des équipements complémentaires, on peut obtenir différentes formes d'imagerie.

IV.5.1.1 Imagerie en électrons secondaires

La détection des électrons secondaires est le mode classique d'observation de la morphologie de la surface. Les électrons secondaires captés proviennent d'un volume étroit (≈ 10 nm), une grille placée devant le détecteur d'électrons, polarisée positivement (200 - 400V), attire les électrons. De cette manière, la majorité des électrons secondaires sont détectés alors que les électrons rétrodiffusés, qui ont une énergie plus élevée, ne sont quasiment pas déviés par le champ électrique produit par la grille du collecteur. Du fait, la zone de réémission fait à peu près le même diamètre que le faisceau. La résolution du microscope, est donc le diamètre du faisceau.

La quantité d'électrons secondaires produite ne dépend pas de la nature chimique de l'échantillon, mais de l'angle d'incidence du faisceau primaire avec la surface.

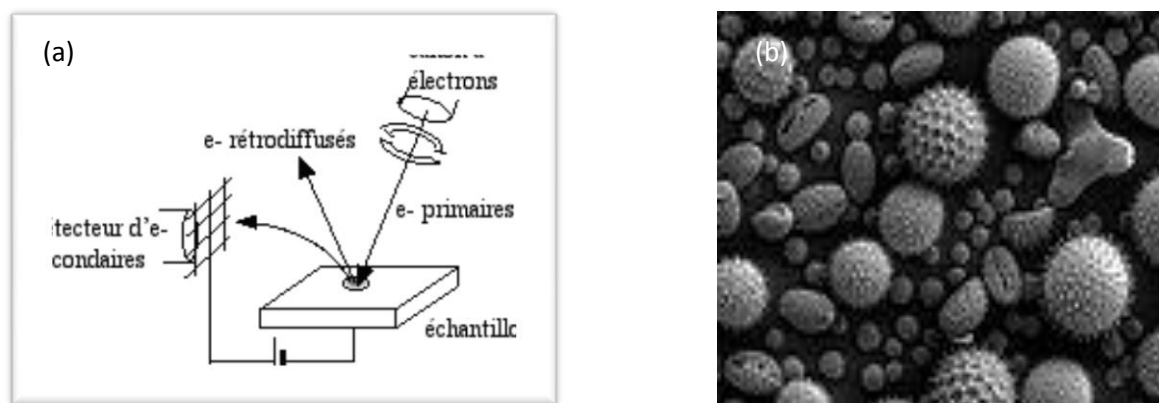


Figure IV-6. Imagerie en électrons secondaires. (a) Détecteur d'électrons secondaires (b) image MBE en secondaires (divers sortes de pollens) [S.2].

IV.5.1.2 Imagerie en électrons rétrodiffusés

Les électrons rétrodiffusés proviennent d'un volume plus important; le volume d'émission fait donc plusieurs fois la taille du faisceau. La résolution spatiale du microscope en électrons rétrodiffusés est ≈ 100 nm. Les électrons rétrodiffusés traversent une épaisseur

importante de matière avant de ressortir. La quantité d'électrons capturés par les atomes et donc la quantité d'électrons rétrodiffusés qui ressortent dépend de la nature chimique des couches traversées. Le taux d'émission électronique augmente avec la numéro atomique. On obtient donc un contraste chimique, les zones contenant des atomes légers apparaissant en plus sombre. En revanche le taux d'émission dépend peu du relief, l'image apparaît donc "plate".

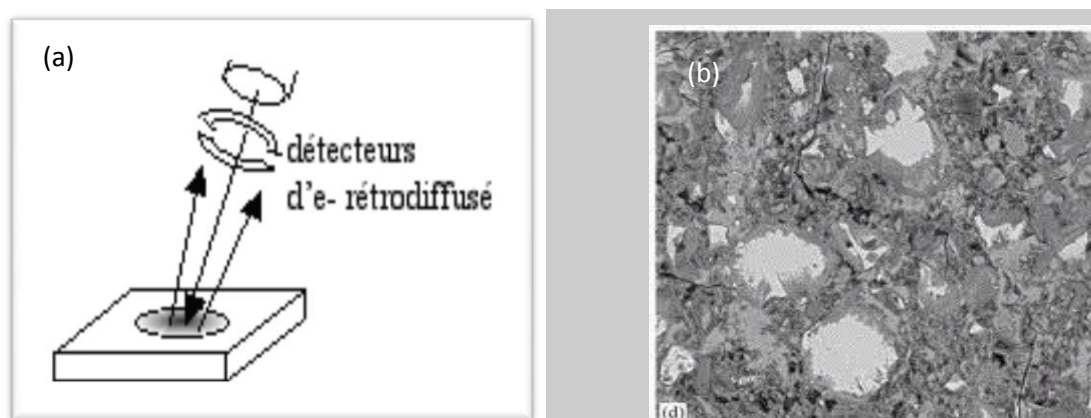


Figure IV-7. Imagerie en électrons rétrodiffusés. (a) Détecteur d'électrons rétrodiffusés (b) image MBE en électrons rétrodiffusés [S.2].

Les détecteurs d'électrons rétrodiffusés sont placés au dessus de l'échantillon, dans l'axe du faisceau primaire, ce qui permet de récupérer le maximum de signal.

IV.5.1.3 Imagerie en diffraction d'électrons rétrodiffusés

Ce mode d'imagerie plus connu sous le nom EBSD pour (Electron BackScatter diffraction), utilise la propriété ondulatoire des électrons et leur capacité à diffracter sur un réseau cristallographique. Elle est particulièrement efficace pour caractériser la microstructure des matériaux polycristallins. Elle permet de déterminer l'orientation des différents grains et l'identification des phases d'une cristallite.

Couplé à un capteur CCD, le détecteur EBSD est composé d'un écran phosphorescent qui se trouve directement dans la chambre d'analyse du microscope. L'échantillon est incliné dans la direction du détecteur et l'angle par rapport au faisceau d'électrons primaires est de l'ordre de 70° . Lorsque les électrons viennent frapper la surface de l'échantillon ils la pénètrent sur une certaine profondeur et sont diffractés par les plans cristallographiques selon un angle θ_b dont la valeur est donnée par la loi de Bragg.

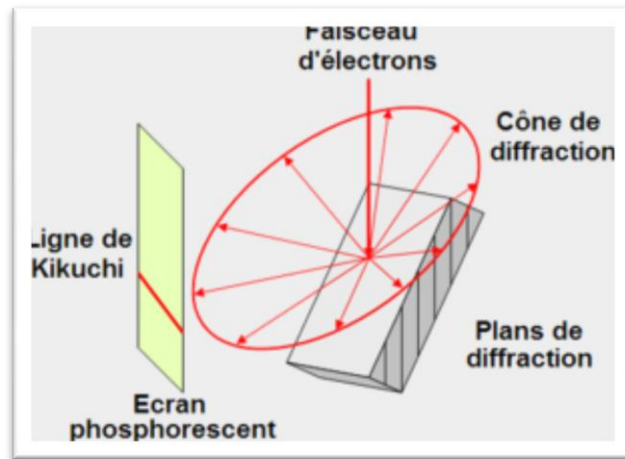


Figure IV-8. Principe de l'EBSD [S.2].

La diffraction se fait sur 360° et chaque plan diffractant crée un "cône de diffraction" dont le sommet se situe au point d'impact du faisceau d'électrons primaires. Il existe donc autant de cônes de diffraction que de plans diffractant. L'espacement entre ces différents cônes est, par l'intermédiaire de la loi de Bragg, relié à la distance d_{hkl} entre les plans cristallins.

L'inclinaison de l'échantillon et la position de l'écran phosphorescent sont telles que ces cônes viennent frapper l'écran. Les électrons font scintiller cet écran et peuvent être détectés par la caméra CCD. Sur l'écran ces portions de cônes tronqués apparaissent sous forme de lignes. Le cliché de diffraction que l'on obtient est une superposition de bandes sombres alternées avec des bandes de plus forte intensité que l'on appelle lignes de Kikuchi. Ces lignes, leurs divers points d'intersection et leurs espacements, peuvent être, en connaissant la distance entre l'échantillon et l'écran, convertis en angles et l'on peut ainsi déterminer les paramètres de maille de l'échantillon.

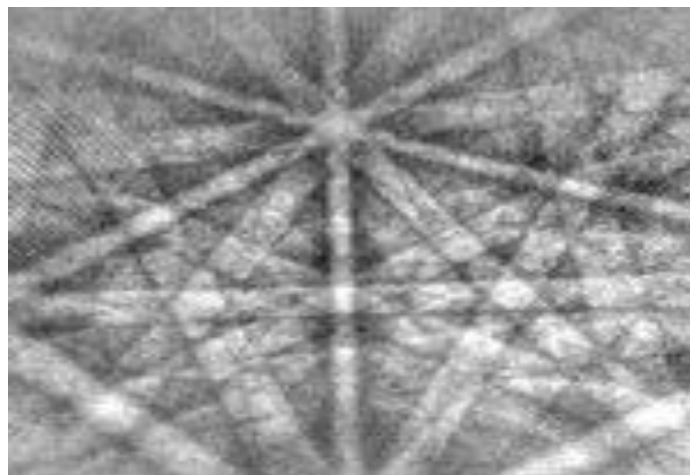


Figure IV-9. Cliché de diffraction obtenu par EBSD [S.2].

D'autres types d'imageries telles que l'imagerie en électrons Auger et l'imagerie en courant d'échantillon (EBIC: Electron Beam Induced Current) peuvent aussi être fournis par le MEB.

IV.6 Analyse chimique élémentaire par spectrométrie des rayons X:

Microanalyse X [9][10][11][12]

Comme nous l'avons déjà évoqué au (§ III-3-3), la plupart des MEB actuels sont équipés d'un spectromètre pour la microanalyse des échantillons.

La microanalyse X permet une analyse élémentaire, par détection des raies caractéristiques X des éléments en présence. L'analyse peut se faire par dispersion de longueur d'onde (WDS: Wavelength Dispersive Spectroscopy) ou par dispersion d'énergie (EDS: Energy Dispersive Spectroscopy). Elle est qualitative et quantitative et elle se pratique sur trois types d'appareils:

- La microsonde de Castaing en WDS.
- Le microscope électronique à balayage en EDS et parfois en WDS.
- Le microscope électronique en transmission en EDS exclusivement.

IV.6.1 Fonctionnement

L'appareil est constitué d'une source d'électrons, dont l'énergie primaire est choisie entre quelques keV et 35 keV, et focalisée sur l'échantillon. Un spectromètre associé à un ordinateur collecte les photons X et permet de traiter les données. On distingue trois types de spectromètres, seul le spectromètre à dispersion d'énergie sera détaillé dans cette section.

IV.6.1.1 Spectromètre à dispersion d'énergie (EDS)

C'est une diode Si dopée au Li, qui, associée à un analyseur multicanal, fait un classement des rayons X en fonction de leur énergie. La figure IV-10.a. représente une chaîne de mesure analogique en EDS [13]. Le positionnement de l'échantillon est moins critique qu'en WDS. Son manque de résolution en énergie est compensé par sa souplesse d'utilisation et sa rapidité de mise en œuvre.

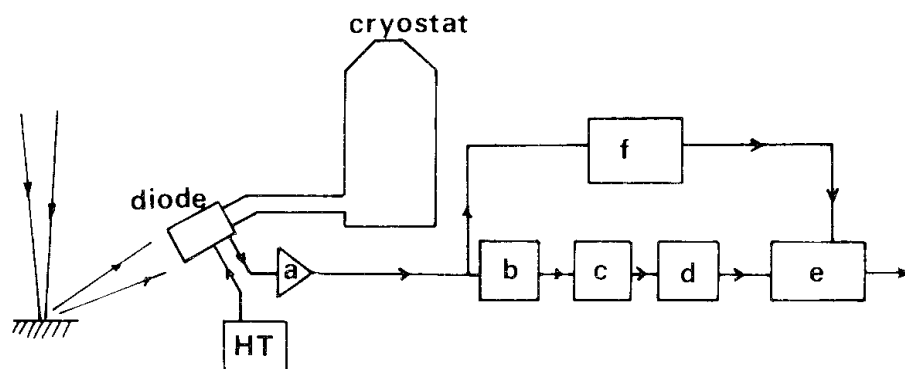


Fig10.a Schéma d'un spectromètre de rayons X à sélection d'énergie : a) préamplificateur ; b) amplificateur ; c) restauration de la ligne de base ; d) convertisseur analogique-numérique ; e) analyseur multicanal ; f) rejet d'empilement pour certains appareils.

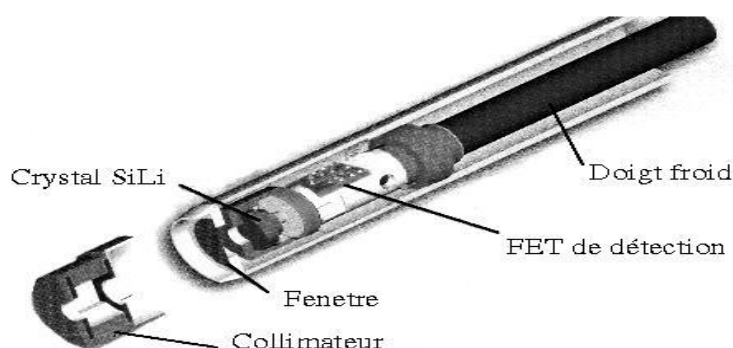


Fig.10.b. Vue éclatée d'un détecteur Si(Li)

Figure IV-10. Chaîne de mesure analogique en EDS [9].

IV.6.2 Microanalyse X sur échantillons "minces"

La microanalyse sur échantillons minces présente de nombreux avantages par rapport à d'autres techniques d'analyse. En particulier, compte tenu du fait que le faisceau d'électrons s'élargit peu au cours de la traversée de l'échantillon, cette méthode permet d'analyser de très petits volumes de matière. De plus, il est souvent possible d'effectuer des analyses quantitatives sans qu'il soit nécessaire d'appliquer des corrections d'absorption. Cependant, ce type d'analyse demande beaucoup de soin et de rigueur dans le choix des conditions expérimentales. En effet, le volume de matière analysée étant faible, il en résulte une émission X peu intense qui peut être perturbée de façon importante (bruit de fond, émissions parasites...).

IV.6.2.1. Paramètres expérimentaux

La microanalyse X quantitative sur échantillons minces, nécessite de connaître, entre autre, la valeur de deux paramètres expérimentaux: l'angle d'émergence θ et la distance d'absorption D , figure IV-11.

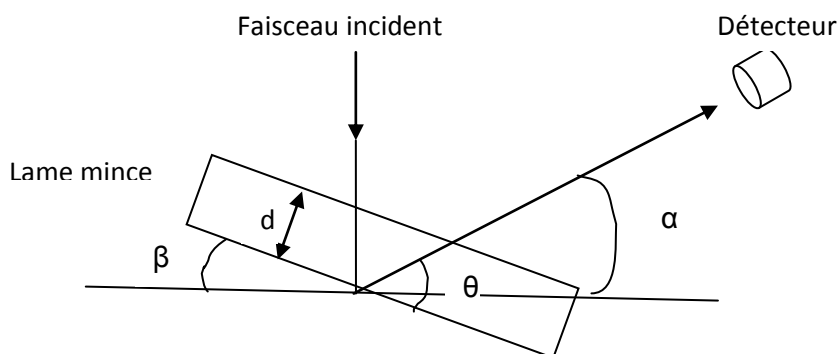


Figure IV-11. Définition de l'angle d'émergence θ ("take-off angle") et de la distance d'absorption D [13].

a- Angle d'émergence θ

L'angle d'émergence (take-off angle) est l'angle défini par l'axe du détecteur et la plan de l'échantillon. Quand l'axe du détecteur est perpendiculaire à l'axe d'inclinaison de l'échantillon, la valeur de θ est donnée par l'expression:

$$\theta = \alpha + \beta \quad (\text{IV-1})$$

Avec

α : l'angle d'inclinaison de l'échantillon (tilt angle); sa valeur est choisie par l'opérateur.

β : l'angle d'inclinaison du détecteur par rapport au plan horizontal; sa valeur est imposée par le constructeur.

b- Distance d'absorption D

Si d est l'épaisseur de la zone analysée, la distance d'absorption est définie par:

$$D = d \operatorname{cosec}(\theta) \quad (\text{IV-2})$$

Ce paramètre correspond à la distance maximale parcourue par les rayons X détectés dans l'échantillon. Le calcul de la valeur D implique que la valeur de la zone analysée soit connue avec précision.

IV.6.3 Analyse quantitative sur échantillons minces [14]

En microanalyse X, un échantillon est considéré comme mince quand l'absorption des rayons X émis, ainsi que les phénomènes de fluorescence sont peu importants.

Lors de l'analyse d'un échantillon mince, le nombre de photons X comptabilisés par le détecteur pour la raie K_α d'un élément A, est donné par l'expression [15]:

$$n_A = C^{te} \frac{C_A}{A_A} Q_A \cdot \omega_A \cdot z_A \cdot d \cdot I \cdot t_c \cdot \epsilon_A \quad (\text{IV-3})$$

Avec:

C_A : titre massique de l'élément A,

A_A : masse atomique de l'élément A,

Q_A : section efficace d'ionisation du niveau K de l'atome A, (ce nombre est proportionnel à la probabilité pour un électron incident d'ioniser un atome par éjection d'un électron K au cours de son trajet dans l'échantillon).

ω_A : rendement de fluorescence pour le niveau K de l'atome A, (ce nombre correspond à la probabilité pour qu'un atome A ionisé au niveau K retourne à l'état d'équilibre par émission d'un photon X, i. e, transition radiative)

z_A : poids de la raie K_α de l'atome A, (ce nombre correspond au rapport de l'intensité émise pour une raie donnée sur l'intensité totale du spectre).

ϵ_A : efficacité de détection pour la raie K_α de l'élément A, (ce nombre traduit le fait qu'une fraction seulement des photons X émis est détectée).

d : épaisseur de la zone analysée.

t_c : temps de comptage.

I : intensité du faisceau électronique.

A_A , ω_A et ϵ_A ne sont fonction que de l'élément A et ne dépendent pas des conditions opératoires; cependant, ϵ_A peut varier d'un instrument à l'autre. Par contre Q_A dépend à la fois de l'élément A et de la tension d'accélération des électrons incidents.

Si le traitement du spectre acquis au cours de l'analyse permet de déterminer n_A , le titre C_A de l'élément A devrait être déduit de l'expression (IV-3). Cependant, cette dernière peut difficilement être utilisée directement car ses termes ne sont pas toujours connus avec précision. Pour cette raison, plusieurs méthodes d'analyse quantitative ont été développées à partir de cette expression, la plus simple et vraisemblablement la plus utilisée actuellement est la méthode dite de "Cliff-Lorimer" [15].

Cette méthode d'analyse quantitative peut évidemment être appliquée à un échantillon qui contient plus de trois éléments; elle ne nécessite qu'une connaissance précise des coefficients de Cliff-Lorimer. La résolution du système d'équation est assurée par les logiciels fournis par les constructeurs.

IV.6.3.1 Contraintes pour l'échantillon

- i. Conductibilité superficielle: quoique d'une manière moins drastique que pour l'imagerie en MEB, il convient d'assurer l'écoulement de charge de la surface de l'échantillon isolant. Le matériau déposé est choisi de manière à ce que ses raies caractéristiques ne gênent pas la lecture du spectre et son épaisseur suffisamment fiable pour ne pas absorber de manière significative le signal X de l'échantillon.
- ii. Planéité: afin de limiter les effets de relief, on a intérêt, pour des analyses quantitatives en particulier, à avoir des surfaces polies. Moyennant un peu de prudence, l'EDS est malgré tout suffisamment souple pour permettre des analyses qualitatives ou quantitatives donnant un résultat acceptable, sur des surfaces au relief assez tourmenté.
- iii. Tenue au faisceau d'électrons: les densités de courants utilisées sont plus importantes qu'en imagerie et les risques de modifications chimiques locales ne sont pas négligeables.

IV.7 Observation en MEB des échantillons déposés

IV.7.1 Présentation du matériel utilisé

L'analyse morphologique et la microanalyse des échantillons ont été réalisées au niveau du laboratoire MINES ParisTech-Centre des Matériaux, PIERRE-MARIE FORT d'EVRY.

Les premières analyses ont été faites sur le MEB à émission thermoélectronique LEO 1450VP. D'autres analyses à l'aide d'un MEB à effet de champ (FESEM: Field Effect SEM) ont été réalisés sur le microscope à balayage ZEISS DSM982 Gemini, figures IV-12 et 13.



Figure IV-12. Microscope électronique à balayage LEO 1450VP.

❖ Caractéristiques du MEB:

- Résolution nominale: de 3.5 nm à 30kV.
- Détecteur Everhart-Thornley: pour la détection des électrons secondaires.
- Détecteur à semiconducteur à 4 quadrants: pour la détection des électrons rétrodiffusés (utilisation soit en contraste chimique soit en contraste topographique).
- Détecteur Si(Li) à sélection d'énergie: pour microanalyse X qualitative et semi-quantitative.
- Tension d'accélération des électrons: de 0.5 à 30kV
- Grandissement: 20 à 80 000x.



Figure IV-13. Microscope électronique à balayage ZEISS DSM982 Gemini.

❖ **Caractéristiques du MEB:**

- 500 V à 30 kV, canon FEG équipé d'une pointe Shottky
- Colonne haute résolution Gemini
- Résolution nominale : 1 nm à 20 kV, 4 nm à 1 kV
- Grandissements utiles : 50 à 200 000 x.

IV.7.2 Préparation et montage de l'échantillon

Avant leur observation, les échantillons ont été préalablement découpés afin qu'ils aient la taille imposée par le porte-échantillon. Une fine couche de laque d'argent a été étalée sur la face inférieure du substrat en verre afin de faciliter l'écoulement de charges.

Les échantillons se montent en général sur des plots en laiton imposés par le MEB. La position en hauteur est ajustée avec un gabarit, pour avoir le plan objet à la bonne hauteur dans le microscope. La fixation de l'échantillon sur le plot est faite à l'aide de colle spéciale. Les plots prévus à recevoir plusieurs échantillons doivent avoir un marquage permettant de les repérer dans le microscope.

