

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE**  
**MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE**  
**SCIENTIFIQUE**  
**UNIVERSITE DES FRERES MENTOURI-CONSTANTINE**  
**FACULTE DES SCIENCES EXACTES**  
**DEPARTEMENT DE PHYSIQUE**

N° d'ordre :.....

Série :.....

**THESE**  
**POUR OBTENIR LE DIPLOME DE DOCTORAT LMD**

**SPECIALITE**  
**PHYSIQUE DES COUCHES MINCES**

**THEME**

---

*Elaboration et Caractérisation de Couches Minces SnS*

---

Présentée Par :

**Meriem MESSAOUDI**

Soutenu le : / /2016

**Devant le jury:**

<b>Président :</b>	<b>N. ATTAF</b>	<b>Prof. Univ. des frères Mentouri-Constantine</b>
<b>Rapporteur :</b>	<b>M. S. AIDA</b>	<b>Prof. Univ. des frères Mentouri-Constantine</b>
<b>Examineurs :</b>	<b>A. AISSAT</b>	<b>Prof. Univ. Saad Dahlab-de Blida</b>
	<b>A. DJELLOUL</b>	<b>Prof. Univ. Abbas Laghrour - Khenchela</b>
	<b>B. BOUDINE</b>	<b>Prof. Univ. des frères Mentouri-Constantine</b>

## **R**EMERCIEMENTS

*Ce travail de recherche a été réalisé au sein du laboratoire des couches minces et interfaces (LCMI) de l'Université des Frères Mentouri –Constantine, sous la direction de Monsieur le professeur M. S. AIDA.*

*Je remercie ALLAH le tout puissant de m'avoir donné le courage, la volonté, la santé et la patience de mener à terme ce présent travail.*

*Mes remerciements vont tout d'abord à Mr. M.S. Aida, Professeur à l'Université des Frères Mentouri–Constantine , avec qui j'ai eu la chance et l'honneur de travailler, d'être dirigée et enseignée, en me faisant bénéficier de ses compétences scientifiques, sa riche expérience et ses qualités humaines. Qu'il trouve en ces quelques mots toutes mes reconnaissances, ma gratitude et mon profond respect pour son assistance, ses précieux conseils, sa compréhension, sa patience et sa disponibilité au long de ce travail. Je salue son esprit critique et encouragements qui m'ont permis de mener à bien ce travail dans d'excellentes conditions.*

*Je tiens à exprimer ma très grande reconnaissance et le témoignage de mon profond respect à Mr. N. Attaf, professeur à l'université des Frères Mentouri–Constantine, pour l'attention qu'il a porté à cette thèse, pour ses encouragements, sa constante disponibilité et son aide précieuse. Je suis sensible à l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de relire ce manuscrit et de présider le Jury de Soutenance.*

*J'exprime toute ma gratitude à Monsieur A. AISSAT, Professeur à l'université de Blida, Monsieur A. DJELLOUL, Professeur à l'université de Khenchela et à Monsieur B. BOUDINE, professeur à l'université des Frères Mentouri–Constantine, pour avoir accepté de rapporter ce travail.*

*Je remercie, également, l'équipe du laboratoire LCMI (Laboratoire des couches minces et interface), mes amies et connaissances pour leurs encouragements, en particulier : G. Samira, B. Lynda, K. Messaouda, L.Z. Meriem, B. Fouzia, A. Amel, B. Amina et F. Imene.*

*Messaoudi Meriem*

---

# Table des Matières

**Introduction générale** ..... 1

**Chapitre I : Etat de l'art des cellules solaires et le matériau absorbeur SnS**

I.1. Introduction ..... 5

I.2. Etat de l'art des cellules solaires en couches minces ..... 5

I.2.1. L'effet photovoltaïque ..... 5

I.2.2. Fonctionnement de la cellule solaire ..... 6

    a) Les interactions entre un photon et un semi-conducteur ..... 6

    b) Mécanismes de la jonction p-n ..... 7

I.2.3. Différents composants de la cellule solaire ..... 8

I.2.4. Les différents absorbeurs ..... 10

    I.2.2.1. L'absorbeur CdTe ..... 10

    I.2.2.2. L'absorbeur Cu(In, Ga) Se<sub>2</sub> ..... 11

    I.2.2.3. L'absorbeur CZTS ..... 11

I.3. La cellule solaire à base de SnS ..... 12

I.3.1. Le choix de l'absorbeur SnS ..... 12

I.3.2. Les propriétés de couche absorbante SnS ..... 13

    I.3.2.1. Les semi-conducteurs de type IV-VI ..... 13

        a) Le groupe IV ..... 13

        b) Le groupe VI ..... 15

    I.3.2.2. Cristallographie du semi-conducteur SnS ..... 16

        a) Structure Orthorhombique ..... 16

        b) Structure Zinc blende ..... 18

    I.3.2.3. Les propriétés optiques de semi-conducteur SnS ..... 20

        a) La transmittance ..... 20

b) Le coefficient d'absorption et le Gap optique de SnS:.....	21
I.3.2.4. Les propriétés électriques .....	23
I.3.3 Méthodes de préparations des films minces de SnS.....	24
I.3.3.1 Les techniques basées sur le vide.....	24
a) L'évaporation thermique.....	24
b) Pulvérisation .....	25
I.3.3.2 Techniques son vides.....	25
a) Le dépôt par bain chimique (CBD).....	25
b) Electrodeposition.....	26
c) Le dépôt par spray pyrolyses.....	26

## ***Chapitre II : Techniques d'élaborations et de caractérisations des films : SnS, FTO, CdS et ZnS***

### **Partie 1**

II.1. Les films de Sulfure d'étain (SnS).....	28
II.1.1. Introduction.....	28
II.1.2. Dispositif expérimental de la technique Spray ultrasonique.....	29
II.1.3. Elément du montage.....	29
II.1.4. Procédure expérimentale .....	30
II.1.4.1. Procédure de préparation des substrats .....	30
a. Substrat de verre .....	30
b. La préparation de la solution pour l'élaboration des films de SnS.....	31
c. La concentration de la solution :.....	31
d. Dépôt des couches.....	32
II.1.5. Paramètres de dépôt de couches.....	32
II.2. La Structure Au/SnS/CdS, ZnS/FTO :.....	33
II.2.1. Couche d'oxyde transparent conductrice FTO.....	33
II.2.1.1. Préparation de la solution.....	33
II.2.1.2. Le substrat utilisé.....	34
II.2.2. La couche tampon.....	34
II.2.2.1. La couche de CdS.....	34
a. La technique CBD.....	35

b. Dispositif expérimental de la technique CBD.....	36
c. Réalisation expérimentale de dépôts.....	36
c <sub>1</sub> . Préparation des solutions sources (les précurseurs).....	36
c <sub>2</sub> . Composition du bain de dépôt de couches .....	36
II.2.2.2. La couche de ZnS.....	38
II.2.2.2.1. Préparation des couches minces ZnS.....	38
II.2.3. La couche absorbant .....	39
III.2.4. Le contact supérieur d’Au.....	39

## **Partie 2**

II. L’appareil de Caractérisation utilisés.....	40
II.1. Caractérisation structural .....	40
a. La diffraction des Rayons X.....	40
b. Principe de la spectrométrie Raman .....	43
II.2. Caractérisation morphologique.....	44
II.3. Caractérisation optique .....	45
II.3.1. Le spectrophotomètre UV-visible.....	45
a. Spectre de transmittance .....	46
b. Coefficient d’absorption.....	46
c. Mesure du Le gap optique $E_g$ , désordre et le steepness .....	47
II.4. Caractérisations électriques.....	49
II.4.1. La caractérisation de deux pointes.....	50
a. Calcul de l’énergie d’activation .....	53
b. Mesures d’effet Hall.....	54
c. Principe de la mesure.....	54
II.5. Caractérisation des hétérojonctions Au/SnS/CdS, ZnS/FTO .....	54

## **Chapitre III : Résultats et discussions**

<b><u>Partie III.A : Couches minces de sulfure d'étain (SnS)</u></b> .....	55
<b>Série .A.1 : L'effet du temps de dépôt</b> .....	55
III.1.1 Caractérisation structurale.....	55
III.1.2 La morphologie et la composition des films.....	58
a) La morphologie.....	58
b) La composition du film .....	60
<b>Série .A.2 : L'effet du solvant</b> .....	63
III.2.1. Caractérisation structurale.....	63
III.2.2. Caractérisation morphologique.....	64
III.2.3. Caractérisation Optiques.....	65
a) Le gap optique .....	66
III.2.4. Caractérisation électrique.....	67
<b>Série .A.3 : L'effet du débit d'atomisation</b> .....	68
III.3.1. Vitesse de croissance.....	68
III.3.2 Caractérisation structural.....	69
a) Diffraction des RX.....	69
b) Spectroscopie Raman .....	71
III.3.3. Caractérisation morphologique.....	72
III.3.4 Caractérisation optique.....	73
a) Transmittance.....	73
b) Gap optique et le steepness.....	74
III.3.5 Caractérisation électrique.....	76
<b>Série .A.4 : L'effet de la température du substrat</b> .....	79
III.4.1 La vitesse de croissance.....	79
III.4.2 Caractérisation structurale.....	80
a) Diffraction des RX.....	80
b) Spectroscopie Raman.....	83
III.4.3. Caractérisation Morphologique .....	85
III.4.4. Caractérisation Optiques.....	86
III.4.3.1 Transmit-tance .....	86
III.4.5. Caractérisation électriques.....	88
<b><u>Partie III.B : Structure de l'hétérojonction SnS/CdS, ZnS/FTO</u></b> .....	90

III.1. Structures réalisées.....	90
<b>III.1.1 Le contact avant : La couche FTO .....</b>	<b>91</b>
III.1.1.1 Propriétés optiques.....	91
a) La transmittance.....	91
b) Le gap optique.....	93
III.1.1.2 Propriétés électriques.....	93
<b>III.1.2 La couche tampon.....</b>	<b>94</b>
III.1.2.1 Couche de CdS.....	95
a) Propriétés structurales des films CdS.....	95
b) Analyse les couches par le microscope optique.....	96
III.1.2.2 La couche de ZnS.....	97
<b>III.2 Analyse des Hétérojonctions réalisées.....</b>	<b>98</b>
III.2.1 Caractéristique courant-tension (I-V).....	98
III.2.2 Paramètres électriques de l'hétéro-structure.....	101
a) Le facteur d'idéalité et le courant saturation.....	101
b) La hauteur de barrière.....	102
<b>III.3 Caractérisation de la cellule solaire à base de SnS.....</b>	<b>103</b>
<b><i>Conclusion générale.....</i></b>	<b>107</b>
<b><i>Références bibliographiques .....</i></b>	<b>110</b>



### Introduction générale

**Fig.1:** Evolution du rendement avec les différents types de cellules photovoltaïques..... 1

### Chapitre I

**Fig. I.1:** Comparaison de l'abondance et le coût des divers éléments sur la terre..... 7

**Fig. I.2 :** a) Transmission d'un photon d'énergie  $E_{\text{photon}} < E_g$  dans un matériau semi-conducteur. b) Absorption d'un photon d'énergie  $E_{\text{photon}} = E_g$  et formation d'une paire électron-trou. c) Absorption d'un photon d'énergie  $E_{\text{photon}} > E_g$ , formation d'une paire électron-trou et thermalisation de l'électron par émission de chaleur (phonon)..... 7

**Fig. I.3** Schéma d'une jonction p-n représentant : la zone de charge d'espace (ZCE), les zones quasi-neutres (ZQN), les différents porteurs de charge, les sites dopants et le champ électrique  $E$ ..... 8

**Fig. I.4 :** Structure standard d'une cellule solaire..... 10

**Fig. I.5 :** Deux configurations possibles pour la cellule solaire en couche mince : a) superstrat, b) substrat..... 12

**Fig. I.6 :** Schéma de composants d'une cellule photovoltaïque en couches minces à base de SnS..... 13

**Fig.I.7.** (a) : Environnement de l'étain mettant en évidence l'activité stéréochimique de la paire électronique non liée  $E$ , (b) : la maille élémentaire de la structure orthorhombique de SnS, (c) : image MEB de la structure orthorhombique..... 17

**Fig. I.8.** (a) : La maille élémentaire de la structure zinc blende, (b) : image MEB de la structure zinc blende de SnS..... 18

**Fig. I.9 :** Spectres de DRX des films SnS déposés par Spray ultrasonique à différentes température de substrat (275,350 et 425°C)..... 20

<b>Fig.I.10</b> : Spectres de transmittance des films SnS élaboré a différentes températures de substrat.....	21
<b>Fig.I.11</b> : Spectres d'absorptions de deux structures Orthorhombique et zinc blende des films SnS.....	22

## **Chapitre II**

<b>Fig.II.1</b> : Le dispositif complet de la technique : Spray ultrasonique.....	29
<b>Fig.II.2</b> : Dispositif expérimental utilisé pour l'élaboration des couches minces de sulfure de cadmium (CdS) par CBD.....	35
<b>Fig. II.3</b> : Différentes étapes à suivre pour l'obtention d'une couche mince de.....	38
<b>Fig.II.4</b> : Schéma représentatif d'une cellule solaire typique à base de SnS.....	39
<b>Fig.II.5</b> . Géométrie $\theta - 2\theta$ pour la diffraction des rayons X.....	41
<b>Fig.II.6</b> : Spectre de diffraction des rayons-X (DRX) de couche mince de SnS.....	41
<b>Fig. II.7</b> : Illustration montrant la définition de $\beta$ à partir de la courbe de diffraction des rayons X.....	43
<b>Fig. II.8</b> : Diagramme de Jablonski Evolution de l'énergie de vibration d'un atome stimulé par un laser.....	44
<b>Fig.II.9</b> : Vue du MEB à effet de champ « Hitachi S-4800 » (Institut Jean Lamour, Univ. de Lorraine, Nancy - France).....	45
<b>Fig. II.10.a</b> : Représentation du spectrophotomètre UV-Visible.....	46
<b>Fig. II.10.b</b> : Spectres typiques de transmittance d'une couche mince de : SnS préparé à 300 °C pendant 30 min.....	46
<b>Fig.II.11</b> : Détermination du gap d'énergie par la méthode d'extrapolation à partir de la variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ pour une couche mince de SnS.....	48
<b>Fig. II.12</b> : Détermination du gap d'énergie par la méthode d'extrapolation à partir de la variation $Ln\alpha$ en fonction $h\nu$ pour une couche mince de SnS.....	49
<b>Fig.II.13.a</b> : Système des deux pointes, réalisé au LCMI (Univ. Constantine 1).....	51
<b>Fig.II.13.b</b> : Principe de mesure électrique par la technique de deux pointes.....	51

<b>Fig.II.14</b> : Exemple d'une caractéristique courant-tension, pour la détermination de la conductivité électrique du film : SnS.....	52
<b>Fig.II.15</b> : Tracé du logarithme de la conductivité en fonction de l'inverse de la température, pour la détermination de l'énergie d'activation de : SnS.....	53
<b>Fig.II.16</b> : Le dispositif de la caractérisation I-V pour le test de la cellule SnS/CdS, ZnS (Labo. LCMI, Univ. Constantine 1).....	54

### **Chapitre III**

#### **Partie III.A :**

<b>Fig. III. 1</b> : Spectres de diffraction des rayons X des films SnS élaboré à différents temps de dépôt de 30, 60 et 90 min.....	55
<b>Fig.III.2</b> : Variation des intensités des pics le plus intense de différentes phases actuelles en fonction du temps de dépôt.....	57
<b>Fig.III.3</b> : Images du MEB des films SnS déposés par spray ultrasonique pour différents temps de dépôt : (a, b) 30 min, (c, d) 60 min et (e, f) 90 min.....	58
<b>Fig.III.4</b> : Variations du diamètre des bulbes en fonction du différent temps de dépôt.....	59
<b>Fig.III.5</b> : Structure orthorhombique SnS montrant le S <sub>2</sub> la formation de gaz et de libération.	
<b>Fig.III.6</b> : Spectres EDX des couches minces de SnS préparées par spray pendant différents temps de dépôt : (a) 30 min, (b) 60 min et (c) 90 min.....	62
<b>Fig.III.7</b> : variation du rapport Sn/S en fonction du temps de dépôt.....	63
<b>Fig.III.8</b> : Spectres de DRX des couches minces SnS déposée par (a) le méthanol et (b) l'eau distillée.....	64
<b>Fig.III.9</b> : Images MEB des couches minces SnS déposées avec : (a) le méthanol et (b) eau distillée.....	65
<b>Fig.III.10</b> : Spectres de la transmittance en fonction de la longueur d'onde obtenus dans des films préparés par (a) le méthanol et (b) l'eau distillée.....	66
<b>Fig.III.11</b> : Variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie du photon ( $h\nu$ ) des couches déposées avec (a) le méthanol et (b) l'eau distillée.....	67
<b>Fig.III.12</b> : Variation de la vitesse de croissance des films SnS déposés pendant 30 min en fonction du débit d'atomisation.....	69

