

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



UNIVERSITE DJILLALI LIABES DE SIDI-BEL-ABBES
Faculté de Génie Electrique
Département d'Electronique

Thèse présentée par :

M^r. AMROUN Mohamed Nadhir

Pour l'obtention du diplôme de :

Doctorat 3^{ème} Cycle en : Electronique

Spécialité : Matériaux avancés pour applications photovoltaïques

Intitulé de la thèse :

Elaboration et caractérisation de couches minces de matériaux composites pour applications dans le domaine photovoltaïque

Soutenue le : 27/06/2018

Présentée devant le jury composé de :

M ^r Benramdane Nouredine	Professeur (U.D.L. Sidi Bel-Abbès)	Président
M ^r Khadraoui Mohammed	MCA (U.D.L. Sidi Bel-Abbès)	Rapporteur
M ^{me} Bouzidi Attouya	Professeur (U.D.L. Sidi Bel-Abbès)	Examineur
M ^r Arbouche.Omar	MCA (U.Saida)	Examineur
M ^r Kebbab Zoubir	Professeur (U.D.L. Sidi Bel-Abbès)	Membre invité

Année Universitaire: 2017/2018

Laboratoire d'élaboration et de caractérisation des matériaux (LECM)

Remerciements

Mes remerciements vont en premier lieu à Allah le tout Puissant pour la volonté, la sante et la patience qu'il m'a données durant toutes ces longues années de labeur.

Ce travail de thèse a été effectué au sein du Laboratoire Elaboration et Caractérisation des Matériaux (LECM) à l'université Djillali Liabes de Sidi Bel Abbes, sous la direction de Monsieur Mohamed khadraoui Maitre de conférence classe A, à l'université de Sidi Bel Abbès qui a suivi ce travail. Je suis heureux de lui témoigner ici ma reconnaissance pour l'efficacité et la bienveillance avec laquelle il a constamment guidé et encouragé mon travail. Il a été présent tout au long de ce travail et a fait tout son possible pour réussir cette thèse. Je tiens à dire que je suis très marqué par ses qualités professionnelles et humaines. Qu'il trouve ici, l'expression de ma profonde gratitude.

J'adresse mes plus vifs remerciements à monsieur Benramdane Noureddine Professeur à l'université Djillali Liabes de Sidi Bel Abbes d'avoir accepté de présider le jury de soutenance.

Mes sincères remerciements sont adresses aux membres du jury, Monsieur Benramdane Noureddine Professeur à l'université Djillali Liabes de Sidi Bel Abbes pour avoir accepté de présider ce jury. Ensuite à Bouzidi Attouya professeur à l'université de Djillali Liabes de Sidi Bel Abbes, Arbouche.Omar Maitre de conférence classe A à l'université de Saida et Kebbab Zoubir professeur à l'université de Djillali Liabes de Sidi Bel Abbes qui ont accepté d'être les examinateurs de cette thèse.

Mes remerciements vont également à mes collègues du laboratoire LECM et mes amis sans exception, et à tous ceux et celles qui ont contribué de près ou de loin, par leurs conseils, leurs suggestions et par leurs encouragements, à la réalisation de ce travail.

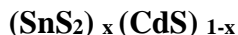
Je remercie enfin toute ma famille, et tout particulièrement mes parents, ma petite sœur et mon frère pour le soutien qu'ils m'ont apporté tout au long de mes études. Tous les mots du monde ne sauraient exprimer ma profonde gratitude pour tous les efforts et les sacrifices que vous n'avez jamais cessé de consentir pour mon bien-être. Que Dieu tout puissant, vous procure santé, bonheur, longue vie et vous protège de tout mal.

Sommaire

Introduction	1
Chapitre I : Généralités sur les composés SnS₂ et CdS	
I-1 Notion de couche mince	3
I-2 Généralité sur le Système Sn-S	3
I-3 : Le composé Mono-sulfure d'étain SnS	4
I-3.1 propriétés physiques.....	4
I-3.2 propriétés structurales	5
I-3.3 Propriétés optique	6
I-3.4 Propriétés électriques	7
I-4 : Le composé Sn ₂ S ₃	7
I-4.1 propriétés physiques.....	7
I.4.2 propriétés structurales	8
I.4.3 Propriétés optiques	8
I.4.4 Propriétés électriques	9
I-5 : Le composé SnS ₂	9
I-5.1 propriétés physiques.....	9
I.5.2 propriétés structurales	10
I.5.3 Propriétés optiques	11
I.5.4 Propriétés électriques	11
I-6 : Le composé CdS	12
I-6.1 propriétés physiques.....	12
I.6.2 propriétés structurales	13
I.6.3 Propriétés optiques	14
I.6.4 Propriétés électriques	16
Références.....	17

Sommaire

Chapitre II : Préparation en couche mince des composés SnS₂, CdS et composites



II.1 : Techniques de préparation des couches minces	21
II.1.1. Dépôts physiques en phase vapeur (PVD)	22
II.1.1.1 Dépôt par évaporation sous vide	22
II.1.1.1.1 : Evaporation par effet Joule	23
II.1.1.1.2 : Evaporation par faisceau d'électron.....	24
II.1.1.2 Ablation laser.....	25
II.1.1.3 Dépôt par pulvérisation cathodique (Sputtering).....	26
II.1.2 Dépôt Chimique	27
II.1.2.1 Dépôt en milieu de gaz réactif.....	27
II.1.2.1.1 : Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)	27
II.1.2.2 : Dépôt en milieu liquide	29
II.1.2.2.1 : Procédé Sol gel	29
II.1.2.2.2 : Technique de dépôt par bain chimique (CBD).....	30
II.1.2.2.3 Dépôt par spray pyrolysis	31
a) Le sprayeur	32
b) Montage expérimental utilisé.....	32
II.2: Préparation en couches minces des composés SnS ₂ , CdS et des composites	
(SnS ₂) _x (CdS) _{1-x}	34
II.2.1. Procédure expérimentale.....	34
a) Préparation des substrats	34
b) Préparation des solutions	34
b.1) La préparation de la solution pour l'élaboration des films du SnS ₂	35
b.2) La préparation de la solution pour l'élaboration des films du CdS.....	35
c) dépôt des couches minces des composés SnS ₂ et CdS et composite	
(SnS ₂) _x (CdS) _{1-x}	37
II.3 : Mesure des épaisseurs	38
II.3.1 : méthode de la pesée	38
Références	39

Sommaire

Chapitre III : Caractérisation structurale des couches minces SnS₂, CdS et des composites (SnS₂)_x (CdS)_{1-x}

III-1 : Caractérisation par diffraction des rayons X par la lumière	41
III-1.1 : Condition de Diffraction de Bragg	41
III.2 : Les Rayons X	42
III.3 : Dispositif expérimental utilisé pour la diffraction (diffractomètre MiniFlex RIGAKU)	44
III.4 : Le Microscope électronique à balayage (MEB)	45
III.5 : Dispositif expérimental utilisé pour l'observation morphologique (M.E.B JOEL5800).	46
III.6 : Analyse de la composition chimique par EDS (La spectroscopie de rayons X à énergie dispersive).....	47
III.7 : Dispositif expérimental utilisé pour l'analyse chimique (EDS modèle BRUKER).....	48
III.8 : Caractéristique structurale du substrat	48
III.9 : Caractérisation du composé SnS ₂	49
III.9.1 : Caractérisation structurale du composé SnS ₂	49
III.9.1.1 : Détermination des paramètres de maille du matériau.....	51
III.9.1.2 : Estimation de la taille moyenne des cristallites	51
III.9.1.3 : Détermination des contraintes et de la densité de dislocations	53
III.9.2 : La morphologie et la composition des films SnS ₂	54
III.9.3 : Effet de la température du substrat sur le composé SnS ₂	56
III.10 : Caractérisation du composé CdS	58
III.10.1 : Caractérisation structurale du composé CdS	58
III.10.1.1 : Détermination des paramètres de maille du matériau.....	61

Sommaire

III.10.1.2 : Estimation de la taille moyenne des cristallites	61
III.10.1.3 : Détermination des contraintes et de la densité de dislocations	62
III.10.2 : La morphologie et la composition des films CdS	63
III.11 : Caractérisation des couches minces $(\text{SnS}_2)_x (\text{CdS})_{1-x}$ déposées à une Température du substrat de 350°C.....	64
III.11.1 : Caractérisation structurale des couches minces $(\text{SnS}_2)_x (\text{CdS})_{1-x}$	64
III.11.1.1 : Evolution des paramètres du réseau des couches minces $(\text{SnS}_2)_x (\text{CdS})_{1-x}$	68
III.11.1.2 : Estimation de la taille moyenne des cristallites	69
III.11.1.3 : Détermination des contraintes et de la densité de dislocations	70
III.11.2 : Analyse de spectre de diffraction $(\text{SnS}_2)_{0.8} (\text{CdS})_{0.2}$	71
III.11.3 : Analyse de spectre de diffraction des couches $\text{Cd}_{1-x} \text{Sn}_x \text{S}$ ($x=0.5$ et $x=0.2$)	72
III.11.4 : La morphologie et la composition des films $(\text{SnS}_2)_x (\text{CdS})_{1-x}$	74
Références	78

Chapitre IV : Caractérisations optiques des couches minces SnS_2 , CdS et des composites $(\text{SnS}_2)_x (\text{CdS})_{1-x}$

IV.1 : Optique des couches minces	81
IV.1.1 : Différence de marche et déphasage	82
a) Différence de marche	82
b) déphasage.....	82
IV.1.2 : Réflexion dans les couches minces.....	83
a) Coefficient de réflexion	83

Sommaire

b) Réflectivité.....	84
c) Détermination des paramètres ρ_{ij} et θ_{ij}	84
IV.1.3 : Transmission dans les couches minces.....	85
a) coefficient de transmission.....	85
b) Calcul de la transmittance.....	86
IV.2 : Absorption optique au voisinage de seuil de transitions fondamentales	87
IV.2.1 : Transitions directes permises	87
IV.2.2 : Transitions directes interdites	88
IV.2.3 : Transition indirectes permises	88
IV.2.4 : Transition indirectes interdites	89
IV.3 : Désordre (Energie d'Urbach).....	90
IV.4 : Méthodes de détermination des constantes optiques des couches minces.....	91
IV .5 : Dispositif de la spectrophotométrie UV-Visible.....	92
a) Source lumineuse	93
b) Monochromateur	93
c) Porte échantillon	93
d) Détecteur	94
IV .6 : Résultats et discussions	94
IV.6.1 : Caractérisation optique du composé binaire SnS ₂	94
IV.6.1.1: la transmittance et réflectance du composé SnS ₂	94
IV.6.1.2 : Gap optique et désordre du composé SnS ₂	95
IV.6.1.3 : Constantes optiques du composé SnS ₂	97
IV.6.2 : Caractérisation optique du composé binaire CdS	101
IV.6.2.1: la transmittance et réflectance du composé CdS.....	101
IV.6.2.2 : Gap optique et désordre du composé CdS	102
IV.6.2.3 : Constantes optiques du composé CdS	104
IV.6.3 : Caractérisation optique des matériaux composites (SnS ₂) _x (CdS) _{1-x}	105

Sommaire

IV.6.3.1 : Transmittance et coefficient d'absorption des matériaux $(\text{SnS}_2)_x(\text{CdS})_{1-x}$...	105
IV.6.3.2 : Gap optique et désordre des matériaux $(\text{SnS}_2)_x(\text{CdS})_{1-x}$	107
IV.6.3.3 : Constantes optiques des matériaux $(\text{SnS}_2)_x(\text{CdS})_{1-x}$	110
Références	115

Chapitre V : Caractérisation électrique des couches minces SnS_2 , CdS et des composites

$(\text{SnS}_2)_x(\text{CdS})_{1-x}$

Introduction.....	117
V.1. Mesure électrique en courant continu par Effet Hall	117
V.2 : Mesure de l'énergie d'activation en courant continu par la méthode des quatre pointes..	118
V.3 : Caractérisation diélectrique en courant alternatif (Spectroscopie d'impédance).....	119
V.3.1 : Diagrammes de représentation des résultats (Bode – Nyquis)	120
V.3.2 : Circuit électrique équivalent	121
a) Circuit RC parallèle	122
b) Circuit composé de deux circuits (R//C) branchés en série	122
c) Circuit composé d'une résistance R2 en série avec le circuit R_1C_1 parallèle.....	123
d) Circuit composé d'un condensateur C_2 en série avec le circuit RC_1 parallèle.....	124
e) Circuit RC série	125
V.3.3 : Conductivité électrique en courant alternatif	126
a) modèle de Elliott (CBH (Correlated Barrier Hopping)).....	127
b) Tunnel entre sites monovalents simples.....	127
c) Tunnel du petit polaron.....	128
V.3.4. Mécanismes de polarisation.....	128

Sommaire

a) La polarisation interfaciale.....	129
b) La polarisation d'orientation ou dipolaire.....	129
c) La polarisation atomique ou ionique.....	130
d) La polarisation électronique	130
V.4 Résultats et discussions.....	131
V.4.1. Résultats obtenus par Effet Hall (ECOPIA HMS-5000)	131
V.4.2 : Mesure de la conductivité en fonction de la température par la technique de quatre pointes	132
a) Energie d'activation des films $(\text{SnS}_2)_x(\text{CdS})_{1-x}$	132
b) Mécanisme de conduction en courant continu des couches $(\text{SnS}_2)_x(\text{CdS})_{1-x}$ (Effet Meyer-Neldel)	134
V.4.3 : Etude en courant alternatif de l'échantillon $\text{Cd}_{0.8}\text{Sn}_{0.2}\text{S}$	136
V.4.3.1 : Etude de la conductivité électrique en courant alternatif des films $\text{Cd}_{0.8}\text{Sn}_{0.2}\text{S}$	139
V.4.3.2 : Permittivité et facteur de dissipation diélectrique des film $\text{Cd}_{0.8}\text{Sn}_{0.2}\text{S}$...	142
Références	144
Conclusion Générale	146

Introduction

Le scénario de référence de l'Agence Internationale de l'Energie (AIE) prévoit que les besoins mondiaux en énergie primaire vont augmenter de 55 % entre 2005 et 2030, ceci est notamment dû à une croissance exponentielle des pays émergents.. Face à cette demande toujours croissante et à l'épuisement des énergies fossiles (pétrole, gaz, charbon), qui restent néanmoins actuellement les sources primaires majoritaires de production d'électricité dans le monde (60 %). Le recours aux énergies dites renouvelables est donc devenu une évidence et des efforts considérables pour le développement de ces énergies ont été consentis depuis quelques années dans de nombreux pays.

Les énergies renouvelables se définissent, selon l'Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie (ADEME), comme des énergies produites par un processus naturel (rayonnement solaire, marées, vent,...) et qui, contrairement aux énergies fossiles, sont inépuisables et n'émettent pas de gaz à effet de serre. Parmi ces énergies renouvelables, on peut citer par exemple l'énergie éolienne, l'énergie marémotrice, la géothermie ou encore l'énergie solaire photovoltaïque dont fait l'objet ce travail de recherche.

La production d'électricité solaire connaît à ce titre une croissance exponentielle depuis les dernières décennies. Cette croissance est due à la diminution du prix du kWh qui passe par une augmentation du rendement de conversion et une réduction des coûts de fabrication. Pour cela, les technologies basées sur le dépôt de couches minces représentent un challenge technologique dans lequel de nombreux chercheurs investissent massivement dans la maîtrise de cette technologie. Cependant, les technologies des couches minces actuellement émergentes sur le marché souffrent, en partie, de l'utilisation de matériaux rares et coûteux tels que l'Indium et le Gallium (technologie CIGS), le Tellure de Cadmium (technologie CdTe) limitant à terme leurs déploiements tant en terme de volume que de durée. C'est pourquoi de nombreux travaux de part le monde ont récemment démarré sur le développement de couches minces photovoltaïques à partir de matériaux nouveaux et innovants.

Le Laboratoire Elaboration et Caractérisation des Matériaux (LECM) de l'Université de Sidi Bel Abbes s'est spécialisé, depuis plusieurs années, dans l'élaboration et la caractérisation des semi-conducteurs en couches minces à base des matériaux binaires pour des applications photovoltaïque.

Introduction

L'objectif de ce travail de thèse est la synthèse et l'étude des propriétés structurales, optiques et électriques des couches minces des matériaux binaires SnS_2 , CdS et de leur composite $(\text{SnS}_2)_x (\text{CdS})_{1-x}$. La technique de dépôt choisie pour réaliser ces matériaux est la technique spray pyrolysis.

Cette thèse est organisée de la façon suivante :

Le premier chapitre est consacré tout d'abord à une étude bibliographique sur les matériaux SnS_2 et le CdS en présentant leurs propriétés physiques, structurales, optiques et électroniques. Le deuxième chapitre est dédié aux procédés de dépôt physiques et chimiques qui permettent à ce jour d'obtenir des couches minces. Nous y décrirons la technique de synthèse "spray" avec une description détaillée de l'élaboration des différentes couches.

Quant au troisième sera consacré à l'étude structurale et morphologique des matériaux composés SnS_2 , CdS et composites $(\text{SnS}_2)_x (\text{CdS})_{1-x}$ fabriqués.

Dans le quatrième chapitre les propriétés optiques des couches minces binaires SnS_2 , CdS et composites $(\text{SnS}_2)_x (\text{CdS})_{1-x}$ seront étudiés et discutés.

Le chapitre V sera réservé aux résultats de caractérisations électriques et diélectriques des matériaux fabriqués.

Nous terminerons ce manuscrit par une conclusion générale ou seront résumés les principaux résultats de ce travail et nous proposerons des perspectives à ce travail de thèse.

Chapitre I

I-1 Notion de couche mince :

La différence essentielle entre un matériau semi-conducteur donné à l'état massif et à l'état de couche mince est caractérisée par l'épaisseur, qu'a été fortement réduite. La faible distance entre les deux surfaces limites (cas bidimensionnelle) entraîne une perturbation de la majorité des propriétés physiques [1,2]. Lorsque l'épaisseur de la couche mince dépassera un certain seuil, l'effet de bidimensionnalité est minimisé et le matériau retrouvera ses propriétés à l'état massif.

Dans ce qui suit, nous allons faire une présentation sur le système Sn-S et le composé CdS élaborées par différentes techniques d'élaboration.

I-2 Généralité sur le Système Sn-S :

Les composés binaires basés sur le système Sn-S ont une haute utilisation potentielle dans les dispositifs optoélectroniques. Le sulfure d'étain forme une variété de phases, tel que SnS, SnS₂, Sn₂S₃ et Sn₃S₄, en raison des caractéristiques de coordination polyvalents de l'étain et le soufre. Du point de vue technologique, le mono-sulfure d'étain (SnS), le disulfure d'étain (SnS₂) et le composé (Sn₂S₃) sont les matériaux les plus stables et les plus intéressants [3,4]. **La figure I.1** montre le diagramme de phase du système Sn-S [5]. Quatre composés stœchiométriques sont observés : Si la température est inférieure à 505°K la phase Sn+Sn qui est stable. Au-delà de cette température et jusqu'à 1133°K la phase SnS devient instable. La phase la plus stable du SnS est obtenue en dessous de la température 1133°K et à 50% en atomes de soufre. Les phases stables du Sn₃S₄, Sn₂S₃ sont obtenues à une température inférieure à 1013°K et à composition de 50-60% en Soufre. Enfin le SnS₂ est stable pour une concentration de soufre supérieure à 70% et une température en dessous de 1133°K. Dans ce travail nous portons un grand intérêt au composé SnS₂.

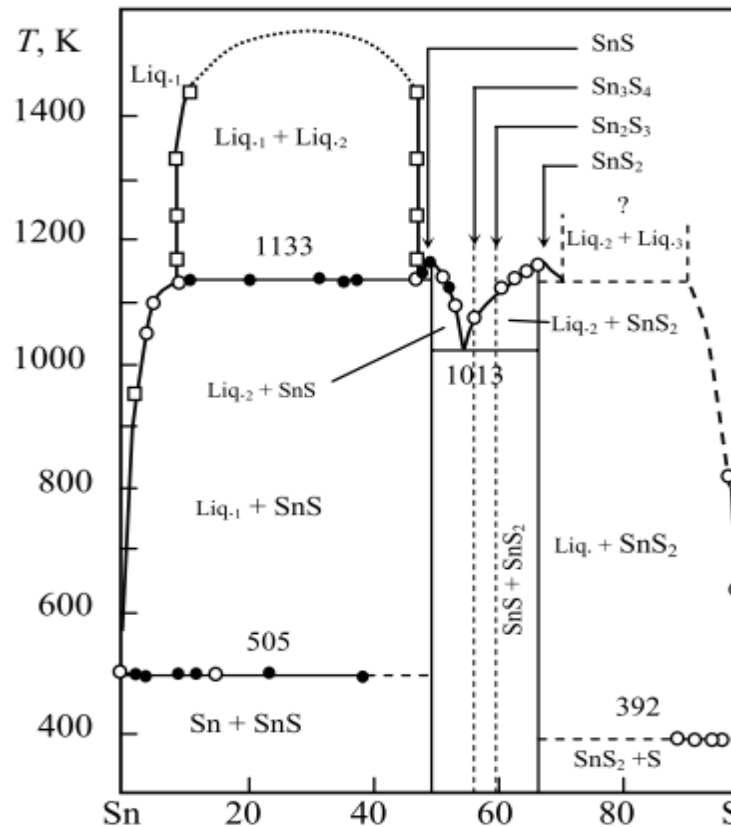


Figure I-1 : Diagramme de phase du système Sn-S [5].

I-3 : le composé Mono-sulfure d'étain SnS :

Nommé aussi Sulfure d'Etain, le SnS est un composé du groupe IV-VI des semi-conducteurs. Le composé SnS peut être préparé en faisant réagir du chlorure d'étain (II) SnCl₂ avec des matériaux contenant le soufre.

I-3.1 propriétés physiques [5,6]:

Couleur :	gris
Apparence :	Solide
Masse molaire :	150,775 ± 0,012 g/mol
Densité :	5.19 g/cm ³
Point de fusion :	1155 °K

I-3.2 propriétés structurales :

Les résultats des études portées sur les propriétés structurales obtenues par diffraction par rayons X effectués sur les couches minces de sulfure d'étain obtenues par différentes techniques montrent que ce matériau peut se représenter sous quatre états de structures cristallines :

- zinc blende [7]
- orthorhombique [8, 9, 10, 11]
- Polymorphique (Zinc blende et Orthorhombique) [12, 13].
- Polymorphique (NaCl (cubique et Orthorhombique)) [14].

Les mailles élémentaires des structures zinc blende et orthorhombique sont présentées sur la figure ci-dessous.

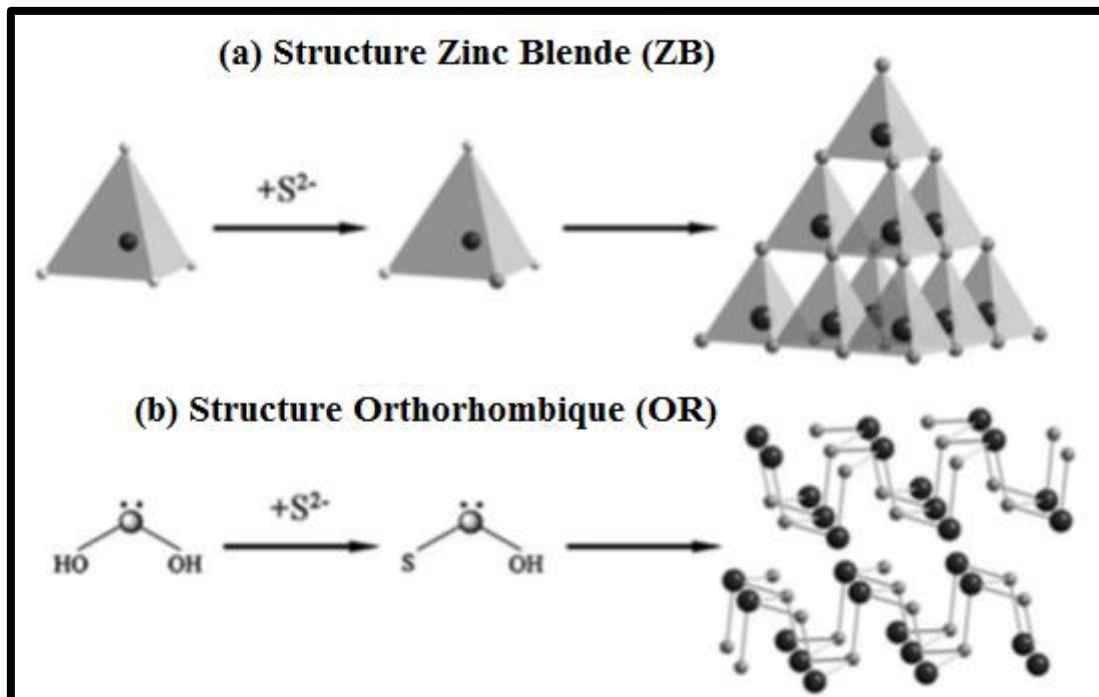


Figure I.2 : Maille élémentaire des deux structures (a)zinc blende et (b) orthorhombique de SnS [15].

À partir de la **Figure I.2** nous remarquons que la structure zinc blende (ZB) est plus dure et compacte que celle de l'orthorhombique (OR), en effet la structure OR est formée par des feuilles qui sont reliées par des forces de Vander Waals (faibles forces) [16].

N. K. Reddy, et al [17], ont élaboré des films du SnS par la technique spray ultra-sonique à une température des substrats de 350°C et pour différentes molarités. Les films obtenus à une molarité de 0.1 M ont donné la phase SnS pur avec une orientation préférentielle sur le plan (111) qui correspond à la structure orthorhombique du SnS avec des paramètres de maille, $a = 0.431$ nm, $b = 1.119$ nm et $c = 0.398$ nm.

I-3.3 Propriétés optique :

Le SnS a attiré beaucoup d'attention ces dernières années pour ses propriétés optiques. Les propriétés optiques du SnS est très intéressante pour l'application de ce matériau dans la conversion photovoltaïque, le rendement de conversion photovoltaïque théorique de sulfure d'étain SnS peut atteindre 25%. En outre, il ya d'autre propriétés intéressantes de sulfure d'étain SnS tels que le gap (1.30 eV), qui avoisine l'optimum du spectre solaire, permettant ainsi une absorption maximale de l'énergie solaire incidente. Le SnS possède un gap direct avec un coefficient d'absorption de 10^5 cm⁻¹ dans le domaine du visible et proche infrarouge, ce qui permet de l'utiliser en couches minces et en tant qu'absorbeur dans les dispositifs solaires [16].

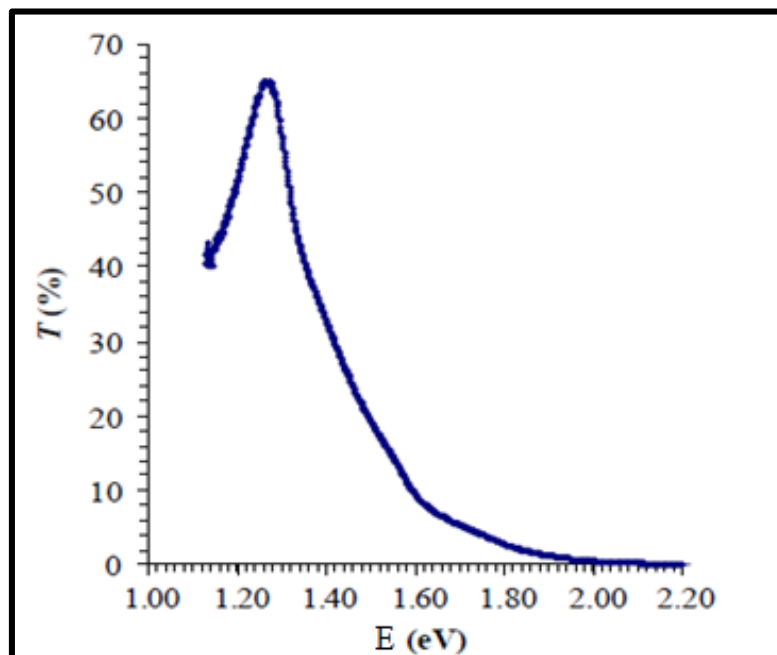


Figure I.3 : Spectre de Transmittance des couches minces du SnS [18].

I-3.4 Propriétés électriques :

En 2010, Sajeesh et al [19], ont élaboré les films SnS par la technique de spray pyrolysis à différentes température de dépôt (300-500°C). Ils ont obtenu à la température de 375°C la phase pur SnS sous sa structure Orthorhombique avec une conduction de type P et une résistivité électrique de l'ordre de 60 (Ω.cm). Le tableau suivant (I-1) regroupe d'autres propriétés électriques de sulfure d'étain (SnS) et cela suivant la méthode d'élaboration :

Technique de croissance	type	Densité des porteurs (cm ⁻³)	Mobilité (cm ² /VS)	Résistivité (Ω.cm)	Energie D'activation (eV)	Ref
Spray pyrolysis	p	1.6× 10 ¹⁵	130	37-25	0.460	[20]
CBD	p	--	8.99×10 ⁵	2.53×10 ⁵	0.527	[21]
Evaporation sous vide	p	2.8 × 10 ¹⁶	500	13-20	0.060	[22]

Tableau I.1 : caractéristiques électriques de sulfure d'étain préparé par plusieurs techniques de dépôt.

I-4 : le composé Sn₂S₃ :

Le trisulfide d'étain Sn₂S₃, est un semi-conducteur connu aussi sous le nom d'ottemannite. Ce composé est classé comme étant un semi-conducteur à valence mixte dont les propriétés optoélectroniques dépendent de sa structure cristalline et de sa stœchiométrie [24]. Ce matériau trouve de larges utilisations dans la fabrication des structures photovoltaïque de type PN et PIN tels que les hétéro-structures de type Sn₂S₃/CdTe, Sn₂S₃/GaSb, Sn₂S₃/AISb [24,25].

I-4.1 propriétés physiques [23]:

Couleur :	gris rougeâtre
Apparence :	Solide
Masse molaire :	333,6150 g/mol
Densité :	Comprise entre 4.80 et 4.87 g/cm ³
Point de fusion :	---

I.4.2 propriétés structurales :

Le composé Sn₂S₃ est un semi-conducteur de la famille IV-VI, il cristallise dans la configuration orthorhombique de groupe d'espace Pnma avec les paramètres de maille suivants [26] : a=8.864 Å, b=14.020 Å et c=3.747 Å.

Dans l'étude réalisée par khadraoui et al [27,29] la fabrication du Sn₂S₃ en couches minces par la méthode spray pyrolysis, révèle que le matériau obtenu, possède une structure orthorhombique avec une taille des grains de l'ordre de 13 nm et une orientation préférentielle suivant le plan (210), la **Figure I.4** montre le spectre de diffraction RX obtenu dans cette étude.

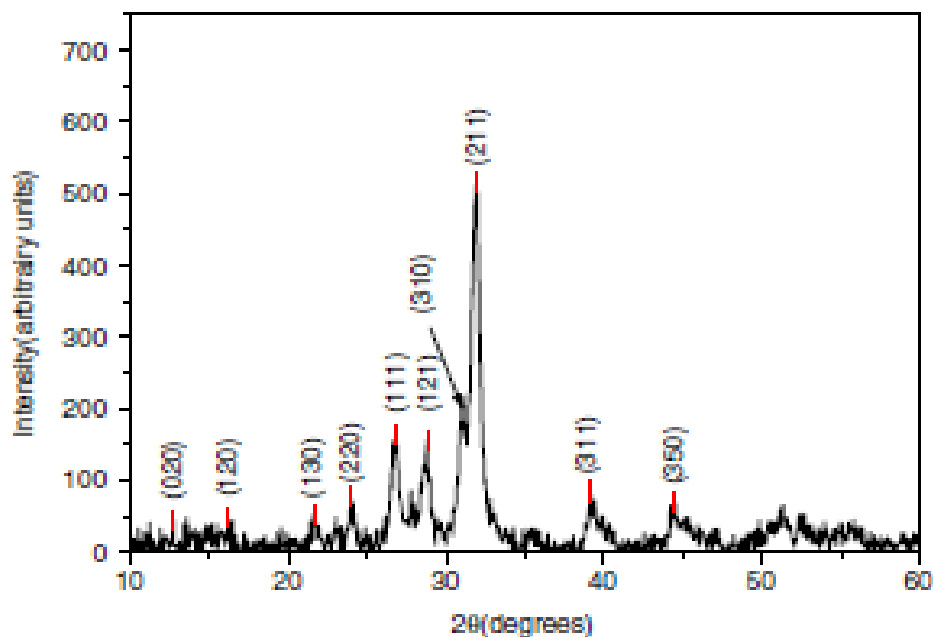


Figure I.4 : Spectre de diffraction RX du Sn₂S₃ d'après Khadraoui et al [27].

I.4.3 Propriétés optiques :

De nombreuses études des propriétés optiques ont été effectuées sur le trisulfide d'étain Sn₂S₃. Parmi les travaux qui ont étudié les propriétés optiques du Sn₂S₃ en couches minces on peut citer ceux de A.Mary Saroja et al [15] qui ont été élaborés par la technique spray pyrolysis à différentes température de substrat (320°C, 360°C et 400°C). Cette dernière montre que ce matériau présentait un gap direct qui varie entre 2.40 et 2.13 eV et indice de

réfraction qui varie entre 2.6 et 1.4. D'autres travaux effectués par N. Koteeswara et al [28] sur ce composé utilisant la technique spray pyrolysis, donne un gap direct de 2 eV et un indice de réfraction qui varie entre 1.85 et 2.1.

I.4.4 Propriétés électriques :

Assez d'études ont été effectuées sur les propriétés électriques des composés Sn₂S₃. Parmi ces études, on cite les résultats de A.Mary Saroja et al [15] qui ont élaboré le Sn₂S₃ en couche mince par la technique de spray pyrolysis et ont mentionné une résistivité de l'ordre 10⁻¹ Ω.cm, et une concentration de porteurs de type n de l'ordre de 3.963 × 10¹⁶ cm⁻³.

A.Sanchez –juarez et al [30] ont étudié le composé Sn₂S₃ par la technique PECVD, qui donne une énergie d'activation de 0.32 eV.

I-5 : Le composé SnS₂ :

Ce composé a été décrit pour la première fois en 1964 par Moh et Berndt [23], le Disulfure d'étain SnS₂ connu aussi par l'or mussif est un semi-conducteur d'un aspect doré. Le SnS₂ Etant l'un des plus importants semi-conducteurs du type IV-VI, car il possède de nombreuses propriétés intéressantes liées à la conversion photovoltaïque, le mécanisme de conduction, et l'absorption optique dans la région visible [31], Ces propriétés suggèrent qu'il s'agit d'un bon matériau pour la cellule solaire et les applications aux dispositifs optoélectroniques [32]. En plus, il est de nature non-toxique et facile à élaborer car ces constituants sont très abondants sur terre.

I-5.1 propriétés physiques:

Couleur :	jaune rougeâtre
Apparence :	Solide
Masse molaire :	182.84 g/mol
Densité :	3.95 g/cm ³
Point de fusion :	1145 °K

I.5.2 propriétés structurales :

Disulfure d'étain (SnS₂) est un semi-conducteur de structure hexagonale de type CdI₂ [33,34], avec des paramètres de maille ($a = 0.3648$ nm, $c = 0.5899$ nm) [35, 36]. Il peut aussi se présenter sous la structure trigonale [36, 37], mais dans des cas très rare.

Bouhaf Kherkhachi et al [38] ont fabriqué ce matériau avec la technique Spray ultrasonique à une température de 350°C et différentes molarités. Le spectre de diffraction (Figure I.6) obtenu a donné les plans d'orientations (001), (003), (004), (005). Aucune autre phase tel que le SnS ou Sn₂S₃ n'a été détectée.

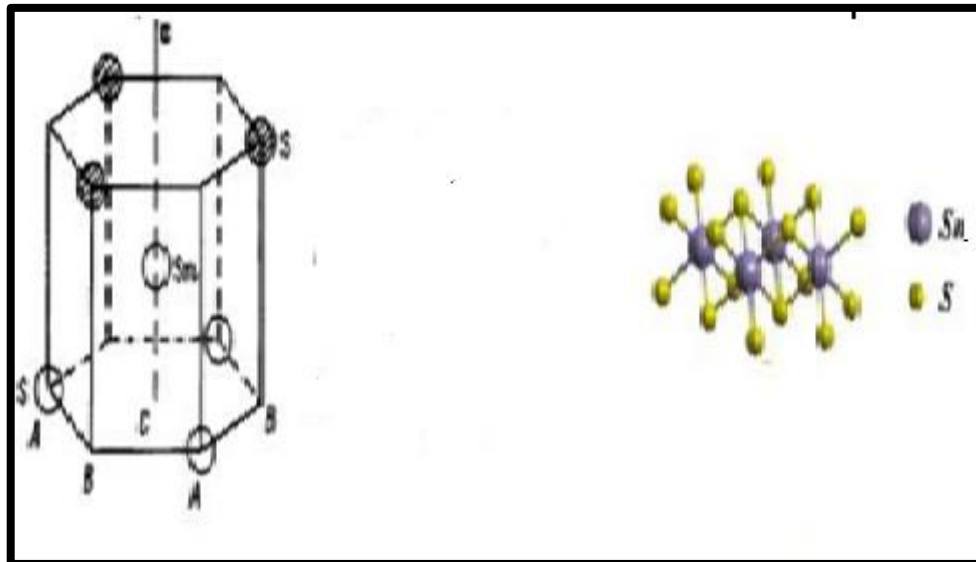


Figure I.5 : Structure cristalline du composé SnS₂ [39,40].

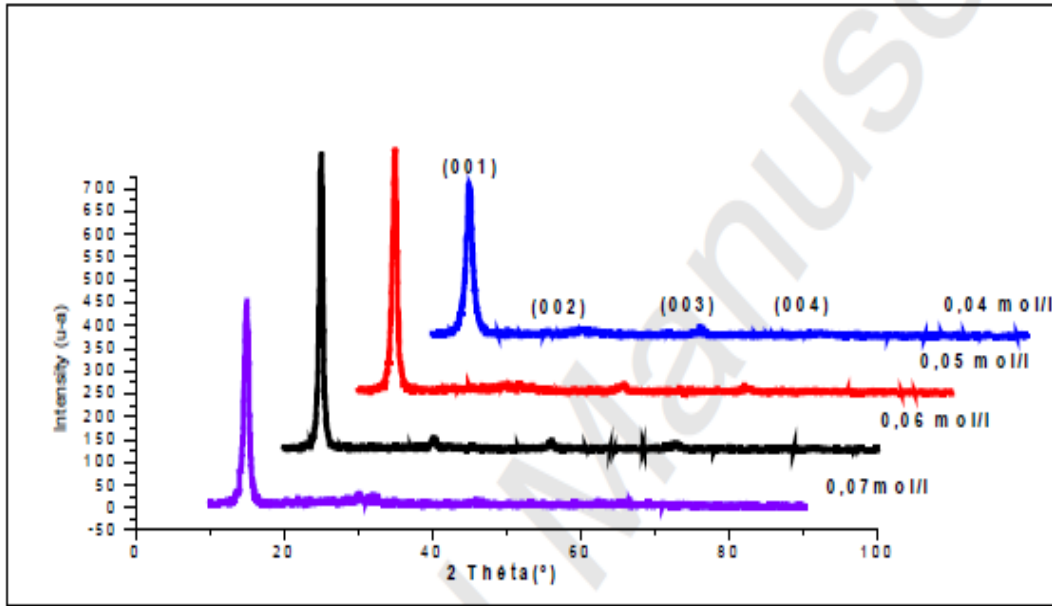


Figure I.6 : Spectre de diffraction RX du SnS₂ pour différentes molarités et à 350 °C
d'après [38]

I.5.3 Propriétés optiques :

Le composé SnS₂ présente des propriétés optiques intéressantes, telle que son gap optique qui varie entre 0.80 jusqu'à 2.88 eV [41,42] et son coefficient d'absorption dans la région visible qui dépasse 10⁴ cm⁻¹ [34].

En 2017 N. Anitha et al [38], ont préparé les films du SnS₂ par la méthode spray pyrolysis pour différents volume de solution (5-25ml). Ce matériau présentait un gap optique qui se situe entre 2.67-2.93 eV, et une énergie d'activation varie entre 0.04 et 0.29 eV.

A. Dussan et al [43] ont fabriqué ce matériau en couches minces en utilisant le procédé de Sulphurization, ils ont trouvé un gap optique direct de 1.63 eV, et un indice de réfraction (n) qui varie entre 2.10 et 2.6.

I.5.4 Propriétés électriques :

L'étude de la conductivité électrique de ce matériau a été faite par plusieurs auteurs, tous les films du composé SnS₂ obtenus d'après les investigations actuelles sont des semi-conducteurs de type n. Les valeurs de la conductivité électrique indiquées en littérature dépendent fortement des conditions spéciales de préparation comme il est illustré dans le tableau (I-2).

Chapitre 1 : Généralités sur les composés SnS₂ et CdS.

Dussan et al [43] ont mesurés l'énergie d'activation du composé SnS₂ en utilisant la technique de Van der Pauw (quatre pointes), une énergie d'activation de 0.035 eV a été déduite au la mesure.

Méthode D'élaboration	composé	Conductivité électrique (Ω.cm) ⁻¹	Ref
Spray pyrolysis	SnS ₂	2.5x10 ⁻⁴	[44]
	SnS ₂ élaboré par le méthanol.	1.7 x 10 ⁻²	[45]
	SnS ₂ amorphe.	10 ⁻¹¹ ~10 ⁻²	
Sous vide	SnS ₂ amorphe d'épaisseur 2 μm.	10 ⁻⁹ ~ 10 ⁻¹¹	[46]
Méthode chimique (CBD)	SnS ₂ amorphe d'épaisseur 0.10 ~ 0.12 μm.	10 ⁻⁷ ~ 10 ⁻⁸	[47]

Tableau I-2 : Conductivité électriques du composé SnS₂ élaboré par différente technique.

I-6 : le composé CdS :

Le sulfure de cadmium CdS est un semi-conducteur appartenant au groupe des composés II-VI, ce matériau suscitent beaucoup d'attention ces dernières années à cause de leurs propriétés optiques, électriques et structurales favorables, permettant de l'utiliser largement dans diverses hétérojonctions comme couche mince tampon des cellules solaires photovoltaïque telles que : CdS/CdTe, CdS/CuInSe₂, etc [49].

I.6.1 propriétés physiques [50]:

Couleur :	jaune vif (jusqu'à orange)
Apparence :	Solide
Masse molaire :	144.46 g/mol
Densité :	4.82 g/cm ³
Point de fusion :	1750 °K

I.6.2 propriétés structurales :

Les études cristallographiques faites sur le sulfure de cadmium CdS ont montrés que ce matériau cristallise en deux phase: l'hexagonale (Wurtzite) ou le cubique (zinc blende) ou les deux en même temps. Il s'est avéré que la structure wurtzite est la plus stable, lorsqu'elle est déposée à une température supérieure à 170°C [50]. Fabriqué à une température inférieure à 150°C le CdS cristallise dans la structure zinc blende.

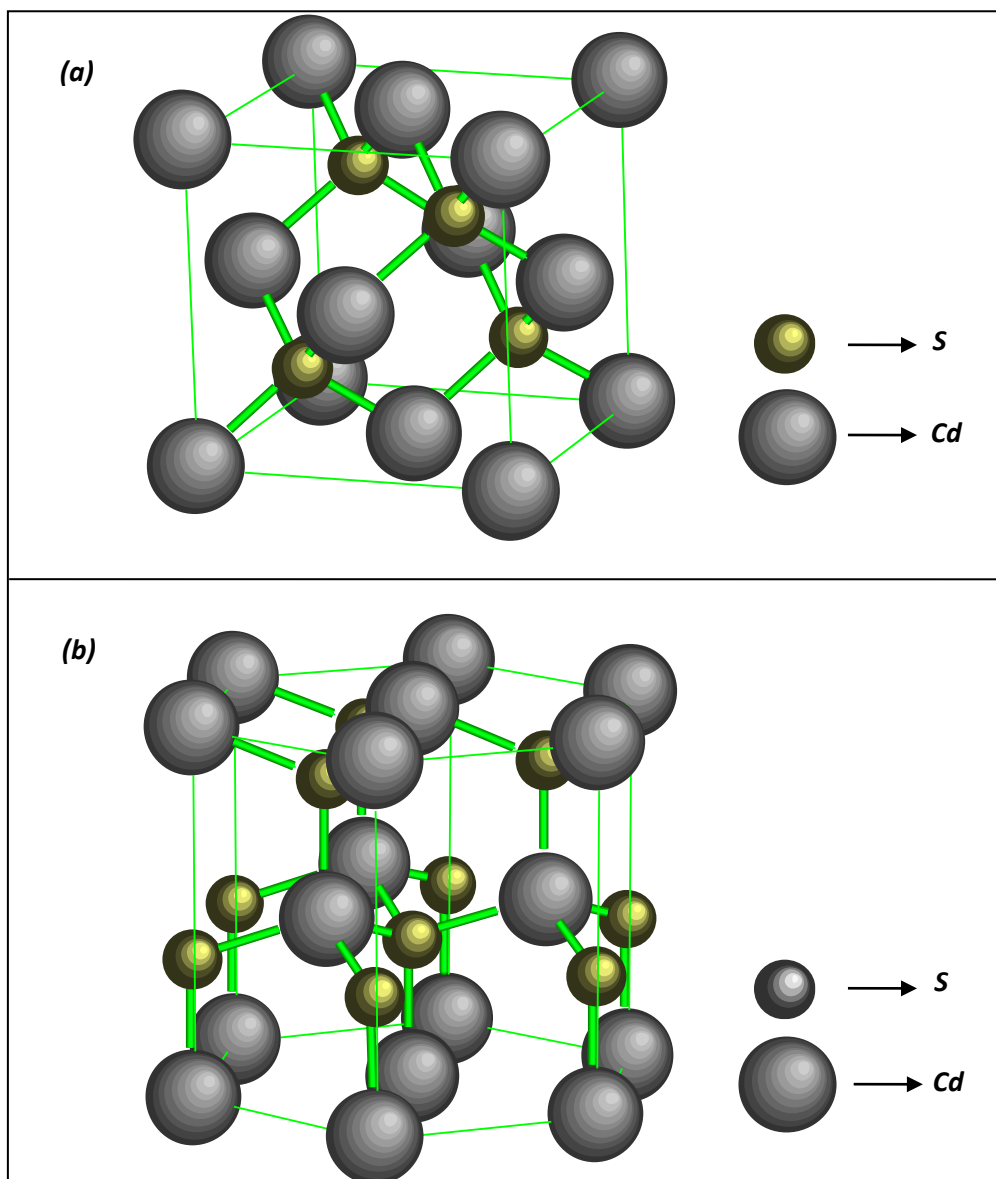


Figure : I-7 Structure du composé CdS. (a) zinc blende (b) wurtzite.

À noter que le composé CdS en couche mince a été obtenu dans notre laboratoire dans des études expérimentales faites par Z. kebbab et al [50] en utilisant la technique Spray pyrolysis. Le spectre de diffraction de cette étude est donné dans la **Figure : I-8**. Ce travail a donné les paramètres de mailles :

$$a = 4.134 \text{ \AA} \quad \text{et} \quad c = 6.696 \text{ \AA}$$

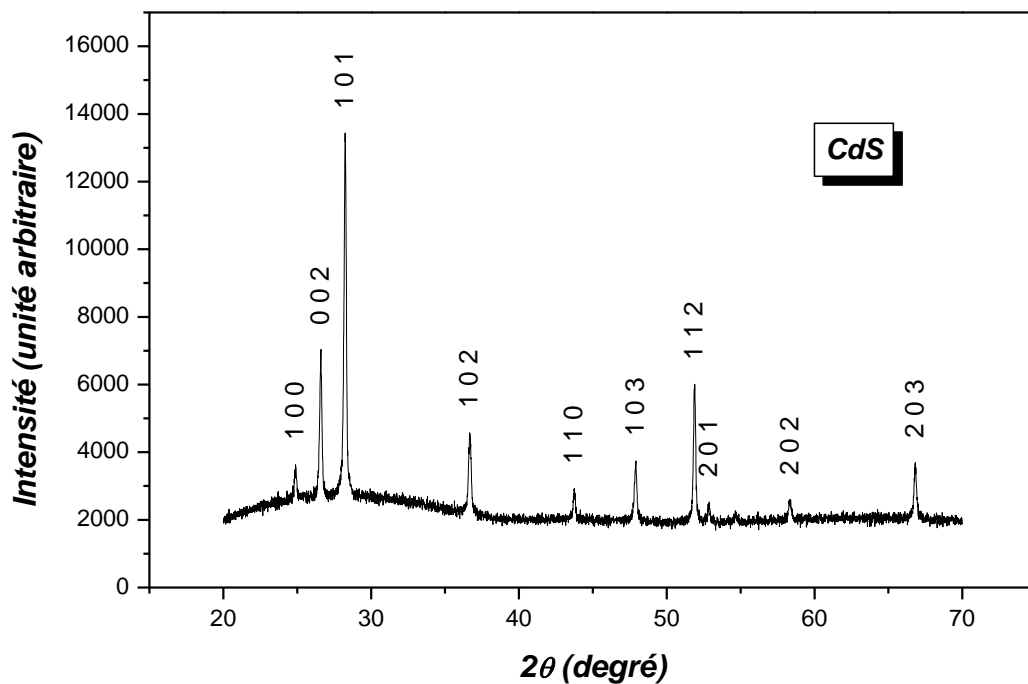


Figure : I-8 : Spectre de diffraction du matériau CdS.

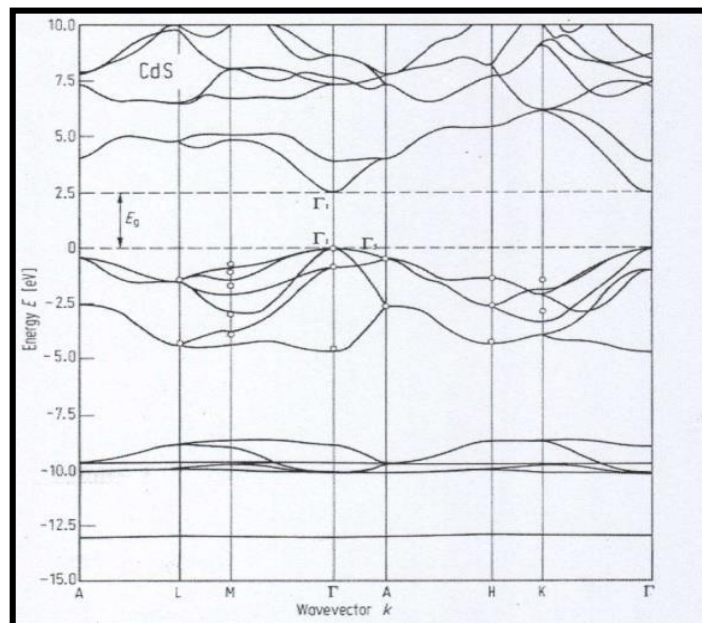
I.6.3 Propriétés optiques :

L'importance de l'étude des propriétés optiques du CdS provient de son application comme couche fenêtre ou tampon dans les cellules solaires. Les propriétés optiques les plus généralement rapportées sont : la transmittance et l'absorbance optiques, le gap optique avec quelques études de la photoluminescence. Tous les films CdS ont une transparence optique très élevée (en général entre 60 et 90%), dans les régions visibles du spectre solaire (520-850

Chapitre 1 : Généralités sur les composés SnS₂ et CdS.

nm), idéal pour les applications photovoltaïques [51]. La valeur du gap optique du CdS dans la plupart des études expérimentales est de 2,45 eV [52]. Dans une étude théorique faite par la théorie de densité de fonction (DFT) en utilisant l'approximation locale de densité sur le sulfure de cadmium dans les deux structures hexagonale et cubique [53], il a été montré des valeurs du gap optique 2,5 et 2,4 eV pour les structures de CdS hexagonale et cubique, respectivement comme le montre les **figures I.9 et I.10**.

L'indice de réfraction des couches minces du CdS varie dans la gamme de 1,6 à 2,1 et peut atteindre la valeur 2,5 dans certaines études [54].



Figures I.9 : Diagramme de bandes de la structure électronique du CdS de structure cristalline hexagonale

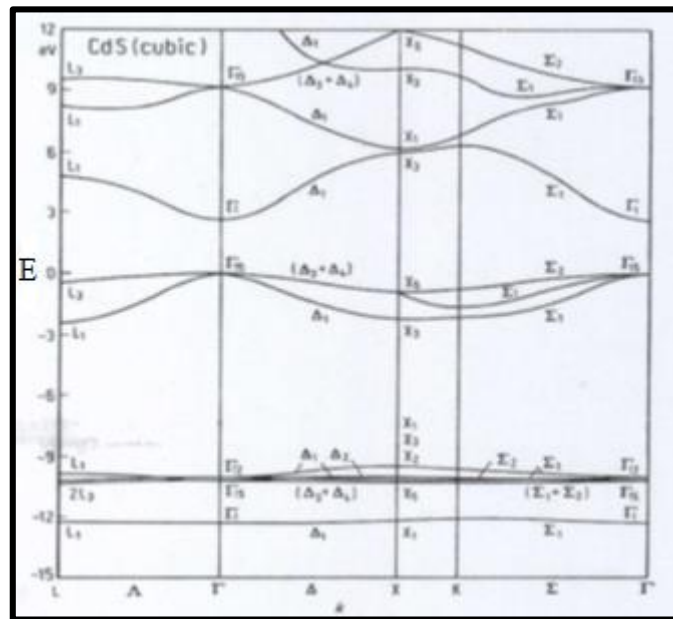


Figure I.10 : Diagramme de bandes de la structure électronique du CdS de structure cristalline cubique

I.6.4 Propriétés électriques :

À l'obscurité la résistivité des films du CdS est très élevée, Ceci peut être attribué au degré de la stœchiométrie obtenue pour les films. D'après A.A. Yadav et al [55] une résistivité de l'ordre de 1.58×10^6 ($\Omega \cdot \text{cm}$) a été obtenue pour des couches minces de CdS de type n élaboré par la méthode spray pyrolysis à une température de 350°C.

Références

- [1] Pere Rocai Cabarrocas, Thèse de Doctorat, Paris VII (1988).
- [2] http://fr.wikipedia.org/wiki/couche_mince.
- [3] L.A. Burton, A. Walsh, J. Phys Chem, 116 (2012) 24262.
- [4] T. Chattopadhyay, A. Werner, J.HG von Schnering Review Phys Appl, 19(1984)807-813.
- [5] D. I. Bletskan, Journal of Ovonic Research 1 (October 2005) 61 – 69.
- [6] <http://www.webelements.com/>.
- [7] Eric C. Greyson, Jeremy E. Barton, and Teri W. Odom, Small 2006, 2, No. 3, 368 – 371.
- [8] N. Koteeswara Reddy, K.T. Ramakrishna Reddy, Materials Research Bulletin 41 (2006) 414-422.
- [9] B. Subramanian, C. Sanjeeviraja, M. Jayachandran, Materials Chemistry and Physics 71(2001)40-46.
- [10] A Tanusevski, D. Poelman, Solar Energy Materials & Solar Cells 80 (2003) 297-303.
- [11] M. M. El-Nahass, H.M. Zeyada, M.S. Aziz, N.A. El-Ghamaz, Optical Materials 20 (2002) 159–170.
- [12] A. Akkari, C. Guasch, N. Kamoun-Turki, Journal of Alloys and Compounds 490 (2010) 180–183.
- [13] D. Avellaneda, M.T.S. Nair, P.K. Nair, J.E.S155 (7) (2008) D517–D525.
- [14] A. N. Mariano and K; L. Chopra, Applied Physics Letters, Volume 10, number 10, 15 May 1967.
- [15] A.Mary Saroja, I.Kartharinal Punithavathy, S.Johnson Jeyakumar, S.Joshua Gnanamuthu, A.R.Balu, Substrate Temperature Influence on the Optical and Electrical Properties of Spray Deposited Sn₂S₃ Thin Films, Optik - International Journal for Light and Electron Optics, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijleo.2016.08.083>
- [16] A. Akkari, « Synthèse et caractérisation physico-chimiques de couches minces de sulfure d'étain en vue de leur utilisation dans des dispositifs photovoltaïques », Thèse de doctorat, Université Montpellier II, 2011.
- [17] N. Koteeswara Reddy, K.T. Ramakrishna Reddy, Preparation and characterisation of sprayed tin sulphide films grown at different precursor concentrations. Materials Chemistry and Physics 102 (2007) 13–18

- [18] A. Tanusevski, D. Poelman, Optical and photoconductive properties of SnS thin films prepared by electron beam evaporate, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 80 (2003) 297–303
- [19] T.H. Sajeesh, Anita R. Warriar, C. Sudha Kartha, K.P. Vijayakumar, “Optimization of Parameters of chemical spray pyrolysis technique to get n and p-type layers of SnS”, *Thin Solid Films* 518, (2010), 4370–4374.
- [20] N. Koteeswara Reddy, K.T. Ramakrishna Reddy “Electrical properties of spray pyrolytic tin sulfide films”, *Solid-State Electronics* 49, (2005), 902–906.
- [21] P.P. Hankare, A.V. Jadhav, P.A. Chate, K.C. Rathod, P.A. Chavan, S.A. Ingole, *Journal of Alloys and Compounds* 463, (2008), 581–584.
- [22] Zhan Xu and Yigang Chen, “Fabrication of SnS thin films by a novel multilayer-based solid-state reaction method”, *Semicond. Sci. Technol.* 27, (2012), 035007 (5pp).
- [23] American Mineralogist database.
- [24] S.Lopez. S.Granadoz and Ortiz, *semicond Sci. Techno.*11(1996) 433-436.
- [25] H.Ben Hadj salah, H.Bouzouita, B,rezig, *thin films* 325 (1998) 4-6
- [26] ICCD Card N°: 72-0031.
- [27] M. Khadraoui et al Optical and electrical properties of Sn₂S₃ thin films grown by spray pyrolysis, *Solid State Communications* 150 (2010) 297_300.
- [28] N. Koteeswara Reddy, K.T. Ramakrishna Reddy, *Materials Research Bultin* 41(2006).
- [29] M. Khadraoui et al. Synthesis and characterization of (Sn₂S₃)_x (Bi₂S₃)_{1-x} composite thin films for solar cell applications. *Materials Chemistry and Physics* (2015) 1-7
- [30] A.Sanchez-juarez and Ortiz, *semicond Sci. Techno.*9 (2002) 931-937
- [31] G. Said, P.A. Lee, *Phys. Status Solidi A* 15 (1973) 99.
- [32] T. Jiang, G.A. Ozin, A. Verma, R.L. Bedard, *J. Mater. Chem.* 8 (1998) 1649.
- [33] T. Jiang, G.A. Ozin, *J. Mater. Chem.* 8 (1998) 1099.
- [34] D.L. Greenaway, R. Nitsche, *J. Phys. Chem. Solids* 26 (1965) 1445.
- [35] ICCD Card N°: 23-0677
- [36] F. Tan, S. Qu, X. Zeng, C. Zhang, M. Shi, Z. Wang, L. Jin, Y. Bi, J. Cao, Z. Wang, Y. Hou, F. Teng, Z. Feng, *Solid State Communications* 150 (2010) 58–61.
- [37] S .ekhar C. Ray, Malay K. Karanjai, Dhruba DasGupta. *Thin Solid Films* 350 (1999) 72-78.

- [38] Bouhaf Kherkhachi et al, Structural, Morphological, Optical and Electrical Characterization of Spray Ultrasonic deposited SnS₂ Thin Film. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijleo.2015.11.149>
- [39] G. B. Dubrovski A. F. Ioffe, Physics of the solid state, 40 (september 1998) number 9.
- [40] D. I. Bletskan, V. V. Frolova, K. E. Glukhov, Journal of optoelectronics and advanced materials 12 (November 2010) 2236 – 2241.
- [41] S. Acharya, O.N. Srivastava, Electronic behaviour of SnS₂ crystals, J. Phys. Status Solidi 65 (1981) 717–723
- [42] G. Domingo, R.S. Itoga, C.R. Kannewurf, Fundamental optical absorption in SnS₂ and SnSe₂, J. Phys. Rev. 134 (1966) 536–541.
- [43] A Dussan et al , Electrical and optical properties of thin films with a SnS₂ – Bi₂S₃ alloy grown by sulphurization, Journal of Physics: Conference Series 167 (2009) 012018.
- [44] L. Amalraj, C. Sanjeeviraja, M. Jayachandran, Journal of Crystal Growth 234 (2002) 683–689.
- [45] A.Y. Jaber, S.N. Alamri, M.S. Aida, Japanese journal of apply physics, 2012.
- [46] Joy george, K.S. Joseph, J. Phys. D: Appl. Phys. 16 (1983) 33.
- [47] C.D. Lokhande, V.V. Bhad, S.S. Dhumure, J. Phys. D: Appl. Phys. 25 (1992) 315.
- [48] <https://fr.webqc.org/mmcalc.php>
- [49] Sana Hariech, 'elaboration et caracterisation des films minces chalcogenures a base de cadmium et de cuivre pour des application photovoltaiques'. These doctorat.
- [50] Kebbab zoubir 'prparation et caracterisation structurale et optique des materiaux CdO, CdS, ZnO, PbS en couche mince par la technique spray et calcul theorique sur ces materiaux. These de doctorat, université de sidi bel abbes, année universitaire 2003/2004.
- [51] G. Hodes, chemical solution deposition of semiconductor films, NEW YORK: Marcel DEKKER, (2002).
- [52] G. Hodes, Livre (Chemical Solution Deposition of Semiconductor Films), New York (2002).
- [53] A. Y. A. A. Jaber, A Comparative Study of Properties of CdS Thin Films Deposited by

Thermal Evaporation and Chemical Bath Techniques, Mémoire de Magister, Université de Taibah, Arabie Saoudite (2011).

- [54] E. Çetinörgü, C. Gümüş, R. Esen, Thin Solid Films. 515 (2006) 1688-1693.
- [55] A.A. Yadav et al, Studies on growth and characterization of CdS_{1-x}Sex (0.0≤x≤1.0) alloy thin films by spray pyrolysis. Journal of Alloys and Compounds 493 (2010) 179–185.

Chapitre II

II.1 Techniques de préparation des couches minces :

Les techniques permettant de produire les matériaux en couches minces sont très nombreuses. L'histoire des systèmes et de la technologie de dépôt de matériaux en couches minces a beaucoup évolué depuis les années soixante. Cela peut s'expliquer par la croissance de la demande industrielle de l'utilisation des matériaux en couches minces. Les techniques les plus utilisées pour le dépôt des couches minces peuvent être divisées en deux groupes basés sur la nature du processus physique ou chimique du dépôt. Les méthodes de dépôt physiques sont en général utilisées en recherche, alors que les méthodes chimiques sont également utilisées industriellement, à cause de leur meilleur rendement et la qualité des films obtenus.

La classification des méthodes est présentée sur la **figure II-1** :

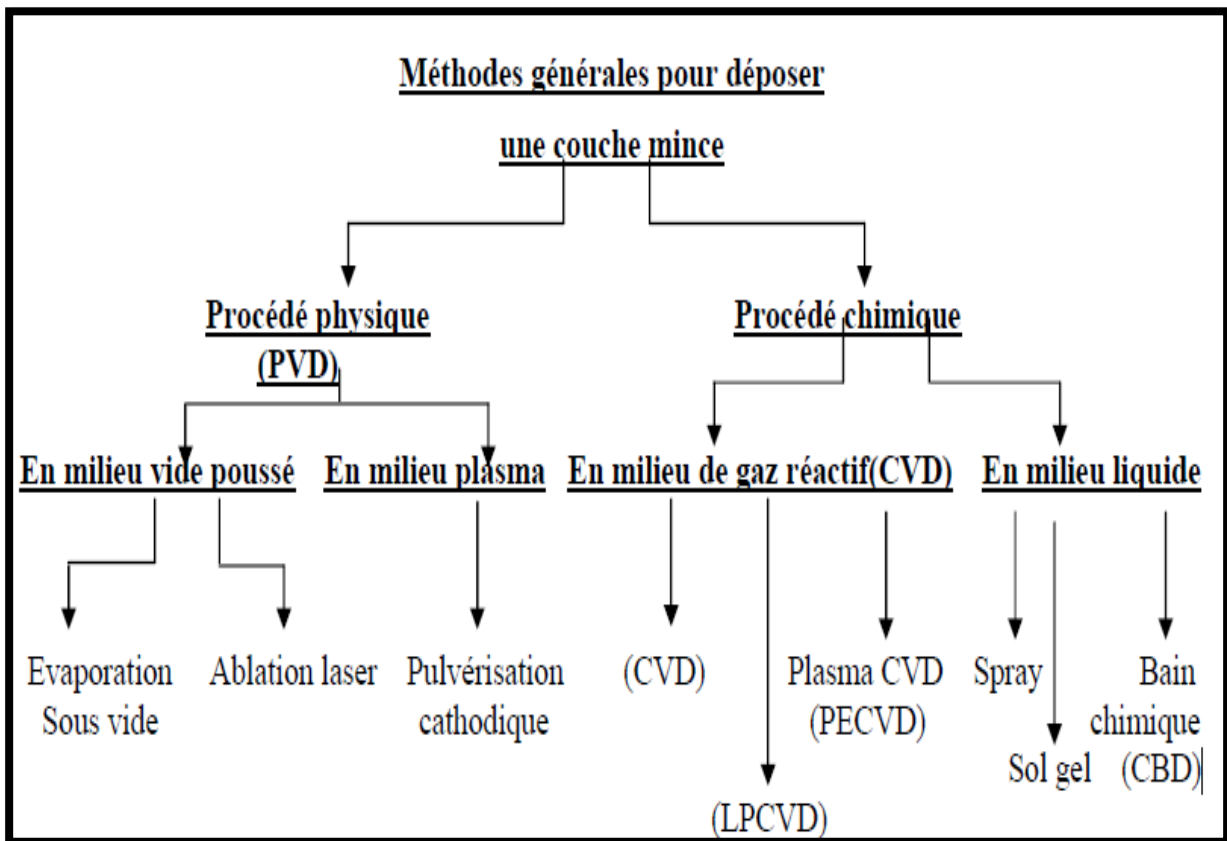


Figure II.1 : Schéma de la classification des procédés de dépôt de couches minces.