IV.7.3 Protocole d'observation en MEB

Avant l'introduire l'échantillon, il est nécessaire d'avoir une idée de ce qu'on cherche. Ceci permet de choisir l'énergie primaire et la distance de travail. Dans l'inconnu, une énergie primaire de 15 keV et une distance de 10 à 20 mm sont un bon point de départ.

L'appareil étant prêt au fonctionnement et sous vide, on réalise l'observation en passant par les étapes suivante:

- Introduction de l'échantillon dans la chambre;
- Choix de la distance de travail;
- Choix de l'énergie primaire et l'enclencher dès que le vide l'autorise;
- Réglage du contraste et la brillance de l'ampli vidéo sur des valeurs moyennes habituelles (réglage automatique)

Mettre le grandissement au minimum, en balayage rapide, avec un réglage de courant correspondant à une image peu bruitée.

On monte doucement l'intensité de chauffage du filament, en surveillant:

- Le courant de chauffage du filament
- Le courant d'émission du canon
- L'apparition d'une image sur écran

La première image qui apparaît est généralement floue. Il faut donc faire un premier réglage de la mise au point, que l'on améliore en augmentant le grandissement et en corrigeant l'astigmatisme.

L'observation proprement dite est faite en explorant la surface de l'échantillon.

IV.8 Analyse morphologique et microanalyse des échantillons

Les images SEM permettent de déterminer la morphologie des couches et la taille latérale des grains, non accessible par les mesures des rayons X, dont la diffraction est sensible principalement à l'épaisseur des cristallites parallèlement à l'axe c. Etant donné que le ratio r ne représente que la proportion de précurseur contenant le plomb dans la solution mère que nous avons utilisée dans notre procédé de dépôt, nous nous sommes intéressés au taux réel d'atomes de plomb dans les couches minces déposées. Pour ce faire, une étude par analyse dispersive d'énergie (EDS) a été aussi effectuée. L'analyse quantitative des échantillons a été réalisée à l'aide d'un détecteur Si(Li) à sélection d'énergie attachée au MEB LEO 1450VP.

Le spectre analysant le substrat seul n'a révélé aucune trace de bismuth, de plomb ou de soufre parmi les différentes traces minérales que l'on a pu détecter (Si, O, C, Al, Na, Cl...).

IV.8.1 Couches avec $r = 0$: Couche Bi₂S₃

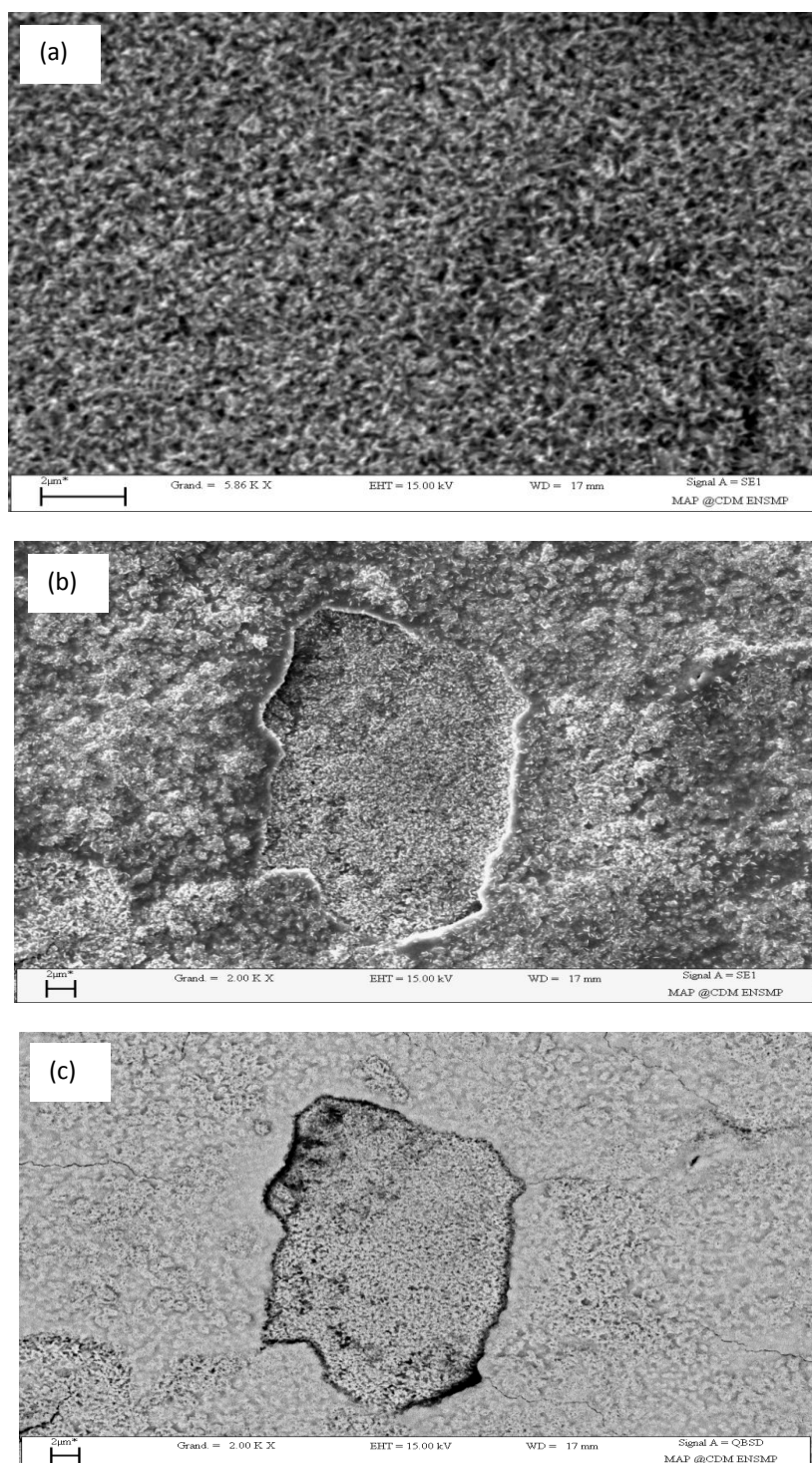


Figure IV-14. Images SEM des échantillons déposés. (a), (b) Image en électrons secondaires d'échantillons déposés à 230°C et 260°C respectivement (c) image en rétrodiffusés d'un échantillon déposé à 260°C.

Les figures IV-14.a et b, montrent les images SEM en électrons secondaires de deux échantillons Bi_2S_3 déposés à des températures de 230°C et 260°C respectivement. La surface de l'échantillon de la figure IV-14.a, apparaît tapissée uniformément de cristaux dont on ne peut pas prédire la forme à cette échelle, néanmoins, ces cristaux semblent croître perpendiculairement à la surface du substrat. L'échantillon déposé à une température supérieure (figure IV-14.b.), présente quant à lui, une surface tourmentée et moins uniforme dans laquelle une partie du revêtement manque. L'absence de cette partie du revêtement est probablement due à un choc thermique subit par la couche lors de la phase de refroidissement. La dégradation des échantillons, voire leur cassure pendant et après la phase de dépôt constitue l'un des problèmes majeurs rencontrés avec la technique du spray. La figure IV-14.c. représente l'image SEM de ce même échantillon mais en électrons rétrodiffusés. Le contraste de couleur entre zone gris clair et zone gris foncé montre une différence de composition chimique, les atomes plus légers (ici le soufre) apparaissant plus sombres. Contrairement à l'image en électrons secondaires, l'image en électrons rétrodiffusés laisse apparaître quelques dislocations au niveau de la zone analysée.

L'observation au MEB à émission de champ, montre que la surface de l'échantillon déposé à 230°C (figure IV-15.a) est composée d'un enchevêtrement de cristaux en forme de plaquettes disposées d'une manière aléatoire. Ces cristallites sont orientées perpendiculairement au substrat et certaines d'elles présentent une taille de 550.5 nm, figure IV-15.b. D'autres cristallites montrent des tailles latérales plus petites.

La forme et les contours du défaut apparaissant sur la surface de l'échantillon déposé à 260°C (figure IV-15.c), apparaît d'une très explication. Les plaquettes sont réparties de manière disparate laissant apparaître des zones lisses et des dislocations.

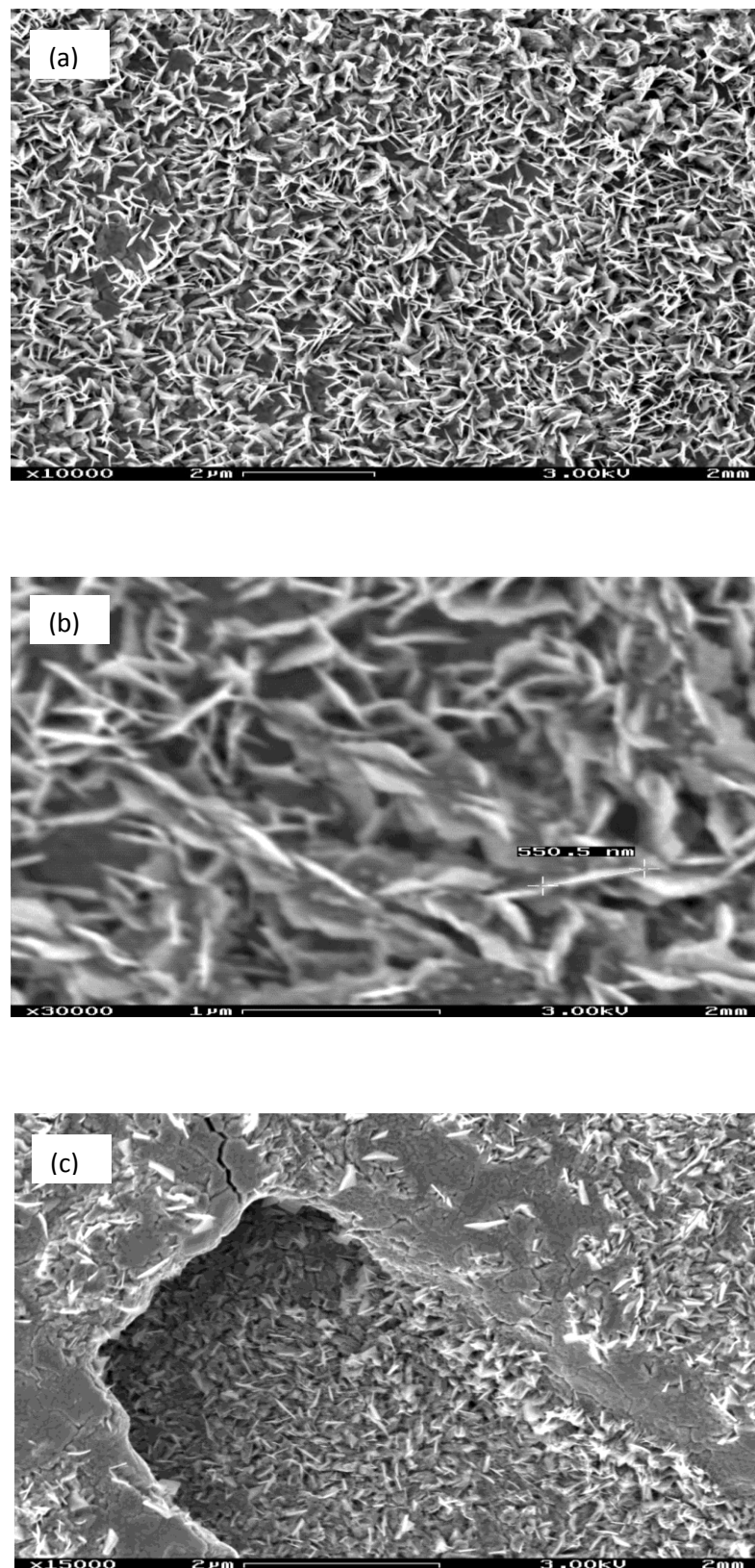


Figure IV-15. Images FESEM en secondaires des échantillons déposés. (a) échantillon déposé à 230°C. (b) image de l'échantillon (a) montrant des cristallites orientées perpendiculairement au substrat. (c) échantillon déposé à 260°C.

La figure IV-16 montre le spectre d'un échantillon obtenu par réaction de BiCl_3 et la thiourée et déposé à une température de 230°C .

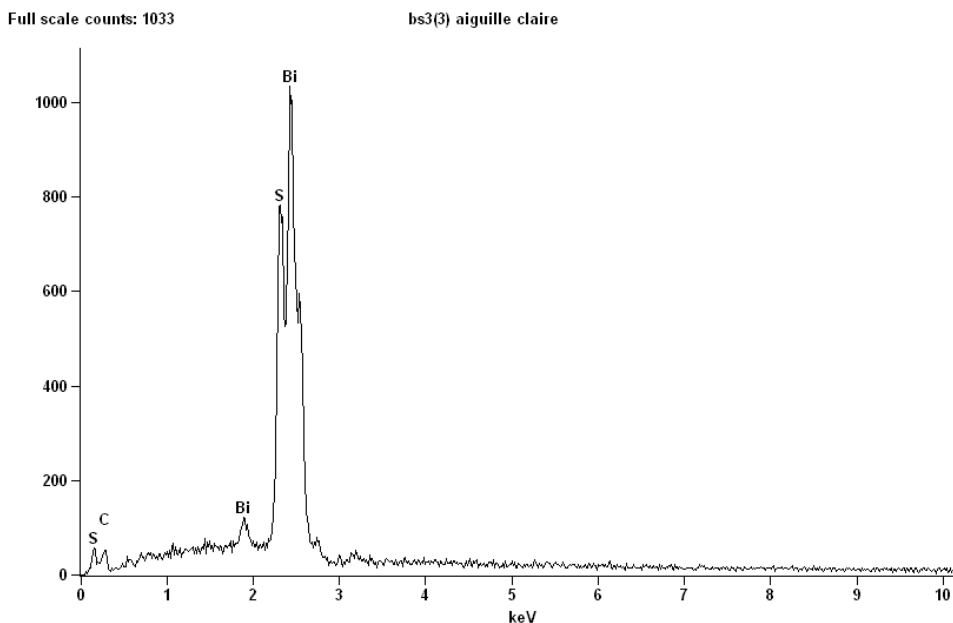


Figure IV-16. Spectre EDS d'un échantillon Bi_2S_3 déposé à 230°C .

Element Line	Net Counts	K-Ratio	ZAF	Weight %	Weight % Error	Atom %
C K	361	0.00	0.000	---	---	---
S K	7522	0.21	0.912	18.76	+/- 0.52	60.09
S L	339	0.00	0.000	---	---	---
Bi L	145	0.00	0.000	---	---	---
Bi M	16002	0.79	1.044	81.24	+/- 1.71	39.91
Total				100.00		100.00

Tableau IV-1. Analyse quantitative d'une couche Bi_2S_3 .

Le spectre EDS de l'échantillon analysé laisse apparaître essentiellement des pics de bismuth et de soufre et une absence totale de signal concernant le plomb. Le pourcentage atomique des éléments qui entre dans la composition de la couche déposée et qui est fourni au même titre que le spectre (tableau1), permet de calculer le rapport Bi:S à l'aide de la formule:

$$B_i = \frac{\%atmB_i}{\%atmB_i + \%atmS} \quad (IV - 4)$$

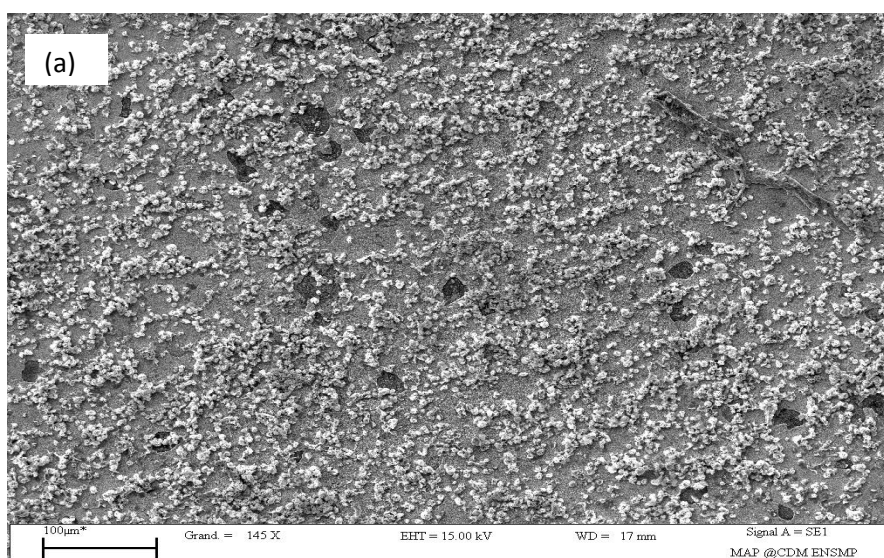
$$S = \frac{\%atmS}{\%atmB_i + \%atmS} \quad (IV - 5)$$

Le résultat du calcul donne un rapport 2:3 ceci implique une maille élémentaire composée de 2 atomes de bismuth associées à 3 atomes de soufre, ce qui est conforme à la formule chimique du Bi_2S_3 .

IV.8.2 Couches avec $10\% \leq r \leq 90\%$

Les images SEM, des couches déposées avec des ratios $r = 10, 30\%$ montrent que leurs surfaces sont morphologiquement semblables. Les figures IV-17.a et b représentent des couches obtenues avec des ratios r de 10% et 30% respectivement et où se superposent deux niveaux distincts; un premier niveau (ou niveau inférieur) de couleur gris celui-ci est réparti uniformément sur toute la surface analysée. Le second niveau (ou niveau supérieur), se présente sous formes de "gros grains" de couleur plus claire, répartis de manière aléatoire sur le niveau inférieur. La densité de ces grains est plus importante sur l'échantillon avec $r = 30\%$. Les surfaces des deux échantillons sont rugueuses et présentent quelques défauts.

Afin de bien visualiser la forme des cristaux constituant les deux niveaux, on est passé à un plus grand grandissement, figure IV-17.c. Sur le premier niveau on observe des formations sous forme "d'aiguilles" qui semblent croître perpendiculairement au substrat. D'ailleurs, la présence d'un défaut sous forme de "cratère" sur l'image SEM de l'échantillon le montre bien. La répartition des aiguilles sur le substrat est très uniforme et leur densité est telle qu'elles recouvrent totalement la surface analysée. Les formations qualifiées de "gros grains" se présentent sous forme de petites structures "florales". L'image FESEM, figure IV-18, montre la forme, les contours et les différents détails de ces "fleurs".



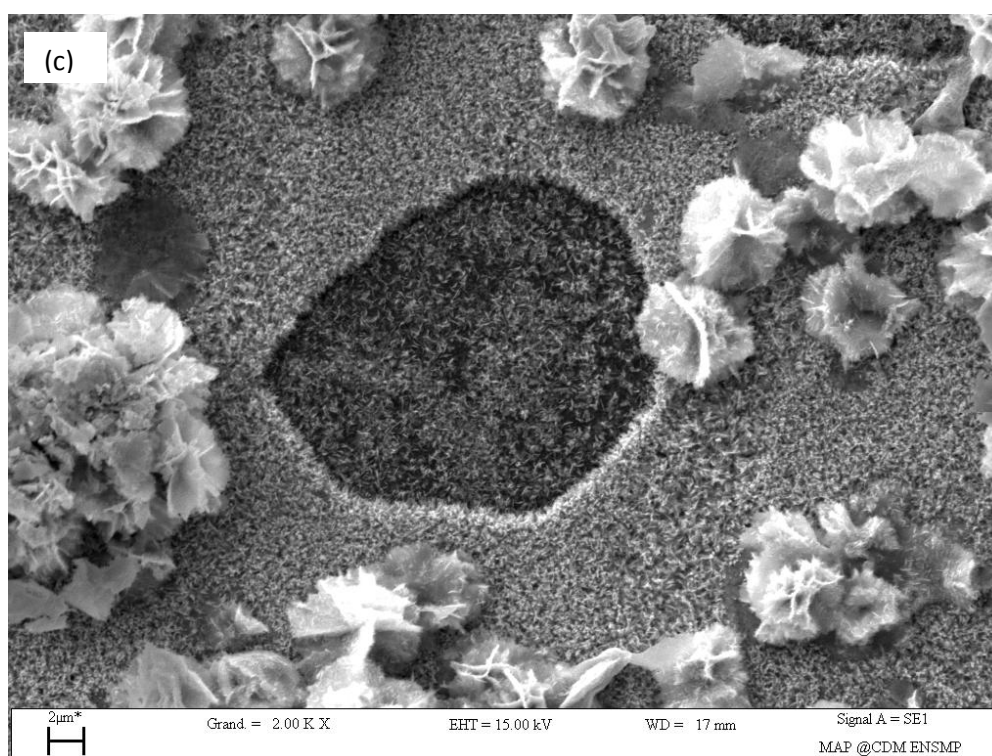
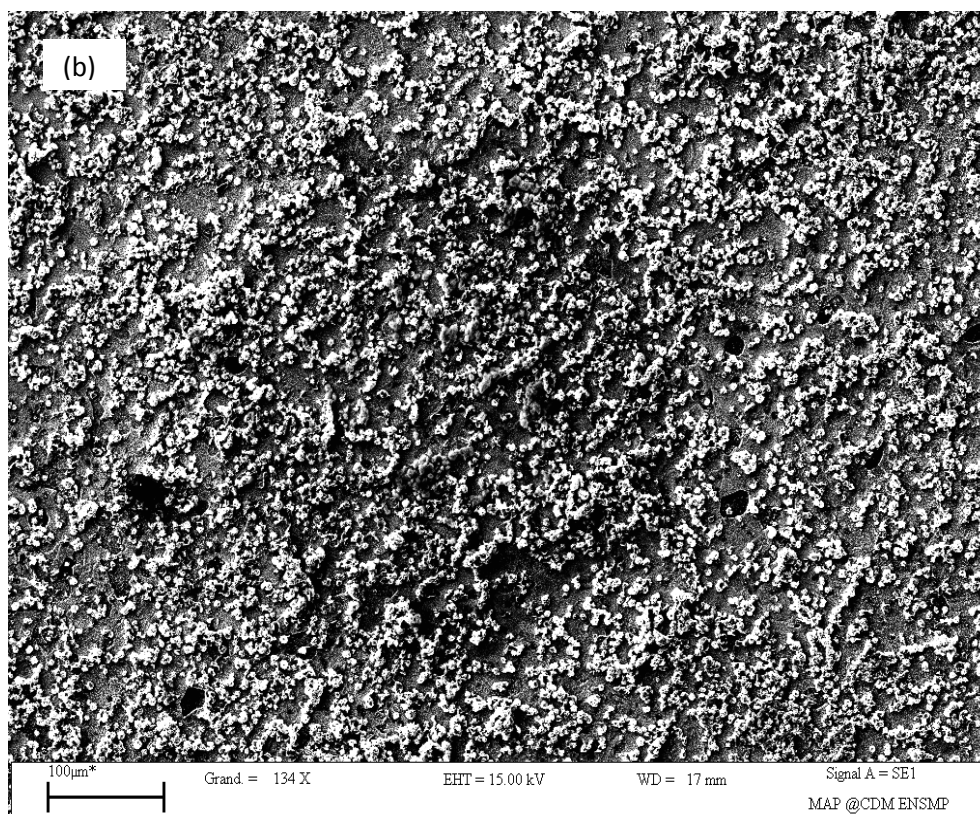


Figure IV-17. Images SEM d'échantillons $(\text{PbS})_x(\text{Bi}_2\text{S}_3)_{1-x}$: (a) $r = 10\%$ (b) $r = 30\%$ (c) échantillon à plus grand grandissement .