<b>Fig.III.13</b> : Spectres des diffractions de RX de film SnS déposée par spray avec deux débits de la solution, (a) : 5 ml/h et (b) : 10 ml/h. ....	70
<b>Fig.III.14</b> : Spectres Raman des films mince SnS préparés à différentes débits d'atomisation. ....	71
<b>Figure III.15</b> : Images MEB des films SnS déposés par spray ultrasonique avec deux débits d'atomisation, (a et b) : 5 ml/h et (c) : 10 ml/h.....	73
<b>Fig.III.16</b> : Spectres de la transmit-tance en fonction de la longueur d'onde des films préparés à différentes débits d'atomisation.....	74
<b>Fig.III.17</b> : Fonction de distribution des états d'énergie dans les bandes [20].....	75
<b>Fig.III.18</b> : Variation du gap optique et du steepness en fonction de débit de la solution.....	76
<b>Fig.III.19</b> : Influence du débit d'atomisation à température ambiante sur la résistance des films SnS.....	77
<b>Fig.III.20</b> : Influence de la température de chauffage sur la résistance des couches mince de SnS.....	78
<b>Fig.III.21</b> : Variation de la conductivité à l'obscurité et l'énergie d'activation en fonction de la température de dépôt. ....	79
<b>Fig.III.22</b> : Variation de la vitesse de croissance en fonction de la température de substrat.....	80
<b>Fig.III.23</b> : Spectres de diffraction par rayons X des films SnS élaboré à différente température du substrat (250, 300, 350 et 350°C).....	81
<b>Fig.III.24</b> : Évolution de l'intensité du pic qui correspond aux plans (111) de la phase SnS sous sa structure Orthorhombique.....	82
<b>Fig.III.25</b> : Influence de la température du substrat sur la taille des grains des films minces SnS.....	83
<b>Figure III.26</b> : Spectres Raman des films SnS préparés à différents températures de substrat...	84
<b>Fig.III.27</b> . Les images du MEB des films SnS déposés à différente température de substrat ...	85
<b>Fig.III.28</b> : Spectres de transmit-tance en fonction de la longueur d'onde des films préparés à différents température du substrat.....	87
<b>Fig.III.29</b> . Variation du gap optique en fonction de la température du substrat.....	88
<b>Fig.III.30</b> : Evolution de la conductivité électrique des films SnS en fonction de la température du substrat.....	89

**Partie III.B :**

<b>Fig.III.35</b> : Coupe schématique de la structure SnS/CdS, ZnS/FTO réalisée.....	91
--	----

<b>Fig.III.36</b> : Spectres de la transmittance en fonction de la longueur d'onde des films SnO <sub>2</sub> :F préparés à différents pourcentages de fluor.....	92
<b>Fig.III.37</b> : La variation, du gap optique et du désordre en fonction du dopage, des couches minces de FTO.....	93
<b>Fig.III.38</b> : Spectre des RX des films CdS élaborés par CBD, (a) : acétate de cadmium et (b) : sulfate de cadmium.....	96
<b>Fig.III.39</b> : Image par microscope optique des couches CdS élaborés par CBD, (a) : acétate de cadmium et (b) : sulfate de cadmium.....	97
<b>Fig.III.40</b> : La transmittance et la valeur de gap optique de film ZnS.....	98
<b>Fig.III.41</b> : Caractéristique I-V avant et après recuit des structures réalisées : (a) SnS/CdS et (b) SnS/ZnS.....	100
<b>Fig.III.42</b> : L'échelle semi-logarithmique du courant en fonction de la tension des deux hétérojonctions SnS/CdS et SnS/ZnS.....	102
<b>Fig.III.43</b> : Variation du courant de saturation en fonction de la température de mesure de structure SnS/CdS.....	102
<b>Fig.III.44</b> : Caractéristiques I(V) de l'hétérojonction SnS/CdS/FTO à l'obscurité et sous éclairage.....	104
<b>Fig.III.45</b> : Type de diagramme des bandes. ....	105

---

## Sommaire des Tableaux

---

### Introduction générale

<b>Tab.1</b> : Rendements atteint et les caractéristiques des différentes cellules en couches minces.....	2
---	---

### Chapitre I

<b>Tab.I.1</b> : Propriétés de trois éléments : Ge, Sn et Pb.....	14
<b>Tab.I.2</b> : Structures électroniques des éléments chalcogènes.....	15
<b>Tab.I.3</b> : Principales propriétés des éléments du groupe VI.....	16
<b>Tab.I.4</b> : Structure, taille des grains et orientation préférentielle des films minces de SnS déposé par différentes techniques.....	19
<b>Tab.I.5</b> : Valeurs du gap optique de SnS élaboré par différentes techniques de dépôt	22
<b>Tab.I.6</b> : caractéristique électrique de sulfure d'étain préparé par plusieurs techniques de dépôt.....	23

### Chapitre II

<b>Tab.III.1</b> : Quelques propriétés physico-chimiques de chlorure(II) d'étain et du thiourée.....	31
<b>Tab.III.2.</b> Conditions expérimentales utilisées dans l'élaboration de quatre séries de dépôt.....	32
<b>Tab.III.3.</b> Conditions de dépôt et la composition de la solution utilisées pour l'élaboration des couches minces de SnO <sub>2</sub> : F par « spray ultrasonique».....	34
<b>Tab. III.4</b> : Paramètres de dépôt de deux séries de couches minces de CdS.....	37
<b>Tab.III.5</b> : Conditions de dépôt pour élaborer les couches d'Or.....	40

## **Chapitre III**

### **Partie III.A**

<b>Tab.III.1 :</b> Enthalpie de formation et le nombre d'onde des différentes phases composées par l'étain et le soufre.....	68
<b>Tab.III.2 :</b> Représente les différentes phases de SnS à différent température de substrat.....	72
<b>Tab.III.3 :</b> Le gap optique, L'épaisseur, La valeurs de conductivité électrique et l'énergie d'activation des couches minces de SnS déposées avec du méthanol et de l'eau distillée comme dissolvants.....	85

### **Partie III.B**

<b>Tab.III.4:</b> Propriétés des films ZnS élaboré par spray à 400°C pendant 10 minutes.	94
<b>Tab.III.5 :</b> Les différents paramètres électriques des deux hétérojonctions SnS/CdS et SnS/ZnS.....	98
<b>Tab.III.6 :</b> Les différents paramètres électriques des deux hétérojonctions SnS/CdS et SnS/ZnS.....	103
<b>Tab.III.7 :</b> Quelques paramètres de la cellule solaire à base de SnS.....	105

---

# Introduction générale



# Introduction générale

Les effets dévastateurs du réchauffement climatique dues à l'effet de serre causé par l'émission du CO<sub>2</sub> suite à la combustion des sources fossiles (gaz ; charbon et pétrole) et à la pollution atmosphérique par les catastrophes nucléaires (telle que Tchernobyl en Ukraine et récemment Fukushima au Japon) sont les principales motivations du recours aux énergies renouvelables en tant qu'alternatives des énergies fossiles [1]. L'énergie renouvelable est une énergie utilisant des éléments naturels, renouvelée plus rapidement qu'elle soit consommée. L'énergie solaire, géothermique et éolienne sont considérées comme énergies renouvelables, elles sont gratuites et respectueuses de l'environnement.

La conversion photovoltaïque de l'énergie solaire en électricité, en utilisant des cellules solaires, est une voie prometteuse pour la production de l'énergie avec un procédé propre qui respecte l'environnement. Durant la dernière décade, le marché du photovoltaïque a vu une croissance de 30% par an. Sur la figure 1 nous avons rapporté l'évolution du rendement de conversion des cellules solaires issues de différentes technologies.

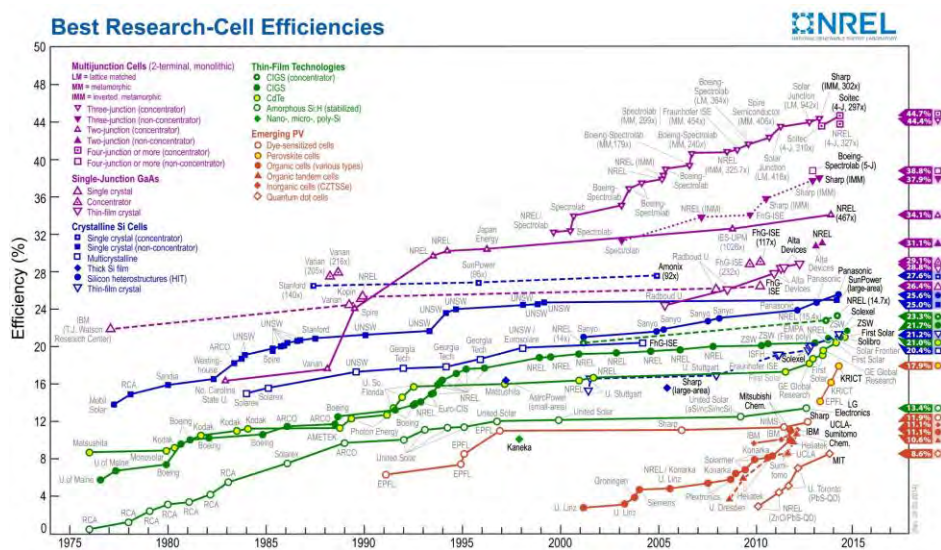


Fig.1: Evolution du rendement de conversion des différentes cellules photovoltaïques.

Au début la technologie des cellules solaires a été basée sur la jonction PN dans le silicium dont le rendement actuel atteint le 24.7% [2], ce qui s'approche de la limite théorique de ce matériau. En revanche, la cherté du silicium et sa forte consommation (l'épaisseur d'une cellule au Si est de 250-300  $\mu\text{m}$ ) posent un sérieux handicap pour le développement de cette filière. L'un des moyens proposés pour la diminution du coût par watt, est de diminuer le coût de fabrication de la cellule photovoltaïque; autrement dit, diminuer considérablement la quantité de matériaux semi-conducteurs entrants dans la composition de chaque cellule et augmenter sa durée de vie. Ceci a motivé la recherche vers la production de cellule solaire bon marché avec moins de matériau en utilisant des couches minces. Trois types de cellules solaire en couches minces ont vu le jour : des cellules PIN à base silicium amorphe, des cellules en hétérojonctions à base de  $\text{CuInSe}_2(\text{CIS})/\text{CdS}$  et  $\text{CdTe}/\text{CdS}$ . Ces deux dernières cellules ont atteint des rendements prometteurs 19.8 et 16.8% respectivement [3, 4].

Les obstacles majeurs de ces cellules, malgré leurs rendements prometteurs qui risquent d'être compétitive à la filière silicium, sont la cherté de l'indium d'une part et la toxicité du cadmium et du sélénium d'autre part. Ceci a motivé la recherche de couches absorbantes avec de nouveaux matériaux disponibles et qui respectent l'environnement. A cet effet, deux matériaux ont émergé et peuvent être considérés comme une alternative prometteuse du CIS et CdTe, en l'occurrence, le  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  (CZTS) et le sulfure d'étain (SnS).

Les records des rendements atteints et les caractéristiques des différentes cellules en couches minces sont regroupés dans le tableau ci-dessous [5].

Cellule solaire	Surface ( $\text{cm}^2$ )	Voc(V)	Densité du courant ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ )	FF %	Rendement (%)
a-Si	1	0.88	19.4	74.1	12.7
CuInSe/CdS	-	0.515	41.2	72.6	15.4
CuInAlSe/CdS	0.47	0.621	36	75.5	16.9
CuInGaSe/CdS	0.4	0.689	35.7	78.2	19.2

CdTe/CdS	1.07	0.621	25.9	75.5	16.5
----------	------	-------	------	------	------

**Tab.1** : Rendements atteint et les caractéristiques des différentes cellules en couches minces.

Le sulfure d'étain SnS est un semiconducteur appartenant à la famille IV-VI ; il est de type p avec un large coefficient d'absorption ( $> 10^4 \text{ cm}^{-1}$ ) et un gap direct de l'ordre de 1.3 eV ce qui coïncide parfaitement avec le spectre solaire et qui le rend un sérieux candidat pour la réalisation de cellule solaire bon marché. Les prédictions théoriques prévoient un rendement de l'ordre de 24 % [6]. Les couches minces SnS peuvent être préparées par plusieurs techniques telle que l'évaporation ; SILAR, bain chimique et spray pyrolytique.

La présente thèse a pour objectif la synthèse et la caractérisation des couches minces de SnS par la méthode de spray ultrasonique en vue de leur application pour la conversion photovoltaïque de l'énergie solaire. La méthode spray ultrasonique adoptée dans ce travail est une technique non coûteuse, facile à mettre en œuvre et offre la possibilité de déposer des films sur des larges surfaces et élaborer les différentes couches constituantes de la cellule solaire.

Dans la première partie de ce travail nous avons tenté d'optimiser les différents paramètres de dépôt en vue d'obtention de bonnes couches SnS, candidates pour la réalisation de la couche absorbante d'une cellule solaire. Dans une deuxième partie nous avons réalisé et caractérisé des hétérojonctions SnS/CdS et SnS/ZnS en exploitant les conditions optimales déduites de la première partie du travail.

La thèse est organisée en trois chapitres encadrés par une introduction et une conclusion.

- ✓ Le premier chapitre est un rappel bibliographique des propriétés physiques et application des couches minces SnS et les différentes techniques d'élaboration.
- ✓ Le second chapitre est réservé à la description des expériences menées durant le travail de thèse : le système de dépôt et les conditions expérimentales utilisées pour élaborer les différents matériaux ( SnS, FTO, CdS et ZnS) qui rentrent dans la fabrication de la cellule solaire à base du SnS .

- ✓ Le troisième chapitre regroupe les résultats obtenus et leur discussion. Ce dernier chapitre est organisé en deux parties. Dans la première nous avons présenté l'effet de différents paramètres expérimentaux sur les propriétés fondamentales des films SnS. Les paramètres qui ont fait l'objet d'investigation sont le temps de dépôt, la nature du solvant, le débit d'atomisation et la température du substrat. Cependant dans la deuxième partie nous avons adressé une tentative de réalisation d'une cellule solaire à base de l'hétérojonction FTO/CdS/SnS et FTO/ZnS/SnS.

## Chapitre I

---

### **Etat de l'art des cellules solaires et le matériau absorbeur SnS**

---

## **I.1. Introduction**

Dans ce chapitre, nous donnerons un aperçu sur l'état de l'art des cellules solaires comme nous présentons le matériau absorbeur sulfure d'étain (SnS) à savoir sa structure cristalline, ses propriétés électrique, optique et leur application.

## **I.2. Etat de l'art des cellules solaires en couches minces**

### **I.2.1. L'effet photovoltaïque**

L'effet photovoltaïque découvert par le physicien français Alexandre Edmond Becquerel en 1839 quand il observa le changement de la tension d'une électrode en platine sous l'effet de l'illumination avec la lumière [1]. Le mot photovoltaïque est composé du terme photo, qui signifie lumière et de voltaïque dont l'origine est le nom du découvreur de la pile électrique Volta, qui se définit par la conversion du rayonnement solaire en électricité à travers un dispositif à base de matériaux semi-conducteurs appelé cellule photovoltaïque ou photopile. Cette transformation est obtenue par absorption des photons dans le semi-conducteur (absorbeur), ces derniers transmettent leur énergie aux électrons qui vont être excités vers la bande de conduction générant ainsi une tension électrique [2].

Selon des études récentes, on s'attend à ce que la demande globale de l'énergie augmente approximativement de 50% dans les 25 années à venir. Actuellement, plus de 80% de l'énergie mondiale est produite en brûlant les combustibles fossiles tels que le charbon, le pétrole, et le gaz naturel. La combustion de ces derniers produit des gaz qui provoquent l'effet de serre et accentue le réchauffement de la planète. En outre, l'énergie produite à partir de ces sources qui sont épuisables, devient de plus en plus chère. Par ailleurs, l'énergie solaire est abondante, non polluante, et peut fournir une fraction significative de la demande énergétique du monde [3].

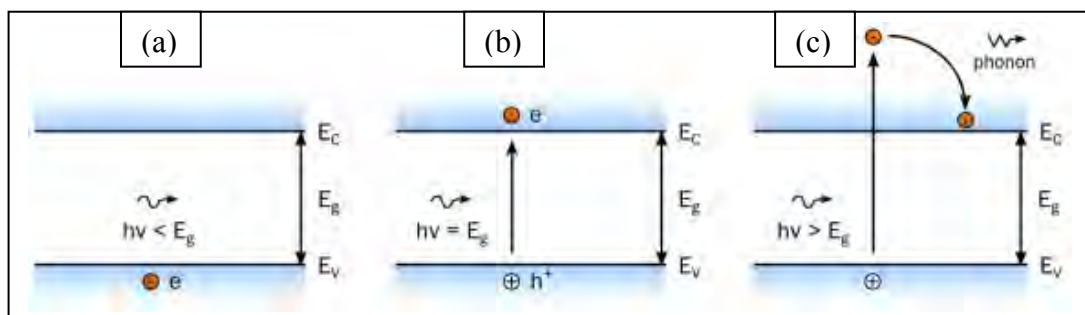
Les cellules solaires en couches minces émergent comme une technologie alternative aux cellules solaires à base de silicium. Dans ces dispositifs, (des films de  $\sim 1 \mu\text{m}$ ) des matériaux de semi-conducteur tels que le tellure de cadmium (CdTe) et le diséléniure de cuivre de gallium et d'indium (CIGS) sont employés au lieu d'une épaisseur de  $\sim 100 \mu\text{m}$  (plaquette de Si). Cette réduction de l'épaisseur est due au coefficient d'absorption de matériaux en couches minces qui est 100 fois celui du silicium

cristallin. En outre, la pureté et la qualité du cristal des matériaux d'une pile solaire en couches minces sont moins rigoureuses que celle de silicium cristallin. Ainsi, l'évolution du marché des piles solaires en couches minces est plus promoteur que celui des piles solaires de silicium [4].