II.1.1. Dépôts physiques en phase vapeur (PVD) [1]:

Les dépôts physiques en phase vapeur consistent à utiliser des vapeurs du matériau à déposer pour réaliser un dépôt sur un substrat. Le transport des vapeurs de la source au substrat nécessite un vide assez poussé de (10^{-5} à 10^{-10} Pa) afin d'éviter la formation de poudre ou toute forme de pollution. Parmi les avantages de cette technique on peut citer :

- Vitesse de dépôt élevée (de 1nm/min à 10 μ m/mn).
- Méthode simple d'utilisation.
- Adaptation aux applications électriques et optiques.

II.1.1.1 Dépôt par évaporation sous vide:

L'évaporation d'un matériau à déposer est obtenue en le chauffant par l'un des différents moyens: effet Joule, induction (couplage d'une génératrice haute fréquence), canon à électrons, faisceau laser ou arc électrique. Dans le but d'augmenter la vitesse de la formation du film mince, l'évaporation est effectuée sous un vide poussé (pression de l'ordre de 10^{-3} à 10^{-4} Pa) [2]. Le schéma de principe est présenté sur la **figure II.2**, le système d'évaporation sous vide est composé de :

- Une chambre de dépôt : qui est une simple enceinte en verre ou en acier inox à joint étanche, capable de résister aux grandes différences de pression. La chambre doit pouvoir être chauffée à 50°C quand elle est ouverte à l'atmosphère pour éviter la condensation de vapeur d'eau.
- Un système de pompage : le vide poussé sera obtenu en deux étapes une étape dite « pompage primaire » à palette qui exploitera un principe de pompage mécanique et conduira à des pressions réduites de l'ordre de 10^{-2} Pa et suivie d'une étape de (pompage secondaire) à diffusion d'huile amenant l'enceinte à des très basses pressions « 10^{-5} jusqu'à 10^{-10} Pa » munie d'un piège à azote liquide pour éviter la contamination de la chambre par des vapeurs d'huile.
- Un système de chauffage : qui se constitue d'une source de chauffage et d'un creuset pour déposer le matériau à évaporer [3]. La procédure de chauffage du matériau à évaporer peut être réalisée par plusieurs façons, on trouve le chauffage électrique par l'intermédiaire

Chapitre II : Préparation en couche mince des composés SnS₂, CdS et composites (SnS₂)_x(CdS)_{1-x}

d'une résistance (effet Joule) (**Figure II.3**) [4], ou par un faisceau d'électrons intense et énergétique, typiquement 5 à 10 KeV (**Figure II.4**) ou à l'aide d'un laser.

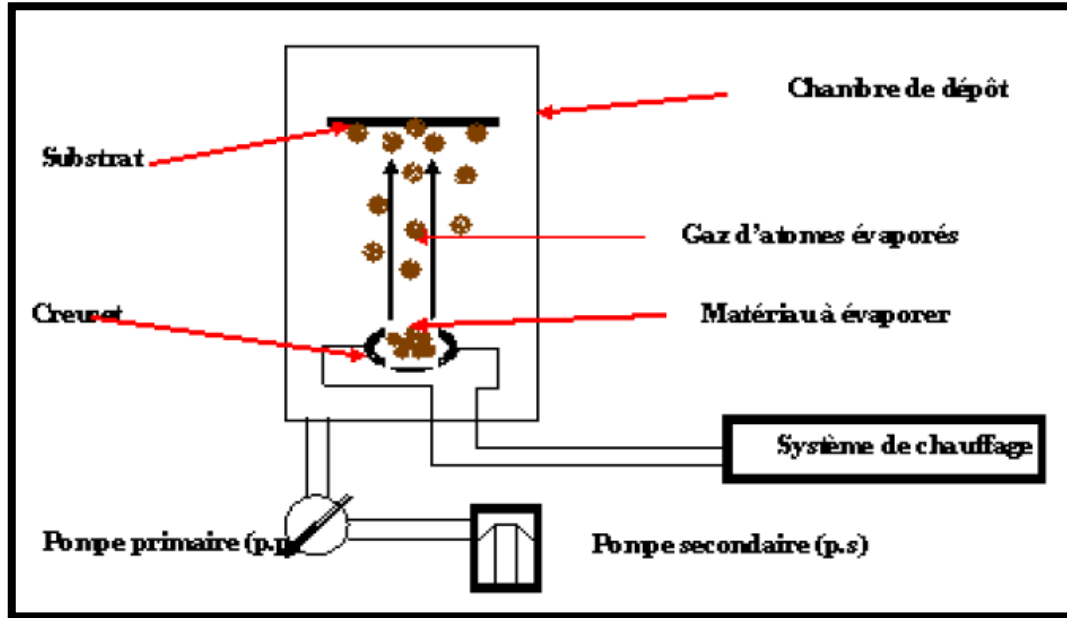


Figure II.2 : Schéma descriptif d'un système d'évaporation sous vide.

II.1.1.1 : Evaporation par effet Joule :

La technique d'évaporation thermique est très simple et consiste simplement à chauffer par effet Joule un matériau placé dans un creuset qui va évaporer et se déposer sur les substrats. Cette technique est applicable notamment pour le dépôt métallique, car la température d'évaporation de ce métal étant inférieure à la température de fusion du creuset (généralement en tungstène). Parmi les avantages de cette technique, c'est qu'elle ne nécessite pas l'injection d'un gaz porteur pour créer un plasma, contrairement à autre méthode telle que la pulvérisation cathodique qui a besoin d'un plasma intermédiaire.

Cette méthode nous permet aussi de contrôler et déterminer la vitesse de croissance des couches déposées, en utilisant une balance à quartz. Le principe de celle-ci consiste à détecter la dérive de la fréquence d'oscillation du quartz par la modification de sa masse lors de la croissance de la couche déposée (le dépôt s'effectue aussi sur le quartz). C'est donc une mesure électrique qu'il faut bien évidemment étalonner.

Les principaux problèmes rencontrés lors d'une évaporation par effet joule sont :

- La difficulté d'obtenir des couches d'alliages ayant la même composition que l'alliage de départ
- La réaction des matériaux à évaporer avec ceux avec lesquels ils sont en contact.

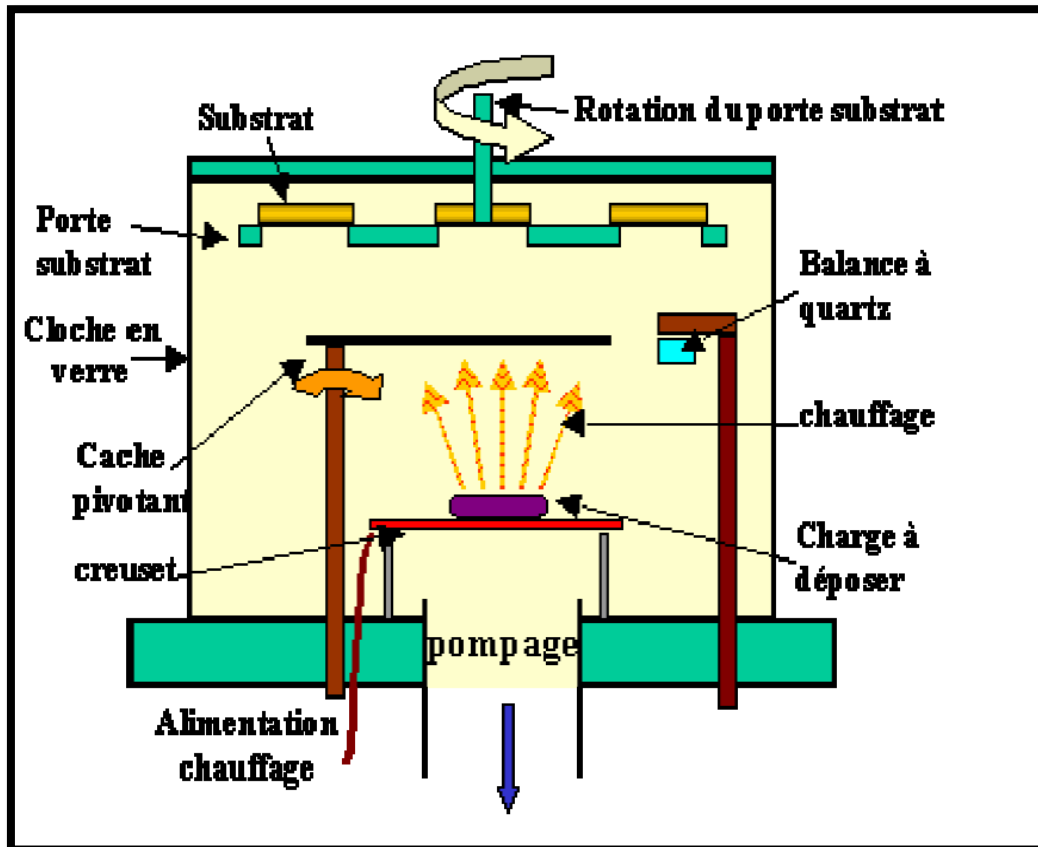


Figure II.3 : Schéma de principe de l'évaporation thermique.

II.1.1.1.2 : Evaporation par faisceau d'électron:

Le principe des dépôts est très simple : il suffit d'évaporer le matériau que l'on veut déposer en le chauffant par un bombardement électronique utilisant un filament en tungstène chauffé à haute température, émet des électrons qui sont accélérés par un champ électrique et focalisés par un champ magnétique [6]. Le schéma de principe du dispositif est présenté sur la **Figure II.4**.

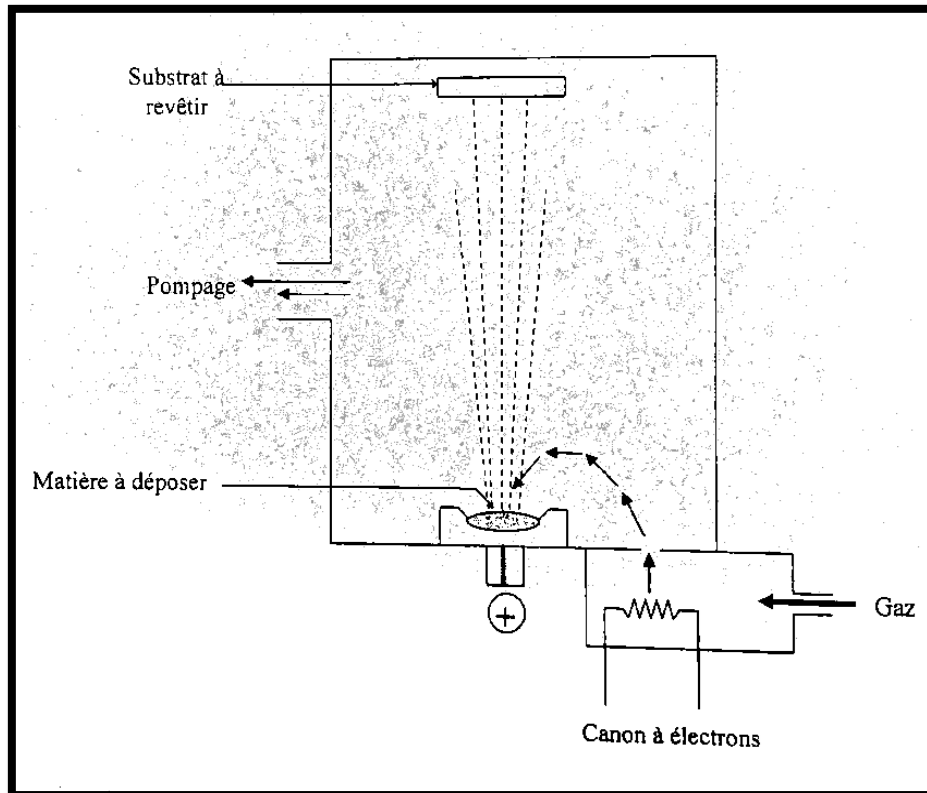


Figure II.4. Schéma de principe d'un Système de chauffage par un faisceau d'électrons [5].

II.1.1.2 Ablation laser :

L'ablation laser (PLD Pulsed Laser Deposition) consiste à focaliser un faisceau laser de haute énergie ($2\text{J}/\text{cm}^2$) sur un matériau dans le but de le vaporiser puis de condenser les particules ionisées sur un substrat chauffé. Le processus de dépôt par ablation laser se fait donc selon les étapes suivantes :

- Interaction de la radiation avec la cible.
- Dynamique des matériaux ayant subi l'ablation.
- Dépôt des matériaux arrachés de la cible sur le substrat.
- Nucléation et croissance du film mince sur la surface du substrat.

L'ablation laser a toutefois des limitations dues au manque de fiabilité des lasers et de son coût élevé, ceci profite à d'autres techniques, plus aisées d'utilisation telle que la pulvérisation cathodique.

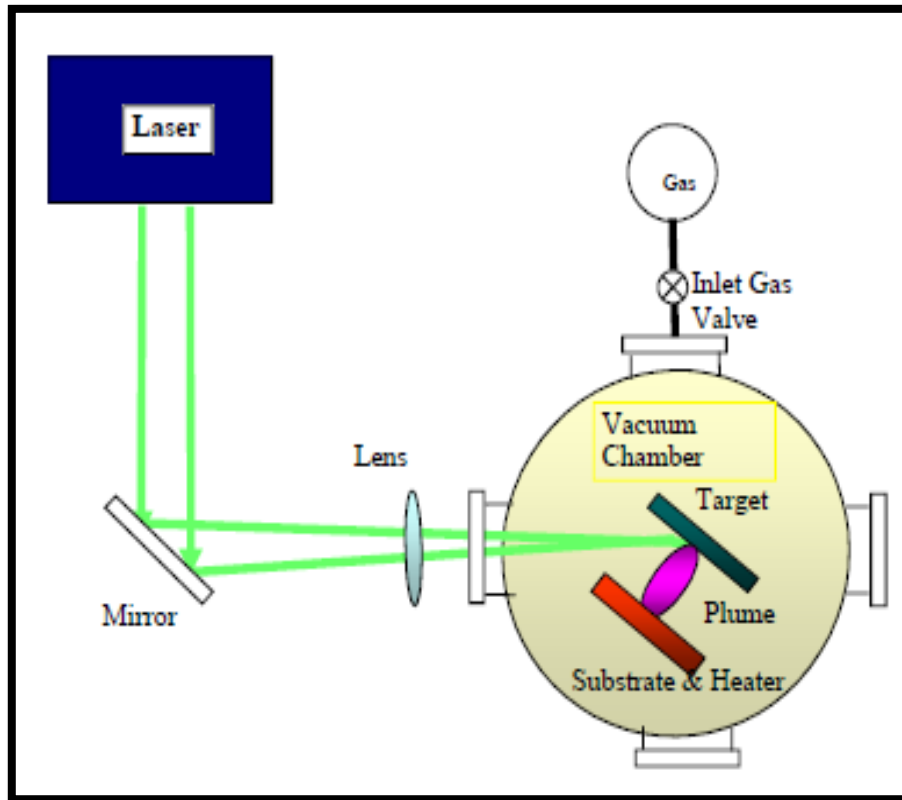


Figure II-5 : Schéma en coupe du bâti d'ablation laser [6,7].

II.1.1.3 Dépôt par pulvérisation cathodique (Sputtering).

Le mécanisme physique de base de cette technique de dépôt est la pulvérisation des atomes de la cible (matériau à déposer). Suite au bombardement ionique (collisions) de cette dernière par des ions Ar⁺, les ions sont créés et accélérés à partir d'un plasma. On crée ce dernier par la présence d'un gaz d'Argon à pression réduite (10⁻³ à 10⁻¹ mbar) entre deux électrodes (cathodes et anode) portées à une haute tension de quelques KV. Ce gaz contient toujours des électrons libres, provenant de l'ionisation par des RX. Ces électrons libres sont accélérés par la haute tension et viennent frapper les atomes d'Ar, ce qui résulte formation d'ions Ar⁺, qui sont ensuite accélérés vers la cible (cathode). Sous l'effet de ce bombardement ionique par des ions lourds d'Ar⁺, des atomes de surface vont alors être arrachés et projetés vers le substrat afin de s'y déposer [8].

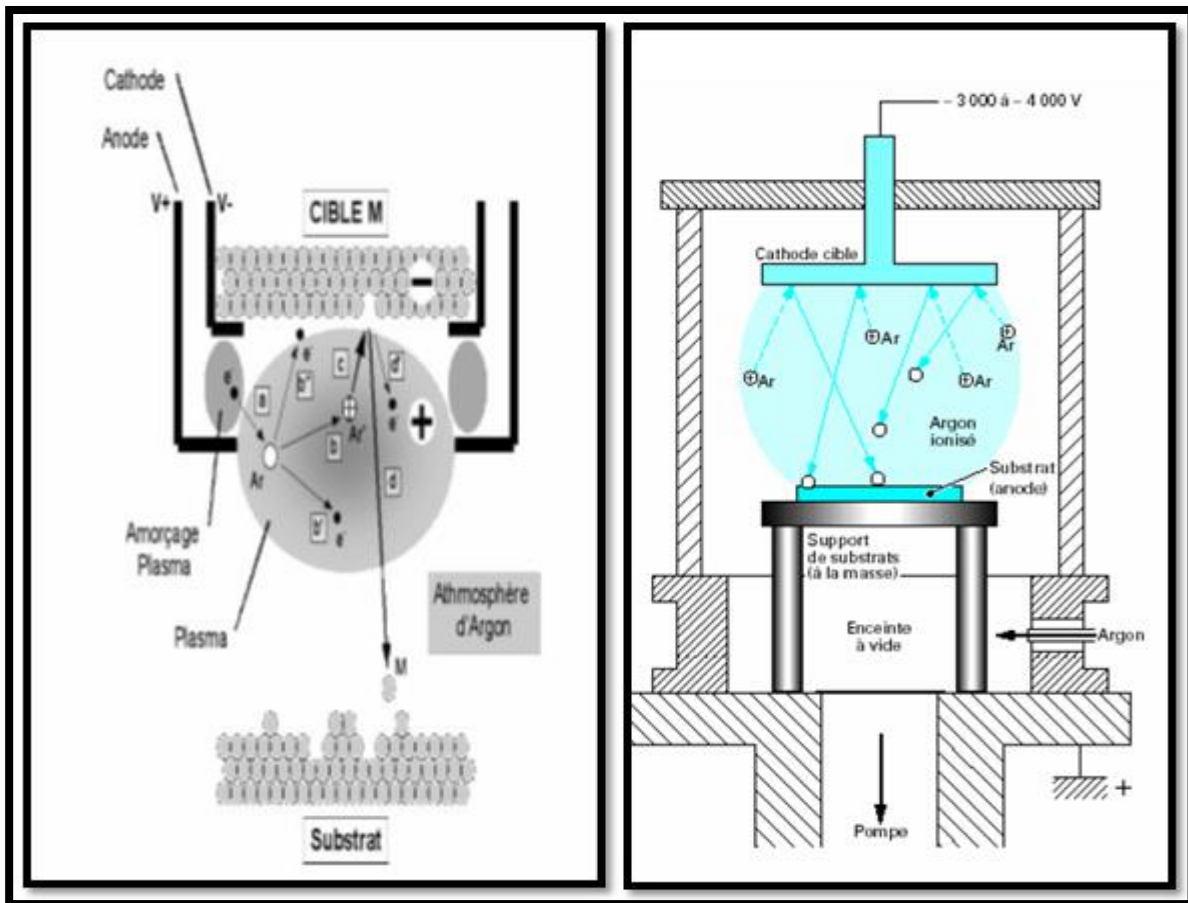


Figure II.6 : Schéma de principe d'un magnétron pour la pulvérisation cathodique. (a) un électron accéléré va ioniser un atome d'argon, la réaction produit deux électrons (b' et b'') ainsi qu'un ion argon Ar^+ . (b) Celui-ci est accéléré vers la cible (c) et arrache un atome M de sa surface pour (d) le déposer sur le substrat.

II.1.2 Dépôt Chimique :

Les techniques de dépôt chimique en milieu de gaz réactif ou en milieu liquide permettent de réaliser des dépôts à partir de précurseurs qui réagissent chimiquement pour former des films solides déposés sur un substrat.

II.1.2.1 Dépôt en milieu de gaz réactif :

II.1.2.1.1 : Dépôt chimique en phase vapeur (CVD) :

Le procédé de dépôt chimique en phase vapeur (CVD) consiste à provoquer des réactions chimiques entre plusieurs gaz ou vapeurs pour former un dépôt solide sur un substrat chauffé.

Chapitre II : Préparation en couche mince des composés SnS₂, CdS et composites (SnS₂)_x(CdS)_{1-x}

Les composés volatils du matériau à déposer sont éventuellement dilués dans un gaz porteur et introduits dans une enceinte où sont placés les substrats. Ce procédé utilise une chambre de réaction, généralement constituée d'un tube de quartz ou d'une cloche en pyrex connecté par un system de tube, vannes et débitmètres qui permettent d'amener les gaz dosés dans la chambre. Dans cette technique la température nécessaire pour provoquer les réactions chimiques dépend du type de réactants utilisés et du type de réactions désirées. Il existe deux types de réacteurs : le réacteur à paroi chaude et le réacteur à paroi froide :

- Dans le cas du réacteur à paroi chaude, ce dernier est chauffé simultanément avec le substrat, ce qui Permet d'opérer à plus faible pression à peu près ($75 \cdot 10^{-3}$ Torr), pour lesquels des dépôts se produisent bien sur les substrats, mais aussi sur les parois. C'est la technique dite LPCVD (Low-Pressure Chemical Vapor Deposition [9]).
- Dans le cas du réacteur à paroi froide, seul le substrat est chauffé, si bien que la réaction n'est effective qu'au niveau du substrat chauffé et on évite ainsi d'avoir des dépôts sur les parois, c'est la technique dite (LTCVD) (Low température Chemical vapor Deposition). Le principe de cette méthode de dépôt est présenté dans la **Figure II-7**.

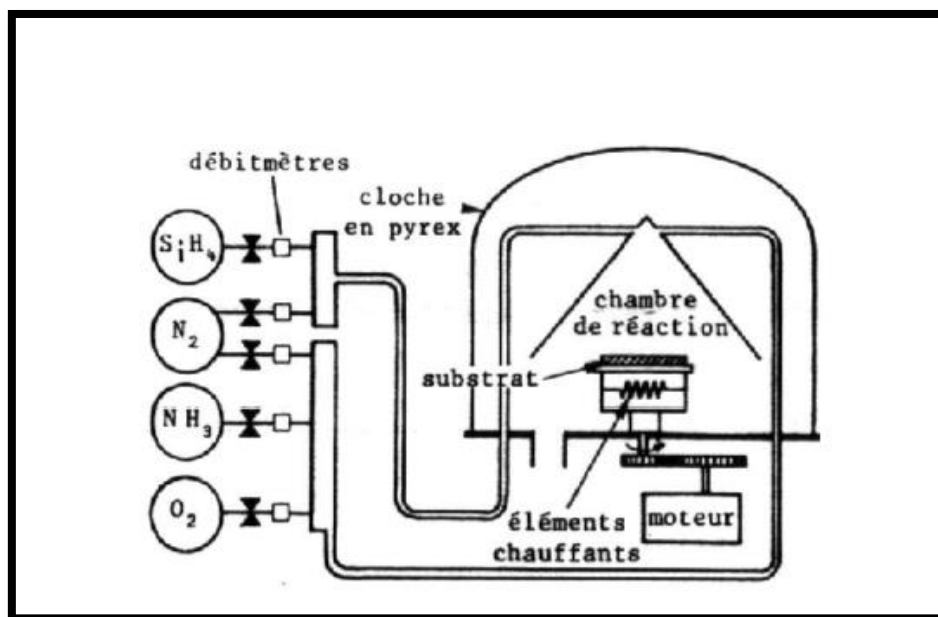


Figure II-7 Le Schéma de principe d'une installation de production à base température 200 -250 °C (LTCVD) [10,11].

II.1.2.2 : Dépôt en milieu liquide :

II.1.2.2.1 : Procédé Sol gel :

À partir d'une solution chimique contenant le précurseur, deux types de procédés peuvent être utilisés pour former des films minces : le trempage (dip-coating) et la centrifugation (spin-coating).

❖ Dip-coating (le trempage) [12] : cette méthode consiste à immerger le substrat dans la solution afin de laisser une fine couche à sa surface. La vitesse verticale de trempage du substrat y influence l'épaisseur de la couche. Cette technique est illustrée dans la **figure II.8**

❖ Spin-coating (la centrifugation) [13]: La technique de spin-coating est la plus connue et la plus utilisée que la dip-coating. Elle consiste à réaliser, par centrifugation, une couche mince à partir d'une solution déposée en excès sur un substrat. La préparation d'une couche passe par quatre étapes essentielles. (Voir **Figure II.9**) :

- Le dépôt de la solution sur le substrat.
- L'accélération : c'est le début de la rotation, cette étape provoque l'écoulement du liquide vers l'extérieur du substrat.
- La rotation uniforme : cette phase permet l'éjection de l'excès du sol sous forme de gouttelettes et la diminution de l'épaisseur de la couche de façon uniforme.
- L'évaporation : durant cette étape, le substrat tourne toujours à une vitesse constante et l'évaporation des solvants les plus volatils est dominante ce qui diminue l'épaisseur de la couche déposée.

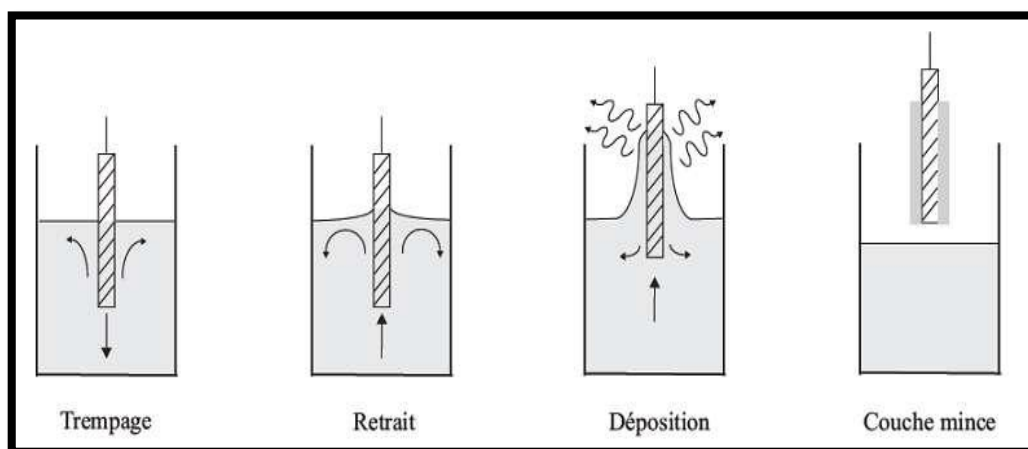


Figure .I.8: Les différentes étapes de la technique dip-coating (trempage-retrait) [12].

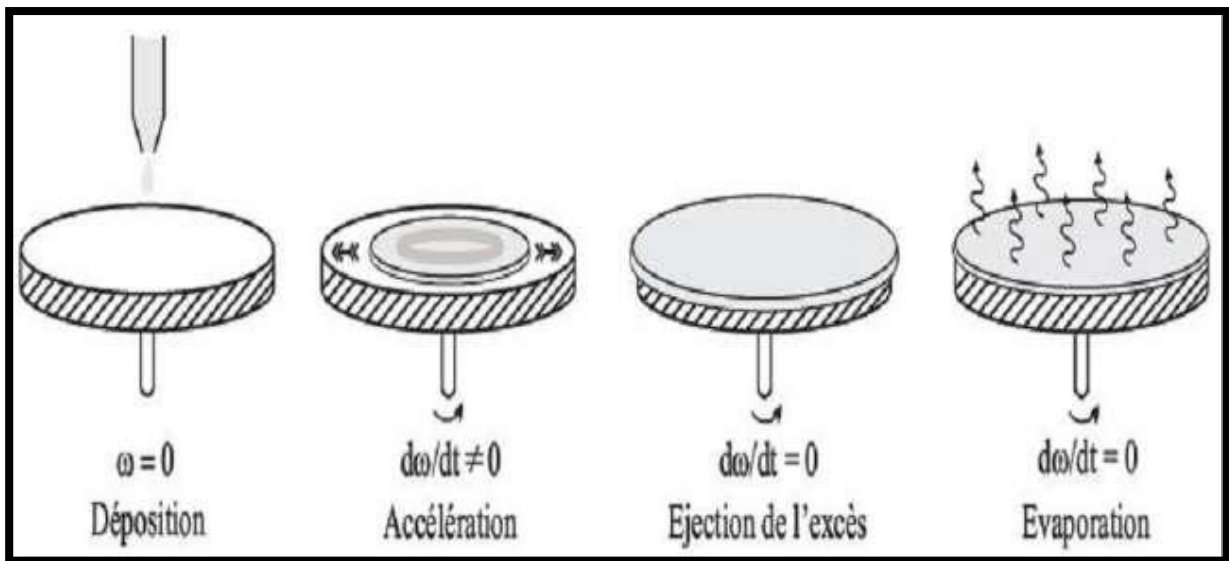


Figure II.9: Les 4 étapes de dépôt par la technique spin-coating (la centrifugation) [13].

II.1.2.2.2 : Technique de dépôt par bain chimique (CBD):

Cette méthode de dépôt a été découverte depuis presque deux siècles mais ne cesse d'évoluer et de faire ses preuves, En 1835 Liebig a reporté le premier dépôt de miroir d'argent en solution chimique [14]. Le dépôt par bain chimique CBD (Chemical Bath Deposition) est une technique dans laquelle les couches minces sont déposées sur des substrats immergés dans des solutions diluées contenant des ions métalliques et une source de chalcogénure [15].

Le premier travail de CdS déposé par CBD utilisé en couche mince dans les cellules photovoltaïques a été mené par d'Uda et al [16].

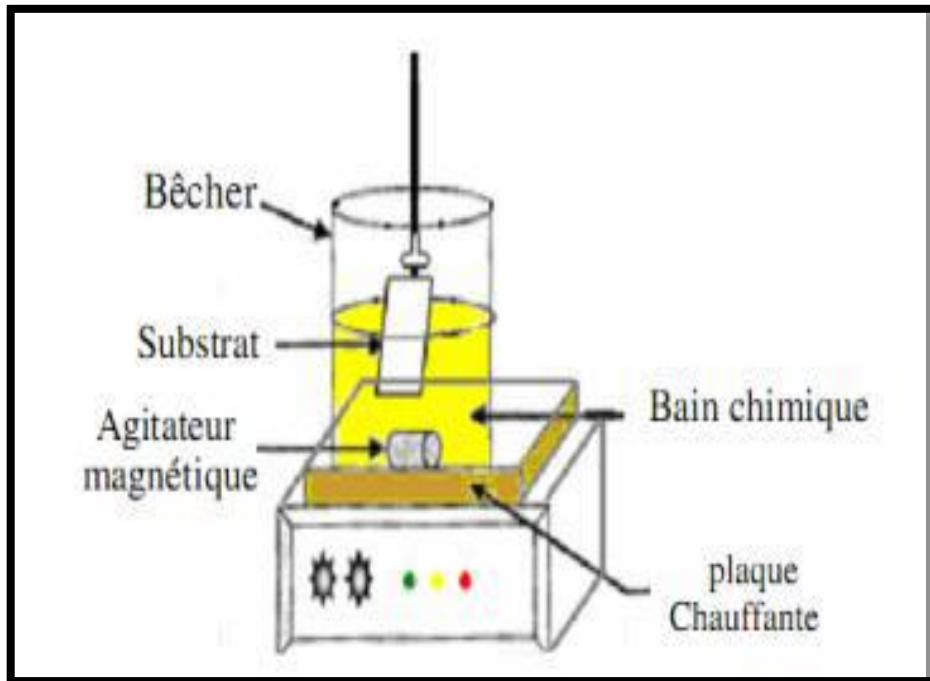


Figure II-10: Schéma représentatif d'un équipement de dépôt par bain chimique.

II.1.2.2.3 Dépôt par spray pyrolysis :

La technique de pulvérisation chimique Spray pyrolysis compte parmi les procédés de dépôt les plus utilisées et économiques [17,18], pour préparer les couches minces et épaisses, vu sa rapidité, la simplicité de sa mise en œuvre et son adaptation à la réalisation de grandes surfaces avec une assez bonne homogénéité, cette méthode permet de contrôler la composition chimique que l'on souhaite obtenir. Plusieurs produits peuvent être utilisés à la fois pour le dopage ou bien pour l'obtention de matériaux composite comme dans notre cas. Elle ne nécessite pas de vide ni de plasma ni de précaution spéciale, les couches minces sont élaborées sous atmosphère ordinaire [19,20], et elle n'exige pas des substrats ou des produits chimiques de haute qualité, et suivant la nature du substrat utilisé, la température peut aller jusqu'à quelques centaines de degrés Celsius. Cette technique a été montée au niveau de notre laboratoire d'Elaboration et caractérisation des matériaux (LECM). Dans ce qui suit, nous allons donner une description détaillée du montage expérimental utilisé.

a) Le sprayeur :

Le dispositif est très simple (**Figure II.11**), c'est un tube en pyrex, de 22cm de long, dont l'une des extrémités a un diamètre de 3 cm, par laquelle la solution est introduite. L'autre extrémité inférieure (bec) est plus étroite de diamètre de 3 - 4 mm, cette dernière est munie d'un petit robinet qui permet de régler le débit de la solution, Un gaz neutre provenant d'un compresseur pulvérise la solution à travers une ramification du tube dont le diamètre de 0.5 cm. Le gaz neutre produit un jet de gouttelettes symétrique par rapport à son axe vertical, de façon à distribuer uniformément la matière sur le substrat.

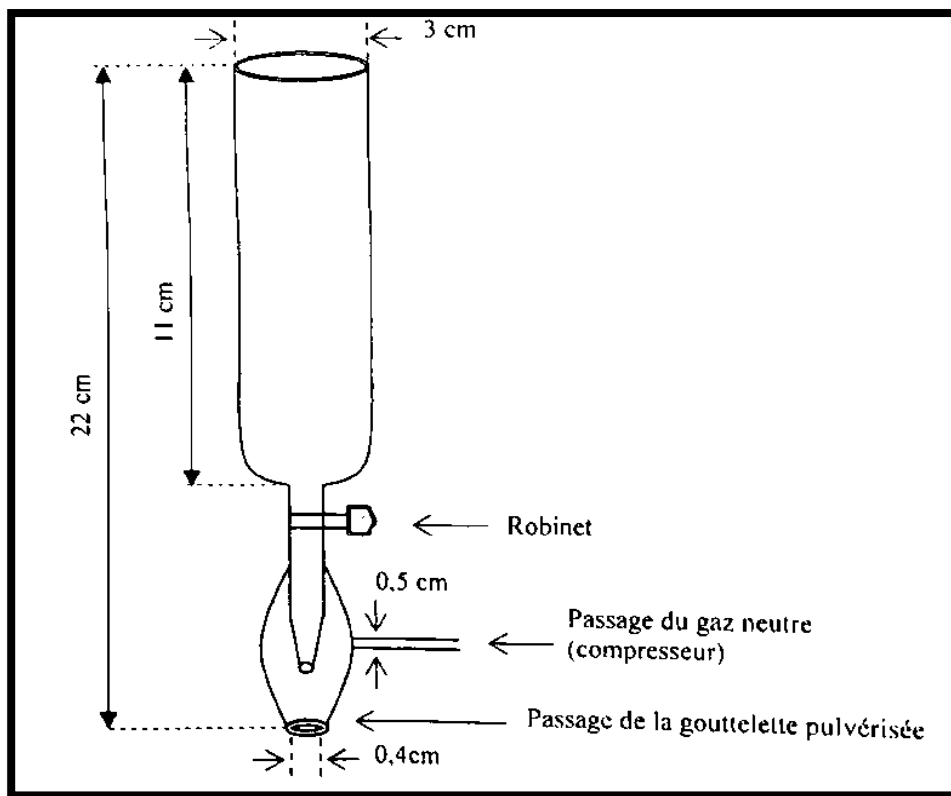


Figure II-11 : Schéma du Sprayeur « Spray Nozzle ».

b) Montage expérimental utilisé :

Figure (II.12) représente le montage expérimental que nous avons utilisé pour l'élaboration de nos couches minces par la technique Spray pyrolysis au niveau de notre laboratoire (LECM). Il se compose des équipements ci-dessous :

Chapitre II : Préparation en couche mince des composés SnS₂, CdS et composites (SnS₂)_x(CdS)_{1-x}

- Une enceinte SIBM Plastec type HPV 760, munie d'une ventilation de gaz réglable servant à extraire les gaz nocifs pendant toutes les opérations de dépôt.
- Un sprayeur en verre pyrex, fixé à certaine hauteur par un bras métallique, placé à l'intérieur de l'enceinte. C'est de lui dépend la qualité du dépôt.
- Un compresseur SIDERIS modèle 25/190, placé à coté de l'enceinte. délivrant un gaz porteur (air comprimé) à une pression maximale de 8 bar.
- Un autotransformateur LEYBOLD-HERAEUS permet l'alimentation de la plaque chauffante à la tension désirée correspondant à la température souhaitée.
- Une plaque chauffante sur laquelle sont disposés des substrats en verre que l'on chauffe préalablement avant le premier spray. Cette plaque doit être nettoyée avant chaque utilisation afin d'éviter la contamination par des gaz ou des impuretés indésirables pour nos films pendant la phase opératoire (échauffement de la plaque) provenant des matériaux des dépôts précédents.
- Un thermomètre à affichage numérique modèle LEHRMITTELBAU MAEY, muni d'un thermocouple (Ni.Cr-Ni) opérant dans la plage [-50°C----- +1200°C], qui permet le contrôle de la température.

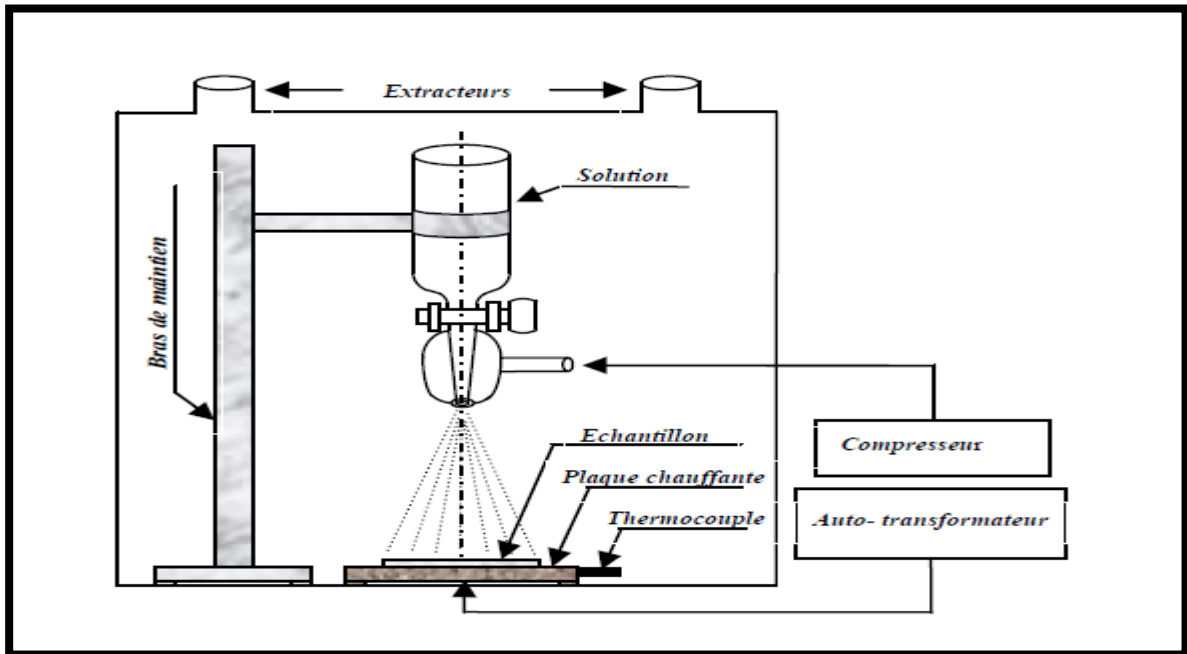
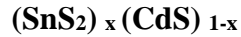


Figure II.12 : Schéma de principe de dépôt des solutions par la technique spray.

Chapitre II : Préparation en couche mince des composés SnS₂, CdS et composites (SnS₂)_x(CdS)_{1-x}

II.2 : Préparation en couches minces des composés SnS₂, CdS et des composites



II.2.1. Procédure expérimentale

Nous présentons ci-dessous la procédure de préparation des substrats, ainsi que la préparation des solutions pour l'élaboration des couches minces de sulfure de cadmium (CdS) et disulfure d'étain (SnS₂) et des matériaux composites (SnS₂)_x(CdS)_{1-x}.

a) Préparation des substrats :

Les substrats utilisés pour nos dépôts sont des lames de verre ordinaire de dimensions (71×26×1 mm³). Avant les utiliser pour le dépôt des films, un traitement (nettoyage) de ces substrats est effectué. Le nettoyage de ces substrats est une étape très importante, car cette étape détermine les qualités d'adhérence et d'homogénéité des couches déposées. Les substrats doivent être dépourvus de graisses et de poussières. Le nettoyage s'est fait de la manière suivante :

- Les substrats découpés à la taille voulue et numérotés, sont rincés à l'eau bidistillée.
- Trempés dans un bécher rempli de détergent (acétone) pendant 10 min pour éliminer la présence du corps gras, puis lavés une deuxième fois avec l'eau bidistillée
- Nouveau nettoyage, mais cette fois-ci dans un bécher rempli d'Ethanol pendant 10 min, afin d'éliminer les impuretés qui peuvent exister sur le substrat.
- Enfin ces substrats sont rincés avec de l'eau bidistillée et séchés avec du papier Joseph.

Les substrats sont conservés dans un endroit à l'abri de la poussière.

b) Préparation des solutions :

Le choix des précurseurs chimiques et leurs concentrations dans le solvant ont une forte influence sur la qualité des films obtenus. Dans cette préparation, les travaux effectués dans notre laboratoire de recherche sur la préparation des composés et des composites à base de

Chapitre II : Préparation en couche mince des composés SnS₂, CdS et composites (SnS₂)_x(CdS)_{1-x}

sulfure par la technique Spray pyrolysis [5,21] ont nous orienté dans notre recherche pour l'élaboration des films minces SnS₂, CdS et les composites (SnS₂)_x(CdS)_{1-x}.

b.1) Préparation de la solution pour l'élaboration des films du SnS₂

Pour la préparation des films du SnS₂, nous avons utilisé deux précurseurs : le chlorure d'étain (SnCl₂·2H₂O) comme source d'étain et la Thiourée CS(NH₂)₂ comme source de soufre. La procédure de préparation est la suivante : Le SnCl₂·2H₂O est dissout dans un mélange composé de Méthanol et de l'eau bidistillée dans un rapport 1 :1. Lors de la manipulation nous avons ajouté quelques gouttes d'acide chlorhydrique (HCL) pour dissoudre le chlore d'étain subsistant. La dissolution de la Thiourée CS(NH₂)₂ est obtenue en utilisant uniquement de l'eau bidistillée. Pour le dépôt du matériau nous avons fait un mélange de la solution du chlorure d'étain et la Thiourée dans un rapport de 1 :1

La masse des poudres du (SnCl₂·2H₂O) et CS(NH₂)₂ ont été calculées conformément à l'expression suivante :

$$M = \frac{\text{masse} \times 100}{\text{masse molaire} \times V}$$

Où :

M : Molarité , V : Volume choisi

La masse calculée est pesée par une balance de précision (type SCALTEC, précision ±1mg).

La **figure II.13** montre en détaille les étapes expérimentales suivies pour que la solution à déposer soit prête.

b.2) Préparation de la solution pour l'élaboration des films du CdS

Pour la préparation du composé CdS nous avons suivi la même procédure que précédemment sauf que dans ce cas la poudre de chlorure du cadmium (CdCl₂·2H₂O) a été utilisée au lieu du (SnCl₂·2H₂O) et a été diluée dans l'eau bidistillée uniquement.

Le **Tableau II.1** : récapitule les différentes conditions de préparation des couches élaborées dans notre travail

**Chapitre II : Préparation en couche mince des composés SnS₂, CdS et composites
(SnS₂)_x(CdS)_{1-x}**

Produits initiaux	Masse molaire (g/mole)	Masse (g) pour 100 ml	Molarité mole /L	Température		
				Substrat (°C)	Observation Mélange à :	
SnS ₂	SnCl ₂ -2H ₂ O	225.63	2.2563	0.1	300 °C	1
	CS(NH ₂) ₂	76.12	0.7612	0.1	325 °C	2
					350 °C	
CdS	CdCl ₂ -2H ₂ O	219.36	2.1936	0.1		1
	CS(NH ₂) ₂	76.12	0.7612	0.1	350 °C	1

Tableau II.1 : Tableau récapitulatif des conditions de dépôt

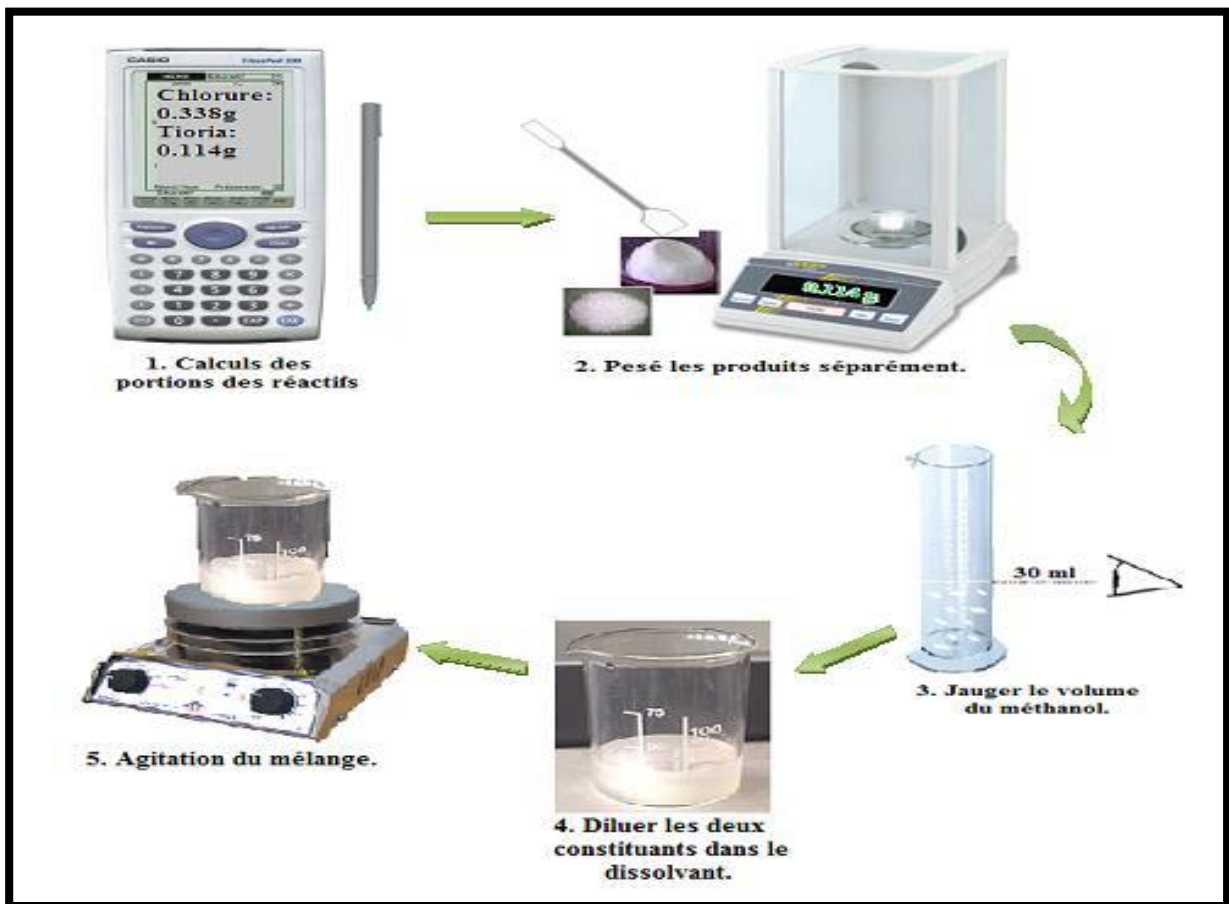


Figure II-13: Etapes suivies pour préparer la solution à déposer.

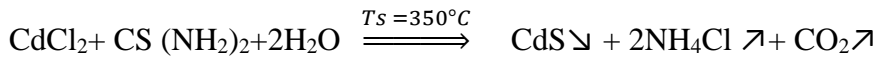
c) Dépôt des couches minces des composés SnS₂ et CdS et composite (SnS₂)_x(CdS)_{1-x} :

Après la préparation des substrats et des solutions, vient la procédure de dépôt qui est formée de plusieurs étapes. On commence par mettre en marche la ventilation pour l'aspiration des gaz dégagés nocifs. Le sprayeur est maintenu à une hauteur constante d'environ 29 cm par rapport à la plaque chauffante. Une fois le dispositif Spray mis en place, on remplit le tube avec la solution préalablement préparée, pour être vaporisée à l'aide d'un compresseur SIDERIS modèle 25/190 réglé à 2 bars. Ce réglage permet de produire des gouttelettes suffisamment fines (on doit assurer une distribution uniforme de la matière sur les substrats). Les rayons des gouttelettes dépendent de la pression (**Figure II.14**) [22]. Ensuite le jet arrivera sur la surface des substrats qui sont chauffés, à la température de 350°C.

Et finalement, après que le dépôt soit réalisé pendant le temps estimé environ de 10 min (la durée globale du dépôt dépend de l'épaisseur voulue), on arrête le chauffage et les substrats vont se refroidir jusqu'à ce qu'ils atteignent la température ambiante.

Les films obtenus obéissent à des réactions thermochimiques dont les formes probables sont comme suit :

- Pour le CdS [23]



- Pour le SnS₂ [24,25]

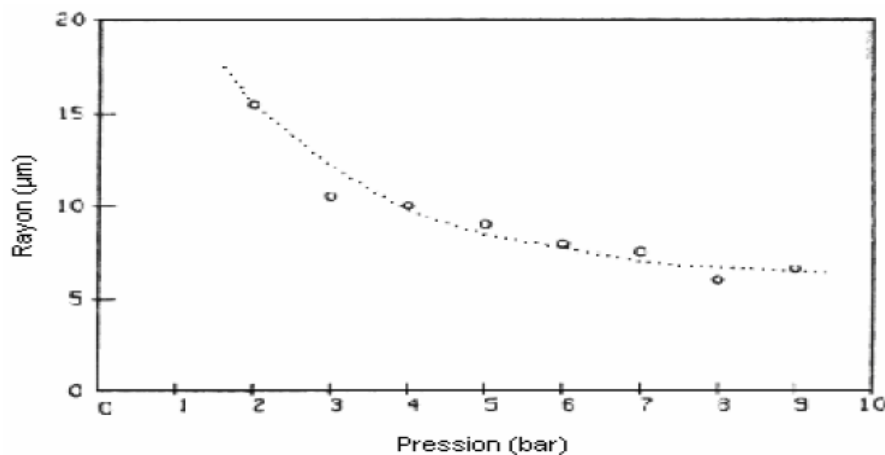
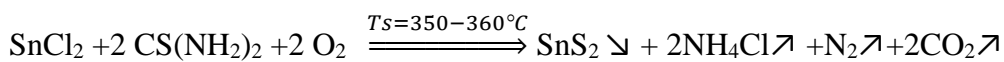


Figure II.14 : Rayon moyen des gouttelettes en fonction de la pression du gaz porteur [22]

Chapitre II : Préparation en couche mince des composés SnS₂, CdS et composites (SnS₂)_x(CdS)_{1-x}

Concernant la préparation et le dépôt des couches minces du composite (SnS₂)_x(CdS)_{1-x}, dans la première partie de cette recherche on a visé à trouver les conditions optimales pour l'élaboration de deux composés semi-conducteurs : le disulfure d'étain (SnS₂) et le sulfure de cadmium (CdS). Une fois que les composés ont été élaborés, nous avons combiné ces deux matériaux avec des concentrations x ($0 < x < 1$) pour réaliser les matériaux composites (SnS₂)_x(CdS)_{1-x}.

II.3 : Mesure des épaisseurs :

Pour les mesures des épaisseurs, il existe plusieurs techniques de mesure qui peuvent être utilisées tel que : la méthode de la pesée, le profilographe, l'interférométrie (cette méthode est basée sur le principe d'interférence de la lumière.) et par la visiomètre..... Nous avons utilisé dans ce travail pour mesurer les épaisseurs de nos échantillons la méthode de la pesée.

II.3.1 : méthode de la pesée :

L'épaisseur (d) des couches du (SnS₂)_x(CdS)_{1-x} a été systématiquement estimée par la méthode de la pesée qui consiste à prélever la différence des poids des échantillons avant et après le dépôt. Pour cela nous avons utilisé la balance de précision du type (SCALTEC, précision ± 1 mg), Ensuite, en connaissant la masse volumique du matériau déposé (pour le SnS₂ : $\rho_m = 3,95 \text{ g.cm}^{-3}$ et pour le CdS : $\rho_m = 4.82 \text{ g.cm}^{-3}$), on utilise alors la relation suivante [26]:

$$d = \frac{\Delta m}{\rho_m \times l \times L}$$

Avec: Δm : la différence de masse du substrat après et avant le dépôt

L et l : les dimensions du substrat, ρ_m : la masse volumique du matériau.

Pour la mesure des épaisseurs des couches minces composite nous avons utilisé la masse volumique donnée par la formule suivante [27] :

$$\rho_m = x \cdot \rho_{\text{SnS}_2} + (1 - x) \rho_{\text{CdS}}$$

Après le calcul, les couches montrent une épaisseur allant de 150 à 300 nm.

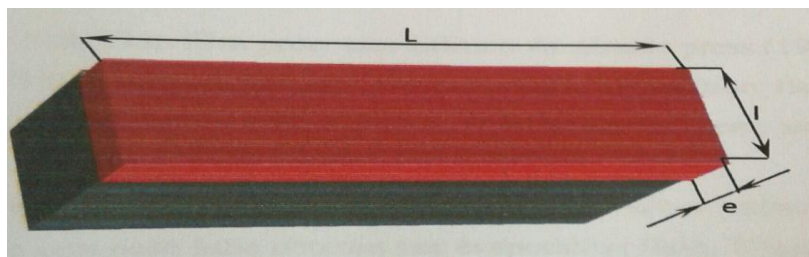


Figure II.15 : Représentation d'un échantillon

**Chapitre II : Préparation en couche mince des composés SnS₂, CdS et composites
(SnS₂)_x(CdS)_{1-x}**

Références :

- [1] Abdellah Moustaghfir, Élaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc. Application à la photoprotection du polycarbonate. Thèse de doctorat, Université Blaise Pascal.2004
- [2] A. Benzagouta, Thèse de doctorat, Université de Constantine (2004).
- [3] M. S. Aida. Cours post graduation (2007).
- [4] L. Tomasini, (SOLLAC, Groupe Usinor), La Revue de Métallurgie - CIT Avril, (2001).
- [5] M.khadraoui,(préparation et caratérisation de materiaux purs Sn₂S₃, Bi₂S₃ et composites (Sn₂S₃)_x (Bi₂S₃)_{1-x} en couches minces, these de doctorat, Université de sidi bel abbes,2010
- [6] Y.W. Sun and Y.Y. Tsui,; Optical Materials. 29 (2007)1111 -1114.
- [7] [http://fr.Pulsed/Laser/Deposition \(PLD\)5.mht](http://fr.Pulsed/Laser/Deposition (PLD)5.mht).
- [8] R.Bachelet, « Couches minces d'oxyde élaborées par voie sel-gel, épitaxiées et nanostructurées par traitement thermiques post-dépôt », Thèse de doctorat, Université de limoges, (2006)
- [9] http://fr.wikipedia.org/wiki/D%C3%A9p%C3%B4t_chimique_en_phase_vapeur.
- [10] Yan Mei Giang (pulvérisation cathodique assisté par ordinateur) These de doctorat (1992) Université Paris Sud.-Parix XI
- [11] <http://www.applications-procédé.fr/couches.minces/CVD.html>.
- [12] C. J. Brinker, A. J. Hurd, P. R. Schunk, G. C. Frye, et C. S. Ashley. J. Non Cryst. Sol., 147 (1992) 424-436.
- [13] C. J. Brinker, A. J. Hurd, G. C. Frye, P. R. Shunkand, et C. S. Ashley. J. Ceram. Soc. Japan, 99 (1991) 862.
- [14] J. Liebig, «Ann Pharmaz,» p. 14:134, (1835).
- [15] Ran Zhai, Shubo Wang, HaiYan Xu, Hao Wang, Hui Yan, Materials Letters. 59 (2005)1497-1501.
- [16] H. Uda, H. Taniguchi, M. Yoshida, T. Yamashita. Jpn. J. Appl. Phys.17 (1978) 585.
- [17] N.Benramdane, M.latreche, H.Tabet, M.Boukhalifa, Z.Kebbab, A.Bouzidi, Materials Science and Engineering B64 (1999)84.
- [18] N.Benramdane, W.A.Mured, R,H.Misho, M,Ziane, Z.Kebbab, Materials Chemistry and Physics 48 (1997) 119.

**Chapitre II : Préparation en couche mince des composés SnS₂, CdS et composites
(SnS₂)_x(CdS)_{1-x}**

- [19] Z.Kebbab, N.Benramdane, M.Medles, A.Bouzidi,H.Tabet, Solar Energy Materials et Solar cells 71 (2002)449.
- [20] N.Benramdane, A.Bouzidi, H.Tabet-Derraz, Z.Kebbab, M.latreche, Microelectronic Engineering 51-52 (2002) 645.
- [21] Sahraoui Kamel (fabrication et caractérisation optique et électrique de couches minces de matériaux composites de type (Bi₂S₃)_x(Ag₂S)_{1-x}, thèse de doctorat, Université de sidi bel Abbes, année universitaire 2013/2014.
- [22] M.Boukhalfa, caractéristion des couches minces de Zn_x Cd_{1-x}S fabriquées par le technique spray, mémoire magister,1997 LECM,université de Sidi Bel Abess.
- [23] Kebbab zoubir ‘praparation et caracterisation structurale et optique des materiaux CdO, CdS, ZnO, PbS en couche mince par la technique spray et calcul theorique sur ces materiaux. These de doctorat, université de sidi bel abbes, année universitaire 2003/2004.
- [24] Sekhar C. et al , Structure and photoconductive properties of dip-deposited SnS and SnS₂ thin films and their conversion to tin dioxide by annealing in air, Thin Solid Films 350 (1999) 72-78
- [25] Bouhaf Kherkhachi et al, Structural, Morphological, Optical and Electrical Characterization of Spray Ultrasonic deposited SnS₂ Thin Film.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijleo.2015.11.149>
- [26] H.Tabet-Derras, N.Benramdane, D.Nace , A.Bouzidi.M,Medles. Solar Energy materials et Solar Cells 73 (2002)249-259.
- [27] A.Senol Aybek, Nibal.Baysal, Muhsin,Zor, Even Turan, Metin. Kul. Thin solid films. (2007) 8709-8713.

Chapitre III

III-1 : Généralités sur la diffraction des rayons X par la matière [1]:

Aujourd'hui la diffraction des rayons X est une méthode très utilisée pour étudier les matériaux. Cette technique fournit des informations sur la nature et la structure cristalline de ces matériaux (arrangement des atomes, paramètres de maille et les distances interatomiques...). Les matériaux peuvent être considérés comme des assemblages de plans atomiques plus ou moins denses. Ces plans atomiques sont appelés plans réticulaires et les distances caractéristiques qui les séparent distances inter-réticulaires.

Lorsqu'un cristal est irradié par des rayons X, et si les conditions de diffraction le permettent, il est possible d'observer dans une direction donnée, un phénomène de diffraction de ces rayons par la matière. Pour qu'un tel phénomène puisse avoir lieu, il faut que toutes les mailles du cristal, c'est à dire tous les nœuds du réseau diffusent un rayonnement en phase dans cette direction. Cette condition de diffraction peut s'exprimer par la condition de diffraction de Bragg [2,3].

III-1.1 Condition de Diffraction de Bragg :

Un cristal est constitué de plans atomiques dont l'équidistance est $d_{(hkl)}$. Lorsqu'un matériau cristallin est irradié par un faisceau de rayons X monochromatique, le rayonnement incident est diffracté dans une direction donnée (**Figure III.1**) par chacune des familles des plans réticulaires. Si la différence de marche est un multiple entier de la longueur d'onde λ du rayonnement X utilisé, la condition de diffraction énoncée par *BRAGG* est respectée. Cette condition s'exprime par l'équation suivante [4,5].

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

Où :

$d_{(hkl)}$: représente la distance inter-réticulaire entre deux plan réticulaires.

λ : longueur d'onde du faisceau de rayons X

θ : Angle d'incidence des rayons X comme indiqué sur la (**figure III.1**)

n : est un nombre entier qui représente l'ordre de la diffraction.

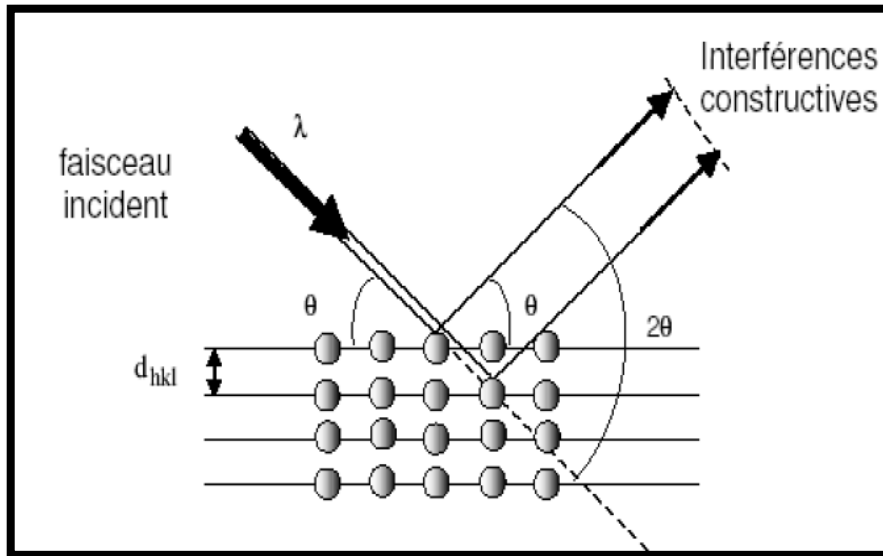


Figure III.1: Condition de Bragg pour la diffraction X.

Grâce à un détecteur de rayons X, on peut collecter les rayons X diffractés lors du balayage angulaire de la surface irradiée de l'échantillon. L'enregistrement du signal fournit le diagramme de diffraction de l'échantillon étudié. En mesurant les angles correspondants aux pics de diffraction, on peut déterminer, grâce à la Loi de Bragg (III.1), les distances interréticulaires des familles de plans cristallins composant les phases présentes dans l'échantillon. De cette façon, on peut remonter jusqu'à la structure cristallographique des matériaux.

III.2 Les Rayons X [6,7]:

Les rayonnements X sont des rayonnements électromagnétiques de très courte longueur d'onde comprise entre 0.01 et 5 nm. Dans un tube à rayons X (Figure III.2), l'émission de ces rayonnements est obtenue en bombardant une cible appelée anode par un faisceau d'électrons accélérés dans le vide. Ces électrons sont obtenus en chauffant un filament appelé cathode (effet thermo-ionique) et ils sont accélérés par une forte différence de potentiel élevé (généralement de 10 à 150 kV). Les électrons transmettent leur énergie aux atomes de la cible et induisent des transitions électroniques. Les atomes sont alors dans un état excité, vont alors émettre des rayons X en retournant à leur état fondamental. La longueur d'onde ($\lambda=c/v$) des

Chapitre III : Caractérisation structurale et Morphologique des couches minces SnS₂, CdS et des composites (SnS₂)_x (CdS)_{1-x}

rayons émis est directement liée à la nature chimique de la cible employée (**Tableau III.1**).
Les matériaux cibles couramment utilisés sont : Ag, Mo, Cu, Ni, Co, Fe et Cr.

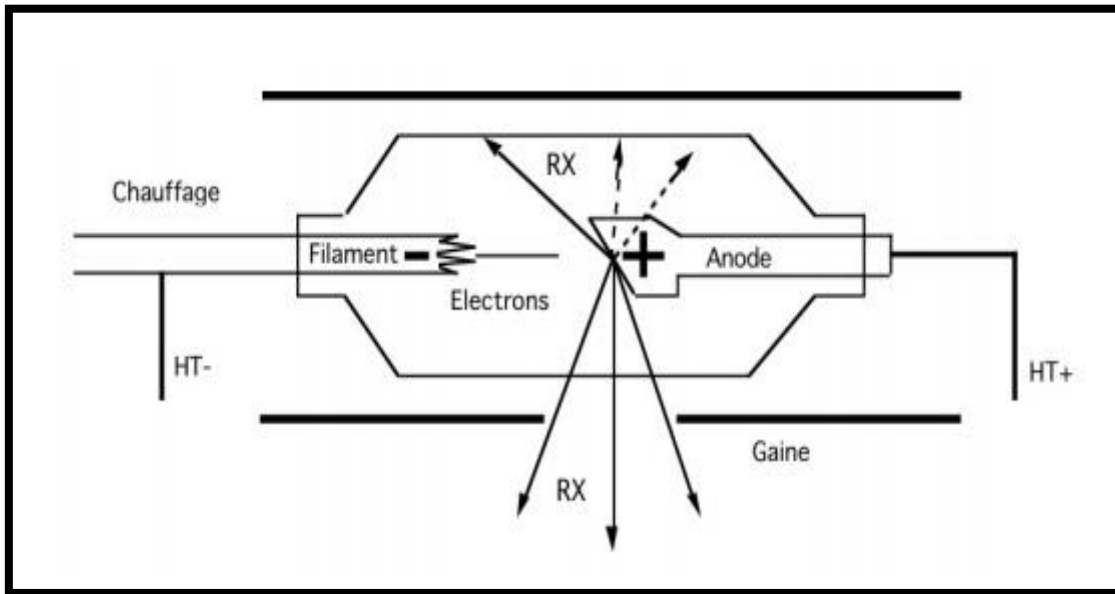


Figure III.2: Schéma d'un tube à rayons X. HT : haute tension d'accélération.