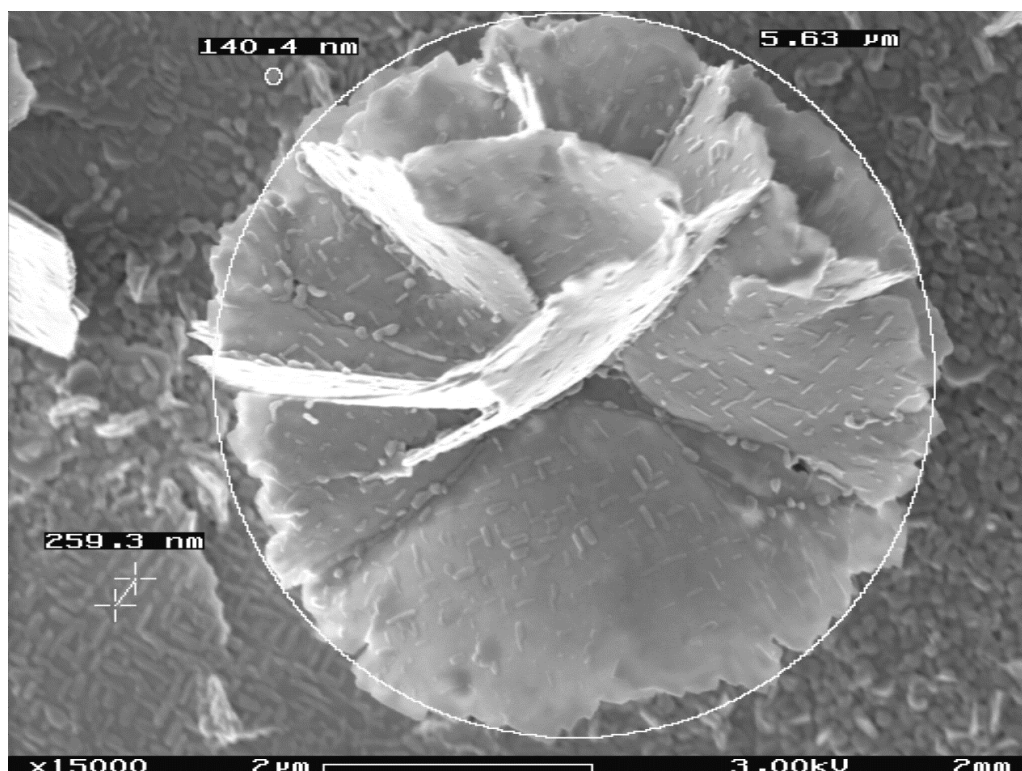


Figure IV-18. Détails et tailles des structures composant la surface d'un échantillon obtenu avec $r = 30\%$.

La figure IV-19 montre des images FESEM d'échantillons déposés dans des conditions similaires avec des ratios $r = 50, 70$ et 90% . Sur cette figure, on remarque que la forme, la taille et l'orientation des cristallites est totalement différentes comparativement aux échantillons précédents. Pour $r = 50\%$, figure IV-19.a, les structures de forme florales ont laissé la place à des structures en forme de "gerbes" dont la croissance est perpendiculaire au substrat. Ces structures sont réparties uniformément sur toute la surface de l'échantillon. En revanche, on remarque que pour $r = 70\%$, figure IV-19.b, le processus de croissance des cristallites semble être un mélange d'un mécanisme de croissance perpendiculaire et parallèle à la surface du substrat, avec l'apparition des structures en forme "d'étoiles" dans quelques zones de l'échantillon. Pour $r = 90\%$, le trait le plus marquant est le changement du mécanisme de croissance qui est passé d'une croissance perpendiculaire à une croissance qui se fait exclusivement dans le plan parallèle au substrat avec des cristallites de grosses tailles et de formes aléatoires, figure IV-19.c.

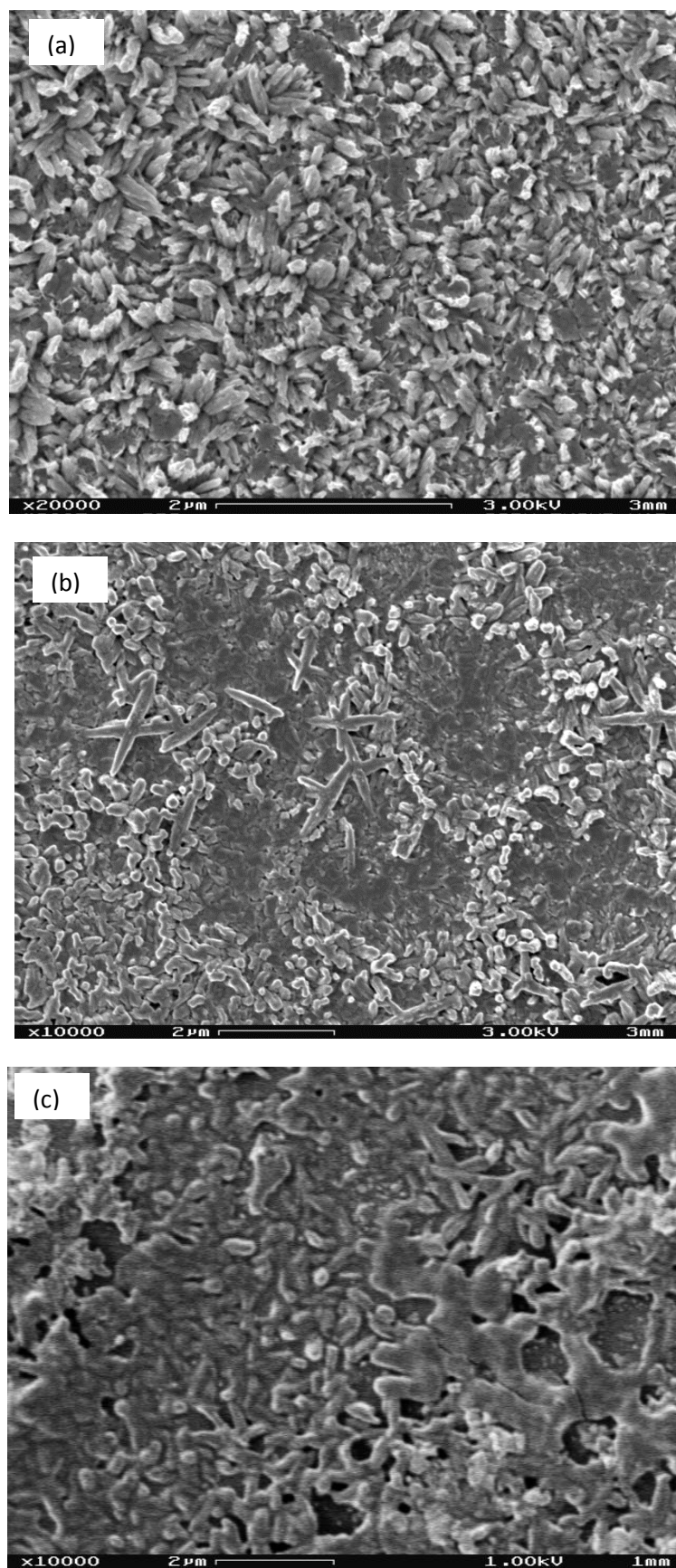


Figure IV-19. Images FESEM d'échantillons $(\text{PbS})_x(\text{Bi}_2\text{S}_3)_{1-x}$: (a) $r = 50\%$ (b) $r = 70\%$ (c) $r = 90\%$.

Le type de solvant, la concentration et le type de sel ainsi que la nature des additifs semblent influencer beaucoup la morphologie des films. Ainsi L.X. Yang et al. ont montré que la morphologie de couches minces de Bi_2S_3 peut être considérablement modifiée par ajout d'additifs aux solutions précurseurs, figure IV-20.

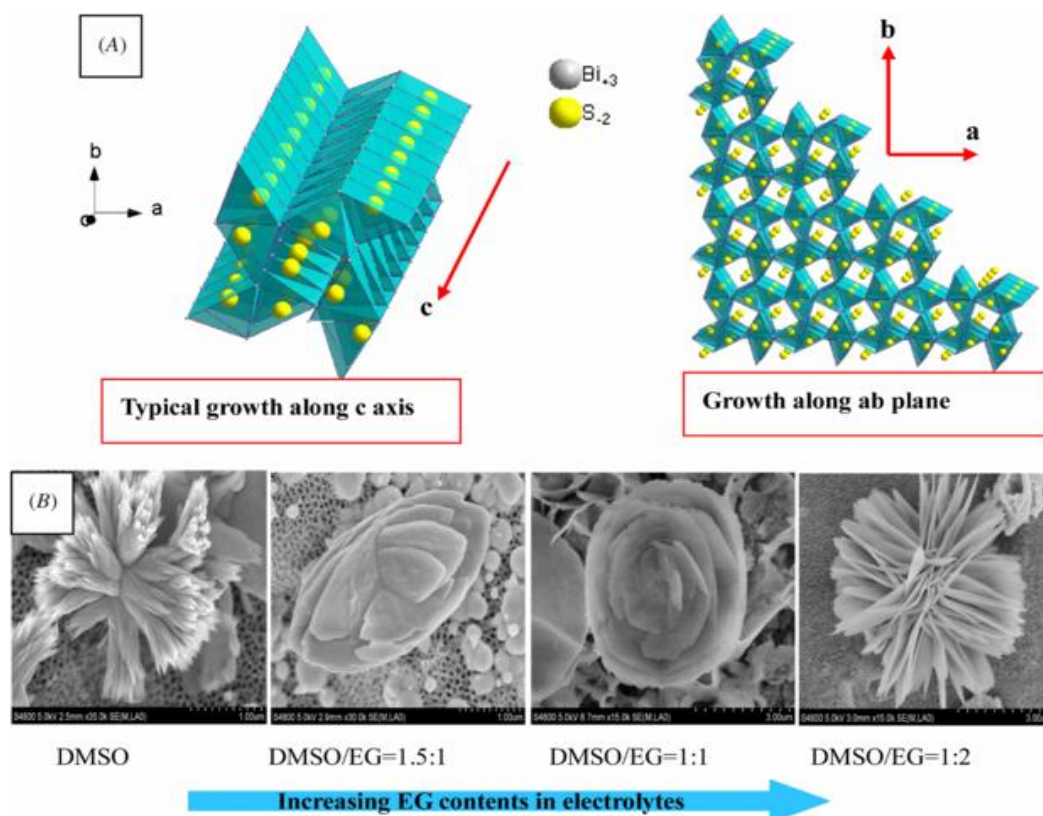


Figure IV-20. Evolution de la morphologie de couches minces Bi_2S_3 en fonction du taux du éthylène glycol dans la solution du précurseur.

La figure IV-21 montre les spectres EDS de couches $(\text{PbS})_x(\text{Bi}_2\text{S}_3)_{1-x}$ avec différents ratios r . Le spectre analysant le substrat seul n'a révélé aucune trace de plomb ni de soufre ou de bismuth, en revanche, sur les spectres de ratios $r = 10, 30, 50$ et 70% , on voit l'apparition graduelle avec des teneurs différentes de la raie M_α de ces éléments. Sur ces spectres on voit aussi apparaître des traces minérales correspondant aux Si, O, Na, C et Cl. Nous supposons que ces traces peuvent provenir de pollutions inter-croisées qui pourraient provenir du substrat de verre (étant donné que l'analyse du substrat nu a révélé la présence de ces éléments), ou émaner d'un mauvais nettoyage de la chambre de réaction ou de la pureté des précurseurs chimiques.

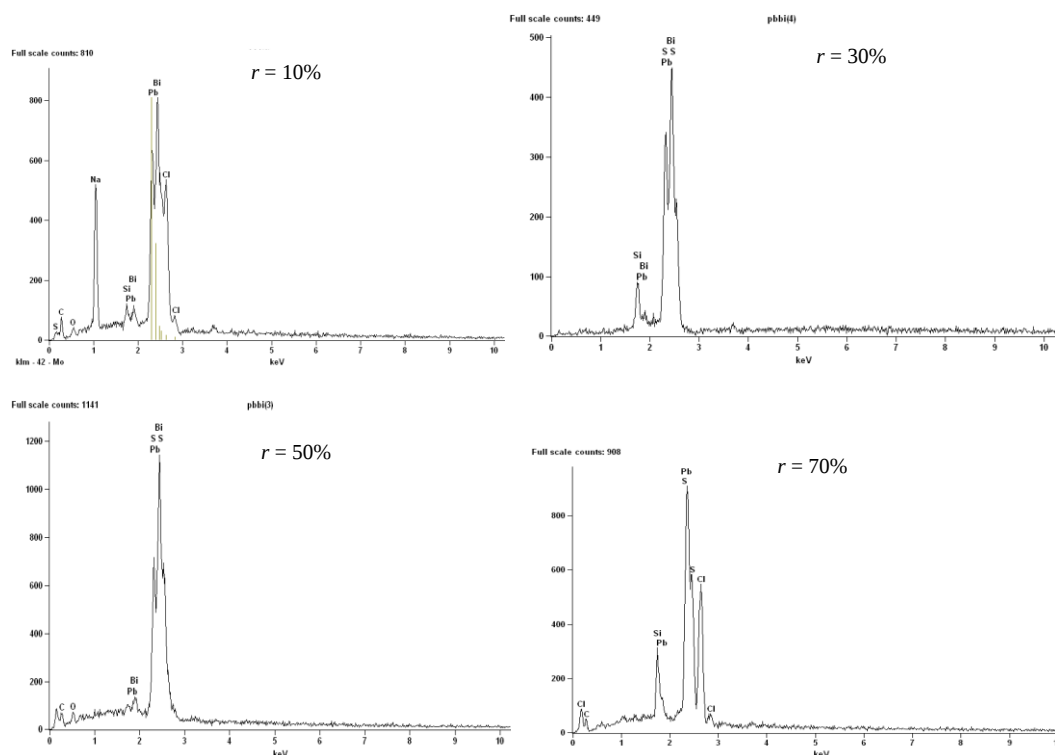


Figure IV-21. Spectres EDS d'échantillons avec différents ratios r .

IV.8.3 Couches avec $r = 100\%$: Couche PbS

La figure IV-22.a. montre l'image SEM en électrons secondaires d'une couche PbS déposée à une température de 190° . La surface de l'échantillon est densément tapissée de granules de forme quasi-sphériques. Sur cette surface, on observe des excroissances de formes indéterminées, qui à grande échelle apparaissent comme des nervures parcourant toute la surface analysée, figure IV-22.b.

L'analyse de ce même échantillon au MEB ZEISS DMS 982 Gemini, figure IV-23.a, fait apparaître la forme réelle des granules de formes quasi sphériques, de tailles très variables et qui peut varier de 281.5 nm pour les plus grandes granules à 56.7 nm pour les plus petites. À une échelle plus grande, figure IV-23.b, on peut remarquer que les excroissances observées sur les images SEM, ne sont autres que des granules qui ont fusionné entre eux donnant lieu à une formation de macles. Les images FESEM laissent également apparaître des zones sombres correspondant à des vides au niveau des couches déposées.

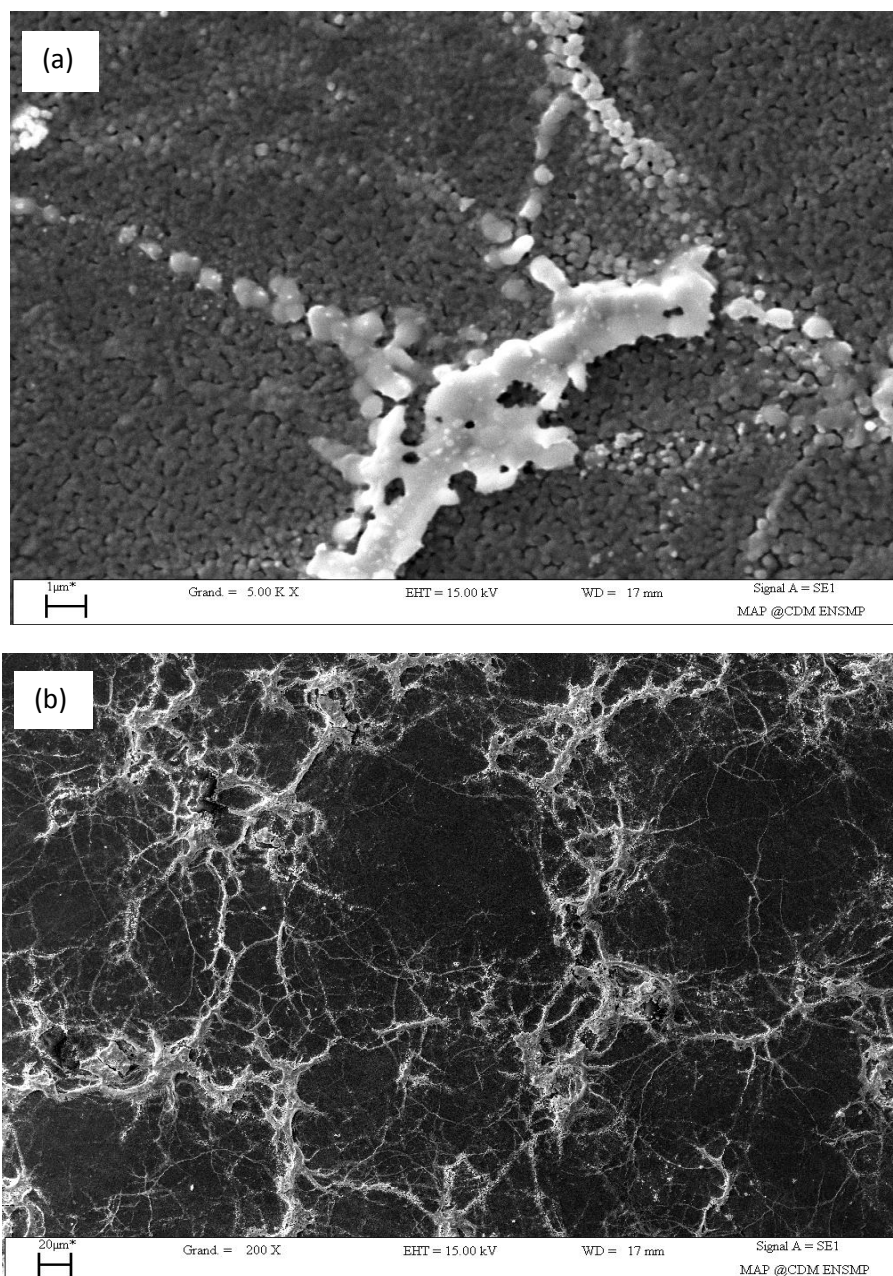


Figure IV-22. Image SEM d'un échantillon PbS déposé à 190°C. (a) grandissement de 1 μm (b) grandissement de 2 μm