## I.2.2. Fonctionnement de la cellule solaire

### a) Les interactions entre un photon et un semi-conducteur

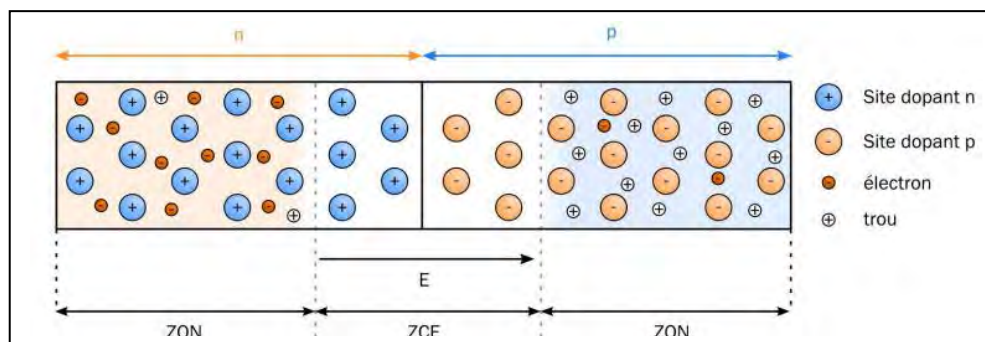
La production d'énergie photovoltaïque est basée sur les propriétés des matériaux semi-conducteurs. En effet, ces derniers sont capables d'absorber des photons dont l'énergie est supérieure à la largeur de la bande interdite. L'énergie du photon est absorbée par un électron de la bande de valence, qui sera transféré vers la bande de conduction. Son absence dans la bande de valence est modélisée par un trou, porteur de charge positive. L'absorption du photon génère ainsi une paire électron-trou. La figure 1.1 montre les différentes interactions entre un photon et un semi-conducteur. Dans le cas où l'énergie du photon est supérieure à celle de la bande interdite du matériau, l'excès d'énergie est libéré par l'électron sous forme de phonons et donc de chaleur (thermalisation). Cependant, un matériau semi-conducteur seul ne permet pas de générer de courant électrique. En effet, les paires électron-trou ne sont pas collectées et elles se recombinent toutes au bout d'un temps caractéristique  $\tau$  (temps de vie des porteurs).



**Fig. 1.1 :** a) Transmission d'un photon d'énergie  $E_{\text{photon}} < E_g$  dans un matériau semi-conducteur. b) Absorption d'un photon d'énergie  $E_{\text{photon}} = E_g$  et formation d'une paire électron-trou. c) Absorption d'un photon d'énergie  $E_{\text{photon}} > E_g$ , formation d'une paire électron-trou et thermalisation de l'électron par émission de chaleur (phonon) [5].

## b) Mécanismes de la jonction p-n

Une cellule solaire, comporte essentiellement deux parties, l'une présentant un excès d'électrons et l'autre un déficit en électrons dites respectivement de type n et p, (n-CdS et p-SnS par exemple). Lorsque la première est mise en contact avec la seconde, les électrons en excès dans le matériau de type n diffusent dans le matériau de type p. Comme résultat, une partie de la zone initialement dopée n devient chargée positivement, tandis qu'une partie de la zone initialement dopée p est chargée négativement. Une jonction dite p-n est ainsi formée. Cette différence de polarités crée une zone chargée (ZCE) et conduit à l'apparition d'une tension  $V_{bi}$  dans l'hétérojonction et génère un champ électrique  $E$ . En ajoutant des contacts métalliques sur les zones n et p, ce champ électrique permet aux électrons de passer de la couche absorbante vers la couche avant de la structure mais pas l'inverse.

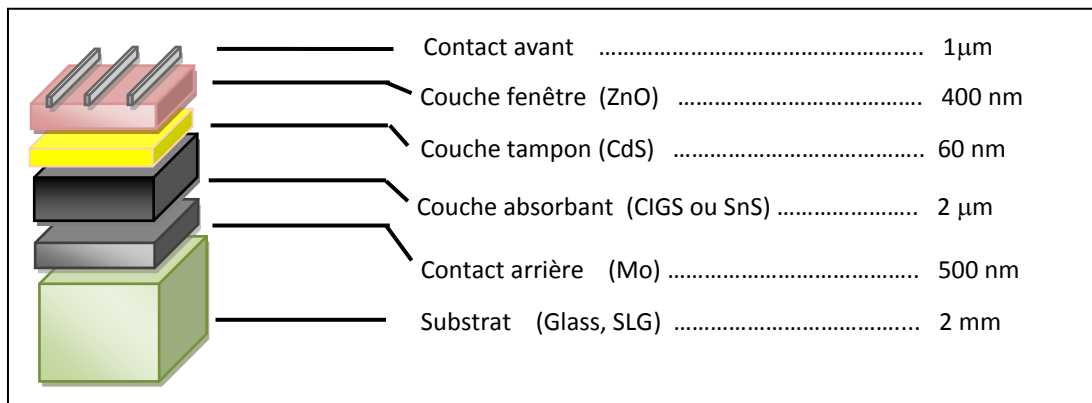


**Fig. I.2** Schéma d'une jonction p-n représentant : la zone de charge d'espace (ZCE), les zones quasi-neutres (ZQN), les différents porteurs de charge, les sites dopants et le champ électrique  $E$  [5].

### I.2.3. Différents composants de la cellule solaire en couches minces:

La configuration la plus répandue, d'une cellule solaire en couches minces est formée d'un empilement de plusieurs matériaux déposés successivement sur un substrat. Ce dernier est généralement une plaque de verre. La figure I.3 présente la structure standard d'une cellule solaire en couche minces.





**Fig. I.4 :** Structure standard d'une cellule solaire.

- **Un substrat:** généralement une plaque de verre sodocalcique (Soda-Lime Glass,
- **Un substrat:** généralement une plaque de verre sodocalcique (Soda-Lime Glass, SLG), d'épaisseur allant de 1 à 3 mm.
- **Un contact ohmique arrière :** La première couche déposée sur le substrat est l'électrode de contact arrière. Elle a pour rôle principal de collecter les charges générées dans la cellule. D'un point de vue électrique, elle constitue le pôle positif du générateur photovoltaïque. Cette couche est composée de molybdène (Mo) et son épaisseur est d'environ 300 nm à 1000 nm. Le contact avec la couche absorbante doit être ohmique.
- **Une couche absorbante:** c'est une couche située directement au dessus du contact arrière est composée du matériau absorbeur. Il s'agit d'un semi-conducteur de type p qui forme la première partie de l'hétérojonction p-n. C'est aussi dans ce matériau que la majorité des photons est absorbée pour former les paires électron-trou. Son épaisseur beaucoup plus épaisse que l'autre couche est d'environ de 1  $\mu\text{m}$  à 2  $\mu\text{m}$ .
- **Une couche tampon (buffer layer):** L'hétérojonction p-n est formée en ajoutant une couche appelée « couche tampon ». Actuellement, les meilleurs rendements sont obtenus en utilisant des couches tampon à base de sulfure de cadmium (CdS). Aussi, c'est le matériau le plus utilisé. Cependant, en raison de la toxicité du cadmium, d'importants efforts sont tournés vers le développement d'autres couches

tampon alternatives ( $Zn(O,S)$ ,  $(Zn,Mg)O$ ,  $In_2(S,Se)_3$ , etc.). L'épaisseur typique d'une couche tampon en CdS est d'environ 50 nm. La méthode la plus courante de dépôt du CdS est le bain chimique (Chemical Bath Deposition, CBD).

- **Une couche d'oxyde transparent conducteur (TCO):** Cette couche est composée d'un dépôt d'oxyde de zinc (ZnO) et d'un dépôt d'oxyde transparent conducteur (Transparent Conducting Oxide, TCO). Les TCO les plus utilisés sont le ZnO dopé aluminium ( $ZnO :Al$ ) et l'oxyde d'indium et d'étain (Indium Tin Oxide, ITO et  $SnO_2 : F$ ) déposés par pulvérisation cathodique. Le TCO permet à la couche fenêtre de constituer, en partie, le contact avant de la cellule photovoltaïque tout en étant transparente au rayonnement solaire, l'épaisseur de la couche fenêtre est de l'ordre de 300 nm à 500 nm.
- **Un contact ohmique supérieur :** Le contact avant final est réalisé en ajoutant à l'empilement une grille qui collectera les charges générées par le dispositif. Cette grille est composée d'une couche de nickel et d'une couche d'aluminium. Les grilles sont déposées, en général par évaporation, en utilisant un masque de dépôt.

Il y a deux types de configurations de la cellule solaire appelée "*substrat*" et "*superstrat*" sont possibles à la technologie de cellule solaire à base de couches minces qui sont présentés sur le schéma I.4. L'avantage d'employer la première configuration est que n'importe quel type de substrat, transparent ou opaque, peut être utilisé puisque la lumière traverse la cellule avant d'arriver sur le substrat. Dans le cas de la configuration de superstrat, la lumière passe par le substrat avant d'être absorbé par la cellule solaire. Le choix du substrat est imposé par la technologie : il doit être transparent (par exemple verre) et non réflecteur afin de permettre à la lumière d'être absorbé dans la jonction de la cellule solaire [6]. Le choix d'une configuration dépend du type de technologie employé pour établir la cellule solaire.

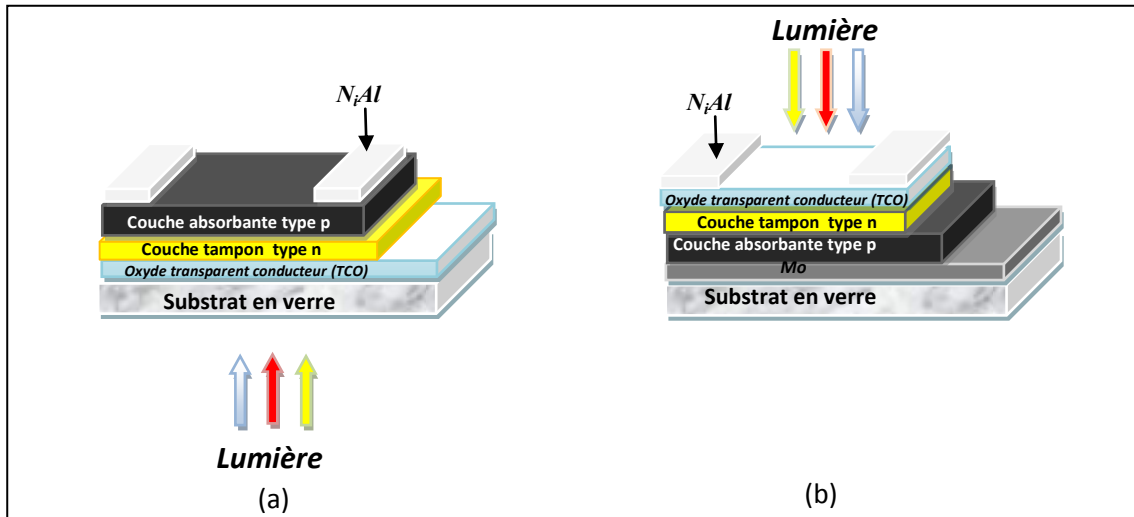


Fig. I.4 : Deux configurations possibles pour la cellule solaire en couches minces : a) superstrat, b) substrat.

#### I.2.4. Les différents absorbeurs

Les cellules solaires en couches minces comme celles utilisant des absorbeurs comme CdTe, GaAs, CIGS, CZTS et SnS ont déjà atteint des rendements de conversion d'environ 15-20% dans le laboratoire.

##### I.2.4.1. L'absorbeur CdTe

Cette filière a été l'une des premières étudiées en 1960. Les premières hétérojonctions CdTe/CdS/SnO<sub>2</sub>/Verre, en couches minces, sont apparues en 1964 et le premier module CdS/CdTe en 1972 [7]. Jusqu'à une date récente, il était admis que la filière au CdS/CdTe représentait l'approche la plus prometteuse pour les cellules de nouvelle génération. Le tellure de cadmium est un semi-conducteur de la famille (II-VI) ayant de bonnes propriétés pour être utilisé pour la réalisation de dispositifs optoélectroniques ou en photovoltaïques. Le meilleur rendement obtenu à l'échelle de laboratoire a été de 16.5%, annoncé par Wu et al. [8] à travers une jonction CdS/CdTe alors qu'à plus grande échelle, le rendement est beaucoup plus faible, de 8 à 10% seulement [9].

Malgré ces signes prometteurs en terme de rendement, son emploi est confronté à plusieurs freins importants dont la difficulté de réaliser des contacts électriques

ohmiques stables sur les cristaux p de faible résistivité, sa sensibilité à la vapeur d'eau ainsi sa toxicité du fait de la présence du cadmium.

#### **I.2.4.2. L'absorbeur Cu(In, Ga) Se<sub>2</sub> :**

CuInSe<sub>2</sub> a été synthétisé pour la première fois par Hahn en 1953. En 1974, ce matériau a été proposé comme matériau photovoltaïque avec une efficacité de conversion de puissance de 12% pour une pile solaire monocristalline. Dans les années 1983-84, Boeing Corp a obtenu des rendements au-dessus de 10% tout en utilisant des films minces polycristallins obtenus à partir d'un processus de Co-évaporation de trois sources. En 1987 Arco Solaire a réalisé un rendement de 14.1%, record de longue durée (10 ans) pour une cellule en couches minces. Avant Arco Solaire, les industries solaires de Siemens (maintenant Shell solaire), avaient entamé l'étape de production industrielle. Les premiers modules publicitaires solaires de Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> étaient disponibles en 1998 [10]. La technologie CIGS présente actuellement le meilleur rendement de production pour une cellule et pour des modules par rapport à toutes les technologies des couches minces inorganiques avec des cellules pouvant dépasser les 20% en laboratoire [11] et des modules commerciaux de 12%. La disponibilité des matériaux est un facteur limitant, l'un des inconvénients majeurs des cellules de Cu(I, G)Se provient du fait que le sélénium, l'indium et le gallium sont des matériaux dont les ressources sont limitées. Cela entraîne évidemment des coûts de fabrication plus importants car ces matériaux étant rares, ils sont chers.

#### **I.2.4.3. L'absorbeur CZTS**

CZTS (Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub>) est un semi-conducteur composé I<sub>2</sub>-II-IV-VI<sub>4</sub> quaternaire, qui se compose de matériaux abondants, est un nouveau type d'absorbeur pour les cellules solaires à couches minces. Ce film semi-conducteur peut être obtenu en remplaçant la moitié des atomes d'indium dans CuInS<sub>2</sub> chalcopyrite par du zinc, l'autre moitié avec de l'étain et la substitution du sélénium avec le soufre.

Il possède de prometteuses propriétés optiques : un gap de 1,5 eV [12], un fort coefficient d'absorption et une bonne photoconductivité [13]. CZTS est un matériau semi-conducteur à base d'éléments abondants, à faible coût et non-toxiques [14] ayant une efficacité de conversion énergétique de 12% [15].

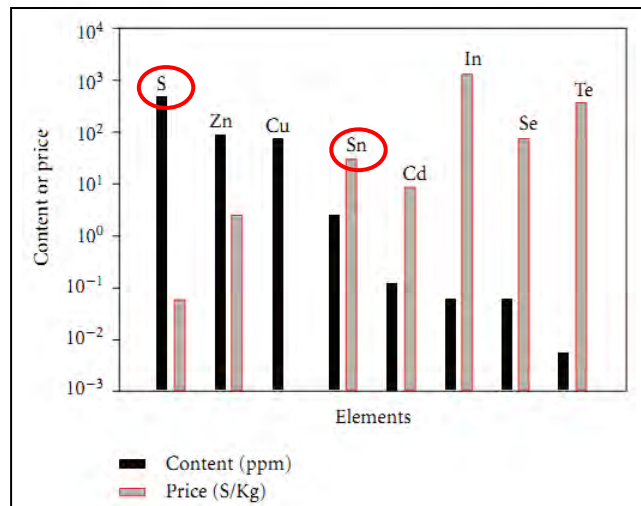


Fig. I.5: Comparaison de l'abondance et le coût des divers éléments sur la terre.

Le coût et l'abondance des éléments de ces films sur terre sont représentés sur l'histogramme sur la figure I.5.

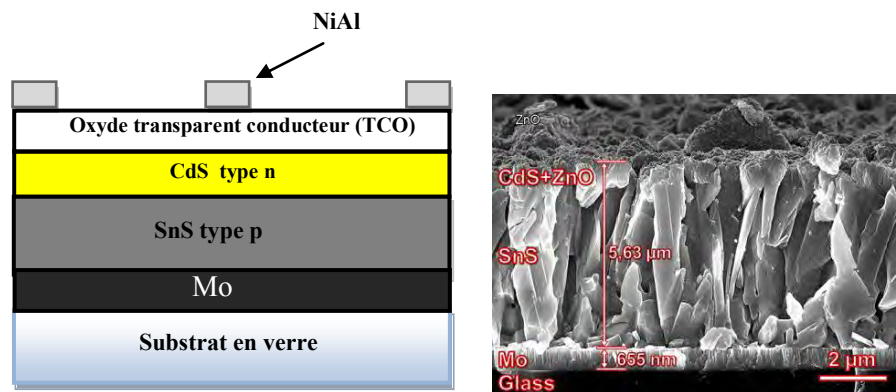
### I.3. La cellule solaire à base de SnS

#### I.3.1. Le choix de l'absorbeur SnS

Pour qu'un semi-conducteur soit efficace en cellule photovoltaïque, sa bande interdite doit être optimale pour utiliser le maximum du spectre de rayonnement solaire. Un grand nombre de matériaux ont été étudiés dans la littérature. Le composé binaire SnS apparaît comme un candidat prometteur. L'intérêt de ce matériau repose sur des facteurs principaux :

- ✓ Un coefficient d'absorption élevé ( $> 10^5 \text{ cm}^{-1}$  dans la région évidente du spectre solaire) et seulement une couche épaisse de quelques microns ; peut absorber tous les photons avec des énergies au-dessus de son espace de bande.
- ✓ La possibilité d'obtenir un matériau de type n ou p, permettant la fabrication de l'homojonction ou hétérojonction.
- ✓ Possède une énergie du gap de  $\sim 1.3 \text{ eV}$ , qui correspond à la valeur idéale pour convertir la quantité maximum d'énergie du spectre solaire en électricité.
- ✓ Il peut être fabriqué en couches minces par une grande variété de technique.