RX : rayons X émis par l'anode.

Elément	Longueur d'onde λ (Å)			Seuil d'excitation (Kev)
	K α_1	K α_2	K α_3	
Ag	0.55941	0.56380	0.49707	25.52
Mo	0.70930	0.71359	0.63229	20.00
Cu	1.540598	1.54439	1.39222	8.98
Ni	1.65791	1.66175	1.50014	8.33
Co	1.78897	1.79285	1.62079	7.71
Fe	1.93604	1.93998	1.75661	7.11
Cr	2.28970	2.29361	2.08487	5.99

Tableau III.1 : Raies K des principaux éléments utilisés comme cible dans une production de rayonnement X [6].

III.3 : Dispositif expérimental utilisé pour la diffraction (diffractomètre MiniFlex RIGAKU) :

Les spectres de diffraction des rayons X de nos échantillons ont été réalisés au laboratoire de chimie de l'université d'Artois (France). Les mesures sont effectuées à température ambiante à l'aide d'un diffractomètre de type MiniFlex RIGAKU, la source de rayonnement X est une anticathode de cuivre de longueur d'onde ($\lambda_{\text{CuK}\alpha 1} = 1.5406 \text{ \AA}$) de puissance maximale 1KW. L'appareil exploité fait appel au montage Bragg-Brentano dans la configuration (θ - 2θ) par pas de 0.01° entre 2θ comprise entre 10° et 80° . L'acquisition est effectuée par une unité de contrôle et le traitement des diffractogrammes s'effectue à l'aide d'un logiciel ICCD (International Center for Diffraction Data) [11]. Le schéma synoptique de l'appareillage est présenté dans la **figure III.3**.

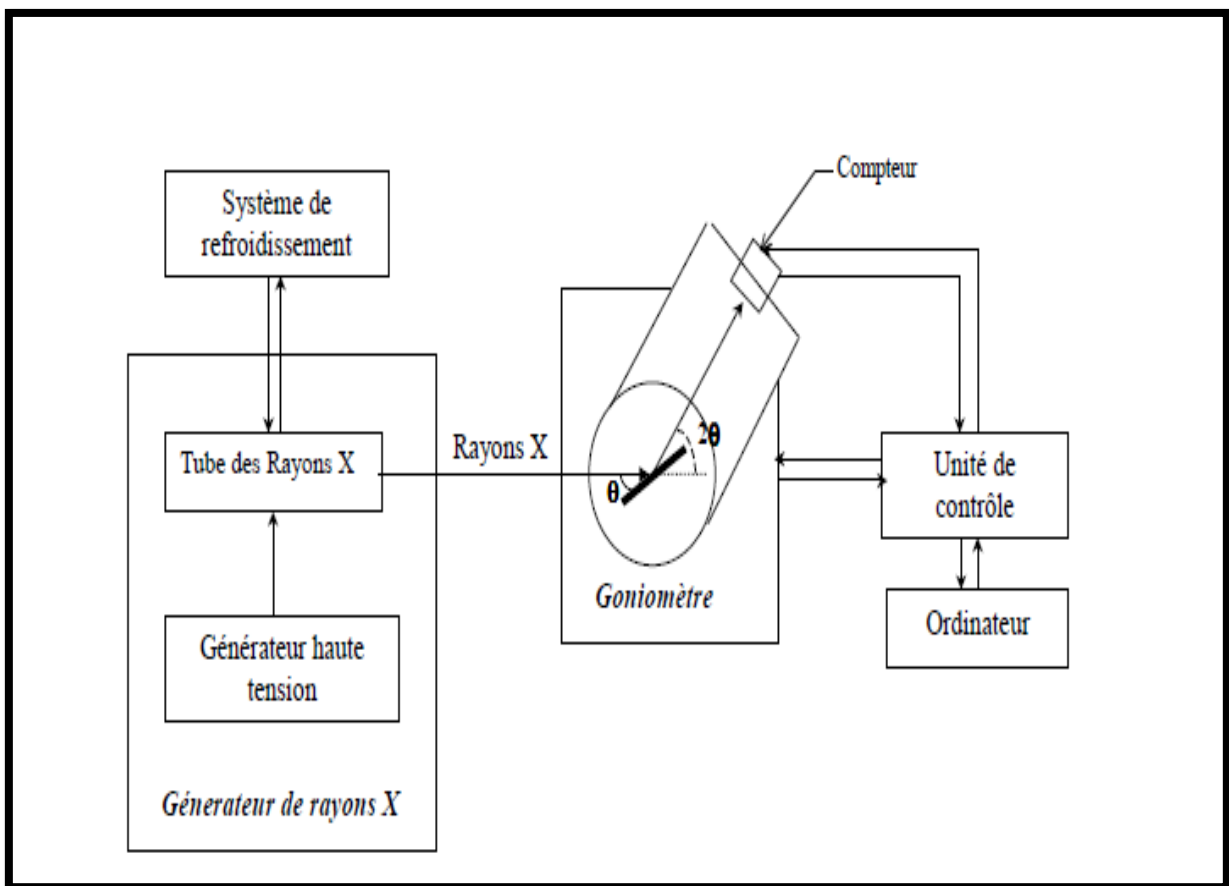


Figure III.3 : Schéma d'un diffractomètre D'après [8,11].

III.4 : Le Microscope électronique à balayage (MEB) :

La microscopie électronique à balayage est une technique d'observation physique directe particulièrement utile pour l'étude de la morphologie d'échantillons. L'échantillon est soumis à un bombardement d'électrons émis par un canon dans une colonne maintenue sous vide. Ces électrons dits « primaires » sont focalisés sur la surface de l'échantillon. L'interaction électron – matière provoque à la surface de l'échantillon l'émission d'électrons secondaires, d'électrons rétrodiffusés et de rayons X (**Figure III.4**), qui sont recueillis par des détecteurs qui transmettent le signal à l'écran cathodique. Les images réalisées par collection des électrons rétrodiffusés permettent plus particulièrement de mettre en évidence un contraste chimique. Les images réalisées par collection des électrons secondaires permettent d'obtenir une topographie de la surface de l'échantillon [10]. L'échantillon doit être conducteur afin de pouvoir être observé au MEB, S'il est isolant, il faut auparavant le métalliser afin d'évacuer les électrons qui frappent la surface. Les photographies présentées dans cette thèse sont des images en électrons secondaires. Leur profondeur d'émission est de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres. Le Schéma suivant (**figure III.5**) illustre le principe de fonctionnement d'un microscope électronique à balayage M.E.B.

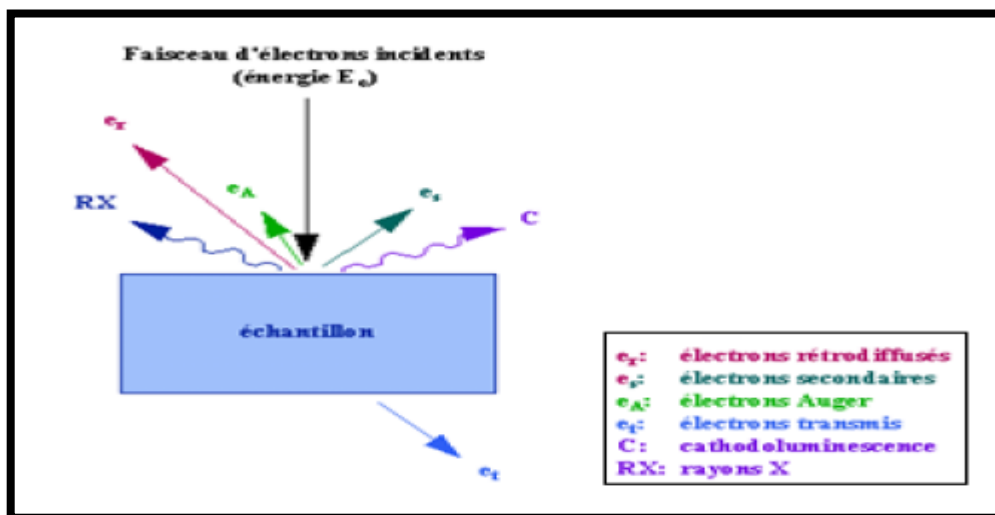


Figure III.4 : Représentation Schématique de l'interaction entre un faisceau d'électrons et la Surface d'un échantillon

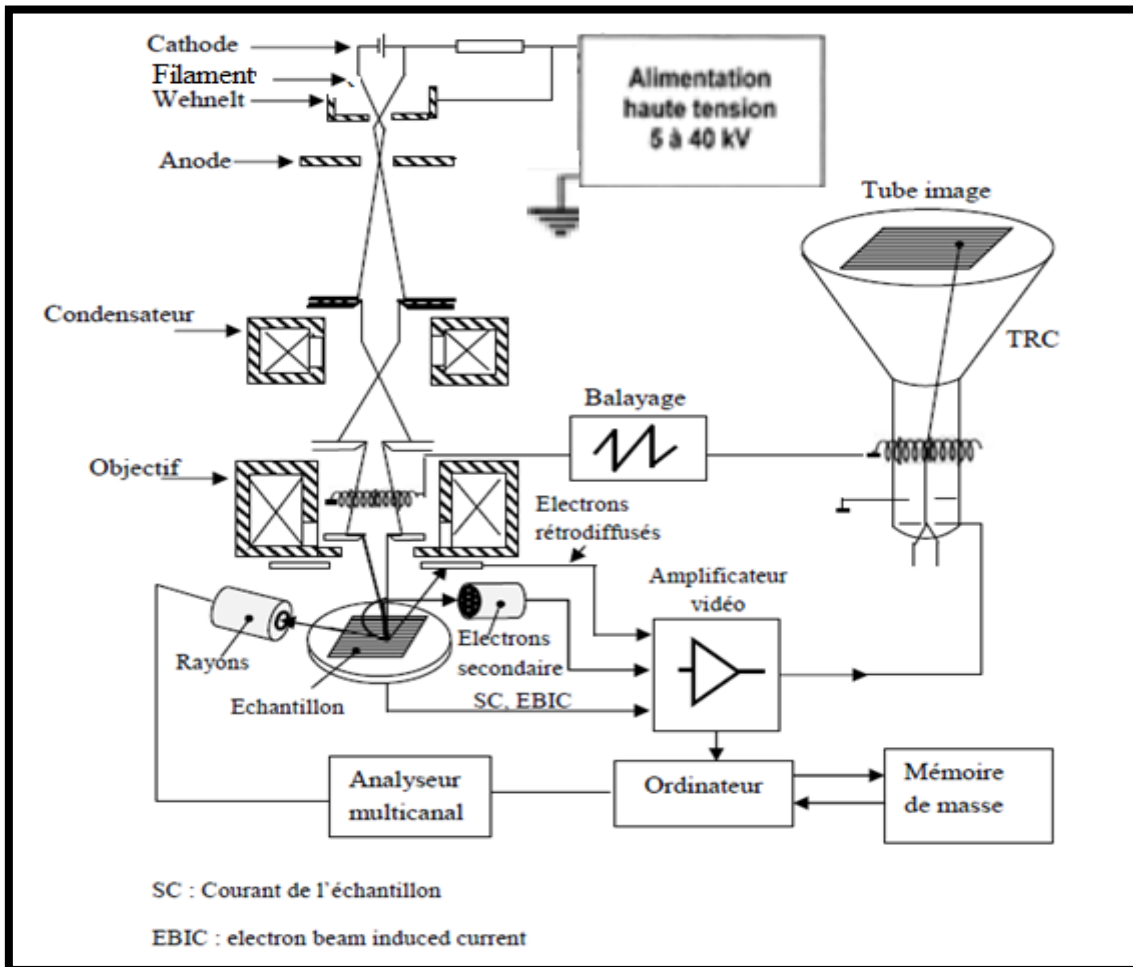


Figure III.5 : Schéma de principe du microscope électronique à balayage.

III.5 : Dispositif expérimental utilisé pour l'observation morphologique (M.E.B JOEL 5800)

L'observation de la morphologie de nos couches minces a été faite à l'aide d'un microscope électronique MEB de type JOEL 5800 (Figure III.6). Cet appareil peut fonctionner à des grossissements de 18x à 300 000x et avec une tension d'accélération de 0,3 à 30 kV balayant la surface des couches minces. Les images ont été réalisées sous une tension d'accélération des électrons de 10 kV.



Figure III.6 : Microscope électronique à balayage M.E.B JOEL 5800

III.6 : Analyse de la composition chimique par EDS (Spectroscopie de rayons X à Energie dispersive).

La spectroscopie de rayons X à énergie dispersive (EDS) est un appareil relié au MEB permet à la fois la détermination et la quantification des éléments chimiques présents dans un échantillon, cette technique est basée sur la collecte et la dispersion énergétique des rayons X créés lorsque les électrons à haute énergie bombardent un échantillon. Le faisceau incident peut exciter un électron dans une coque interne, l'éjecter de la coquille (orbite) tout en créant un trou . Un électron provenant d'une enveloppe externe de plus haute énergie remplit alors le trou et la différence d'énergie entre les deux coquilles apparait comme un rayon X émis par l'atome. L'énergie des pics conduit à l'identification des éléments présents dans l'échantillon (analyse qualitative), tandis que l'intensité de pointe fournit la concentration élémentaire absolue ou relative (analyse quantitative). La figure (**Figure III.7**) suivante montre le principe de fonctionnement d'une spectroscopie de rayons X à énergie dispersive.

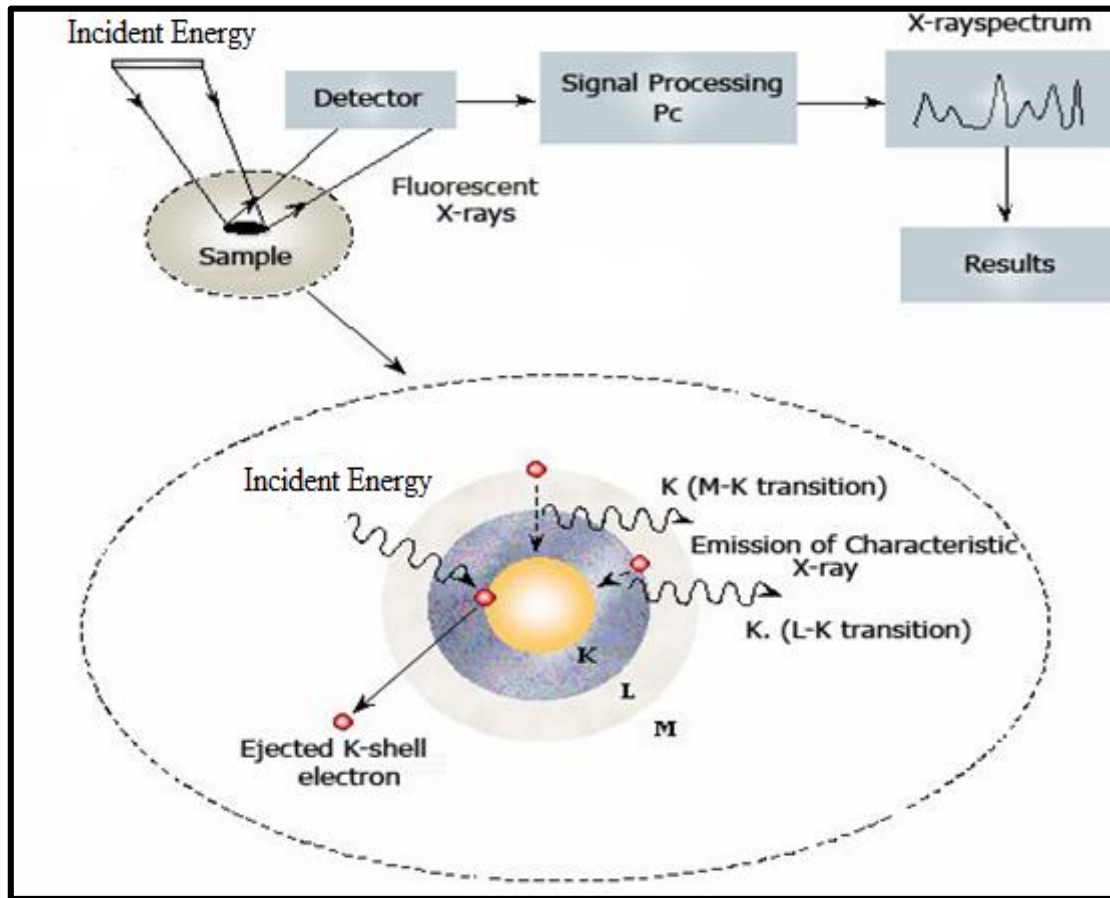


Figure III.7 : Schéma du principe de fonctionnement d'un E.D.S

III.7 : Dispositif expérimental utilisé pour l'analyse chimique (EDS modèle BRUKER).

L'analyse EDS effectuée sur nos échantillons est faite au niveau de notre laboratoire (LECM) en utilisant un spectroscope de rayons X à énergie dispersive (EDS) modèle BRUKER couplé à un microscope électronique M.E.B JOEL 5800. La tension d'accélération des électrodes appliquées est de 20 KV. Le contact avec le support des couches est assuré par la laque d'argent.

III.8 : Caractéristique structurale du substrat :

Au cours de toutes les expériences, des substrats en verre de forme parallélépipédique (71* 26*1mm³) ont été utilisés dans notre étude. La Figure III.8 illustre le diagramme de diffraction du substrat enregistré au niveau du laboratoire de chimie de l'université d'Artois [9]. On peut remarquer l'apparition de deux larges bandes indiquant la nature amorphe du

Chapitre III : Caractérisation structurale et Morphologique des couches minces SnS₂, CdS et des composites (SnS₂)_x (CdS)_{1-x}

substrat, avec une intensité de diffraction très inférieure à celle du matériau cristallisé déposé sur ce substrat. Afin de minimiser l'effet du substrat sur les propriétés structurales des couches minces nous avons choisi celles ayant les épaisseurs les plus importantes.

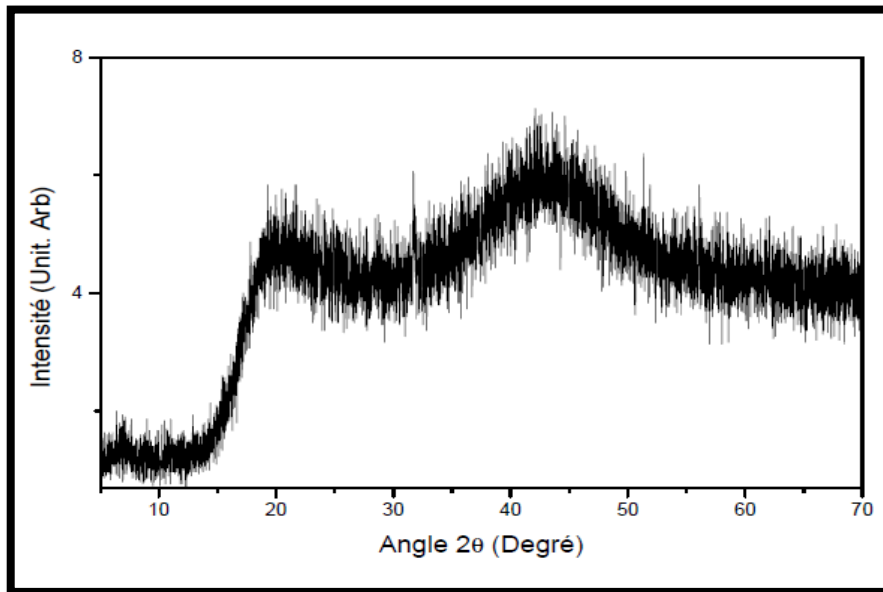


Figure III.8 : Diagramme de diffraction du substrat

III.9 : Caractérisation du composé SnS₂ :

III.9.1 : Caractérisation structurale du composé SnS₂ :

La **figure III.9** montre le spectre de diffraction des rayons X pour la couche mince cristalline du SnS₂ pulvérisée sur un substrat amorphe porté à une température de 350°C. En s'aidant de la carte de diffraction ICCD (Card N° 23-0677) l'indexation du spectre et l'identification du matériau a permis d'identifier plusieurs directions de croissance: (001), (002), (101), (003) correspondant aux angles 14.95°, 30.08°, 31.96° et 45.78° respectivement. Les pics qui y sont présents témoignent d'une bonne cristallisation. L'existence des différents pics d'orientation (hkl) indique la nature poly-cristalline de la couche. Comme il est illustré dans le **Tableau III.2**, un bon accord est observé entre les résultats expérimentaux et la carte (Card N° 23-0677) ce qui permet d'affirmer, sans aucune ambiguïté, que le spectre enregistré est la signature du matériau correspondante à la phase SnS₂ cristallisant dans la structure hexagonale.

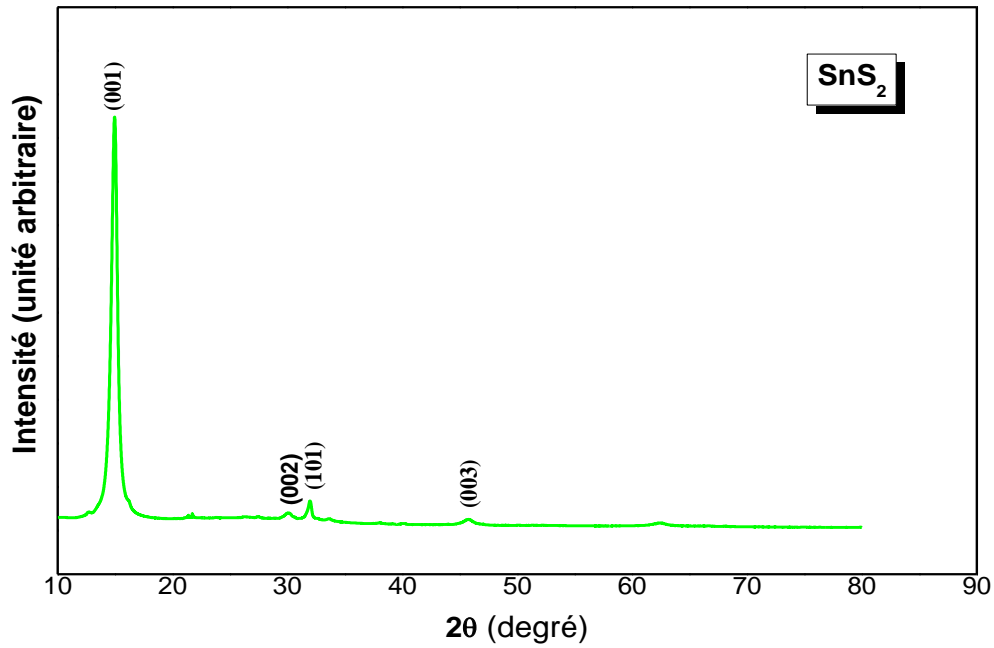


Figure III.9 : Diagramme de diffraction des couches du composé SnS₂ déposées à 350°C.

SnS ₂ (couche fabriquée)			SnS ₂ (ICCD (Card N° 23-0677))		
2θ (degré)	d _{hkl} (Å)	hkl	2θ (degré)	d _{hkl} (Å)	hkl
14.95	5.9231	001	15.028	5.8900	001
30.08	2.9689	002	30.26	2.9510	002
31.96	2.7980	101	32.123	2.7840	101
45.78	1.9804	003	46.119	1.9665	003

Tableau III.2 : Comparaison entre nos résultats du composé SnS₂ et ceux donnés de la fiche ICCD (Card N° 23-0677)

III.9.1.1 Détermination des paramètres de maille du matériau

Les paramètres de maille peuvent être déduits à partir de la distance inter-réticulaire de la maille hexagonale donnée par la relation suivante [21] :

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

Avec :

- $a = b \neq c$ pour une maille hexagonale
- d_{hkl} : la distance inter-réticulaire relative aux indices (h k l)
- (h, k, l) sont les indices de Miller des plans de diffraction.

Les valeurs obtenues des paramètres de maille sont présentés dans le **Tableau III.3**.

Un accord très satisfaisant est observé entre nos résultats et ceux déjà publiés.

Nos résultats		Carte ICCD du SnS ₂ N° 23-0677		Autres résultats		
a(Å)	c(Å)	a(Å)	c(Å)	a(Å)	c(Å)	Réf
3.666	5.921	3.648	5.899	3.628	5.914	[14]

Tableau III.3 : Paramètres de maille du composé SnS₂

III.9.1.2 : Estimation de la taille moyenne des cristallites :

L'estimation de la taille moyenne des grains constituant la couche est rendue possible par l'utilisation de la formule de Scherrer [12] et qu'on rappelle ci-après :

$$G = \frac{k\lambda}{D \cdot \cos(\theta)} \quad \text{III.3}$$

Avec :

- G : est la taille moyenne des cristallites (nm).
- D : est la largeur à mi-hauteur du pic considéré exprimée en (radian) (**Figure III.10**)
- θ : est l'angle de Bragg en (radian).

Chapitre III : Caractérisation structurale et Morphologique des couches minces SnS₂, CdS et des composites (SnS₂)_x (CdS)_{1-x}

- k : est le facteur de forme dépendant de la forme des grains, sa valeur est comprise entre (0.7 et 1.7), dans notre cas on suppose que les grains ont une forme sphérique, et on prend la valeur de ($k=1$) [13].
- λ : est la longueur d'onde du faisceau de rayon X incident (Å).

La largeur à mi-hauteur (voir **Figure III.10**), paramètre intervenant dans la formule de Scherrer, est obtenue par ajustage du pic le plus intense à la loi de Lorentz donnée par l'expression (**III.4**) suivante :

$$y = y_0 + \frac{2A}{\pi} \frac{D}{4(x - x_c)^2 + D^2} \quad \text{III.4}$$

Avec :

- y_0 : ordonnée initiale ou "offset".
- A : aire sous le pic.
- x_c : abscisse centrale.
- D : largeur à mi-hauteur.

La **figure III.11** montre l'opération d'ajustage utilisant le modèle de Lorentz appliqué au pic le plus intense (001) du spectre de diffraction du SnS₂. La longueur d'onde λ du faisceau incident utilisé (raie Cu/K α) étant égale à 1.5406 Å, en appliquant la relation de Scherrer (relation **III.4**), la taille des grains est alors estimée à la valeur :

$$G = 15.59 \text{ nm.}$$

La valeur de la taille des grains calculée est comparable à celle trouvée par I. Bouhaf Kherkhachi et al ($G=15.92$ nm) [14].

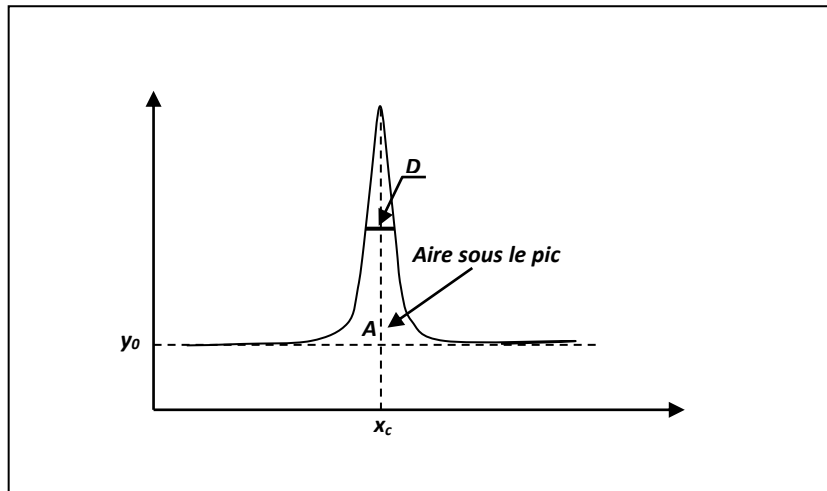


Figure III.10 Les paramètres intervenant dans la loi de Lorentz

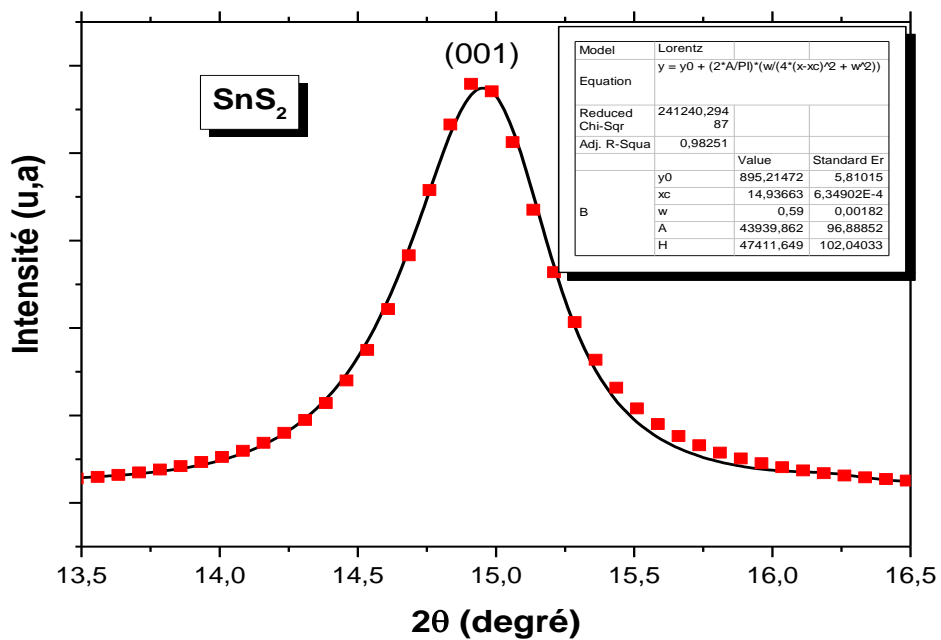


Figure III.11 : Diagramme de diffraction du SnS₂ au voisinage du pic (001)

III.9.1.3 : Détermination des contraintes et de la densité de dislocation :

L'effet des contraintes se traduit sur les diffractogrammes par un déplacement des pics de diffraction (Figure III.12). Les contraintes, sont les forces internes dans la matière. En utilisant la valeur de la taille moyenne des cristallites (G), il est possible d'évaluer la densité

de dislocation (δ) ainsi que les contraintes (ε) (déformations) dans les films selon les formules suivantes [14]:

$$\varepsilon = \frac{D \cdot \cos \theta}{4} \quad \text{III.5}$$

$$\delta = \frac{1}{G^2} \quad \text{III.6}$$

Les valeurs des contraintes et dislocation déterminées sont de l'ordre de : $24.78 \cdot 10^{-4}$ et 411.44 (10^{-5} lignes/nm²) respectivement. En confrontant nos résultats avec les résultats donnés par N. Anitha et al [22] ($\varepsilon = 20 \cdot 10^{-4}$ et $\delta = 400 \cdot 10^{-5}$ lignes/nm²), nous pouvons dire que nos résultats sont concluants.

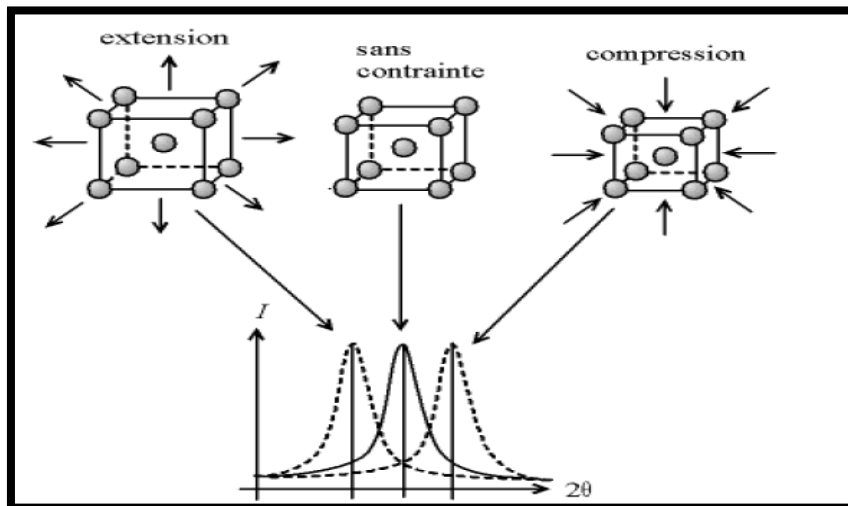


Figure III.12 : Ecart sur la position du pic dû à une contrainte.

III.9.2 : La morphologie et la composition des films SnS₂ :

L'observation des surfaces des films en microscope électronique à balayage permet à la fois de vérifier l'homogénéité des films, la forme et la taille des grains. La **figure III.13** montre la morphologie des couches minces SnS₂ obtenue par microscopie électronique type Joel 5800 en mode électrons secondaires, avec un grossissement de $\times 1300$. Les micrographes électroniques de balayage MEB de la couche de disulfure d'étain (SnS₂) déposée par la technique spray pyrolysis sur un substrat en verre a montré que ce film est uniforme, dense, lisse, et couvrent très bien la surface du substrat, en plus on peut déduire que

Chapitre III : Caractérisation structurale et Morphologique des couches minces SnS₂, CdS et des composites (SnS₂)_x (CdS)_{1-x}

la couche paraît de faible rugosité. Il est clair aussi que les tailles des cristallites sont très faibles, donc il est difficile d'apprécier la taille moyenne des cristallites de façon précise.

La figure III.14 représente le spectre EDS des couches minces du SnS₂ déposé par la technique Spray pyrolysis sur un substrat en verre. La composition des films du SnS₂ a été analysée à l'aide d'un microscope électronique à balayage SEM (Joel 5800) équipé d'un système d'analyse EDS (modèle BRUKER).

Le spectre EDS des films montrent la présence de deux éléments l'Étain Sn et le Soufre S avec des proportions (pourcentage atomique) autour de 60.619 % pour le Sn et de 39.381 % pour le S. Ces résultats sont en bonne concordance avec la littérature [17]. On peut remarquer que le rapport atomique Sn / S des couches élaborées est de l'ordre de 1.53. Cette valeur indique bien un léger excès d'étain par rapport au soufre dans le matériau. Notons que la présence du Si dans le spectre EDS est due à l'effet du substrat.

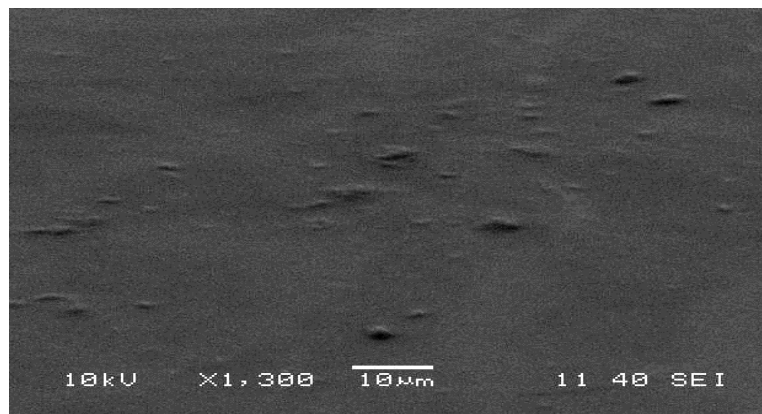


Figure III.13 : Images MEB pour l'échantillon SnS₂ déposé sur un substrat en verre.

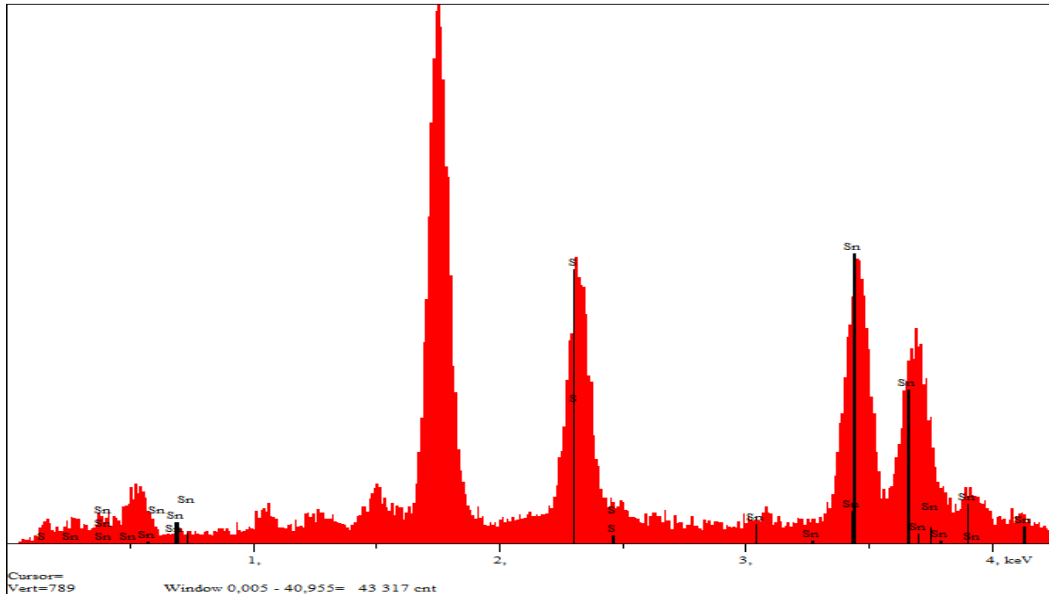


Figure III.14 : Spectres EDS des couches minces du composé SnS₂ déposées par la technique Spray pyrolysis sur un substrat en verre.

III.9.3 : Effet de la température du substrat sur le composé SnS₂.

La **figure III.15** représente les spectres DRX des couches minces du SnS₂ déposés à différentes températures du substrat. A partir de cette figure, on peut constater que pour les températures 300 et 325°C les couches déposées du SnS₂ ne sont pas pur. En plus de la phase SnS₂ indexé par les pics les plus intenses (001) et (101), il y a l'existence de la phase Sn₂S₃ marquée par les pics associés aux plans (200), (130), (121), (150), (051) et (341). Par ailleurs pour les températures 350 et 375°C on remarque l'apparition seulement des pics qui correspondent à la phase SnS₂, et l'extinction totale de la phase Sn₂S₃.

La **figure III.16** représente les images MEB des couches minces du SnS₂ déposés à différentes températures du substrat. Nous pouvons remarquer que la morphologie des surfaces des échantillons connaît des changements notables lorsque la température du substrat augmente de 300 °C à 375 °C. Nous remarquons aussi que les surfaces des couches sont régulières et paraient de faible rugosité ce qui indique une bonne cristallinité. Il est clair aussi que la surface des films est passée d'une couche avec des grains en forme d'aiguille à des couches en forme étoile avec l'augmentation de la température.

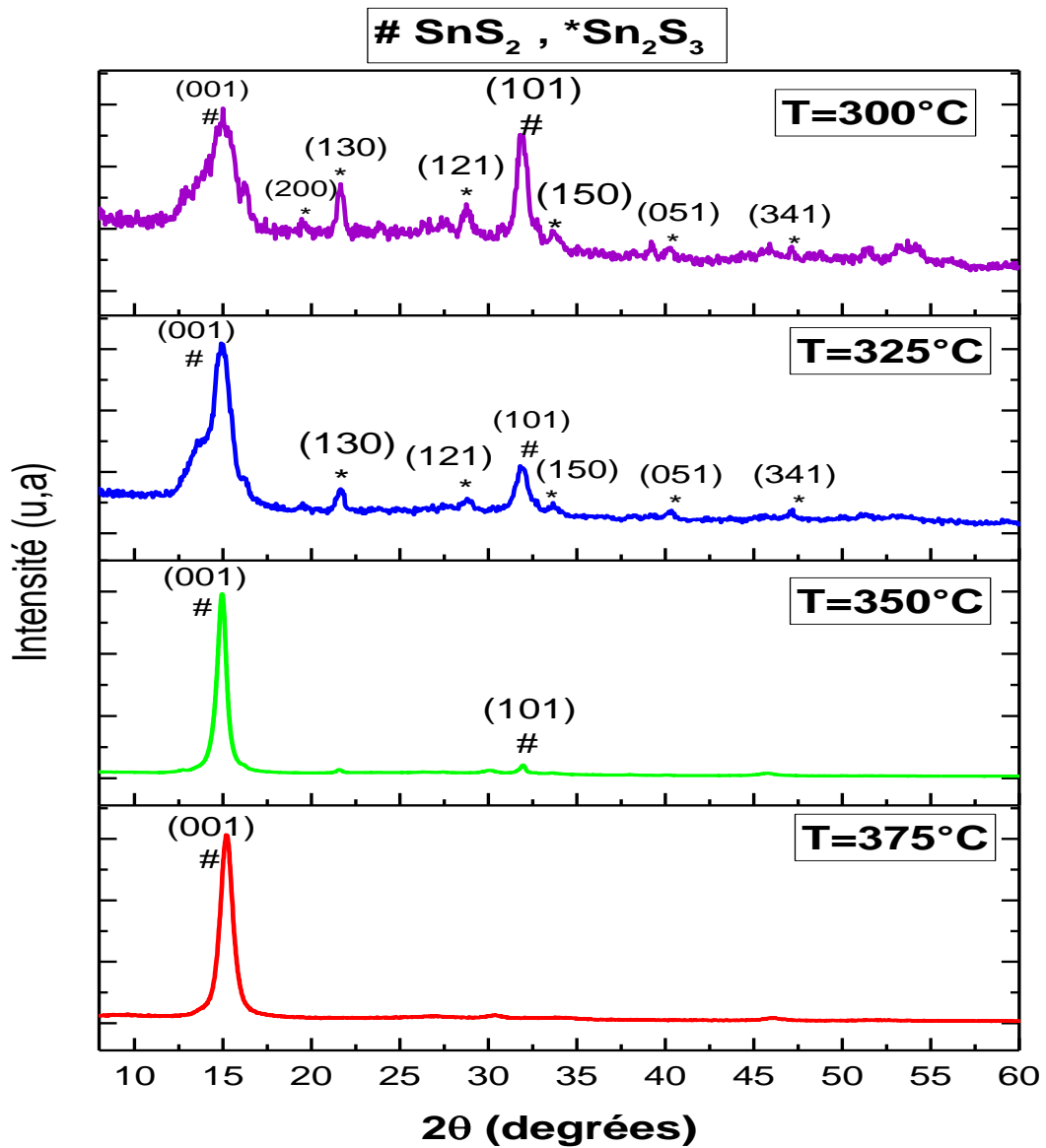


Figure III.15 : Spectres de diffraction des couches minces des films SnS₂ déposés à différentes températures de substrat (T=300°C, 325°C, 350°C, 375°C)

Chapitre III : Caractérisation structurale et Morphologique des couches minces SnS₂, CdS et des composites (SnS₂)_x(CdS)_{1-x}

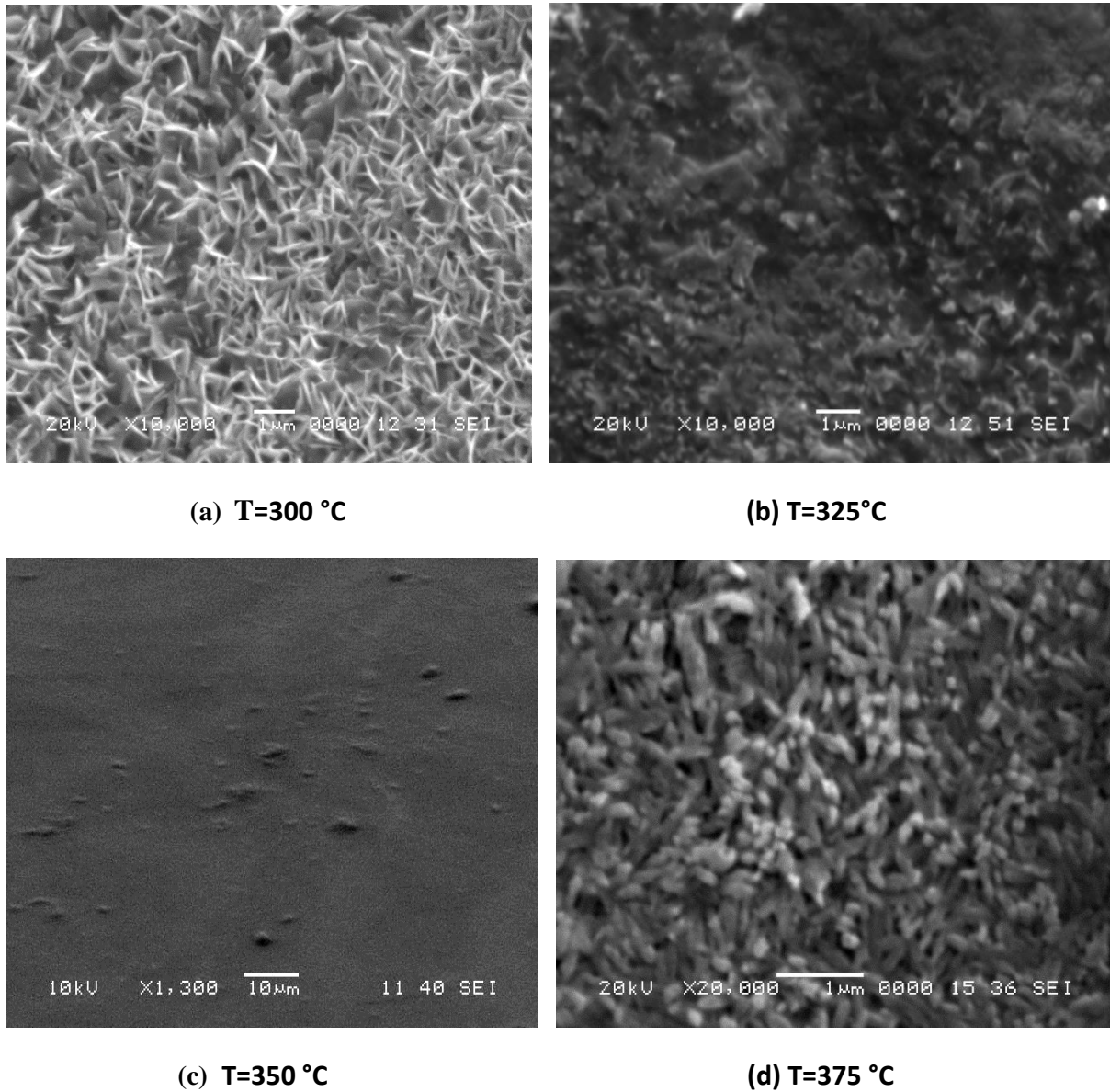


Figure III.16 : Images MEB des couches minces des films SnS₂ déposés à différentes températures de substrat ((a) T=300°C, (b) T=325°C, (c) T=350°C, (d) T=375°C) obtenus par spray pyrolysis.

III.10 : Caractérisation du composé CdS :

III.10.1 : Caractérisation structurale du composé CdS :

La **figure III.17** montre le spectre de diffraction des couches minces du CdS obtenues à une température du Substrat de 350°C. D'après le spectre de diffraction nous constatons que le

matériau déposé offre une bonne cristallisation. Les pics qui y sont présents sont bien résolus et ont une largeur très fine. En faisant la comparaison entre les distances inter-réticulaires données par la relation de Bragg décrite précédemment et celles de la fiche ICCD (Card n° :41-1049), nous avons déduit les pics bien résolus qui sont présentés sur le spectre de diffraction. Une lecture comparative de nos résultats et ceux donnés par la fiche ICCD Card n° :41-1049 (**Tableau III.4**) permet d'affirmer que le diagramme de diffraction enregistré représente bien la signature du matériau CdS dont la structure est hexagonal (Wurtzite).

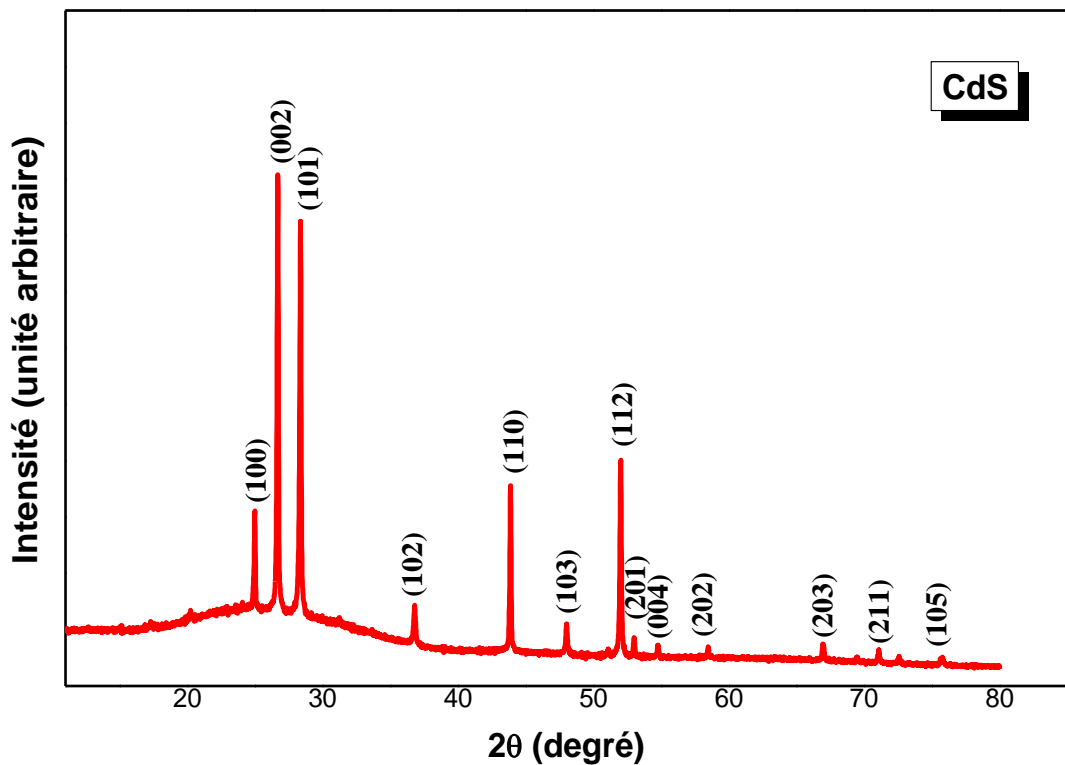


Figure III.17 : Spectre de diffraction de la couche du composé CdS obtenu par spray pyrolysis

**Chapitre III : Caractérisation structurale et Morphologique des couches minces SnS₂,
CdS et des composites (SnS₂)_x (CdS)_{1-x}**

CdS (couche fabriquée)			CdS (ICCD (Card N° 41-1049))		
2θ (degré)	d _{hkl} (Å)	hkl	2θ (degré)	d _{hkl} (Å)	hkl
24.98	3.5617	100	24.806	3.586	100
26.68	3.330	002	26.506	3.360	002
28.36	3.1444	101	28.181	3.164	101
36.78	2.4416	102	36.618	2.452	102
43.87	2.0620	110	43.679	2.070	110
48.01	1.8934	103	47.837	1.900	103
52.01	1.7568	112	51.822	1.763	112
53.00	1.7263	201	52.794	1.732	201
54.75	1.6752	004	54.584	1.680	004
58.47	1.5772	202	58.276	1.582	202
66.94	1.3967	203	66.769	1.400	203
71.07	1.3253	211	70.86	1.3287	211
75.76	1.2545	105	75.478	1.2585	105

Tableau III.4 : Comparaison entre nos résultats du composé CdS et ceux donnés de la fiche ICCD (Card N° 41-1049).

III.10.1.1 Détermination des paramètres de maille du matériau

En appliquant la relation (III.2) aux deux pics les plus intenses fournis par le spectre expérimental [pics (002) et (101)], on peut déterminer les paramètres de maille "a et c" de la structure. Ces paramètres sont estimés être respectivement de l'ordre de :

$$a = 4.115 \text{ \AA} \quad c = 6.677 \text{ \AA}$$

Dans le tableau suivant (Tableau III.5), on y trouve certains résultats relatifs aux paramètres de maille du composé CdS donnés par d'autres références pour comparaison.

Nos résultats		Carte ICDD du CdS N° 41-1049		Autres résultats		
a(Å)	c(Å)	a(Å)	c(Å)	a(Å)	c(Å)	Réf
4.115	6.677	4.141	6.719	4.134	6.696	[15]
				4.103	6.666	[16]

Tableau III.5 : Paramètres de maille du CdS

En comparant nos résultats avec la littérature (voir Tableau III.5), nous pouvons conclure que nos résultats sont concluants.

III.10.1.2 : Estimation de la taille moyenne des cristallites :

La taille des cristallites est calculée à partir de la formule de Scherrer (expression III.3) donnée précédemment. Comme auparavant en appliquant l'ajustage du pic le plus intense du spectre de diffraction du CdS par le modèle de Lorentz. La valeur déterminée de la taille des grains est de l'ordre de :

$$G = 88.26 \text{ nm.}$$

Ce résultat est relativement proche de celui trouvé par S, Aksay et al [27] (G = 82 nm) qui a utilisé la technique spray pyrolysis ultrasonique.

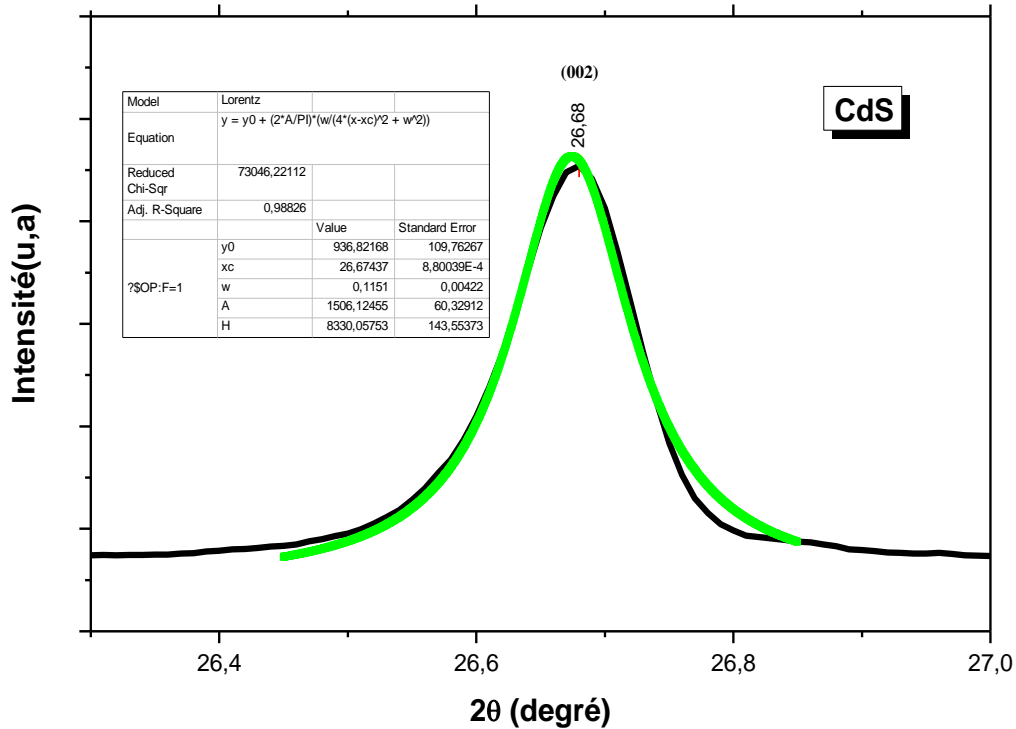


Figure III.18 : Spectre de diffraction du CdS au voisinage du pic (002).

D’après ce résultat nous constatons que la taille des grains est importante, ce qui confirme les résultats de la DRX, dans ce résultat nous avons trouvés l’allure des pics très fins dans le spectre.

III.10.1.3 : Détermination des contraintes et de la densité de dislocations :

Les contraintes (ϵ) et la densité des dislocations (δ) ont été calculées par les équations (III.5 et III.6). Les valeurs déterminées sont de l’ordre de :

$$\epsilon = 4.37 \cdot 10^{-4} \text{ et } \delta = 12.83 \cdot 10^{-5} \text{ (lines/nm}^2\text{)}$$

Ces résultats sont relativement proches de ceux trouvés par M. Muthusamy et al [23] qui a utilisé la technique bain chimique CBD (chemical bath deposition). Nous constatons des faibles valeurs de stress (contraintes) et de la densité de dislocation pour le cas du CdS. Par conséquent, cet échantillon présente une meilleure qualité cristalline que le SnS₂.

III.10.2 : La morphologie et la composition des films CdS :

La **figure III.19** présente l'image de la surface de la couche CdS obtenue par la microscopie électronique à balayage (MEB). On remarque que la surface de la couche de CdS est dense et entièrement couverte par des grains distribués d'une façon presque uniforme. On peut aussi remarquer que la surface présente une rugosité plus importante que celle de la couche de SnS₂.

Afin de confirmer la composition de nos films nous avons eu recours à l'analyse par EDS à l'aide d'un microscope électronique à balayage équipé de l'EDS. Sur la **Figure III.20**, nous avons rapporté le spectre EDS typique des couches de CdS. Comme on peut le voir, nos films sont composés de Cd et de S avec une composition atomique de l'ordre de : Cd = 62.825 % et S = 37.175 %, avec un rapport atomique Cd/S=1.689. Les autres éléments présents dans le spectre proviennent du substrat en verre. Nous remarquons également que le taux du soufre est plus faible que celui du cadmium. Ceci est en accord avec l'ensemble des auteurs [18] car le soufre est plus volatil que le cadmium.

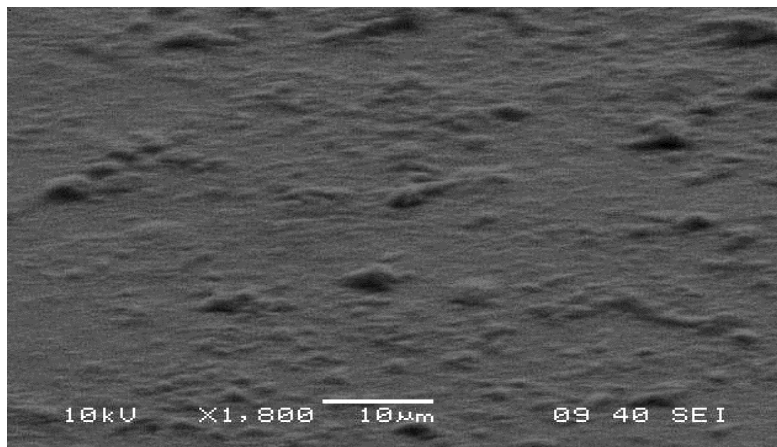


Figure III.19 : Image MEB pour échantillon CdS déposé sur un substrat en verre.

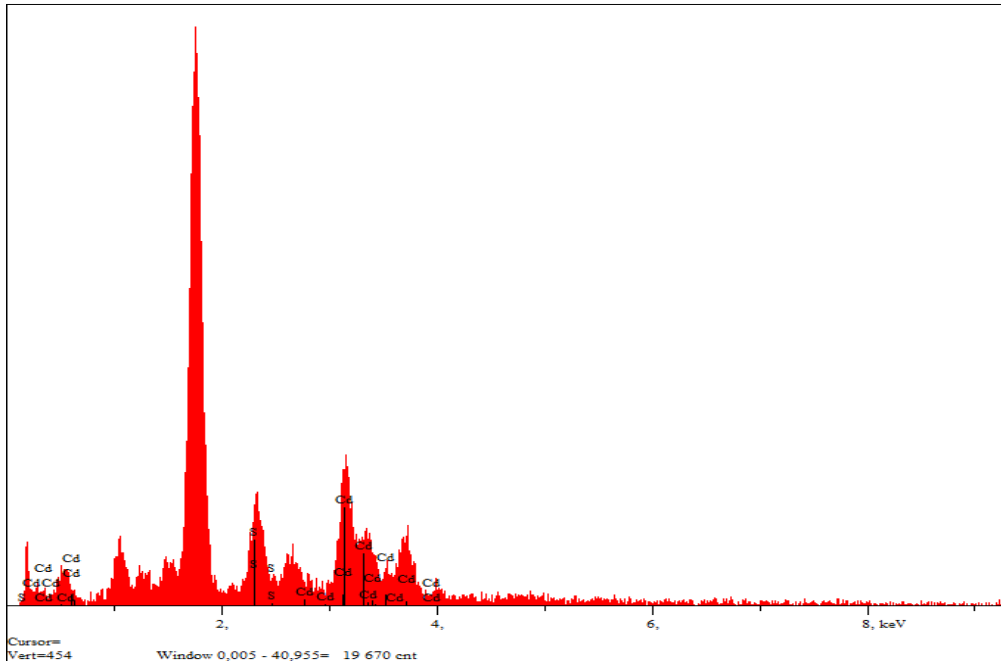


Figure III.20 : Spectre EDS des couches minces du composé CdS déposées par la technique Spray pyrolysis sur un substrat en verre.

III.11 : Caractérisation des couches minces (SnS₂)_x (CdS)_{1-x} déposées à une

Température du substrat de 350°C:

III.11.1 : Caractérisation structurale des couches minces (SnS₂)_x (CdS)_{1-x} :

La Figure III.21 représente les spectres de diffraction des rayons X (DRX) obtenus pour les couches minces (SnS₂)_x (CdS)_{1-x} pour différentes concentration x ($x=1, 0.8, 0.5, 0.2, 0$). La procédure adoptée pour l'obtention des couches minces (SnS₂)_x (CdS)_{1-x} est identique à celle des couches minces des composés SnS₂ et CdS. Au vue de ces spectres (Figure III.21), la première constatation qui s'impose nous conduit à affirmer que les couches obtenues sont très bien cristallisées, le grand nombre des pics qui y sont présents confirme l'aspect polycristallin des couches minces obtenues. Aucune phase supplémentaire n'est observée dans la limite de détection de la technique DRX utilisée. Avec l'usage de la relation de diffraction de BRAGG ($2d \cdot \sin(\theta) = \lambda$) d'une part, et le concours aux cartes de diffraction ICCD

Chapitre III : Caractérisation structurale et Morphologique des couches minces SnS₂, CdS et des composites (SnS₂)_x (CdS)_{1-x}

(n° : 23-0677) pour la phase SnS₂ et la carte ICCD (n° : 41-1049) pour la phase CdS, nous avons procédé à l'indexation des spectres et à l'identification des matériaux.

Dans le tableau suivant (**Tableau III-6**), sont reportés respectivement le résumé de ce travail, et les cartes *ICCD* (n° : 23-0677) et (n° : 41-1049). Une lecture comparative permet d'affirmer que les diagrammes de diffractions enregistrées représentent bien la signature des matériaux CdS et du SnS₂. D'après le diagramme DRX nous pouvons remarquer que pour la concentration $x=0.8$, il y a la présence des plans réflecteurs (100), (002) et (101) correspondant à la phase CdS (Structure Wurtzite). Concernant la phase SnS₂ est observé par un seul plan réflecteur (001) Cette coexistence des deux matériaux différents nous permet de dire que le matériau fabriqué est un composite. Par contre pour la concentration $x=0.5$ et $x=0.2$, on observe très clairement l'extinction totale de la phase SnS₂ et la présence majoritaire des pics de la phase CdS. Dans cette situation on peut dire que la phase CdS est devenue dominante dans ces matériaux avec les orientations préférentiels (002) et (101), ce qui suggère que le Sn devient dans ce cas un dopant dans les films Cd_{1-x}Sn_xS ($x=0.5$ et $x=0.2$). Ce phénomène a été déjà observé par Tulay Ozer et al [19] dans la préparation du Cd_{1-x}Sn_xS ($x=0.2$) par la technique spray ultrasonique. Signalons en outre, le changement de la raie de l'orientation préférentielle (002) du composé CdS ($x=0$) qui passe du plan (002) au plan (101) dans le cas du mélange ($x=0.2$). Ce changement peut être attribué à plusieurs phénomènes, telles que l'effet des contraintes résiduelles dans le film causé par l'incorporation des atomes du Sn, et le désordre structurale. Le phénomène du désordre va être vérifié lorsqu'on étudiera l'énergie d'Urbach dans le prochain chapitre. D'après le spectre de diffraction, on peut aussi remarquer que les amplitudes des raies des films ($x=0.2, 0.5, 0.8$) sont devenues moins intenses comparativement aux raies du composé CdS, ceci dénote une dégradation de la cristallinité des films.