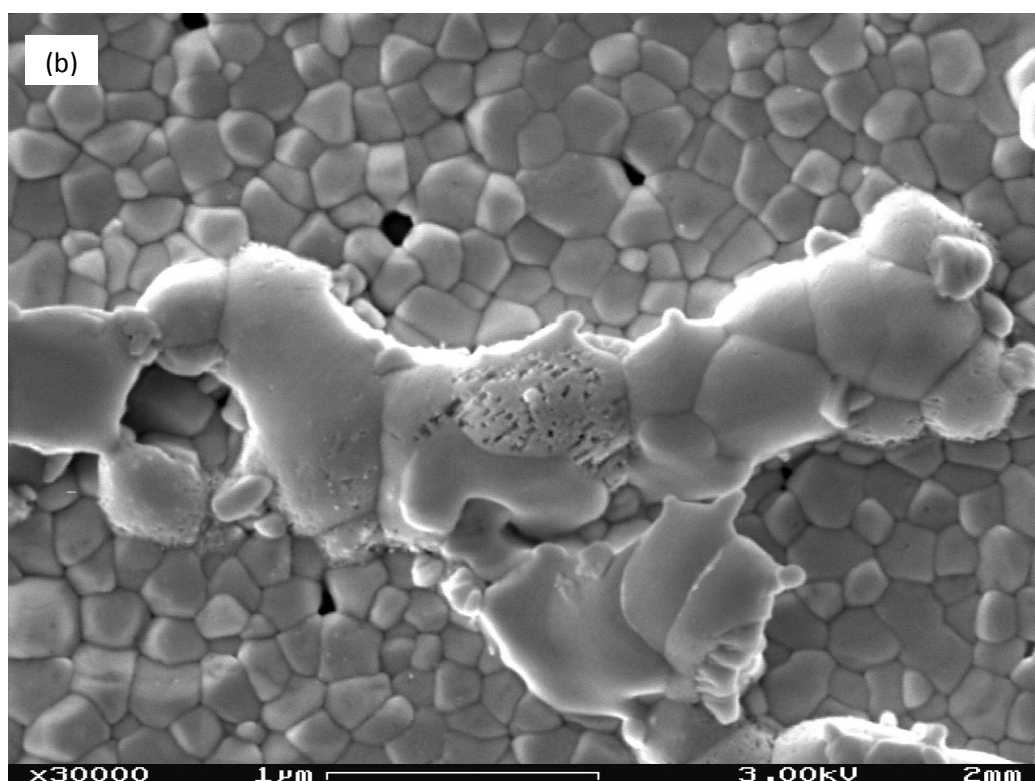
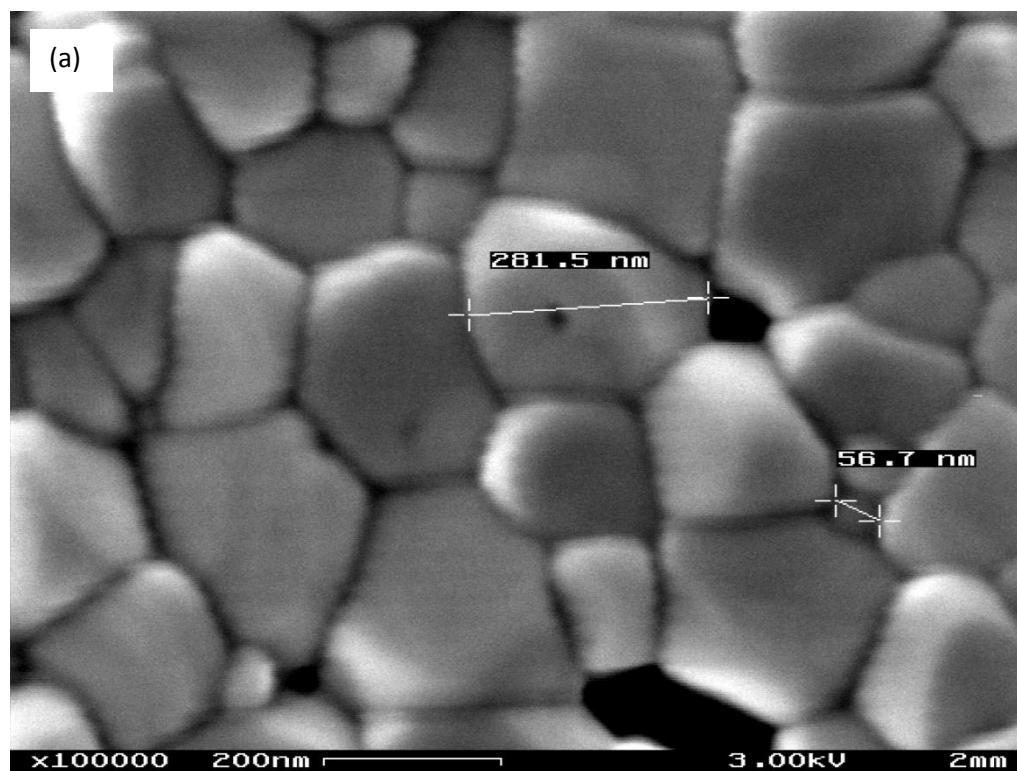


Figure IV-23. Images FESEM en électrons secondaires d'une couche PbS (a) grandissement 200 nm (b) grandissement 1 μm

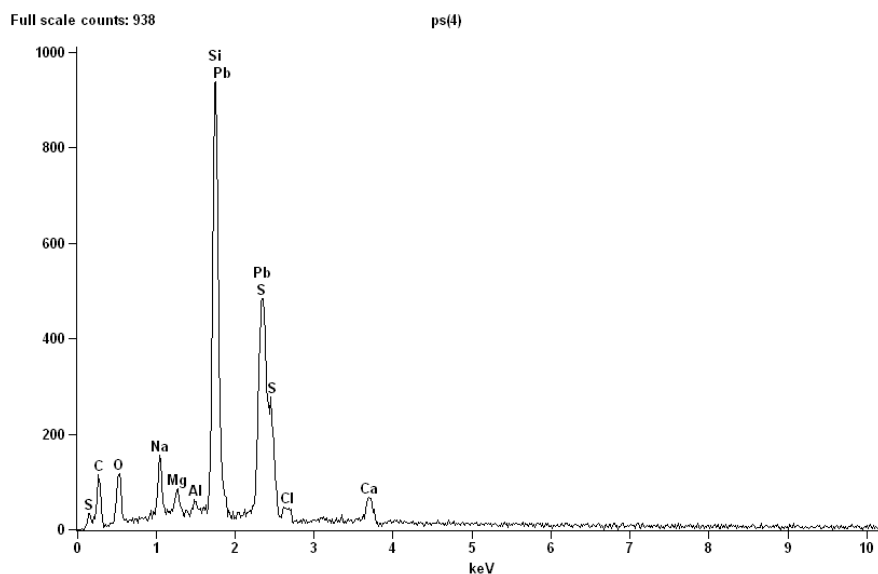


Figure IV-24. Spectre EDS d'une couche PbS

Element Line	Net Counts	K-Ratio	ZAF	Weight %	Weight % Error	Atom %
C K	617	0.00	0.000	---	---	---
O K	633	0.07	3.485	16.16	+/- 0.89	39.47
Na K	749	0.03	2.032	3.76	+/- 0.24	6.40
Mg K	366	0.01	1.618	1.38	+/- 0.12	2.22
Al K	127	0.00	1.391	0.39	+/- 0.10	0.56
Si K	7729	0.26	1.181	21.49	+/- 0.29	29.91
S K	2122	0.09	1.145	7.07	+/- 0.78	8.62
S L	123	0.00	0.000	---	---	---
Cl K	225	0.01	1.483	1.12	+/- 0.29	1.24
Cl L	56	0.00	0.000	---	---	---
Ca K	571	0.04	1.146	3.06	+/- 0.33	2.98
Ca L	0	0.00	0.000	---	---	---
Pb L	252	0.00	0.000	---	---	---
Pb M	6865	0.49	1.326	45.57	+/- 1.80	8.60
Total				100.00		100.00

Tableau IV-2. Analyse quantitative d'une couche PbS

La figure IV-24 montre le spectre EDS de la couche PbS analysée. Le pourcentage atomique des éléments chimiques présent est donné dans le tableau IV-2.

Outre la présence du soufre et du plomb, la microanalyse X de cette couche montre la présence d'atomes étrangers: O, Na, Mg, Al, Si, Cl et Ca.

Parmi tous ces atomes étrangers les pourcentages atomiques de l'oxygène et du silicium présentent les valeurs les plus élevées, ce qui laisse supposer la présence de la silice (SiO₂). Compte tenu de cette remarque et en se basant sur la DRX et l'étude morphologique de

l'échantillon, la présence de ces atomes étrangers peut être attribuée au substrat de verre. En effet, comme nous l'avons déjà évoqué plus haut, dans une microanalyse, les émissions X émanant d'un faible volume de matière peut être perturbée par des émissions parasites, entre autres celles qui peuvent provenir des atomes qui forment le substrat. Ceci est d'autant vrai si en plus l'épaisseur de la couche déposée est très faible. Les sources de pollution citées au (§VIII-2) restent toujours valables.

En utilisant les mêmes formules que celles utilisées pour le calcul du rapport Bi: S, le calcul du rapport Pb: S donne une valeur de 1:1, ce que montre bien une association d'un atome de plomb avec un atome de soufre conformément à la formule chimique du PbS.

Le tableau IV-3, résume les taux atomiques réels de soufre, bismuth et plomb que l'on peut détecter dans les différentes couches en fonction du ratio r. Ce tableau montre clairement que le pourcentage atomique du Pb augmente en fonction de r, en revanche, cette variation au même titre que celle du Bi et S n'est pas interprétable dans la mesure où l'analyse par EDS ne nous permet pas de prédire le taux d'association du Bi_2S_3 et le PbS, i.e. x, afin de déterminer la composition exacte de nos échantillons.

Ratio r (en %)	Soufre (S)	Bismuth (Bi)	Plomb (Pb)
0	61.08	38.92	/
10	21.82	15.38	0.85
30	43.93	40.87	10.86
50	46.05	29.73	11.38
70	28.99	24.25	29.31
90	32.89	24.37	32.09
100	8.62	/	8.60

Tableau IV-3. Correspondance entre pourcentage volumique et pourcentage atomique réelle dans les films fabriqués.

CONCLUSION

Ce chapitre décrit des résultats importants tant sur l'aspect morphologiques des films obtenus par la technique du spray pyrolysis que sur leur composition chimique.

L'observation par MEB de la surface des échantillons a permis à la fois de vérifier l'homogénéité des échantillons et la forme des grains et des agrégats .

L'étude morphologique des couches minces $(\text{PbS})_x(\text{Bi}_2\text{S}_3)_{1-x}$, met en évidence le caractère de la croissance tridimensionnel de ces couches, conséquence d'un taux élevé de nucléation et de croissance d'îlots isolés.

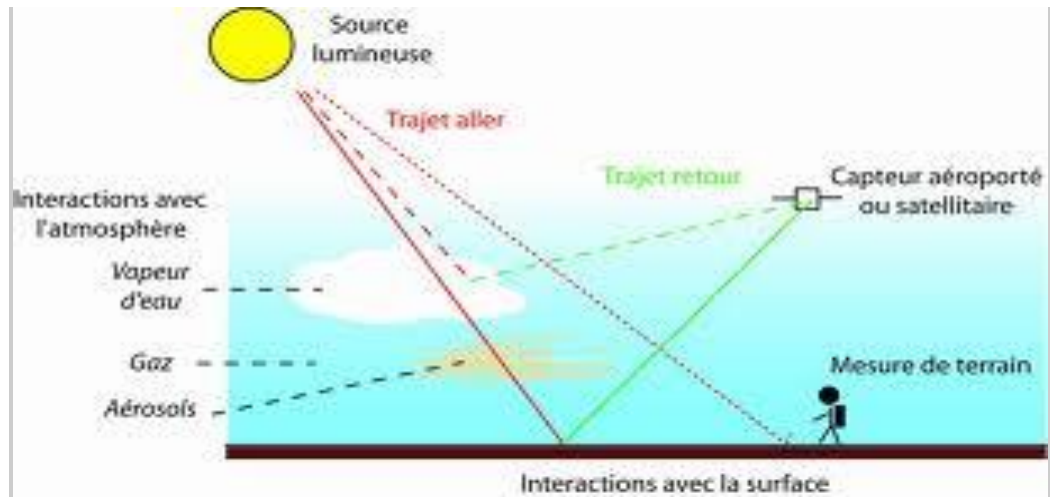
Les techniques de caractérisation par microscopie électronique à balayage (SEM ou FESEM) ont montré que les surfaces des échantillons élaborés sont densément couvertes par des cristallites dont les tailles et les formes sont tributaires de la concentration des réactifs vaporisés. Par microanalyse (EDS), nous avons pu vérifier la composition chimique de nos films. Etant un moyen efficace pour caractériser des composés binaires ou ternaires, celle-ci se révèle totalement inefficace dans le cas de films composites mettant en jeu des matériaux possédant un élément commun tels que les nôtres.

BIBLIOGRAPHIE

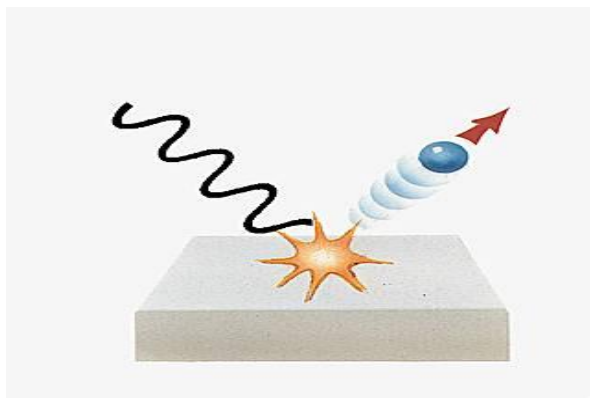
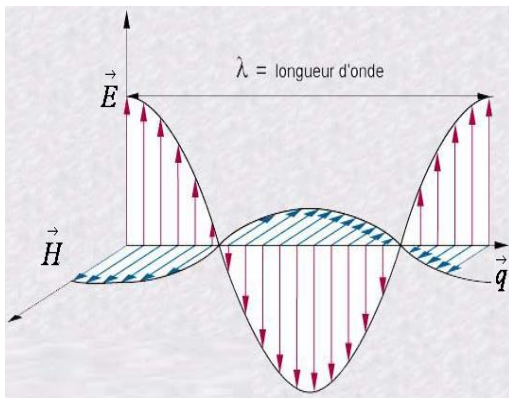
- [1] F. Ribaut, F. Brisset, F. Grillon, J. Ruste, M. Repoux, Microscopie électronique à balayage et Microanalyses, EDP Sciences, (2009).
- [2] H. Paqueton, J. Ruste, Microscopie électronique à balayage, Ed. Techniques Ingénieur.
- [3] Douglas A. Skoog, F. James Holler, Timothy A. Nieman, Principes D'analyse Instrumentale, De Boeck, (2003).
- [4] C. E. Hall, Introduction to Electron Microscopy, Mc Grew Hill, New York, (1953).
- [5] F. Brisset, Le Microscope électronique à balayage, EDP Siences, (2008).
- [6] M. Champigny, J. Ruste, Pratique du Microscope électronique à balayage, ANRT, Paris, (1985).
- [7] M. Toth, M. R. Phillips, Scanning, vol.22, 370-379 (2000)
- [8] E. Oho, A. Akai, S. Itoh, Journal of electron Microscopy, 49(6), 761-763 (2000).
- [9] J. Faerber, Microscopie électronique à balayage Microanalyse X par sonde électronique, (2004).
- [10] K. F. J. Heinrich, Electon Beam X-Ray Microanalysis, ed. Van Nostraud Reinhold Company, New York, 481 (1981).
- [11] K. F. J. Heinrich, Proc. Of 11th Conf. on X-Ray Optics and Microanalysis, London, Ontario, 67 (1986).
- [12] F. Maurice, L. Menyl, R. Tixier, Microanalyse et microscopie à balayage, Les éditions de Physique (1978).
- [13] J. Ruste, J. C. Van Dagsen, Principe de la microanalyse sur échantillons minces, Electricité de France.
- [14] J. C. Van Duysen, Mise point des méthodes de microanalyse X quantitative sur échantillons minces, Document EDF HT/PVG 226 MAT/T41 (1985)
- [15] G. Cliff, G. W. Lorimer, Proc. 5th European Cong. On Electron Microscopy, The Institute, Physics, Bristol and London (1972).
- [16] B. Thomas, Microscopie Electronique à balayage en science des Matériaux, Edition du CNRS (1983).
- [17] D. B. Williams, Practical Analytical Electron Microscopy in Material Science, Philips electronic Instruments Inc. (1984).
- [18] P. B. Hirsch, A. Howie, R. B. Nicholson, D. W. Pashley, M. J. Whelan, Electron Microscopy of Thin crystals, Butterworths London (1965).
- [19] J. Philibert, R. Tixier, Brit.Appl.Phys. Ser., Vol.1 (1968).
- [20] J. Philibert, R. Tixier, Physical aspects of electron microscopy and microbeam analysis, J. Wiley, New York (1975).

- [21] J. I. Goldstein, D. B. Williams, Scanning Electron Microscopy-IITRI, Chocago, vol.10, 651 (1977).
- [22] J. I. Goldstein, Introduction to Analytical Microscopy, Plenum Press, New York, 121 (1979).
- [23] P. Duncumb, X-Ray, Acad. Press, New York, 431 (1963).
- [24] R. Tixier J. Philibert, X-Ray Optics and Microanalysis, Springer Verlag, Berlin, 180 (1969).
- [25] T. A. Hall, B. L. Gupta, J. of Microscopy, 126-333 (1982).
- [26] D. J. Marshall, T. A. Hall, Brit. J. Appl. Phys.1, 1651 (1968).
- [27] D. E. Newbery, R. L. Myklebust, Ultramicroscopy, Vol.3, 391(1979).
- [S.1] <http://www.google.dz/imgres?q=principe+du+microscope>.
- [S.2] <http://www.techno-science.net/?onglet=glossaire&definition=4606>
- [S.3] www.Cmeba.univ-rennes1.fr/niveau2/PagePrincipeMEB.htm
- [S.4] www.culture.fr/culture/conservation/fr/methodes/meb.htm
- [S.5] <http://mse.iastate.edu/microscopy/home.htm>
- [S.6] [http:// laser.phys.ualberta.ca/~egerton/SEM/sem.htm](http://laser.phys.ualberta.ca/~egerton/SEM/sem.htm)
- [S.7] [http:// www.joel.com/sem_gde/guide.pdf](http://www.joel.com/sem_gde/guide.pdf)
- [S.8] <http://jan.ucc.nau.edu/~wittke/Microprobe/contents.html>
- [S.9] www.oxinst.com/OIGMSH2.htm
- [S.10] [http:// cimwww.epfl.ch](http://cimwww.epfl.ch)
- [S.11] <http://srv.emunit.unsw.edu.au/>
- [S.12] <http://swehsc.pharmacy.arizona.edu/exppath>
- [S.13] <http://www.matter.org.uk/tem>
- [S.14] <http://www.couger.com/microscope/>
- [S.15] <http://www.petr.isibrno.cz/microscopy/>
- [S.16] http://mssmat.ecp.fr/home/moyens/microscopie/principes/microscope_electronique_a_balayage
- [S.17] <http://www.techno-science.net/?onglet=glossaire&definition=4606>.

Chapitre V



Caractérisation et propriétés optiques des couches déposées



I Introduction

L'intérêt croissant à l'étude des matériaux de très faible taille ne cesse de soulever des interrogations à la fois d'ordre fondamental et expérimental.

La physique de ces systèmes de faible dimensionnalité n'est pas à ses balbutiements, toutefois il reste beaucoup à faire afin de mieux comprendre et maîtriser cette technologie. Pour cela, la recherche fondamentale des propriétés électroniques et optiques s'impose comme un moteur vers le monde nanométrique.

Les propriétés optiques dans les semiconducteurs résultent de l'interaction entre une onde électromagnétique et les électrons du milieu. Cette interaction donne naissance à plusieurs processus optiques dont l'exploitation permet de caractériser le milieu en question. En général, les processus optiques les plus importants sont l'absorption, la transmission et la réflexion car ils mettent en jeu le premier ordre des interactions entre l'onde électromagnétique et les excitations élémentaires à l'intérieur du solide.

L'étude des propriétés optiques conduisant à la compréhension du comportement des couches minces de matériaux composites via la détermination de leurs paramètres optiques est le but de ce chapitre. Pour ce faire, ce chapitre a été divisé en trois sections: dans la première, on rappelle les principaux phénomènes résultant de l'interaction d'une onde électromagnétique et un milieu absorbant. La deuxième section est consacrée à la description des différentes techniques de caractérisation et les mesures réalisées et enfin, les résultats obtenus ainsi que leur discussion sont abordés dans la troisième section.

II. Propriétés optiques des semiconducteurs [1][2][3][4][5][6]

II. 1. Constantes optiques

Les constantes optiques d'un matériau correspondent à ces indices de réfraction et d'absorption (ou aux parties réelle et imaginaire de sa fonction diélectrique dans le domaine des fréquences optiques). En toute rigueur le terme "constantes optiques" est inapproprié, car les indices optiques n , k (ou ϵ_r , ϵ_i) dépendent de la longueur d'onde, de la température et de la pression, il serait plus correcte de parler de *fonctions optiques*. Cependant le terme historique "constantes optiques" pourra être utilisé pour parler des fonctions optiques au cours de ce chapitre.

II.2 Origine des fonctions optiques des matériaux

Trois processus physiques de base déterminent les propriétés optiques intrinsèques d'un matériau: les vibrations de réseau, les transitions électroniques et les porteurs de charges libres. Cependant, le processus dominant dépend du matériau et de la région spectrale considérée.

II.2.1 Vibration de réseau

Un ensemble non linéaire de n atomes (n "vibrateurs"), possède $3n$ degrés de liberté vibrationnels (3 translations et 3 rotations). Dans les solides cristallins, on peut définir une cellule unité, répétée indéfiniment par translation, la *cellule primitive* du cristal. Son homologue dans l'espace réciproque, la *première zone de Brillouin* (ZB), concentre les $3N$ modes fondamentaux du solide sur les courbes de dispersion $\omega = \omega(k)$, k étant le vecteur d'onde des phonons.

Si la cellule primitive possède n atomes, la ZB comportera $3n$ vibrations de réseau appelées *phonons*. Trois d'entre elles seront des vibrations acoustiques, les autres seront des vibrations optiques. Dans le premier cas, les vibrations d'atomes voisins sont en phase alors qu'elles sont en opposition de phase dans le second.

Aux températures usuelles, seules les phonons acoustiques sont excités thermiquement car les phonons optiques sont typiquement de fréquences plus hautes. Les modes acoustiques jouent un rôle dominant dans les propriétés thermiques et élastiques d'un matériau. Les modes optiques vont quant à eux intervenir dans les propriétés électroniques et optiques du matériau. Il en exista trois types:

- Les modes actifs en infrarouge (IR)

- Les modes actifs en spectroscopie Raman.
- Les modes optiquement inactifs.

En augmentant le désordre structural (non stoechiométrie, défauts, composition variable), les modes optiques s'élargissent et des modes additionnels apparaissent.

Les contributions des vibrations de réseau à la fonction diélectrique d'un matériau s'effectuent au niveau de la constante diélectrique statique.

II.2.2 Transitions électroniques

Les propriétés optiques des semiconducteurs sont intimement liées aux à leur structure électronique. La structure électronique d'un matériau massif présente une décomposition des énergies accessibles aux électrons sous formes de bandes. Pour expliquer l'existence de ces bandes, il faut revenir au couplage entre deux atomes. Le couplage de ces atomes, mettant en commun leurs électrons de valence, crée des orbitales s et p (liantes et antiliantes). Lors de la formation d'un cristal, l'interaction pour un très grand nombre d'atomes (entre les orbitales s, p_x , p_y et p_z), donne naissance aux bandes d'énergies. Ainsi, la bande de valence (BV) est essentiellement constituée d'orbitales p liantes et la bande de conduction (BC) d'orbitales s antiliantes. Entre ces deux bandes apparaît une bande interdite de largeur énergétique E_g aussi appelée gap énergétique, figure V-1.