- ✓ Une bonne accommodation du réseau avec CdS et ZnS, permet de réduire les états d'interface.
- ✓ Ses constituons sont disponibles et non toxiques
- ✓ Et enfin une excellente stabilité chimique et thermique dans les conditions de fonctionnement



**Fig. I.6 :** Schéma de composants en coupe d'une cellule photovoltaïque en couches minces  
à base de SnS [16]

### I.3.2. Les propriétés de la couche absorbante SnS

Le rendement d'une cellule solaire à base de SnS est fortement dépendant des propriétés du matériau absorbeur. Comme dans le cas d'autres semi-conducteurs, la structure cristalline du SnS ainsi que sa composition peuvent fortement influencer ses propriétés optiques et électriques.

#### I.3.2.1. Les semi-conducteurs de type IV-VI

##### a) Le groupe IV

L'étain est un élément chimique de la famille des cristallogènes, de symbole Sn et de numéro atomique 50. C'est un métal gris-argent, malléable, moyennement ductile à température ambiante. Le nom d'origine latine « stannum » ou « stagnum » fut d'abord utilisé pour un mélange d'argent et de plomb.

Il appartient à la 4<sup>ème</sup> colonne du tableau périodique, l'étain est compris, dans cette colonne, entre le germanium (Ge ; Z = 32) et le plomb (Pb ; Z = 82).

Dans le tableau ci-dessous nous avons résumées quelques propriétés de ces trois éléments : Ge, Sn et Pb.

	Ge	Sn	Pb
Rayon métallique (nm soit $10^{-9}$ m)	0.137	0.162	0.175
Rayon ionique $M^{2+}$ (nm)	0.093	0.112	0.120
$\Delta_{\text{ion}}H^{\circ}_1$ (kJ.mol <sup>-1</sup> ) enthalpie de 1 <sup>ère</sup> ionisation	762	708	715
$\chi_r$ électronégativité (Pauling)	2.01	1.80	1.87
$E^{\circ}$ ( $M^{2+}_{(\text{aq})}/M(\text{s})$ ) (V) potentiel standard à 25°C	0	-0.14	-0.13

**Tab.I.1** : Propriétés de trois éléments : Ge, Sn et Pb.

Les atomes de la colonne IV possèdent 2 électrons de valence sur leur dernière orbitale p, par exemple : L'étain, Sn ( $[\text{Kr}] 4d^{10} 5s^2 5p^2$ ).

A pression atmosphérique, l'étain pur possède deux variétés allotropiques (il peut exister sous deux formes cristallines). En-dessous de 13 °C, l'étain est sous forme  $\beta$ , c'est l'étain blanc, de densité  $7,28 \text{ g.cm}^{-3}$ . Au-dessus de 13 °C, l'étain blanc se transforme lentement en étain gris, c'est la forme  $\alpha$ , de densité  $5,75 \text{ g.cm}^{-3}$

## b) Le groupe VI

La colonne 16 ou VIA (chalcogènes) de la classification périodique, située à droite de ce groupe de quatre colonnes, est constituée de trois éléments non-métaux (O, S, Se), de deux métalloïdes (Te, Po) et d'un métal (Uuh).

Tous les éléments de cette famille possèdent six électrons sur la couche de valence ( $ns^2 np^4$ ) ou  $ns^2 (n-1) d^{10} np^4$  comme le montre le tableau I.2. C'est pour cela qu'ils ont une forte tendance à capter deux électrons ou à former deux liaisons covalentes pour acquérir une couche saturée, afin de respecter la règle de l'octet [17].

Élément	Symbole	Structure électronique
Oxygène	O	[He] $2s^2 2p^4$
Soufre	S	[Ne] $3s^2 3p^4$
Sélénium	Se	[Ar] $3d^{10} 4s^2 4p^4$
Tellure	Te	[Kr] $4d^{10} 5s^2 5p^4$
Polonium	Po	[Xe] $4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^4$
Ununhexium	Uuh	[Rn] $5f^{14} 6d^{10} 7s^2 7p^4$

Tab .I.2: Structures électroniques des éléments chalcogènes.

L'élément soufre représente 0,60 % de la masse de la terre mais seulement 0,34 % de la masse de la croûte terrestre. Ce sont des sulfures et des sulfates (seizième place pour le classement d'abondance). Le soufre favorise le degré d'oxydation +VI, le sélénium et le tellure le degré d'oxydation +IV.

Dans le tableau I.3 nous résumons quelques propriétés des éléments du groupe VI : Oxygène (O), **Soufre (S)**, Sélénium (Se), Tellure (Te)

Tous ces éléments des groupes IV et VI peuvent former entre eux des composés : Oxydes ( $SiO_2$ ,  $SnO_2$ ), Sulfures ( $SnS$ ,  $GeS$ ), Séléniures ( $SnSe$ ,  $PbSe$ ), Tellurures ( $PbTe$ ,  $GeTe$ ), ainsi que d'autres composés... [18].



Propriétés physiques	O	S	Se	Te
Numéro atomique	8	16	34	52
Poids atomique (g/mol)	15.9994	32.06	78.96	127.60
Structure cristalline		Rhomboédrique	Hexagonale	Hexagonale
Paramètre de réseau (Å)	-	-	a=4.355-4.750 c=4.72-4.949	a=4.457 c=5.929
Température de fusion (K)	50.35	388.36	494	722.65
Température d'ébullition (K)	90.18	717.75	958	1261

**Tab.I.3** : Principales propriétés des éléments du groupe VI.

Le semi-conducteur SnS de groupe IV-VI est constitué, par l'association d'atome soufre de la colonne IV et l'atome d'étain de la colonne VI de la table périodique des éléments chimiques.

### I.3.2.2. Cristallographie du semi-conducteur SnS

Les travaux qui concernent les composés de sulfures d'étain(II) sont assez rares et souvent fragmentaires. Ont été rassemblés dans une bibliographie récente. Ils mettent en jeu le sulfure stanneux SnS connu depuis de nombreuses années (Herzenberg, 1932) et dont la structure cristalline a été établie par Hofmann (1935) [19].

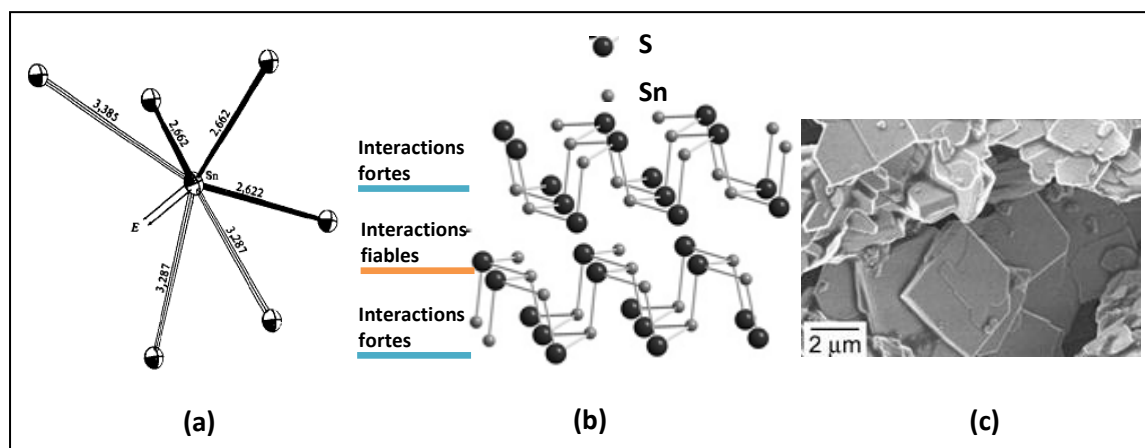
La structure cristallographique de SnS a deux principales structures, orthorhombique et zinc blende.

#### a) Structure Orthorhombique

Les atomes d'étain sont environnés par six atomes de soufre qui forment un octaèdre très déformé dans lequel sont mises en évidence trois liaisons Sn-S relativement courtes et trois autres nettement plus longues. Dans ce motif les angles S-Sn-S s'écartent très nettement des valeurs idéales de 90 et 180 °. Les déformations de cet environnement sont caractéristiques d'une activité stéréochimique de la paire électronique non liée de l'étain. Son influence se manifeste selon une direction voisine de la perpendiculaire au centre de la face triangulaire

de l'octaèdre formée avec les trois atomes de soufre les plus éloignés (Fig.7.a). Cette coordination intermédiaire entre la pyramide trigonale (coordination trois) et l'octaèdre (coordination six) est très fréquente pour l'étain [20].

La structure Orthorhombique de SnS peut alors être décrite à partir de ces motifs comme étant constituée de feuillets, qui se développent parallèlement au plan (100). Si seuls les cinq atomes de soufre les plus proches de l'étain formant une pyramide à base rectangulaire  $SSnS_4$  sont pris en considération.



**Fig. I.7.** (a) : Environnement de l'étain mettant en évidence l'activité stéréochimique de la paire électronique non liée E, (b) : la maille élémentaire de la structure orthorhombique de SnS, (c) : image MEB de la structure orthorhombique[21].

Dans ces feuillets chaque pyramide  $SSnS_4$  partage donc ses huit arêtes avec huit pyramides voisines. Entre ces feuillets ou se manifestent les paires électroniques non liées; n'existent que des interactions faibles qui sont de deux types:

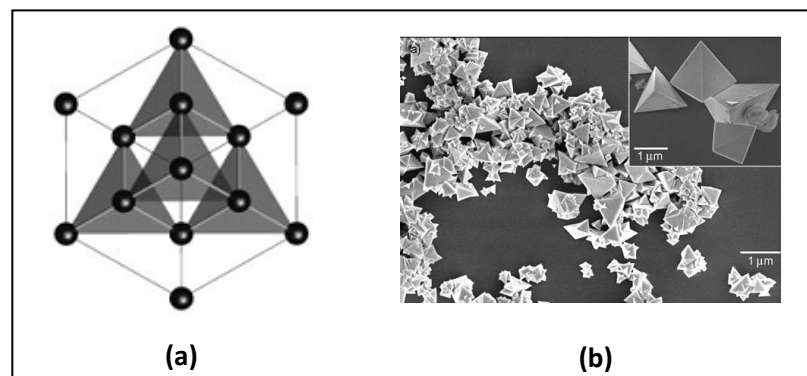
- interactions étain-soufre, chaque atome d'étain étant impliqué dans une liaison Sn-S particulièrement longue (3,385 Å).
- interactions étain-étain dont l'existence ne peut être totalement éliminée compte tenu des distances Sn-Sn entre feuillets de 3,487 Å.

Donc la structure orthorhombique de SnS est formée par des feuilles qui sont reliées par des faibles forces de Vander Waals. La figure I.7.c les micrographes électroniques de balayage MEB des couches minces de sulfure d'étain (SnS) montre que ces films sont

denses, sous forme de plaquettes ou des feuilles qui confirment la structure orthorhombique.

### b) Structure Zinc blende

Dans la structure zinc blende du matériau sulfure d'étain SnS, les ions d'étain Sn sont coordonnés par les ions du soufre S en tétraèdre. Cette structure de SnS4 en tétraèdre partage ses quatre sommets avec les tétraèdres voisins. L'image MEB présente les tétraèdres de la structure (ZB) comme le montre la figure I.8.b.



**Fig. I.8.** (a) : La maille élémentaire de la structure zinc blende, (b) : image MEB de la structure zinc blende de SnS [21].

A partir de ces deux structures nous remarquons que la structure zinc blende (ZB) est plus dure et compacte que celle de l'orthorhombique (OR).

En effet, le Sulfure d'Etain existe dans une variété de phases telles que SnS, Sn<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, Sn<sub>3</sub>S<sub>4</sub> et SnS<sub>2</sub> dû aux caractéristiques de collage d'étain et de soufre [22]. Parmi ces phases le SnS est le plus stable et le plus fréquent.

La technique de croissance et les conditions de dépôt jouent un rôle considérable dans la structure cristalline et les propriétés physiques des composés binaire SnS. Dans le tableau I.4, nous avons regroupé les données de la structure, la taille des grains et l'orientation préférentielle de SnS en couches minces, déposé par différentes techniques de dépôt.

Technique	Paramètres de dépôt	Structure	La taille des Grains D (nm)	(hkl)
<b>CBD</b>	-Multi déposition	- Zinc blende	35	(111)
	-PH et température substrat (35-60°C)	-Mixte de deux structure : Zinc blende et orthorhombique	-	(111)
				-
<b>Spray</b>	-Température substrat (100-450°C)	-Orthorhombique	150-600	(111)
<b>Evaporation thermique</b>	-Température substrat (50-300°C)	-Orthorhombique	51-265	(111)
<b>Electrodéposition</b>	V <sub>off</sub> : 0.1 V V <sub>on</sub> : 1.0 V	-Orthorhombique	10	(111)

**Tab.4** : Structure, taille des grains et orientation préférentielle des films minces de SnS déposés par différentes techniques [23-25].

A partir de ce tableau, On remarque que la structure orthorhombique de sulfure d'étain est la plus stable et aussi la plus observée.

N. K. Reddy, et al [24], ont élaboré des films de SnS par la technique de spray ultrasonique sur des substrats en verre à une température variant entre 100 et 450°C. Les films obtenus à 350°C sont monophasés avec une orientation préférentielle sur le plan (111) qui correspond à la structure orthorhombique de SnS. Cependant, pour les températures du substrat ( $T_s \leq 275^\circ\text{C}$  et  $T_s \geq 425^\circ\text{C}$ ) la présence d'autre phases comme SnS<sub>2</sub>, Sn<sub>2</sub>S<sub>3</sub> et SnO<sub>2</sub> est observée (Figure II.9).

La présence de la phase SnO<sub>2</sub> à haute température est due à la vaporisation du soufre car il est connu comme étant un élément très volatil c'est pour cela que l'oxygène le remplace. Ce phénomène a été confirmé par plusieurs auteurs [24-26].

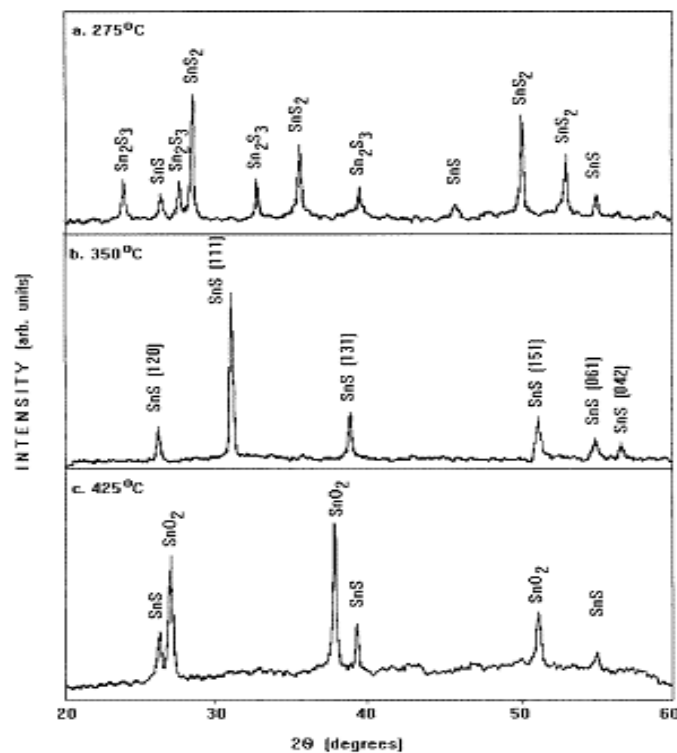


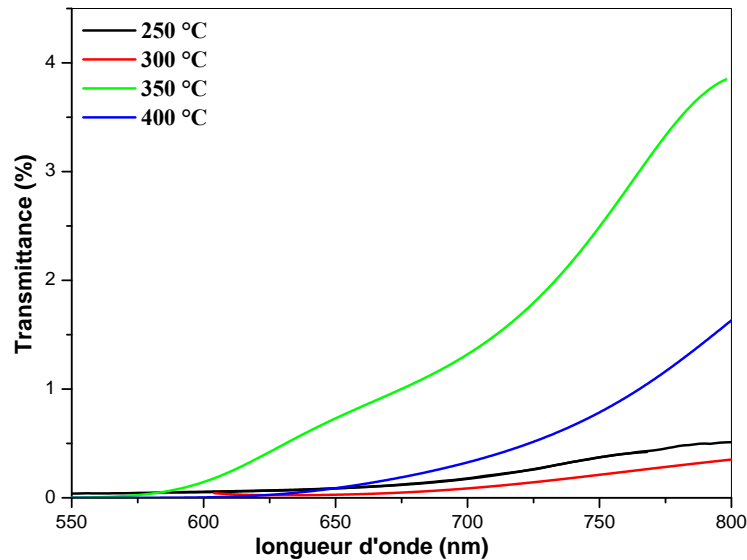
Fig. I.9 : Spectres de DRX des films SnS déposés par Spray ultrasonique à différentes températures de substrat (275,350 et 425°C) [26].