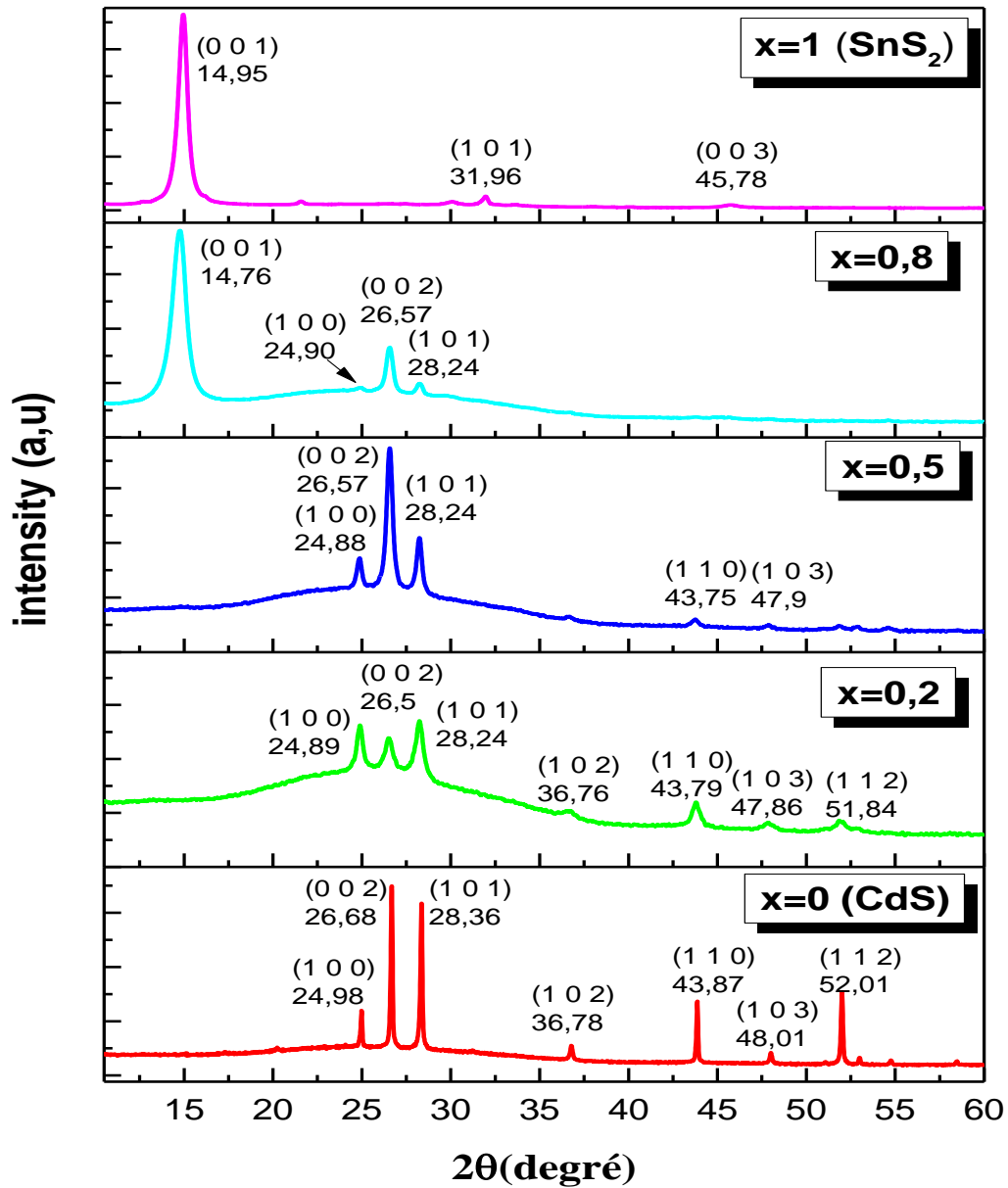


Figure III.21 : diagrammes de diffraction des couches minces (SnS₂)_x(CdS)_{1-x} pour différentes concentrations x (x=1, 0.8, 0.5, 0.2, 0)

**Chapitre III : Caractérisation structurale et Morphologique des couches minces SnS₂,
CdS et des composites (SnS₂)_x (CdS)_{1-x}**

x=1	x=0.8	x=0.5	x=0.2	x=0	Card N° : 41-1049 CdS		Card N° : 23-0677 SnS₂	
d_{exp}	d_{exp}	d_{exp}	d_{exp}	d_{exp}	d_{hkl}	hkl	d_{hkl}	hkl
5.923	5.994	-	-	-	-	-	5.8900	001
2.968	3.579	3.574	3.574	3.5617	3.586	100	2.9510	002
2.798	3.352	3.352	3.360	3.330	3.360	002	2.7840	101
1.980	3.157	3.157	3.157	3.144	3.164	101	1.9665	003
-	-	2.449	2.443	2.441	2.452	102	-	-
-	-	2.0679	2.065	2.062	2.070	110	-	-
-	-	1.897	1.909	1.893	1.900	103	-	-
-	-	1.760	1.762	1.756	1.763	112	-	-
-	-	1.702	-	1.726	1.732	201	-	-
-	-	1.680	-	1.675	1.680	004	-	-

Tableau III.6 : Comparaison entre les distances inter-réticulaire des films de différentes concentrations de (SnS₂)_x (CdS)_{1-x} (x=1, 0.8, 0.5, 0.2, 0) avec les fiches standards des composés.

III.11.1.1 : Evolution des paramètres du réseau des couches minces (SnS₂)_x (CdS)_{1-x} :

Comme pour le composé CdS qui cristallise dans le système hexagonal, il nous a permis d'utiliser la relation (III.2) pour déterminer le paramètre de maille des couches minces (SnS₂)_x (CdS)_{1-x}. La figure III.22 représente l'évolution du paramètre de maille en fonction de la concentration x. Il apparaît clairement que plus le volume de solution en étain augmente dans les films CdS plus le paramètre de maille augmente jusqu'à la concentration x=0.5 puis reste constant. Cette augmentation se traduit par un élargissement de la maille et un décalage des pics de diffractions vers les faibles valeurs de (θ). Ceci peut être s'expliquer par l'incorporation des atomes du Sn dans le réseau CdS en position d'insertion [24,25].

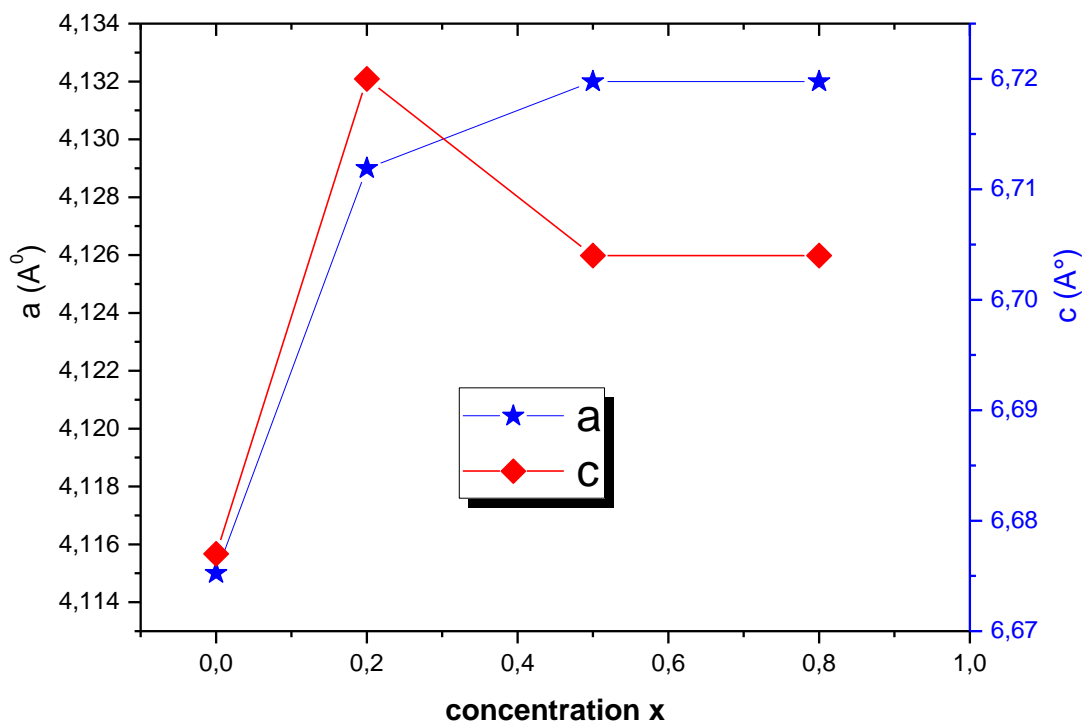


Figure III.22 : Variation du paramètre de maille des films (SnS₂)_x (CdS)_{1-x} en fonction de la concentration x (0, 0,8, 0,5, 0,2).

Pour clarifier la dernière suggestion, nous avons étudié le shift des pics les plus intenses (voir **Figure III.23**) des films (SnS₂)_x (CdS)_{1-x} pour (x = 0.2, 0.5, 0.8). Nous remarquons que le déplacement des pics de diffraction des films se manifeste vers les faibles valeurs de 2θ. Ceci est dû probablement au changement des valeurs des paramètres du réseau. Ce changement peut être causé soit par la présence des impuretés dans le réseau du CdS (insertion des atomes du Sn dans le réseau du CdS) soit sous l'effet des contraintes sur le matériau (voir **Tableau III.7**). On peut aussi suggérer que le shift peut être induit par l'effet des deux phénomènes (insertion +contrainte) en même temps. Ce phénomène a été observé par plusieurs auteurs [26,27].

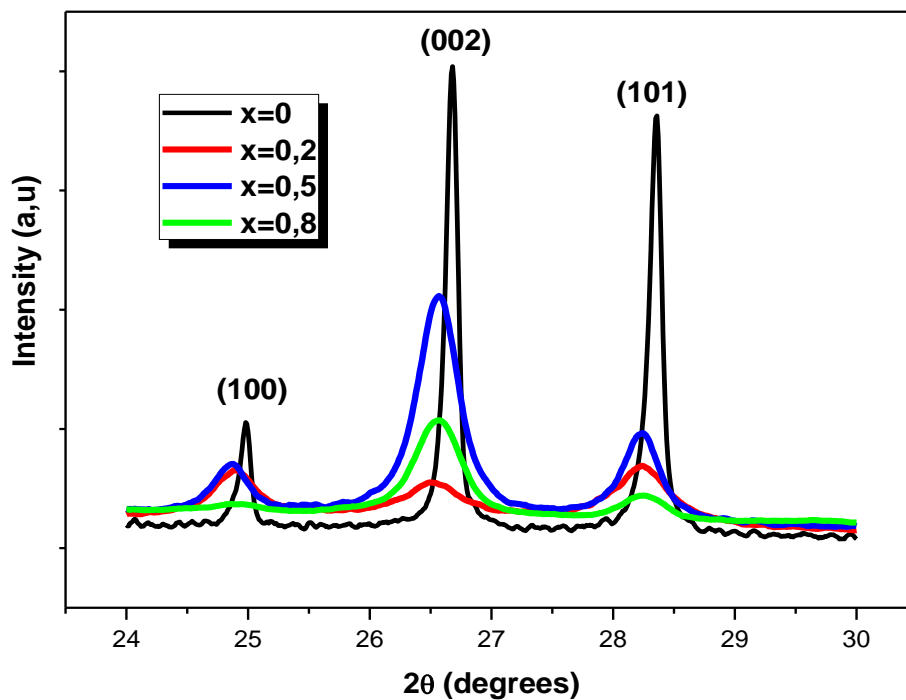


Figure III.23: Le Shift des pics de diffractions des films (SnS₂)_x (CdS)_{1-x}

III.11.1.2 : Estimation de la taille moyenne des cristallites :

Les tailles moyennes des grains pour chaque couche ont été calculées en utilisant la loi de Scherrer (Equation **III.3**). La taille des cristallites des couches (SnS₂)_x (CdS)_{1-x} (x=1, 0.8, 0.5, 0.2, 0) a été déterminée à partir des valeurs de la mi-hauteur des pics dominants du CdS

Chapitre III : Caractérisation structurale et Morphologique des couches minces SnS₂, CdS et des composites (SnS₂)_x (CdS)_{1-x}

et du SnS₂, à savoir le pic (002) et (001) respectivement. Les valeurs trouvées sont reportées dans le **Tableau III.7**.

La **Figure III.24** représente l'évolution de la taille des cristallites des films en fonction de la concentration x . La première remarque qu'on l'aperçoit à partir de cette figure c'est que la taille des cristallites des films CdS a diminué avec l'augmentation de la concentration de l'étain (Sn), ceci signifie que l'incorporation du Sn dégrade la cristallinité du CdS. Ce résultat a été aussi observé par Tulay Ozer et al. [19,27]. Nous constatons également que la taille moyenne des grains est d'environ 23 nm et que cette valeur reste constante pour les différents concentrations ($x=0.2, 0.5$ et 0.8) (voir **Figure III.24**).

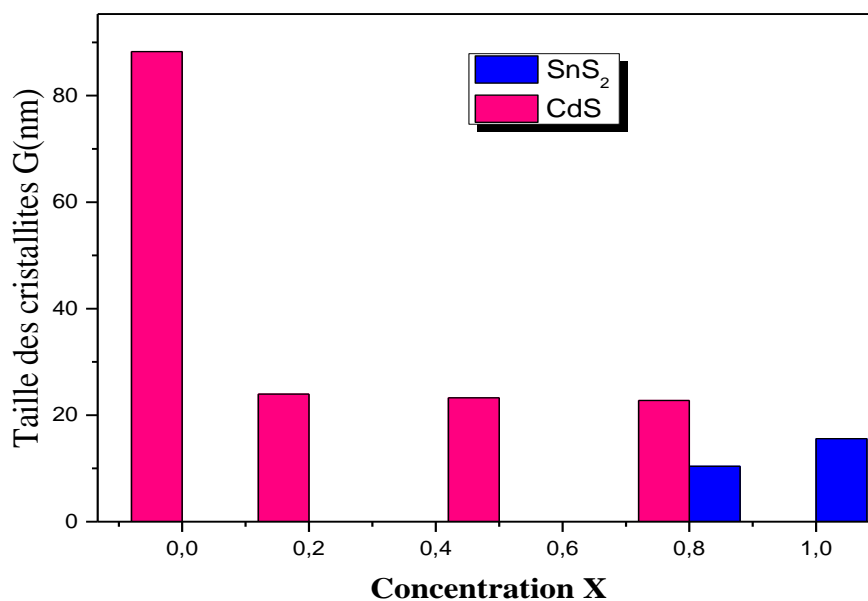


Figure III.24 : variation de la taille des cristallites des films (SnS₂)_x (CdS)_{1-x} en fonction de la concentration x ($x=1, 0.8, 0.5, 0.2, 0$)

III.11.1.3 : Détermination des contraintes et de la densité de dislocations :

Les équations (III.5 et III.6) ont été exploitées pour déterminer la densité des dislocations " δ " et les contraintes " ϵ " des films de (SnS₂)_x (CdS)_{1-x}. Le **Tableau III.7** résume les valeurs de la densité des dislocations et des contraintes des films (SnS₂)_x (CdS)_{1-x} pour les différentes concentrations x ($x=1, 0.8, 0.5, 0.2, 0$) Comme on peut le constater, les contraintes et les

Chapitre III : Caractérisation structurale et Morphologique des couches minces SnS₂, CdS et des composites (SnS₂)_x (CdS)_{1-x}

dislocations estimées à partir du pic le plus intense (002) des films CdS augmentent avec l'augmentation de la concentration du Sn. Ceci peut être expliqué comme auparavant par l'insertion des atomes du Sn dans le réseau du CdS.

$(\text{SnS}_2)_x (\text{CdS})_{1-x}$	Phase	Taille des cristallites (G) (nm)	Densité de Dislocation (δ) (10^{-5} line/nm ²)	contraintes (ϵ) (10^{-4})
x= 1	SnS ₂	15.59	411.44	24.78
x=0.8	Composite (SnS ₂) _{0.8} (CdS) _{0.2}	22.76	193.04	18.48
x=0.5	Cd _{0.5} Sn _{0.5} S	23.25	184.99	16.97
x=0.2	Cd _{0.8} Sn _{0.2} S	23.95	172.64	16.05
x = 0	CdS	88.26	12.83	4.37

Tableau III.7 : Paramètres structuraux des couches minces (SnS₂)_x (CdS)_{1-x} déposées par la technique spray pyrolysis pour différentes concentrations (x=1,0.8, 0.5, 0.2, 0).

III.11.2 : Analyse du spectre de diffraction de la couche composite (SnS₂)_{0.8} (CdS)_{0.2} :

Le diagramme de l'échantillon préparé à une température de 350°C par la technique Spray pyrolysis à partir d'une solution de 80% (SnCl₂-H₂O+ Thiourée) et 20% en (CdCl₂- 2H₂O+ Thiourée) est présenté dans la **Figure III.25**. On observe très nettement d'un seul pic situé à $2\theta = 14.76^\circ$ correspondant au plan (001) qui caractérise la phase hexagonale du SnS₂, On note également l'existence d'autres pics moins intenses, situés aux angles 24.90° , 26.57° et 28.24° qui correspondent aux plans (100), (002) et (211) de la phase hexagonale de CdS. Les pics obtenus sont indexés en comparant les données expérimentales avec les cartes standards (**Tableau III.6**). On peut voir la disparition des plans (hkl) correspondant à la phase CdS (raies : (102), (110), (103), (112), (201), (004)), nous constatons aussi que les intensités des raies sont devenues moins intenses comparativement aux raies de composé CdS (x=0), ceci peut être dû à des contraintes résiduelles dans le film.

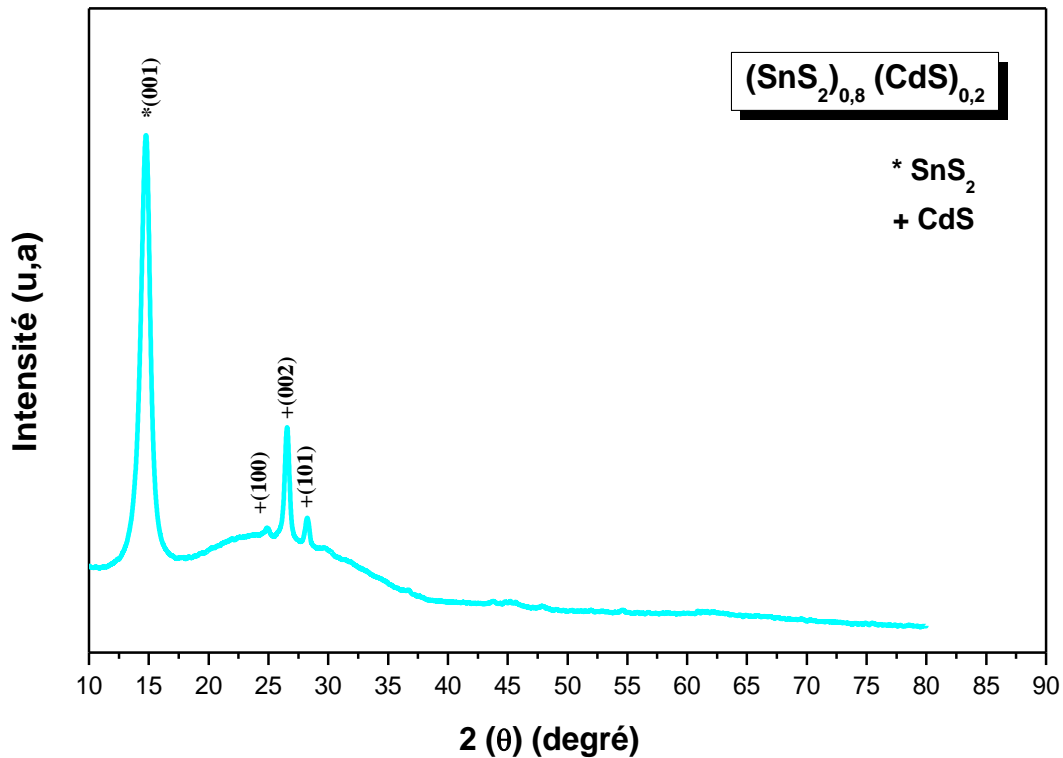


Figure III.25 : Spectre de diffraction de la couche du (SnS₂)_{0.8} (CdS)_{0.2} obtenu par spray pyrolysis

III.11.3 : Analyse du spectre de diffraction des couches Cd_{1-x}Sn_xS (x = 0.5 et 0.2):

Les Figure III.26 et III.27 représentent respectivement les spectres de diffraction des échantillons élaborés pour les concentrations x=0.5 et 0.2. À partir de ces spectres on constate que pour les deux échantillons l'absence totale des raies caractéristiques de la phase SnS₂. Ce qui indique qu'il s'agit d'un matériau composé dopé et non pas un composite. Pour la composition x = 0.5 l'opération d'indexation des plans a donné les pics : (100), (002), (101), (102), (110), (103), (112), (201) et (004) respectivement et qui correspondent à la phase du CdS.

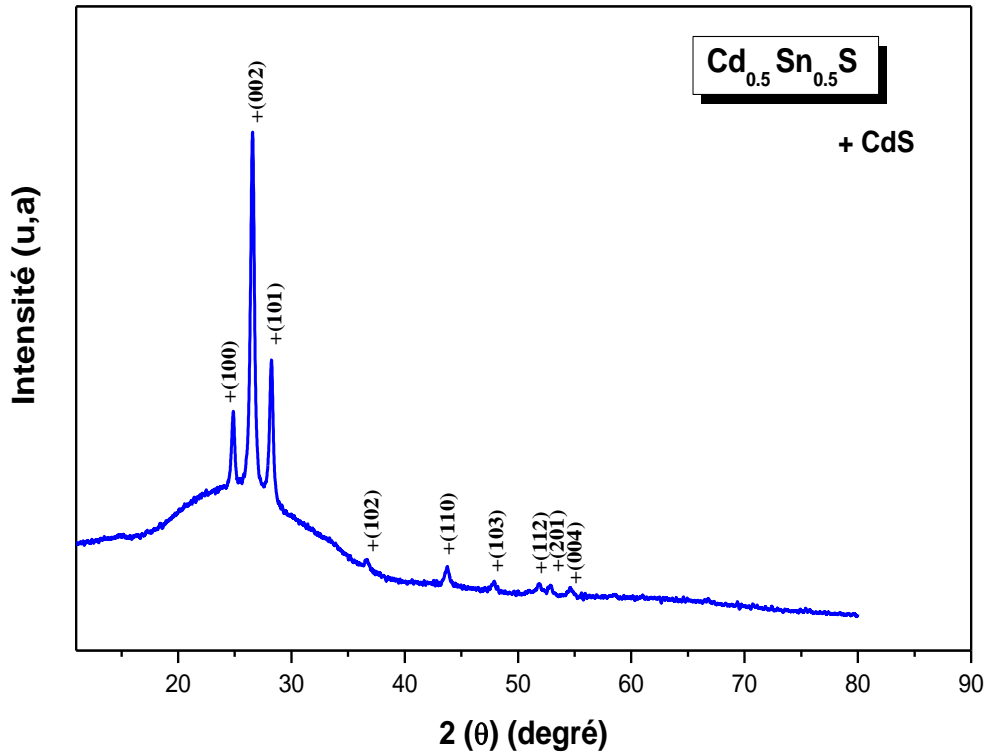


Figure III.26 : Spectre de diffraction de la couche du Cd_{0.5}Sn_{0.5}S obtenu par spray pyrolysis

Pour la concentration $x = 0.2$, nous retrouvons toujours les mêmes raies qui ont été déjà identifiées précédemment ($x=0.5$). En plus on remarque le changement de la raie de l'orientation préférentielle (002) du composé CdS qui passe au plan (101) dans le cas de la concentration $x=0.2$. Notons que le même spectre a été obtenu par Tulay .Ozer et al [19] pour le Cd_{0.8}Sn_{0.2}S, la seule différence consiste dans l'absence des raies (202) et (203).

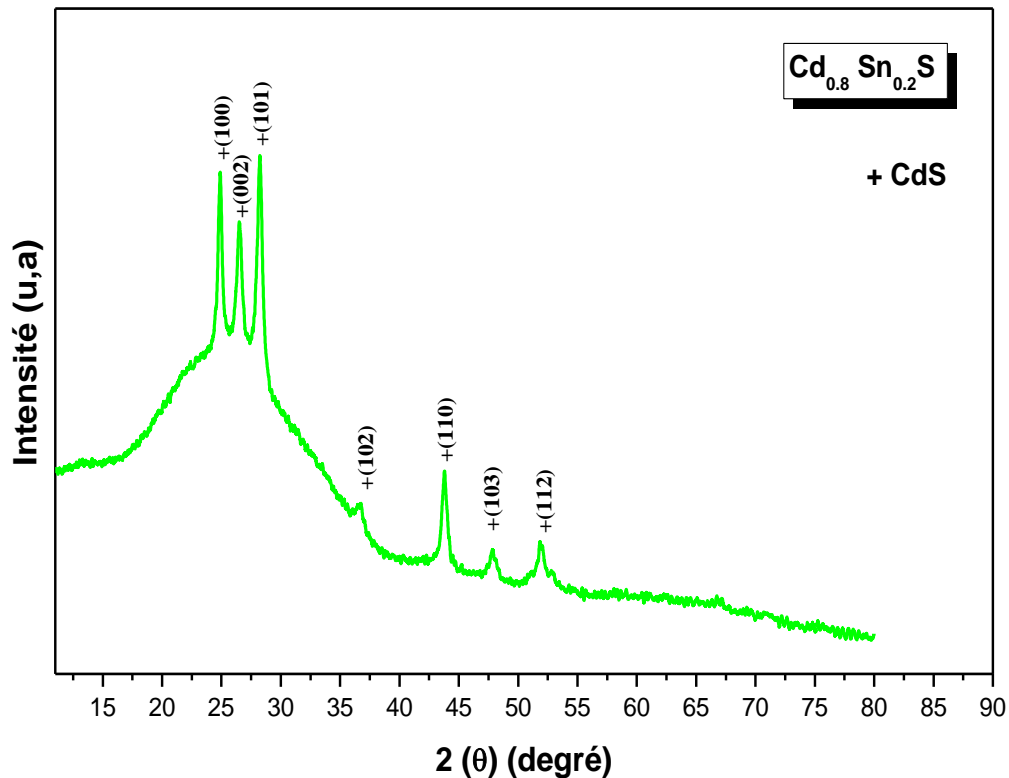


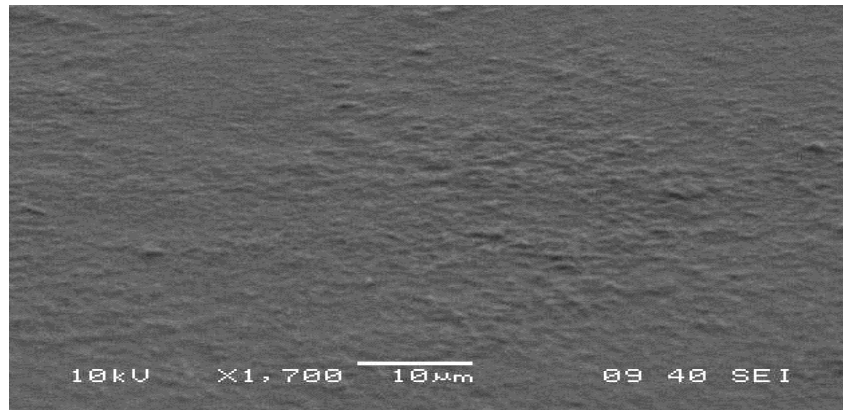
Figure III.27 : Spectre de diffraction de la couche du Cd_{0.8} Sn_{0.2}S obtenu par spray pyrolysis

III.11.4 : La morphologie et la composition des films (SnS₂)_x (CdS)_{1-x} :

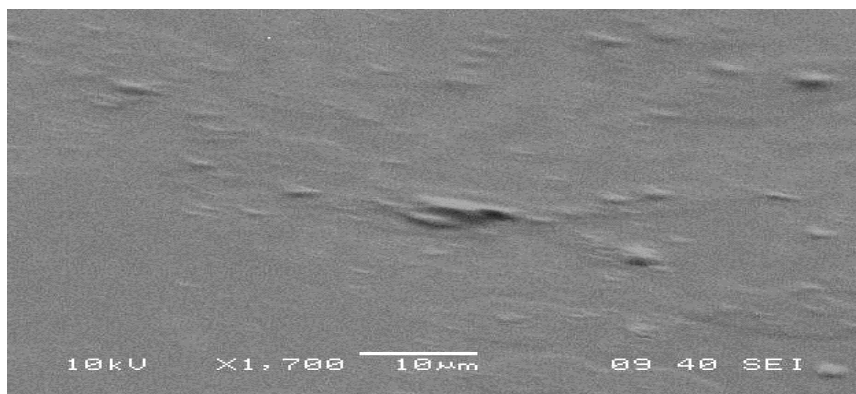
La Figure III.28 représente les images MEB des couches minces (SnS₂)_x (CdS)_{1-x} (x=0.2, 0.5, 0.8) déposées sur des substrats amorphes en verre à une température de 350°C par la technique spray pyrolysis. Les images microscopiques de la Figure III.28 ont été obtenues avec les paramètres de visualisation suivants : grossissement : x 17000 et ACCV = 10KV. À partir de ces micrographes, on peut observer que la morphologie des films est dense, compacte, homogène et continue avec des tailles des grains plus petits que ceux des couches du composé CdS (Figure III.19), ceci qui confirme les résultats obtenus par la DRX (Tableau III.7). La surface de la couche préparée à une concentration x=0.8 révèle clairement l'aspect poly-cristallin de la couche et une surface homogène avec une structure granulaire dont les grains sont très petits et nanométriques et une rugosité plus importante que celle des couches correspondantes aux concentrations x=0.5 et x=0.2. Des surfaces lisses avec des

Chapitre III : Caractérisation structurale et Morphologique des couches minces SnS_2 , CdS et des composites $(\text{SnS}_2)_x (\text{CdS})_{1-x}$

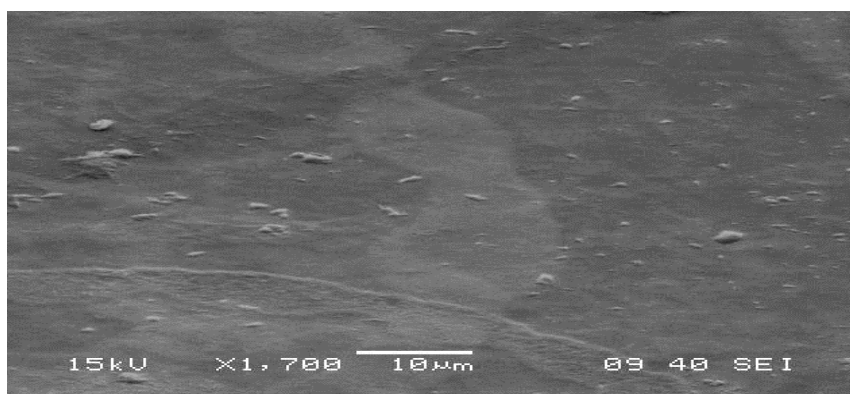
petites particules de différentes formes et tailles sont observées pour ces couches, ce qui indique une nucléation uniforme à travers la surface des films.



(a)



(b)



(c)

Figure III.28 : Images MEB des couches minces $(\text{SnS}_2)_x (\text{CdS})_{1-x}$ préparées aux différentes concentrations. (a) $x=0.8$, (b) $x=0.5$, (c) $x=0.2$, avec un grossissement $\times 1700$.

Chapitre III : Caractérisation structurale et Morphologique des couches minces SnS₂, CdS et des composites (SnS₂)_x (CdS)_{1-x}

Afin de confirmer la composition de nos films nous avons eu recours à l'analyse par EDS. Sur la **Figure.III.29**, nous avons rapporté les spectres EDS des couches minces (SnS₂)_x (CdS)_{1-x} (x=0.8, 0.5, 0.2) obtenus à une température du substrat de 350°C.

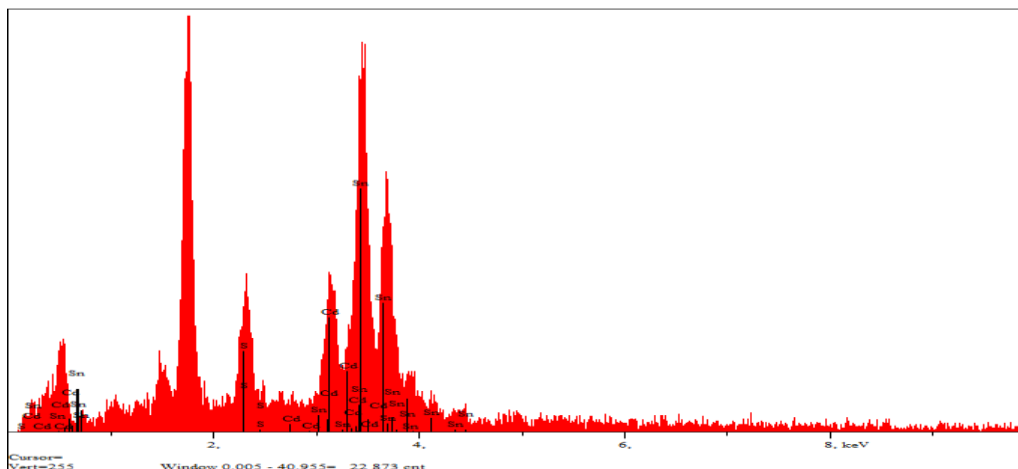
Les spectres EDX des couches (SnS₂)_x (CdS)_{1-x} (x=0.8, 0.5, 0.2) montrent la présence de trois éléments Cd, Sn et le S constituants les films (SnS₂)_x (CdS)_{1-x} avec des intensités différentes. À côté de ces éléments on trouve aussi des pics de Si qui vient du verre du substrat, la présence des pics du Si avec une intensité importante peut être expliquée pour deux raisons d'abord parce que nos films sont minces d'une part et la profondeur de pénétration des électrons est élevée.

Dans le **Tableau III.8** sont donnés les résultats de l'analyse élémentaire EDS des films (SnS₂)_x (CdS)_{1-x} (x =1, 0.8, 0.5, 0.2, 0). D'après ce tableau on aperçoit clairement que pour la concentration x=0 (CdS) le taux du soufre (S) (pourcentage atomique) est plus faible que celui du cadmium Cd. Ceci est en accord avec l'ensemble des auteurs [18] car le soufre est plus volatil que le cadmium dans la haute température. La même remarque peut être appliquée pour le composé binaire SnS₂. La plus faible valeur en taux de soufre est observée pour la concentration x = 0.8.

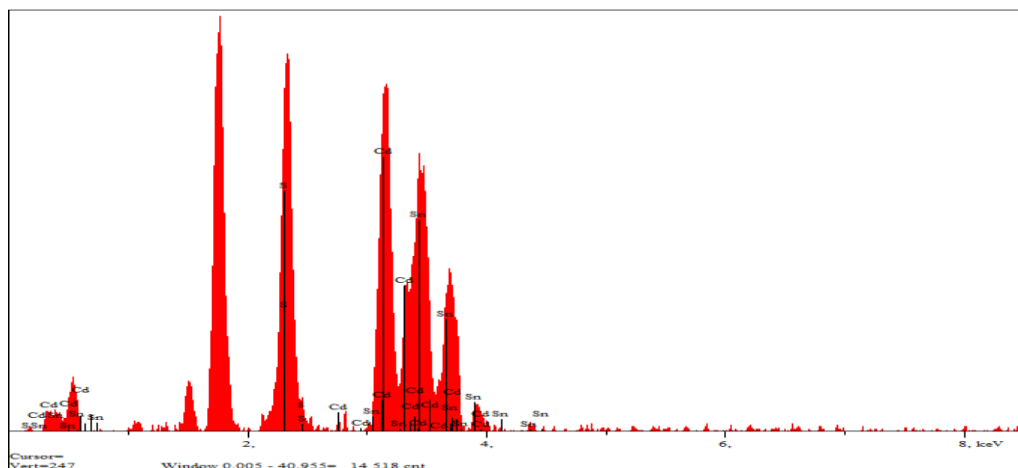
Composition x	Poids Atomique (%)			Pourcentage Atomique (%)		
	Sn	S	Cd	Sn	S	Cd
SnS ₂ (x=1)	85.091	14.909	---	60.619	39.381	---
(SnS ₂) _{0.8} (CdS) _{0.2}	74.755	5.817	19.428	63.987	18.455	17.558
Cd _{0.5} Sn _{0.5} S	42.024	11.396	46.580	31.892	32.096	36.012
Cd _{0.8} Sn _{0.2} S	19.015	13.275	67.710	13.557	35.236	51.207
CdS (x=0)	---	14.442	85.558	---	37.175	62.825

Tableau III.8 : Analyse élémentaire EDS des films (SnS₂)_x (CdS)_{1-x} (x = 0, 0.2, 0.5, 0.8, 1).

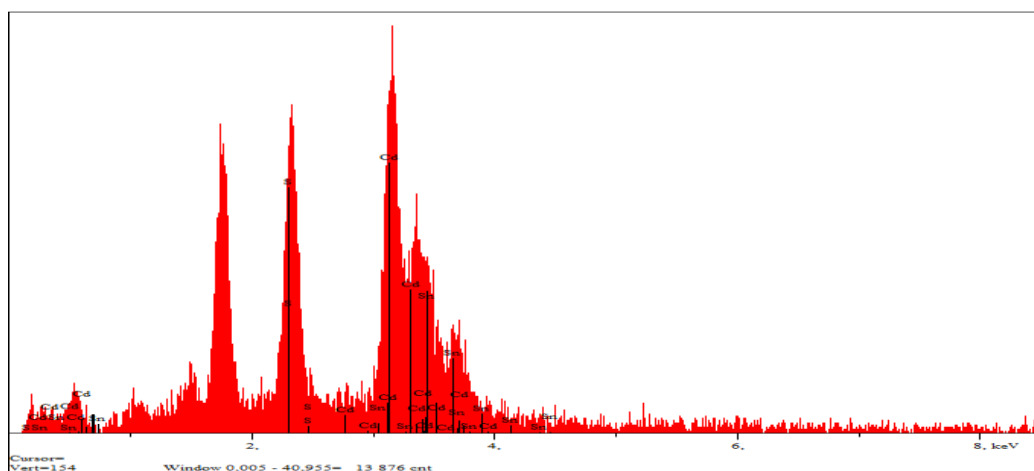
Chapitre III : Caractérisation structurale et Morphologique des couches minces SnS_2 , CdS et des composites $(\text{SnS}_2)_x (\text{CdS})_{1-x}$



(a)



(b)



(c)

Figure III.29 : Spectres EDS des couches minces $(\text{SnS}_2)_x (\text{CdS})_{1-x}$ préparées à une différente concentration x . (a) $x=0.8$, (b) $x=0.5$, (c) $x=0.2$,

Chapitre III : Caractérisation structurale et Morphologique des couches minces SnS₂, CdS et des composites (SnS₂)_x(CdS)_{1-x}

Références:

- [1] C.S.Barrett, Structure des métaux, Dunod, Paris (1957).pp.397
- [2] M.Von .Laue .Reproduction des articles originaux de M.Von.laue et ses collaborateurs dans :Die Naturwissenschaften (1952)(16).pp.361
- [3] W.L.Bragg, Macmillan, New York (1934)(1).pp.18.
- [4] Element de radiocristallographies par R.ouahes, 2^{eme} édition, Office des Publications Universitaires (réimpression 1995).
- [5] Physique de l'état solide par Charles Kiel, 5^{eme} édition,Dunois Université paris (1983)
- [6] Radiocristallographie experimentale sur échantillon polycristallins. Cours photocopié de 1^{eme} année, dispense à l'école national supérieure de céramique industrielle, par R.Guinebretière, (1994-95).
- [7] Radiocristallographie experimentale sur échantillon polycristallins. Cours photocopié de 2^{eme} année, dispense à l'école national supérieure de céramique industrielle, par R.Guinebretière, (1995).
- [8] Johan verstraete, « approche multi-technique et multi-échelle d'étude des propriétés structurales des matériaux hétérogènes : application à un granulat siliceux naturel » these doctorat, université de Mulheuse ,2005.
- [9] Khadraoui mohamed « préparation et caractérisation de matériaux purs Sn₂S₃, Bi₂S₃ et composites (Sn₂S₃)_x(Bi₂S₃)_{1-x} en couches minces. thèse doctorat, 2010
- [10] Vincent FONCROSE « Nanocristaux, films et cellules photovoltaïques de Cu₂ZnSn(SSe)₄ par impression d'encre » thèse doctorat, université de Toulouse,2015.
- [11] X -ray Diffractomètre MiniFlex Instruction Manual N° ME 1484B02, Rigaku Corporation (1998).
- [12] R. Khadraoui, N. Miloua, A. Benramdane, K. Bouzidi, Synthesis and characterization of (Sn₂S₃)_x(Bi₂S₃)_{1-x} composite thin films for solar cell applications, Mater. Chem. Phys. (2015) 1–7.
- [13] Attouya Bouzidi (Elaboration et caractérisation des couches minces V₂O₅, V₄O₉ et MoO₃ obtenues par spray pyrolysis.) thèse d'état, année universitaire 2003/2004
- [14] IB, A. Kherkhachi, H. Attaf, A. Saidi, H. bouhdjar, Bendjdidi, Y. Benkhetta, M.S. Aida, Structural, morphological, optical and electrical characterization of spray

Chapitre III : Caractérisation structurale et Morphologique des couches minces SnS₂, CdS et des composites (SnS₂)_x(CdS)_{1-x}

- ultrasonic deposited SnS₂ thin film, Optik (2015), <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijleo.2015.11.149>.
- [15] Zoubir Kebbab (préparation et caractérisation structural et optique des matériaux CdO, CdS, ZnO, PbS, en couches minces par la technique spray et calcul théorique sur ces matériaux.
- [16] A.A. Yadav et al Studies on growth and characterization of CdS_{1-x}Se_x (0.0≤x≤1.0) alloy thin films by spray pyrolysis, Journal of Alloys and Compounds 493 (2010) 179–185 J
- [17] KENZA KAMLI « Elaboration et caractérisations physico-chimique des couches minces de sulfure d'étain par spray ultrasonique: Effet des sources d'étain » mémoire de magister 2013.
- [18] G. Hodes, «Chemical Solution Deposition of Semiconductor Films », Livre,New York (2002)
- [19] T.Özer, S.Ökose, Some physical properties of Cd_{1-x}Sn_xS films used as window layer in heterojunction solar cells, Int. J. Hydrogen Energy 34 (5186) (2009)
- [20] E.F. Bertaut, C.R. Acad, Sci. Paris, 228 (1949) 187-189 et 492-494.
- [21] M.N. Amroun, M. Khadraoui, R. Miloua, Z. Kebbab, K. Sahraoui, Investigation on the structural, optical and electrical properties of mixed SnS₂-CdS thin films, Optik 131 (2017) 152–164.
- [22] N. Anitha, M. Anitha, L. Amalraj, Influence of precursor solution volume on the properties of tin disulphide (SnS₂) thin films prepared by nebulized spray pyrolysis technique, Optik 148 (2017) 28–38.
- [23] M. Muthusamy, S. Muthukumaran, Effect of Cu-doping on structural, optical and photoluminescence properties of CdS thin films, Optik 126 (2015) 5200–5206
- [24] V.G. Klyuev, T.L. Maiorova, A.V. Naumov, V.N. Semenov, Luminescence and electrical properties of CdS films doped with potassium and sodium, J. Appl. Spectrosc. 72 (2005) 552–557.
- [25] S. Yılmaz, S.B. Törelı, İ. Polat, M.A. Olgar, M. Tomakin, E. Bacaksız., Enhancement in the optical and electrical properties of CdS thin films through Ga and K co-doping, Materials Science in Semiconductor Processing 60 (2017) 45–52

Chapitre III : Caractérisation structurale et Morphologique des couches minces SnS₂, CdS et des composites (SnS₂)_x (CdS)_{1-x}

- [26] A. Nakrela , N. Benramdane , A. Bouzidi , Z. Kebbab , M. Medles , C. Mathieu, Site location of Al-dopant in ZnO lattice by exploiting the structural and 4 optical characterisation of ZnO:Al thin films, Results in Physics 6 (2016) 133–138.
- [27] S. Aksay, M. Polat, T. Ozer, S. Kose, G. Gurbuz, Investigations on structural, vibrational, morphological and optical properties of CdS and CdS/Co films by ultrasonic spray pyrolysis, Applied Surface Science 257 (2011) 10072– 10077.

Chapitre VI

Les méthodes optiques permettent de caractériser un grand nombre des paramètres tels que le gap optique, l'épaisseur du matériau, l'absorption, l'indice de réfraction et le coefficient d'extinction... etc. Pour une bonne interprétation de nos résultats, nous jugeons utile de faire un rappel théorique des principaux résultats relatifs à l'optique des couches minces.

IV.1 : Optique des couches minces [1]:

Dans le cas d'une couche mince d'épaisseur (d) déposée sur un substrat transparent, le faisceau incident subit des réflexions et transmissions successives sur les deux dioptries comme le montre la **figure IV.1**. Dans cette figure, on distingue trois milieux : l'air (1), la couche (2) et le substrat (3), d'indice respectifs \tilde{n}_1 , \tilde{n}_2 et \tilde{n}_3 . L'onde incidente (champ E_i), après réflexions multiples, donne naissance à différents champs réfléchies ($E_r^{(i)}$) et transmis ($E_t^{(i)}$).

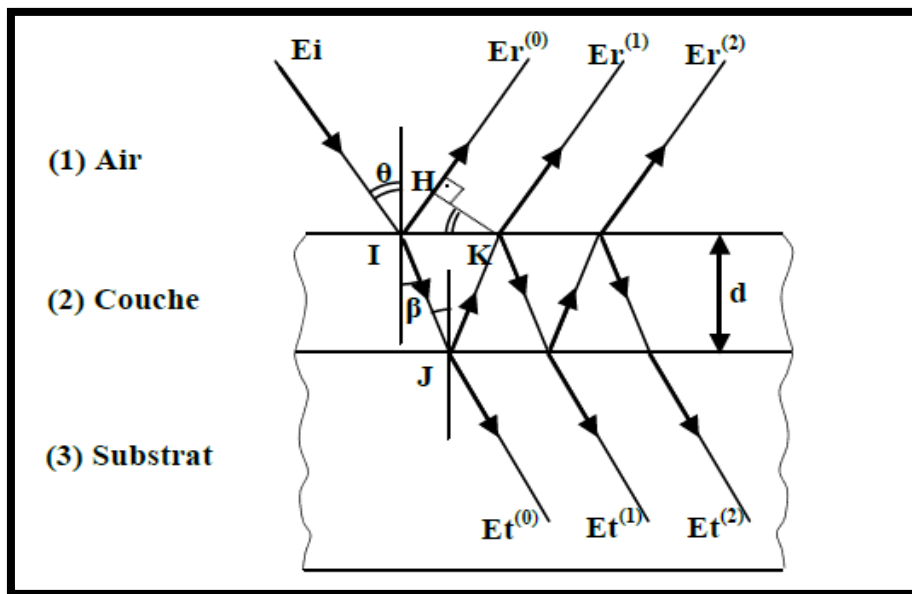


Figure IV.1 : Phénomène de réflexions multiples dans une couche mince [1].

Le calcul du coefficient de transmission et de réflexion du système se fera en deux étapes :

- Vu le chemin optique emprunté par chacun des rayons, on constate l'existence d'une différence de marche constante entre deux rayons consécutifs. Une première étape consistera donc à déterminer cette différence de marche due à la présence de la couche mince.

- Dans la deuxième étape, le calcul du coefficient de réflexion et de transmission sera entrepris en tenant compte de la contribution de tous les rayons réfléchis ou transmis.

IV.1.1 : Différence de marche et déphasage :

a) Différence de marche :

En présence de deux chemins optiques différents empruntés par deux rayons réfléchis consécutifs (voir **figure IV.1**), il existe une différence de marche δ laquelle introduit un déphasage entre ces rayons lumineux.

Conformément à cette figure, la différence de marche δ est donnée par :

$$\delta = n(IJ + JK) - IH \quad \text{IV.1}$$

Dans cette égalité, les paramètres IJ , JK et IH sont déterminés ci-après :

$$IJ = JK = \frac{d}{\cos\beta} \quad \text{IV.2}$$

$$IH = IK \cdot \sin\theta \quad \text{et} \quad IK = 2d \cdot \text{tg}\beta \quad \rightarrow \quad IH = 2d \cdot \text{tg}\beta \cdot \sin\theta \quad \text{IV.3}$$

$$\delta = \frac{2nd}{\cos\beta} \left[1 - \frac{\sin\beta \cdot \sin\theta}{n} \right] \quad \text{IV.4}$$

La loi de Snell-Descartes ($n_1 \cdot \sin\theta = n_2 \cdot \sin\beta$), appliquée au présent cas, nous autorise à écrire :

$$\sin\theta = n \sin\beta \rightarrow \sin\beta = \frac{\sin\theta}{n} \quad \text{IV.5}$$

Cela nous conduit à écrire :

$$\delta = \frac{2nd}{\cos\beta} [1 - \sin^2\beta] = \frac{2nd}{\cos\beta} \cdot \cos^2\beta \quad \text{IV.6}$$

En définitive :

$$\delta = 2nd \cdot \cos\beta \quad \text{IV.7}$$

b) déphasage :

Toute différence de marche a pour effet d'engendrer un déphasage φ qui s'exprime dans le cas général par :

$$\varphi = \omega \cdot t \quad \text{Avec} \quad \omega = \frac{2\pi}{T} \quad \text{IV.8}$$

Où T représente la période du signal.

Pour parcourir une distance δ s'identifiant à la différence de marche, l'onde se mouvant à la vitesse doit disposer d'un temps égal à :

$$t = \frac{\delta}{v} \quad \text{IV.9}$$

Dans le cas d'une onde électromagnétique, la vitesse v s'identifie évidemment à la vitesse de la lumière c , il s'ensuit donc :

$$\varphi = \omega \cdot t = \frac{2\pi}{T} \cdot \frac{\delta}{c} \quad \text{Où} \quad \lambda = cT \quad \Rightarrow \quad \varphi = \frac{2\pi}{\lambda} \delta \quad \text{IV.10}$$

IV.1.2 : Réflexion dans les couches minces:

a) Coefficient de réflexion :

Dans le cas des rayons réfléchis, il nous est possible d'établir les relations suivantes:

$$\begin{aligned} E_r^{(0)} &= r_{12} \cdot E_i \\ E_r^{(1)} &= t_{12} \cdot t_{21} \cdot r_{23} \cdot e^{-2j\varphi} E_i \\ E_r^{(2)} &= t_{12} \cdot t_{21} \cdot r_{21} \cdot r_{23}^2 \cdot e^{-4j\varphi} E_i \end{aligned} \quad \text{IV.11}$$

Le coefficient de réflexion r , résultat de la contribution de tous les champs réfléchis s'évalue donc à :

$$\begin{aligned} r &= \frac{E_r^{(0)} + E_r^{(1)} + E_r^{(2)} + \dots}{E_i} \\ r &= r_{12} + t_{12} \cdot t_{21} \cdot r_{23} \cdot e^{-2j\varphi} + t_{12} \cdot t_{21} \cdot r_{21} \cdot r_{23}^2 \cdot e^{-4j\varphi} + \dots \\ r &= r_{12} + t_{12} \cdot t_{21} \cdot r_{23} \cdot e^{-2j\varphi} [1 + r_{21} \cdot r_{23} \cdot e^{-2j\varphi} + r_{21}^2 \cdot r_{23}^2 \cdot e^{-4j\varphi} + \dots] \\ r &= r_{12} + \frac{t_{12} \cdot t_{21} \cdot r_{23} \cdot e^{-2j\varphi}}{1 - r_{21} \cdot r_{23} \cdot e^{-2j\varphi}} \end{aligned} \quad \text{IV.12}$$

En tenant compte des égalités suivantes :

$$r_{12} = \frac{\tilde{n}_1 - \tilde{n}_2}{\tilde{n}_1 + \tilde{n}_2} \quad \text{IV.13}$$

$$t_{12} = \frac{2\tilde{n}_1}{\tilde{n}_1 + \tilde{n}_2} \quad \text{IV.14}$$

Il est aisé d'établir les relations :

$$r_{12} = -r_{21} \quad \text{IV.15}$$

$$r_{12}^2 + t_{12} \cdot t_{21} = 1 \quad \text{IV.16}$$

En reportant les relations (15) et (16) dans (12), le coefficient de réflexion devient en définitive :

$$r = \frac{r_{12} + r_{23} \cdot e^{-2j\varphi}}{1 + r_{12} \cdot r_{23} \cdot e^{-2j\varphi}} \quad \text{IV.17}$$

b) Réflectivité :

Il est bien connu que la réflectivité s'identifie au carré du module du coefficient de réflexion, c'est-à-dire :

$$R = r \cdot r^* = |r|^2 \quad \text{IV.18}$$

D'autre part, si l'on considère en outre l'absorption de la lumière qui a lieu dans la couche d'épaisseur d , le coefficient de réflexion déterminé auparavant et donné par la relation (22) devient :

$$r = \frac{r_{12} + r_{23} \cdot e^{-2j\varphi} \cdot e^{-2\left(\frac{-\alpha}{2}d\right)}}{1 + r_{12} \cdot r_{23} \cdot e^{-2j\varphi} \cdot e^{-2\left(\frac{-\alpha}{2}d\right)}} = \frac{r_{12} + r_{23} \cdot e^{-2j\varphi} \cdot e^{-\alpha d}}{1 + r_{12} \cdot r_{23} \cdot e^{-2j\varphi} \cdot e^{-\alpha d}} \quad \text{IV.19}$$

En écrivant les coefficients de réflectivité r_{12} et r_{23} respectivement de la forme :

$$r_{12} = \rho_{12} \cdot e^{j\theta_{12}} \quad \text{et} \quad r_{23} = \rho_{23} \cdot e^{j\theta_{23}} \quad \text{le coefficient de réflectivité } r \text{ devient :}$$

$$r = \frac{\rho_{12} \cdot e^{j\theta_{12}} + \rho_{23} \cdot e^{j(\theta_{23} - 2\varphi)} \cdot e^{-\alpha d}}{1 + \rho_{12} \cdot \rho_{23} \cdot e^{j(\theta_{12} - \theta_{23} - 2\varphi)} \cdot e^{-\alpha d}} \quad \text{IV.20}$$

La réflectivité s'obtient naturellement en calculant $R = |r|^2$, et par suite on obtient :

$$R = |r|^2 = \frac{\rho_{12}^2 \cdot \rho_{23}^2 \cdot e^{-\alpha d} + 2\rho_{12} \cdot \rho_{23} \cdot e^{-\alpha d} \cdot \cos(\theta_{12} + \theta_{23} - 2\varphi)}{1 + \rho_{12}^2 \cdot \rho_{23}^2 \cdot e^{-2\alpha d} + 2\rho_{12} \cdot \rho_{23} \cdot e^{-\alpha d} \cdot \cos(\theta_{12} + \theta_{23} - 2\varphi)} \quad \text{IV.21}$$

c) Détermination des paramètres ρ_{ij} et θ_{ij} :

Connaissant l'expression de l'indice de réfraction complexe $\tilde{n} = n + ik$ et celle du coefficient de réflexion $r_{ij} = \rho_{ij} \cdot e^{j\theta_{ij}}$ on peut facilement déterminer les paramètres cités auparavant.

D'une façon générale, dans un dioptré plan, on sait que le coefficient de réflexion est donné par :

$$r_{ij} = \frac{\tilde{n}_i - \tilde{n}_j}{\tilde{n}_i + \tilde{n}_j} = \frac{(n_i - n_j) + i(k_i - k_j)}{(n_i + n_j) + i(k_i + k_j)} \quad \text{IV.22}$$

Il s'ensuit donc que :

$$\rho_{ij} = \sqrt{\frac{(n_i - n_j)^2 + (k_i - k_j)^2}{(n_i + n_j)^2 + (k_i + k_j)^2}} \quad \text{IV.23}$$

$$\theta_{ij} = \arctg \frac{(n_i - n_j)(k_i - k_j) - (n_i + n_j)(k_i + k_j)}{(n_i + n_j)(n_i - n_j) + (k_i + k_j)(k_i - k_j)} \quad \text{IV.24}$$

IV.1.3 : Transmission dans les couches minces:

a) coefficient de transmission:

Dans le cas des rayons transmis (voir **figure IV.1**), il nous est possible d'établir les relations :

$$\begin{aligned} E_t^{(0)} &= t_{12} \cdot t_{23} \cdot e^{-j\varphi} E_i \\ E_t^{(1)} &= t_{12} \cdot t_{23} \cdot r_{21} \cdot r_{23} \cdot e^{-3j\varphi} E_i \\ E_t^{(2)} &= t_{12} \cdot t_{23} \cdot r_{21}^2 \cdot r_{23}^2 \cdot e^{-5j\varphi} E_i \end{aligned} \quad \text{IV.25}$$

Le coefficient de transmission t , résultat de la contribution de tous les champs transmis s'obtient donc par :

$$\begin{aligned} t &= \frac{E_t^{(0)} + E_t^{(1)} + E_t^{(2)} + \dots}{E_i} \\ t &= t_{12} \cdot t_{23} \cdot e^{-j\varphi} + t_{12} \cdot t_{23} \cdot r_{21} \cdot r_{23} e^{-3j\varphi} + t_{12} \cdot t_{23} \cdot r_{21}^2 \cdot r_{23}^2 \cdot e^{-5j\varphi} + \dots \\ t &= t_{12} \cdot t_{23} \cdot e^{-j\varphi} [1 + r_{21} \cdot r_{23} \cdot e^{-2j\varphi} + r_{21}^2 \cdot r_{23}^2 \cdot e^{-4j\varphi} + \dots] \\ t &= \frac{t_{12} \cdot t_{23} \cdot e^{-j\varphi}}{1 - r_{21} \cdot r_{23} \cdot e^{-2j\varphi}} \end{aligned} \quad \text{IV.26}$$

Compte tenu de la relation (IV.15), il s'ensuit :

$$t = \frac{t_{12} \cdot t_{23} \cdot e^{-j\varphi}}{1 + r_{12} \cdot r_{23} \cdot e^{-2j\varphi}} \quad \text{IV.27}$$

b) Calcul de la transmittance :

La transmittance obéit à la loi :

$$T = \frac{n_3}{n_1} |t|^2 \quad \text{IV.28}$$

D'autre part, si en outre on tient compte de l'absorption de la lumière qui a lieu dans la couche d'épaisseur d , le coefficient de transmission déterminé auparavant et donné par la relation (27) devient :

$$t = \frac{t_{12} \cdot t_{23} \cdot e^{-j\varphi} \cdot e^{\frac{\alpha}{2}d}}{1 + r_{12} \cdot r_{23} \cdot e^{-2j\varphi} \cdot e^{-\alpha d}} \quad \text{IV.29}$$

Donc
$$T = \frac{n_3}{n_1} |t|^2 = \frac{A \cdot e^{-\alpha d}}{1 + \rho_{12}^2 \cdot \rho_{23}^2 \cdot e^{-2\alpha d} + 2\rho_{12} \cdot \rho_{23} \cdot e^{-\alpha d} \cdot \cos(\theta_{12} + \theta_{23} - 2\varphi)} \quad \text{IV.30}$$

Dans le résultat précédent, le paramètre A représenté :

$$A = \frac{n_3}{n_1} \cdot |t_{12}|^2 \cdot |t_{23}|^2 \quad \text{IV.31}$$

Et par suite :

$$A = \frac{n_3}{n_1} \cdot \frac{16 \cdot (n_1^2 - k_1^2) \cdot (n_2^2 - k_2^2)}{n_1 [(n_1 - n_2)^2 + (k_1 + k_2)^2] \cdot [(n_2 - n_3)^2 + (k_2 + k_3)^2]} \quad \text{IV.32}$$

Si le milieu (1) est matérialisé par l'air et le milieu (3) est un substrat en verre ($n_3 \neq 0$, $k_3 \approx 0$) "milieu peu absorbant", le paramètre A devient alors :

$$A = \frac{16 \cdot (n_2^2 + k_2^2) \cdot n_3}{[(1 + n_2)^2 + k_2^2] \cdot [(n_2 + n_3)^2 + k_2^2]} \quad \text{IV.33}$$

Remarquons que ce dernier cas correspond à celui rencontré couramment en pratique, souvent le support utilisé pour l'élaboration des couches est un substrat en verre peu absorbant.

Par ailleurs, les coefficients de transmission t et de réflexion r n'étant pas accessibles.

Expérimentalement, tout ce qu'il est possible d'atteindre, par mesure photométrique sont la réflectance R et transmittance T, grandeurs définies respectivement de la manière suivante :

$$R = \frac{\text{Intensité réfléchie}}{\text{Intensité incidente}} = r \cdot \tilde{r} \quad \text{IV.34}$$

$$T = \frac{\text{Intensité transmise}}{\text{Intensité incidente}} = \Re \left(\frac{\tilde{n}_2 \cos \beta}{\tilde{n}_1 \cos \theta} \right) \cdot t \cdot \tilde{t} \quad \text{IV.35}$$

Le coefficient $\Re \left(\frac{\tilde{n}_2 \cos \beta}{\tilde{n}_1 \cos \theta} \right)$ qui représente la partie réelle de $\frac{\tilde{n}_2 \cos \beta}{\tilde{n}_1 \cos \theta}$ est introduit pour tenir compte de ce que la vitesse de propagation de l'onde incidente n'est pas la même dans le milieu 1 et dans le milieu 2 [2].

IV.2 : Absorption optique au voisinage de seuil de transitions fondamentales :

Le passage de l'électron d'un état à l'autre, n'est réalisable que si l'électron possède l'énergie suffisante. Cette énergie se présente sous forme d'une radiation lumineuse. Une partie de cette énergie sera réfléchiée sur la surface du semi-conducteur, une autre transmise et la partie restante sera absorbée, provoquant ainsi la transition des électrons de la bande de valence à la bande de conduction.

L'étude du coefficient d'absorption montre que ce paramètre suit des lois mathématiques bien particulières selon le mécanisme de cette absorption. Chaque loi évoque un processus de transition optique bien précis, on peut recenser deux grandes catégories bien établies, à savoir :

- Transitions directes (permises ou interdites).
- Transitions indirectes (permises ou interdites).

IV.2.1 : Transitions directes permises :

Si on considère que l'absorption d'un photon crée une paire électron-trou, alors les transitions directes ou verticales ne peuvent avoir lieu que si le vecteur d'onde de l'électron après excitation est approximativement égal au vecteur d'onde avant excitation (**Figure IV.2.a**). Le coefficient d'absorption α s'exprime [3] :

$$\alpha(E) = \frac{(2m_r)^{3/2}}{2\pi\epsilon_0 c n} \cdot \frac{e^2 |p|^2}{m^2} \cdot \frac{1}{\hbar^3 \omega} (\hbar\omega - E_g)^{1/2} \quad \text{IV.36}$$

n : indice de réfraction du matériau.

c : vitesse de la lumière dans le vide.

ω : Fréquence angulaire de l'onde lumineuse.

E_g : Energie du seuil d'absorption (correspond à la largeur de la bande interdite).

m_r : masse effective réduite ($m_r^{-1} = m_e^{-1} + m_i^{-1}$).

m_e : masse effective de l'électron.

m_t : masse effective de trou.

m : masse de l'électron au repos.

$\hbar = \frac{h}{2\pi}$, h étant la constante de Planck.

ϵ_0 : permittivité du vide ($8.85 \cdot 10^{-12}$ F.m⁻¹).

p : opérateur périodique lié à la force d'oscillation f de la transition optique [3]:

$$f = \frac{2|p|^2}{m\hbar\omega} \quad \text{IV.37}$$

On constate que le coefficient est proportionnel à $(\hbar\omega - E_g)^{1/2}$

IV.2.2 : Transitions directes interdites :

Les maximums des bandes de valence et de conduction se trouvent au centre de la zone de Brillouin, sauf que ces transitions ont lieu entre points de la zone non situés sur des extrema de bandes en point Γ . Ces transitions sont dites interdites puisqu'elles se font entre deux états de même parité [4]. Le coefficient d'absorption de ce cas est proportionnel à $(\hbar\omega - E_g)^{3/2}$.

IV.2.3 : Transition indirectes permises :

Une transition directe dépend de la probabilité de rencontre de deux particules, d'un électron et d'un photon. Pour les transitions indirectes, trois particules : un électron, un photon et phonon doivent se trouver simultanément prêt à entrer en interaction [4] (**Figure IV.2.b**). Les phonons sont des pseudo-particules associées aux vibrations des ions du cristal et emportent une partie E_p de l'énergie, qui était totalement destinée à l'électron dans la transition directe. Ils forment une part essentielle de l'agitation thermique.

Le coefficient d'absorption est aussi proportionnel à la probabilité de l'interaction avec les phonons qui est fonction du nombre de phonons donnée par la statique de Bose-Einstein :

$$N_{ph} = \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1} \quad \text{IV.38}$$

On écrira pour les transitions s'accompagnants de l'absorption des phonons :

$$\alpha_a(\omega) = \frac{A(\hbar\omega - E_g \pm \hbar\omega_{ph})^2}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1} \quad \text{IV.39}$$

Le coefficient d'absorption est alors proportionnel à $(\hbar\omega - E_g \pm \hbar\omega_{ph})^2$ où le signe \pm correspond à une émission (+) ou à une absorption (-) du phonon.

Le nombre de phonons émis est donné par :

$$N'_{ph} = 1 - N_{ph} = \frac{1}{1 - e^{-\frac{\hbar\omega_{ph}}{k_B T}}} \quad \text{IV.40}$$

Puisque les deux phénomènes d'absorption et d'émission des phonons, peuvent exister simultanément, le coefficient d'absorption s'écrit :

$$\alpha(\omega) = \alpha_a(\omega) + \alpha_e(\omega) \quad \text{IV.41}$$

IV.2.2 : Transition indirectes interdites :

Le cas des transitions indirectes interdites est semblable à celui des transitions indirectes permises, la seule différence réside dans l'exposant qui figure dans l'expression du coefficient d'absorption. Qui prend valeur 3 au lieu de 2. Le coefficient d'absorption est proportionnel donc à $(\hbar\omega \pm E_p - E_g)^3$.