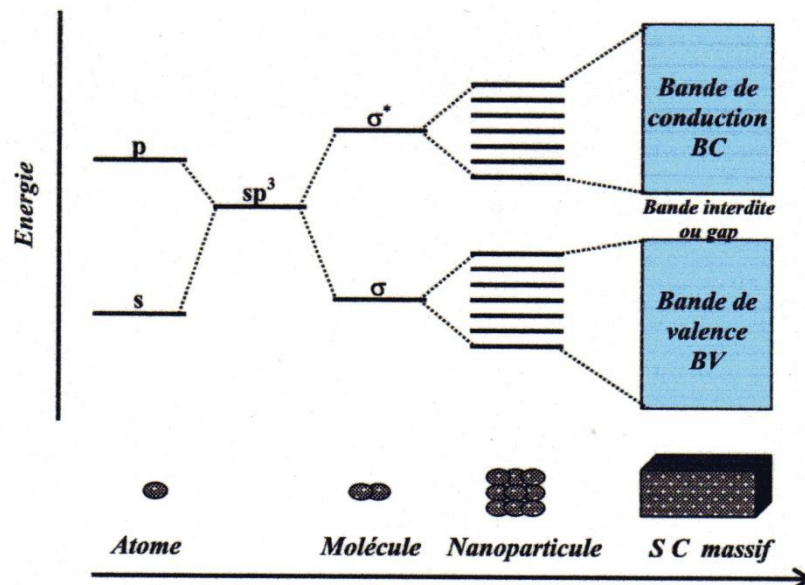


Figure V-1. Schéma de la structure des niveaux d'énergie électronique de l'atome, d'une nanoparticule et de l'état massif dans un semiconducteur.

Dans un solide la largeur de la bande interdite ou gap E_g , correspond à la différence énergétique entre le sommet de la bande de valence (E_v) et le bas de la bande de conduction (E_c) de la structure de bande du matériau: $E_g = E_c - E_v$.

II.2. 3 Porteurs de charges libres

De même que les électrons dans les métaux, ou que les électrons (trous) dans les semiconducteurs, les porteurs de charge libres affectent également les propriétés optiques des matériaux. Pour les isolants ou les semiconducteurs à large bande interdite avec un faible nombre de porteurs libres à température ambiante (faible conductivité), l'effet des porteurs libres sur l'absorption optique est faible. Pour les non métaux, la concentration en porteurs libres augmente avec la température ainsi même un isolant a une conductivité mesurable (et une absorption de porteurs libres) à très haute température.

III. Absorption et gap optique [1][7][8]

Soit un rayonnement électromagnétique de longueur d'onde λ et d'énergie E traversant un milieu absorbant. Si I_0 est l'intensité de la radiation incidente, cette intensité subira une diminution exponentielle, fonction de la distance parcourue par la radiation et le pouvoir absorbant caractérisé par le coefficient d'absorption α du milieu traversé, figure V-2.

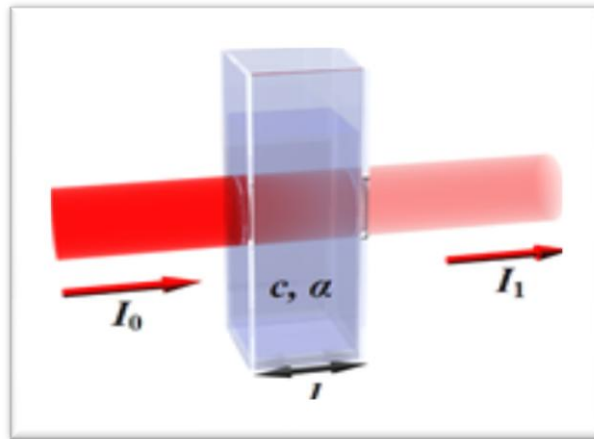


Figure V-2. Diminution de l'intensité d'un faisceau lumineux traversant un milieu d'épaisseur l et coefficient d'absorption α [S.1].

L'absorption du rayonnement par les atomes du milieu traversé est régit par la loi de Beer-Lambert:

$$I_1(x) = I_0 \exp(-\alpha l) \quad (V-1)$$

Où - I_0 est l'intensité de la radiation incidente

- I_1 : l'intensité de la radiation transmise

- α : le coefficient d'absorption
- l : l'épaisseur du milieu traversé.

L'exposition d'un semiconducteur à des radiations lumineuses comme il vient d'être décrit plus haut, peut engendrer l'absorption d'une quantité de l'énergie du rayonnement incident et provoquer ainsi la transition de quelques uns de ses électrons de l'état fondamental vers l'état excité. Cette transition n'est possible que si la quantité d'énergie absorbée est supérieure ou égale à l'énergie du gap (bande interdite) du semiconducteur en question. Cependant, tous les matériaux ne sont pas aptes à répondre à une excitation par une émission (ou absorption) de photons. En ce qui concerne la probabilité d'un électron à se recombiner avec un trou par transition radiative, les semiconducteurs peuvent être classés en deux catégories:

- celles ne mettant en jeu que le photon i.e. transitions directes
- celles dans lesquelles interviennent les phonons i.e. transitions indirectes, figure V-3.

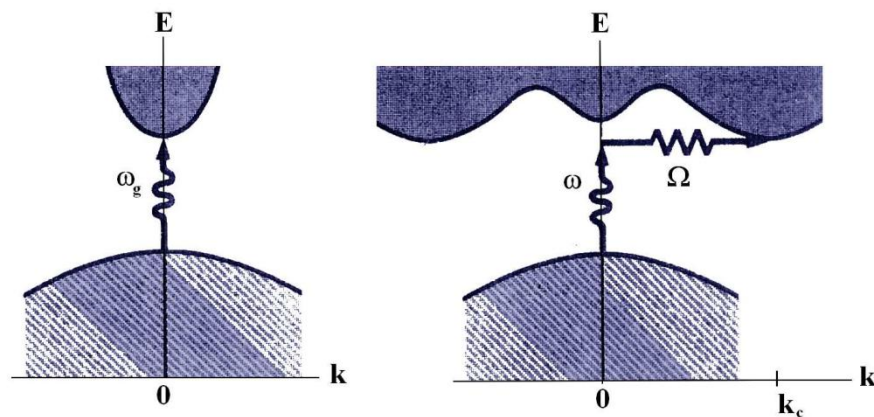


Figure V-3. Structure de bandes énergétiques dans un cristal. (a) Transition directe (verticale), le minimum de la BC coïncide avec le maximum de la BV sans changement de la quantité de mouvement. (b) transition indirecte: le maximum de la BV et le minimum de la BC ne coïncident pas, cela impose la participation d'un phonon d'impulsion k_c pour la conservation de la quantité de mouvement [9].

Le calcul classique du coefficient d'absorption α , dans le cas de bandes paraboliques centrées en $k = 0$ et en négligeant l'interaction électron-trou (exciton), conduit aux expressions:

$$\alpha(h\nu) = A(h\nu - E_{gd})^{1/2} \rightarrow \text{Pour une transition directe} \quad (\text{V-2})$$

où A est une constante et E_{gd} est le gap direct du semiconducteur.

$$\alpha(h\nu) = A'(h\nu - E_{gi} \pm E_{ph})^2 \rightarrow \text{Pour une transition indirecte} \quad (\text{V-3})$$

Où E_{gi} représente la largeur de la bande interdite indirecte, E_{ph} est l'énergie d'un phonon.

Dans les équations (V-2) et (V-3), les quantités α^2 et $\alpha^{1/2}$, dépendent linéairement de l'énergie au voisinage de la limite d'absorption. Ainsi, les valeurs des gaps peuvent être obtenues en extrapolant ces graphes à l'axe des abscisses (l'énergie).

IV. Réflexion et transmission de la lumière par une couche mince [11] [12][13][14][15][S.3][S.4][S.5]

IV.1 Phénomène de réflexions multiples

Pour expliquer le mécanisme des réflexions multiples, considérant le cas d'une couche mince d'indice de réfraction n_1 et d'épaisseur d_1 (*milieu 1*), déposée sur un substrat en verre (n_0). Cette couche est coincée entre deux milieux transparents supposés semi-infinis. Le premier milieu (*milieu 0*) est l'air et le second (*milieu 2*) étant le substrat (n_2), figure V-4.

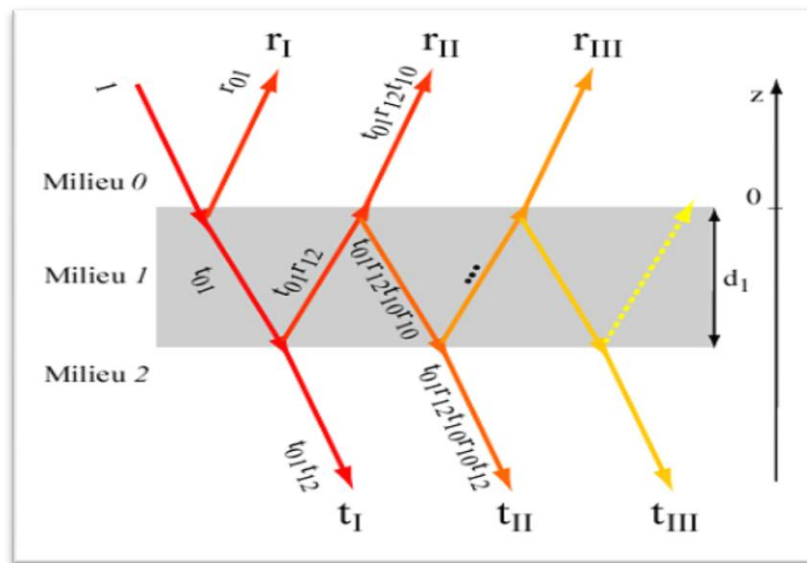


Figure V-4. Phénomènes de réflexions multiples au niveau d'une couche mince [S.2].

Un rayon lumineux tombant sur la surface de la couche sous une incidence quelconque, traverse celle-ci en subissant des réflexions multiples aux interfaces; air/couche, couche/substrat et substrat/air dans ce sens et le sens contraire. De cette manière, le phénomène des multiréflexions est observé au niveau de la couche et du substrat. Ce dernier étant transparent, non absorbant (verre) et considéré comme semi-infini, les réflexions multiples à l'interface substrat/air sont négligées et les rayons transmis dans le substrat sont considérés comme ceux recueillis à sa sortie.

L'amplitude totale réfléchie à l'interface couche/air est la somme de tous les rayons réfléchis dans le *milieu 0*: $r_I + r_{II} + r_{III} + \dots$

Le coefficient de réflexion total est alors exprimé par:

$$r = r_{01} + \frac{t_{01}r_{12}t_{10}e^{-2j\varphi_1}}{1-r_{12}r_{10}e^{-2j\varphi_1}} \quad (V-4)$$

De même l'amplitude totale transmise dans le *milieu 2* est : $t_I + t_{II} + t_{III} + \dots$, le coefficient de transmission total est alors:

$$t = \frac{t_{01}t_{12}e^{-j\varphi_1}}{1+r_{01}r_{12}e^{-2j\varphi_1}} \quad (V-5)$$

Où r_{ij} et t_{ij} ($i, j = 0, 1, 2$) sont respectivement les coefficients de Fresnel de réflexion et de transmission en amplitude.

r_{01} et t_{01} sont respectivement les coefficients de réflexion et de transmission à l'interface air/couche.

r_{10} et t_{10} , les coefficients de réflexion et de transmission à l'interface couche/air.

r_{12} et t_{12} : les coefficients de réflexion et de transmission à l'interface couche/substrat.

Les amplitudes réfléchie et transmise n'étant pas directement mesurables, les seules grandeurs accessibles dans ce cas, sont les énergies réfléchie et transmise. Ainsi on détermine deux autres grandeurs caractérisant la part d'énergie transmise ou réfléchie aux interfaces de la couche et qui sont les facteurs de Fresnel de réflexion et de transmission, qui, en incidence normale sont exprimés par:

☒ le facteur de réflexion (réflectance):

$$R = |r|^2 = \frac{r_{01}^2 + r_{12}^2 + 2r_{01}r_{12}\cos 2\varphi_1}{1 + r_{01}^2 + r_{12}^2 + 2r_{01}r_{12}\cos 2\varphi_1} \quad (V-6)$$

☒ le facteur de transmission (transmittance):

$$T = \frac{n_2}{n_0} |t|^2 = \frac{n_2}{n_0} \frac{t_{01}^2 t_{12}^2}{1 + r_{01}^2 + r_{12}^2 + 2r_{01}r_{12}\cos 2\varphi_1} \quad (V-7)$$

$\varphi_1 = \frac{2\pi}{\lambda} \delta$, représente la différence de phase entre deux rayons réfléchis (transmis) successifs.

$\delta = 2n_1d_1 \cdot \cos\theta$, est la différence de marche et θ est l'angle de réfraction.

Un milieu absorbant est caractérisé par son indice complexe:

$$\tilde{N} = n - ik \quad (V-8)$$

Où n et k sont respectivement l'indice de réfraction réel et le coefficient d'extinction du milieu. k est relié au coefficient d'absorption α par la relation:

$$k = \frac{\alpha\lambda}{4\pi} \quad (V-9)$$

λ étant la longueur d'onde de la radiation incidente. Dans ce milieu le calcul de R et T est réalisé en remplaçant les coefficients de Fresnel r_{ij} et t_{ij} ($i,j= 0,1,2$) par leurs valeurs complexes correspondant à la valeur complexes de l'indice de réfraction.

La traversée de la couche se traduit par la multiplication des coefficients de réflexion et de transmission complexes $\hat{r}$ et $\hat{t}$ par le facteur $[\exp\left(\frac{-2\pi k d_1}{\lambda}\right) \exp(-j\varphi_1)]$,

Par conséquent, les facteurs de réflexion et de transmission auront pour expressions:

$$R = |\hat{r}|^2 = \frac{\rho_0^2 + \rho_1^2 \exp(-2\alpha d_1) + 2\rho_0\rho_1 \exp(-\alpha d_1) \cos(\varphi_1 + \sigma_0 + \sigma_1)}{1 + \rho_0^2 \rho_1^2 \exp(-2\alpha d_1) - 2\rho_0\rho_1 \exp(-\alpha d_1) \cos(\varphi_1 + \sigma_0 + \sigma_1)} \quad (V-10)$$

Où ρ_0 et ρ_1 sont les modules de $\hat{r}_{01}$ et $\hat{r}_{12}$ respectivement et σ_0 et σ_1 représentent les déphasages à la réflexion aux interfaces air/ couche et couche/air respectivement.

$$T = \frac{n_2}{n_0} |\hat{t}|^2 = \frac{|\hat{t}_{01}|^2 |\hat{t}_{12}|^2 \exp(-\alpha d)}{1 + \rho_0^2 \rho_1^2 \exp(-2\alpha d_1) - 2\rho_0\rho_1 \exp(-\alpha d) \cos(\varphi_1 + \sigma_0 + \sigma_1)} \quad (V-11)$$

Le calcul du dénominateur, et par suite celui de T, s'effectue aisément en effectuant l'hypothèse suivante [16]:

- dans le domaine de faible absorption, on considère l'indice de réfraction purement réel, i. e. on néglige l'indice d'extinction k car celui-ci est très faible devant l'indice de

réfraction n . Les coefficients de Fresnel sont donc réels. Dans la zone de faible absorption, la transmittance a donc pour expression:

$$T = \frac{A \exp(-\alpha d)}{B - C \exp(-\alpha d_1) \cos \Psi + D \exp(-2\alpha d_1)} \quad (\text{V-12})$$

Avec

$$A = 16n_1n_2$$

$$B = (1 + n_1)^3(n_1 + n_2^2)$$

$$C = 2(1 - n_1^2)(n_2^2 - n_1^2)$$

$$D = (n_1 - 1)^3(n_1 - n_2^2)$$

$$\Psi = \varphi_1 + \sigma_0 + \sigma_1.$$

L'équation précédente se réduit alors dans la région de plus forte absorption à [16] [17]:

$$T \sim \frac{A}{B} \exp(-\alpha d) \quad (\text{V-13})$$

V. Méthodes de caractérisation

V.1. Mesure de l'épaisseur par profilométrie

V.1.1. Montage expérimental utilisé

L'épaisseur des échantillons a été mesurée à l'aide d'un profilomètre 1D (DEKTAK II A), figure V-5.



Figure V-5. Image du profilomètre 1D Dektak II A, montrant à gauche le stylet, à droite le moniteur d'enregistrement de profil

☒ **Caractéristiques- Performances**

- Rayon de la pointe du stylet: 12,5 μm .
- Vitesse du stylet: 50 μm à 30 mm.
- Résolution: verticale 1 nm, horizontale 50 nm.
- Observation optique pendant l'essai (caméra vidéo x90).
- Possibilité d'imprimer les courbes.

☒ **Principe du profilomètre**

Un stylet balai linéairement la surface de l'échantillon, ce stylet, tout en restant en contact permanent avec l'échantillon subit un mouvement vertical dont l'amplitude est enregistré électroniquement. L'épaisseur de la couche est déterminée lorsque le stylet effectue un saut causée par une marche créée pendant l'opération du dépôt.

☒ Mode opératoire

La mesure de l'épaisseur des couches minces est réalisée en déplaçant l'échantillon en dessous du stylet avec une vitesse et une longueur de scan préalablement programmées. Les irrégularités de surface (rugosités et ondulations) déplacent le stylet verticalement. Les changements de position dus au mouvement du stylet sont enregistrés dans la mémoire de l'ordinateur pour affichage, mesure, manipulation et impression, figure V-6.

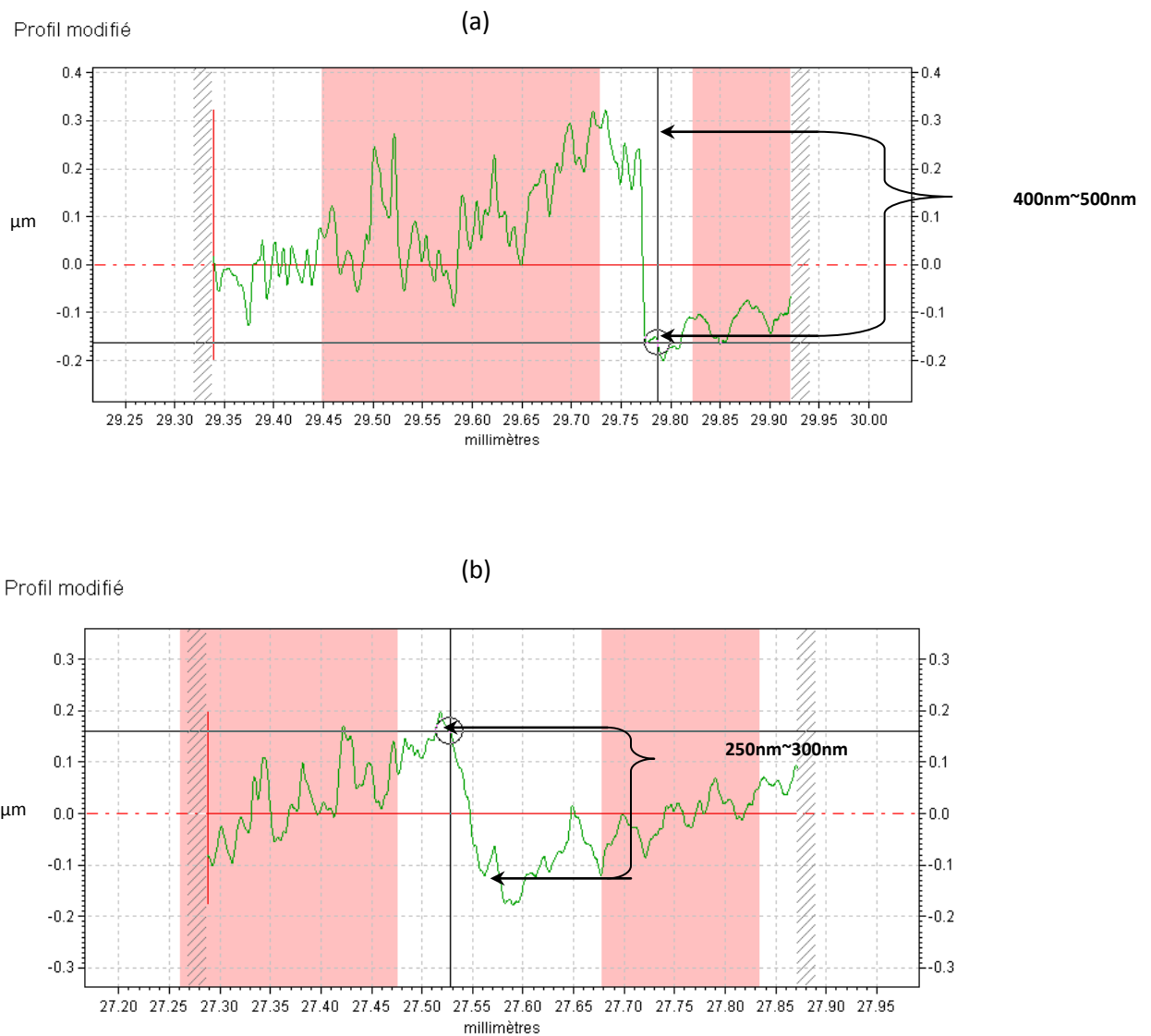


Figure V-6. Enregistrements montrant le profil et épaisseur des échantillons déposés: (a) couche Bi_2S_3
(b) couche $(\text{PbS})_x(\text{Bi}_2\text{S}_3)_{1-x}$

V.2. Spectrophotométrie et spectrophotomètre [S.6] [S.7][S.9]

V.2.1. Principe de la spectrophotométrie

La spectrophotométrie est une technique d'analyse consistant à mesurer l'absorbance ou la densité optique d'une substance. La spectrophotométrie UV/Visible repose sur le principe d'interaction rayonnement-matière dans les longueurs d'onde comprises entre 190 et 1100 nm (de l'UV jusqu'au proche infrarouge). L'absorption du rayonnement par les molécules est due au passage d'un électron d'un niveau électronique à un autre. Chaque chromophore se caractérise par un spectre de transmission T (ratio entre l'intensité I du faisceau transmis par l'échantillon et l'intensité initiale I_0) ou l'absorbance A qui vaut $[-\log(T)]$. En analyse quantitative, on applique la loi de Beer-Lambert. Les mesures de T , A , voire R sont effectuées à l'aide d'un spectrophotomètre.