### I.3.2.3. Les propriétés optiques de semi-conducteur SnS

L'étude des propriétés optiques de la couche SnS est très importante à cause de son application comme une couche absorbante dans les cellules solaires. La transmittance, l'absorbance et le gap optique sont les propriétés optiques les plus intéressants dans la conversion photovoltaïque.

#### a) La transmittance :

Les films minces de sulfure d'étain SnS ont une transmittance faible dans la région, visible du spectre solaire 400 à 800 nm, ce qui permet de l'utiliser en tant qu'absorbeur dans les cellules photovoltaïques. La figure I.10 présente le spectre de transmittance des films SnS préparés par la technique spray ultrasonique à différentes températures de substrat.

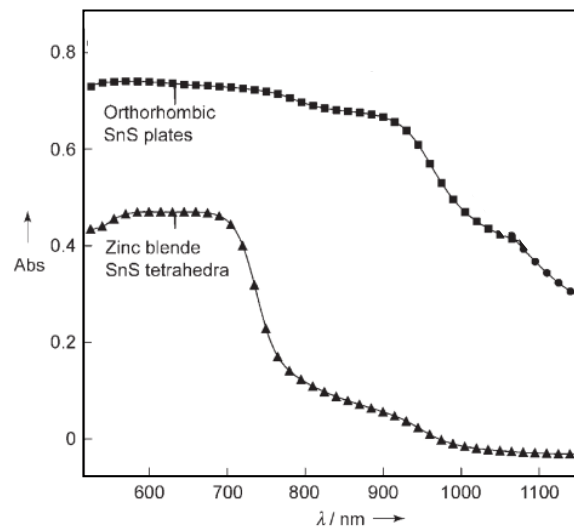


**Fig.I.10** : Spectres de transmittance des films SnS élaborés à différentes températures de substrat

### b) Le coefficient d'absorption et le Gap optique de SnS:

Le rendement des cellules solaires dépend principalement de la lumière absorbée par la couche absorbante. Du point de vue technologique cette couche doit avoir une bande interdite optimale pour lui permettre d'absorber le maximum rayonnement, solaire avec un coefficient d'absorption élevé.

Le semi-conducteur SnS à une transition directe avec un fort coefficient d'absorption, supérieur à  $10^5 \text{ cm}^{-1}$  [27] dans le domaine du visible et proche infrarouge. Dans A titre comparatif, nous présentons ci-dessous les spectres d'absorption de deux structures orthorhombique et zinc blende de sulfure d'étain. Nous remarquons que la structure orthorhombique a une forte absorption à partir de 980 nm en raison de son gap direct, et une limite d'absorption plus faible près de 1100nm pour un gap indirect. L'absorption de la structure zinc blende notamment différent, a une forte absorption autour de 700 nm.



**Fig.I.11** : Spectres d'absorptions de deux structures Orthorhombique et zinc blende des films SnS [21].

Comme nous s'avons déjà mentionné, le SnS a une bande interdite à transition directe qui varie de 1.2-1.5 eV dans le massif. La variation de sa valeur est due à l'influence de divers paramètres on note : la technique de déposition, la température de dépôt, l'épaisseur de film, la taille des grains, la concentration des porteurs de charges libres et la présence des impuretés.

Le tableau (I.5) présente les valeurs du gap optique de SnS données par divers chercheurs selon les variétés des techniques de dépôt des films de SnS.

Techniques de dépôt	Température de dépôt (°C)	Epaisseurs (μm)	Gap optique Eg (eV)	Rfe.
CBD	30	0.270	1.5	[28]
Spray	375	0.95	1.3	[29]
évaporation thermique	200-400	0.650	1.33-1.53	[30]
Electro-Déposition	55	1.325	1.1	[31]

**Tb.I.5** : Valeurs du gap optique de SnS élaboré par différentes techniques de dépôt.

A partir de ces résultats, la valeur moyenne du gap rapportée dans la plupart des études relatives au SnS préparé avec différentes méthodes est de l'ordre de 1.3 eV.

T.H. Sajeesh et al [29], ont préparés les films de SnS par spray à différentes températures de substrat de 100 à 500°C, le gap de films obtenus à basse et à haute température varie de 1.3 à 2.3 eV. Cet élargissement du gap est dû à la présence d'autres phases tels que SnS<sub>2</sub>, Sn<sub>2</sub>S<sub>3</sub> et SnO<sub>2</sub>, qui ont de large gap des composés.

#### I.3.2.4. Les propriétés électriques

Les propriétés électriques du matériau semi-conducteur utilisé dans les cellules photovoltaïques comme : densité de charge, mobilité, conductivité électrique...etc. sont importantes pour l'obtention de meilleures performances, elles résultent principalement des déplacements des porteurs de charges dans le matériau. Koteeswara Reddy et al [26], ont élaboré les films de SnS par la méthode spray à différentes températures de substrat de 100-450° C, ils ont rapporté des résistivités des films variant de 300 à 0.1 Ω.cm avec l'augmentation de la température du substrat. La résistivité la plus élevée a été obtenue à basse température ( $\leq 275^\circ\text{C}$ ), ceci est dû à la présence des phases binaire comme SnS<sub>2</sub> et Sn<sub>2</sub>S<sub>3</sub> qui sont d'une part fortement résistif et d'autre part provoquent la diminution de la taille des grains. Les films formés à températures élevées  $\geq 400^\circ\text{C}$ , ont une faible résistivité, qui est due à la présence des phases conductrices d'oxyde du Sn-O-S avec SnS. Le même résultat a été obtenu par le groupe de recherche Koteeswara Reddy et K.T. Ramakrishna Reddy [24].

Technique d'élaboration	Résistivité (ΩCm)	Mobilité (cm <sup>2</sup> V <sup>-1</sup> S <sup>1</sup> )	Densité des porteurs (cm <sup>-3</sup> )	Energie d'activation (eV)	Type	Ref.
CBD	$2.53 \times 10^5$	$8.99 \times 10^5$	-	0.527	P	[32]
Evaporation	500	-	$2.8 \times 10^{16}$	0.06	P	[33]
Spray	37-25	130	$1.6 \times 10^{15}$	0.46	P	[24]

**Tab.I.6 :** caractéristiques électriques de sulfure d'étain préparé par plusieurs techniques de dépôt.



Plusieurs chercheurs ont étudié les propriétés électriques du SnS, notamment l'identification et la caractérisation des défauts dans ce matériau. Le tableau ci-dessous représente quelque caractérisation électrique de sulfure d'étain préparé par diverses techniques de dépôt.

D'après le tableau on peut conclure que la résistivité du semi-conducteur sulfure d'étain obtenu par CBD est très élevée [32], cela peut être dû à la porosité et à la faible densité des couches minces obtenus par cette technique [34].”

### **I.3.3 Méthodes de préparations des films minces de SnS**

Il existe une grande variété de techniques de dépôt de couches minces de SnS.

#### **I.3.3.1 Les techniques basées sur le vide**

L'uniformité élevée des méthodes de dépôt de vide, ainsi que leur capacité de fournir des flux élémentaires avec précision synchronisés, présente le bon moyen de la fabrication des dispositifs à base de films minces de haute qualité. Ces techniques comportent le dépôt des atomes constitutifs du composé de SnS sur un substrat par la pulvérisation ou par évaporation ou Co-évaporation des sources de cible sous la pression et la température optimisées.

##### **a) L'évaporation thermique**

L'évaporation est une technique bien connue dans le développement des cellules solaires en couche mince. Basé sur le succès des matériaux évaporés de CIGS [35]. L'évaporation a été choisie comme la technique principale de dépôt de couches minces de SnS. En 2005, Cifuentes et al [36] ont préparé des couches minces de SnS par la technique Co-évaporation des précurseurs sur un substrat de verre. La chambre d'évaporation est reliée à un système de vide à des pressions d'environ  $10^{-6}$ Torr, les deux creusets (pour l'évaporation de S et Sn respectivement) et d'un moniteur d'épaisseur. La température de substrat varie de 200-400°C. Les couches de SnS élaboré ont la structure orthorhombique, ayant un gap optique de 1.3 eV, un grand coefficient d'absorption de  $10^4 \text{ cm}^{-1}$  et ont une conductivité de type p. En 2002. El-Nahass et al. [37] ont étudié les propriétés optique des couches minces de SnS déposées par évaporation thermique et leur ont fait subir un recuit à 432–573 K.

En 2011, Shuying Cheng et al [38] ont préparé des films de SnS avec des épaisseurs variant de 20-65 nm sur les substrats de verre par évaporation thermique. Les résultats de XRD, de XPS et d'analyses de spectroscopie de Raman indiquent que les films déposés montrent principalement la phase de SnS, mais ils peuvent contenir une quantité infinie de Sn<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. Les films déposés de SnS ne contiennent pas des pores, lisses et fortement adhérents sur les surfaces des substrats. La couleur des films de SnS change de jaune pâle en brun avec l'augmentation de l'épaisseur de film de 20 nm à 65 nm. Les surfaces lisses des films minces ont comme conséquence leur haute réflectance. Le gap direct des films est situé entre 2.15 eV et 2.28 eV qui est beaucoup plus large que 1.3 eV de SnS.

#### **b) Pulvérisation**

La pulvérisation a été employée intensivement par des chercheurs pour déposer les couches minces de haute qualité. Il y a divers types de pulvérisation : le faisceau d'ions DC, le magnétron de RF,

#### **I.3.3.2 Techniques sans vides**

Les équipements de vide sont souvent chers. Le noyau du développement de toute nouvelle technologie est la rentabilité. La meilleure manière de réduire le coût du photovoltaïque est d'éviter la technologie du vide dans la fabrication des cellules solaires. Pour ce faire, il y a émergence de techniques appropriées pour le dépôt des couches minces de SnS.

#### **a) Le dépôt par bain chimique (CBD)**

Le dépôt chimique (DC ou CBD) des films est une technique très ancienne, nommée également, technique de croissance en solution (solution growth). Dès 1835, Liebig a présenté le premier dépôt de l'argent (le dépôt argenté de miroir) en utilisant une technique chimique en solution [39]. La technique chimique est nécessairement employée afin de déposer des couches minces en grandes surfaces à partir d'une phase liquide, Cette technique qui se réalise à basses températures a une grande flexibilité concernant le choix de substrat et elle est peu coûteuse. En 2003, Tan Zi et al [40] ont déposées des films SnS par bain chimique pendant 30 à 90 minutes. Ce travail a donné

des épaisseurs variant de 40 à 200 nm. Ils ont changé la concentration des agents complexant tels que l'ammoniaque et la tri-éthanolamine (TEA) aux différentes températures. Les films obtenus sont poly-cristallins avec une structure orthorhombique. Le gap optique indirect change de 1.0-1.4 eV, selon les conditions de dépôt. La résistivité du film de SnS est de 60000  $\Omega\text{cm}$ .

En 2010, Guneri et al [41] ont étudié les propriétés des films SnS déposés par CBD sur un substrat de verre à la température ambiante pendant 24h. Les films obtenus sont poly-cristallins ayant une structure orthorhombique. L'analyse d'EDX a indiqué que les couches ont une composition stœchiométrique. D'après les mesures par effet Hall, il a été constaté que les couches minces de SnS montrent une conductivité de type p avec une résistivité et une mobilité de  $2.53 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$  et  $8.99 \times 10^5 \text{ cm}^2 \text{V.s}$  respectivement. L'énergie d'activation est de l'ordre 0.527 eV dans la température de bain variant de 27-80°C. Il est trouvé que le film est composé de deux gaps.

### **b) Electrodéposition**

L'électrodéposition est un procédé pour l'application des dépôts métalliques sur des surfaces conductrices se basant sur des processus électrochimiques. C'est une technique peu coûteuse utilisée aussi pour déposer des différents films de semi-conducteur.

La technique d'électro-dépôt du SnS consiste à élaborer ce matériau à partir d'un bain électrolytique contenant les Sn-S sous la forme de  $(\text{SnCl}_2, \text{SC}(\text{NH}_2)_2)$  généralement.

En 2000, Ichimura et al [42] ont préparé des couches de SnS par cette technique à partir d'une solution qui contient  $\text{SnSO}_4$  et  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  sur un substrat de  $\text{In}_2\text{O}_3$ . Ils ont obtenu la phase SnS sous sa structure orthorhombique. Son gap optique est de l'ordre de 1.3 eV. D'autre part, Shuying Cheng et al [43] en 2006, ont préparé des couches SnS à partir de la même solution, à différent potentiel (E) et température de la solution, les résultats obtenus par ce groupe indiquent une monophasé de SnS avec une structure orthorhombique et les valeurs du gap optique varient de 1.48 à 1.24 eV.

### **c) Le dépôt par spray pyrolyses**

Le dépôt par la technique spray pyrolyses est une technique simple, peu coûteuse, elle repose sur la pulvérisation sur un substrat chauffé, d'une solution contenant les éléments capables de se combiner pour donner le composé désiré. Pour déposer les couches de

SnS à partir d'une solution aqueuse sur un substrat chauffé dont les sources du Sn et S sont généralement le chlorure d'étain  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  et la thiourée  $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$  respectivement. En 2005 Koteeswara Reddy et al [44]. Ont élaboré des couches de SnS par spray et avaient étudié l'influence de la température du substrat dans la gamme 100 à 450°C sur les propriétés électriques des ces couches. Ils ont obtenu, à la température 350°C, des couches de SnS monophasées d'épaisseur 0.3µm avec une conduction de type p, une faible résistivité électrique  $\sim 30 \Omega \text{ cm}$  et une forte mobilité  $\sim 130 \text{ cm}^2/\text{V s}$ . En 2010, Sajeesh et al [29], ont élaboré les films SnS à différentes température de dépôt (300-500°C). Ils ont obtenu à la température de 375°C la phase unique SnS sous sa structure Orthorhombique avec une conduction de type p et de gap direct de 1.33 eV.

## Chapitre II

---

***Techniques d'élaborations et de caractérisations des  
films : SnS, FTO, CdS et ZnS***

---

*Dans la première partie de ce chapitre nous présentons le système de dépôt utilisé pour élaborer les matériaux suivant:*

- *Sulfure d'étain(SnS)*
- *La Structure Au/SnS/CdS, ZnS/FTO*

*La seconde partie sera réservée à la description des diverses techniques expérimentales de caractérisations de nos échantillons.*

## **Partie 1**

### **II.1. Les films de Sulfure d'étain (SnS)**

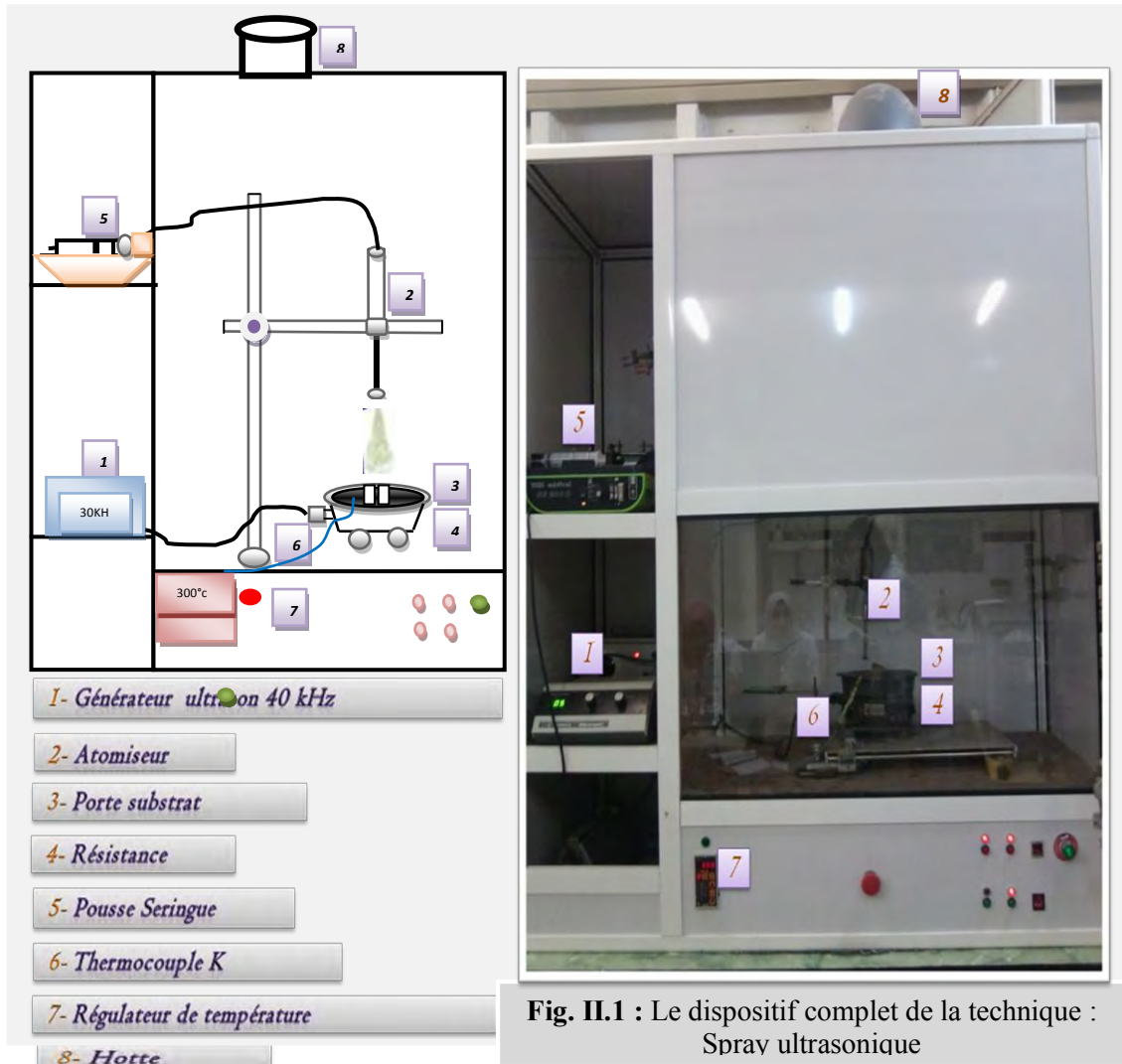
#### **II.1.1. Introduction**

La préparation du sulfure d'étain peut se faire par plusieurs méthodes comme : dépôt par bain chimique (CBD) [1], Co-évaporation [2], SILAR [3], évaporation thermique [4], électrodéposition [5], Spray pyrolyse [6, 7]. Ce dernier est une technique simple qui utilise des moyens traditionnels, de plus on notera le faible coût de fabrication des matériaux en couche mince. Cette technique est excellente pour déposer des films semi-conducteurs homogènes et adhérents [8, 9]. Sa mise en œuvre est localement réalisable, ayant l'avantage d'élaborer des couches minces sur des surfaces importantes; A partir des avantages cités précédemment nous avons sélectionné ce procédé d'élaboration et nous l'avons adopté pour son utilisation dans notre travail.