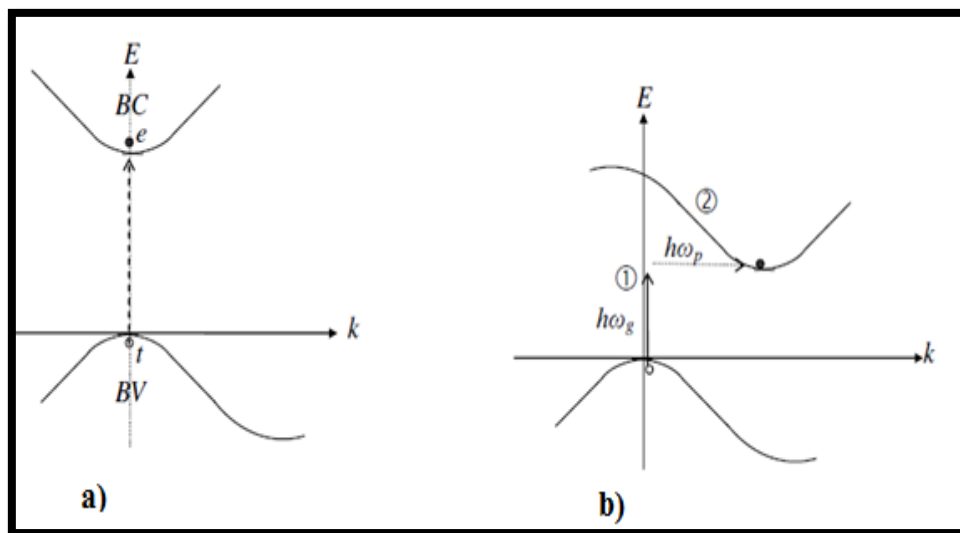


Figure IV.2 : Transitions inter-bandes dans un semi-conducteur

a) transition directe

b) transition indirecte

IV.3 : Energie d'Urbach (Désordre)

La méthode spray pyrolysis est une méthode de dépôt dans laquelle la croissance du film se fait par réaction pyrolytique. Dans cette situation, les atomes arrivant sur le substrat peuvent se déposer au point de leur atterrissage. Par conséquent, les atomes dans le réseau du film ne sont pas généralement dans une position idéale. Dans ce cas, les bords de bandes délimités par E_v et E_c du réseau cristallin seront étendus (**Figure IV.3**) On observe ce que l'on appelle des états localisés formés en queues de bande aux frontières de la bande interdite.

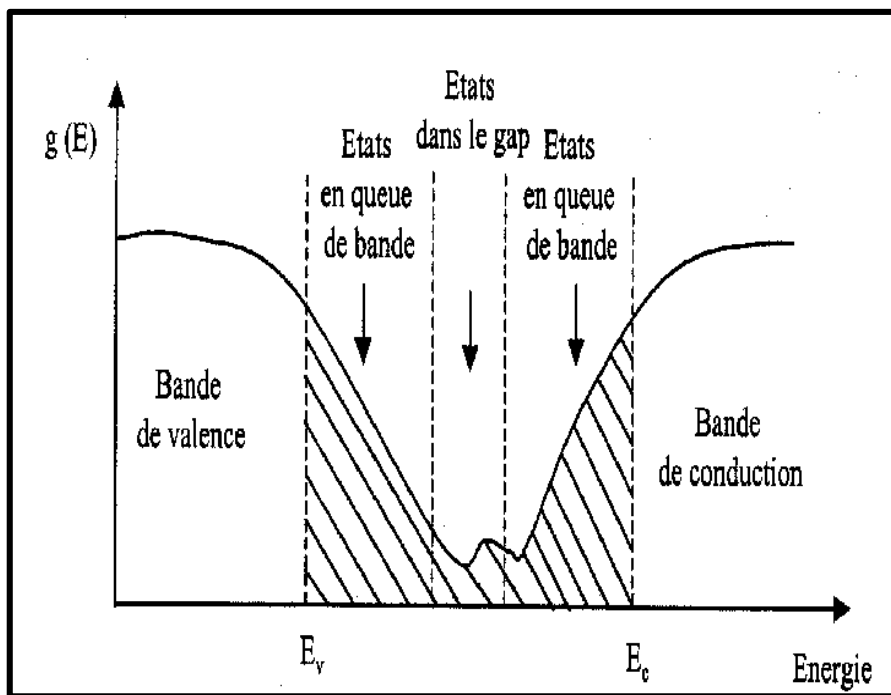


Figure IV.3 : Fonction de distribution des états d'énergie dans les bandes.

Il est possible de déduire le désordre à partir de la variation du coefficient d'absorption. Le coefficient d'absorption est lié au désordre par la loi suivante [5]

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{h\nu}{E_{00}}\right) \tag{IV.42}$$

Où

E_{00} : correspond à la largeur de la queue de bande qui caractérise le désordre. α_0 : Constante.

$h\nu$ [eV] : l'énergie d'un photon.

A partir de la variation de $\ln \alpha$ en fonction de $h\nu$ (**Figure. IV.4**), on peut accéder à la détermination de la valeur de l'Energie d'Urbach (E_{00})

$$\ln \alpha = \ln \alpha_0 + \left(\frac{h\nu}{E_{00}} \right) \quad \text{IV.43}$$

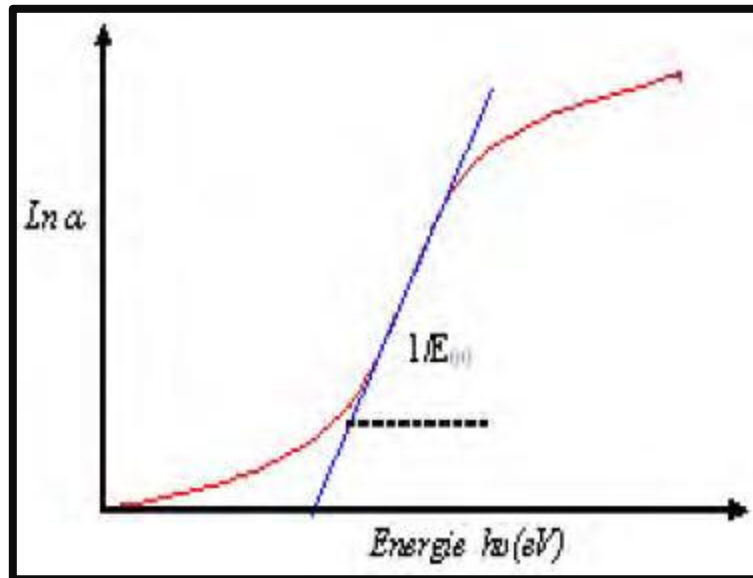


Figure IV.4 : Détermination du désordre par l'extrapolation à partir de la variation de $\ln \alpha$ en fonction de $h\nu$ pour une couche mince.

IV.4 : Méthode de détermination des constantes optiques des couches minces:

Les techniques d'extraction des constantes optiques suscitent toujours un énorme intérêt pour les expérimentateurs. C'est une étape essentielle dans la caractérisation optique des matériaux en couches minces. On trouve dans la littérature plusieurs travaux qui ont été publiés récemment et qui concernent la détermination des spectres des constantes optiques n et k des couches minces déposées sur un substrat en verre, dans cette étude nous avons utilisé la méthode appelé spPS (seed preprocessed Pattern Search) [6,8].

L'algorithme de recherche par motifs spPS est un algorithme très efficace lorsqu'il s'agit d'optimiser les fonctions continues, différentiables et bornées. Cet algorithme se résume comme suit (**Figure IV.5**) [7,8] :

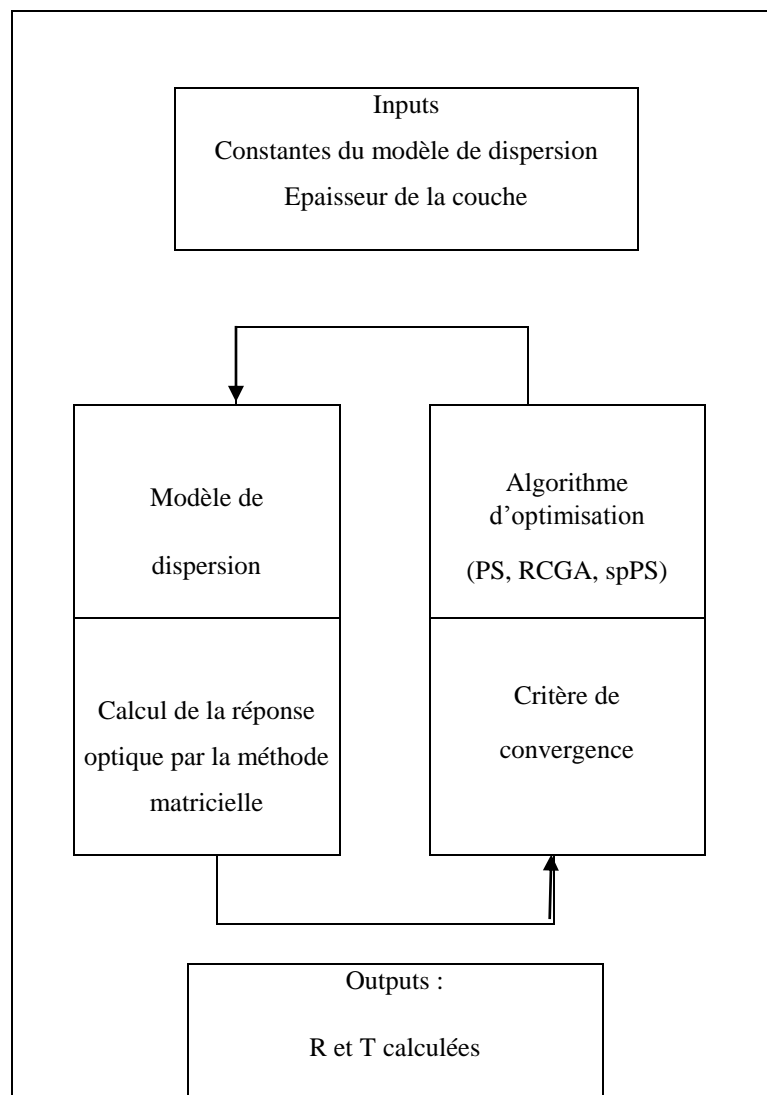


Figure IV.5 : Organigramme de déroulement de l'ajustage numérique des constantes optiques et de l'épaisseur des couches minces [8].

IV .5 : Dispositif de la spectrophotométrie UV-Visible.

Les mesures optiques ont été enregistrées à la température ambiante, en utilisant un spectrophotomètre de marque JASCO V-570, cette appareil est caractérisé par [9];

- Double faisceau à bande passante variable de 0.1 à 10 nm.
- Large gamme spectrale : UV-Visible : 190 à 900 nm et UV-Visible –Proche infrarouge : 190 à 2500 nm.
- Pilotage par microordinateur avec le logiciel Spectra Manager.

- Un simple monochromateur (lumière parasite 3% pour la transmittance optique)

Le schéma de principe d'un spectrophotomètre est donné sur la **Figure IV.6**

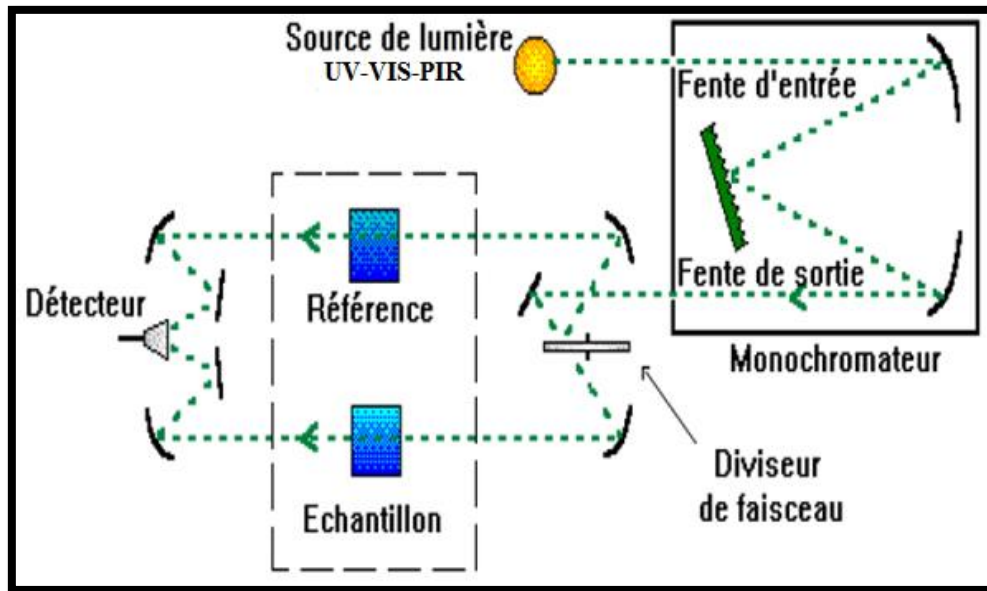


Figure IV.6 : Schéma de principe d'un spectrophotomètre UV-Visible [9].

Un spectrophotomètre comprend quatre parties essentielles :

- Source lumineuse** : constituée par une lampe à décharge au deutérium couvrant la plage 190-350 nm, et une autre lampe à filament de tungstène œuvrant dans une atmosphère d'iode, celle-ci autorise la couverture de la plage 330-2500 nm.
- Monochromateur** : L'élément de base est un prisme, un réseau ou un filtre coloré. Le rôle du monochromateur est d'isoler le rayonnement sur lequel on fait la mesure. Il est composé principalement d'un système dispersif, d'une fente d'entrée et d'une fente de sortie.
- Porte échantillon** : l'appareil est doté de trois portes échantillons différents ;
 - Porte échantillons autorisant la manipulation des produits liquides, il est conçu pour des mesures en transmission ou en absorption.
 - Dispositif optique permettant la manipulation des produits solides. La encore, seules des mesures dans le mode transmission ou absorption sont possibles.
 - Montage expérimental de réflectivité. Ce type de montage autorise la mesure des spectres de réflectivité diffuse.

d) **Détecteur** : le détecteur mis en service consiste en une cellule photoconductrice à base du composé PbS. D'autre part, tout le système est piloté par ordinateur grâce au logiciel (V-500 for Windows, 1996) mis au point par JASCO corporation.

IV .6 : Résultats et discussions :

IV.6.1 : Caractérisation optique du composé binaire SnS₂ :

IV.6.1.1 : Transmittance et réflectance du composé SnS₂ :

Les spectres de transmission et de réflexion de la couche mince de SnS₂ sont obtenus dans la gamme de longueur d'onde (200 nm-2500 nm) à la température ambiante (**Figure IV.7**).

On remarque que la couche présente une transparence optique dans le visible avec une valeur de transmission autour de 30%. Un plateau de transmission optique de 55% est enregistré dans les grandes longueurs d'onde (1250 -2500 nm). La courbe de la réflexion des couches minces du SnS₂ tracée sur le même repère présente des valeurs de réflectance comprise entre 15 – 30 % dans la gamme des longueurs d'onde 250-2500 nm.

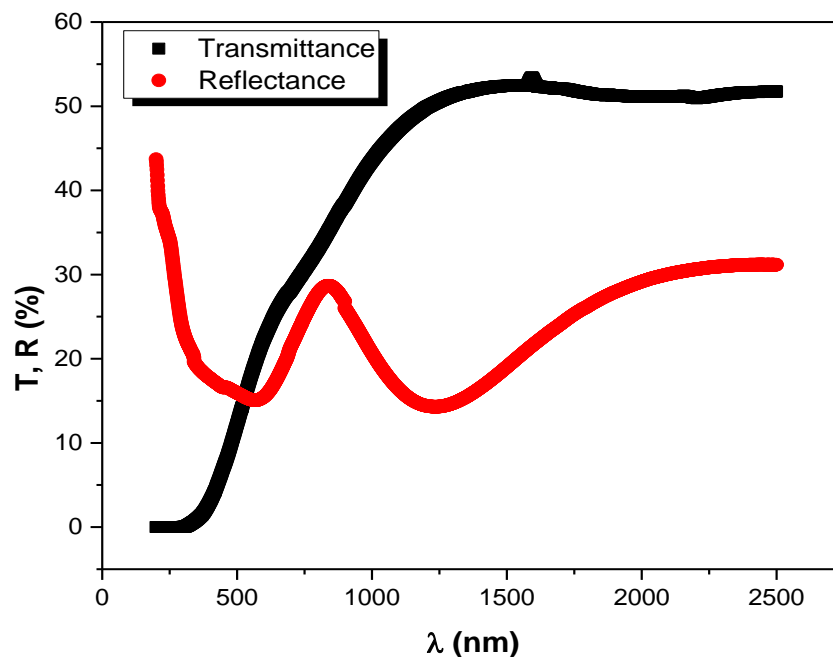


Figure IV.7 : Spectre de transmittance et réflectance de la couche mince du composé SnS₂

IV.6.1.2 : Gap optique et désordre du composé SnS₂ :

À partir du spectre de transmittance et de réflectance d'une couche on peut calculer le coefficient d'absorption α en utilisant la relation suivante [10] :

$$\alpha = \frac{1}{d} \log \left(\frac{(1-R)^2}{T} \right) \quad \text{IV.44}$$

Où d est l'épaisseur, T la transmittance et R la réflectance.

La **Figure IV.8** représente la variation du coefficient d'absorption de la couche mince de SnS₂. Trois régions distinctes peuvent être observées sur le spectre d'absorption :

- Dans le domaine de transparence correspondant aux faibles énergies. Le spectre présente une absorption résiduelle de l'ordre de 10^4 cm^{-1} .
- Le front d'absorption apparaît dans la région du gap fondamental E_g .
- La région de la forte absorption, elle apparaît aux énergies supérieures à E_g . (Le coefficient d'absorption atteint des valeurs de l'ordre de $3 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$)

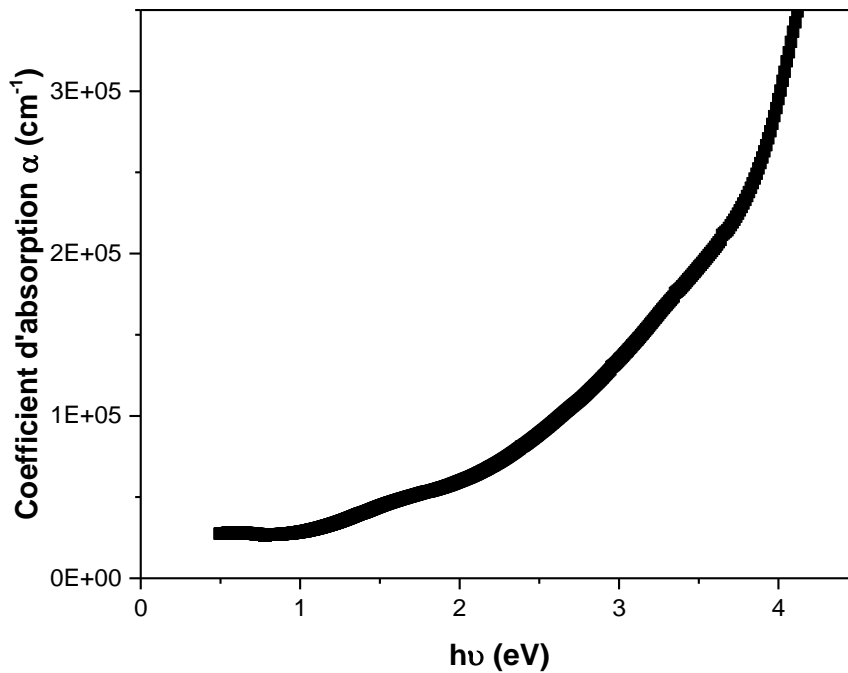


Figure IV.8 : Spectre de coefficient d'absorption des couches minces du composé SnS₂.

La théorie d'absorption inter-bandes montre que près de seuil, le coefficient d'absorption peut être exprimé par la relation (IV.36), dans la région de forte absorption, les variations de α sont reliées au gap optique par la relation suivante [11] :

$$(\alpha h\nu)^m = A_n(\hbar\nu - E_g) \quad \text{IV.45}$$

Où A_n : est une constante, E_g : l'énergie du gap optique. $h\nu$: est l'énergie du photon incident
 m : est un coefficient qui dépend du type de transition entre la bande de valence et la bande de conduction. $m=2$ pour une transition directe permise, $2/3$ pour une transition directe interdite, $1/2$ pour une transition indirecte permise et $1/3$ pour une transition indirecte interdite.
 Le tracé de la courbe de variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie du photon pour une transition direct permise est donné dans la **Figure IV.9**. A partir de cette figure on peut remarquer que la courbe $(\alpha h\nu)^2$ présente une linéarité évidente au voisinage du seuil, ce qui suggère que la couche mince SnS₂ possède un gap direct. Ainsi le gap optique direct est déterminé par intersection de l'extrapolation de la partie linéaire de $(\alpha h\nu)^2$ sur l'axe d'énergies. Le gap optique de la couche mince SnS₂ préparée est évalué à 2 eV, cette valeur est proche des valeurs du gap optique du SnS₂ rapportées dans la littérature [12,13].

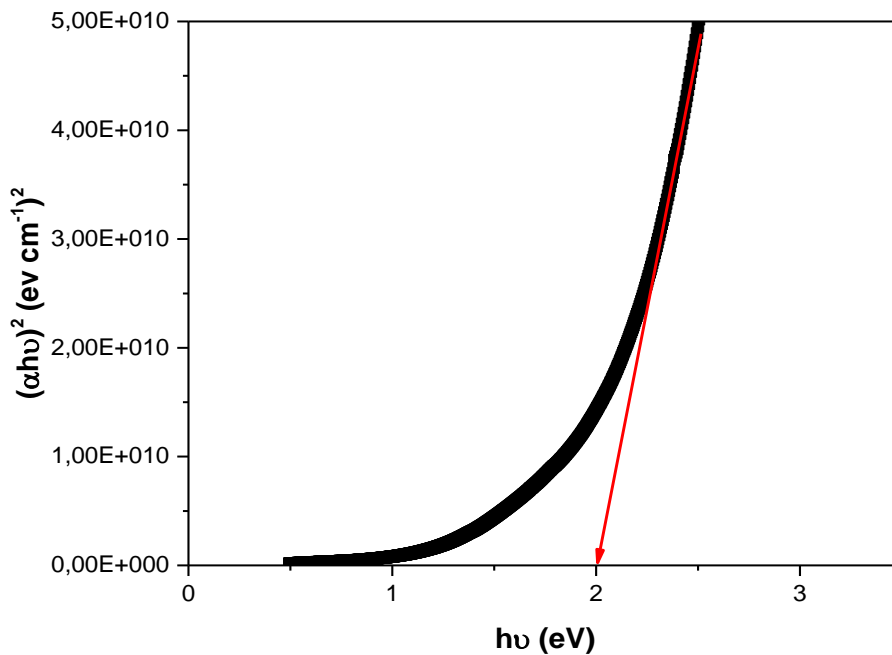


Figure IV.9 : Variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ des couches minces du composé SnS₂.

A partir de la loi d'Urbach donné par la relation (IV.42) nous avons déterminé l'énergie E_{00} . La **Figure IV.10** montre la variation de $(\ln \alpha)$ en fonction de $(h\nu)$ de la couche mince du SnS₂. La valeur obtenue de E_{00} s'évalue à 0.79 eV. Cette valeur indique la présence d'un fort taux de désordre.

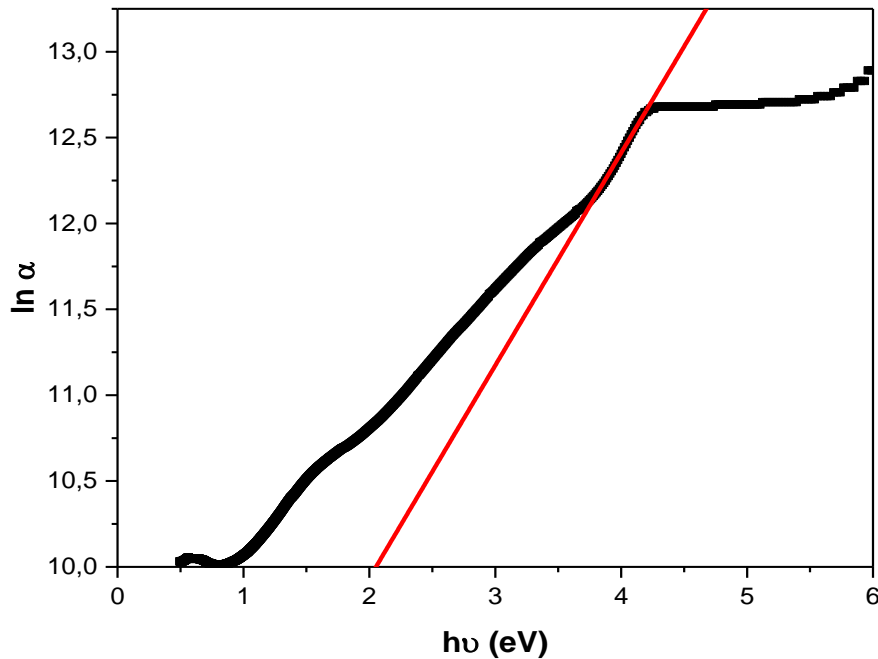


Figure. IV.10 : La variation de $\ln \alpha$ en fonction de $h\nu$ des couches minces du composé SnS₂

IV.6.1.3 : Constantes optiques du composé SnS₂:

Dans cette partie, nous avons utilisé l'algorithme spPS (seed preprocessed Pattern Search) afin de déterminer l'épaisseur et les constantes optiques de la couche étudiée. La valeur de l'épaisseur issue de l'ajustage est de 240 nm.

La **Figure IV.11** montre le comportement spectral de l'indice de réfraction n et du coefficient d'extinction k de la couche SnS₂. L'analyse des spectres révèle que l'indice de réfraction n de la couche mince SnS₂ varie faiblement pour des valeurs de $\lambda > 1250$ nm puis augmente d'une manière remarquable vers 1000 nm. Nous signalons que la valeur de l'indice de réfraction obtenue est du même ordre que celle obtenue pour des films minces de SnS₂ élaborées par la technique CBD et Co-évaporation [15,16]. Le même comportement est observé pour le coefficient d'extinction ($k = 0.25$) qui reste faible pour les grandes longueurs d'ondes, puis

croît rapidement et atteint une valeur maximale de 0.95 dans la zone de forte absorption. Ceci est prévisible puisque le coefficient d'extinction est proportionnel au coefficient d'absorption

$$\alpha \text{ donné par la relation : } k = \frac{\alpha\lambda}{4\pi} \quad \text{IV.46}$$

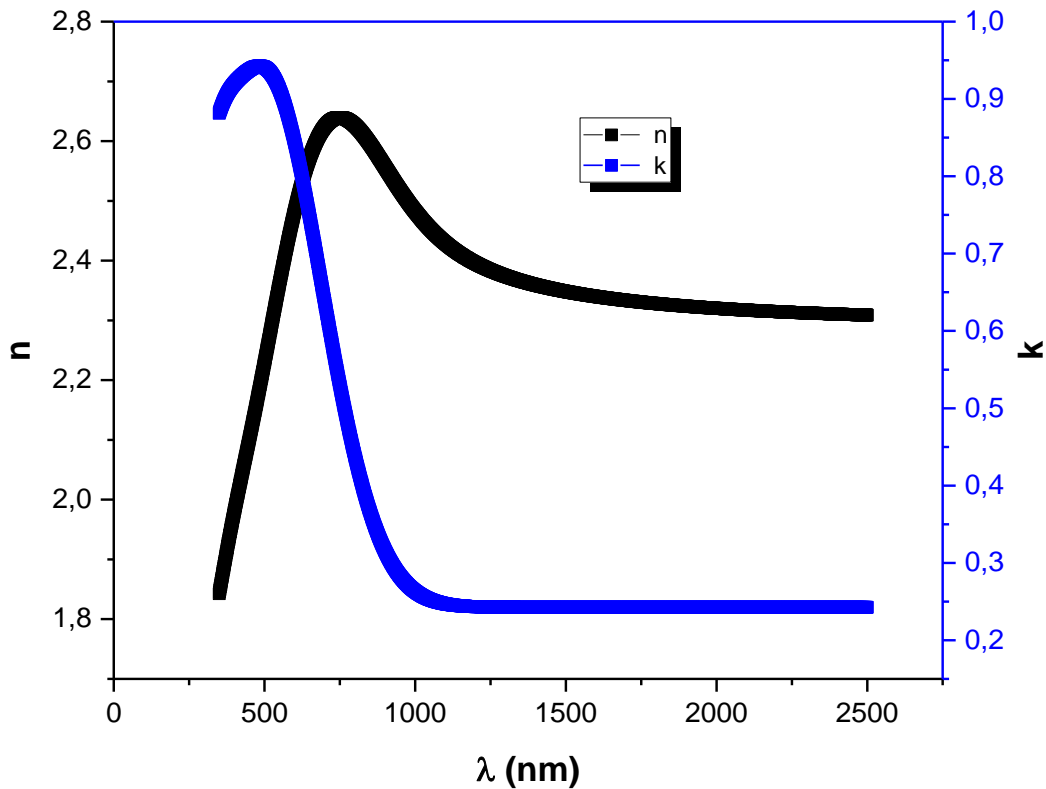


Figure. IV.11 : La variation de l'indice de réfraction n et coefficient d'extinction k en fonction de l'énergie $h\nu$ des couches minces du composé SnS₂.

À partir de la théorie de la dispersion et aux faibles énergies (zone de transparence), le comportement de l'indice de réfraction est décrit par le modèle semi-empirique de l'oscillateur S.H. Wemple et M.DiDomenico [14, 17] :

$$n^2(E) - 1 = \frac{E_0 E_d}{E_0^2 - E^2} \quad \text{IV.47}$$

Avec :

n: l'indice de réfraction. E_0 : l'énergie de l'oscillateur (elle représente une énergie d'excitation moyenne pour les transitions inter-bande), E_d : l'énergie de dispersion (elle est reliée à la

**Chapitre IV : Caractérisations optiques des couches minces SnS₂, CdS et des composites
(SnS₂)_x(CdS)_{1-x}**

densité des électrons intervenant dans les transitions correspondant à E₀), E=hν : l'énergie du photon.

A partir de la représentation graphique de (n²-1)⁻¹ en fonction de (E²) (**Figure IV.12**) on détermine les valeurs de E₀ et E_d. L'indice de réfraction n_∞ est calculé à l'aide de la relation **[8]** :

$$n_{\infty}^2 = 1 + \frac{E_d}{E_0} \quad \text{IV.48}$$

Les paramètres de l'oscillateur E₀ et E_d servent également à déterminer d'autres grandeurs telles que les moments M₋₁ et M₋₃ relatifs à la fonction diélectrique **[8,18]** :

$$M_{-1} = \frac{E_d}{E_0} \quad \text{IV.49}$$

$$M_{-3} = \frac{E_d}{E_0^3} \quad \text{IV.50}$$

Les valeurs de ces moments ainsi que celles de E_d et E₀ sont regroupées dans le Tableau suivant :

Paramètre	Ed (eV)	E ₀ (eV)	M ₋₁	M ₋₃ (eV ⁻²)	n _∞
Valeur	16.84	3.95	4.25	0.27	2.29

Tableau IV.1 : Paramètres du modèle de Wemple- Didomenico du composé SnS₂.

Selon K.Takana et al **[19]** la relation entre l'énergie E₀ et le gap optique E_g est donnée par le rapport suivant :

$$\frac{E_0}{E_g} \approx 2 \quad \text{IV.51}$$

L'équation (IV.51) donne une valeur du gap optique E_g = 1.975 eV, ce résultat est en bon accord avec la valeur du gap optique du SnS₂ trouvée précédemment, ceci est donc une confirmation supplémentaire de la valeur du gap pour la transition fondamentale.

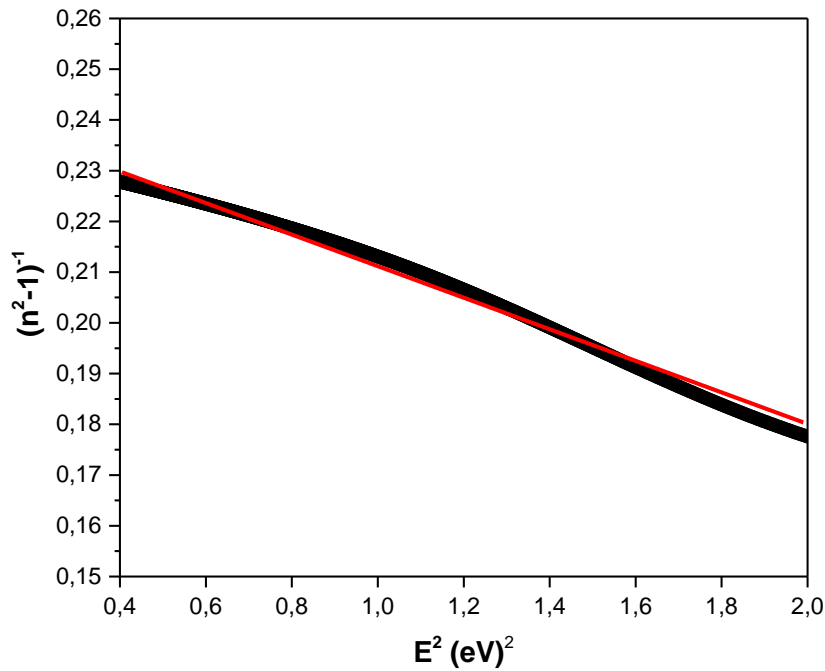


Figure IV.12 : Variation de $(n^2-1)^{-1}$ en fonction de E^2 des couches minces du composé SnS₂.

Dans la région de faible énergie du photon. La relation entre la constante diélectrique du réseau ϵ_L et le l'indice de réfraction n est donnée par la relation suivante [18,20] :

$$n^2 = \epsilon_L - \left(\frac{e^2}{\pi c^2}\right) \left(\frac{N}{m^*}\right) \lambda^2 \quad \text{IV.52}$$

Où

n : est l'indice de réfraction, ϵ_L est la constante diélectrique à haute fréquence du réseau (la constante diélectrique dynamique) [8], (N/m^*) est le rapport de la concentration des porteurs libres à la masse effective des électrons, c : la vitesse de la lumière et e : la charge de l'électron.

La **Figure IV.13** montre la variation de n^2 en fonction de λ^2 de la couche mince SnS₂. La valeur obtenue de ϵ_L est de l'ordre de 5.62. Notons que la valeur ϵ_L est supérieure à celle de la constante diélectrique statique $\epsilon_s = n_\infty^2 = 5.24$.

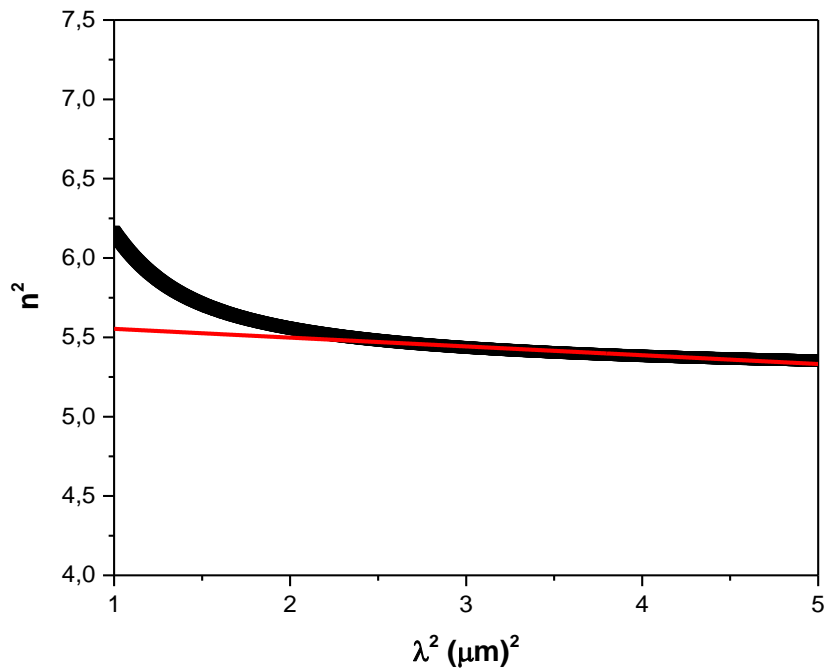


Figure IV.13 : Variation de n^2 en fonction de λ^2 des couches minces du composé SnS₂.

IV.6.2 : Caractérisation optique du composé binaire CdS :

IV.6.2.1 : Transmittance et réflectance du composé CdS:

Les spectres de transmission et de réflexion obtenus pour des couches préparées dans les conditions expérimentales cités précédemment sont représentés sur la **Figure IV.14**. On peut distinguer deux régions distinctes de transmission selon la longueur d'onde. Une région caractérisée par une forte absorption et une faible transmission du rayonnement lumineux par la couche, et qui correspond à l'absorption fondamentale pour $\lambda < 500$ nm. La deuxième région qui correspond au domaine de forte transparence se situe entre 500 et 1000 nm (domaine visible), la transmission augmente brusquement et tend vers des valeurs situées entre 40 et 70 %. Ces valeurs sont comparables avec celles trouvées par plusieurs auteurs [25,26].

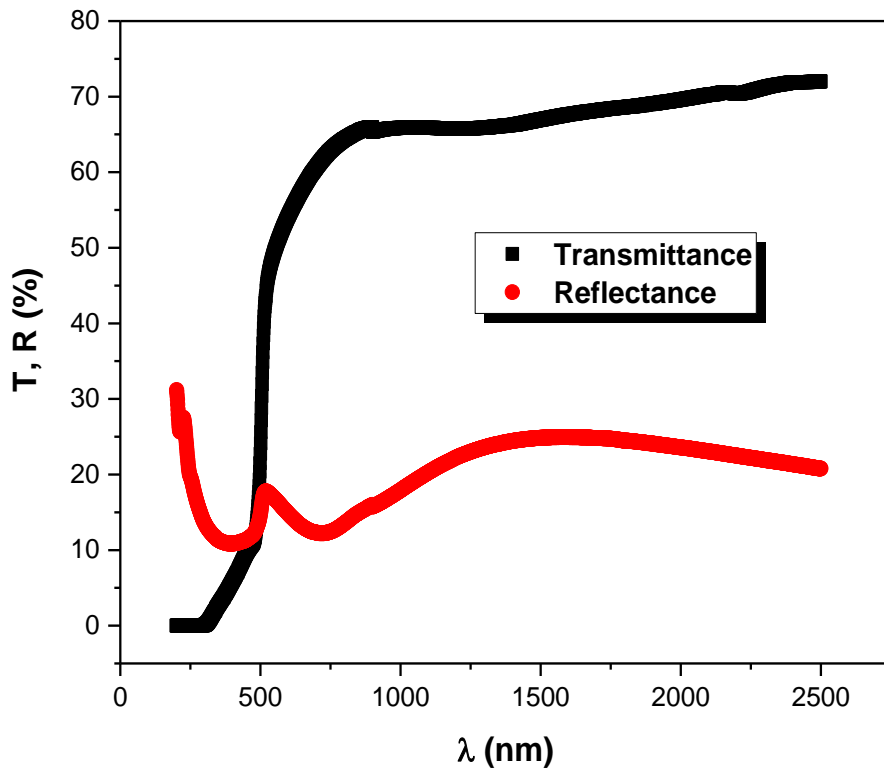


Figure IV.14 : Spectre de transmittance et réflectance des couches minces du composé CdS.

IV.6.2.2 : Gap optique et désordre du composé CdS :

La longueur d'onde de transition électronique interbande se situe au voisinage de 480 nm (Figure IV.14), qui correspond à la largeur de la bande. En traçant $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $(h\nu)$, puis en extrapolant la courbe $(\alpha h\nu)^2=0$, nous déduisons la valeur de E_g à environ 2.4 eV (voir la Figure IV.15). Cette valeur du gap direct est en bon accord avec celle trouvée dans littérature [21, 23, 26].

Il est possible d'estimer le désordre existant dans les couches du CdS en étudiant les variations du coefficient d'absorption α . En effet, le coefficient d'absorption peut s'exprimer par la relation (IV.42). En traçant $\ln \alpha$ en fonction de l'énergie $h\nu$ (Figure IV.16) on peut déduire la valeur de E_0 . La valeur d'énergie d'Urbach calculée est de l'ordre de 0.137 eV, cette valeur est comparable à celles trouvées par d'autres auteurs [25].

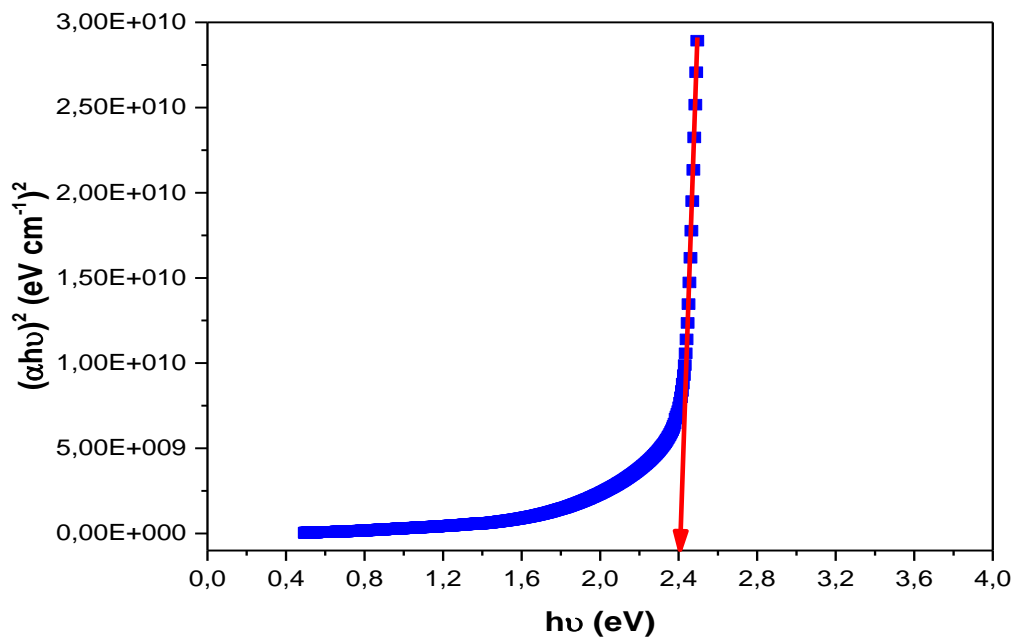


Figure IV.15 : Variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ des couches minces du composé CdS.

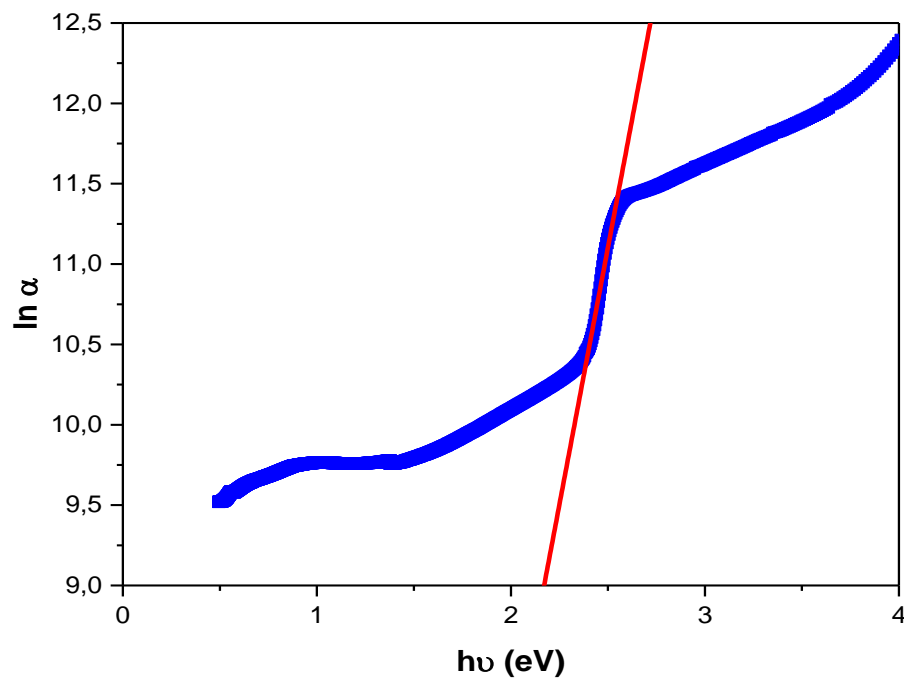


Figure IV.16 : La variation de $\ln \alpha$ en fonction de $h\nu$ des couches minces du composé CdS

IV.6.2.3 : Constantes optiques du composé CdS

L'algorithme spPS (seed preprocessed Pattern Search) cité précédemment permet sans difficulté, d'obtenir le coefficient d'extinction (k), l'indice de réfraction (n) aussi bien que l'épaisseur de la couche (d). La valeur de l'épaisseur issue de l'ajustage s'évalue à $d = 240.95$ nm. La **Figure IV.17** montre la variation du coefficient d'extinction (k) et de l'indice de réfraction (n). Nous constatons que l'indice de réfraction voisine une valeur maximale de l'ordre de 2.3 dans la région de forte absorption, puis il se stabilise vers la valeur de 2 pour les valeurs de λ supérieur à 750 nm. Le même comportement est observé pour le coefficient d'extinction k.

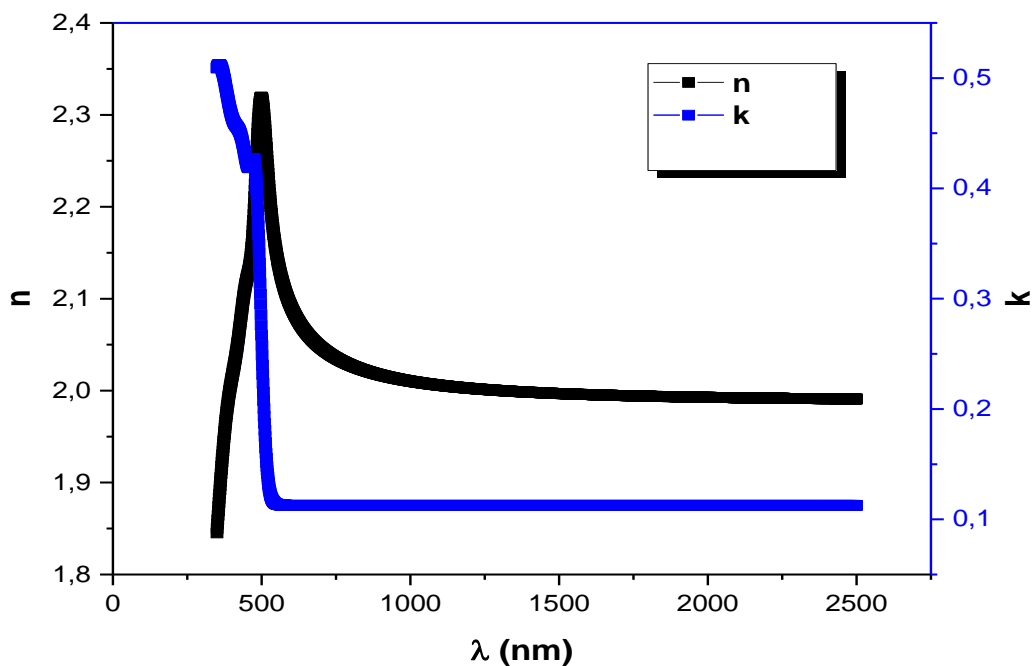


Figure. IV.17 : La variation de l'indice de réfraction n et coefficient d'extinction k en fonction de l'énergie $h\nu$ des couches minces du composé CdS.

Les autres paramètres optiques du composé CdS en utilisant le modèle de Wemple-Didomenico sont regroupés dans le tableau suivant.

Paramètre	Ed (eV)	E ₀ (eV)	M ₋₁	M ₋₃ (eV ⁻²)	n _∞	E ₀ /2	ε _s	ε _L
Valeur	11.04	4.52	2.44	0.119	1.85	2.26	3.42	4.01

Tableau IV.2 : Paramètres du modèle de Wemple- Didomenico du composé CdS.

IV.6.3 : Caractérisation optique des matériaux composites (SnS₂)_x(CdS)_{1-x} :

IV.6.3.1 : Transmittance et coefficient d'absorption des matériaux (SnS₂)_x(CdS)_{1-x}:

Les spectres des transmittances ainsi que des coefficients d'absorption sont données sur les **Figure IV.18** et **Figure IV.19** respectivement. Les caractéristiques optiques de nos échantillons composites sont prometteuses en termes d'absorption avec un coefficient d'absorption dépassant la valeur de $1.5 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$.

Les couches élaborées présentent le profil obtenu généralement avec les films minces polycristallins, c'est-à-dire une absorption résiduelle à basse énergie puis queue exponentielle et enfin variation de forme algébrique à haute énergie. On relève toutefois des différences assez nettes du coefficient d'absorption avec l'évolution de la composition x . Nous remarquons aussi que le coefficient α diminue lorsque l'énergie augmente dans l'intervalle 0.8-2.4 eV, sa valeur passe de $\alpha = 5 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$ pour $x=0$ à $\alpha = 2.5 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$ pour $x=0.5$. Dans les hautes énergies l'augmentation du coefficient d'absorption devient plus importante, sa valeur peut atteindre l'ordre de $3 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$. On doit noter que toutes les couches minces préparées dans ce travail n'ont subi aucun traitement thermique.

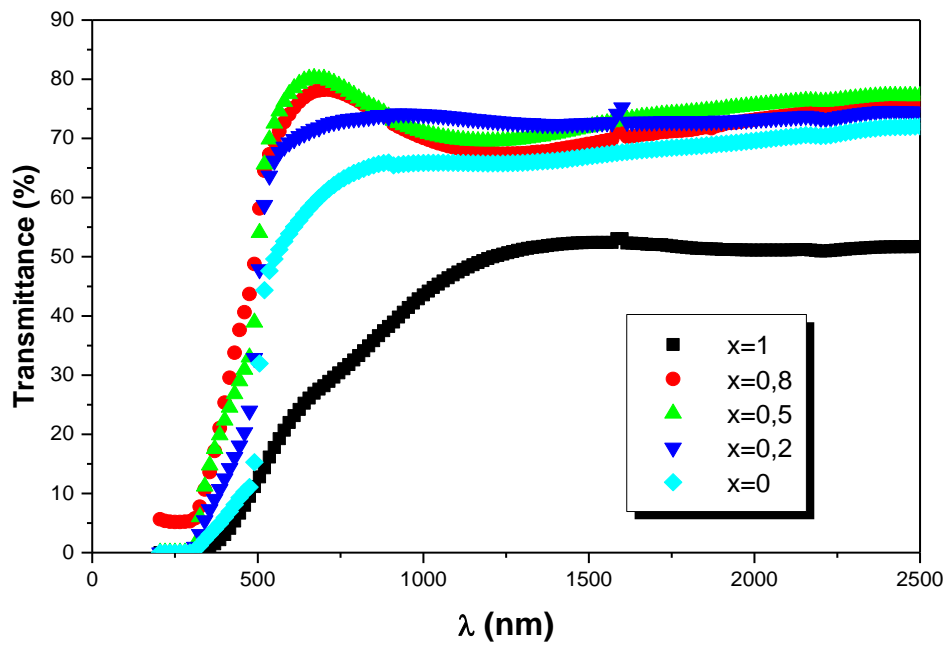


Figure IV.18 : Spectres de la transmittance des couches minces (SnS₂)_x(CdS)_{1-x}

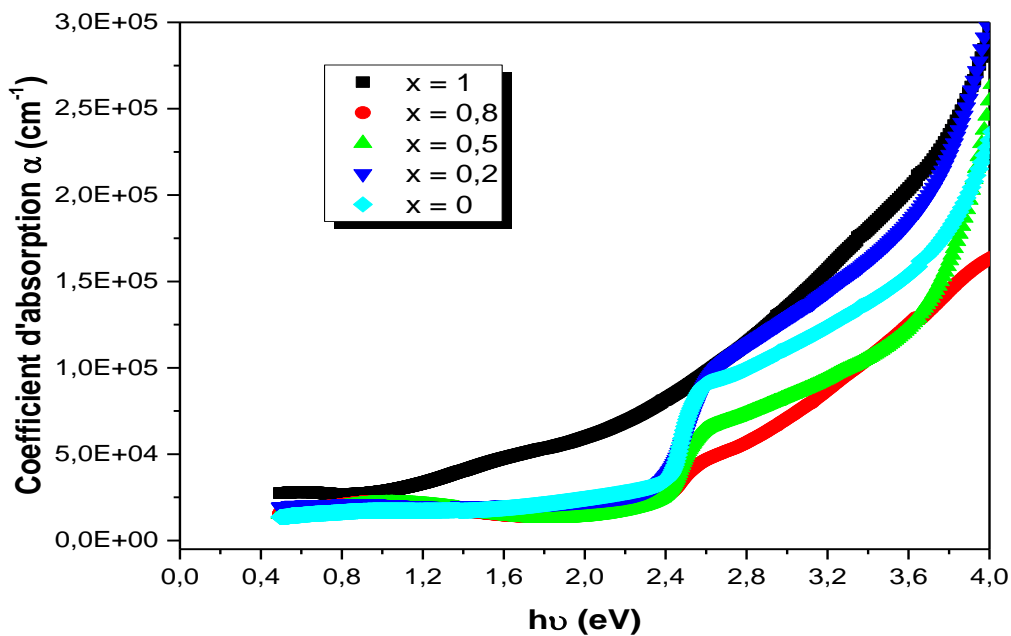


Figure IV.19 : Spectres du coefficient d'absorption α en fonction de l'énergie $h\nu$ des films
(SnS₂)_x(CdS)_{1-x}.

IV.6.3.2 : Gap optique et désordre des matériaux (SnS₂)_x(CdS)_{1-x} :

Pour déterminer les transitions interbandes fondamentales, nous avons utilisé la relation (IV.45). Les valeurs obtenues du gap direct pour les différentes concentrations x sont données dans le **Tableau IV.3**.

D'après la **Figure IV.20** nous constatons que l'augmentation de la quantité du Sn dans la solution entraîne une diminution du gap optique du composite (SnS₂)_x(CdS)_{1-x} pour x =0.8. Par ailleurs pour les autres concentrations (x=0.2 et 0.5) les matériaux ont conservés le même gap optique. Nous remarquons également que l'énergie du gap des matériaux sont comprise entre les énergies des gaps des matériaux à l'état pur. Nos résultats sont similaires à ceux qui sont donnés dans la littérature [22].

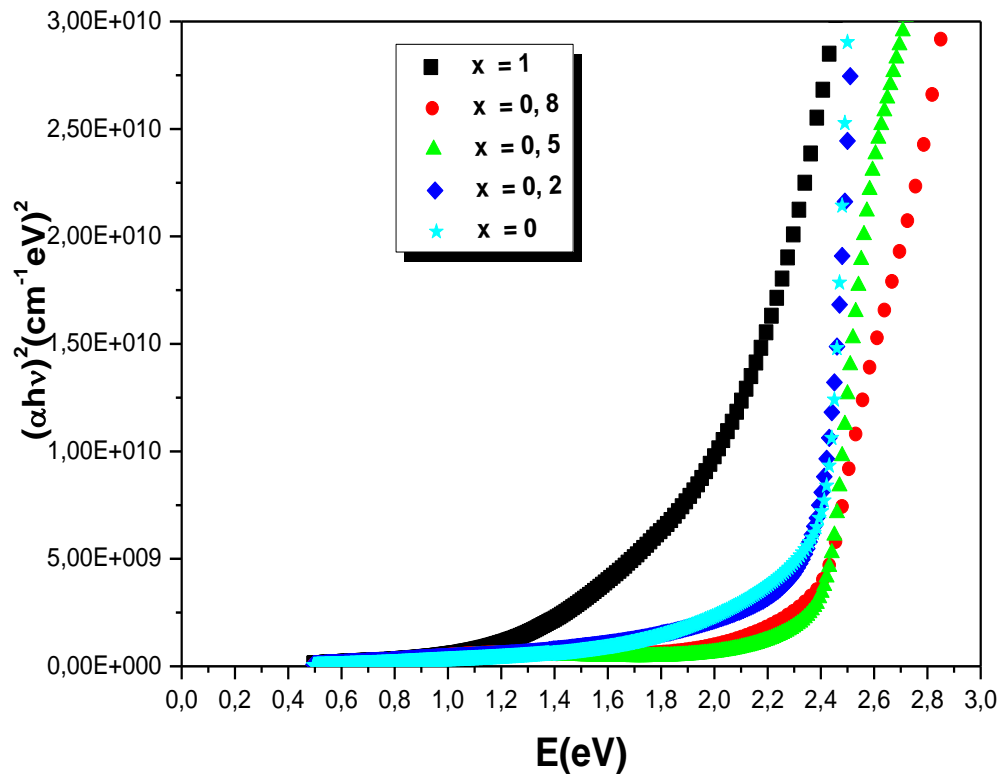


Figure IV.20: Variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de E des couches minces (SnS₂)_x(CdS)_{1-x} pour (x=1, 0.8, 0.5, 0.2, 0).

L'énergie d'urbach (la largeur de queue de bande) des films (SnS₂)_x(CdS)_{1-x} pour (x=1, 0.8, 0.5, 0.2, 0) a été déterminée en utilisant la relation (IV.42). Les valeurs calculées de l'énergie d'urbach pour les différentes concentrations sont résumées dans le (Tableau 3).

Sur la **Figure IV.21** nous avons rapporté la variation de l'énergie du gap E_g et la largeur de queue de bande (désordre) en fonction de la composition x . d'après cette figure nous constatons que le désordre dans les films déposés à différentes concentration augmente avec l'élévation de la solution de l'Etain, il passe par un maximum puis il commence à décroître en diminuant davantage la concentration du Sn dans la solution.

La **figure IV.22** montre la corrélation entre la contrainte et le désordre dans les films élaborés à différentes concentration de solution. Comme on peut le voir sur cette figure, l'augmentation de la contrainte est accompagnée par un désordre dans les films Il est généralement admis que les films minces sont fortement désordonnés, du fait que les premières monocouches ne sont pas organisées [25].

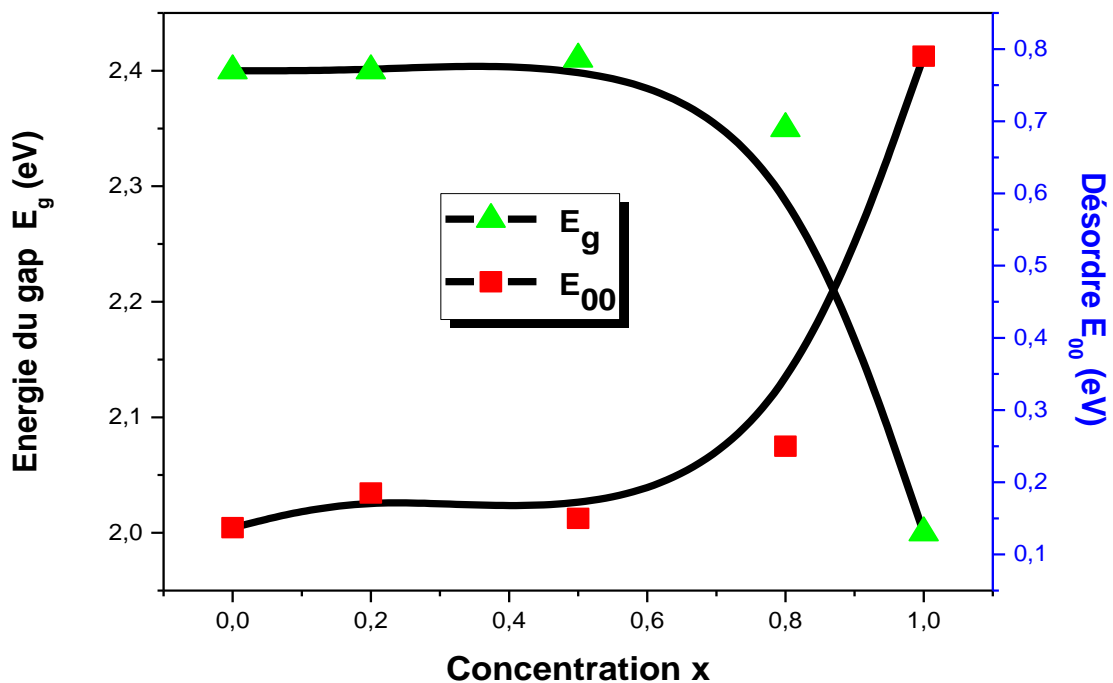


Figure IV.21 : La variation de l'énergie du gap (E_g) et l'énergie d'urbach (E_{00}) en fonction de la composition x .

Chapitre IV : Caractérisations optiques des couches minces SnS₂, CdS et des composites (SnS₂)_x(CdS)_{1-x}

Films	Energie d'Urbach E ₀₀ (eV)	Epaisseur (d) (nm)	E _g (eV)
SnS ₂	0.79	240	2
(SnS ₂) _{0.8} (CdS) _{0.2}	0.25	174.74	2.35
Cd _{0.5} Sn _{0.5} S	0.15	169.86	2.41
Cd _{0.8} Sn _{0.2} S	0.185	152.86	2.40
CdS	0.137	240.95	2.40

Tableau IV.3 : Valeurs de l'épaisseur, rugosité et énergie d'Urbach des films (SnS₂)_x(CdS)_{1-x} pour (x=1, 0.8, 0.5, 0.2, 0).

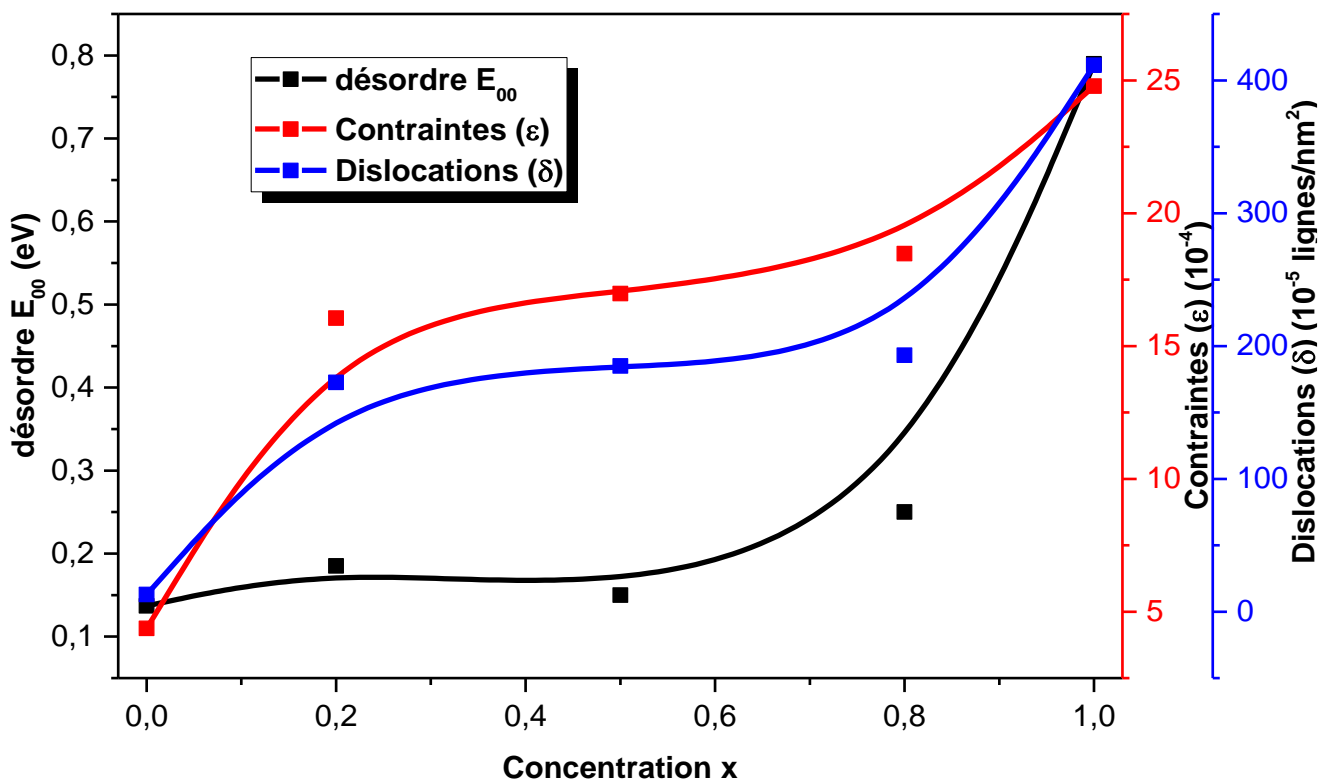


Figure IV.22 : Corrélation entre la variation des contraintes, dislocations et le désordre dans les films (SnS₂)_x(CdS)_{1-x} pour différentes concentration x.

IV.6.3.3 : Constantes optiques des matériaux (SnS₂)_x(CdS)_{1-x} :

Les courbes des indice de réfraction et coefficient d'extinction, telle que représentées sur les **Figures IV.23 et IV.24** montrent très clairement la forte absorption dans le visible. Nous constatons aussi que la valeur de l'indice de réfraction la plus importante (n=2.65) est observée pour les couches minces du SnS₂. Cette valeur commence à diminuer avec la diminution de la concentration du SnS₂ dans la solution. Le même comportement est observé pour le coefficient d'extinction qui reste faible pour les grandes longueurs d'ondes.