Plus concrètement, un spectrophotomètre est constitué d'une source lumineuse (une ou plusieurs lampes, selon la gamme spectrale), d'un système de sélection du faisceau (filtres, monochromateur à réseau), d'un compartiment où l'on installe l'échantillon et d'un ou plusieurs détecteurs (photodiodes, photomultiplicateur), figure V-7.

Il existe deux types de spectrophotomètre:

- ☞ Les spectrophotomètres monofaisceau.
- ☞ Les spectrophotomètres à double faisceau.

En analyse spectrophotométrique, on utilise une lumière sensiblement monochromatique. Cette méthode d'analyse est intéressante car elle permet de travailler sur de faibles quantités de matière et est non destructive vis-à-vis l'échantillon.

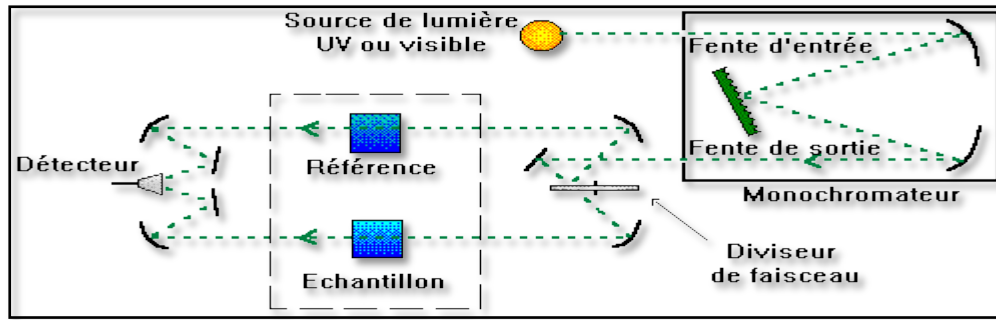


Fig. V-7.a. Représentation schématique et principe d'un spectrophotomètre double faisceau [S.7].

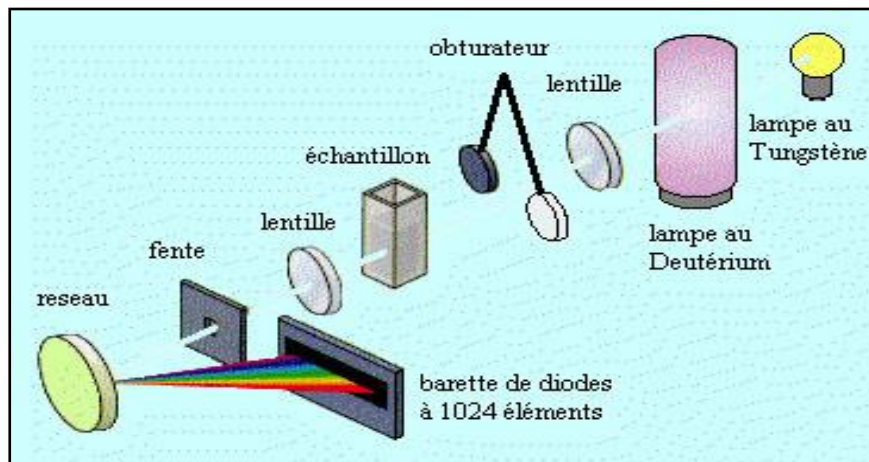


Fig. V-7.b. Vue éclatée d'un spectrophotomètre U-V Visible mono-faisceau [S.8].

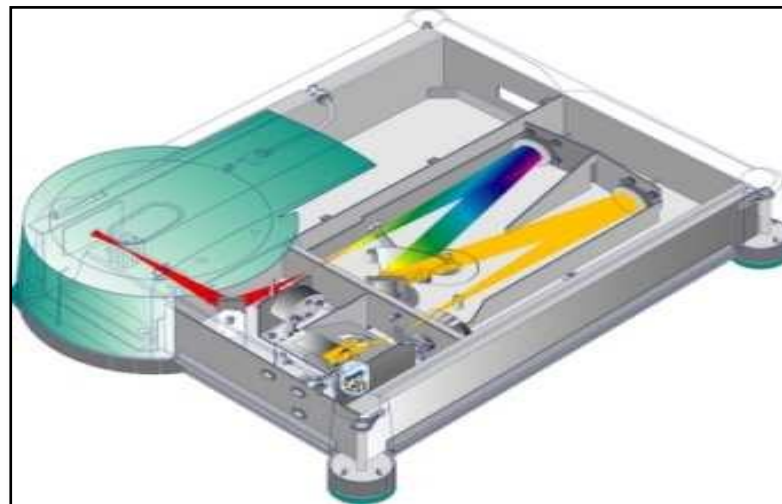


Fig. V-7.c. Schéma du trajet optique. On distingue les compartiments lampes (en bas à droite), monochromateur avec deux miroirs et un réseau (en haut) l'échantillon (en bas à gauche) [S.9].

Figure V- 7. Schéma et principe de spectrophotomètre double et mono-faisceau.

V.2.2. Mesures de réflexion et transmission

Les mesures de transmission et de réflexions ont été réalisées au niveau du LECM à l'aide d'un spectrophotomètre UV/VIS/NIR à double faisceau "JASCO" V-570 piloté par ordinateur, figure V-8. Les spectres ont été relevés à température ambiante dans le domaine de longueurs d'onde [200 nm-2500 nm].



Figure V-8. Spectrophotomètre "JASCO" V-570

V.3 Analyse des spectres de transmission et de réflexion des films déposés

L'enregistrement des spectres de transmission et de réflexion a été réalisé sur des couches déposées sur un substrat en verre. Ce type de matériau est très utile dans la mesure où il est complètement transparent dans le domaine spectral étudié.

V.3.1 Les couches Bi_2S_3 et PbS

Les couches minces des composés Bi_2S_3 et PbS sont généralement opaques de couleurs gris foncé à gris clair selon l'épaisseur des films, présentant des reflets argentés lorsqu'ils sont exposés à la lumière. Des spectres types de transmission et réflexion obtenus pour des couches Bi_2S_3 et PbS préparées dans des conditions expérimentales standards sont représentés respectivement sur la figure V- 9.

Le spectre de transmission des films Bi_2S_3 présente trois domaines distincts, figure V-9.a:

- ▶ Domaine de faible transmission: caractérisé par une forte absorption, ce domaine se situe entre 200 nm et 800 nm.
- ▶ Domaine de transmission croissante: couvrant une gamme de longueurs d'ondes entre 800 nm et 1940 nm. Ce domaine présente un seuil de transmission aux alentours de $\lambda = 800$ nm dans lequel la valeur de la transmission passe de 10% à 60%.
- ▶ Domaine de transmission décroissante: à partir de $\lambda = 2100$ nm, la valeur de la transmission du film Bi_2S_3 , commence à diminuer témoignant d'une perte de transparence de l'échantillon.

Le spectre de réflexion présente un pic assez étroit et peu intense dans la gamme du visible vers $\lambda = 315$ nm et une bande assez large dans la gamme du proche infrarouge entre 1305nm et 1592 nm présentant un minimum aux alentours de $\lambda = 1429$ nm, figure V-9-b.

Le spectre de transmission du PbS et selon la gamme des longueurs d'onde se compose quant à lui de deux domaines distincts, figure V-9.c:

- ▶ domaine Allant de 200 nm à 1133 nm ce premier domaine se distingue par une absence totale de transmission.
- ▶ A partir de $\lambda = 1133$ nm, la transmission commence à augmenter mais peine à dépasser la valeur de 30%.

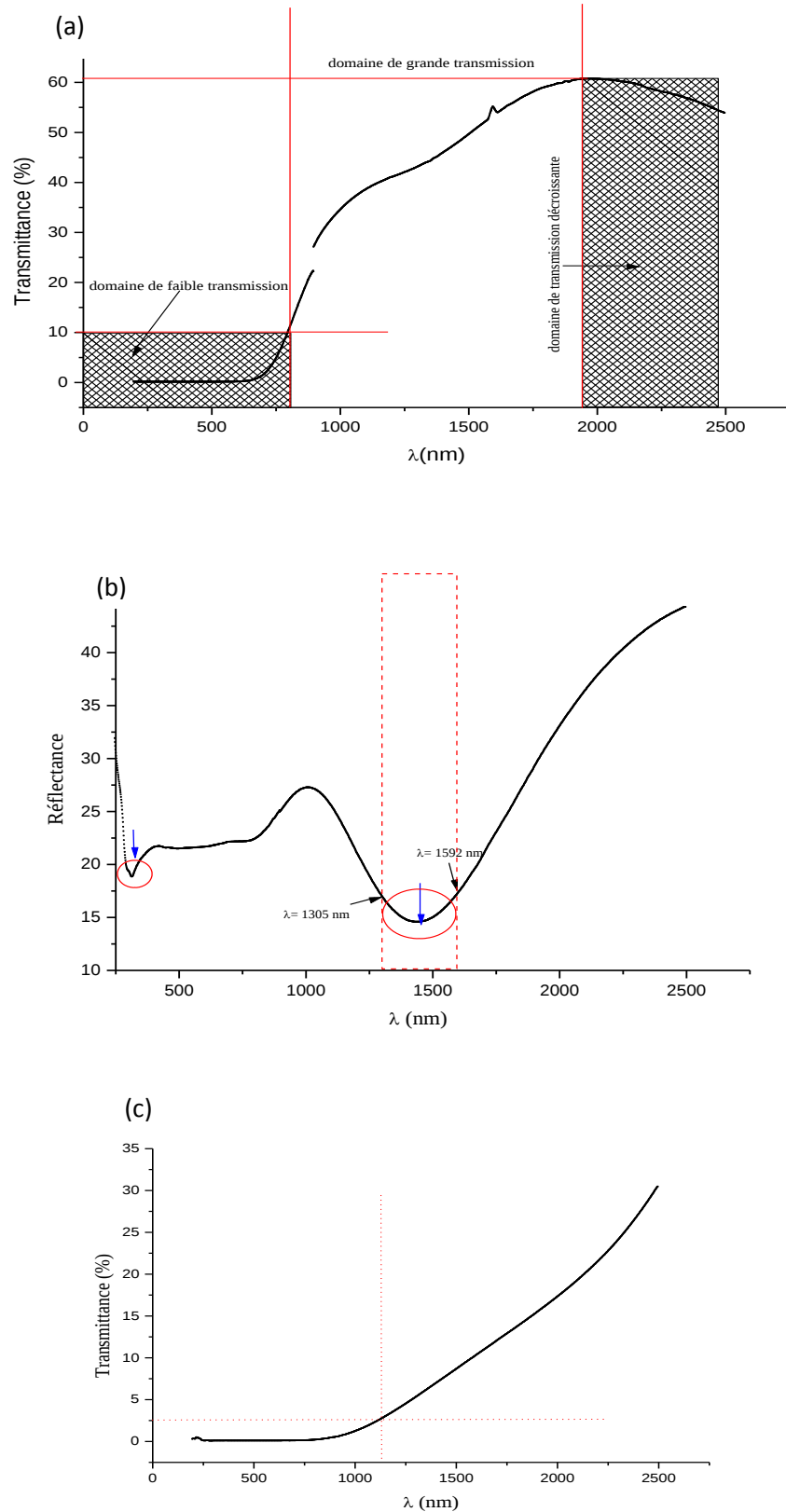


Figure V-9. Spectres de transmission et réflexion de couches minces obtenus par mesures spectrophotométriques: (a, b) spectre de transmission et réflexion d'un film Bi₂S₃(c) spectre de transmission d'un film PbS

V.3.2 Analyse des spectres de transmission des films avec différents ratios r :

Selon la valeur du ratio r , c.à.d. le taux des ions Pb^{2+} dans la solution pulvérisée, on remarque que l'allure des courbes de transmission des échantillons fabriqués évolue d'une forme proche de celle du Bi_2S_3 à une forme proche de la courbe de transmittance du PbS , figure 9.a et b. En effet, pour $r = 10\%$ et 30% on retrouve les trois domaines que nous avons décrits au (§ V.2.1) concernant le composé Bi_2S_3 . En revanche pour $r = 50, 70$ et 90% , ce spectre ne présente que deux domaines tout comme pour le PbS . Hormis l'allure générale des spectres de transmission, on remarque que la valeur de celle-ci varie autour de celle du Bi_2S_3 pour $r < 50\%$ tandis qu'elle dépasse le seuil de 30% pour $r > 50\%$ (elle a pratiquement la même valeur que le PbS pour $r = 50\%$ et la dépasse pour $r = 70\%$ et 90%). ceci nous a permis de constater un gain en transparence dès que l'on dépasse le barre des 50% .

Un autre constat qui ne manque pas d'importance, est l'absence de franges d'interférences sur les courbes de transmittances de tous nos échantillons dans la région des grandes longueurs d'onde. Ces franges dues au phénomène de réflexions multiples évoqué au paragraphe (§II-2-1) n'apparaissent qu'en présence d'une interface film/substrat parfaitement lisse ce qui n'est pas le cas pour nos échantillons si on se réfère aux images FESEM ainsi qu'aux mesures d'épaisseur réalisés.

Sur la figure V-10 sont représentés les spectres de réflectance des couches $(\text{PbS})_x(\text{Bi}_2\text{S}_3)_{1-x}$ pour différentes valeurs de r en fonction de la longueur d'onde λ . En ne prenant pas en compte la faible valeur de la réflectivité de l'échantillon pour $r = 10\%$, ces spectres présentent pratiquement tous une allure semblable. Pour $r < 50\%$, les spectres montrent une bande d'absorption assez large dans la région des courtes longueurs d'onde qui se décale vers la région des grandes longueurs d'onde à mesure que r augmente.

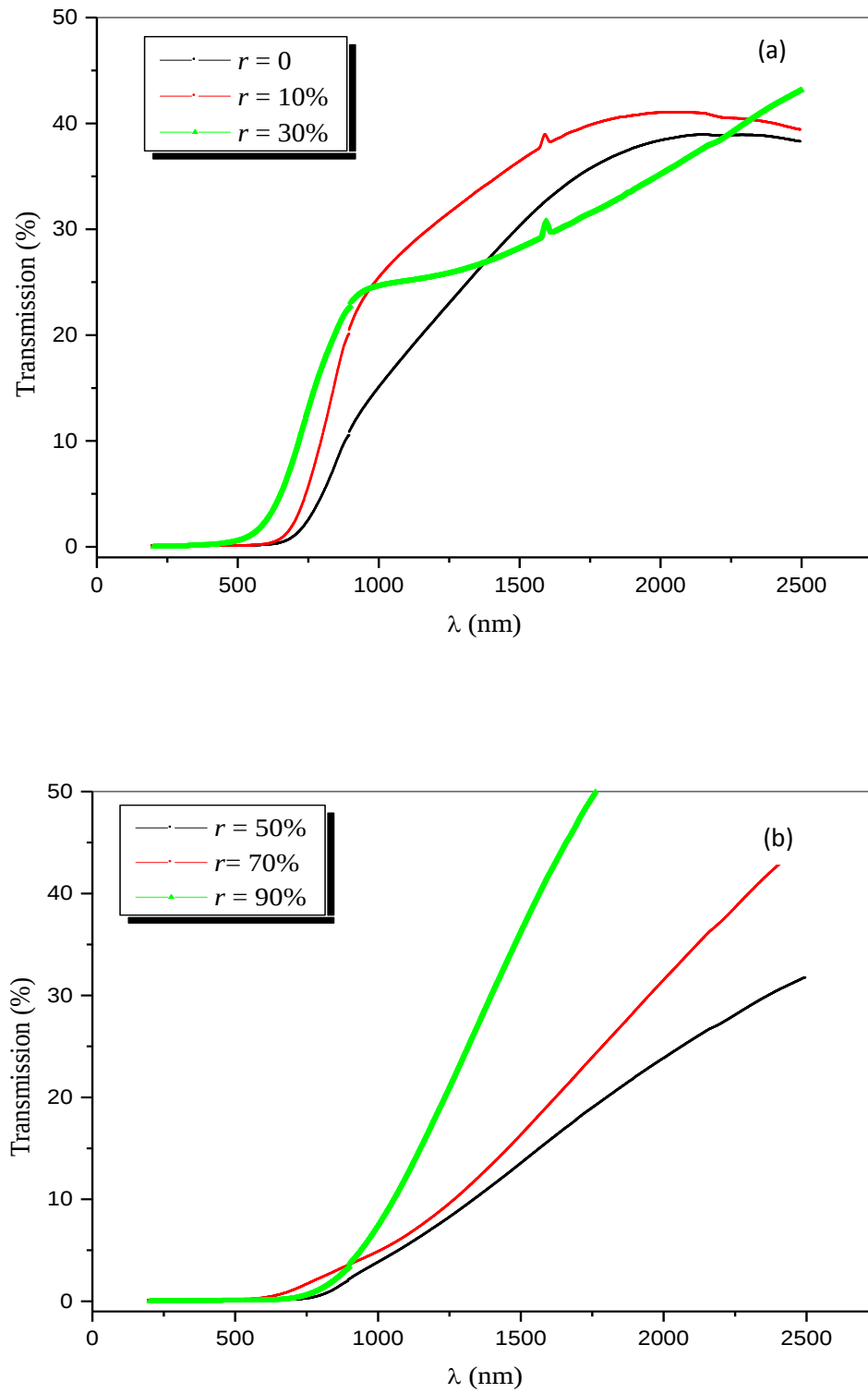


Figure V-10. Spectres de transmittance des couches minces $(\text{PbS})_x(\text{Bi}_2\text{S}_3)_{1-x}$ pour différentes valeurs du ratio r . (a) $0 \leq r \leq 30\%$ (b) $50\% \leq r \leq 90\%$.

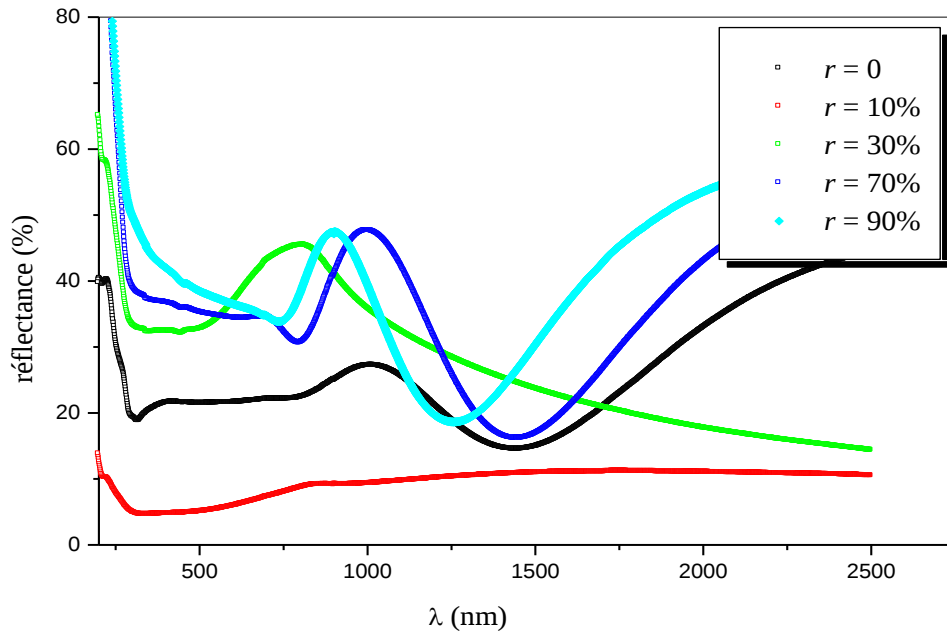


Figure V-11. Spectres de réflexion des couches minces $(\text{PbS})_x(\text{Bi}_2\text{S}_3)_{1-x}$ pour différentes valeurs du ratio r .

VI. Détermination des paramètres optiques

Les paramètres optiques des couches déposées sont calculés en exploitant les données de réflexion et de transmission précédents. Les expressions théoriques des facteurs de réflexion et de transmission en incidence normale d'une couche mince déposée sur un substrat semi infini sont données par les équations (V-10) et (V-11).

VI.1 Coefficient d'absorption

A partir de l'acquisition d'un spectre en transmission (réflexion), on peut extrapoler la valeur du coefficient d'absorption α (en cm^{-1}) par l'intermédiaire de la loi de Lambert-Beer, on obtient alors :

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \frac{1-R}{T} \quad (\text{V-14})$$

Où d est l'épaisseur du film et T et R étant sa transmission et réflexion respectivement.

En incidence normale, le coefficient de réflexion R est petit et peut être négligé devant T , La formule de base utilisée pour le calcul du coefficient d'absorption est celle donnée par l'équation (V-13). On obtient alors l'expression simplifiée du coefficient d'absorption:

$$\alpha \propto \frac{1}{d} \ln\left(\frac{1}{T}\right) \quad (\text{V-15})$$

Les spectres d'absorption de couches minces $(\text{PbS})_x(\text{Bi}_2\text{S}_3)_{1-x}$ pour différents ratios r ($0 \leq r \leq 1$) sont représentés sur la figure V-12. Les caractéristiques optiques de nos échantillons sont très satisfaisantes en termes d'absorption avec un coefficient d'absorption dépassant la valeur de 10^5 cm^{-1} . On note que l'augmentation du taux de Pb^{2+} dans la solution mère est accompagnée d'un décalage du seuil d'absorption vers les faibles énergies. L'augmentation du coefficient d'absorption pour les échantillons avec $r = 70$ et 90% correspond à l'apparition du sulfure de plomb sous sa forme cristalline et sa coexistence avec le sulfure de bismuth comme cela a été mis en évidence lors de l'étude par DRX.