Au cours de ces dernières années les chercheurs ont élaboré des matériaux semi-conducteurs en développant différentes techniques de dépôt cherchant aussi à le perfectionner. Récemment les méthodes de dépôt dites en phase liquide ont vu un intérêt grandissant vue leurs avantages séduisants. La principale remarque est que les propriétés du composé SnS sont tributaires de la technique de croissance, en effet les conditions expérimentales peuvent influencer fortement les propriétés physico-chimiques de ce composé. Ce fait est très bénéfique, du moment où il permet un choix relativement étendu de la méthode de déposition ainsi qu'une meilleure optimisation des conditions expérimentales.

### II.1.2. Dispositif expérimental de la technique spray ultrasonique

La technique de dépôt chimique par spray ultrasonique est caractérisée par un dispositif expérimental simple, il présenté par la figure II.1.



### II.1.3. Eléments du montage expérimental

Les principaux éléments du montage sont :

- a. **Un porte substrat** : C'est un plateau de diamètre 250 mm, chauffé par effet joule, dont la température peut être réglée à l'aide d'un régulateur de température par l'intermédiaire d'un thermocouple de type K (chromel-allumel).

- b. *Un pousse seringue*** : C'est un l'appareil qui fixe le débit de la solution chimique préparée pour l'élaboration des couches minces de SnS en poussant la seringue contenant la solution des précurseurs vers l'atomiseur.
- c. *Un générateur ultrason à fréquence de 40 KHZ*** : qui permet de transformer la solution au niveau de l'atomiseur en jet de gouttelettes très fines de 40  $\mu\text{m}$  celui-ci est placé en position inférieure du dispositif dans un support à hauteur réglable.

#### **II.1.4. Procédure expérimentale**

Nous présentons ci dessous la procédure de préparation des substrats, ainsi que la préparation de la solution pour l'élaboration des couches minces de sulfure d'étain.

##### **II.1.4.1. Procédure de préparation des substrats**

Pour élaborer les films minces de sulfure d'étain (SnS) par la technique spray ultrasonique nous avons utilisé des substrats en verre pour l'étude des propriétés structurales, optiques et électriques de ces films.

##### **a. Substrat de verre**

Le dépôt de SnS a été effectué sur substrats de verre d'environ d'épaisseur, de dimensions (15 x 20 mm<sup>2</sup>). Un grand nombre d'études mettent en évidence la relation directe entre l'état de surface du substrat avant dépôt et la qualité des couches. En effet la présence d'impureté à l'interface engendre des niveaux de pièges sur cette dernière. Son nettoyage est une étape très importante ou il faut éliminer toute trace de graisse et de poussière. Ces conditions sont nécessaires à la bonne adhérence du dépôt des films SnS sur le substrat. Ce traitement consiste en premier lieu, à plonger ces lames dans un bain de méthanol soumis à des ultrasons pendant 15 min à la température ambiante, afin d'éliminer les impuretés qui peuvent exister à la surface du substrat, puis on rince ces substrats à l'eau distillée. Ensuite, ces lames sont dégraissées avec de l'acétone pendant 15 min puis lavées une deuxième fois à l'eau distillée et enfin, séchées avec un papier optique.



### b. La préparation de la solution pour l'élaboration des films de SnS

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

- **Le chlorure(II) d'étain ( $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )** : il y a deux sources de l'étain (Sn) le  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  et le  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  ; nous avons opté pour le premier précurseur à cause de son faible coût et de grande concentration, il contient 52.9% Sn comparé aux 33.9 % dans la deuxième source [10].
- **La thiourée ( $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ )** : On l'utilise comme matériau source du soufre (S).

Quelques propriétés physico-chimiques de Chlorure d'étain et la thiourée présentés sur le tableau suivant :

propriétés physicochimiques	Apparence	La formule moléculaire	Etat physique	Masse moléculaire (mole/L)
<b>Chlorure d'étain</b>	Cristaux blancs	$[\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$	Solide	225.63
<b>La thiourée</b>	Cristaux blancs	$[\text{SC}(\text{NH}_2)_2]$	Solide	76.12

**Tab.II.1** : Quelques propriétés physico-chimiques du chlorure(II) d'étain et de la thiourée.

### c. La concentration de la solution :

Pour la préparation de la solution utilisée dans le dépôt des couches minces de SnS par la méthode de spray ultrasonique, nous avons utilisé des concentrations dans la solution égales à 0,05 (mol/l) pour le chlorure d'étain  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  et 0,005 (mol/l) pour la thiourée  $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ . Après les calculs des masses des réactifs préconisés, celles-ci, sont pesées à l'aide d'une balance à grande précision. Les quantités pesées sont ensuite dissoutes dans un volume de 40 ml, selon les mêmes conditions, dans les deux solvants: le méthanol et l'eau distillée. L'ensemble est agité pendant quelques instants à l'aide d'un agitateur magnétique. Enfin, on termine la préparation de la solution source par un ajout de quelques gouttes d'acide fluorhydrique (HF).

#### d. Dépôt des couches

Après la préparation des substrats et des solutions, vient la procédure de dépôt qui est formée de plusieurs étapes:

En premier lieu, on commence par mettre en marche la hotte (pour évacuer les gaz dégagés) puis en place les substrats bien nettoyés sur le porte substrat. L'ensemble est réalisé à une résistance électrique qui joue le rôle d'un régulateur de température (comme indiqué dans la figure. II.1). Pour éviter le choc thermique qui risque de casser, les substrats, le porte substrat est chauffé progressivement de la température ambiante jusqu'à la température de dépôt. Ensuite, on fixe le débit de la solution et l'amplitude de l'onde sonore. Des gouttelettes de 40 $\mu$ m de diamètre moyen sont pulvérisées sur des substrats chauffés. L'effet de la température provoque l'activation de la réaction chimique formant la couche tandis que les autres éléments se volatilisent après réaction. En fin, du processus de dépôt, on arrête le chauffage et on laisse les substrats se refroidir lentement au dessus du porte substrat jusqu'à la température ambiante pour éviter le choc thermique. Ensuite, les échantillons seront prêts pour les diverses caractérisations.

#### II.1.5. Paramètres de dépôt de couches

Dans notre travail, certains, paramètres opératoires ont été variées dans le but d'étudier leurs influences sur la qualité des films SnS déposés. Ces paramètres expérimentaux, résumés en quatre séries, sont présentés sur le tableau suivant :

Les paramètres	Le temps (min)	La Température (°c)	Le débit (ml/h)	Solvant (ml)
Série 1	15, 30, 90	280	10	Méthanol
Série 2	30	250, 300, 350, 400	10	L'eau distillée
Série 3	30	300	5, 10, 15, 20, 25	L'eau distillée
Série 4	30	300	10	Méthanol, l'eau distillée

**Tab.II.2.** Conditions expérimentales utilisées dans l'élaboration de quatre séries de dépôt.

## **II.2. La Structure Au/SnS/CdS, ZnS/FTO :**

Le Sulfure d'étain (SnS) est un composant de groupe IV-VI, des semi-conducteurs, qui a attiré beaucoup d'attention ces dernières années pour ses propriétés optiques, électroniques et structurales intéressantes. En effet, son gap optique est de l'ordre de 1.3 eV, les transitions sont directes avec un coefficient d'absorption élevé de l'ordre de  $10^4 \text{ cm}^{-1}$ , sa conductivité peut être de type n ou p, non toxique et de faible coût. Ses nombreux avantages font de lui un candidat potentiel pour l'élaboration de couches absorbantes entrant dans la fabrication de nouvelle génération de cellules solaires en multicouches, dotées d'un grand rendement de conversion photovoltaïque qui peut atteindre 24% [1].

Généralement, dans une cellule solaire en couches minces, il existe quatre couches principales à savoir : Une couche d'oxyde transparent conducteur (FTO ou ITO), la couche tampon (dans notre travail on utilise CdS ou ZnS), la couche absorbante (SnS) et le contact supérieur d'au (pour plus de détails voir chapitre I).

Pour élaborer l'empilement de ces quatre couches nous avons suivi les étapes suivantes :

### **II.2.1. Couche d'oxyde transparent conductrice FTO**

Au cours de ces dernières années les chercheurs ont utilisé souvent des couches minces de dioxyde d'étain dopées au fluor comme couche conductrice dans les cellules photovoltaïques [11]. Ces couches minces sont élaborées au sein dans notre laboratoire avec succès par la technique spray ultrasonique.

#### **II.2.1.1. Préparation de la solution**

La composition de la solution de spray utilisée, ainsi que les conditions opératoires adoptées pour l'élaboration de ces couches minces FTO sont indiquées dans le tableau suivant :

Paramètres	Valeur	Composés	Concentration
Température du substrat	450 °C	SnCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O	0.1 M
Débit de la solution	10 ml /h	NH <sub>4</sub> F	8, 10, 12, 15 %
Temps de dépôt	15 min	Solvant	L'eau distillée (20ml)
Distance bec- substrat	3 cm		

**Tab.II.3.** Conditions de dépôt et la composition de la solution utilisée pour l'élaboration des couches minces de SnO<sub>2</sub> : F par « spray ultrasonique».

Dans ce travail, nous avons varié le pourcentage du dopant (Fluor) pour obtenir des bonnes couches conductrices et transparentes pouvant être utilisées pour la fabrication d'une cellule solaire a base de Au/SnS /CdS, ZnS/FTO.

### II.2.1.2. Le substrat utilisé

Les dépôts de FTO ont été réalisés sur des substrats de verre de dimensions (4×2 cm<sup>2</sup>) environ. Ces substrats sont ensuite nettoyés afin d'éliminer les impuretés qui peuvent exister sur leurs surfaces.

- ✓ Les films minces obtenus sont transparents et conducteurs (leur résistance est situées dans l'intervalle 7-15Ω). Les épaisseurs des ces couches minces varient entre 0.5 et 1 μm.

### II.2.2. La couche tampon

La couche tampon est une couche située après la couche d'oxyde transparent conducteur (FTO). Dans notre travail nous avons utilisé, séparément, deux matériaux CdS et ZnS.

#### II.2.2.1. La couche de CdS

Nous avons réalisé les couches de CdS par la technique de CBD (dépôt par bain chimique) au sein dans notre laboratoire. On note le choix de cette méthode par apport au spray est motivé par le fait qu'il n'ya pas d'évaporation de la solution au causes du

dépôt, ce qui évite contagion (par contact ou par respiration dangereuse qui peut être due à certains éléments chimiques volatiles tels que le cadmium.

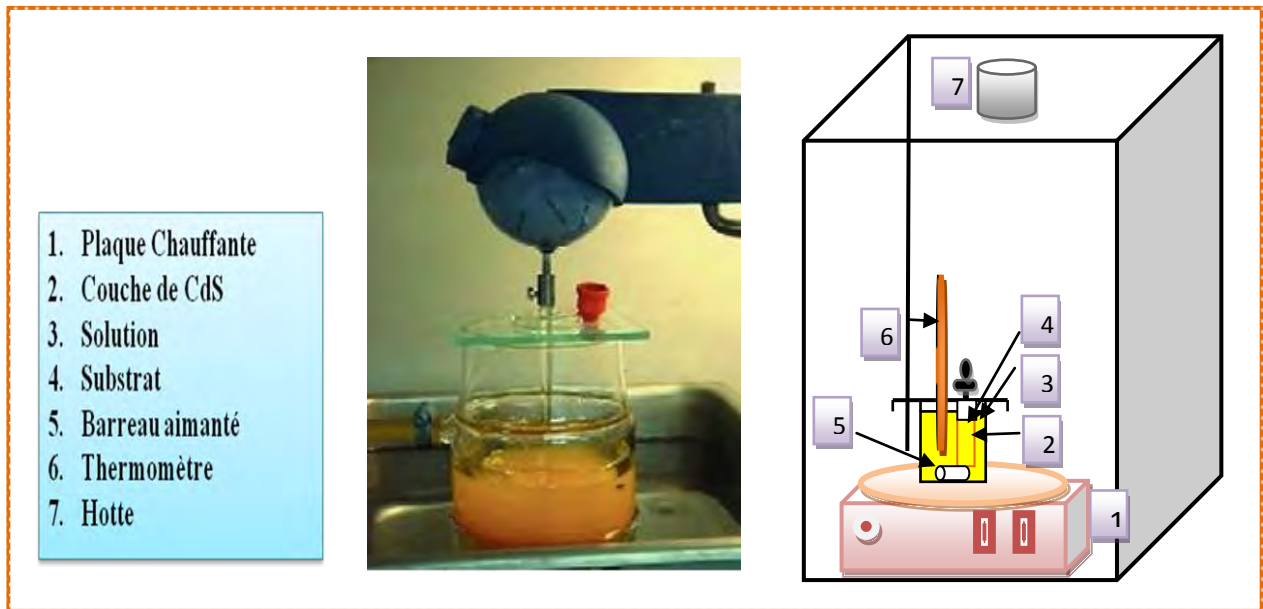
### **a. La technique CBD**

La technique de dépôt chimique en solution CBD a connue récemment une ample utilisation dans la croissance de nombreux matériaux chalcopyrites en couches minces. Bien qu'elle ait été bien connue, son exploitation pratique dans l'élaboration des semi-conducteurs à destination de la technologie photovoltaïque est très récente. Cette méthode consiste à contrôler la précipitation de la solution utilisée pour l'élaboration du matériau désiré sur un substrat approprié. Elle exige non seulement la maîtrise des conditions opératoires d'aspect physico-chimique (complexation, précipitation, solubilité....) pour la formation des couches minces, mais aussi l'assurance d'une meilleure adhérence chimique et physique de ce dépôt sur le substrat. C'est une technique très avantageuse par rapport à plusieurs autres techniques telles que les techniques de 'Sol-Gel'. Elle permet de contrôler la vitesse de croissance ainsi que l'épaisseur du film en optimisant certains paramètres de dépôt tel que le temps de dépôt et la concentration des réactifs. A l'aide de cette technique, nous avons la possibilité d'élaborer de larges surfaces à basse température avec un coût assez faible.

### **b. Dispositif expérimental de la technique CBD**

La technique de dépôt chimique en solution CBD est caractérisée par un simple dispositif expérimental qui est présenté sur la figure II.2.

Cette technique consiste à plonger un substrat préalablement nettoyé, dans une solution adéquate placée dans béccher à température réglable. Le mélange est agité à l'aide d'un agitateur magnétique afin d'avoir une température et une concentration constantes dans la solution. Après un certain temps de dépôt approprié, on obtient des couches minces sur la surface du substrat.



**Fig.II.2 :** Dispositif expérimental utilisé pour l'élaboration des couches minces de sulfure de cadmium (CdS) par CBD.

### c. Réalisation des dépôts de CdS

#### c<sub>1</sub>. Préparation des solutions sources (les précurseurs)

Dans notre travail, nous avons utilisé les solutions composées des ci-dessous.

- **Sources de Cadmium :** Acétate de Cadmium ( $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) ou Sulfate de Cadmium ( $\text{CdSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ).
- **Source de Soufre :** Thiourée  $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ .
- **Agent complexant :** Hydroxyde d'Ammonium  $\text{NH}_4\text{OH}$  (30 %).

Ces solutions ont été préparées à partir des poudres (réactifs solides) dissous dans de l'eau distillée (comme un solvant), selon les différentes concentrations désirées.