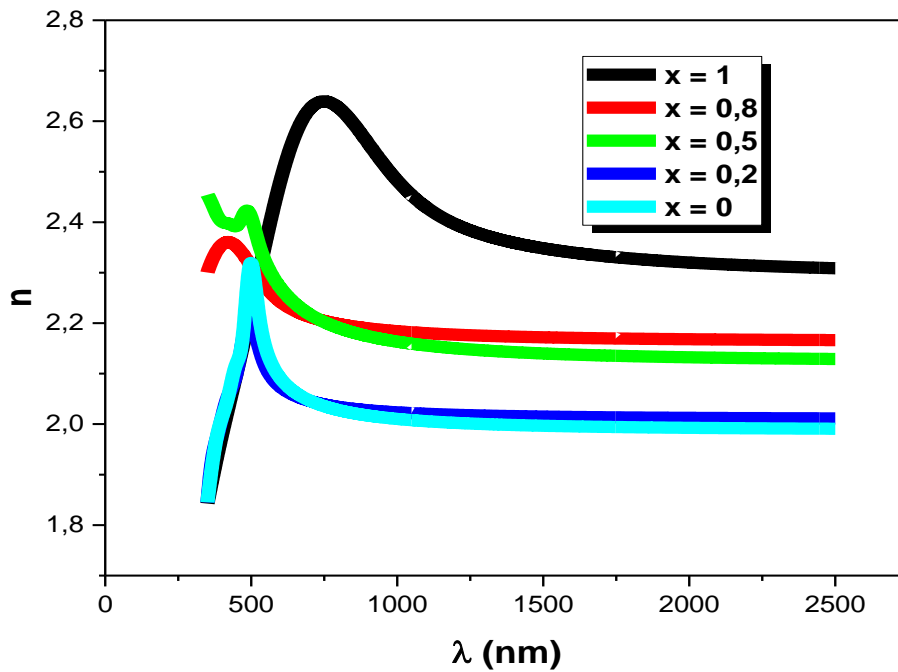


Figure 23 : La variation de l'indice de réfraction n en fonction de l'énergie $h\nu$ des couches minces (SnS₂)_x(CdS)_{1-x} pour (x=1, 0.8, 0.5, 0.2, 0).

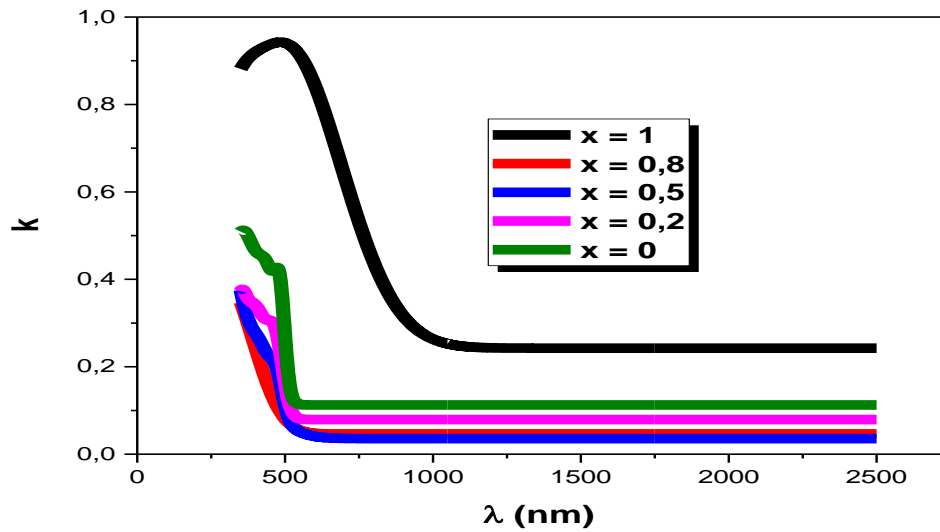


Figure 24 : La variation du coefficient d'extinction k en fonction de l'énergie $h\nu$ des couches minces $(\text{SnS}_2)_x(\text{CdS})_{1-x}$ pour $(x=1, 0.8, 0.5, 0.2, 0)$.

La **Figure IV.25** donne le comportement de $(n^2-1)^{-1}$ en fonction de l'énergie $h\nu$ des films $(\text{SnS}_2)_x(\text{CdS})_{1-x}$ pour différentes stœchiométries $(x=1, 0.8, 0.5, 0.2, 0)$. Les paramètres optiques du modèle de Wemple- Didomenico des films $(\text{SnS}_2)_x(\text{CdS})_{1-x}$ pour $(x=1, 0.8, 0.5, 0.2, 0)$ sont regroupés dans le **Tableau IV.5**

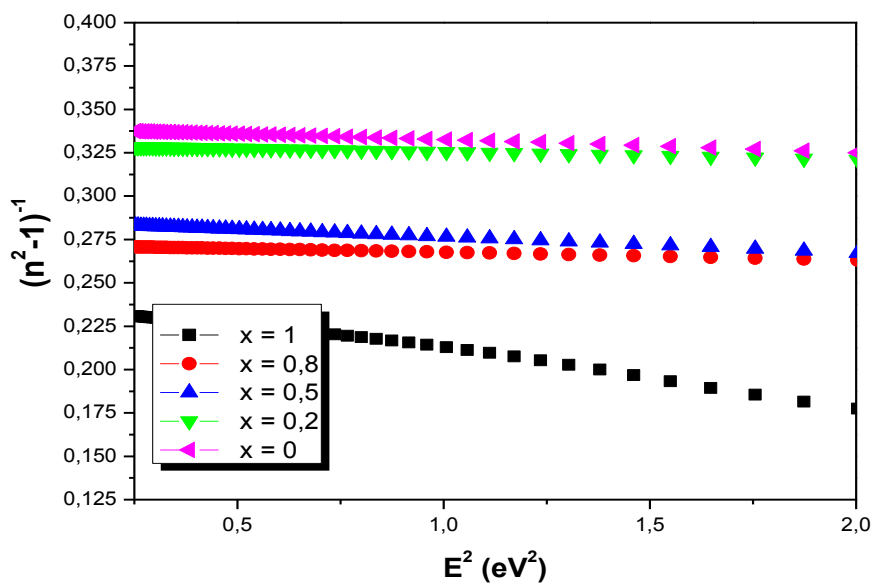


Figure IV.25 : Variation de $(n^2-1)^{-1}$ en fonction de E^2 des couches minces $(\text{SnS}_2)_x(\text{CdS})_{1-x}$ pour $(x=1, 0.8, 0.5, 0.2, 0)$.

Chapitre IV : Caractérisations optiques des couches minces SnS₂, CdS et des composites (SnS₂)_x(CdS)_{1-x}

La **Figure IV.26** montre la variation de n^2 en fonction de λ^2 des couches minces des matériaux (SnS₂)_x(CdS)_{1-x}. À partir de l'équation (IV.52), nous avons déterminé la constante diélectrique ϵ_L des couches minces (SnS₂)_x(CdS)_{1-x}. Les valeurs numériques obtenues sont données dans le **Tableau IV.5**

Nous avons déterminé la masse effective des films élaborés à partir de la relation suivante [27,28]

$$E = \left[\frac{h^2}{8\pi^2 \times m^*} \right] K^2 \quad \text{IV.53}$$

où

E est l'énergie du photon incident (hv),

m^* : la masse effective des électrons, K le nombre d'onde :

$$K = \frac{2\pi}{\lambda_a} = \frac{2\pi \times E_a}{hc} \quad \text{IV.54}$$

E_a : l'énergie d'absorption du matériau

c : la vitesse de la lumière

h : constant de Planck (4.14×10^{-15} eV.s)

m_e : la masse d'électron (9.11×10^{-31} Kg)

A partir de la représentation graphique de l'énergie E en fonction du carré du nombre d'onde K^2 la masse effective des porteurs de charge du composé binaire CdS a été évaluée en utilisant la pente de de région II (Voir **Figure IV.27**) , $m^* = 5.31 \times 10^{-31}$ Kg ($0.58 m_e$). Les valeurs calculées de la masse effective des électrons pour les différentes concentrations sont résumées dans le **Tableau 4**.

Concentration x	m^* (Kg)	m^*/m_e
x = 1	1.20×10^{-31}	0.13
x = 0.8	2.04×10^{-31}	0.22
x = 0.5	1.96×10^{-31}	0.21
x = 0.2	2.46×10^{-31}	0.27
x = 0	5.31×10^{-31}	0.58

Tableau IV.4 : Les valeurs de la masse effective des couches minces (SnS₂)_x(CdS)_{1-x} pour (x=1, 0.8, 0.5, 0.2, 0).

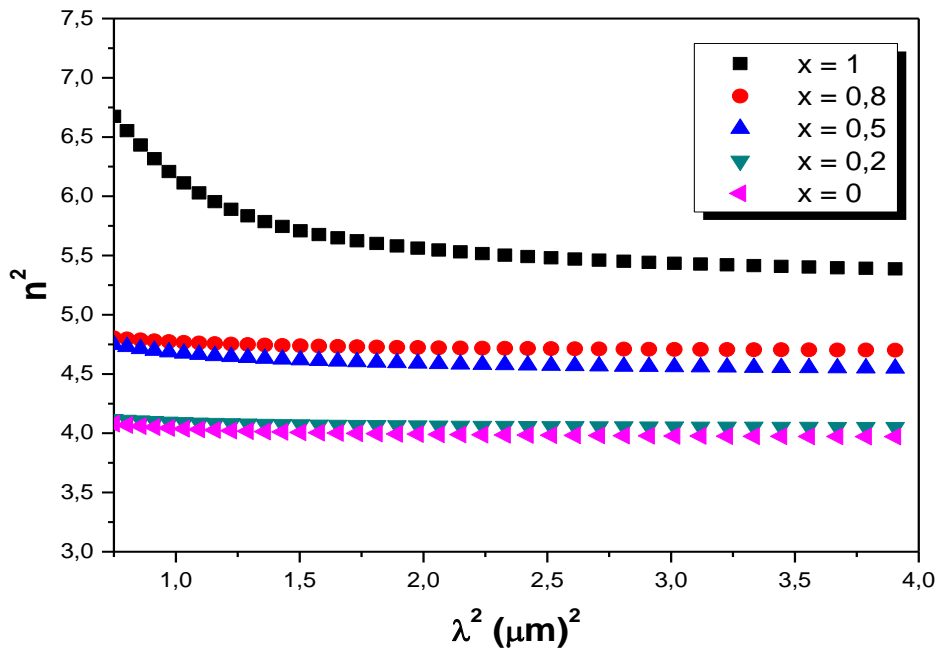


Figure IV.26 : Variation de n^2 en fonction de λ^2 des couches minces $(\text{SnS}_2)_x(\text{CdS})_{1-x}$ pour $(x = 1, 0.8, 0.5, 0.2, 0)$.

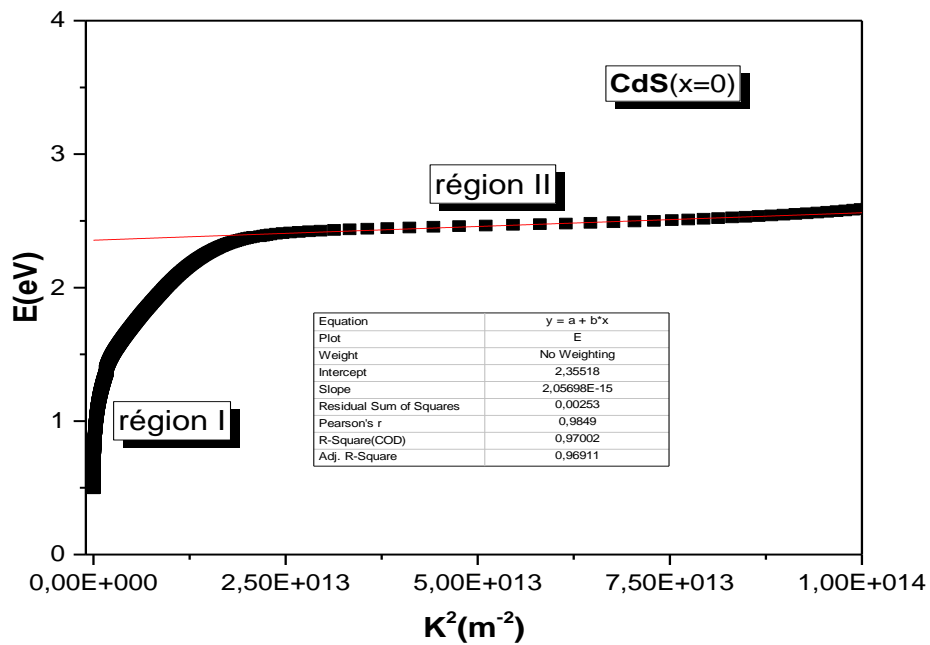


Figure IV.27 : Variation de E en fonction de K^2 du composé CdS

Chapitre IV : Caractérisations optiques des couches minces SnS₂, CdS et des composites (SnS₂)_x(CdS)_{1-x}

Les valeurs de l'indice de réfraction pour les grandes longueurs ondes (n_{∞}) sont dressées également dans le **Tableau IV.5**. D'après ces résultats nous constatons que ces valeurs sont inférieures à celles des matériaux massif SnS₂ et CdS ($n_{\infty}^M = 2,75$ pour SnS₂ et $n_{\infty}^M = 2,28$ pour CdS) [10]. L'écart entre les deux indices est généralement interprété comme étant une conséquence directe de la présence d'inclusions d'air au sein de la couche vu que le dépôt a eu lieu à l'air libre. On dit que le matériau est poreux.

La porosité (f) des films peut être estimée en utilisant la relation du mélange de Bruggman donnée par les expressions suivantes [8,11,24]:

$$x \frac{\epsilon_{Sn} - \epsilon_{mix}}{\epsilon_{Sn} - 2\epsilon_{mix}} + (1 - x) \frac{\epsilon_{Cd} - \epsilon_{mix}}{\epsilon_{Cd} - 2\epsilon_{mix}} = 0 \quad \text{IV.55}$$

$$f \frac{1 - \epsilon_{\infty}}{1 + 2\epsilon_{\infty}} + (1 - f) \frac{\epsilon_{mix} - \epsilon_{\infty}}{\epsilon_{mix} - 2\epsilon_{\infty}} = 0 \quad \text{IV.56}$$

Où :

ϵ_{Sn} ; la constante diélectriques à la longueur d'onde IR du SnS₂ massif ($\epsilon_{Sn} = 7,57$).

ϵ_{Cd} , la constante diélectriques à la longueur d'onde IR du CdS massif ($\epsilon_{Cd} = 5,23$).

ϵ_{mix} : la constante diélectriques à la longueur d'onde IR du milieu effectif.

ϵ_{∞} : la constante diélectriques à haute fréquence. Avec : $\epsilon_{\infty} = n_{\infty}^2$ IV.57

Les valeurs obtenues de la constante diélectriques à haute fréquence ϵ_{∞} et la porosité f des couches minces (SnS₂)_x(CdS)_{1-x} sont données dans le **Tableau IV.5**.

Composition x	E _d (eV)	E ₀ (eV)	n _∞	M ₋₁	M ₋₃ (eV) ⁻²	ε _L	ε _s	Porosité (f) (%)
1	16.84	3.95	2.29	4.25	0.27	5.62	5.24	25.32
0.8	15.67	4.06	2.16	3.59	0.182	4.73	4.64	29.22
0.5	13.94	4.23	2.07	3.33	0.166	4.59	4.28	25.56
0.2	12.19	4.40	1.94	2.63	0.125	4.07	3.76	25.94
0	11.04	4.52	1.85	2.44	0.119	4.01	3.42	21.81

Tableau IV.5 : Les valeurs des constantes optiques des couches minces (SnS₂)_x(CdS)_{1-x} pour (x=1, 0.8, 0.5, 0.2, 0)

Références :

- [1] Sahraoui Kamel, Fabrication et Caractérisations Optique et Electrique de Couches Minces de Matériaux Composites de Type (Bi₂S₃)_x – (Ag₂S)_{1-x}, Thèse doctorat (2017), université de Sidi Bel Abbès.
- [2] M. khadraoui, préparation et caractérisation de matériaux purs Sn₂S₃, BI₂S₃ et composite (Sn₂S₃)_x (Bi₂S₃)_{1-x} en couches minces. Thèse doctorat (2010), université de Sidi Bel Abbès.
- [3] Yu.Cardona, Fundamentals of semiconductors, physics and Materials Properties, 3^{ème} edition Springer Berlin 2001
- [4] D.V. Morgan and K. Boar, An introduction to semiconductor technology, 2^{ème} edition, John Wiley et Sons, 1990.
- [5] F. Urbach, Phys. Rev. 92 (1953) 1324.
- [6] R. Miloua, Z. Kebbab, F. Chiker, K. Sahraoui, M. Khadraoui, N. Benramdane, Opt. Lett. 37 (2012) 4.
- [7] J.Singh, Optical properties of condensed matter and applications, John Wiley et Sons Ltd, England, 2006.
- [8] R, Miloua, Etude théorique des matériaux CdO, In₂O₃, SnO₂ et ZnO en couches minces et en multicouches, Application aux cellules solaires, these doctorat, 2013, université de Sidi Bel Abbès.
- [9] Attouya Bouzidi, Elaboration et Caractérisation des couches minces V₂O₅, V₄O₉ et MoO₃ obtenues par spray pyrolysis. Thèse doctorat (2004), université de Sidi Bel Abbès.
- [10] M.N. Amroun, M. Khadraoui, R. Miloua, Z. Kebbab, K. Sahraoui. Optik 131 (2017) 152–164.
- [11] R. Khadraoui, N. Miloua, A. Benramdane, K. Bouzidi, Synthesis and characterization of (Sn₂S₃)_x(Bi₂S₃)_{1-x} composite thin films for solar cell applications, Mater. Chem. Phys. (2015) 1–7.
- [12] S. Acharya, O.N. Srivastava, Electronic behaviour of SnS₂ crystals, J. Phys. Status Solidi 65 (1981) 717–723.
- [13] G. Domingo, R.S. Itoga, C.R. Kannewurf, Fundamental optical absorption in SnS₂ and SnSe₂, J. Phys. Rev. 134 (1966) 536–541

- [14] S.H. Wemple, M. DiDomenico, *phys.Rev. Letter* 23 (1969) 1156
- [15] Kotte Tulasi Ramakrishna Reddy, Thickness Effect on the Structural and Optical Properties of SnS₂ Films Grown by CBD Process, *Journal of Materials Science and Engineering A* 3 (3) (2013) 182-186.
- [16] C. Cifuentes, Optical and Structural Studies on SnS Films Grown by Co-Evaporation, *Brazilian Journal of Physics*, vol. 36, no. 3B, September, 2006.
- [17] S.H. Wemple, M. DiDomenico, *phys.Rev. Letter* B3 (1971) 1338.
- [18] N. khadraoui et al, Optical properties of sprayed Bi₂S₃ nanocrystalline thin film, *Optoelectron. Adv. Mater.-Rapid commun.* 9 (9–10, September–October) (2015) 1167–1170.
- [19] K. Takana. *Thin Solid Films* 66 (1980) 271.
- [20] P. Herrasti, E. Fatas, *J. Mater. Sci.* 25 (1990) 3535.
- [21] C. Santiago Tepantlan, A.M. Perez Gonzalez, I. Valeriano Arreola, *Rev. Mex. Fis.* 54 (2008) 112.
- [22] T. Ozer, S. Kose, Some physical properties of Cd_{1-x}Sn_xS films used as window layer in heterojunction solar cells, *Int. J. Hydrogen Energy* 34 (5186)(2009).
- [23] Zoubir 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. Thèse doctorat (2004), université de Sidi Bel Abbès.
- [24] D. A. G. Bruggeman, *Ann. Phys. (Leipzig)* 24, 636 (1936).
- [25] Sana Hariech, Elaboration et caractérisation des couches minces desulfure de cadmium (CdS) préparées par bain chimique (CBD), mémoire de magister(2009), Université Mentouri de Constantine.
- [26] S. Aksay, M. Polat, T. Ozer, S. Kose, G. Gurbuz, Investigations on structural, vibrational, morphological and optical properties of CdS and CdS/Co films by ultrasonic spray pyrolysis, *Applied Surface Science* 257 (2011) 10072– 10077
- [27] R.A. Serway, C.J. Moses, C.A. Moyer, *Modern Physics*, 2nd ed., Saunders College Publishing, New York, 1997, p. 188.
- [28] N. Koteswara Reddy, K.T. Ramakrishna Reddy, Optical behaviour of sprayed tin sulphide thin films, *Materials Research Bulletin* 41 (2006) 414–422

Chapitre V

Introduction

L'objectif de cette partie est l'étude des propriétés électrique et diélectriques des couches élaborées. Des mesures en courant continu ont été menées pour déterminer la résistivité, la mobilité et la concentration des porteurs.

Nous avons aussi étudié les propriétés diélectriques de nos couches minces, en fonction de la fréquence et de la température par l'exploitation des mesures de l'impédance en module et en phase de matériaux élaborés sous l'effet du champ électrique variable. Les résultats finaux de la permittivité électrique en deux parties réelle et imaginaire seront comparés avec ceux des modèles des circuits électriques.

V.1 Mesure électrique en courant continu par Effet Hall :

Les propriétés électriques telles que la résistivité ρ , la conductivité électrique σ , la mobilité μ et la concentration volumique des porteurs de charges n , ont été déterminées par les mesures d'Effet Hall.

L'appareil employé est le modèle ECOPIA HMS-5000 (**Figure V.1**). Ce dispositif permet d'une part de faire des mesures électriques selon la technique Van der Paw [1,2], Comprenant quatre contacts métalliques de façon symétrique au bord de l'échantillon (**Figure V.2**). D'autre part, des mesures similaires sont réalisées sous l'influence d'un champ magnétique pour les mesures par Effet Hall.

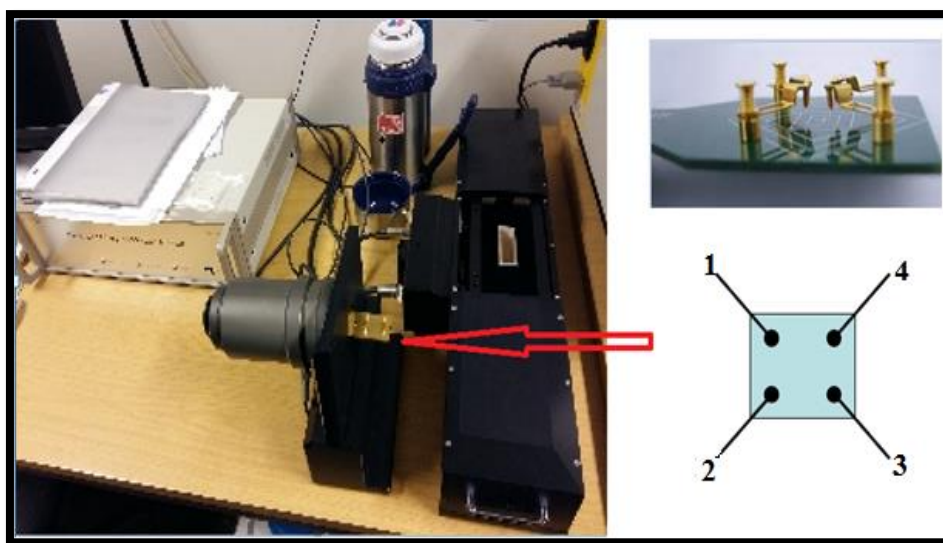


Figure V.1: Effet Hall modèle ECOPIA HMS-5000.

Le schéma de la **Figure V.2** représente la disposition des contacts utilisés pour nos mesures sur un échantillon de forme carré, utilisant quatre gouttes de la laque d'argent déposée sur les extrémités de l'échantillon afin d'améliorer le contact entre la couche et les pointes métalliques.

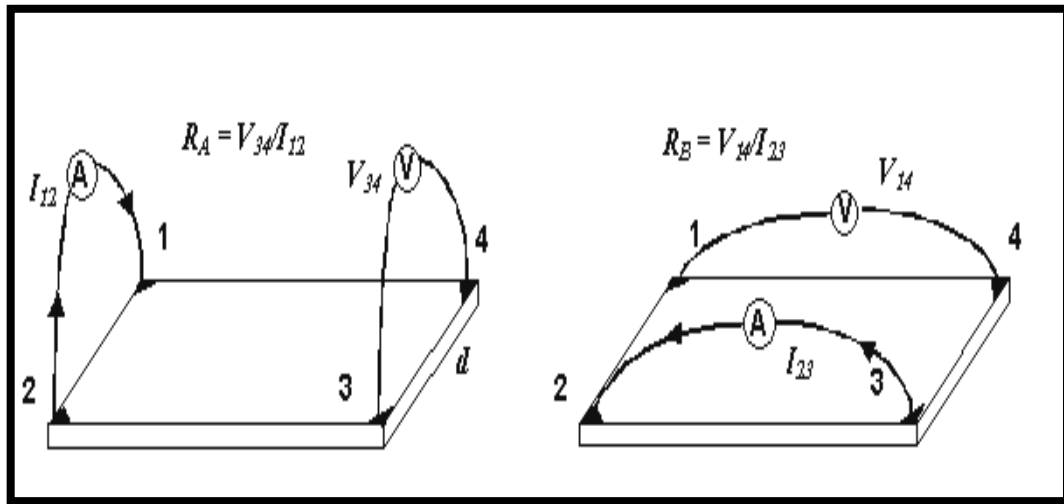


Figure V.2 : Schéma de mesure de la méthode de Van der Pauw

V.2 : Mesure de l'énergie d'activation en courant continu par la méthode des quatre pointes [3]:

L'énergie d'activation n'est autre que la position du niveau de Fermi par rapport au bas de la bande de conduction ($E_a = E_c - E_F$). Par conséquent, une réduction de l'énergie d'activation se traduit par un rapprochement du niveau de Fermi de la bande de conduction, ceci a pour conséquence une augmentation de la concentration des électrons libres dans cette bande d'où la réduction de la résistivité. L'énergie d'activation est déduite de la mesure de la conductivité à différentes températures.

Les mesures (courant-tension) sont effectuées pour différentes températures allant de l'ambiante jusqu'à 120°C. Sachant que l'augmentation de la température du semi-conducteur entraîne une augmentation progressive de la densité des porteurs libres, et par conséquent la conductivité croît suivant la relation d'Arrhenius :

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(\frac{-E_a}{KT}\right) \tag{V.1}$$

$$\ln\sigma = \ln\sigma_0 - \left(\frac{E_a}{KT}\right) \tag{V.2}$$

Où

E_a : énergie d'activation, k : constante de Boltzmann, T : température de chauffage.
 σ_0 : facteur pré-exponentiel.

Un thermocouple à affichage numérique modèle (LEHRMITTELBAU) permettant de repérer la température de l'échantillon, il est utilisé en contact avec le support de l'échantillon qui est porté par une résistance chauffante. La résistance chauffante est alimentée par un transformateur électrique modèle LEYBOLD-HERAEUS pour régler la température. En variant la température de l'échantillon d'un pas de 10°, dans l'intervalle 25-120°C, nous avons calculé la conductivité pour chaque température. Suivant la relation (V.2). Le tracé logarithmique de la conductivité en fonction de l'inverse de la température, donne une courbe linéaire, dont la pente donne l'énergie d'activation.

V.3 : Caractérisation diélectrique en courant alternatif (Spectroscopie d'impédance):

La spectroscopie d'impédance est une technique qui consiste à appliquer une tension alternative sinusoïdale aux bornes de l'échantillon étudié dans une gamme de fréquence, par l'intermédiaire du courant qui en résulte, l'impédance de l'échantillon est déduite. Les résultats peuvent être analysés suivant quatre formalismes complexes : l'impédance Z , l'admittance A , la permittivité ϵ , et le module électrique M .

Dans notre étude, nous avons utilisé un banc de mesure expérimental comportant: un impédance-mètre de type HP4192 fonctionnant dans la gamme de fréquences 5Hz-13MHz relié par l'accessoire 16047A qui a deux électrodes qui sont réalisés par deux fils en cuivre fixés par la laque d'argent sur la surface planaire de la couche mince (**Figure V.3**). Un thermocouple modèle (LEHRMITTELBAU) permettant de repérer la température de l'échantillon, il est utilisé en contact avec le support de l'échantillon qui est porté par une résistance chauffante à des températures de 300°K, 323°K et 343°K. La résistance chauffante est alimentée par un transformateur électrique modèle LEYBOLD-HERAEUS pour régler la température. La tension d'oscillation est fixée à 1 volt. Les mesures de l'impédance complexe en module $|Z|$ et la phase ' θ ' directement sont prélevées à partir de l'impédance-mètre.



Figure V.3 : impédance-mètre modèle HP4192 relié par l'accessoire 16047A.

V.3.1 : Diagrammes de représentation des résultats (Bode – Nyquis) :

Pour la détermination des propriétés diélectrique d'un matériau conducteur ou semi-conducteur, on doit procéder à des mesures en courant alternatif (AC). Le principe réside dans la mesure d'une fonction de transfert suite à une perturbation volontaire sur le système étudié, qui réagit en donnant un signal $y(t)$ quand il est soumis à une perturbation $x(t)$.

Les courbes d'impédance peuvent être représentées sur des diagrammes de Bode ou dans le plan de Nyquist [4,5]. La représentation dans le plan de Nyquist est la plus souvent utilisée car elle permet de caractériser rapidement les différentes étapes du processus réactionnel.

Pour tracer l'impédance dans ce plan il faut exprimer le potentiel et le courant en termes complexes. L'impédance électrique $Z(\omega)$ donnée par le rapport de la tension sinusoïdale appliquée $U(\omega)$ sur le courant sinusoïdal $I(\omega)$ est écrite sous forme complexe suivante :

$$Z(\omega) = \frac{U(\omega)}{I(\omega)} \quad \text{V.3}$$

Avec :

$$U(\omega) = U_0 \exp(j\omega t) \quad \text{V.4}$$

$$I(\omega) = I_0 \exp(j(\omega t + \varphi)) \quad \text{V.5}$$

L'impédance complexe $Z(\omega)$ peut être aussi écrite sous les formes suivantes :

$$Z(\omega) = Z_0 \exp(-j\varphi) \quad \text{V.6}$$

où : $\exp(j\varphi) = \cos(\varphi) + j \sin(\varphi)$ V.7

Donc ;

$$Z(\omega) = Z_0(\cos\varphi - j \sin\varphi) \quad \text{V.8}$$

$$Z(\omega) = Z' - j Z'' \quad \text{V.9}$$

Avec

|Z₀| étant le module de l'impédance, φ le déphasage, Z' la partie réelle et Z'' la partie imaginaire

V.3.2 : Circuit électrique équivalent :

L'impédance complexe est déterminée à travers des mesures en fonction de la fréquence. Les courbes obtenues expérimentalement peuvent être modélisés par un circuit équivalent simple consistant en une combinaison des éléments résistifs, capacitifs et même inductif, chacun des composants utilisés, branchés en série ou en parallèle, représente un phénomène physique particulier [6].

Il existe plusieurs modèles de circuits équivalents fréquemment rencontrés, chacun d'entre eux décrivant un système particulier (électrochimique, solide,...) [2,7, 8]. La manière dont est branché chaque composant ainsi que l'ordre de leur apparition sont importants, à la fois pour le calcul de l'impédance et pour la lisibilité du modèle. Il faut suivre la logique physique du système : les processus successifs sont branchés en série alors que les processus simultanés sont branchés en parallèle.

Dans notre étude l'impédance complexe de l'association RC parallèle est modélisée par les fonctions de Cole-Cole [9,10].

$$Z = \frac{R}{[1+(j\omega\tau)^\alpha]} = Z' - jZ'' \quad \text{V.10}$$

Avec

$$Z' = \frac{R[1+(\omega\tau)^\alpha \sin((1-\alpha)\frac{\pi}{2})]}{[1+2(\omega\tau)^\alpha \sin(1-\alpha)\frac{\pi}{2}+(\omega\tau)^{2\alpha}]} \quad \text{V.11}$$

$$Z'' = \frac{R[(\omega\tau)^\alpha \cos((1-\alpha)\frac{\pi}{2})]}{[1+2(\omega\tau)^\alpha \sin(1-\alpha)\frac{\pi}{2}+(\omega\tau)^{2\alpha}]} \quad \text{V.12}$$

Où ; τ =RC: c'est le temps de relaxation, α est un paramètre qui caractérise la distribution de temps de relaxation (0 < α <1).

a) Circuit RC parallèle :

L'impédance complexe de l'association RC parallèle est donnée par la expression suivante ;

$$\frac{1}{Z} = \frac{1}{R} + \frac{1}{\frac{-i}{2\pi f C}} \quad \text{V.13}$$

Pour $\tau = RC$

$$Z = \frac{R}{1+(2\pi f\tau)^2} - i \frac{R \cdot 2\pi f\tau}{1+(2\pi f\tau)^2} \quad \text{V.14}$$

En courant continu ($f=0$), le circuit se comporte comme une résistance pure R . à hautes fréquences ($f \rightarrow \infty$) le circuit correspond à une capacité pure C . La valeur au sommet du demi cercle est donnée par la formule : $RC\omega = 1$ [3, 7, 11].

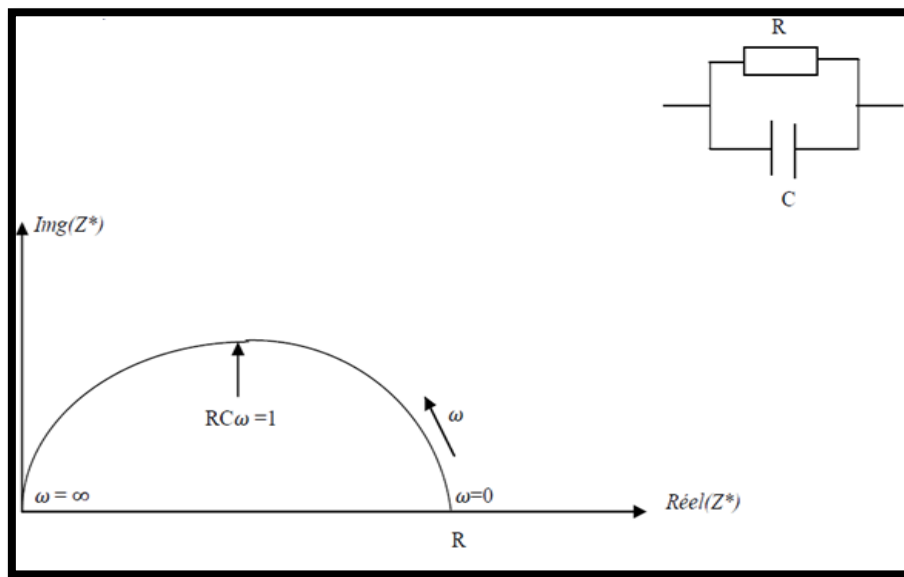


Figure V.4 : Schémas de circuits électriques équivalents (Circuit RC parallèle) [3,14].

b) Circuit composé de deux circuits (R//C) branchés en série :

Ce circuit est caractérisé par deux temps de relaxation ($\tau_1 = R_1 C_1$) et ($\tau_2 = R_2 C_2$) (Figure V.5). En haute fréquence (le premier arc de demi-cercle) caractérisé par τ_1 où 'R₁' et 'C₁' représente la contribution de la résistance et de la capacité des grains, La réponse en basse fréquence (le deuxième arc de demi-cercle) caractérisée par τ_2 où 'R₂' et 'C₂' représente la contribution de la résistance et de la capacité des joints de grains [3,13].

La fréquence ou pulsation au maximum de la partie imaginaire **Figure V.5 (b)** de l'impédance complexe, appelée fréquence de relaxation f_0 , (ou pulsation de relaxation ω_0) est une caractéristique importante du circuit [12] :

$$f_0 = \frac{1}{2\pi RC} \text{ En fréquence} \quad \text{V.15}$$

$$\omega_0 = \frac{1}{RC} \text{ En pulsation} \quad \text{V.16}$$

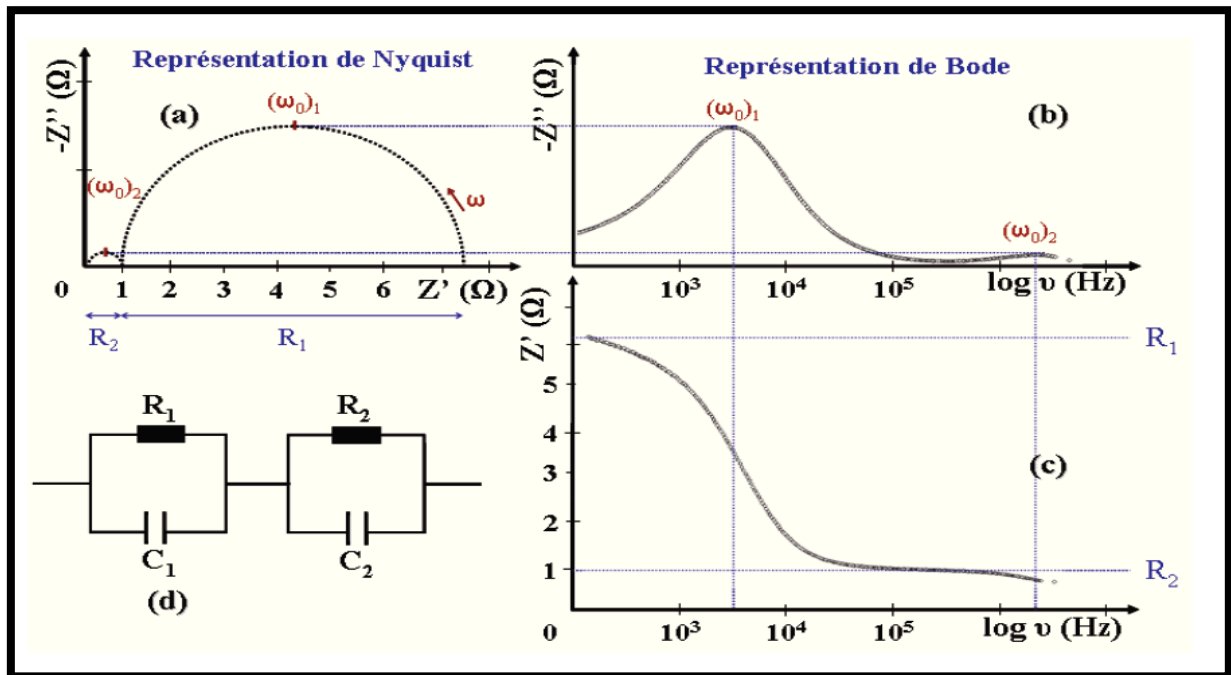


Figure V.5 : Représentation dans les plans de Nyquist (a) et Bode (b et c) de l'impédance D'un circuit R1//C1 en série avec R2//C2 [12].

c) Circuit composé d'une résistance R2 en série avec le circuit R1C1 parallèle :

La contribution des deux parties du circuit (circuit R₁C₁ et R₂) nous donne l'impédance complexe totale du système donnée par l'équation suivante:

$$Z = R_2 + \left(\frac{1}{R_1} + i\omega c_1 \right)^{-1} \quad \text{V.17}$$

La valeur de la résistance R_2 est l'intersection de l'arc de demi-cercle avec l'axe de la partie réelle de l'impédance complexe en haute fréquence (**Figure V.6**), qui représentée la résistance

du substrat [3]. En basse fréquence, l'intersection représente la valeur de la résistance de l'échantillon (R_1+R_2).

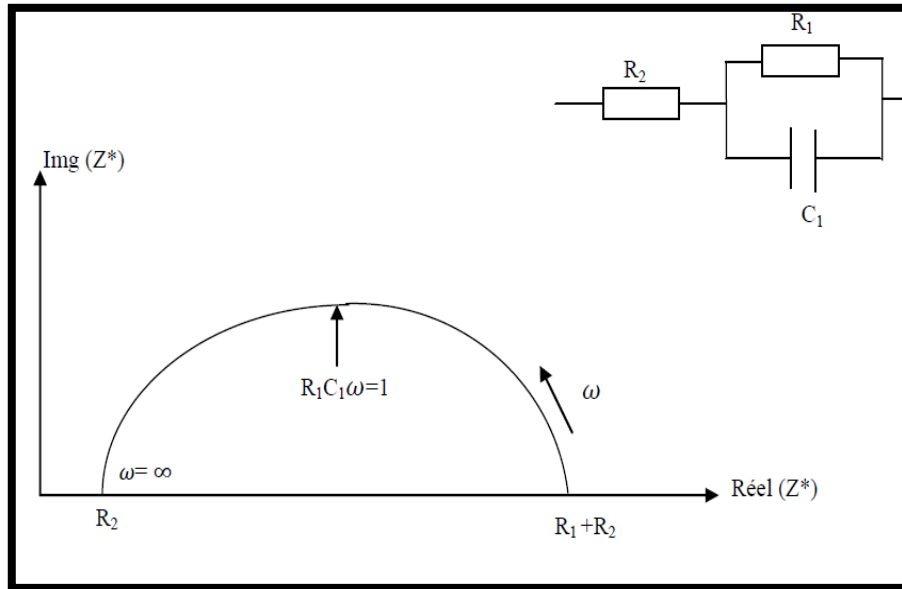


Figure V.6 : Résistance R_2 en série avec le circuit R_1C_1 parallèle.

d) Circuit composé d'un condensateur C_2 en série avec le circuit RC_1 parallèle:

Ce circuit est caractérisé par un seul temps de relaxation (circuit R_1C_1), est donné par la formule suivante [3,13] :

$$Z = \frac{R}{1+(2\pi fRC_1)^2} - i \left(\frac{R \cdot 2\pi fRC_1}{1+(2\pi fRC_1)^2} + \frac{1}{2\pi fC_2} \right) \quad \text{V.18}$$

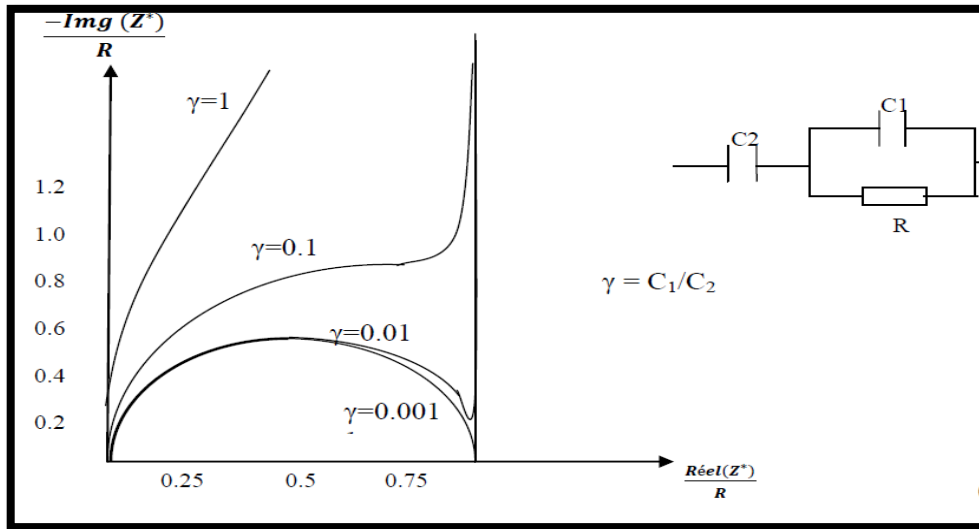


Figure V.7 : Circuit composé d'un condensateur C₂ en série avec le circuit RC₁ parallèle

e) Circuit RC série :

Ce circuit est constitué d'une résistance R du substrat branchée en série avec une capacité 'C'. Ce circuit RC série est représenté par la **figure (V.8)**. Son impédance complexe est donnée par l'équation suivante:

$$Z = R - \frac{i}{2\pi f c} \quad \text{V.19}$$

Pour les hautes fréquences, la partie imaginaire de l'impédance tend vers zéro et le circuit peut être remplacé par la résistance pure R [3,13]. Et quand la fréquence f est égale à zéro, le circuit ne conduit pas. Ses propriétés sont imposées par le condensateur.

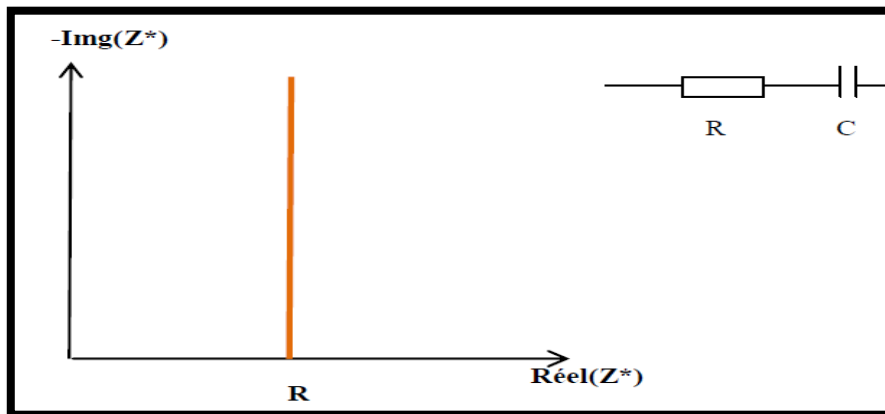


Figure V.8 : Circuit composé d'une Résistance en série avec une capacité

V.3.3 : Conductivité électrique en courant alternatif :

En courant alternatif Austin et Mott [15] ont étudié le mécanisme de transport par saut d'électrons au niveau de Fermi. L'expression de la conductivité en fonction de la fréquence ω exprimée sous la forme suivante :

$$\sigma_{ac}(\omega) = \frac{\pi}{3} e^2 k_B T N(E_F)^2 \alpha^{-5} \omega \left[\text{Ln} \left(\frac{\nu_{ph}}{\omega} \right) \right]^4 \quad \text{V.20}$$

où : ν_{ph} est la fréquence du phonon assistant le saut,

e : la charge d'électron ($-1,6 \cdot 10^{-19} \text{C}$)

k : constante de Boltzmann,

α : décrit la décroissance de la fonction d'onde d'état localisée. Selon Mott, le terme α^{-1} est généralement de l'ordre de 10 \AA , pour une fréquence phononique égale à 10^{12} Hz [15].

$N(E_F)$: la densité d'état au niveau de fermi.

La dépendance en fréquence de la conductivité $\sigma(\omega)$ est donnée par loi de Jonscher [16] selon l'expression suivante :

$$\sigma_{ac}(\omega) = \sigma_t(\omega) - \sigma_{dc} = C_j \omega^s \quad \text{V.21}$$

C_j : est une constante, s : est l'exposant de fréquence ($0 < s \leq 1$), σ_{dc} : est la conductivité DC.

L'exposant de fréquence (s) peut être calculé à partir de la pente de la partie linéaire de la conductivité AC (σ_{ac}) à haute fréquences en fonction de $\ln(\omega)$ pour les différentes températures. Plusieurs modèles théoriques ont été développés pour interpréter la conduction entre les états localisés dans les milieux désordonnés. Tous ces modèles proposés sont basés sur des processus de transport de charges par effet tunnel à travers une barrière de potentiel où par saut au-dessus de cette barrière. Dans les deux cas, les modèles existant mettent en œuvre des transferts électroniques simples ou polaroniques (petits ou grand polaron).

A partir de tous ces modèles proposés, pour une fréquence bien déterminée, la variation de l'exposant s en fonction de la température peut nous aider à identifier le mécanisme de conduction dominant.

a) Modèle de CBH (Correlated Barrier Hopping) :

Elliott [17] a proposé le modèle CBH (saut corrélé à une barrière) qui consiste en un saut simultané de deux électrons au-dessus d'une barrière de potentiel séparant deux sites distants de R (**Figure V.9**). La hauteur de la barrière de potentiel pour passer d'un puits à un autre, est réduite par l'attraction coulombienne. L'exposant 'S' est donné par l'expression :

$$S = 1 - \frac{6kT}{W_m} \tag{V.22}$$

où W_m : représente la différence d'énergie du porteur entre son état libre dans la bande de conduction et son état localisé fondamental dans un puits de potentiel. Dans ce modèle de conduction de type CBH, l'exposant s diminue quand la température augmente.

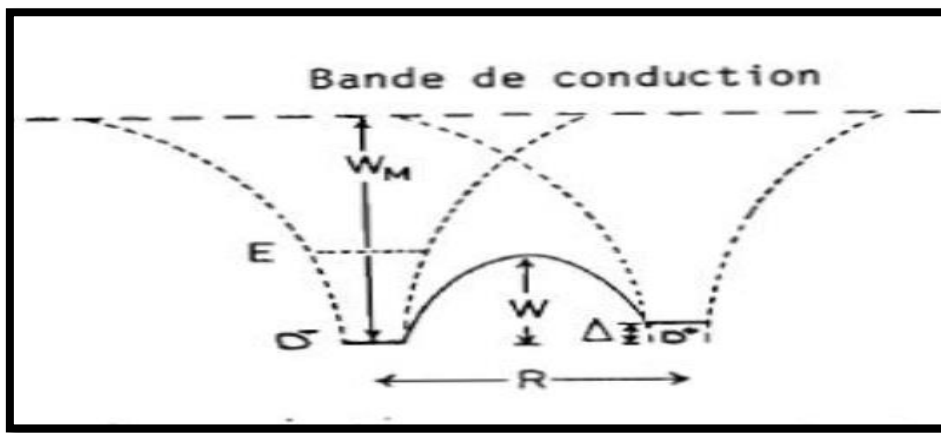


Figure V.9: Schéma du processus de transport des 2 électrons d'un centre D⁻ (site inférieur) à un centre voisin D⁺ (site supérieur) [3].

b) Modèle Tunnel entre sites monovalents simples:

Dans ce modèle, Long [18] a supposé que les états localisés aléatoires, sont simplement occupés et sont distribués d'une façon uniforme dans l'espace. Dans ce modèle, l'exposant 'S' est indépendant de la température, et dépend faiblement de la fréquence pour des fréquences inférieures à celle des phonons ($\omega \ll \nu_{ph}$). Il est donné par l'expression :

$$s = 1 + \frac{4}{\ln(\omega \cdot \tau_0)} \tag{V.23}$$

Avec τ_0 : le temps de relaxation.

c) Modèle Tunnel du petit polaron:

Dans ce modèle de conduction par tunnel de petit polaron, l'exposant s augmente quand la température augmente. Ce modèle a été vérifié expérimentalement dans plusieurs matériaux désordonnés et plus particulièrement les polymères conducteurs [19,20]. Le paramètre 's' varie avec la température selon l'expression suivante [18] :

$$s = 1 + \frac{4}{\ln(\omega \cdot \tau_{ph}) + \omega_H/KT} \quad \text{V.24}$$

Avec : τ_{ph} : est le temps de relaxation associé au processus de formation du polaron,
 ω_H : l'énergie d'activation.

V.3.4. Mécanismes de polarisation [21]:

Les pertes diélectriques sont dues aux mouvements des porteurs de charges. L'effet de ces mouvements est appelé polarisation induite. L'effet de la polarisation diélectrique avait été découvert par Michael Faraday en 1837. On distingue plusieurs types de polarisation : interfaciale, d'orientation, atomique, électronique (**Figure V.10**) : celles-ci peuvent coexister ou apparaître séparément. Aussi, tous ces types de polarisation peuvent être classés en deux groupes selon leurs caractères: la polarisation élastique (ou de résonance) et la polarisation de relaxation. La polarisation totale est la somme des différents types de polarisation.

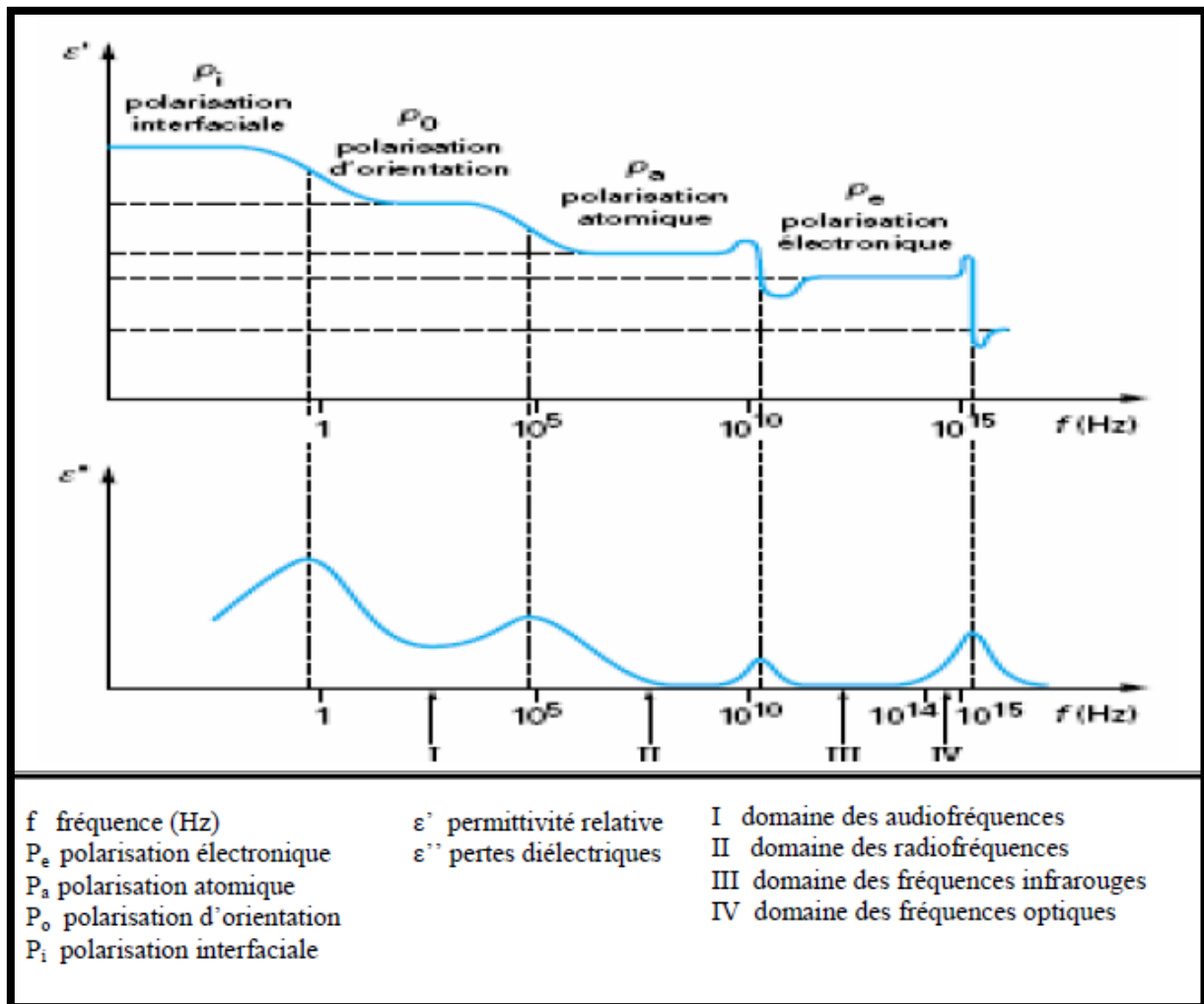


Figure V.10 : Variation de la permittivité diélectrique en fonction de la fréquence [21]

a) La polarisation interfaciale: Un matériau hétérogène est généralement constitué par des zones ayant des propriétés diélectriques et de conceptions différentes. Les interfaces entre ces zones sont des lieux de concentrations de charges et de défauts (impuretés, lacunes, ...). En absence de champ électrique, les charges sont dispersées uniformément dans chaque région. Lorsqu'on applique un champ électrique, une accumulation de ces charges peut se produire aux interfaces et donner lieu à une polarisation interfaciale (Figure V.11).

b) La polarisation d'orientation ou dipolaire: Elle concerne les structures atomiques ou moléculaires possédant un moment dipolaire permanent, comme H₂O ou HCl. Elle est due à l'alignement des dipôles permanents existants suivant la direction du champ appliqué (Figure V.11)

c) **La polarisation atomique ou ionique** : Cette polarisation concerne les déplacements des atomes ou des ions par rapport à leurs positions d'équilibre dans le milieu auquel ils appartiennent (molécule ou réseau cristallin). Elle est d'autant plus marquée que la liaison présente un caractère ionique. La distance inter-ionique change et un dipôle induit apparaît (**Figure V.11**). C'est pour cette raison qu'elle est absente dans les liaisons covalentes.

d) **La polarisation électronique** : Elle est due au déplacement et à la déformation du nuage électronique d'un atome ou d'un ion, résultant en la formation d'un dipôle induit (**Figure V.11**). Lorsque le champ électrique appliqué est sinusoïdal de pulsation ω , le nuage électronique se comporte comme un oscillateur forcé ayant une pulsation propre située dans le domaine du visible et de l'ultraviolet.

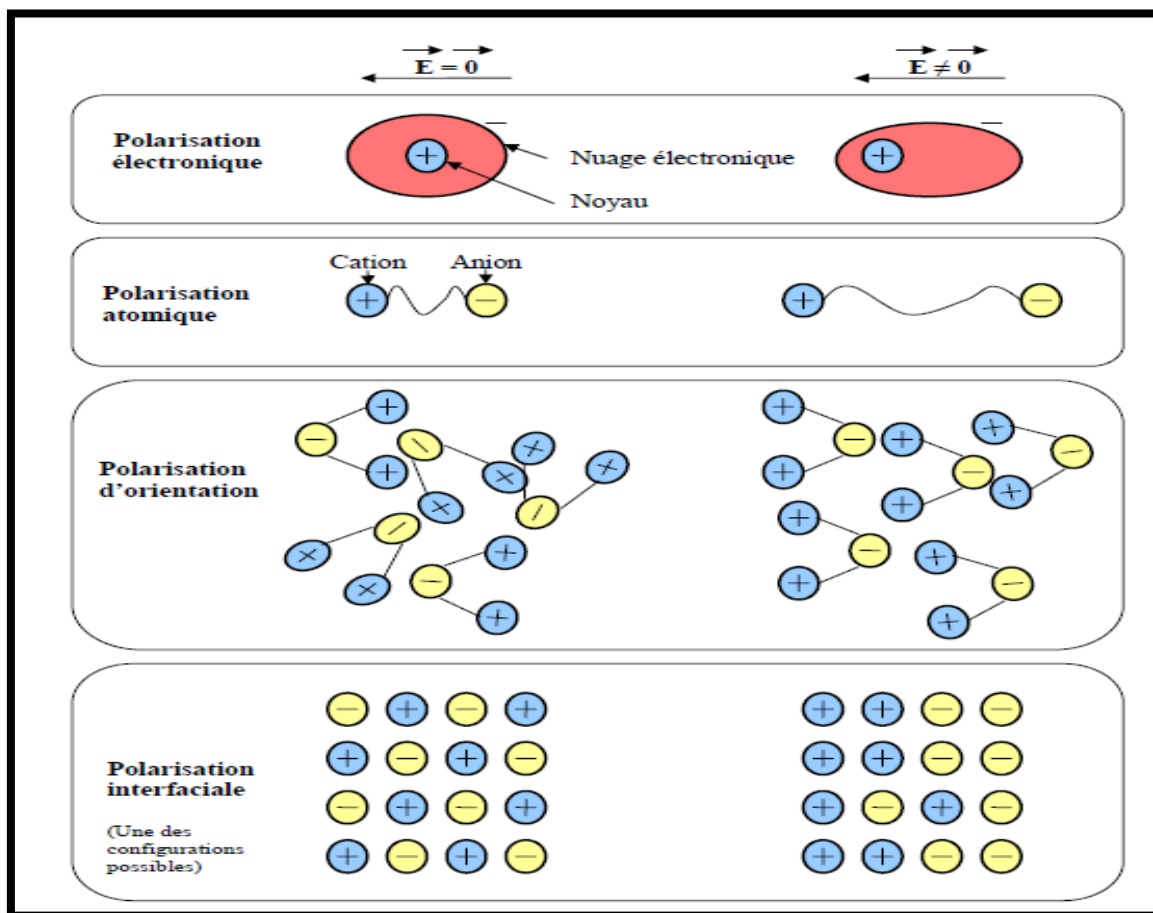


Figure V.11: Les différents types de polarisation [21].

**Chapitre V : Caractérisation électrique des couches minces SnS₂, CdS et des composites
(SnS₂)_x(CdS)_{1-x}**

V.4 : Résultats et discussions:

V.4.1 : Résultats obtenus par Effet Hall (ECOPIA HMS-5000) :

Afin de déterminer les propriétés électriques des couches élaborées telles que la résistivité électrique, la mobilité et la densité de porteurs de charges, nous avons effectué les mesures d'effet Hall en utilisant l'appareil **ECOPIA HMS-5000**. Ces mesures sont faites à la température ambiante et les résultats obtenus sont résumés dans le **Tableau V.1**. Notons que l'ensemble des caractéristiques courant-tension obtenues est ohmique.

Echantillons	Résistivité ρ ($\Omega \cdot \text{cm}$)	Concentrations des porteurs (cm^{-3})	Resistance surfacique Rsh (Ω/sq)	Mobilité (cm^2/VS)	Coefficient de Hall (cm^3/C)
SnS ₂	$2.74 \cdot 10^{-2}$	$-5.00 \cdot 10^{+18}$	$1.14 \cdot 10^{+3}$	$4.54 \cdot 10^{+1}$	-1.24
(SnS ₂) _{0.8} (CdS) _{0.2}	$5.24 \cdot 10^{-2}$	$-4.50 \cdot 10^{+20}$	$3.01 \cdot 10^{+3}$	$2.64 \cdot 10^{+1}$	$-1.38 \cdot 10^{-2}$
Cd _{0.5} Sn _{0.5} S	$2.32 \cdot 10^{-2}$	$-2.18 \cdot 10^{+20}$	$1.25 \cdot 10^{+3}$	$1.23 \cdot 10^{+1}$	$-2.86 \cdot 10^{-2}$
Cd _{0.8} Sn _{0.2} S	$5.50 \cdot 10^{+3}$	$-9.75 \cdot 10^{+16}$	$1.11 \cdot 10^{+5}$	$3.52 \cdot 10^{+1}$	$-6.40 \cdot 10^{+1}$
CdS	$2.22 \cdot 10^{+4}$	$-1.26 \cdot 10^{+12}$	$5.98 \cdot 10^{+6}$	$6.51 \cdot 10^{+1}$	$-4.92 \cdot 10^{+6}$

Tableau V.1: propriétés électriques des couches minces (SnS₂)_x(CdS)_{1-x}(x=1,0.8,0.5,0.2, 0) obtenues par spray pyrolysis

D'après le **Tableau V.1**, On peut noter que la résistivité électrique diminue d'un ordre de grandeur lorsqu'on passe de CdS pur aux couches composites. Le minimum de la résistivité est de $2.32 \cdot 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$, obtenu pour la concentration $x = 0.5$. Ceci est probablement dû au moins de désordre structurel dans le film (faible valeur d'énergie d'urbach (0.15 eV)) et à la présence d'une importante concentration volumique des porteurs ($2,18 \cdot 10^{+20} \text{ cm}^{-3}$). Nous remarquons aussi que les couches du CdS obtenues par spray pyrolysis montrent une résistivité importante qui est de l'ordre de $2.22 \cdot 10^{+4}(\Omega \cdot \text{cm})$. Cette résistivité est dans le même ordre de grandeur que celles reportées dans la littérature. La valeur négative des concentrations des porteurs et des coefficients de Hall confirme que les films déposés sont de type n, (le type des couches a été également Confirmé par la méthode du point chaud). On constate également que la densité de porteurs de charges (n) augmente avec l'augmentation du

Sn et que la mobilité diminue pour la concentration $x = 0.5$ et 0.8 . Cette diminution de la mobilité peut être expliquée par les interactions entre les porteurs de charges et les centres de diffusion. Ces centres sont les vibrations des atomes, les dislocations, les joints de grains, les impuretés ionisées et les impuretés neutres.

Pour confirmer la dégénérescence de nos couches minces nous avons calculé l'évolution du niveau de Fermi en utilisant la relation suivante [22]:

$$E_F = \left(\frac{h^2}{8\pi^2 \times m^*} \right) \left(\frac{3n}{\pi} \right)^{2/3} \quad \text{V.25}$$

Où ;

n : la concentration de porteurs de charges, h : constant de Planck. m^* : la masse effective des électrons (Voir **Tableau IV.4**).

Les valeurs calculées de l'énergie de Fermi E_F (par exemple $E_F=0.63$ eV à $x=0.5$), montrent qu'elles sont supérieures à l'énergie d'agitation thermique (25 meV).

Le libre parcours moyen (L) des porteurs de charges a été déterminé en utilisant la formule suivante [22] :

$$L = \left(\frac{h}{2e} \right) \left(\frac{3n}{\pi} \right)^{1/3} \mu \quad \text{V.26}$$

Où ;

h et e sont respectivement la constante de Planck et la charge d'électron. μ ; la mobilité.

Les valeurs de libre parcours moyen calculées pour la concentration $x = 0.5$ ($L= 1.5$ nm) et $x = 0.8$ ($L = 4.12$ nm) sont considérablement plus petites que la taille des grains calculée en utilisant la DRX. Ce résultat montre que les impuretés ionisées et /ou les impuretés neutres sont les mécanismes de diffusion dominants dans ces couches [23].

V.4.2 : Mesure de la conductivité en fonction de la température par la technique de quatre pointes :

a) Energie d'activation des films (SnS₂)_x(CdS)_{1-x} :

Comme on peut le constater d'après la **Figure V.12**, la conductivité de nos couche (SnS₂)_x(CdS)_{1-x} ($x=1,0.8,0.5,0.2,0$) suit la loi d'Arrhenius en augmentant la température de mesure, indiquant que la conductivité des films est activée thermiquement. L'énergie d'activation des

films peut être déduite à partir de la pente de la variation de la conductivité en fonction de l'inverse de la température.

Sur la **Figure V.13** nous avons rapporté la variation de l'énergie d'activation, concentration des porteurs et de la conductivité de nos couches en fonction de la stœchiométrie x . D'après cette figure on constate que, l'augmentation du Sn dans la solution engendre une diminution de l'énergie d'activation. Cette dernière n'est autre que la position du niveau de Fermi par rapport au bas de la bande de conduction. Par conséquent une réduction de l'énergie d'activation se traduit par un rapprochement du niveau de Fermi de la bande de conduction, ceci a pour conséquence une augmentation de la concentration des électrons libre dans cette bande d'où l'augmentation de la conductivité.