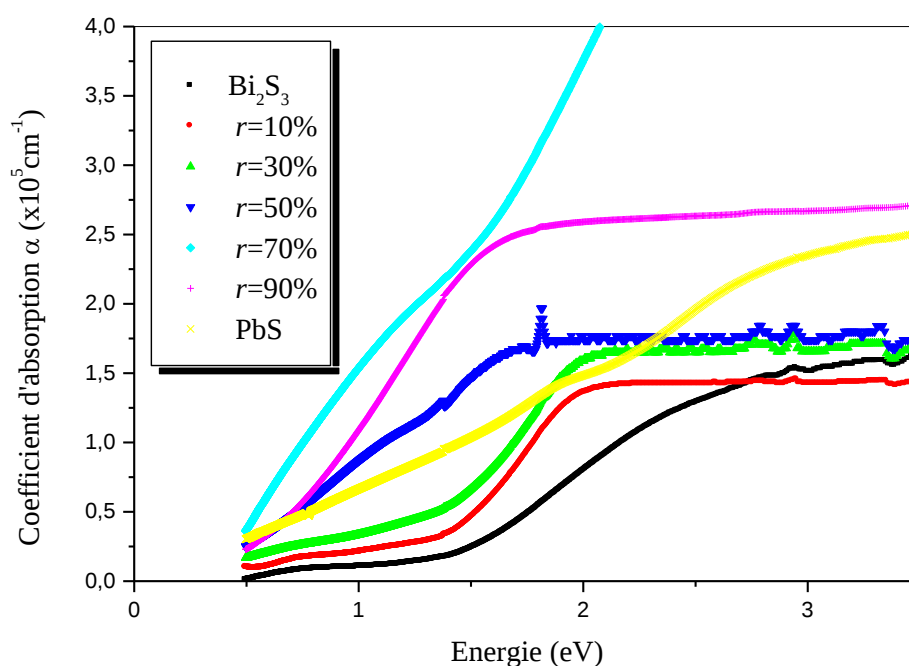


Figure V-12. Spectres d'absorption des films minces $(\text{PbS})_x(\text{Bi}_2\text{S}_3)_{1-x}$ pour différents ratios r en fonction de l'énergie du photon incident.

V.2 Gap optique et désordre

Expérimentalement et pour des transitions directes, les valeurs du gap optique sont déterminées par extrapolation de la partie linéaire de la courbe $(\alpha h\nu)^2$ à l'axe des énergies, figure V-13, où il est intéressant de remarquer que le gap a tendance à diminuer en fonction du taux des ions de plomb introduits. Alors que cette tendance semble bien apparente pour des ratios inférieurs à 50% ($0 \leq r \leq 30\%$), il n'en est pas de même pour les ratios supérieurs

à cette valeur. Les valeurs des gaps optiques des couches minces $(\text{PbS})_x(\text{Bi}_2\text{S}_3)_{1-x}$ pour les différentes compositions sont résumées sur le tableau V-1.

Le présence d'une pente abrupte et unique dans le domaine spectral étudié, dans toutes les courbes $(\alpha h\nu)^2$, suggère que tous nos films sont des semiconducteurs à gap direct. Il faut rappeler que dans ce type de semiconducteurs les transitions électroniques inter-bandes se produisent avec conservation du vecteur d'onde sans avoir recours aux phonons.

Ratio r (%)	Gap optique (eV)
0	1.69
10	1.54
30	1.50
50	0.7
70	1.29
90	0.8
100	0.99

Tableau V-1. Valeurs du gap optique des films $(\text{PbS})_x(\text{Bi}_2\text{S}_3)_{1-x}$ pour les différentes valeurs de r.

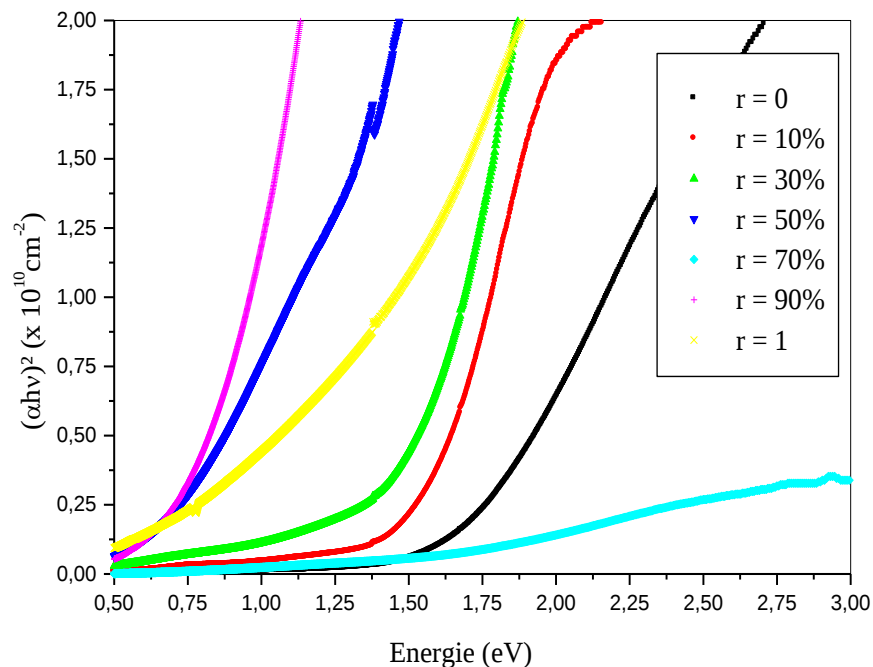


Figure V-13. Evolution du gap optique en fonction de l'énergie pour les films minces $(\text{PbS})_x(\text{Bi}_2\text{S}_3)_{1-x}$

Les études théoriques, basées sur le confinement quantique des états électroniques d'un système dont les dimensions sont de l'ordre de grandeur de son rayon de Bohr excitonique, montrent que l'expansion de l'énergie du gap optique est étroitement liée au diamètre de la nanocrystallite qui le constitue. L'ensemble de ces travaux a abouti à un modèle simple décrivant le gap comme une fonction inversement proportionnelle aux rayons des particules suivant l'équation [18,22]:

$$E_g = E_g^{bulk} + (\beta/D)^n \quad (V-16)$$

Où:

- E_g^{bulk} est le gap du matériau massif
- D est le diamètre moyen de la nanoprticule
- β et n sont des paramètres dont les valeurs dépendent des approximations théoriques utilisées dans le calcul des spectres de l'énergie de gap en fonction de la taille. Ces valeurs varient selon les auteurs.

Il est possible d'estimer le désordre dans les couches déposées en étudiant les variations du coefficient d'absorption au niveau de sa partie exponentielle. En effet au niveau de cette exponentielle le coefficient d'absorption α peut être exprimé par [1][11] :

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{h\nu}{E_0}\right) \quad (5 - 17)$$

Où α_0 représente l'absorption résiduelle et E_0 la largeur de la queue d'absorption.

Le désordre dans une structure cristalline traduit les déviations de la distance des liaisons formant le réseau et leurs angles dans le film de leurs valeurs idéales dans le réseau cristallin [23]. Rappelons que dans un processus de déposition tel que le notre, la croissance du film se fait par réaction chimique en surface des anions S^{2-} et cations Bi^{3+} et Pb^{2+} . Dans cette situation, les ions arrivant sur le substrat peuvent se coller au point de leur atterrissage dans position qui n'est généralement pas la plus idéale, d'où l'apparition d'écarts dans les longueurs et angles des liaisons Bi-S et Pb-S (l'existence de liaisons type Pb-Bi ou S-S ne sont pas à exclure dans notre cas). Ces écarts, qui sont considérés comme des défauts de structure, se manifestant par l'apparition des continuums énergétiques aux bords des bandes de conduction et de valence, figure V-14. Ces états constituant ce qu'on appelle des états localisés en queue de bandes sont aussi connus sous le nom de "queue d'Urbach" et

possèdent une largeur E_0 caractérisant le désordre qu'il est possible d'estimer en traçant la courbe $\ln(\alpha) = f(h\nu)$ dans laquelle le désordre E_0 représente l'inverse de la pente.

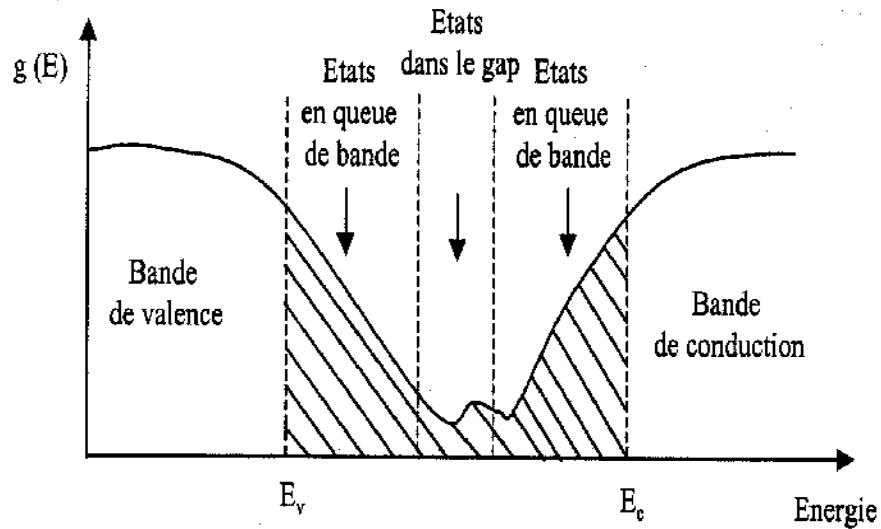


Figure V-14. Fonction de distribution des états énergétiques [23].

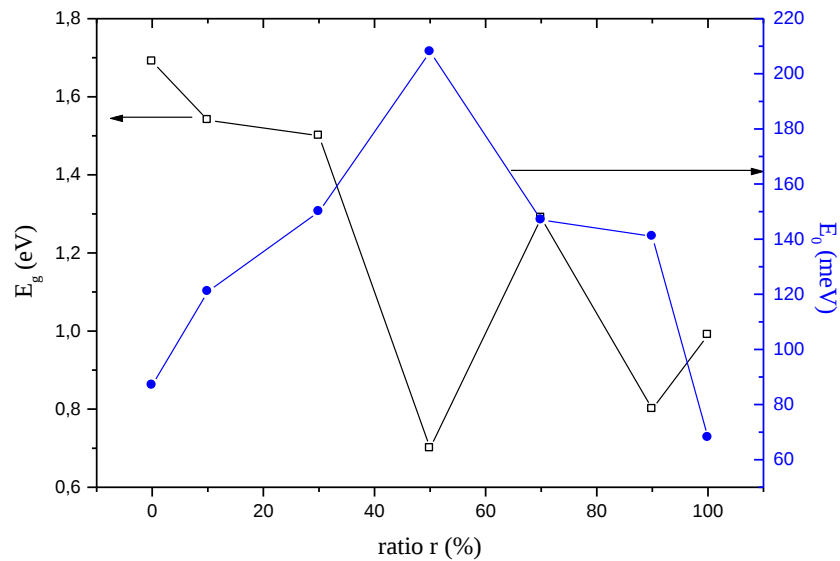


Figure V-15. Variation de l'énergie du gap et le désordre en fonction du ratio r .

La figure V-15 représente les variations du gap optique ainsi que le désordre en fonction du ratio r . Comme il apparaît sur ce graphe, le gap optique varie en diminuant mais cette diminution n'est pas linéaire sur la quasi-totalité de l'intervalle, $0 \leq r \leq 1$. Pour expliquer cette situation, on s'est proposé de diviser le domaine de notre étude en trois parties:

- ☞ **Pour $0 \leq r \leq 30\%$** : pour $r = 0$, la couche en question est le Bi_2S_3 . Pour cette couche la valeur du gap optique est de 1.69 eV. Cette valeur est en parfait accord avec les valeurs trouvées lors de travaux antérieurs au mien menés au sein de notre laboratoire [24, 25, 26] ainsi que toutes celles trouvées dans la littérature par différents auteurs. Néanmoins, il faut noter que cette valeur est supérieure à celle du matériau massif ($E_{g\text{bulk}} = 1.3 \text{ eV}$ [27, 28, 29]) où il a été rapporté par de nombreux auteurs que la valeur du gap diffère selon qu'on soit en présence d'un matériau massif ou d'une couche mince. En présence d'ions Pb^{2+} en faibles quantités dans la solution mère, la valeur du gap optique diminue linéairement de 1.69 eV à 1.5 eV. Sur cette échelle de concentration et d'après l'étude structurale, les ions Pb^{2+} agissent sur la structure orthorhombique comme des dopants. Ceci a pour effet l'introduction d'états (donneurs ou accepteurs) dans la bande interdite conduisant à une diminution du gap optique. Sur ce même domaine, la croissance de la valeur du désordre vient corroborer cette hypothèse.
 - ☞ **Pour $r = 50\%$** : la valeur du gap optique continue à diminuer ($E_g = 0.7 \text{ eV}$) en même temps que la valeur du désordre continue à augmenter. Sauf qu'ici on remarque que la valeur E_0 a atteint une valeur critique de 2.08 meV. En se référant aux mesures DRX, on constate que pour cette concentration, la structure cristallographique des films déposés marque un tournant important, dans la mesure où on passe de couches dopées par du Pb à des couches dans lesquelles se trouvent deux phases en compétition, ce qui peut expliquer l'augmentation importante de E_0 .
 - ☞ **Pour $70\% \leq r \leq 90\%$** : on remarque que la valeur du gap a augmenté brusquement de 0.7 eV à 1.29 eV pour $r = 70\%$. Cette valeur, bien qu'elle s'inscrive dans la continuité de la diminution du gap optique, contraste tout de même avec la tendance générale dans la mesure où les valeurs des gaps des couches de ratios supérieurs sont 0.8 et 0.99 eV pour $r = 90$ et 100% respectivement. Il semble clair que dans cette tranche de valeurs de r la variation de E_g n'est pas linéaire mais ses valeurs sont plus proches de celle du PbS. Ce décalage du gap optique vers les valeurs décroissantes (croissantes) de l'énergie est typique d'un dopage, d'une formation d'un composé (nouveau semiconducteur) ou d'un matériau mixte (composite). Dans notre cas, c'est cette dernière piste qui est privilégiée si on se fit aux mesures de diffraction.
- En Comparant les valeurs des gaps pour $r = 50 \%$ (90%) et $r = 70\%$ le décalage entre ces gaps semble grand. Ceci peut être expliqué par la différence de la taille des cristallites diffractantes. En effet, et comme il a été rapporté par plusieurs études sur des

nanomatériaux, la valeur du gap optique est totalement tributaire de la taille des cristallites, c. à. d. qu'il y a une augmentation de la valeur du gap optique dû à un effet de confinement quantique comme il a été décrit au paragraphe précédent.

V.3 Coefficient d'extinction

Le calcul du coefficient d'extinction des couches déposées a été établi en utilisant la relation reliant le coefficient d'absorption α au coefficient d'extinction [équation (V-9)]. Les graphes montrant la variation du coefficient d'extinction en fonction de l'énergie du photon incident sont représentés sur la figure V-16.

Sur le spectre correspondant à $r = 0\%$ (film Bi_2S_3), on constate que le coefficient d'extinction est faible en deçà du seuil d'absorption et augmente en fonction de l'énergie pour atteindre une valeur maximale de 0.5 aux alentours de 2.5 eV. Une valeur maximale de 0.4 située aux alentours de 2 eV a été rapportée par Medles et al. [26]. Cette dernière valeur a été trouvée à l'aide d'un programme de calcul proposé par cet auteur.

Pour $r = 1$ (couche PbS), l'existence de trois pics est remarquable: le premier de valeur relativement plus faible se situe aux alentours de 1.4 eV, le second à 1.89 eV et le troisième, le plus intense se situe à 2.7 eV. Ces trois pics sont probablement dus à des transitions électroniques se manifestant au-delà du gap. En effet, Valenzuela et al. [] en calculant la fonction diélectrique par le modèle de l'oscillateur harmonique de Lorentz, évoque l'existence de trois transitions électroniques au dessus du gap pour des couches minces PbS. Le même résultat a été publié par Kanazawa et al. [31] avec des transitions électroniques à $E_1 = 1.94$, $E_2 = 3.14$ et $E_3 = 5.27$ eV pour du PbS monocristallin. Bien que les énergies correspondantes à nos pics ne coïncident pas avec celles des études évoquées ci-dessus à cause probablement de la nature et des techniques de préparation des échantillons, néanmoins, le constat concernant l'existence plusieurs transitions électroniques au-delà du gap reste le même.

Pour les compositions intermédiaires ($0 < r < 1$), on constate l'augmentation de la valeur de k avec l'augmentation du taux des ions de Pb^{2+} , plus un décalage du pic vers les faibles énergies.

V.4 L'indice de réfraction

L'indice de réfraction (n) est un paramètre physique important caractéristique du matériau. Dans un milieu absorbant l'indice optique, est défini par sa partie réelle n et sa partie

imaginaire k , respectivement appelées indice de réfraction et indice d'extinction, équation (V-8). L'indice de réfraction des couches déposées a été déterminé grâce à l'exploitation des données de transmission et de réflexion.

En incidence normale et pour une interface plane, on peut exprimer facilement n à l'aide de l'expression:

$$R = \frac{(n - 1)^2 + k^2}{(n + 1)^2 + k^2} \quad (V - 18)$$

La figure V-17 montre la variation de l'indice de réfraction en fonction de l'énergie pour les différentes valeurs du ratio r .

La figure V-17.a. représente la dispersion de l'indice de réfraction pour des valeurs de $r = 0$, 10 et 30%. Sur cet intervalle de valeurs, on constate que les trois courbes présentent pratiquement toutes la même allure avec, des oscillations dans l'intervalle [0.5eV – 1.39eV] et une variation qui semble pratiquement constante dans la reste du domaine étudié. Ces trois courbes se rejoignent au niveau de $E = 1.4\text{eV}$. Pour le Bi_2S_3 , l'indice n varie entre $n_{\text{max}} = 2.5$ et $n_{\text{min}} = 1.8$, cependant, on remarque sur cette courbe l'existence de deux épaulements; le premier se situant à environ 1.7 eV et le second à 2.6 eV. Le premier épaulement est attribué à des transitions directes entre le haut de la bande de valence et le bas de bande de conduction alors que le second peut être attribué à des transitions (directes ou indirectes) entre vallées indirectes se situant loin du centre de la zone de Brillouin. Cette explication a été relatée par El-Douri et al. [32] lors de l'étude de la dépendance spectrale de la fonction diélectrique $(\epsilon_1, \hbar\nu)$ et dans laquelle il indique des transitions directe et indirecte entre vallées indirectes à 2.07 et 1.24 eV respectivement tandis que medles et al. en évoquant des épaulements se situant à 1.43 et 1.7 eV, les attribue à des transitions indirectes et directes se manifestant en volume des échantillons étudiés. Ces épaulements disparaissent au profit de quelques oscillations au niveau de la zone de faible énergie pour les échantillons avec $r = 10$ et 30% dont les valeurs des indices de réfraction se rejoignent pratiquement au-delà du seuil d'absorption.

Pour des ratios $r = 50, 90$ et 100%, la variation de l'indice de réfraction en fonction de l'énergie du photon incident est représentée sur la figure V-17.b. et sur laquelle on remarque aussi que les trois courbes présentent la même allure, avec, augmentation lente jusqu'à une

valeur $n_{\max}$ qui semble se décaler vers les faibles énergies au fur et à mesure que r augmente, puis une diminution lente au-delà du seuil d'absorption.

Pour les différentes valeurs du ratio r ($100\% \geq r \geq 0$), on remarque que l'indice de réfraction présente une faible variation autour de la valeur $n = 2$ au-delà de 2 eV.

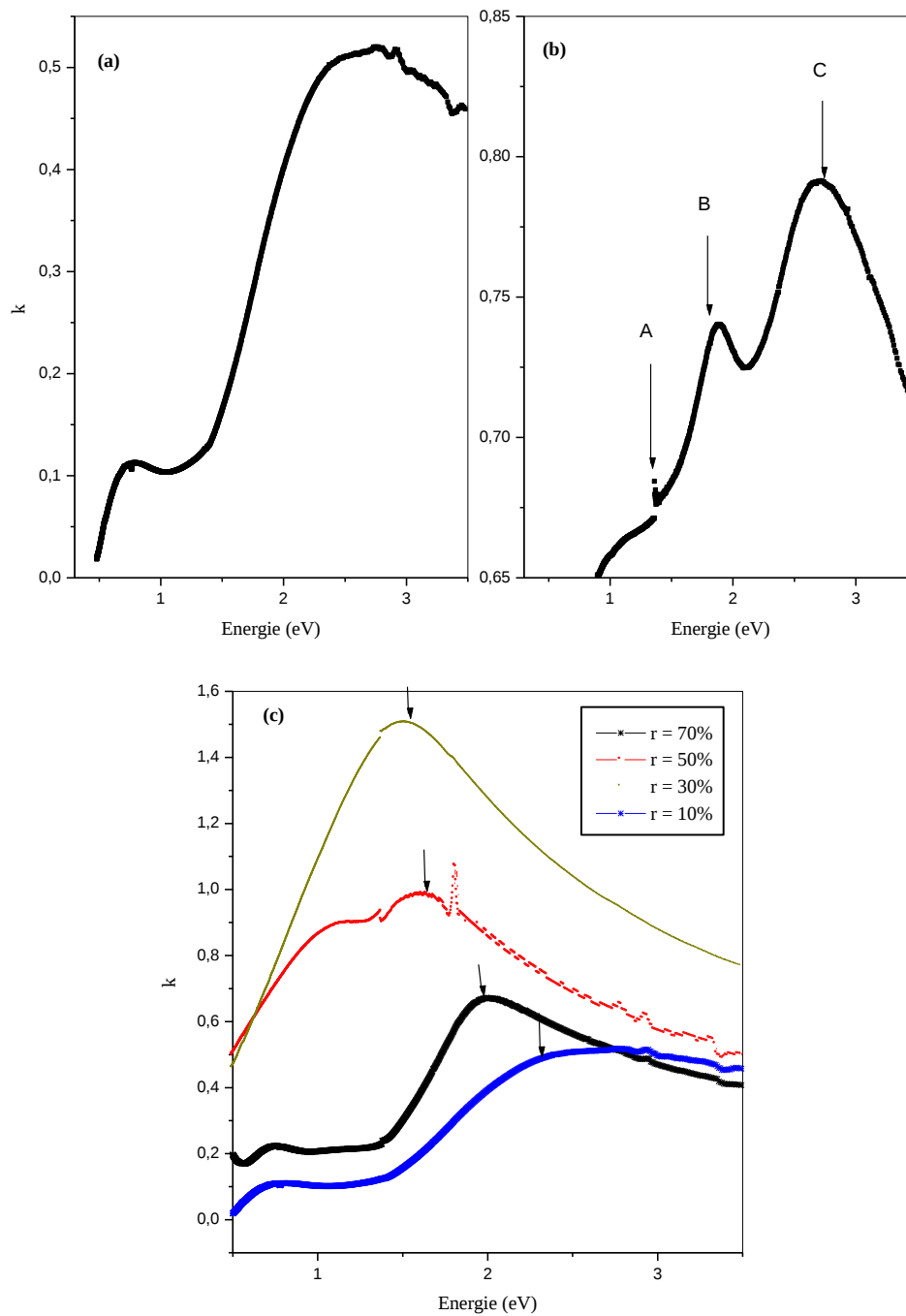


Figure V-16. Variation du coefficient d'extinction en fonction de l'énergie. (a) couche Bi_2S_3 (b) PbS (c) couches $(\text{PbS})_x(\text{Bi}_2\text{S}_3)_{1-x}$ pour différents ratios r .