#### c<sub>2</sub>. Composition du bain et procédure de dépôt de couches CdS

Nous avons utilisé deux séries, La première série est obtenue à partir de l'acétate de Cadmium, tandis que la seconde série est à base de Sulfate de Cadmium tous en gardant des concentrations molaires (molarités) constantes dans les deux cas. Ceci

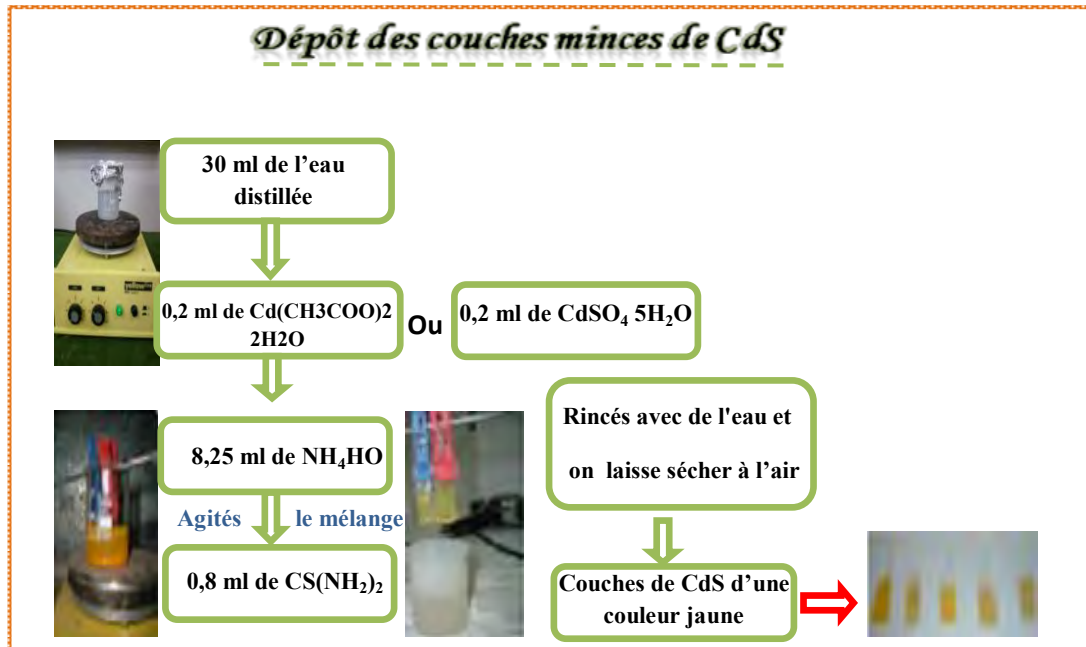
nous a permis d'étudier l'effet de la source de Cadmium sur les propriétés du matériau (voir le tableau).

Série	Solutions sources	Molarités	Volumes utilisés
Serie1	Cd(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> . 2H <sub>2</sub> O	1 M	0,2 ml
	NH <sub>4</sub> OH	9,5 M	8,25 ml
	CS(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	1 M	0,8 ml
	} + 30ml L'eau distillée		
Serie2	Cd(SO <sub>4</sub> ).5H <sub>2</sub> O	1 M	0,2 ml
	NH <sub>4</sub> OH	9,5 M	8,25 ml
	CS(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	1 M	0,8 ml
} + 30ml L'eau distillée			
<b><i>T=60°C, t=1h, volume totale 39,25 ml</i></b>			

**Tab. II.4 :** Paramètres de dépôt de deux séries de couches minces de CdS.

**Série 1 :** On commence par mettre en marche la hotte pour aspirer les gaz et nous introduisons dedans la plaque chauffante avec un bécher contenant 30 ml d'eau distillée. On règle la température souhaitée (60 °C) et on la laisse chauffée pendant un moment. Dès que la température atteint 60 °C, on ajoute 0,2 ml d'acétate de cadmium hydraté (Cd(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>. 2H<sub>2</sub>O) de concentration 1 M et 8,25 ml de la solution d'Hydroxyde d'Ammonium NH<sub>4</sub>HO de concentration 9,5 M. L'agitateur magnétique est mis en marche. On ajoute 0,8 ml de la thiourée CS(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> de concentration 1M. On arrête l'agitation après quelques secondes (dépôt sans agitation, l'agitation a pour but d'homogénéiser la solution avant le dépôt). On immerge les substrats (à l'aide d'un support) dans le bain, et on couvre le bécher avec du papier aluminium. La durée de l'expérience est fixée au préalable. Le matériau se précipite sur les substrats et on obtient une couche mince de Sulfure de Cadmium CdS visible à l'œil nue, d'une couleur jaune. Quand le dépôt désiré est atteint, les substrats sont retirés du bécher et rincés avec de l'eau et on laisse sécher à l'air.

**Série 2 :** La procédure de préparation de la deuxième série des couches minces de CdS en utilisant le sulfate de cadmium  $\text{CdSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  est analogue à la première. L'introduction des solutions de départ a été faite dans l'ordre chronologique suivant (Figure III.3) :



**Fig. II.3 :** Différentes étapes à suivre pour l'obtention d'une couche mince de CdS.

- ✓ Le CdS se forme habituellement d'une manière homogène en solution et il peut se déposer sur le substrat (FTO), où il forme un dépôt d'un film adhérent.

### II.2.2.2. La couche de ZnS

En particulier, les films minces de sulfure de zinc (ZnS) suscitent beaucoup d'attention ces dernières années à cause de leurs propriétés optiques, électriques et structurales favorables, permettant de les utiliser largement dans diverses hétérojonctions comme couche très mince tampon (fenêtre) des cellules solaires, telles que : ZnS/SnS, ZnS/CuInSe<sub>2</sub>, ZnS/CuInS<sub>2</sub>, etc. Le ZnS appartenant au groupe II-VI, c'est un matériau semiconducteur de type n et à gap optique direct de l'ordre de 3.6 eV sa résistivité électrique est assez élevée à la température ambiante.



#### **II.2.2.2.1. Préparation des couches minces ZnS.**

Les couches minces de ZnS ont été déposées par la technique de spray ultrasonique sur un substrat de FTO bien nettoyé avec de l'eau distillée. Les précurseurs utilisés comme sources de Zn et S sont respectivement l'acétate de Zinc hydraté ( $C_4H_6O_4Zn \cdot 2H_2O$ ) et la thiourée ( $SC(NH_2)_2$ ) avec des concentrations différentes de 0,1 mol / l pour  $C_4H_6O_4Zn \cdot 2H_2O$  et 0,05 mol / l pour  $CS(NH_2)_2$ . Ces derniers ont été dissous dans l'eau distillée, puis pulvérisés à l'aide d'un dispositif à ultrason, en fines gouttelettes de 40 $\mu$ m de diamètre (présenter sur la figure III.1), sur des substrats chauffés à 400°C. Le temps de dépôt est maintenu constant de 10 minutes.

- ✓ Les films minces obtenus sont transparents homogènes et adhérents.

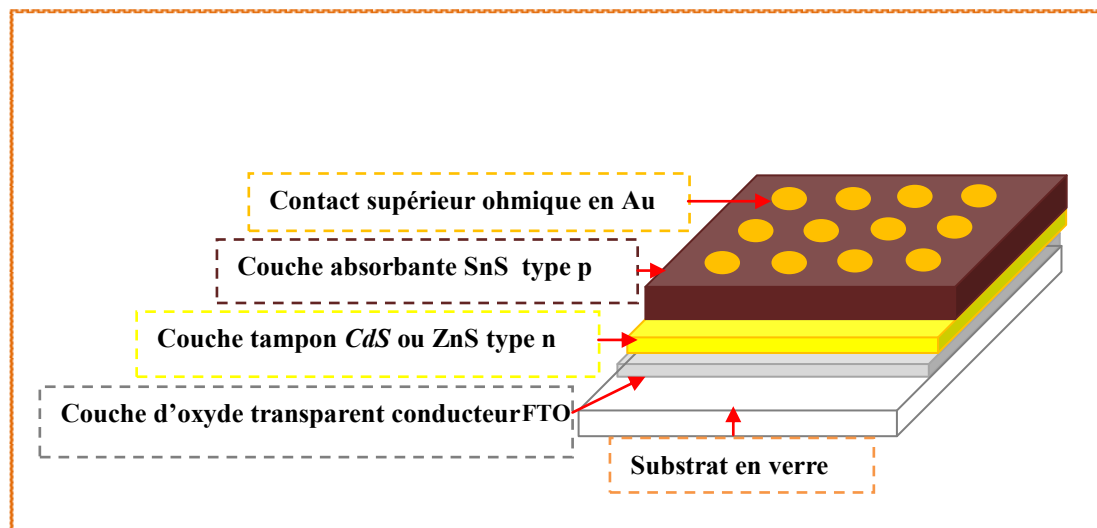
#### **II.2.3. La couche absorbante SnS**

C'est la couche la plus importante dans la cellule photovoltaïque car elle est responsable de l'absorption des rayonnements solaires ainsi que la génération des porteurs de charges (les électrons et les trous). Dans notre cas on utilise la couche de SnS.

L'élaboration de la couche absorbante SnS à  $T = 300$  °C pendant 1h sur la couche de CdS ou de ZnS par la technique de spray ultrasonique, a été présentée précédemment.

#### **II.2.4. Le contact supérieur d'Au**

La métallisation a été réalisée dans un pulvérisateur (Edward sputter coter S 150B) pour la déposition d'une couche d'or d'une épaisseur de 102 nm (déduite à partir du temps de dépôt et la vitesse de croissance), sous forme d'un plot (Figure. II.4).



**Fig.II.4 :** Schéma représentatif d'une cellule solaire typique à base de *SnS*.

Dépôt d'Or s'est effectué sous les conditions suivantes :

Tension	Courant	Vitesse de croissance	pression	Temps
17 KV	30 m A	17Å/sec	4 mbar	20 secs

**Tab.II.5 :** Conditions de dépôt pour élaborer les couches d'Or

### **Partie 2 : Importance et moyens de caractérisations des films CdS**

Afin d'évaluer l'impact des paramètres de croissance sur les propriétés physiques des couches minces du composé binaire, plusieurs méthodes de caractérisations à différentes échelles ont été adoptées. Sur le plan structural, la méthode de diffraction des rayons X et la spectroscopie Raman ont été utilisées pour déterminer la structure cristalline, La microscopie électronique à balayage MEB pour l'étude de la morphologie de surface. Le spectrophotomètre de type (UV-3101 PC-SHIMADZU) a serine à la mesure de la transmittance. Cette dernière permet d'en déduire la valeur du gap optique et le coefficient d'absorption. La technique des deux pointes et les mesures par effet Hall ont été les moyens des mesures électriques, et surtout pour la représentation des caractéristiques d'I-(v) de la structure Au/SnS/CdS, ZnS/FTO dans l'obscurité et à la

lumière. Nous donnons description rapide sur le principe ainsi que le type des appareils utilisés pour la caractérisation cristallographique et morphologique des différentes couches minces réalisées.

## II. Les appareils utilisés dans les caractérisations

### II.1. Caractérisation structurale

#### II.1.1. La diffraction des Rayons X

Le principal outil utilisé pour la détermination de la cristallinité des matériaux est la diffraction des rayons X (XRD). Lorsqu'un faisceau de rayons X frappe un cristal sous un angle  $\theta$  (fig.II.5), des interférences constructives et un pic dans l'intensité de réflexion sont observés si la loi de Bragg est vérifiée.

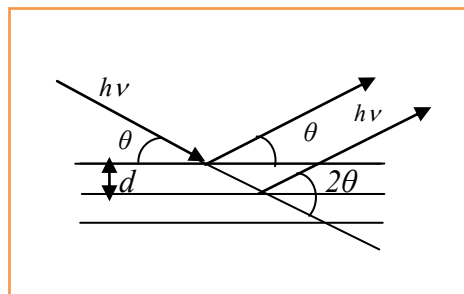


Fig.II.5. Géométrie  $\theta$ - $2\theta$  pour la diffraction des rayons X.

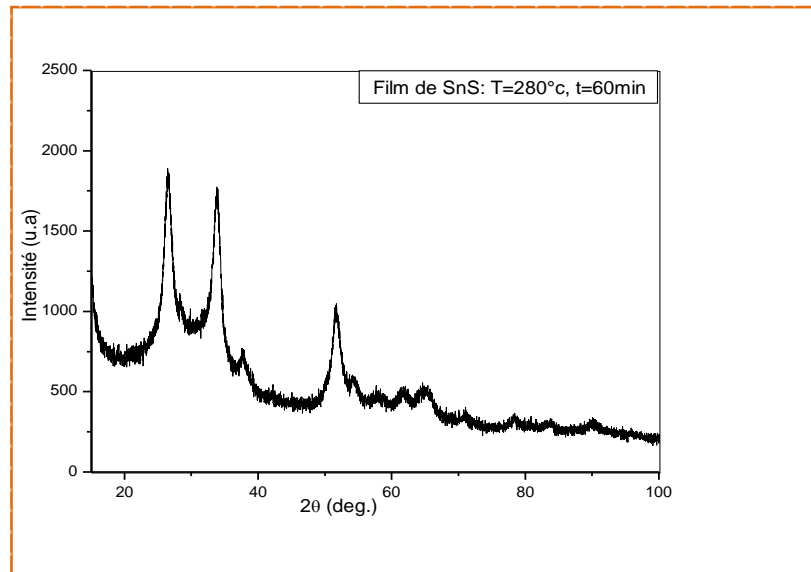
Cette loi relie la distance  $d$  entre les plans cristallins parallèles, la longueur d'onde  $\lambda$  des rayons X et l'angle  $\theta$  de diffraction par :

$$2d \sin\theta = n \lambda \quad n = 1, 2, \text{ Ordre de la diffraction} \quad (II.1)$$

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

- la ou les phases cristallines (position des pics);
- la taille des cristallites et/ou la contrainte interne (largeur des pics à mi-hauteur);
- les défauts d'empilement (forme des pics);
- l'orientation des cristallites (absence ou présence de réflexions).

Pour l'identification des pics observés sur les spectres de diffraction, nous utilisons les fiches JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards card).



**Fig.II.6** : Spectre de diffraction des rayons-X (DRX) d'une couche mince de SnS

Le balayage a été fait pas par pas entre 10 et 100 °, lié à un micro-ordinateur pour enregistrer les diffractogrammes. Pour l'identification des phases, les données de références sont tirées des fichiers JCPDS, de numéro 79-2193. Le spectre typique de diffraction des rayons X (DRX) de la couche mince de SnS est présenté sur la figure II.6.

### a. Exploitation des spectres DRX

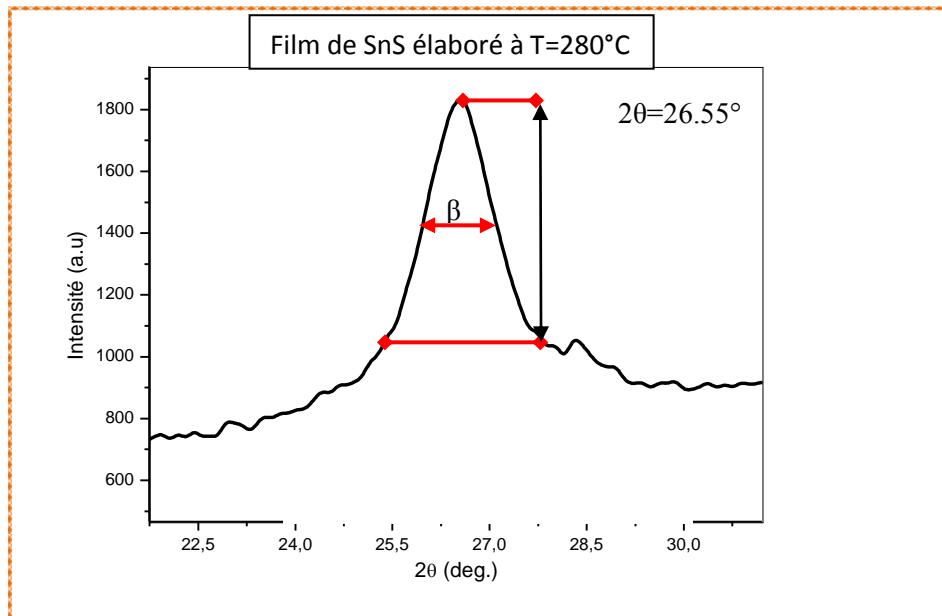
#### • La taille des grains

La taille des grains des différents échantillons a été déterminé à partir des spectres de diffractions de rayons X. La taille moyenne  $D$  des grains est calculée en utilisant la formule de Debye-Scherrer [12,13]:

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (II.2)$$

$D$  : est la taille des grains,  $\lambda$  est la longueur d'onde du faisceau de rayons X incident,  $\Delta(2\theta) = \beta$  est la largeur à mi-hauteur de la raie de diffraction et  $\theta$  est la position du pic de diffraction considéré. Les distances sont exprimées en [Å] et les angles en radian.

La figure II.7 montre la largeur à mi-hauteur  $\beta$  de l'échantillon de SnS déposé à base de chlorure d'étain à une température de 350 °C pendant un temps de 30 min, où  $\Delta(2\theta)$  et  $\theta$  sont la largeur à mi-hauteur et l'angle de diffraction relatif au pic (111) respectivement.