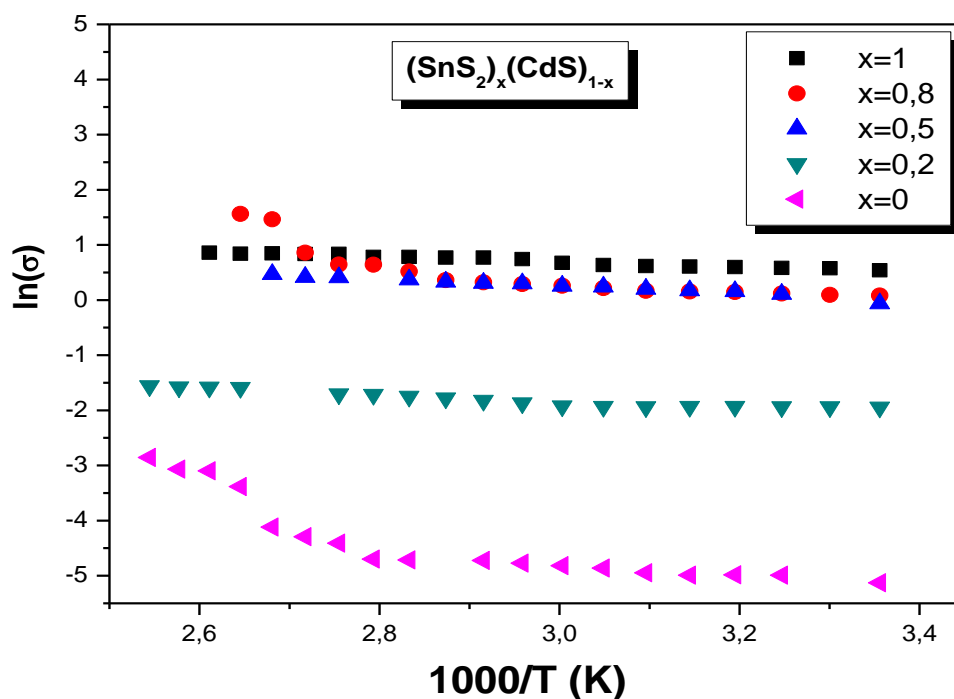


Figure V.12 : Variation de $\ln(\sigma)$ en fonction de l'inverse de la température des films de $(\text{SnS}_2)_x(\text{CdS})_{1-x}$ ($x=1,0.8,0.5,0.2,0$) obtenus par spray pyrolysis

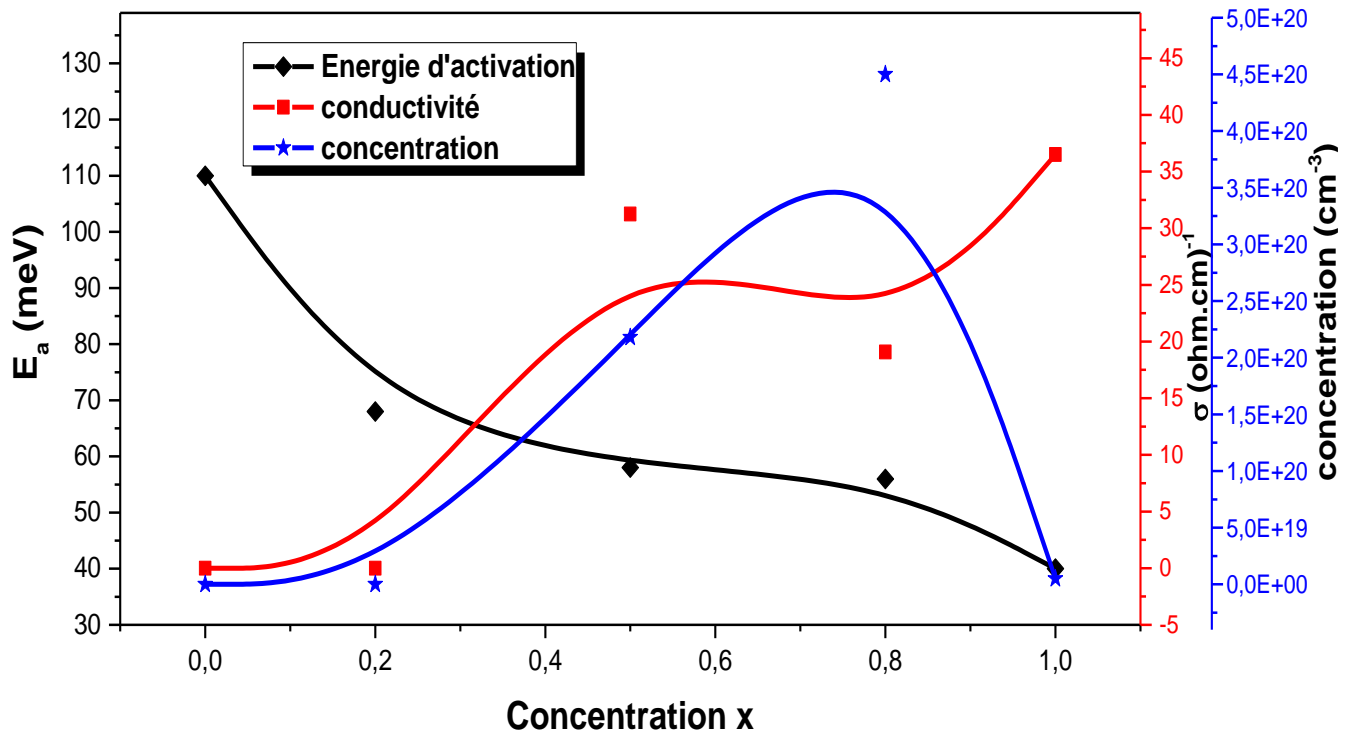


Figure V.13 : variation de l'énergie d'activation, la conductivité et la concentration des porteurs des films $(\text{SnS}_2)_x(\text{CdS})_{1-x}$ en fonction de la concentration x .

b) **Mécanisme de conduction en courant continu des couches $(\text{SnS}_2)_x(\text{CdS})_{1-x}$**
(Effet Meyer-Neldel)

L'énergie d'activation dépend du niveau de dopage dans le semi-conducteur et la composition du matériau. Malgré qu'à première vue le facteur pré-exponentielle σ_0 et l'énergie d'activation E_a semblent indépendant, ils sont au fait reliés par une relation, souvent dans les matériaux semi-conducteurs, cette dépendance est connu sous le nom « la loi exponentielle Meyer-Neldel (MNR)» donné par la relation suivante [24] :

$$\sigma_0 = \sigma_{00} \exp\left(\frac{E_a}{K.T_{MN}}\right) \quad \text{V.27}$$

Où

$K \times T_{MN} = E_{MN}$, σ_{00} est une constante. E_{MN} et T_{MN} sont l'énergie et la température caractéristique de la loi de Meyer-Neldel respectivement.

D'après Mott et Davis [25] la valeur du facteur pré-exponentielle σ_0 peut nous renseigner sur le mécanisme de conduction dans les couches minces. La simple connaissance de la valeur de σ_0 permet de distinguer si la conduction se fait dans les états étendus ou dans les états localisés au niveau des queues des bandes. Si la conduction se fait dans les états étendus, la valeur de σ_0 varie dans la gamme de 10^3 - 10^4 ($\Omega \cdot \text{cm}$)⁻¹. En revanche, si la conduction se produit dans les états localisés, les valeurs de σ_0 sont en dessous de cette gamme [14].

La **Figure V.14** montre la Variation du facteur pré-exponentiel σ_0 de la conductivité des couches (SnS₂)_x(CdS)_{1-x} en fonction de l'énergie d'activation. La variation linéaire observée entre σ_0 et E_a et la pente indiquent l'apparition de la loi MNR dans ces films. Les valeurs calculées du facteur pré-exponentiel (σ_0) de nos échantillons varient entre 10,91 et 0,36 ($\Omega \cdot \text{cm}$)⁻¹, qui sont nettement inférieurs à 10^3 ($\Omega \cdot \text{cm}$)⁻¹, ceci indique clairement que la conductivité dans les films minces est assurée par le mécanisme de multi-piégeage dans les états localisés dans les queues de bandes. L'observation du MNR dans la conductivité électrique des films composites (SnS₂)_x(CdS)_{1-x} s'explique par la présence d'un désordre dans le réseau de films. Ce résultat est en corrélation avec les valeurs de l'énergie d'Urbach (**voir Tableau IV.3**).

La valeur obtenue de E_{MN} est de 32 meV, cette valeur est comprise entre 25 et 100 meV généralement rapportée dans les semi-conducteurs [26,27].

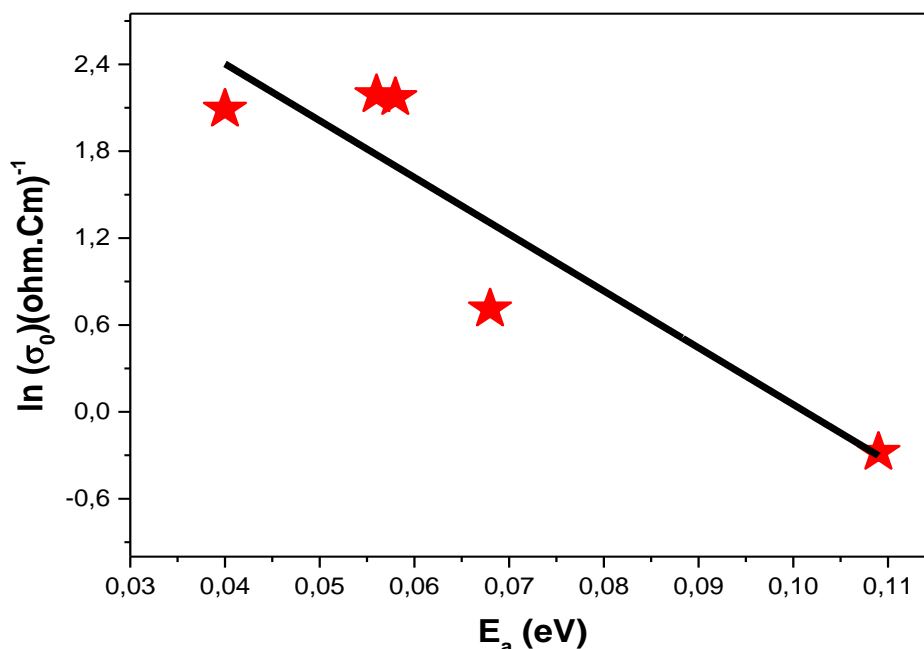


Figure V.14 : Variation du facteur pré-exponentiel σ_0 de la conductivité des couches minces (SnS₂)_x(CdS)_{1-x} en fonction de l'énergie d'activation.

V.4.3 : Etude en courant alternatif de l'échantillon Cd_{0.8}Sn_{0.2}S:

Les mesures en courant alternatif ont été réalisées à l'aide d'un banc de mesure expérimental comportant: un impédance mètre de type HP4192 fonctionnant dans la gamme de fréquences 5Hz-13MHz relié à l'accessoire 16047A. Les deux électrodes de l'échantillon ont été faites par deux contacts coplanaires en utilisant la laque d'argent.

La **Figure V.15** représente le diagramme de Nyquist de l'échantillon Cd_{0.8}Sn_{0.2}S. Les deux parties réelle et imaginaire sont deux grandeurs calculées dans la gamme fréquentielle de [5Hz-13MHz], à des températures $T = 300^\circ\text{K}$, 323°K et 343°K .

Les courbes obtenues sont des arcs de demi-cercles. Ces arcs peuvent être modélisés par un circuit électrique équivalent constitué d'une résistance (R) montée en parallèle avec une capacité (C) comme il est montré sur la **Figure V.15**. A partir de cette figure on peut aussi observer que le diamètre du demi-cercle est très large à la température ambiante, et commence à diminuer lorsque la température augmente. L'intersection des demi-cercles avec l'axe des réels (Z') donne les valeurs de la résistance (R) de la couche Cd_{0.8}Sn_{0.2}S pour chaque

température. Nous remarquons que les valeurs de la résistance (R) de la couche Cd_{0,8}Sn_{0,2}S diminuent avec l'augmentation de la température, ceci a pour conséquence l'augmentation de la conductivité.

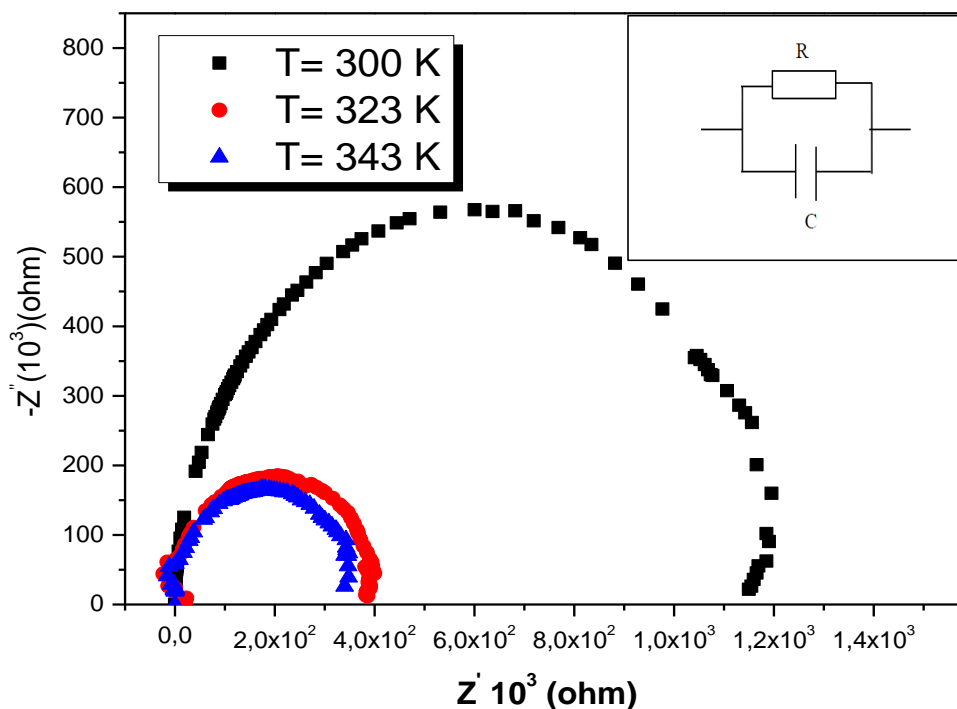
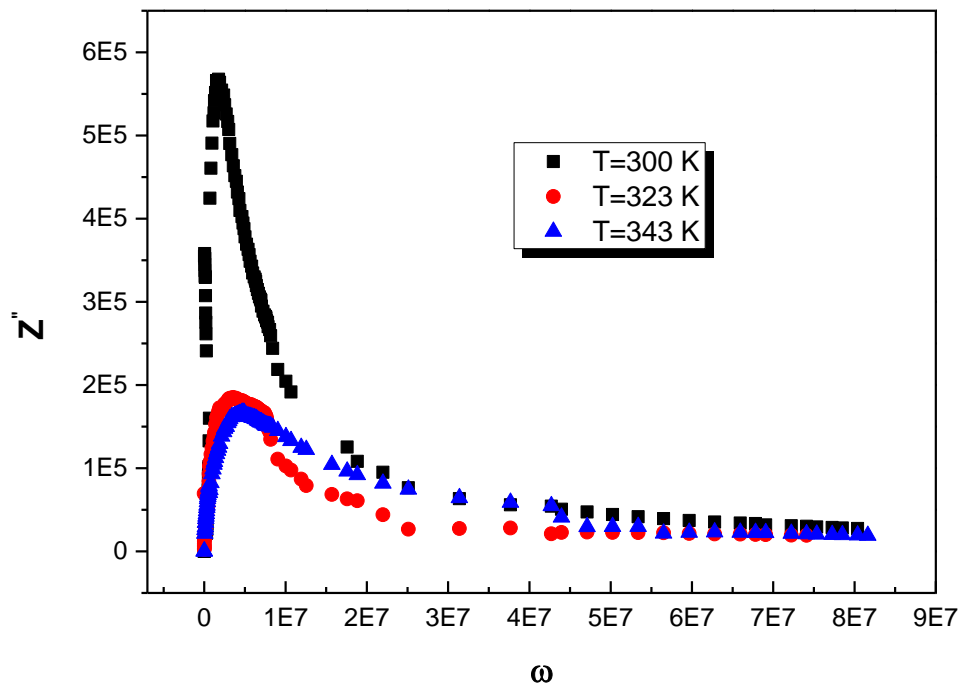
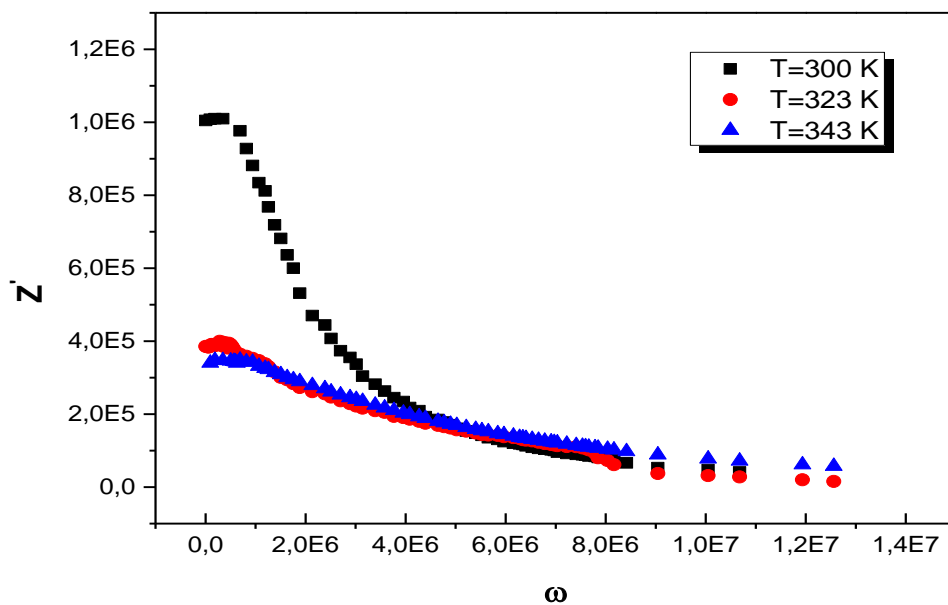


Figure V.15 : Représentation des diagrammes d'impédance dans le plan de Nyquist d'échantillon Cd_{0,8}Sn_{0,2}S.

Pour confirmer les résultats obtenus nous avons représenté les variations des parties imaginaire et réelle en fonction de la fréquence (**Figures V.16 et V.17**). Par l'ajustage de ces courbes, en utilisant les formules de Cole-Cole (V.11 et V.12), nous avons pu déterminer les valeurs de la résistance R et de la capacité C ainsi que le temps de relaxation τ (Voir **Tableau V.2**). En analysant les résultats nous constatons une diminution du temps de relaxation quand la température augmente.



Figures V.16 : Variation de la partie imaginaire en fonction de la fréquence d'échantillon
 $Cd_{0.8}Sn_{0.2}S$



Figures V.17 : Variation de la partie réelle en fonction de la fréquence d'échantillon
 $Cd_{0.8}Sn_{0.2}S$

Température	R(Ω)	C (pF)	α (For Z Cole- Cole)	τ(Sec)
T= 300 K	1.1 × 10 ⁺⁶	0.436	1	4.796 10 ⁻⁷
T= 323 K	3.85 × 10 ⁺⁵	0.805	0.9232	3.099 10 ⁻⁷
T= 343 K	3.38 × 10 ⁺⁵	0.721	0.8054	2.436 10 ⁻⁷

Tableau V.2: les valeurs numériques des paramètres de montage Cole-Cole.

V.4.3.1 : Etude de la conductivité électrique en courant alternatif des films Cd_{0.8}Sn_{0.2}S :

La conductivité en courant alternatif (σ_{AC}) a été calculée à partir de l'impédance complexe en utilisant la relation suivante [13]:

$$\sigma = \frac{1}{Z} \times \frac{L}{W.d} \quad \text{V.28}$$

Où Z: est impédance complexe, W: la longueur de l'électrode, d: l'épaisseur du film
L: est la distance entre les deux électrodes

La **Figure V.18** montre le comportement de la conductivité totale $\sigma_t(\omega)$ en fonction de la fréquence pour les différentes températures. A partir de cette figure, on constate que la conductivité est indépendante de la fréquence jusqu'à la valeur critique de 100 kHz ($\ln(\omega_c)=13.35$). Nous pouvons considérer la conductivité à $\omega < \omega_c$ (100 kHz) comme étant la conductivité DC.

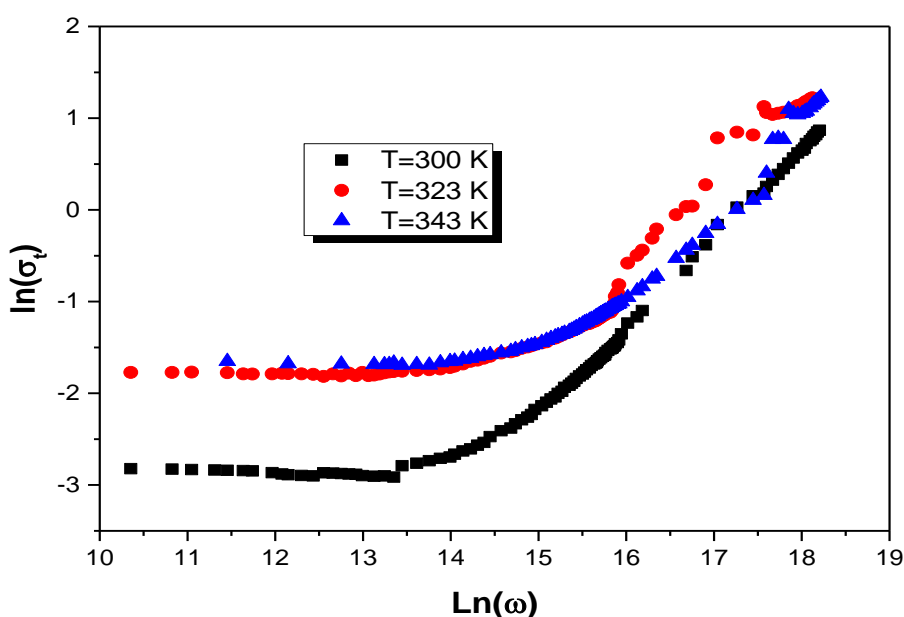
En haute fréquence, on peut remarquer que la conductivité en 'AC' ($\omega > \omega_c$) varie linéairement avec la fréquence, cette dépendance en fréquence peut être décrite par la loi de Jonscher (Equation V.21). On peut estimer la valeur de l'exposant s à partir de la partie linéaire de haute fréquence (**Figure V.18**). Le résultat est donné dans le **Tableau V.3**.

Température	$\sigma(\text{DC}) (\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$	S
300 °K	6.70×10^{-4}	0.9588
323 °K	16.1×10^{-2}	0.8919
343 °K	17.3×10^{-2}	0.6980

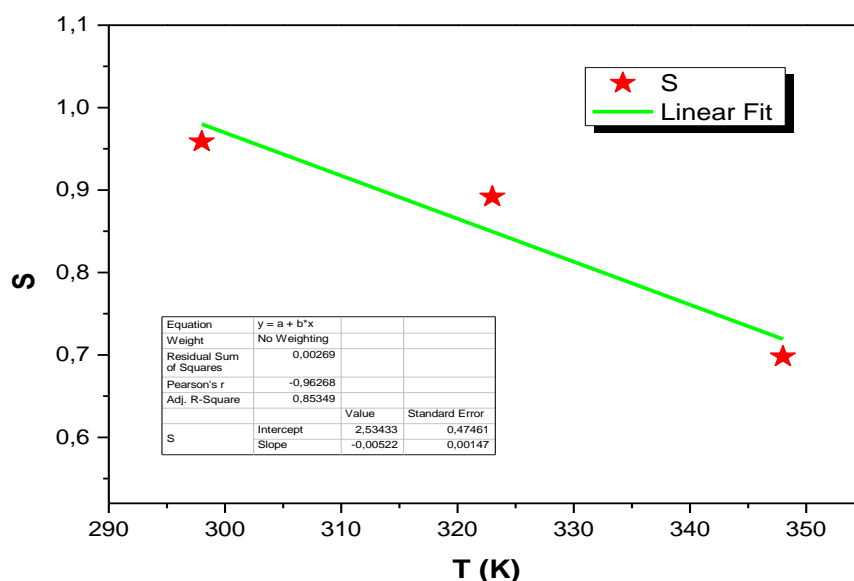
Tableau V.3 : valeurs de la conductivité DC et l'exposant s du composé Cd_{0.8}Sn_{0.2}S en fonction de la température.

D'après le **Tableau V.3** les valeurs de l'exposant 'S' décroît quand la température augmente. Cette décroissance nous suggère que le modèle CBH (Correlated Barrier Hopping) est le mécanisme de conduction qui prédomine. Ce modèle est l'un des modèles utilisés pour décrire le comportement de la conductivité en 'AC' à travers le paramètre 'S'. l'exposant 'S' doit obéir à la formule (V.22) [28 ,29]:

Nous avons estimé la valeur de W_m (hauteur de barrière) à partir de la pente de la **Figure V.19**. La valeur de W_m estimée est de l'ordre de 0.09 eV. En général, lorsque $W_m = E_a / 2$, le bipolaron hopping est le mécanisme de conduction le plus dominant dans le matériau. Par ailleurs lorsque $W_m = E_a / 4$, le polaron unique c'est lui qui domine [30, 31]. Dans notre cas, la conduction de bipolaron hopping est le mécanisme de transport dominant.

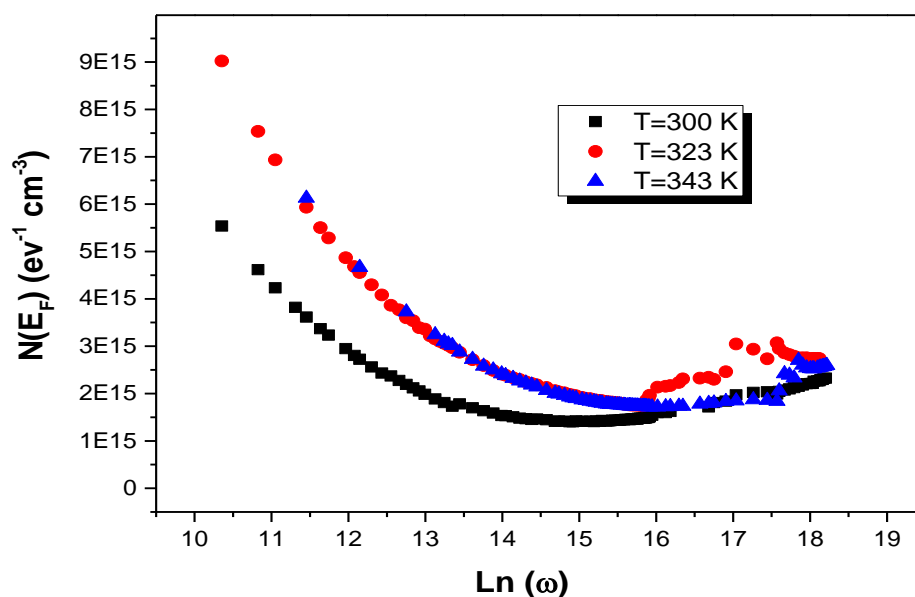


Figures V.18 : Evolution de la conductivité en fonction de la fréquence des films Cd_{0.8}Sn_{0.2}S pour différents températures.



Figures V.19 : Variation de l'exposant S en fonction de la fréquence

D'après Mott [15] on peut déterminer la densité d'état au niveau de fermi $N(E_F)$. La Figure V.20 montre la variation de la densité d'état au niveau de fermi $N(E_F)$ en fonction de la fréquence, la valeur trouvée de la densité d'état est de l'ordre de 10^{15} ($\text{ev}^{-1} \text{cm}^{-3}$).



Figures V.20 Evolution de la densité d'état au niveau de Fermi $N(E_F)$ des couches minces Cd_{0.8}Sn_{0.2}S en fonction de la fréquence pour différentes températures..

V.4.3.2 : Permittivité complexe des films Cd_{0.8}Sn_{0.2}S :

Les **figures V.21** et **V.22** montrent l'évolution de la partie réelle et imaginaire de la permittivité complexe des films Cd_{0.8}Sn_{0.2}S en fonction de la fréquence pour les différentes températures.

A partir de La **figures V.21**. On peut observer que la partie réelle ϵ' de la permittivité complexe des films Cd_{0.8}Sn_{0.2}S décroît brusquement avec l'augmentation de la fréquence angulaire atteignant une valeur constante aux hautes fréquences.

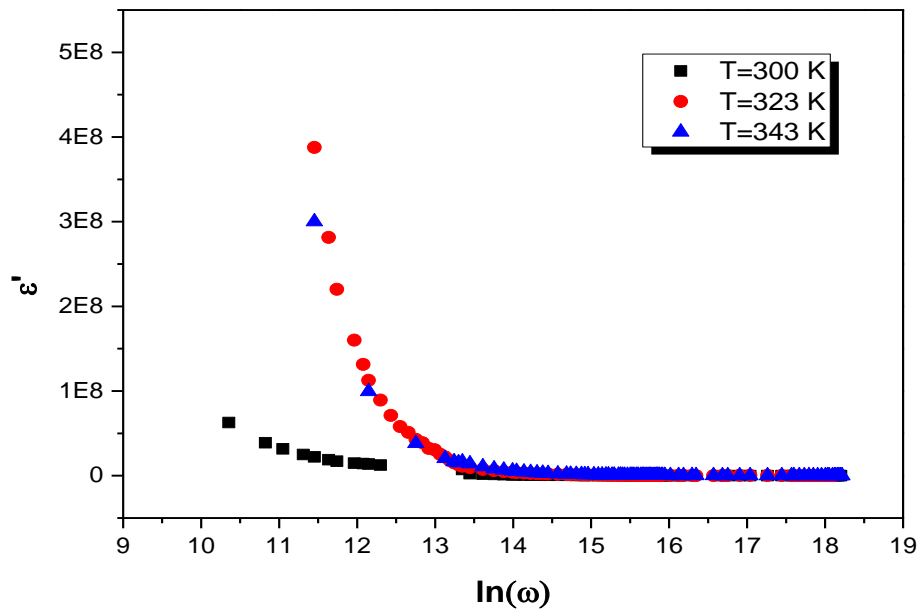
En basse fréquence, la partie réelle ϵ' de la permittivité complexe présente des valeurs importantes et qui peuvent atteindre de l'ordre de 10^8 . Celles-ci peuvent être attribuées à l'accumulation des porteurs des charges à l'interface de l'électrode et du film. Ce phénomène est dit polarisation interfaciale, il prédomine dans la gamme basse et moyenne fréquences.

En haute fréquence les valeurs de ces grandeurs commencent à diminuer, les porteurs des charges migrent sous l'influence du champ électrique, ce phénomène est dit polarisation d'orientation, elle correspond aux molécules qui possèdent un moment dipolaire permanent.

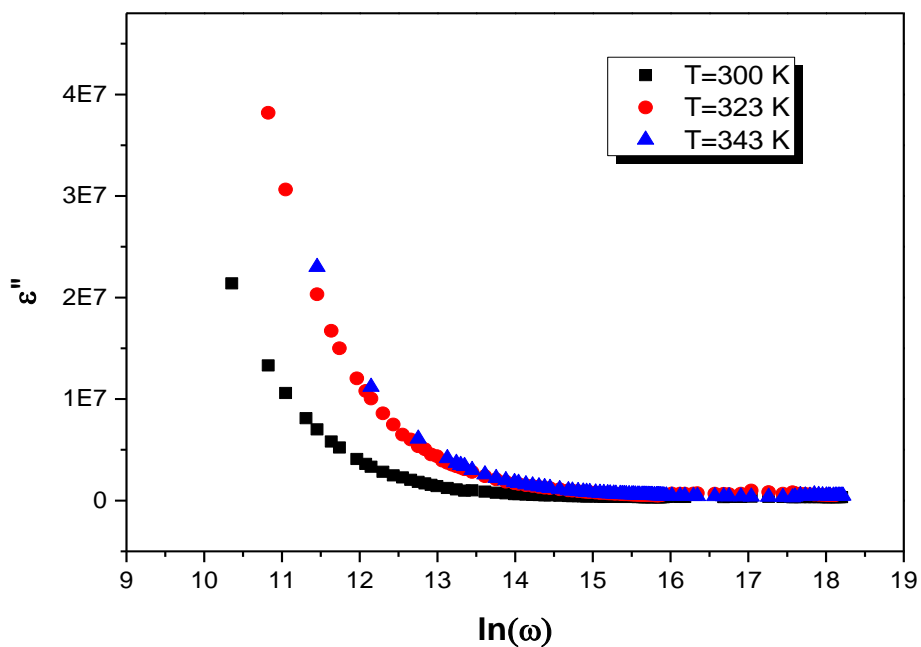
D'autre part, on remarque que la partie réelle ϵ' augmente avec la température, cette augmentation peuvent être attribuées au fait que les porteurs de charge obtiennent progressivement une quantité d'énergie d'excitation thermique pour pouvoir répondre plus facilement au changement du champ externe, leur l'orientation est facilitée lorsque la température est augmentée et augmente ainsi la polarisation d'orientation.

La figure V.22 représente la dépendance fréquentielle de la partie imaginaire ϵ'' de la permittivité complexe des films Cd_{0.8}Sn_{0.2}S pour les différentes températures.

En basse fréquence, Les grandes valeurs de la partie imaginaire de la permittivité complexe sont de l'ordre de 10^7 , présentant des pertes diélectriques élevées, et lorsque la température augmente, la conductivité en courant continu augmente, cette augmentation conduit à l'augmentation de la valeur de la perte diélectrique $\epsilon''(\omega)$.



Figures V.21 : Evolution de la partie réelle ϵ' de la permittivité complexe en fonction de la fréquence pour différentes températures.



Figures V.22 : Evolution de la partie imaginaire ϵ'' de la permittivité complexe en fonction de la fréquence pour différentes températures.

Références :

- [1] L.J. Van Der Pauw, A method of measuring the resistivity and Hall coefficient on lamellae of arbitrary shape, Philips Technical Review, 1958, Vol. 26, N° 8.
- [2] Jerome Garnier « Elaboration de couches minces d'oxydes transparents et conducteurs par spray cvd assiste par radiation infrarouge pour applications photovoltaïque.
- [3] Halima benattou, Caractérisation par la spectroscopie d'impédance de matériaux composites en couches minces obtenues par la technique Spray Pyrolysis : application au composite (ZnO)_x (CdO)_{1-x}. Mémoire de magister(2012), université de sidi bel abbes.
- [4] E.A. Davis, N.F. Mott, Philos. Mag. 22 (1970) 903.
- [5] R. Widenhorn, L. Mundermann, A. Rest, E. Bodegom, J. Appl. Phys. 89 (2001) 8179.
- [6] F. Abdel-Wahab, J. Appl. Phys. 91 (2002) 265.
- [7] Gabrielli, C; Méthode électrochimiques: Mesures d'impédances, Technique de l'ingénieur PE 2 210.
- [8] Mathieu quintin « synthèse et caractérisation de nanoparticules et de nano composites, étude de leur comportement vis-à-vis de l'insertion électrochimique du lithium » thèse doctorat, université bordeaux1, 8 décembre 2006.
- [9] J. Ross Macdonald, Fundamentals of impedance spectroscopy. Edit mars 1987.
- [10] R. Dridi, I. Saafi, A. Mhamdi, A. Matri, A. Yumak, M. Haj Lakhdar, A. Amlouk, K. Boubaker, M. Amlouk, J. Alloys Compd. 634 (2015) 179.
- [11] Jean-Baptiste Jorcin, Spectroscopie d'impédance électrochimique locale : caractérisation de la délamination des peintures et de la corrosion des alliages Al-Cu, Thèse de doctorat (2007), L'institut national polytechnique de Toulouse.
- [12] Tristan Barbier, Synthèse et caractérisation de nouveaux matériaux à permittivité colossale, l'université François Rabelais de tours. Thèse de doctorat (2012).
- [13] Halima BENATTOU, Élaboration et caractérisations structurale et électrique par la spectroscopie d'impédance des composés (Bi₂S₃)_x(ZnS)_{1-x} et (ZnO)_x(CdO)_{1-x}, Thèse de doctorat (2018), Université de sidi bel Abbes, Algérie
- [14] E.A. Davis and N.F. Mott, Philos. Mag. 22 (1970) 903 et 32 (1975) 961.
- [15] I.G. Austin, N.F. Mott, Adv. Phys. 18 (1969) 41
- [16] A.K Jonscher, Nature 267 (1977) 673

- [17] S. R. Elliott, A theory of a.c. conduction in chalcogenide glasses, *Philosophical Magazine* 36 (6), (1977), pp 1291-1304.
- [18] A. R. Long, Frequency-Dependent Loss in Amorphous Semiconductors, *Adv. Phys.* 315 (1982) 553-637.
- [19] P. Dutta, S. Biswas, M. Ghosh, S. K. De and S. Chatterjee, The dc and ac conductivity of polyaniline–polyvinyl alcohol blends, *Synth. Met* 122 (2), (2001), pp 455-461.
- [20] A. Dey, S. De, A. De and S. K. De, Characterization and dielectric properties of polyaniline_TiO₂ nanocomposites, *Nanotechnology* 15, (2004), pp 1277-1283.
- [21] Sabina Orłowska, conception et prédiction des caractéristiques diélectriques des matériaux composites a deux et trois phases par la modélisation et la validation expérimentale, thèse doctorat (2003), l'école centrale de Lyon.
- [22] B. Thangaraju, *Thin Solid Films* 402 (2002) 71.
- [23] M. Oshima, K. Yoshino, *J. Electron. Mater.* 39 (2010) 819.
- [24] W. Meyer, H. Neldel, *Zeitschrift für Technische Physik (Leipzig)* 12 (1937) 588.
- [25] N.F. Mott, E.A. Davis, *Electronics Process in Non-Crystalline Materials*, Clarendon, Oxford, 1979, pp. 382.
- [26] R. Widenhorn, L. Mundermann, A. Rest, E. Bodegom, *J. Appl. Phys.* 89 (2001) 8179.
- [27] F. Abdel-Wahab, *J. Appl. Phys.* 91 (2002) 265.
- [28] G.E. Pike, *Phys. Rev. B* 6 (1972) 1572.
- [29] T. Larbi, B. Ouni, A. Boukhachem, K. Boubaker, M. Amlouk, *Materials Research Bulletin* 60 (2014) 457.
- [30] S. R. Elliot, *Philosophical Magazine*, 36 (1977) 1291-1304.
- [31] M.Amine Fersi, I. Chaabane, M. Gargouri, *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures* 83, (2016), 306-313

Introduction

Le scénario de référence de l'Agence Internationale de l'Energie (AIE) prévoit que les besoins mondiaux en énergie primaire vont augmenter de 55 % entre 2005 et 2030, ceci est notamment dû à une croissance exponentielle des pays émergents.. Face à cette demande toujours croissante et à l'épuisement des énergies fossiles (pétrole, gaz, charbon), qui restent néanmoins actuellement les sources primaires majoritaires de production d'électricité dans le monde (60 %). Le recours aux énergies dites renouvelables est donc devenu une évidence et des efforts considérables pour le développement de ces énergies ont été consentis depuis quelques années dans de nombreux pays.

Les énergies renouvelables se définissent, selon l'Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie (ADEME), comme des énergies produites par un processus naturel (rayonnement solaire, marées, vent,...) et qui, contrairement aux énergies fossiles, sont inépuisables et n'émettent pas de gaz à effet de serre. Parmi ces énergies renouvelables, on peut citer par exemple l'énergie éolienne, l'énergie marémotrice, la géothermie ou encore l'énergie solaire photovoltaïque dont fait l'objet ce travail de recherche.

La production d'électricité solaire connaît à ce titre une croissance exponentielle depuis les dernières décennies. Cette croissance est due à la diminution du prix du kWh qui passe par une augmentation du rendement de conversion et une réduction des coûts de fabrication. Pour cela, les technologies basées sur le dépôt de couches minces représentent un challenge technologique dans lequel de nombreux chercheurs investissent massivement dans la maîtrise de cette technologie. Cependant, les technologies des couches minces actuellement émergentes sur le marché souffrent, en partie, de l'utilisation de matériaux rares et coûteux tels que l'Indium et le Gallium (technologie CIGS), le Tellure de Cadmium (technologie CdTe) limitant à terme leurs déploiements tant en terme de volume que de durée. C'est pourquoi de nombreux travaux de part le monde ont récemment démarré sur le développement de couches minces photovoltaïques à partir de matériaux nouveaux et innovants.

Le Laboratoire Elaboration et Caractérisation des Matériaux (LECM) de l'Université de Sidi Bel Abbes s'est spécialisé, depuis plusieurs années, dans l'élaboration et la caractérisation des semi-conducteurs en couches minces à base des matériaux binaires pour des applications photovoltaïque.

Introduction

L'objectif de ce travail de thèse est la synthèse et l'étude des propriétés structurales, optiques et électriques des couches minces des matériaux binaires SnS_2 , CdS et de leur composite $(\text{SnS}_2)_x (\text{CdS})_{1-x}$. La technique de dépôt choisie pour réaliser ces matériaux est la technique spray pyrolysis.

Cette thèse est organisée de la façon suivante :

Le premier chapitre est consacré tout d'abord à une étude bibliographique sur les matériaux SnS_2 et le CdS en présentant leurs propriétés physiques, structurales, optiques et électroniques. Le deuxième chapitre est dédié aux procédés de dépôt physiques et chimiques qui permettent à ce jour d'obtenir des couches minces. Nous y décrirons la technique de synthèse "spray" avec une description détaillée de l'élaboration des différentes couches.

Quant au troisième sera consacré à l'étude structurale et morphologique des matériaux composés SnS_2 , CdS et composites $(\text{SnS}_2)_x (\text{CdS})_{1-x}$ fabriqués.

Dans le quatrième chapitre les propriétés optiques des couches minces binaires SnS_2 , CdS et composites $(\text{SnS}_2)_x (\text{CdS})_{1-x}$ seront étudiés et discutés.

Le chapitre V sera réservé aux résultats de caractérisations électriques et diélectriques des matériaux fabriqués.

Nous terminerons ce manuscrit par une conclusion générale ou seront résumés les principaux résultats de ce travail et nous proposerons des perspectives à ce travail de thèse.

Contribution



Original research article

Investigation on the structural, optical and electrical properties of mixed SnS₂–CdS thin films



M.N. Amroun, M. Khadraoui*, R. Miloua, Z. Kebbab, K. Sahraoui

Laboratoire d'Elaboration et de Caractérisation des Matériaux, Département d'Electronique, Université Djillali Liabes, BP89, Sidi Bel Abbès 22000, Algeria

ARTICLE INFO

Article history:

Received 18 July 2016

Received in revised form 3 October 2016

Accepted 5 November 2016

Keywords:

CdS

SnS₂

Thin films

Optical and electrical properties

Spray pyrolysis

ABSTRACT

Mixed thin films of (SnS₂)_x(CdS)_{1-x} ($0 \leq x \leq 1$) were deposited by spray pyrolysis technique decomposition of aqueous solutions of Cadmium chloride (CdCl₂) and Tin chloride (SnCl₂) on glass substrates at a substrate temperature of 350 °C. Structural properties of the obtained films were studied by X-ray diffraction analysis. The surface morphology and elemental analysis of the films has been examined using scanning electron microscopy (SEM) and Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX). Optical properties of the deposited films were obtained using transmittance measurements in the wavelength range [200–2500 nm]. Some optical parameters such as, high frequency dielectric constant ϵ_{∞} , lattice high frequency dielectric constant ϵ_L and the dispersion parameters (oscillation energy E_0 and the dispersion energy E_d) were estimated by analyzing the refractive index data. The direct optical band gap value of these films varies from 2 to 2.41 eV. We have observed that (SnS₂)_x(CdS)_{1-x} thin films conductivity obeys the Meyer–Neldel rule ($E_{MN} = 32$ meV), which is interpreted as disorder parameter. The room temperature electrical resistivity of CdS ($x=0$) films was found to be $2.22 \cdot 10^{14} \Omega \text{ cm}$ and it decreases when content of Sn in mixed films increases and reaches the optimum value of resistivity $2.32 \cdot 10^{-2} \Omega \text{ cm}$ for the concentration $x=0.5$. The carrier concentration was found to vary from $-1.26 \cdot 10^{+12}$ to $-4.50 \cdot 10^{+20} \text{ cm}^{-3}$ and corresponding hall mobility varied from $6.51 \cdot 10^{+1}$ to $2.64 \cdot 10^{+1} \text{ cm}^2/\text{Vs}$.

© 2016 Elsevier GmbH. All rights reserved.

1. Introduction

In the past few decades, there has been an increasing interest in semiconducting chalcogenide (sulfides, selenides and tellurides. . .) thin films, due to their wide range of applications in various fields of science and technology. Nanocrystalline binary and ternary semiconductors of Groups II–VI and IV–VI have potential applications in many technical fields, including solar cells, photovoltaic applications and optoelectronic devices [1–3].

Tin disulfide (SnS₂) is an n-type semiconductor with hexagonal cadmium iodide (CdI₂) structure. It is composed of sheets of tin atoms sandwiched between two close-packed sheets of sulfur atoms [4,5]. As an important member of the IV–VI group semiconductors. It is an n-type semiconductor having a wide optical band gap of about 0.8–2.88 eV [6,7]. It has many interesting properties related to electrical switching and conduction mechanism [8], and optical absorption in the visible region [9]. These properties suggest that this is a good material for solar cell and optoelectronic device applications [10].

* Corresponding author.

E-mail address: khadraoui_hm@yahoo.fr (M. Khadraoui).

Cadmium Sulfide (CdS) is an important II–VI group chalcogenide semiconductor. CdS thin films is used as buffer material for high efficiency polycrystalline thin film solar cells, it is an n-type material with a band gap of 2.42 eV. CdS thin films were prepared by various methods such as sputtering [11], electrochemical deposition [12], vacuum deposition [13] and spray pyrolysis deposition [14].

In the recent years, interest on the preparation and study of physical properties of ternary chalcogenide compounds for their possible applications in solar cells, light emitting diodes and non-linear optical devices has increased [15,16], many reports were available on chemically deposited ternary composite thin films such as: $(\text{CdS})_x(\text{PbS})_{1-x}$ [17], $\text{Cd}_{1-x}\text{Ag}_x\text{S}$ [18], $(\text{Sn}_2\text{S}_3)_x(\text{Bi}_2\text{S}_3)_{1-x}$ [19], $(\text{CdS})_x(\text{Bi}_2\text{S}_3)_{1-x}$ [20], $\text{Cd}_{1-x}\text{Cu}_x\text{S}$ [21] $\text{Cd}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}$ [22], and suggested their applications in the area of energy conversion and solar energy utilization due to the modification in electrical and optical properties. However, there is no report on $(\text{SnS}_2)_x(\text{CdS})_{1-x}$ mixed thin films by spray pyrolysis method, as far as we know.

In the present work, for the first time, $(\text{SnS}_2)_x(\text{CdS})_{1-x}$ mixed thin films have been grown by spray pyrolysis method on the glass substrates at 350 °C, and the composition dependent structural, surface morphological, optical and electrical properties are discussed

2. Experimental details

The spray pyrolysis technique is employed to prepare mixed thin films of $(\text{SnS}_2)_x(\text{CdS})_{1-x}$ on microscope glasses of $(75 \times 25)\text{mm}^2$. The precursor solutions of tin chloride ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) and Thiouréa $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ were prepared using the solvent containing a mixture of deionized water and methanol in proper ratio, a few drops of HCl were also added for complete dissolutions to the solubility of SnCl_2 . The prepared solutions of tin chloride and thiourea have been appropriately mixed to obtain a Sn:S proportion of 1:1. For the preparation of CdS, we followed the same procedure as before except that in this case the $\text{CdCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ powder was used instead of $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and dissolved in deionized water only.

The substrates were first cleaned in a water bath, followed by dipping in con. HCl, acetone and ethanol successively. Finally the substrates were rinsed in deionized water and allowed to dry in a hot air oven. Compressed air at a pressure (2 bar) has been used as a carrier gas. In this preparation process, the following conditions have been used: substrate temperature 350 °C, solution flow of 8 ml/min, spray nozzle to heating plaque distance of 29 cm. One also notes that the prepared solutions were immediately sprayed to avoid any possible chemical changes with time.

In this paper we have described the preparation of mixed $(\text{SnS}_2)_x(\text{CdS})_{1-x}$ thin films by the spray pyrolysis method with variable composition ($x = 1, 0.8, 0.5, 0.2$ and 0). Structural characterization has been carried out at room temperature using a Philips 1830 X-ray diffractometer with a $\text{Cu K}\alpha$ peak $\lambda = 1.546 \text{ \AA}$. Morphology was carried out by a Joel JSM 5800 scanning electron microscope. The optical transmittance was recorded from 200 to 2500 nm wavelength using an UV (Ultra-Violet) Visible JASCO type V-570 double beam spectrophotometer. The electrical properties were measured by ECOPIA HMS-5000 Hall Effect measurement at room temperature, and by the four-point probe method.

3. Results and discussion

3.1. Structural characterization

Multiple samples have been deposited and analyzed to ensure reproducibility of our results. The XRD patterns of mixed thin films $(\text{SnS}_2)_x(\text{CdS})_{1-x}$ deposited by spray pyrolysis technique at 350 °C on glass substrates for different x values ($x = 1, 0.8, 0.5, 0.2$ and 0) were shown in Fig. 1. The presence of sharp structural peaks in these XRD patterns confirmed the polycrystalline nature of the films, these films were not treated after deposition. The polycrystalline SnS_2 ($x = 1$) peaks in the patterns were identified as (001) and (101), while those of CdS ($x = 0$) were indexed as (100), (002), (101), (110), (103) and (112), respectively. These peaks are in agreement with the standard values of the JCPDS cards of SnS_2 (Card No. 23-0677) and CdS (Card No 41-1049). The XRD patterns of the as deposited films reveal the presence of hexagonal phase of both SnS_2 and CdS for $x = 0.8$, the XRD patterns clearly show three well defined peaks for CdS (100), (002), (101) correspond to $2\theta = 24.98$, $2\theta = 26.68$, $2\theta = 28.36$ respectively and one peak for SnS_2 (001) corresponds to $2\theta = 14.95$, This result clearly indicates that as deposited film $(\text{SnS}_2)_x(\text{CdS})_{1-x}$ (for $x = 0.8$) has a mixed phase of CdS and SnS_2 . But for $x = 0.5$ and $x = 0.2$ we observed the presence of almost all intense CdS peaks and the extinction of all peaks of SnS_2 . XRD results showed that no peaks of other phases like (SnO_2 , SnS_2 , Sn, CdSnS_2 ...).

CdS phase became dominant in these materials with the dominant peaks (002) and (101) reflection with a hexagonal structure, suggesting that the Sn becomes a dopant into thin films $\text{Cd}_{1-x}\text{Sn}_x\text{S}$. The absence of Sn in XRD results is also observed by Tulay Ozer [23]. From the XDR patterns (Fig. 1) it's also observed that the preferential orientation of the film for $x = 0.2$ changes from (002) to (101) with Sn incorporation. The shifts may be attributed to the stress effect, and structural disorder in the film.

The mean grain size (D) of the mixed thin films for the peak with highest intensity can be estimated by using the Debye-Scherrer formula [19,24,25]:

$$D = (0.9 \cdot \lambda) / (\beta \cdot \cos\theta) . \quad (1)$$

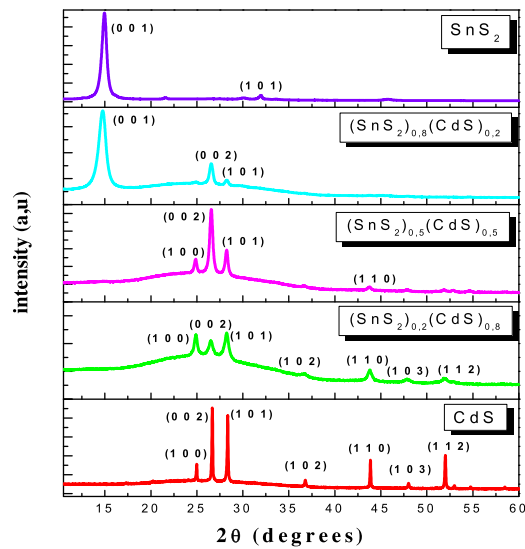


Fig. 1. XRD patterns of composite thin films $(\text{SnS}_2)_x(\text{CdS})_{1-x}$ for different x values $0 \leq x \leq 1$ prepared by the spray pyrolysis method at 350°C .

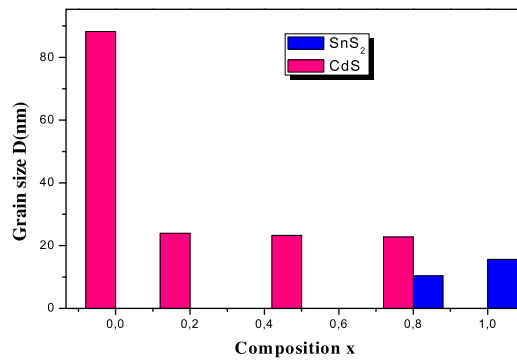


Fig. 2. Variation of grain size D of mixed films $(\text{SnS}_2)_x(\text{CdS})_{1-x}$ as function of concentration x .

Where λ is the wavelength of Cu-K α radiation, θ is the Bragg angle and β is defined as the full width at half maximum (FWHM) of the most intense diffraction peak. The average grain size is calculated from prominent (001) reflection for SnS_2 , (002) and (101) reflection for CdS. In Fig. 2 the grain size (D) at (001) peak of SnS_2 decreases from 15.59 nm to 10.39 nm when the composition x decreases from 1 to 0.8. The average grain size of (002) and (101) peaks of CdS films have been determined to be 88.26 nm, 23.95 nm, 23.25 nm and 22.76 nm for $x=0, 0.2, 0.5$ and 0.8 respectively. It is shown that the grain size of mixed films is reduced with increasing amounts of Tin in the films. Increasing Sn concentration could degrade the crystallinity of the mixed films due to small crystallites in the films. The decrease of grains size of the CdS films with increasing Tin content it is also observed by Tulay Ozer et al. [23].

The dislocation density (δ) and the strain (ε) were calculated using the relations [26]:

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

$$\varepsilon = \frac{\beta \cdot \cos\theta}{4} \quad (3)$$

The lattice constants 'a' and 'c' for mixed thin films $(\text{SnS}_2)_x(\text{CdS})_{1-x}$ ($0 \leq x \leq 1$) are estimated by the following expression [1]:

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

The calculate values of the lattice constants, dislocation density, grain size and the strain of the films are listed in Table 1. The obtained values of 'a' and 'c' are 3.666 Å and 5.921 Å for pure SnS_2 and 4.115 Å, 6.677 Å respectively for pure CdS. These values are in good agreement with JCPDS cards mentioned previously. From Fig. 3 (left panel), it is observed that the lattice parameters (a and c) for CdS in the mixed films are greater than those of pure CdS. Also, the c/a ratio remains constant for

Table 1
Shows the results and determinations using XRD data of $(\text{SnS}_2)_x(\text{CdS})_{1-x}$ mixed thin films.

$(\text{SnS}_2)_x(\text{CdS})_{1-x}$	Phase	Lattice constants (Å)		Grain size (D) (nm)	Dislocation Density (δ) (10^{-5} line/nm ²)	Strain (ϵ) (10^{-4})
		a	c			
x = 1	SnS ₂	3.666	5.921	15.59	411.44	24.78
x = 0.8	Composite $(\text{SnS}_2)_{0.8}(\text{CdS})_{0.2}$	4.132	6.704	22.76	193.04	18.48
x = 0.5	CdS/Sn	4.132	6.704	23.25	184.99	16.97
x = 0.2	CdS/Sn	4.129	6.720	23.95	172.64	16.05
x = 0	CdS	4.115	6.677	88.26	12.83	4.37

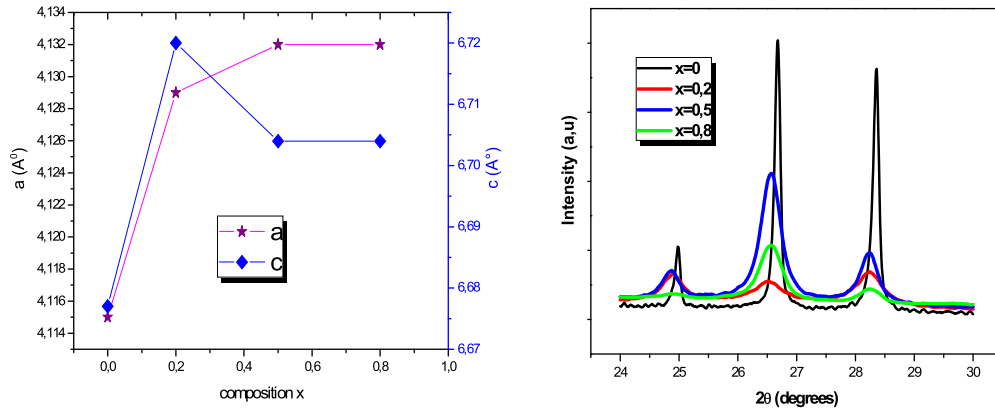


Fig. 3. Left panel: lattice parameters as a function of Sn concentration. Right panel: peak shifting in X-ray diffraction spectra of $(\text{SnS}_2)_x(\text{CdS})_{1-x}$ thin films.

Table 2
EDX elemental analysis of $(\text{SnS}_2)_x(\text{CdS})_{1-x}$ ($x = 0, 0.2, 0.5, 0.8, 1$) thin films.

Composition	Weight percentage in Thin films by EDS analysis (%)			Atomic percentage in Thin films by EDS analysis (%)		
	Sn	S	Cd	Sn	S	Cd
SnS ₂	85.091	14.909	–	60.619	39.381	–
$(\text{SnS}_2)_{0.8}(\text{CdS})_{0.2}$	74.755	5.817	19.428	63.987	18.455	17.558
$(\text{SnS}_2)_{0.5}(\text{CdS})_{0.5}$	42.024	11.396	46.580	31.892	32.096	36.012
$(\text{SnS}_2)_{0.2}(\text{CdS})_{0.8}$	19.015	13.275	67.710	13.557	35.236	51.207
CdS	–	14.442	85.558	–	37.175	62.825

the whole range of concentration which indicates that Sn incorporation does not affect the fundamental crystal structure. The increasing of lattice parameters results from the increasing of strain and dislocation density. The calculated values of the dislocation density and strain as a function of concentration x are given in Table 1. We note that there is an inverse relationship between the grain size and dislocation density. This explains that the dislocation density contributes to the smash grain, and it is remarked that the strain have an inverse variation to that of the grain size.

In Fig. 3 (right panel) we depict the peak shifting in X-ray diffraction spectra of $(\text{SnS}_2)_x(\text{CdS})_{1-x}$ thin films. The slight shift of XRD peaks towards lower angle as increasing concentration could be attributed to a high microstrain which is due to imperfections within the crystalline lattice, including vacancies, stacking faults, interstitials, etc. In addition, lattice substitution of Sn in pure CdS would result in peak shifting due to the chemical mismatch, i.e. ionic radius of Sn(0.71)/Sn²⁺(0.93) is different from the ionic radius of Cd (0.96 Å). However it is difficult to determine the dominant process solely from XRD data.

3.2. Morphological study and elemental analyses

The SEM image of the mixed thin films $(\text{SnS}_2)_x(\text{CdS})_{1-x}$ ($x = 1, 0.8, 0.5, 0.2$ and 0) deposited at a substrate temperature of 350 °C is shown in Fig. 4. We note that no cracks are observed on large scan area for all films and the surface morphologies of films are almost homogeneous. Mixed films $(\text{SnS}_2)_x(\text{CdS})_{1-x}$ show finer grain morphology, with $(\text{SnS}_2)_{0.2}(\text{CdS})_{0.8}$ (Fig. 4(d)) having the finest structure. From the micrographs it is observed that the particle size in $(\text{SnS}_2)_x(\text{CdS})_{1-x}$ thin film decreases after doping with Tin, which is also evident from XRD.

The quantitative analysis of the films was carried out by using the EDX technique for the as-deposited films with different composition x . Fig. 5 shows a typical EDX pattern for spray deposited mixed thin films of $(\text{SnS}_2)_x(\text{CdS})_{1-x}$ with $x = 0.5$. The weight ratio and atomic ratio compositions of sulfur, cadmium and tin in the films are presented in Table 2. It clearly shows that the amount of Sn increases with increasing SnS₂ concentrations in the $(\text{SnS}_2)_x(\text{CdS})_{1-x}$ thin films. The decrease in Cd

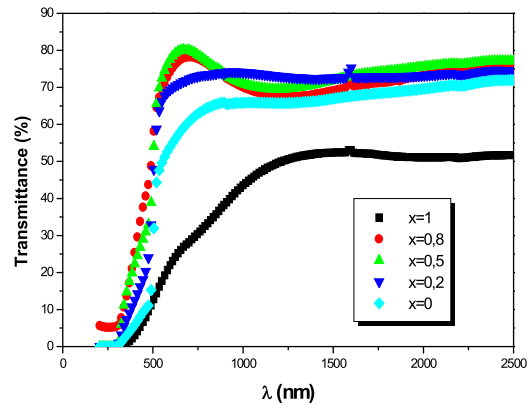


Fig. 6. The transmittance curves of the $(\text{SnS}_2)_x(\text{CdS})_{1-x}$ mixed thin films.

Table 3

Values of optical constants of $(\text{SnS}_2)_x(\text{CdS})_{1-x}$ mixed films.

Composition x	E_g (eV)	E_d (eV)	E_0 (eV)	ϵ_∞	M_{-1}	$M_{-3} (\text{eV})^{-2}$	ϵ_L
1	2	16.84	3.95	5.29	4.25	0.27	5.62
0.8	2.35	15.67	4.06	4.66	3.59	0.182	4.73
0.5	2.41	13.94	4.23	4.49	3.33	0.166	4.59
0.2	2.40	12.19	4.40	4.04	2.63	0.125	4.07
0	2.40	11.04	4.52	4	2.44	0.119	4.01

concentration is due to Sn incorporation into the Cd/S lattice where Cd is substituted by Sn in unit cells. The presence of Si peaks may be due to the substrate effect.

3.3. Optical properties

The optical band gap energy of the semiconductor is an important parameter that plays a key role in the construction of photovoltaic cells. In the present investigation, the optical properties of $(\text{SnS}_2)_x(\text{CdS})_{1-x}$ were determined from the optical transmittance T and reflectance R measured at room temperature with unpolarized light at normal incidence.

The optical transmission spectra of $(\text{SnS}_2)_x(\text{CdS})_{1-x}$ mixed thin films are presented in Fig. 6. The films present an absorption edge of approximately 500 nm. Transmission spectra of pure CdS films show more than 65% transmission in visible and infrared region, and it increases at 74%, 78% and 80% for $x=0.2$, $x=0.8$ and $x=0.5$ respectively. We noted that an enhancement of the values of transmission in the visible region was well remarked not only after incorporation of Sn but with decrease in the layer thickness and the increase of the roughness (See Table 4). Through their roughness, these materials allows diffusion of light instead of reflecting on the interface.

The absorption spectrum of the thin films was calculated using the equation:

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left(\frac{(1-R)^2}{T} \right) \quad (5)$$

Where d is the film thickness, T the transmittance and R the reflectance. The fundamental absorption, which corresponds to electron excitation from the valance band to conduction band, can be used to determine the nature and value of the optical band gap. The optical band gap can be calculated by the following relationship:

$$(\alpha h\nu)^m = An. (h\nu - E_g) \quad (6)$$

Where An is an energy-independent constant, the exponent m depends on the nature of the transition, $m=2$ is for a direct allowed transition and $m=1/2$ is for an indirect allowed transition. The direct band gap of the thin films $(\text{SnS}_2)_x(\text{CdS})_{1-x}$ was estimated by extrapolating the linear part of the $(\alpha h\nu)^2$ against $h\nu$ plot the horizontal axis, as shown in Fig. 7. Calculated values of E_g are given in Table 3. The linearity of the graphs confirmed that all the films had direct band gap. The band gap of the films varied from 2 to 2.41 eV with variation in Sn content. The linear nature of the plot at the absorption edge confirms that the investigated CdS ($x=0$) film has direct band gap where $E_g=2.40$ eV. Santiago Tepantlan et al. [27] reported that E_g values for CdS thin films obtained by a spray pyrolysis technique are in the range from 2.37 to 2.41 eV for films with grain size from 8 to 43 nm, At $x=1$ the optical direct band gap of SnS_2 was found to be 2 eV, this is consistent with the literature [6,7]. The optical band gap energy (E_g) obtained of the mixed films $x=0.2$ and $x=0.5$ were found to be between 2.40 and 2.41 eV respectively, this values are in good agreement with the values obtained by Tulay Ozer et al. [23]. It is observed that the introduction of Sn does not much affect the band gap of the CdS films.

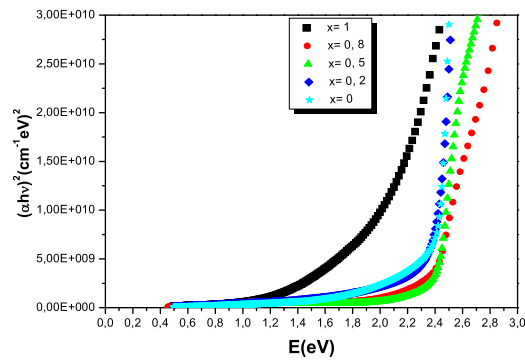


Fig. 7. Variation of $(\alpha h\nu)^2$ vs $h\nu$ of the $(\text{SnS}_2)_x (\text{CdS})_{1-x}$ mixed thin films.

Table 4

Urbach Energy, porosity, roughness and thickness as a function of composition.