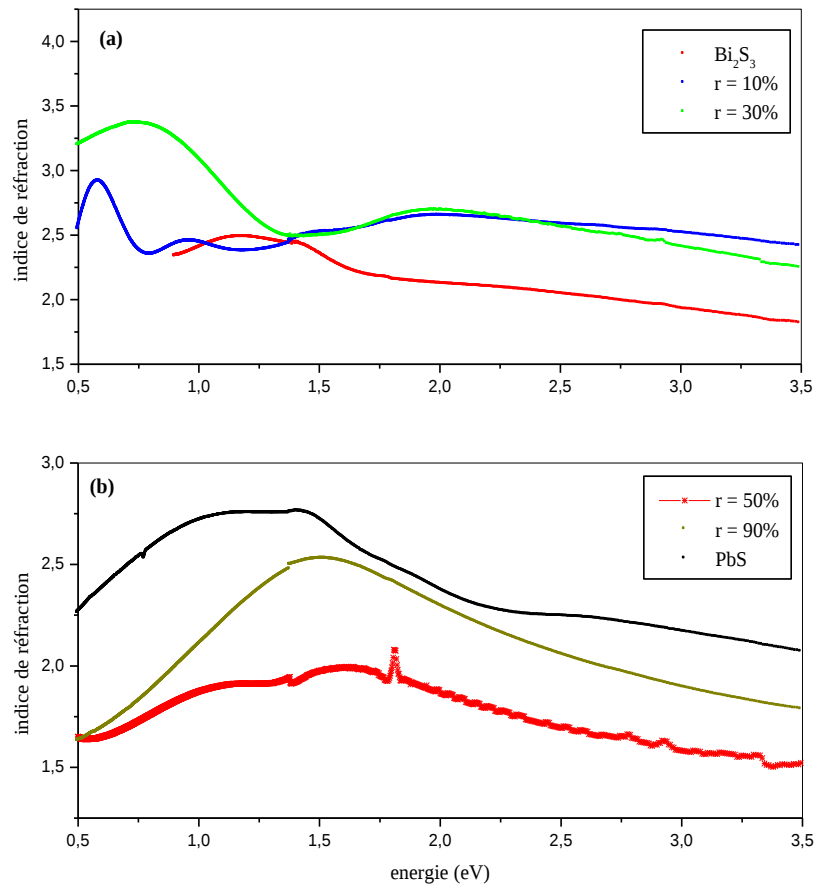


Figure V-17. Variation de l'indice de réfraction en fonction de l'énergie.(a) $0 \leq r \leq 30\%$ (b) $50\% \leq r \leq 100\%$.

V.5 Fonction diélectrique

V.5.1 Constante diélectrique

Historiquement, la " constante diélectrique " d'un matériau désigne sa permittivité relative ϵ_{rel} qui se rapporte aux mesures électriques usuelles basées sur la mesure de capacités. La permittivité (absolue) ϵ d'un matériau est le produit de sa permittivité relative par la permittivité du vide ϵ_0 selon la formule:

$$\epsilon = \epsilon_0 \cdot \epsilon_{\text{rel}} \quad (\text{V-19})$$

V.5.2 Permittivité complexe

Pour un matériau diélectrique excité par un champ électrique sinusoïdal et compte tenu de la durée d'établissement de la polarisation, un retard ou déphasage (dépendant de la fréquence) peut apparaître entre le champ électrique appliqué et la polarisation induite. Dans le cas d'un

matériau linéaire homogène et isotrope cela revient à considérer que la permittivité ε est une grandeur complexe fonction de la fréquence (ou de l'énergie):

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_r(\omega) + j\varepsilon_i(\omega) \quad (V-20)$$

Il s'agit de la "fonction diélectrique" du matériau. Cette grandeur n'a pas d'unité: la partie réelle ε_r est un terme de dispersion caractérisant la vitesse de l'onde dans le matériau tandis que la partie imaginaire ε_i est un terme d'absorption correspondant aux pertes diélectriques dans le matériau (capacité à dégrader l'énergie électromagnétique en chaleur).

Les valeurs particulières de la *fonction diélectrique* réelle ε_r , aux limites, supérieure et inférieure du spectre électromagnétique constituent les *constantes diélectriques* haute et basse fréquences.

La fonction diélectrique complexe du matériau ε est reliée à son indice de réfraction complexe N par:

$$\varepsilon = N^2 = \varepsilon_r + j\varepsilon_i \quad (V-21)$$

Où ε_r et ε_i sont respectivement les parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique

Souvent, la fonction diélectrique est accessible expérimentalement par la mesure des indices de réfraction n et d'extinction k . ces constantes sont reliées à la fonction diélectrique par les relations suivantes:

$$\varepsilon = (n + ik)^2 \quad (V-22-a)$$

$$\varepsilon_r = n^2 - k^2 \quad (V-22-b)$$

$$\varepsilon_i = 2nk \quad (V-22-c)$$

La figure V-18 montre la variation de la partie imaginaire et réelle de la fonction diélectrique des films $(\text{PbS})_x (\text{Bi}_2\text{S}_3)_{1-x}$ pour différents ratios x en fonction de l'énergie du photon incident.

L'analyse des spectres expérimentaux de la fonction diélectrique des semiconducteurs montre certaines caractéristiques en termes de position et de la forme des pics d'absorption. Ces structures sont révélatrices des comportements optiques des matériaux semiconducteurs.

En effet, à la différence des matériaux conducteurs, la dispersion énergétique dans les semiconducteurs présente une bande interdite aux électrons (§ paragraphe III) caractérisée par l'énergie du gap. Les électrons ne peuvent se mouvoir dans le cristal que si leurs énergies sont supérieures ou égales à cette énergie. Par conséquent, le matériau reste transparent à toutes les excitations inférieures au gap. Ceci peut être visible sur la courbe représentant ε_i d'un film Bi_2S_3 dans sa partie inférieure au gap optique. Une faible absorption est observée pour une couche avec un ratio $r = 10\%$ au-delà de cette valeur, on constate une forte et rapide absorption, résultat des transitions électroniques entre BV et BC au sein des différentes couches. Cependant on remarque qu'au-delà du seuil d'absorption, ε_i conserve une valeur pratiquement constante.

Quant à la partie réelle de la fonction diélectrique, figures V-18.c et d, celle-ci montre un comportement similaire à celui de l'indice de réfraction n où la dispersion semble être importante en deçà du seuil d'absorption. Les valeurs maximales de ε_r sont observées à l'approche de ce seuil tandis qu'une diminution est apparente au-delà pour les films Bi_2S_3 et PbS pour les films avec différents ratios r .

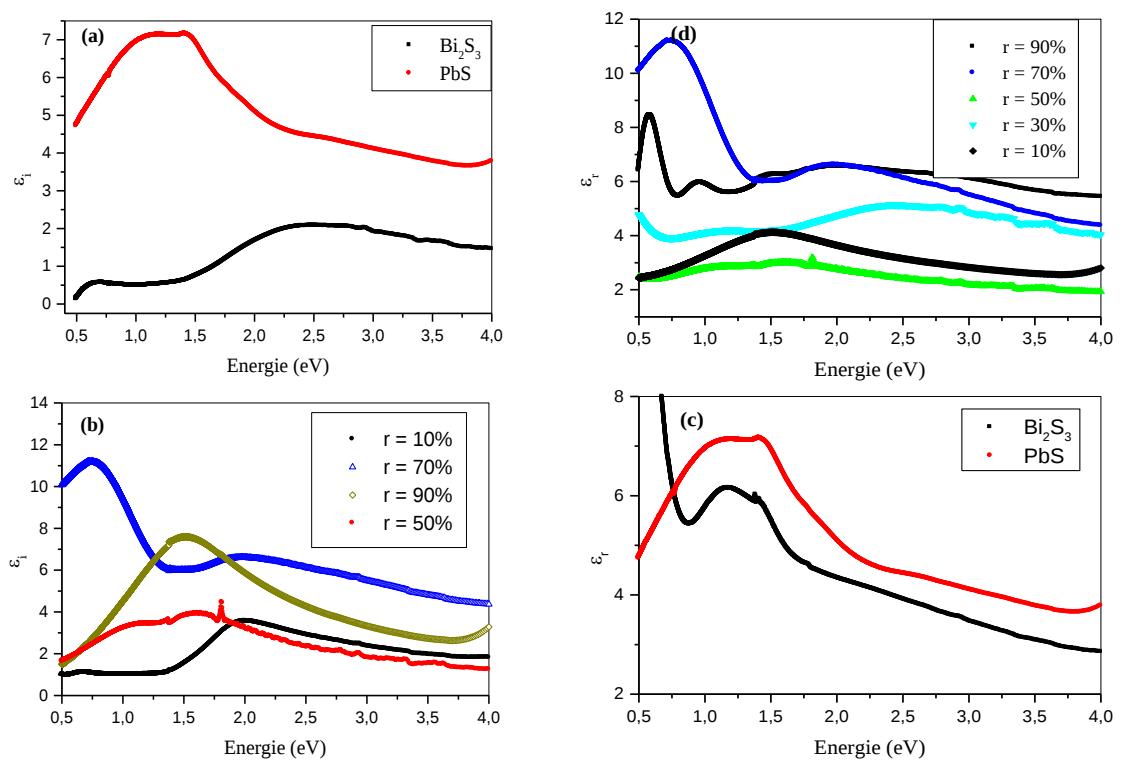


Figure V-18. Variation des parties réelle et imaginaire de la constante diélectrique. (a) et (b) ε_i pour les couches Bi_2S_3 , PbS et $10\% \leq r \leq 90\%$. (c) et (d) ε_r pour couches Bi_2S_3 , PbS et $10\% \leq r \leq 90\%$.

CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous avons étudiés les propriétés optiques des couches minces du matériaux composite $(\text{PbS})_x(\text{Bi}_2\text{S}_3)_{1-x}$ obtenues par la technique du spray.

Les spectres d'absorption optique de ces films illustrent l'effet de la composition, c. à. d. la variation du taux des ions Pb^{2+} dans la solution mère, sur le taux et le seuil d'absorption.

Pour l'ensemble de nos films, la valeur du gap optique varie en diminuant entre 1.69 eV et 0.7 eV. Cette diminution n'est pas systématique à cause de l'impossibilité de contrôler de manière précise l'épaisseur des films et la taille des cristallites. Les valeurs des gaps déterminées par la méthode graphique sont systématiquement supérieures à celle calculées pour le matériau massif. Cet écart à priori important est à relativiser du fait de la différence de taille entre le matériau massif et la couche mince. Toutefois, nos valeurs restent tout à fait cohérentes avec les valeurs de la littérature issues de calculs théoriques ou expérimentaux d'échantillons massifs ou en couches minces.

Le désordre dans les films déposés augmente avec l'augmentation du ratio r et une valeur maximale est obtenue pour $r = 50\%$, valeur qui est en corrélation avec la transition de phase révélée par les mesures de DRX.

Les paramètres optiques menant à la détermination des propriétés optiques des films déposés ont été calculés à partir des spectres expérimentaux de transmittance et de réflectance. Les résultats obtenus semblent prometteurs mais vue l'absence de travaux concernant les matériaux composites du type $(\text{PbS})_x(\text{Bi}_2\text{S}_3)_{1-x}$, ils méritent d'être approfondis pour une bonne connaissance et une meilleure compréhension de tels matériaux.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] P. Kiréev, La Physique des Semiconducteurs, 2^e édition, Edition Mir (1975)
- [2] C. Kittel, physique de l'état solide, 5^e édition, Dunod université (1986)
- [3] L. Ward, The optical constants of bulk materials and thin films, IOP Publishing, Bristol, UK (1988)
- [4] M. Born, E. Wolf, Principales of Optics, 7th ed. Cambridge University Press, UK (1999).
- [5] E. D. Palik, Handbook of optical constants of solids II, 711, Academic Press (1991).
- [6] M. V. Klein, T. E. Furtak, Optik, Springer-Verlag, Heidelberg (1988).
- [7] A. Souici, Etude des propriétés optiques et structurales de nanoparticules de ZnS et PbS induites par radiolyse, Université Mantouri, Constantine (2009).
- [8] D. Barchiesi, M. Lamy de la Chapelle, Onde et Matière: Physique de la matière, électromagnétisme, interaction rayonnement-matière, Ellipses Marketing (2007).
- [9] A. Zimmer, Caractérisations optiques et électrochimiques des films électrodéposés Bi₂Te₃, Université Paul Verlaine-METZ (2006).
- [10] M. Mansour, Etude des propriétés optiques de nanoparticules de semiconducteurs: Application de l'ellipsométrie aux silicium et germanium nanostructurés, Université Paul Verlaine-METZ (2006).
- [11] M. Boukhalfa, Fabrication et caractérisation des couches minces Zn_xCd_{1-x}S fabriquées avec la technique du spray pyrolysis, Université Djillali Liabès, SBA (1997).
- [12] R. Carminati, C. Boccara, Optique (2^{ème} partie) Lumière et Matière, ParisTech (2012).
- [13] A. Dussaigne, Etude des couches minces, Ecole polytechnique de Lausanne (2003).
- [14] J. M. Courty, Réflexion et Réfraction, UPMC-L3-Physique-PGA, Notes de cours (2005-2006)
- [15] A. Delbart, Le Trigger Optique, thèse de Doctorat, Université D'Aix-Marseille (1996).
- [16] Spectroscopie optique: Optique des couches minces, Ecole polytechnique de Lausanne (2003).

- [17] R. Swanepoel, Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon, J. Phys. E: Sci. Instrum. 16, 1217 (1983).
- [18] S. Ögüt, R. J. Chelikowsky, S. G. Louie, Phys.Rev.Lett. 79, 1770 (1997).
- [19] H. C. Weissker, J. Furthmuller, F. Bechstedt, Phys.Rev. B 65, 155328 (2002).
- [20] S. Guha, J.Appl.Phys. 84, 5210 (1998).
- [21] L. Ding, T. P. Chen, Y. Liu, C. Y. Ng, S. Fung, Phys.Rev. B 72, 125419 (2005).
- [22] A. Zunger, L. W. Wang, Appl.Sur. Sci. 102, 350 (1996).
- [23] Y. W. Sun, Y. Y. Sui, Optical Materials, 29, 1111-1114 (2007).
- [24] N. Benramdane, M. Latreche, H. Tabet, M. Boukhalfa, Z. Kebbab, A. Bouzidi, Materials Science and Engineering, B64, 84-87 (1999).
- [25] Z. Kebbab, N. Benramdane, M. Medles, A. Bouzidi, H. Tabet-Derraz, Sol. Energy Mater. Sol. Cells, 71, 449 (2002).
- [26] M. Medles, N. Benramdane, A. Bouzidi, A. Nekrela, H. Tabet-Derraz, Z. Kebbab, C. Mathieu, B. Khelifa, R. Desfeux, Thin Solid Films, 497, 58-64 (2006).
- [27] N. Parhi, B. B. Nayak, B. S. Acharya, Thin Solid Films, 254, 47 (1995).
- [28] I. M. Chapnik, Phys. Status Solidi B 137, 95 (1986).
- [29] A. U. Ubale, S. C. Shirbhate, Journal of Alloys and Compounds, (2010).
- [30] J. J. Valenzuela-Jauregui, R. Ramirez-Bon, A. Mendoza-Galvan, M. Sotelo-Lerma, Thin Solid Films, 441, 104-110 (2003).
- [31] H. Kanazawa, S. Adachi, J. Appl. Phys. 83, 5997 (1998).
- [32] A. J. Al-douri, M. P. Madik, Renewable Energy, 21, 411-416 (2000).

Sites internet:

- [S.1] <http://www.edu.upmc.fr/physique/phys325/Documents/Reflexion-Refraction.pdf>.
- [S.2] <http://uel.unisciel.fr/physique/vibrapropa/vibrapropa.html>.
- [S.3] <http://www.pinna.info/nano/these/thesehtml002.html>.
- [S.4] www.mesures.com: instrumentation analytique: Les spectrophotomètres de laboratoires.

- [S.5] <http://dalmeyda.chez.com/cours/spectro/UV-spectro.htm>.
- [S.6] http://atechimie.univ-lille1.fr/digitalAssets/5/5567_MARC2.jpg.
- [S.7] <https://www.google.dz/search?q=principe+d'un+spectrophotom>.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Le travail présenté dans cette thèse concerne généralement la problématique d'augmentation du rendement dans les cellules photovoltaïques par l'utilisation de matériaux composites en couches minces.

Avant d'aborder la problématique proprement dite, nous avons effectué un état des lieux des différentes filières technologiques, des principaux axes de développement photovoltaïque et du potentiel de chacun d'eux. Il était en effet important pour nos travaux de connaître sur quel type de cellules, les apports en conversion photon-électron pouvaient être les plus pertinents. Cela nous a permis d'avoir une vision globale des avancées technologiques actuelles et futures afin de pouvoir anticiper les besoins et ainsi forger notre propre avis.

Ainsi, sur la filière silicium représentant actuellement 90% de la production mondiale pour les applications terrestres, divisée en deux familles qui sont le silicium monocristallin et le silicium poly-cristallin avec 24.7% et 19.8% de rendements records respectivement, les industries continuent à investir énormément dans des travaux d'optimisation pour en réduire les coûts et en visant toujours des rendements de conversion plus élevés. Malheureusement, le rendement de cette filière étant limité du point de vue théorique à 29%, cela laisse peu de marges de progressions potentielles.

Sur les cellules multi-jonctions à haut rendement dont le développement a été motivé en priorité par les applications spatiales où les performances de la cellule priment sur les coûts de fabrication, la superposition de cellules disposant de différents gaps, maximisant l'absorption du spectre solaire est potentiellement intéressante pour le terrestre si on arrive à réduire considérablement les coûts. L'émergence de nouveaux matériaux photovoltaïques organiques ou polymères à colorants qui ne sont pour le moment qu'à leur début avec 5% de rendement record jouent, quant à eux, leur atout sur le faible coût de fabrication mais nécessitent encore beaucoup de recherches notamment sur leur durée de vie pour pouvoir être considérées du point de vue système à court terme.

Actuellement, les filières en plein essor, basées sur des technologies dites de "couche mince" permettent de convertir le plus de photons possibles en électricité en utilisant le moins de

matériaux réactifs possibles. La réduction du coût de fabrication grâce à une réduction de matières premières et à des techniques de déposition économique sont deux points aujourd'hui à fort potentiel de développement. Contrairement aux filières de silicium cristallin, ces technologies ne nécessitent ni découpe ni post-assemblage de cellules pour aboutir à un module commercial réduisant d'autant les coûts de fabrication. Trois grandes familles de matériaux sont actuellement en plein essor : l'alliage $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ noté CIGS qui revendique un rendement record en laboratoire de 19,9%, le tellure de cadmium noté CdTe avec 16,5% et les matériaux à base de silicium amorphe et microcristallin avec 7 à 9 % de rendement.

En ce concerne notre contribution au développement de matériaux en couche minces destinés à la conversion photovoltaïque, nous étions amenés à répondre à la question:

Est-ce que les couches minces de chalcogénures de plomb et de bismuth fabriquées par le procédé simple du spray pyrolysis peuvent se positionner comme alternative aux films déposés par des techniques dites "traditionnelles" en tant que couches absorbantes dans les cellules solaires de nouvelles générations?

Par ces nombreux avantages tels que l'usage possible d'une grande variété de précurseurs chimiques stables à l'air libre, une bonne vitesse de dépôt, une excellente reproductibilité et l'absence de technologie du vide, la technique du spray confère aux couches minces synthétisées un caractère compétiteur indéniable vu les propriétés structurales, morphologiques et optiques qu'elles présentent. On peut désormais situer les couches minces $(\text{PbS})_x(\text{Bi}_2\text{S}_3)_{1-x}$ fabriquées par ce procédé comme une bonne alternative aux couches préparées par des techniques onéreuses, compliquées ou inadaptées au processus industriel.

En ce qui concerne les propriétés de ces couches, celles-ci semblent être très prometteuses, une excellente absorption dans le domaine du visible et surtout une énergie de gap modulable par simple modification de la concentration de l'un des précurseurs chimiques en font un matériau de choix comme couche absorbante dans des cellules photovoltaïques.

Malgré les résultats obtenus, le contrôle des propriétés de ces couches reste encore difficile.

Afin de positionner les couches minces composites du composé $(\text{PbS})_x(\text{Bi}_2\text{S}_3)_{1-x}$ comme matériau absorbant, il sera donc nécessaire d'améliorer leurs propriétés en apportant des améliorations sur le procédé de déposition et de mettre en lumière l'influence des paramètres de déposition sur la qualité des dépôts. La compréhension de ces effets permet de mieux

Conclusion générale

maitriser cette technique de déposition, de résoudre les problèmes rencontrés et d'obtenir des couches qui obéissent au cahier de charge exigé par l'industrie du photovoltaïque.