Films	Urbach Energy E_u (eV)	Porosity (%)	Roughness R_q (nm)	Thickness (d) (nm)
SnS_2	0.79	25.32	46	240
$(\text{SnS}_2)_{0.8}(\text{CdS})_{0.2}$	0.25	29.22	83	174.74
$(\text{SnS}_2)_{0.5}(\text{CdS})_{0.5}$	0.15	25.56	86	169.86
$(\text{SnS}_2)_{0.2}(\text{CdS})_{0.8}$	0.185	25.94	53	152.86
CdS	0.137	21.81	50	240.95

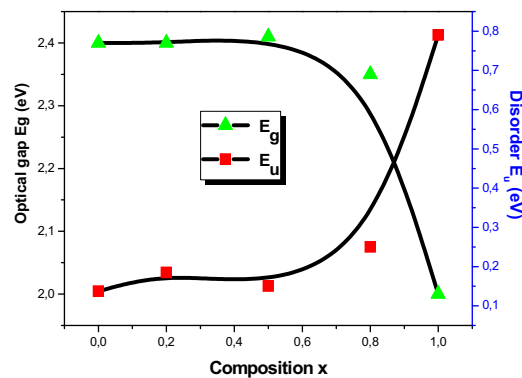


Fig. 8. Optical gap and Urbach's energy of $(\text{SnS}_2)_x (\text{CdS})_{1-x}$ vs the composition x .

The absorption coefficient is related to transition between band tails and increases exponentially with the photon energy according to the Urbach relation [28].

$$\alpha = \alpha_0 \exp(h\nu/E_u) \quad (7)$$

Where α_0 is a constant and E_u denotes the Urbach energy, which represents the degree of disorder [29], and is often interpreted as the width of the tail of localized states in the band gap. The values of E_u are determined from the reciprocal of the slope of the relation between $\ln \alpha$ and $h\nu$, and the results were inserted in Table 4. In Fig. 8. We have reported the variation of the optical gap together with the band tail width as a function of the x composition. As seen, the variations of both E_g and E_u correlate very well, this indicates that the optical gap variation is mainly controlled by the disorder in the film. We note that for $x=1$ the Urbach energy has the highest value which is an indication of a large structural disorder.

The refractive index (n), extinction coefficient (k), roughness surface (R_q) and the thickness (d) of the thin films were obtained with the spPS (seed preprocessing Pattern search) technique [30]. It is observed from Fig. 9(a) that the refractive index (n) of the films $(\text{SnS}_2)_x (\text{CdS})_{1-x}$ prepared at various concentrations x ($0 \leq x \leq 1$) decreases gradually with decreasing Sn content in the films, and it varied in between 2 and 2.63 with change of wavelength in the range of 200–2500 nm. However, average extinction coefficient (k) Fig. 9(b) is in the order of 0.94 in the visible region for $x=1$ and it tends to 0.24 at higher wavelength (lower photon energy), for $0 \leq x \leq 0.8$ it is clear that k decreases rapidly with the increasing wavelength from 350 nm to 500 nm and remains same for the 500–2500 nm region.

The real and imaginary parts (ϵ_1 and ϵ_2) of dielectric constant ϵ of the mixed films $(\text{SnS}_2)_x (\text{CdS})_{1-x}$ can also be deduced from $n(\lambda)$ and $k(\lambda)$ using the technique [30]. Fig. 10(a and b) displays the spectral behavior of both $\epsilon_1(\lambda)$ and $\epsilon_2(\lambda)$ respectively in the wavelength range of 200–2500 nm. $\epsilon_1(\lambda)$ and $\epsilon_2(\lambda)$ have the same trend of $n(\lambda)$ and $k(\lambda)$ respectively. The ϵ_1 values

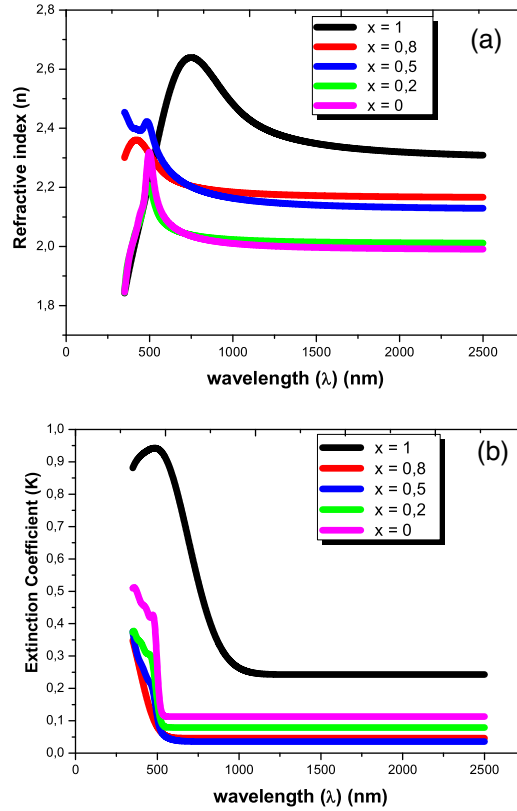


Fig. 9. Variation of the refractive index (a) and extinction coefficient (b) of $(\text{SnS}_2)_x (\text{CdS})_{1-x}$ thin films.

vary in the range of 2.62–6.73 while the ϵ_2 values lie in the range of 0.16–4.30. The decrease of Sn concentration shifts the values of ϵ_1 of the films to shorter ones in comparison to that of others at higher wavelength. The increase in ϵ_2 with decreasing in the wavelength (increasing photon energy) indicates the increase in the loss factor with photon energy; this behavior agrees with the reported data [31].

The dispersion of the refractive index is related to the photon energy $E(\lambda)$, by the single-oscillatory model proposed by Wemple and DiDomenico which describes the dielectric response for transitions below the inter-band absorption edge. Below the absorption edge, refractive index dispersion can be analyzed by the single-oscillator model [32].

$$n^2(E) - 1 = \frac{E_0 E_d}{E_d^2 - E^2} \tag{8}$$

Where E is the photon energy, E_0 is the average excitation energy for electronic transitions (single oscillator energy) and E_d is the dispersion energy and is a measure of the average strength of inter-band optical transitions. From the plot of $(n^2 - 1)^{-1}$ versus photon energy E^2 (Fig. 11). The parameters E_0 and E_d of the mixed thin films $(\text{SnS}_2)_x (\text{CdS})_{1-x}$ can be directly determined from the slope $(E_d E_0)^{-1}$ and intercept E_0/E_d at the vertical axis. The values of dispersion parameters E_d and E_0 as well as the corresponding refractive index at the IR wavelength (n_∞^2) for $(\text{SnS}_2)_x (\text{CdS})_{1-x}$ mixed thin film and are listed in Table 3.

The values of the refractive index at IR wavelength were $n_\infty = 2.3$ for SnS_2 and $n_\infty = 2$ for CdS . These values were significantly lower than that of bulk SnS_2 and CdS materials ($n_\infty = 2.75$ and 2.28) respectively. The difference between the two indices is generally interpreted as a consequence of the presence of voids inclusions in the layer. From these we estimated the porosity (f) of the materials from the Bruggman mixing relation [19]:

$$x \frac{\epsilon_{\text{Sn}} - \epsilon_{\text{mix}}}{\epsilon_{\text{Sn}} - 2\epsilon_{\text{mix}}} + (1-x) \frac{\epsilon_{\text{Cd}} - \epsilon_{\text{mix}}}{\epsilon_{\text{Cd}} - 2\epsilon_{\text{mix}}} = 0 \tag{9}$$

$$f \frac{1 - \epsilon_\infty}{1 + 2\epsilon_\infty} + (1-f) \frac{\epsilon_{\text{mix}} - \epsilon_\infty}{\epsilon_{\text{mix}} - 2\epsilon_\infty} = 0 \tag{10}$$

Where ϵ_{Sn} , ϵ_{Cd} , ϵ_{mix} are respectively the dielectric constants of porous-free SnS_2 ($\epsilon_{\text{Sn}} = 7.57$), porous-free CdS ($\epsilon_{\text{Cd}} = 5.23$) and porous-free composite $\epsilon_\infty = n_\infty^2$. From Table 4, the low values of the porosity were observed for the pure materials while Roughness surface was important for the mixed materials.

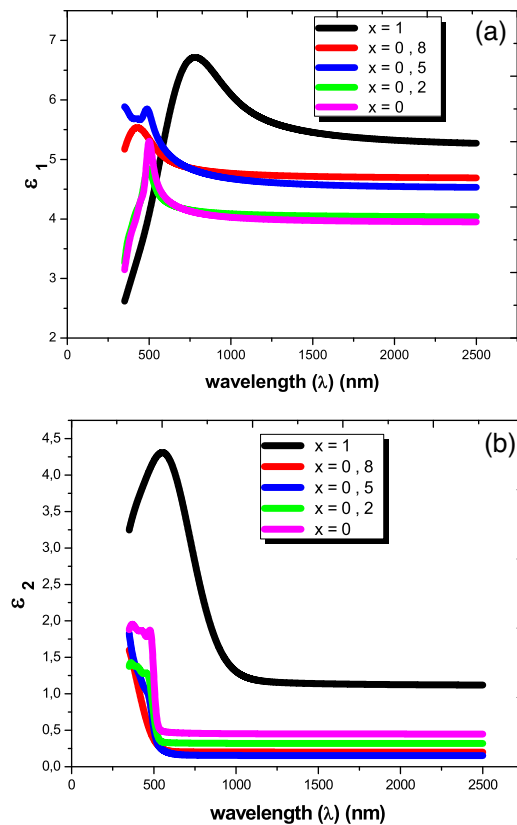


Fig. 10. Variation of the real (a) and imaginary (b) parts of the dielectric constant of $(\text{SnS}_2)_x(\text{CdS})_{1-x}$ thin films.

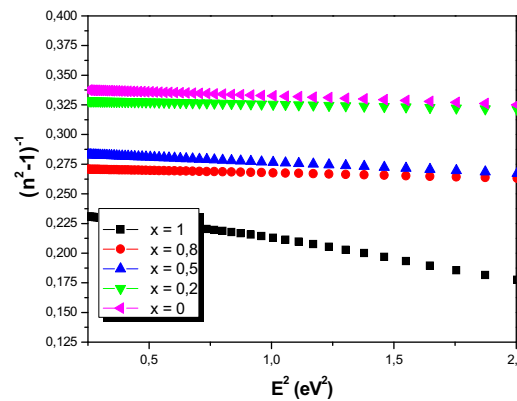


Fig. 11. $1/(n^2 - 1)$ versus $(h\nu)^2$ for $(\text{SnS}_2)_x(\text{CdS})_{1-x}$ films.

From the relation (8), the oscillator parameters E_0 and E_d as well as the moments of optical dispersion spectra M_{-1} and M_{-3} were evaluated at different concentration x where [33]:

$$M_{-1} = \frac{E_d}{E_0} \tag{11}$$

$$M_{-3} = \frac{E_d}{E_0^3} \tag{12}$$

The result obtained showed that the dispersion energy and the moments of optical dispersion spectra all increased with the x composition while the oscillator energy exhibited the x composition independent behavior (see Table 3).

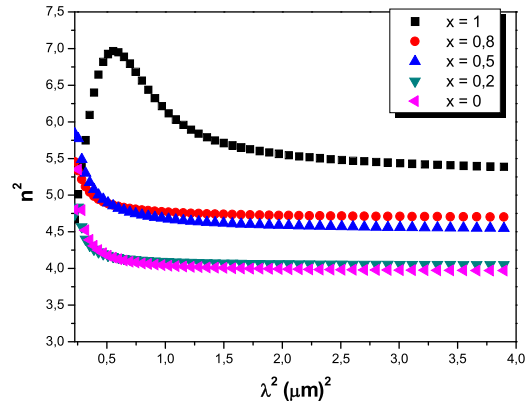


Fig. 12. n^2 versus λ^2 for $(\text{SnS}_2)_x (\text{CdS})_{1-x}$ films.

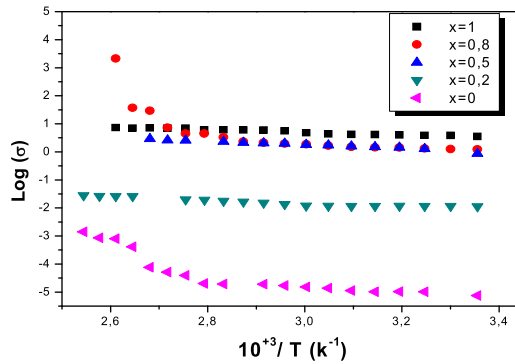


Fig. 13. variation of log of conductivity ($\log \sigma$) with reciprocal of temperature for $(\text{SnS}_2)_x (\text{CdS})_{1-x}$ mixed thin films.

The relationship between the lattice dielectric constant ϵ_L and the squares of refractive index n is given by [34].

$$\epsilon_r = \epsilon_l - \left(\frac{e^2}{\pi C^2} \right) \left(\frac{N}{m^*} \right) \lambda^2 \tag{13}$$

Where ϵ_r is the real part of the dielectric constant, ϵ_l is the lattice high frequency dielectric constant, (N/m^*) is the ratio of the free carrier concentration to the electron effective mass, c is the speed of light, and e is the electron charge. The real part of the dielectric constant $\epsilon_r = n^2$ was determined at different values of the wavelength λ in the transparent region. The plot of n^2 against λ^2 is given in Fig. 12 and shows a linear dependence of n^2 on λ^2 in the transparent long wavelength region. The value of ϵ_l was determined from the intercept of the extrapolating straight line with n^2 axis. From Table 3 we note a monotonic increase of the ϵ_L with the composition.

3.4. Electrical properties

The electrical transport properties are of great importance in determining whether the studied material is congruent with our necessities or not. The electrical properties are dependent on various film or growth parameters such as composition, thickness, and substrate temperature. For photovoltaic application, important properties include electrical resistivity.

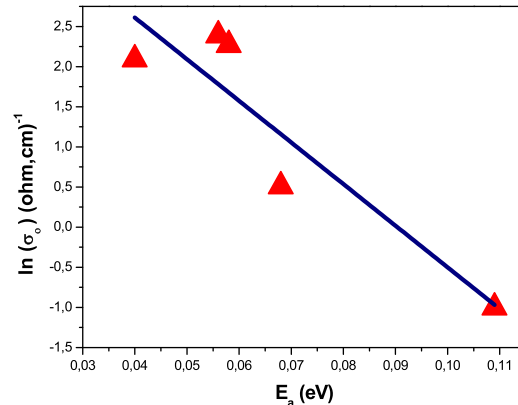
The electrical conductivity (σ) of the deposited mixed thin films $(\text{SnS}_2)_x (\text{CdS})_{1-x}$ was studied using a four-point probe method in the range 300–400 K. Fig. 13 shows the variation of log of conductivity ($\log \sigma$) with reciprocal of temperature ($10^3/T$ (K)). It is observed that the conductivity increases with the increase in the temperature, It shows that all the films are semiconducting and non-linear nature of the plots show the presence of many defect levels in the films. The activation energy (E_a) was determined by The Arrhenius equation:

$$\sigma = \sigma_0 \exp \left(\frac{-E_a}{K.T} \right) \tag{14}$$

Where σ is the conductivity, σ_0 is the conductivity of pre-exponential factor, K the Boltzmann constant, T the Temperature. Linear behavior of graph Fig. 13 shows that the films conductivity is in good agreement with the Arrhenius relation, through the slope of the fitted line we can estimate E_a for the mixed films, and the obtained results were reported in Table 5. The activation energy E_a is dependent upon the doping level of semiconductor, surface absorption and light exposure or by

Table 5The Hall Effect results of the mixed thin films $(\text{SnS}_2)_x (\text{CdS})_{1-x}$.

Films	Résistivity $\rho(\Omega \text{ cm})$	Mobility (cm^2/VS)	Carrier Concentrations (cm^{-3})	Hall Coefficient (cm^3/C)	Sheet Resistance Rsh (Ω/sq)	Activation Energy E_a (ev)
SnS_2	$2.74 \cdot 10^{-2}$	$4.54 \cdot 10^{+1}$	$-5.00 \cdot 10^{+18}$	-1.24	$1.14 \cdot 10^{+3}$	0.040
$(\text{SnS}_2)_{0.8}(\text{CdS})_{0.2}$	$5.24 \cdot 10^{-2}$	$2.64 \cdot 10^{+1}$	$-4.50 \cdot 10^{+20}$	$-1.38 \cdot 10^{-2}$	$3.01 \cdot 10^{+3}$	0.056
$(\text{SnS}_2)_{0.5}(\text{CdS})_{0.5}$	$2.32 \cdot 10^{-2}$	$1.23 \cdot 10^{+1}$	$-2.18 \cdot 10^{+20}$	$-2.86 \cdot 10^{-2}$	$1.25 \cdot 10^{+3}$	0.058
$(\text{SnS}_2)_{0.2}(\text{CdS})_{0.8}$	$5.50 \cdot 10^{+3}$	$3.52 \cdot 10^{+1}$	$-9.75 \cdot 10^{+16}$	$-6.40 \cdot 10^{+1}$	$1.11 \cdot 10^{+5}$	0.068
CdS	$2.22 \cdot 10^{+4}$	$6.51 \cdot 10^{+1}$	$-1.26 \cdot 10^{+12}$	$-4.92 \cdot 10^{+6}$	$5.98 \cdot 10^{+6}$	0.109

**Fig. 14.** Variation of the conductivity pre-exponential factor (σ_0) as a function of activation energy.

preparing under different conditions [35,36]. The activation energy of the as deposited mixed films $(\text{SnS}_2)_x (\text{CdS})_{1-x}$ is in between that of CdS (109 meV) and SnS_2 (40 meV). It is observed that the increase of Tin content in the films causes a decrease in activation energy; this decrease in activation energy could be attributed to the formation of interstitial levels due to mixed material between SnS_2 and CdS. The calculated values of pre-exponential factor (σ_0) varies between 10.91 and $0.36 (\Omega \text{ cm})^{-1}$. It was suggested by Mott and Davis [37] that the pre-exponential factor (σ_0) for conduction in localized states should be two or three orders smaller in magnitude than for conduction in the extended states and should become still smaller for conduction in the localized states near the Fermi level. The values of pre-exponential factor indicates that the conduction is mostly in extended states in the range of $10^3 - 10^4 (\Omega \text{ cm})^{-1}$, whereas for hopping conduction in localized states in band tails, the values of σ_0 is smaller than this range [38]. In the present study the pre-exponential factor for different samples are lower than the $10^3 (\Omega \text{ cm})^{-1}$. This indicates clearly the possibility of extended state conduction is completely ruled out and the localized states conduction present in band tail is the most likely.

We also found that the pre-exponential factor (σ_0) and the activation energy (E_a) associated with the thermally activated electrical transport are related by Meyer–Neldel Rule [39]:

$$\sigma_0 = \sigma_{00} \exp\left(\frac{E_a}{K \cdot T_{MN}}\right) \quad (15)$$

Where $K \cdot T_{MN} = E_{MN}$, σ_{00} is a constant. E_{MN} and T_{MN} are Meyer–Neldel rule characteristic energy and temperature respectively. Fig. 14 shows the variation of estimated values of pre-exponential conductivity (σ_0) with activation energy (E_a). The observed linear variation between σ_0 and E_a and the positive slope indicate clearly the presence of the MNR in our samples thin films. The obtained value of E_{MN} is 32 meV, this value is well within the range 25–100 meV generally reported in other semiconductors [40], and the corresponding value of T_{MN} is found to be 374 K, it is within the reported range of temperatures 260–950 K [41]. Observation of MNR in the electrical conductivity of composite $(\text{SnS}_2)_x (\text{CdS})_{1-x}$ films is explained by the presence of disorder in the films network. This result is correlated with the values of the Urbach energy (see Table 4).

The activation energy is related to localized states in the semiconductor gap and is generally obtained by the energy difference between the minimum of the conduction band and the Fermi energy, ($E_a = E_C - E_F$) if the semiconductor is n-type, and ($E_a = E_F - E_V$) if the semiconductor is p-type. In order to determine the conductivity type of the deposited films, the ratio $2E_a/E_g$ can be an easy tool used for the determination of Fermi level position in the forbidden region [42] and the calculate values of the ratio $2E_a/E_g$ as shown in Fig. 15. If this ratio $2E_a/E_g$ is close to unity, the Fermi level is located to the mid-gap position and the semiconductor is intrinsic. However, the reduction of this ratio means that the Fermi level moves towards the minimum conduction E_C (or E_V in p-type semiconductor) band and that the material contains a large number of donor (or acceptor) impurities. From Fig. 15 the ratio is always less than the unity. Moreover, with increasing the Tin concentration Fermi level is shifted towards the bottom of the conduction band, due to the reduction of $2E_a/E_g$ ratio, this means that Fermi

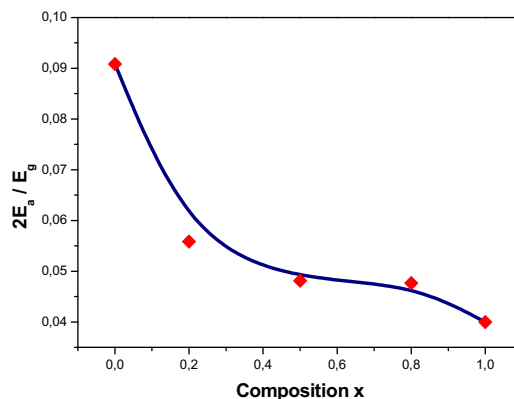


Fig. 15. Variation of $2E_a/E_g$ vs the composition x .

level is located in the upper region of the forbidden band. This result reveals that all thin films prepared in this work have n-type electrical conductivity. As can be seen a small values of $2E_a/E_g$ ratio at $x = 1$, suggesting high electrical defects density.

Hall Effect for the mixed films $(\text{SnS}_2)_x (\text{CdS})_{1-x}$ with different x concentration has also studied at room temperature. Table 5 summarizes the Hall coefficients, Bulk concentration, mobility, resistivity and Sheet Resistance values for the as deposited mixed films $(\text{SnS}_2)_x (\text{CdS})_{1-x}$. Negative value of Hall Coefficients confirm that as deposited films are n-type conductivity. The carrier concentrations of the CdS film is in the order of $(-1.26 \cdot 10^{+12} \text{ cm}^{-3})$ which is in good agreement with that of chemical pyrolysis deposited CdS films [43], it is evident that the increase of Sn concentration causes an increase in carrier concentration up to $(-4.50 \cdot 10^{+20})$ at $x=0.8$. The Hall mobility and sheet resistance of the films decrease with additional Sn. The low resistivity of pure SnS_2 could be correlated to the large quantity of donor impurities as it is exhibit from the calculation of $2E_a/E_g$ (Fig. 15). For $x=0$ (CdS) high value of resistivity are seen $(2.22 \cdot 10^{+4} \Omega \text{ cm})$, this value start to decrease rapidly when the concentration of Sn in the precursor solution increase. The decrease in the resistivity can be explained by the substitution of Sn^{2+} ions at the Cd^{2+} sites leading to free carriers. As the doping level increased, more dopant atoms occupy the cadmium lattice sites, which results in more charge carriers. The low value of resistivity $(2.32 \cdot 10^{-2} \Omega \text{ cm})$ at $x=0.5$ might be attributed to the less structural disorder (low value of Urbach Energy) and also to the presence of high carrier concentrations $(-2.18 \cdot 10^{+20} \text{ cm}^{-3})$.

4. Conclusion

The mixed $(\text{SnS}_2)_x (\text{CdS})_{1-x}$ thin films have been prepared by spray pyrolysis technique on glass substrates. Structural, morphological, optical and electrical properties of the films were investigated. The XRD patterns indicate that the films are polycrystalline and show the presence the mixed phase only for compositions $x=0.8$ Tin insertion causes a significant decrease in grain size of CdS films. SEM morphology showed the formation of continuous and smooth films without any microcracks. The optical properties showed that band gap energy changes from 2 to 2.41 eV depending on film composition. The refractive index of the films is found to be increased with increasing Sn content. A linear dependence of pre exponential factor on activation energy confirms the applicability of MNR in the mixed $(\text{SnS}_2)_x (\text{CdS})_{1-x}$ thin films. The optimum value of resistivity has been observed for $x=0.5$. It was observed that the resistivity depends on several physical parameters. In addition to the band gap energy, the resistivity of composite films might be correlated to the structural disorder, the grain size, the porosity, the amount of donor impurities. According to these results the mixed $(\text{SnS}_2)_x (\text{CdS})_{1-x}$ thin films are promising to be useful in various optoelectronic applications, in particular, as buffer layer in solar cells.

References

- [1] Imen Bouhaf Kherchachia, Hanane Saidia, Abdallah Attafa, Nadir Attafb, Adel bouhdjara, Influence of solution flow rate on the properties of SnS_2 films prepared by ultrasonic spray, *Optik* 127 (2016) 4043–4046.
- [2] V. Kumar, D.K. Dwivedi, Study on structural, optical and electrical properties of $\text{CdS}_{0.5} \text{Se}_{0.5}$ thin films for photovoltaic applications, *Optik* 124 (2013) 2345–2348.
- [3] T. Chandra, S. Bhushan, Photoconducting and photovoltaic studies on some chemically deposited $(\text{Cd-Zn})\text{S}$ & $(\text{Cd-Pb})\text{S}$ films, *J. Mater. Sci.* 39 (20) (2004) 6303–6309, <http://dx.doi.org/10.1023/B:JMSE.0000043600.30625.d1>.
- [4] T. Jiang, G.A. Ozin, *J. Mater. Chem.* 8 (1998) 1099.
- [5] D.L. Greenaway, R. Nitsche, *J. Phys. Chem. Solids* 26 (1965) 1445.
- [6] S. Acharya, O.N. Srivastava, Electronic behaviour of SnS_2 crystals, *J. Phys. Status Solidi* 65 (1981) 717–723.
- [7] G. Domingo, R.S. Itoga, C.R. Kannewurf, Fundamental optical absorption in SnS_2 and SnSe_2 , *J. Phys. Rev.* 134 (1966) 536–541.
- [8] G. Said, P.A. Lee, *Phys. Status Solidi A* 15 (1973) 99.
- [9] B. Thangaraju, P. Kaliannan, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 33 (2000) 1054.
- [10] T. Jiang, G.A. Ozin, A. Verma, R.L. Bedard, *J. Mater. Chem.* 8 (1998) 1649.
- [11] M.A. Islam, et al., Comparison of structural and optical properties of CdS thin films grown by CSVT, CBD and sputtering techniques, *Energy Procedia* 33 (2013) 203–213.

- [12] U. Demir, C. Shannon, A Scanning tunneling microscopy study of electrochemically grown cadmium sulfide monolayers on Au (1 1), *Langmuir* 10 (8) (1994) 2794–2799.
- [13] N.A. Shah, et al., Cu-doping effects on the physical properties of cadmium sulfide thin films, *J. Alloys Compd.* 512 (1) (2012) 185–189.
- [14] S.J. Ikhmayies, R.N.A. Bitar, *Appl. Surf. Sci.* 256 (2010) 3541.
- [15] R.K. Joshi, A. Kanjilal, H.K. Sehgal, *Nanotechnology* 14 (2003) 809.
- [16] T. Sasaki, H. Takizawa, T. Takeda, T. Endo, *Mater. Res. Bull.* 38 (2003) 33.
- [17] L.P. Deshmukh, B.M. More, S.G. Holikatti, P.P. Hankare, *Bull. Mater. Sci.* 17 (1994) 555.
- [18] Sergio R. Ferra-Gonzalez, Dainet Berman-Mendoza, Rafael Garcia-Gutierrez, et al., Optical and structural properties of CdS thin films grown by chemical bath deposition doped with Ag by ion exchange, *Optik* 125 (2014) 1533–1536.
- [19] R. Khadraoui, N. Miloua, A. Benramdane, K. Bouzidi, Synthesis and characterization of $(\text{Sn}_2\text{S}_3)_x (\text{Bi}_2\text{S}_3)_{1-x}$ composite thin films for solar cell applications, *Mater. Chem. Phys.* (2015) 1–7.
- [20] R.R. Ahire, B.R. Sankapal, C.D. Lokhande, *Mater. Chem. Phys.* 72 (2001) 48.
- [21] R. Mariappan, V. Ponnuswamy, M. Ragavendar, D. Krishnamoorthi, C. Sankar, The effect of annealing temperature on structural and optical properties of undoped and Cu doped CdS thin films, *Optik* 123 (2012) 1098.
- [22] K. Liua, J.Y. Zhang, Xiaojie Wu, Binghui Li, Bingsheng Li, Youming Lu, Xiwu Fan, Dezhen Shen, *Physica B* 389 (2007) 248.
- [23] T. Ozer, S. Kose, Some physical properties of $\text{Cd}_{1-x}\text{Sn}_x\text{S}$ films used as window layer in heterojunction solar cells, *Int. J. Hydrogen Energy* 34 (5186) (2009).
- [24] L.E. Alexander, H.P. Klug, *J. Appl. Phys.* 21 (1950) 137.
- [25] S. Aksaya, M. Polatb, T. Ozera, S. Koseb, G. Gurbuzb, Investigations on structural vibrational, morphological and optical properties of CdS and CdS/Co films by ultrasonic spray pyrolysis, *Appl. Surf. Sci.* 257 (2011) 10072–10077.
- [26] IB, A. Kherkhachi, H. Attaf, A. Saidi, H. bouhdjar, Bendjdidi, Y. Benkhetta, M.S. Aida, Structural, morphological, optical and electrical characterization of spray ultrasonic deposited SnS_2 thin film, *Optik* (2015), <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijleo.2015.11.149>.
- [27] C. Santiago Tepantlan, A.M. Perez Gonzalez, I. Valeriano Arreola, *Rev. Mex. Fis.* 54 (2008) 112.
- [28] F. Urbach, *Phys. Rev.* 92 (1953) 1324.
- [29] J. Olley, *Solid State Commun.* 13 (1973) 1437.
- [30] R. Miloua, Z. Kebbab, F. Chiker, K. Sahraoui, M. Khadraoui, N. Benramdane, *Opt. Lett.* 37 (2012) 4.
- [31] L.S. Ravangave, U.V. Biradar, *Glob. Res. Anal.* 2 (2013) 185.
- [32] S.H. Wemple, M. DiDomenico, *Phys. Rev. B* 3 (1971) 1338.
- [33] N. khadraoui, R. Benramdane, C. Miloua, A. Mathieu, K. Bouzidi, Optical properties of sprayed Bi_2S_3 nanocrystalline thin film, *Optoelectron. Adv. Mater.-Rapid commun.* 9 (9–10, September–October) (2015) 1167–1170.
- [34] P. Herrasti, E. Fatas, *J. Mater. Sci.* 25 (1990) 3535.
- [35] W.E. Spear, D. Allan, P. LeComber, A. Gaith, *Philos. Mag. B* 41 (1980) 419.
- [36] R.S. Crandall, *Phys. Rev. B* 43 (1991) 4057.
- [37] N.F. Mott, E.A. Davis, *Electronics Process in Non-Crystalline Materials*, Clarendon, Oxford, 1979, pp. 382.
- [38] E.A. Davis, N.F. Mott, *Philos. Mag.* 22 (1970) 903.
- [39] W. Meyer, H. Neldel, *Zeitschrift fur Technische Physik (Leipzig)* 12 (1937) 588.
- [40] R. Widenhorn, L. Mundermann, A. Rest, E. Bodegom, *J. Appl. Phys.* 89 (2001) 8179.
- [41] F. Abdel-Wahab, *J. Appl. Phys.* 91 (2002) 265.
- [42] A. Mosbah, M.S. Aida, S. Abdesselem, *J. Phys.: Appl. Phys.* 35 (2002) 2015.
- [43] D. Cha, S. Kim, N.K. Huang, *Mater. Sci. Eng. B: Solid State Mater. Adv. Technol.* 106 (2004) 63.

Characterization of sprayed deposited $(\text{SnS}_2)_x(\text{CdS})_{1-x}$ composite thin films

M. N. AMROUN, M. KHADRAOUI*, R. MILOUA, N. BENRAMDANE, K. SAHRAOUI, Z. KEBBAB
Laboratoire d'Elaboration et de Caractérisation des Matériaux, département d'électronique, Université Djillali Liabes, BP89, Sidi Bel Abbés 22000, Algeria

$(\text{SnS}_2)_x(\text{CdS})_{1-x}$ composite thin films have been prepared for the first time by the spray pyrolysis method on glass substrates using Tin chloride ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) and Cadmium chloride (CdCl_2) as precursors. The films were characterized by X-Ray diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopic (SEM), optical absorption and electrical resistivity measurement techniques. With the structural investigations, SnS_2 , CdS thin films and SnS_2 -CdS composite thin films formation was confirmed. Optical properties of the deposited films were obtained using transmittance measurements in the wavelength range [200–2500 nm]. The optical band gaps for the films with variable composition ($x=1$, $x=0.8$, $x=0.6$ and $x=0$) are found to lie between those of the SnS_2 and CdS ones. The electrical conductivities were measured in the temperature range 300–395 K. The resistivity and activation energy are found x dependent.

(Received April 6, 2016; accepted November 28, 2017)

Keywords: SnS_2 , CdS, Thin films, Spray Pyrolysis

1. Introduction

The semi-conducting thin films especially nanocrystalline have been playing an important role in the development of solar selective coatings, solar cells, photoconductors, antireflection coatings, wave guide coatings IR detectors, photo thermal solar coatings etc.[1].

Recently, various techniques and methods have been applied to deposit n-type chalcogenide binary and ternary thin films. Cadmium sulfide (CdS) is a wide gap semiconductor ($E_g = 2.40$ eV), widely used in many fields of science and technology due to its interesting chemical and physical properties. In particular is an interesting material for applications in optoelectronic, integrated optics and photovoltaic devices. CdS thin films were prepared by various methods such as sputtering [2], electrochemical deposition [3], vacuum deposition [4] and spray pyrolysis deposition [5]. Among all the techniques, spray pyrolysis appears to be the best technique to deposit CdS thin films with suitable properties for various device applications due to its simplicity and low cost.

Tin disulfide adopts the PbI₂ layered structure with hexagonal unit cell, in which tin atoms are located in the octahedral sites between two hexagonally close packed sulfur slabs to form a sandwich structure. SnS_2 has interesting properties such as high optical absorption coefficient ($>10^4$ cm⁻¹) in the visible range, wide optical band gap of about 2.12–2.44 eV, n-type electrical conduction and high photo-conducting behavior [6,7,8]. These properties suggest that SnS_2 is an appropriate material for solar cell and opto-electronic device applications [9]. In the present work, a spray pyrolysis method was used to fabricate $(\text{SnS}_2)_x(\text{CdS})_{1-x}$ thin films with composition ($x=1, 0.8, 0.6$ and 0).

In recent years the composite thin films such as $(\text{CdS})_x(\text{PbS})_{1-x}$ [10], $\text{CdS}-\text{Cu}_x\text{S}$ [11], $\text{Cd}_{1-x}\text{Sn}_x\text{S}$ [12], $(\text{Sn}_2\text{S}_3)_x(\text{Bi}_2\text{S}_3)_{1-x}$ [13], $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ [14] have attracted attention for their possible application in photovoltaic devices fabrication due to the modification in electrical and optical properties.

To the best of our knowledge, there is no published report on the composite semiconductor thin film based on CdS and SnS_2 using a low cost process such as spray pyrolysis. The main aim is to exploit the different properties of CdS and those of SnS_2 in thin films to increase the yield in the photovoltaic cells

2. Experimental

$(\text{SnS}_2)_x(\text{CdS})_{1-x}$ thin films were deposited by the spray pyrolysis technique [15,16], using tin chloride ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) and thiourea $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ on microscope glasses of $(75 \times 25) \text{mm}^2$. The molarity of the prepared solution is 0.1 M. The SnCl_2 was dissolved in a mixture of methanol and deionised water in the ratio of 1:1, a few drops of HCl were also added for complete dissolutions to the solubility of SnCl_2 , while the thiourea was dissolved in deionised water. The prepared solutions of tin chloride and thiourea were appropriately mixed to obtain an Sn:S proportion of 1:1. For the preparation of CdS, we followed the same procedure as before except that in this case the $\text{CdCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ powder was used instead of $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and dissolved in deionised water only. The solutions obtained were pulverised on glass substrates with compressed air (2 bars) at a flow rate of 8 ml/min. The substrate temperature was maintained at 350°C. The distance from the spray nozzle to the heater was kept at

approximately at 29 cm. Under these deposit conditions, good films are obtained. They are uniform and very adherent to the substrates.

In this paper we have described the preparation of mixed $(\text{SnS}_2)_x(\text{CdS})_{1-x}$ by the spray pyrolysis method with variable composition ($x=1, 0.8, 0.6$ and 0). Structural characterisation has been carried out at room temperature using a Philips 1830 X-ray diffractometer with a $\text{Cu K}\alpha$ peak $\lambda=1.546\text{\AA}$. The optical transmittance was recorded from 200 to 2500 nm wavelength using an UV (Ultra-Violet) Visible JASCO type V-570 double beam spectrophotometer. The electrical properties were measured by ECOPIA HMS-5000 Hall Effect measurement at room temperature, and by the four-point probe method. Morphology was carried out by a Joel JSM 5800 scanning electron microscope.

3. Results and discussion

3.1. Structural characterization

Thin films of $(\text{SnS}_2)_x(\text{CdS})_{1-x}$ were characterized through XRD measurements in order to obtain information regarding the phase, crystalline structure and lattice parameters...the values are given in Table 1. The XRD patterns of composite thin films $(\text{SnS}_2)_x(\text{CdS})_{1-x}$ with variable composition $x = 0, 0.8, 0.6$ and 1 , deposited at 350°C by spray pyrolysis technique were shown in Fig. 1. The peaks of XRD pattern have been assigned in accordance with the JCPDS cards of SnS_2 (Card No. 23-0677) and CdS (Card No 41-1049). For $x=0$, all the peaks can be indexed to the phase of CdS , and for $x=1$, all the peaks are attributed to the phase of SnS_2 with the dominant peak $(0\ 0\ 1)$ reflection, at $x=0.8$ and $x=0.6$, the XRD patterns clearly demonstrate three well defined peaks for CdS ($2\theta=24.98, 2\theta=26.68, 2\theta=28.36$) and one peak for SnS_2 ($2\theta=14.95$). The XRD results of deposited films reveal the presence of the both hexagonal phases. These observations confirm the formation of composites films and the coexistence of two separate phases (CdS and SnS_2). These films were not treated after deposition.

The structural parameters such as; lattice constants (a and c), crystallite size (G), dislocation density (δ) and micro-strain (ϵ) were calculated from XRD data and listed in Table 1. All the peaks can be indexed to hexagonal structure. In the case of hexagonal system, to evaluate the lattice parameters using the following expression [16]:

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

where (h,k,l) are Miller indices of refractor planes appearing on the diffraction spectrum and d_{hkl} their inter-reticular distances. Applying this relation to the most intense peaks provided by diffraction spectra, to determine the lattice parameters « a » and « c » of the structure, It is observed the lattice constants 'a' and 'c' values are in good agreement with JCPDS cards mentioned previously, It is observed that (Table 1). The variation in c_{SnS_2}

situated between 5.921\AA and 6.041\AA ($\Delta c_{\text{SnS}_2}=0.12\text{\AA}$) which is greater than the variation in c_{CdS} and a_{CdS} .

This can be related to the difference of 0.04\AA in ionic radius of ($r_{\text{Cd}^{++}}=0.97\text{\AA}$ and $r_{\text{Sn}^{++}}=0.93\text{\AA}$).

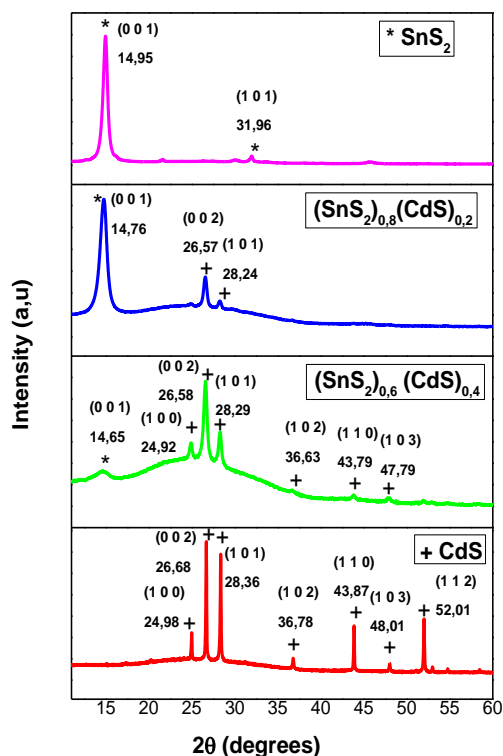


Fig. 1. Experimental X-ray diffraction pattern of the Composite $(\text{SnS}_2)_x(\text{CdS})_{1-x}$ prepared by the spray pyrolysis method

The grain size (G) of the deposited films was calculated by using Scherrer's formula [16, 17]:

$$G = \frac{k\lambda}{\beta \cdot \cos\theta} \quad (2)$$

where $k=0.9$ is the shape factor, λ is the X-ray wavelength in \AA , θ is the Bragg angle, and β is defined as the full width at half maximum (FWHM) of the most intense diffraction peak (001) for the SnS_2 and (002) for the CdS . In Fig. 2 the variation of grain size of $(\text{SnS}_2)_x(\text{CdS})_{1-x}$ composite thin films as a function of composition x is shown. The value of grain size of CdS are found to be in excellent agreement with those reported by S.Aksay et al [18]. The grain size of (002) peak CdS decreases from 88.26 nm to 19.85 nm as 'x' changes from 0 to 0.6 but then increases to 22.76 nm for $x = 0.8$.

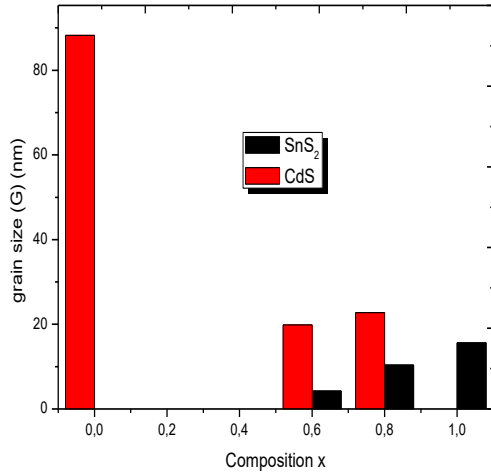


Fig. 2. Variation of grain size G as function of concentration x

The origin of the strain is related to the lattice misfit which in turn depends upon the deposition conditions. The micro-strain (ϵ) developed in the thin film is calculated from the following relation

$$\epsilon = \frac{\beta \cdot \cos \theta}{4} \quad (3)$$

However, the dislocation density (δ), defined as the length of dislocation lines per unit volume of the crystal, was estimated by using relation [19].

$$\delta = \frac{1}{D^2} \quad (4)$$

The calculate values of the grain size (G), strain (ϵ) and dislocation density (δ) are listed in Table 1.

Table 1. The structural characterization of Composite $(\text{SnS}_2)_x (\text{CdS})_{1-x}$ thin films

Concentration (x)	Phase	(h k l) Crystal system	Lattice constants (\AA)		The grain size (G) (nm)	Dislocation density (δ) (10^{10} lines/cm ²)	Strain (ϵ) (10^{-4})
			a	c			
x= 1	SnS ₂	(001)	3.666	5.921	15.59	41.14	24.78
x = 0.8	$(\text{SnS}_2)_{0.8}(\text{CdS})_{0.2}$	(001)	3.663	5.996	10.39	92.63	37.19
		(002)	4.132	6.704	22.76	19.30	16.97
x = 0.6	$(\text{SnS}_2)_{0.6} (\text{CdS})_{0.4}$	(001)	3.641	6.041	4.23	558.88	91.26
		(002)	4.124	6.701	19.85	25.37	19.46
x = 0	CdS	(002)	4.115	6.677	88.26	1.28	4.37

For $x = 0.6$ i.e. for $(\text{SnS}_2)_{0.6} (\text{CdS})_{0.4}$, the distribution of the particles is non-homogeneous, both smooth surface and larger grains observed at some places. Thus it is seen

It is observed the small dislocation and micro-strain of the films and the corresponding values are recorded for (002) peak CdS film. For (001) peak SnS₂, it is observed that the micro-strain and dislocation density increase with increasing CdS concentration. The dislocation density of $(\text{SnS}_2)_x (\text{CdS})_{1-x}$ is $41.14 \cdot 10^{10}$ and $1.28 \cdot 10^{10}$ lines/cm² at $x=1$ and 0 respectively. The smallest value of (ϵ) was calculated as much as $4.37 \cdot 10^{-4}$ for $x=0$ and the greater value as much as $91.26 \cdot 10^{-4}$ for $x=0.6$ the (001) peak SnS₂.

One can observe that there is an inverse relationship between the grain size and dislocation density. This explains that the dislocation density contributes to the smash grain. It is noted that the micro-strain have an inverse variation to that of the grain size. This variation in strain and dislocation density may influence the properties of nanostructured thin films.

Increasing Sn concentration could degrade the crystallinity of the composite films due to small crystallites in the films. The decrease of grains size of the CdS films with increasing Tin content it is also observed by Tulay Ozer et al [12].

3.2. Surface morphology

Surface morphology of material plays an important role in fabrication of solar energy devices, Scanning electron microscopy (SEM) photographs are used for studying the surface morphology of the films. Fig. 3 illustrates the surface morphology of the composite $(\text{SnS}_2)_x (\text{CdS})_{1-x}$ ($x=1, 0.8, 0.6$ and 0) thin films on glass substrates by Spray pyrolysis methods. It is observed that the films are continuous over the glass surface.

There are no macroscopic defects such as voids, peeling or cracks. Fig. 3(a) show SnS₂ film, the surface of the film is highly smooth comprising small spherical grains. it is clearly seen that the particles forming the films are in nano scale.

that, addition of CdS in SnS₂ increases the grain size of the films composite. It is clear that surface morphology of as deposited $(\text{SnS}_2)_{0.8} (\text{CdS})_{0.2}$ composite is totally different

with those of CdS and SnS₂ thin films. It is observed that the as-deposited (SnS₂)_{0.8}(CdS)_{0.2} the film surface is composed of multicornered and nanocrystalline grains are formed by agglomeration of small particles having irregular shapes grains, and we can see that the film covers the entire glass substrate. The crystallinity of the film improves and the grain size of the composite film becomes large with incorporation of the cadmium in the solution. SEM images thus reveals that the grain size of the composite films is generally smaller than that of the pure CdS thin films, and bigger than that of pure SnS₂. These results are consistent with that obtained from the Fig 2.

For CdS film ($x=0$). SEM shows film is continuous with continuous distribution of well-covered grains. It can be seen as the films exhibits coarse grains with high surface roughness.

3.3. Optical characterization

The optical properties of (SnS₂)_x(CdS)_{1-x} were determined from the optical transmittance T at room temperature with unpolarized light at normal incidence. The measurements were recorded in the range 200_2500 nm using a JASCO V-570 spectrophotometer.

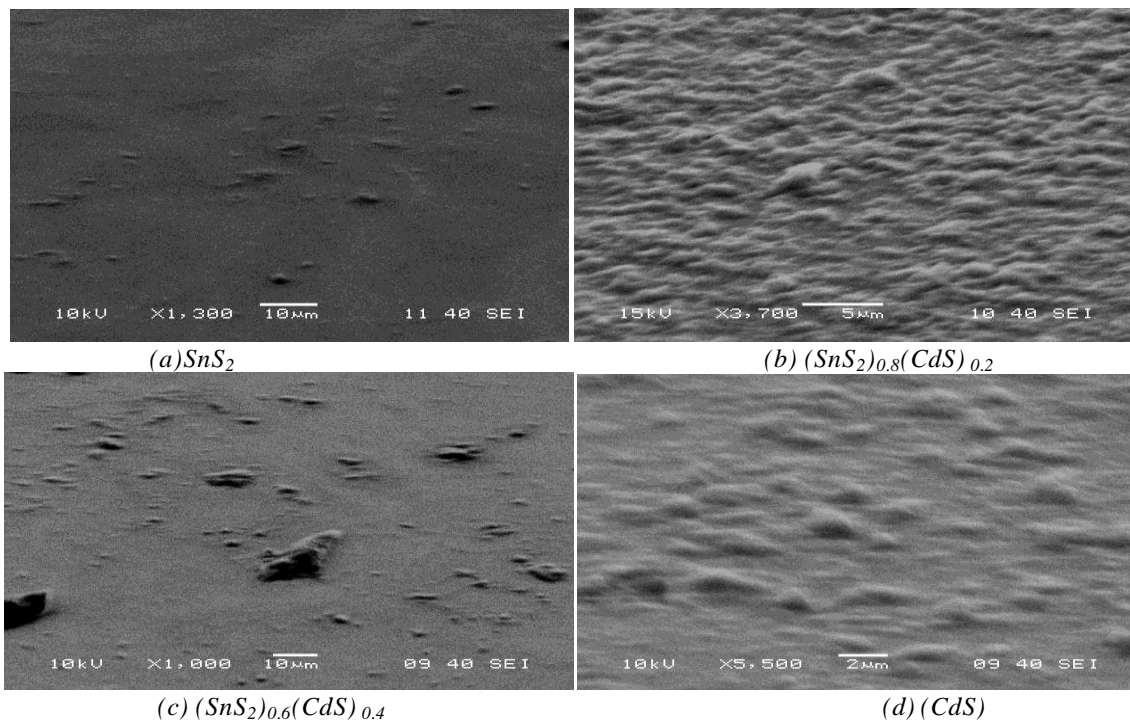


Fig. 3. SEM images of (SnS₂)_x(CdS)_{1-x} thin films with different concentrations $x=1, 0.8, 0.6$ and 0 .

Fig. 4 shows the optical transmittance curves as a function of wavelength for the composite (SnS₂)_x(CdS)_{1-x} thin films.

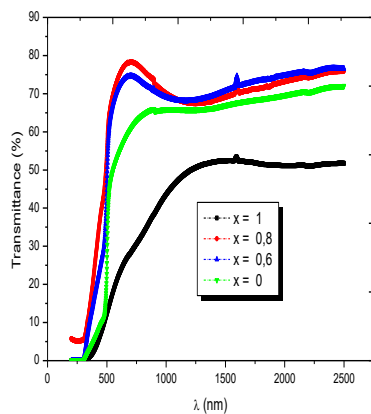


Fig. 4. Optical transmittance of the composite (SnS₂)_x(CdS)_{1-x} thin films

The films present an absorption edge of approx. 500 nm. The average transmittance of the films varies between 50–79 %. The highest transmittance obtained was 79 % for $x=0.8$ and the lowest was 35% for SnS₂ ($x=1$) film both on the visible region (500_850nm). In the optical transmittance spectra (Fig 4) will appear a shoulder. We suggest that this is interference and not the presence of the absorption edges. Also by this result, we show the formation of (SnS₂)_x(CdS)_{1-x} composites and the existence of one gap

In order to find the band gap (E_g) values of the films, initially the absorption coefficient (α) should be identified by the following relation:

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

where, d is the film thickness. The variation of the absorption coefficient (α) of (SnS₂)_x(CdS)_{1-x} films is shown in Fig. 5 as a function of wavelength. The evaluated

optical absorption coefficient of the films was upper 10^{+4} cm^{-1} .

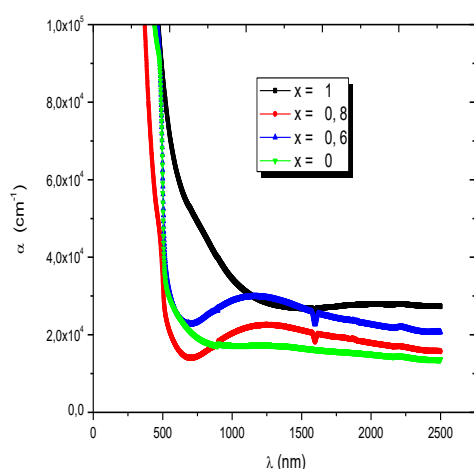


Fig. 5. Optical absorption vs. wavelength (nm) of the composite $(\text{SnS}_2)_x(\text{CdS})_{1-x}$ thin films

The optical band gap of the films is formally defined as the intercept of the plot $(\alpha h\nu)^2$ as a function of photon energy $h\nu$, using the relation [20].

$$(\alpha h\nu)^m = A_n \cdot (h\nu - E_g) \quad (6)$$

where $m=2$ is for a direct allowed transition and $m=1/2$ is for an indirect allowed transition and A_n is a constant.

The energies band gap of the thin films $(\text{SnS}_2)_x(\text{CdS})_{1-x}$ was estimated by extrapolating the linear part of the $(\alpha h\nu)^2$ against $h\nu$ plot the horizontal axis, as shown in Fig. 6. The values (E_g) corresponding to the direct band-gap transition of the $(\text{SnS}_2)_x(\text{CdS})_{1-x}$ thin films are listed in Table 2, It is found that the band gaps of composite films $(\text{SnS}_2)_x(\text{CdS})_{1-x}$ lie in between individual band gaps of SnS_2 and CdS . The value (E_g) corresponding to the direct band-gap transition of the SnS_2 and CdS thin films was found to be 2eV and 2.4eV respectively, these results are in good agreement with the value obtained by O.A.Yassin et

al. [21] and by S. Aksay, M. Polat et al.[18.22] respectively. For $x=0.6$ films, the estimation of the band gap value is identical and equal to 2.40 (± 0.01) eV this suggests that the introduction of Sn does not very affect the band gap of the CdS films [12].

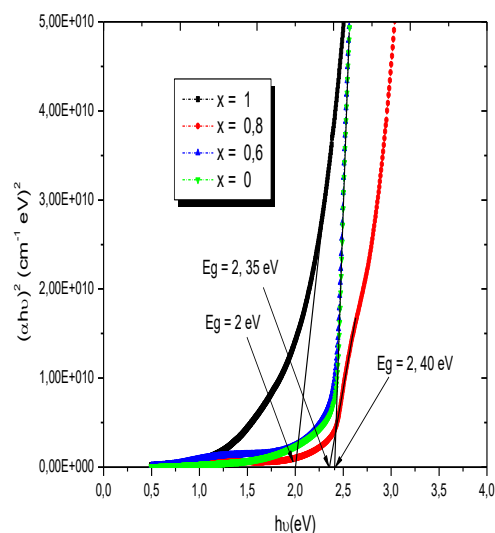


Fig. 6. Plot of $(\alpha h\nu)^2$ versus $h\nu$ for the composite $(\text{SnS}_2)_x(\text{CdS})_{1-x}$ thin films

The absorption coefficient of the thin films sample shows a tail for sub-band gap photon energy. The Urbach energy E_{00} associated to the width of the tail can be measured from the fit of data to [23].

$$\alpha = \alpha_0 \exp(h\nu/E_{00}) \quad (7)$$

where α_0 is a constant and E_{00} is the band tail width, which represents the degree of disorder [24].

The value of E_{00} is determined from the reciprocal of the slope of the relation between $\ln \alpha$ and $h\nu$, and the value of E_{00} is given in Table 2.

Table 2. Thickness, Band gap energy and Urbach energy of $(\text{SnS}_2)_x(\text{CdS})_{1-x}$ thin films

Composition x	Film composition	Band gap energy(eV)	Urbach energy E_{00} (eV)	Thickness (d) (nm)
x=1	SnS_2	2	0.79	240
x=0.8	$(\text{SnS}_2)_{0.8}(\text{CdS})_{0.2}$	2.35	0.25	174.74
x=0.6	$(\text{SnS}_2)_{0.6}(\text{CdS})_{0.4}$	2.4	0.16	128.97
x=0	CdS	2.4	0.137	240.95

In Fig. 7 we have reported the variation of the optical gap together with the band tail width as a function of the composition x . for $x=1$ the Urbach energies have the highest values which is an indication of a large structural

disorder. As can be seen, the optical gap variation with the x composition is opposite to the disorder variation, this suggests that the optical gap is controlled by the disorder in the film network.

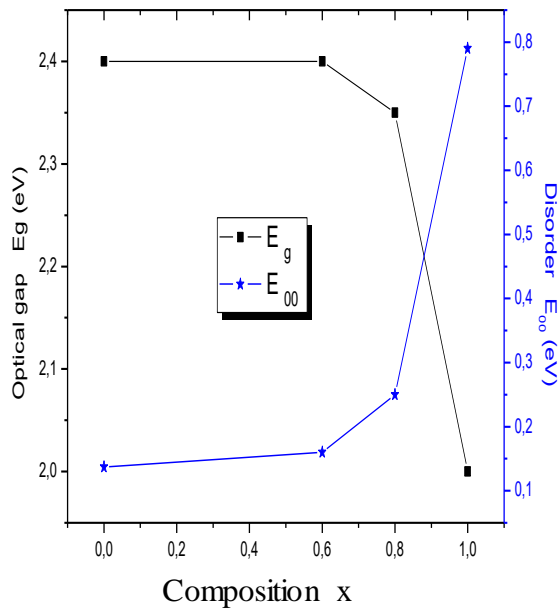


Fig. 7. Optical gap and Urbach's energy of $(\text{SnS}_2)_x(\text{CdS})_{1-x}$ vs the composition x

3.4. Electrical characterization

The temperature dependence electrical resistivity of spray deposited $(\text{SnS}_2)_x(\text{CdS})_{1-x}$ thin films was studied using a four-point probe method in the temperature range of 300-395 K. It is observed that conductivity increases with increase in the temperature, which shows that all the films are semiconducting and non-linear nature of the plots show the presence of many defect levels in the films.

The activation energy (E_a) was determined by The Arrhenius equation:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(\frac{-E_a}{KT}\right) \quad (8)$$

Where σ is the conductivity, σ_0 is a constant, K the Boltzmann constant, T the Temperature. The curve of $\log(\sigma)$ versus $1000/T$ (K^{-1}) was showed in fig.8. through the slope of the fitted line we can estimate E_a for the films, the calculated values of E_a are given in Table3. The activation energy is calculated, which is 0.04 eV for SnS_2 film and it increases with cadmium addition and becomes 0.109 eV for CdS . The activation energy of the as deposited composite film $(\text{SnS}_2)_x(\text{CdS})_{1-x}$ is in between that of the SnS_2 and CdS .

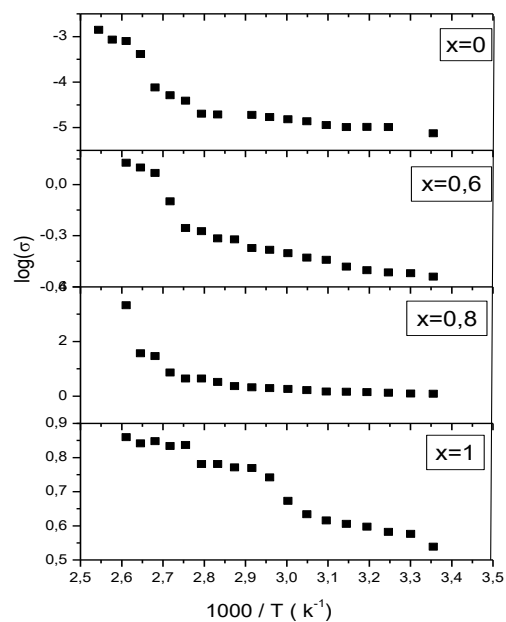


Fig. 8. Plots of $\log(\sigma)$ vs $1000/T$ (K^{-1}) for the $(\text{SnS}_2)_x(\text{CdS})_{1-x}$ thin films

Table 3. Activation energy and The Hall Effect results of films compositions

Films	Resistivity $\rho(\Omega\text{cm})$	Mobility (cm^2/Vs)	Bulk concentration (cm^{-3})	Hall coefficient (cm^3/C)	Sheet Resistance $R_{sh}(\Omega)$	Activation energy E_a (ev)
SnS_2	$2.74 \cdot 10^{-2}$	$4.54 \cdot 10^{+1}$	$-5.00 \cdot 10^{+18}$	-1.24	$1.14 \cdot 10^{+3}$	0.04
$(\text{SnS}_2)_{0.8}(\text{CdS})_{0.2}$	$5.24 \cdot 10^{-2}$	$2.64 \cdot 10^{+1}$	$-4.50 \cdot 10^{+20}$	$-1.38 \cdot 10^{-2}$	$3.01 \cdot 10^{+3}$	0.056
$(\text{SnS}_2)_{0.6}(\text{CdS})_{0.4}$	$3.32 \cdot 10^{-2}$	1.12	$-1.67 \cdot 10^{+20}$	$-3.73 \cdot 10^{-2}$	$2.60 \cdot 10^{+3}$	0.041
CdS	$2.22 \cdot 10^{+4}$	$6.51 \cdot 10^{+1}$	$-1.26 \cdot 10^{+12}$	$-4.92 \cdot 10^{+6}$	$5.98 \cdot 10^{+6}$	0.109

The Hall Effect measurements of the composite thin films $(\text{SnS}_2)_x(\text{CdS})_{1-x}$ have been studied at room temperature. Electrical resistivity, mobility, Bulk concentration and Hall coefficient are given in Table 3. The negative sign of hall coefficient confirms n-type conductivity of the films. The electrical resistivity of composite thin films is between SnS_2 and CdS . one can

observe that for pure CdS , strong value of resistivity is seen ($2.22 \cdot 10^{+4} \Omega \text{cm}$). This value starts to decrease rapidly when the concentration of Tin in the precursor solution increased ($3.32 \cdot 10^{-2} \Omega \text{cm}$ for $x=0.6$). The minimum resistivity of the composite films has been observed for SnS_2 ($2.74 \cdot 10^{-2} \Omega \text{cm}$).

The carrier concentrations of the CdS film is in the order of $(-1.26 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3})$ which is in good agreement with that of chemical pyrolysis deposited CdS films [25]. The increase of Tin concentration causes an increase in carrier concentration at $x = 0.8$ and $x = 0.6$.

The increase in the carrier concentrations can be explained by the substitution of Sn^{2+} ions at the Cd^{2+} sites leading to decrease of the resistivity. As the doping level increased, more dopant atoms occupy the cadmium lattice sites, which results in more charge carriers. Also the large concentration of free electrons measured in $(\text{SnS}_2)_{0.8}(\text{CdS})_{0.2}$ and $(\text{SnS}_2)_{0.6}(\text{CdS})_{0.4}$ films by comparison to CdS and SnS_2 ones might be attributed to the less structural disorder (low value of Urbach Energy) (see Table 2).

4. Conclusions

A simple and convenient spray pyrolysis method can be employed to deposit good quality $(\text{SnS}_2)_x(\text{CdS})_{1-x}$ composite thin films. The deposited films are uniform and adherent to the substrate. The electrical, optical and structural properties of composite $(\text{SnS}_2)_x(\text{CdS})_{1-x}$ thin films were studied. The XRD studies revealed that $(\text{SnS}_2)_x(\text{CdS})_{1-x}$ thin films are hexagonal structure and confirmed mixed phases of the composite thin films for $x=0.8$ and 0.6 . The optical properties showed that band gap energy changes from 2eV to 2.4eV depending on film composition, SEM studies reveal that as deposited composite material is of nanodimensions and have a mixed phase of CdS (hexagonal) and SnS_2 (hexagonal). These properties can be well used in solar energy conversion devices.

References

- [1] H. M. Pathan, C. D. Lokhande, Bull. Mater. Sci. **27**, 85 (2004).
- [2] M. A. Islam, et al., Energy Procedia **33**, 203 (2013).
- [3] U. Demir, C. Shannon, Langmuir **10**(8), 2794 (1994).
- [4] N. A. Shah, et al., J. Alloys Compd. **512**(1), 185 (2012).
- [5] S. J. Ikhmayies, R. N. A. Bitar, Appl. Surf. Sci. **256**, 3541 (2010).
- [6] B. Thangaraju, P. Kaliannan, J. Appl. Phys. **33**, 1054 (2000).
- [7] G. Said, P. A. Lee, Phys. Status Solidi A Appl. Res. **15**, 99 (1973).
- [8] G. Domingo, R. S. Itoga, C. R. Kannewurf, Phys. Rev. **143**, 356 (1966).
- [9] T. Jiang, G. A. O. Ozine, A. Verma, R. L. Bedard, J. Mater. Chem. **8**, 1649 (1998).
- [10] L. P. Deshmukh, B. M. More, S. G. Holikatti, P. P. Hankare, Bull. Mater. Sci. **17**, 555 (1994).
- [11] P. K. Nair, M. T. S. Nair, J. Compos. Proc. SPIE **823**, 256 (1987).
- [12] T. Özer, S. Kose, Int. J. Hydrogen Energy **34**, 5186 (2009).
- [13] M. Khadraoui, R. Miloua, N. Benramdane, A. Bouzidi, K. Sahraoui, Materials Chemistry and Physics **169**, 40 (2015).
- [14] L. P. Deshmukh, C. B. Rotti, K. M. Garadkar, G. S. Sahane, Ind. J. Pure Appl. Phys. **36**, 322 (1998).
- [15] M. Khadraoui, N. Benramdane R. Miloua, C. Mathieu, A. Bouzidi, K. Sahraoui, Optoelectron. Adv. Mat. **9**(9-10), 1167 (2015).
- [16] M.N. Amroun, M. Khadraoui, R. Miloua, Z. Kebbab, K. Sahraoui, Optik **131**, 152 (2017).
- [17] B. E. Warren, X-ray Diffraction, 2nd ed., Dover, New York, 1990, pp. 1.
- [18] S. Aksay, M. Polat, T. Ozer, S. Kose, G. Gurbuz, Applied Surface Science **257**, 10072 (2011).
- [19] G. B. Williamson, R. C. Smallman, Philos. Mag. **1**, 34 (1956).
- [20] P. Kireev, La Physique Des Semiconducteurs, Mir, Moscou, 1975
- [21] O. A. Yassin, A. A. Abdelaziz, A. Y. Jaber, Materials Science in Semiconductor Processing **38**, 81 (2015).
- [22] S. Sze, Physic of semiconductor devices, John Wiley & Son, New York, 1981.
- [23] M. V. Kurik, Phys. Status Solidi A **8**, 9 (1971).
- [24] J. Olley, Solid State Commun. **13**, 1437 (1973).
- [25] D. Cha, S. Kim, N. K. Huang, Mater. Sci. Eng. B: Solid State Mater. Adv. Technol. **106**, 63 (2004).

*Corresponding author: khadraoui_hm@yahoo.fr