**Fig. II.7 :** Illustration montrant la définition de  $\beta$  à partir de la courbe de diffraction des rayons X.

### b. Principe de la spectrométrie Raman

En spectrométrie Raman, l'analyse se fait par excitation du matériau. Porté à un niveau énergétique virtuel par une puissante source lumineuse monochromatique de type laser, il réémet ensuite une radiation qui est collectée puis analysée par un détecteur adéquat. Cette radiation comporte deux types de signaux. Le premier très majoritaire correspond à la diffusion Rayleigh : la radiation incidente étant diffusée élastiquement sans changement d'énergie. Le second correspond à des photons en nombre très limité pouvant interagir avec la matière. Celle-ci absorbe (ou cède) de l'énergie aux photons incidents produisant ainsi les radiations Stokes (ou anti-Stokes) (Figure II.8). La variation d'énergie observée sur le photon nous renseigne alors sur les niveaux énergétiques de rotation et de vibration de la molécule concernée. Dans le cadre de la spectrométrie Raman, on s'intéresse aux énergies de vibration et de rotation, très faibles, en comparaison à celles des photons incidents.

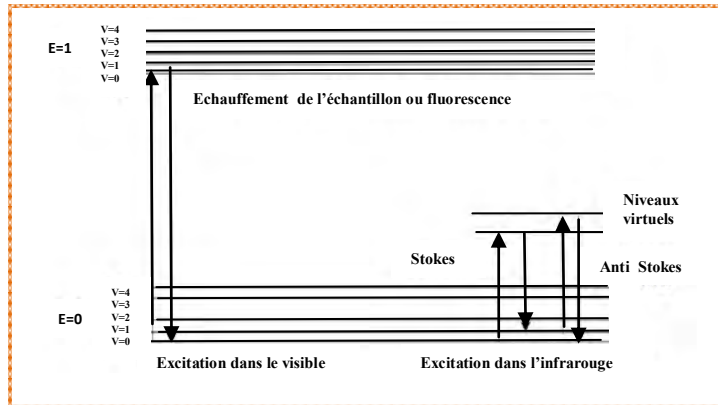


Fig. II.8 : Diagramme de Jablonski Evolution de l'énergie de vibration d'un atome stimulé par un laser

- **Informations accessibles par spectrométrie Raman**

Les informations apportées par la spectroscopie Raman sont relativement étendues :

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

## II.2. Caractérisation morphologique

- **Microscopie électronique à balayage (MEB)**

Le microscope électronique à balayage est un instrument de base pour l'étude des surfaces. Il possède un gain nettement supérieur au microscope optique, aussi bien en profondeur de champ qu'en résolution latérale. Cette technique permet d'examiner la morphologie de la surface et mesurer la taille et l'évolution des grains et de déterminer la composition des phases [14]. Les surfaces des échantillons SnS préparés par spray ont été systématiquement étudiées pour obtenir des informations sur la morphologie et la composition des ces films. L'appareillage utilisé est un MEB à effet de champ de type « Hitachi S-4800 » (Figure III.9). En fonction des échantillons et notamment de leur caractère résistif, différentes tensions d'accélération peuvent être utilisées entre 0,5 et 15 kV : les échantillons de SnS ont été observés avec une tension égale 15 kV.



**Fig.II.9** : Photos du MEB à effet de champ « Hitachi S-4800 » (Institut Jean Lamour, Univ. de Lorraine, Nancy - France).

### **II.3. Caractérisation optique**

#### **II.3.1. Le spectrophotomètre UV-visible**

Les domaines de la spectroscopie sont généralement distingués selon l'intervalle de longueur d'onde dans lequel les mesures sont réalisées. On peut distinguer les domaines suivants : ultraviolet, visible, infrarouge et micro-onde. Dans notre cas, et pour déterminer la transmittance des diverses couches, nous avons utilisé un spectrophotomètre enregistreur UV-Vis de type (UV-3101 PC-SHIMADZU) à doubles faisceaux qui permet de soustraire l'influence du substrat (le verre) et d'acquérir le spectre de transmittance de la couche étudiée (SnS, FTO, CdS et ZnS), dont la gamme spectrale s'étend de la longueur d'onde  $\lambda = 200$  à 1200 nm. (Figure II.10.a) En exploitant ces spectres, il est possible d'estimer l'épaisseur du film, et de déterminer ses caractéristiques optiques ; le seuil d'absorption optique, le coefficient d'absorption, la largeur de la bande interdite (gap optique de  $T_{auc}$ ) et l'indice de réfraction [15, 16].



Fig. II.10.a : Présentation du spectrophotomètre UV-Visible.

### a. Spectre de transmittance

Les spectres obtenus donnent la variation relative de la transmittance  $T(\%)$  en fonction de la longueur d'onde  $\lambda$  (nm). Sur les figures. II.10.b, nous avons rapporté l'allure typique d'un spectre de transmittance d'un film de SnS :

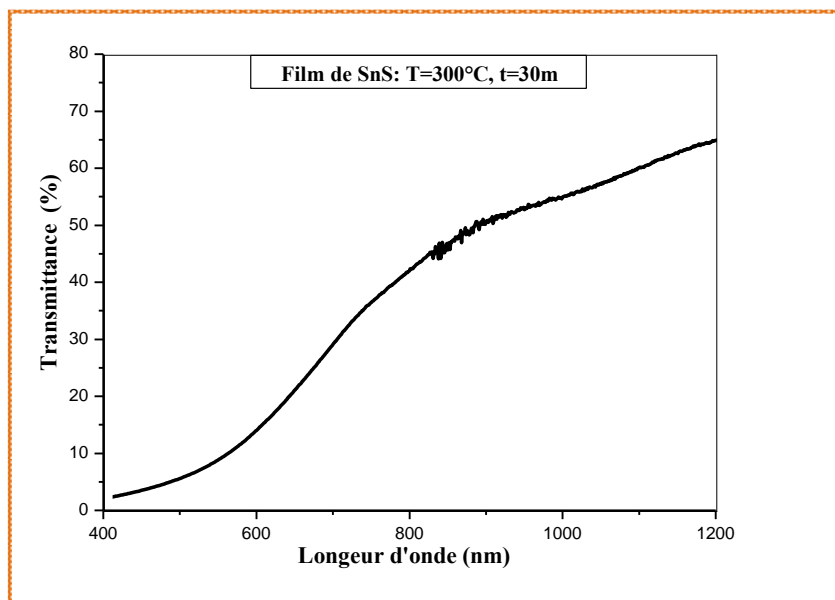


Fig. II.10.b : Spectres typiques de transmittance d'une couche mince de : SnS préparé à 300 °C pendant 30 min.

### b. Coefficient d'absorption

A partir du spectre de transmission d'une couche on peut calculer le coefficient d'absorption  $\alpha$  du matériau qui la constitue, par application de la relation de Bouguer-Lambert-Beer, souvent appelée la loi de Beer [17] :



$$T = e^{-\alpha d} \quad (II.4)$$

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

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \frac{100}{T(\%)} \quad (II.5)$$

$d$  est l'épaisseur du film et  $T$  la transmittance.

Il faut noter que ce calcul sous-entend que  $(1-T)$  est l'absorption de la couche, alors qu'en fait une partie de la lumière incidente n'est ni absorbée, ni transmise mais réfléchi. Cette approximation est d'autant moins valable que l'épaisseur de la couche est plus faible. Il faut donc être très prudent si on veut comparer  $\alpha$  pour des épaisseurs de la couche très différentes.

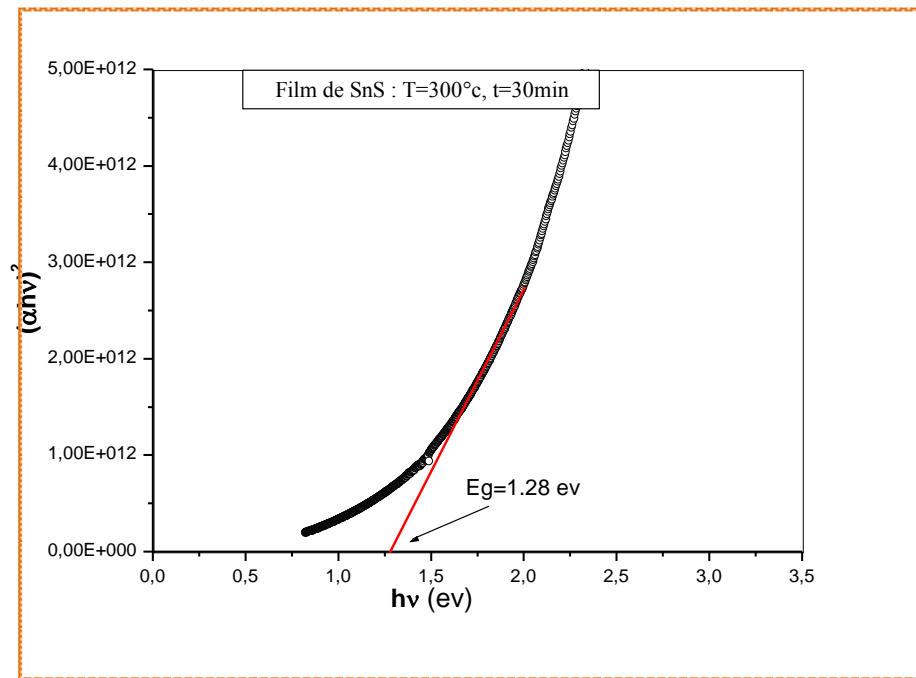
### c. Mesure du gap optique $E_g$ , désordre et le steepness

Nous rappelons que le *SnS* est un semiconducteur à gap direct, donc son coefficient d'absorption  $\alpha$  dans la gamme UV suit la formule [18-20] :

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

avec  $h$  est la constante de Plank,  $\nu$  est la fréquence d'irradiation,  $E_g$  est le gap optique et  $A$  est une constante.

Afin d'estimer le gap optique, nous traçons l'évolution du carré du coefficient d'absorption  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de l'énergie du photon incident  $(h\nu)$ , on obtient une droite dont la pente est proportionnelle au gap optique (figure II.11).



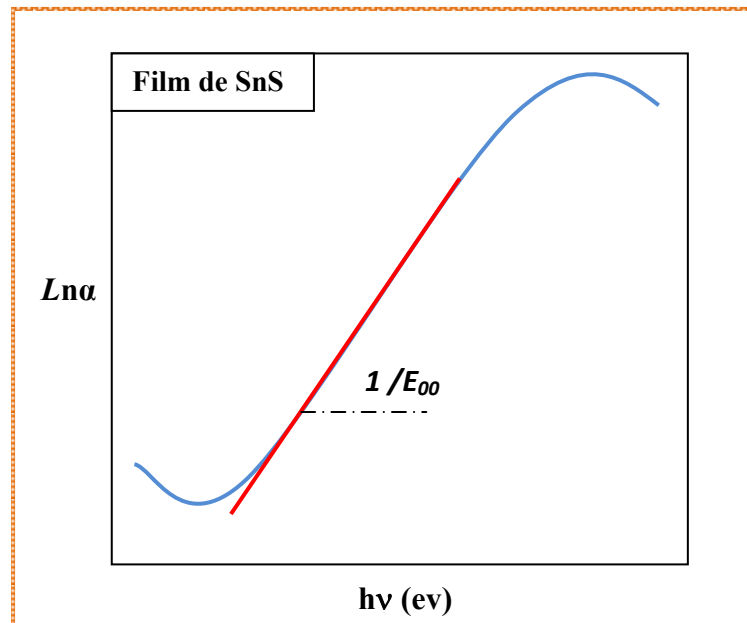
**Fig.II.11** : Détermination du gap d'énergie par la méthode d'extrapolation à partir de la variation de  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de  $h\nu$  pour une couche mince de SnS.

Un autre paramètre important qui caractérise le désordre du matériau est l'énergie d'Urbach. D'après la loi d'Urbach l'expression du coefficient d'absorption est de la forme [21]:

$$\alpha = \alpha_0 \exp \frac{h\nu}{E_{00}} \quad (II.7)$$

En traçant  $\ln \alpha$  en fonction de  $h\nu$  (Figure II.12), on peut accéder à la valeur de  $E_{00}$  :

$$\ln \alpha = \ln \alpha_0 + \frac{h\nu}{E_{00}} \quad (II.8)$$



**Fig. II.12 :** Détermination du désordre par la méthode d'extrapolation à partir de la variation  $Ln\alpha$  en fonction  $h\nu$  pour une couche mince de SnS.

On calcule les valeurs du steepness à partir des valeurs de désordre, selon la relation suivante :

$$\sigma p = \frac{KT}{E_{00}} \quad (II.9)$$

KT : énergie est égale à 0.025 eV et  $E_{00}$  le désordre du film.

## II.4. Caractérisations électriques

### II.4.1. La caractérisation par deux pointes

Pour calculer la conductivité de nos échantillons, nous avons utilisé la méthode des deux pointes. Cette méthode, basée sur la loi d'Ohm, utilise la mesure d'un courant électrique traversant la couche de SnS générée par l'application d'une différence de potentiel appliquée aux bornes de l'échantillon. La caractérisation électrique de la couche intrinsèque nécessite, dans le cas le plus simple, deux électrodes métalliques entre lesquelles un champ électrique externe oriente les porteurs vers une direction bien déterminée en utilisant un substrat résistif. Le résultat est un courant de conduction qui

varie en fonction de la tension de polarisation appliquée entre les électrodes. Ces dernières, dans un même plan, donnent une structure appelée "coplanaire". Si les électrodes sont intercalées par une ou plusieurs couches, la structure résultante est appelée "sandwich". Dans notre caractérisation, nous avons utilisé la structure coplanaire. Sur l'échantillon (substrat/SnS), nous avons déposé par pulvérisation deux électrodes métalliques en Or séparées par une distance inter-électrodes de l'ordre du millimètre (Figures II.13 a et b). Ces dépôts d'Or ont été effectués à l'aide d'un pulvérisateur D.C (Edward sputter coter S 150B). Une tension variable (V) appliquée sur l'échantillon créant ainsi un courant (I) mesuré à l'aide d'un KEITHLEY 617 qui permet de mesurer des faibles courants. La différence de potentielle V entre les deux points est :

$$V=R.I \quad (II.10)$$

I : le courant qui passe entre les points, R : la résistance de la couche.

Cette relation représente une variation linéaire entre le courant et la tension (contact Ohmique).

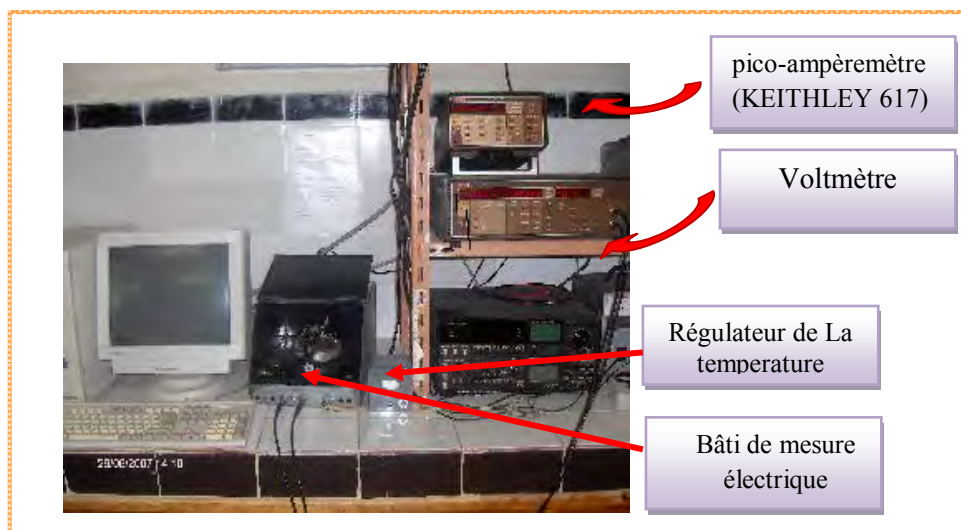


Fig.II.13.a : Système des deux pointes, réalisé au LCMI (Univ. Constantine 1).

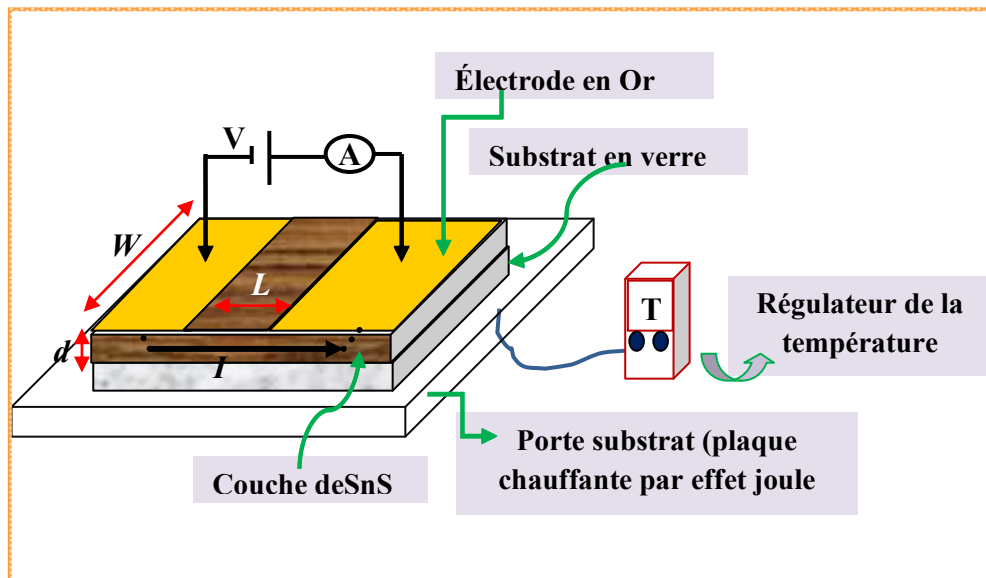
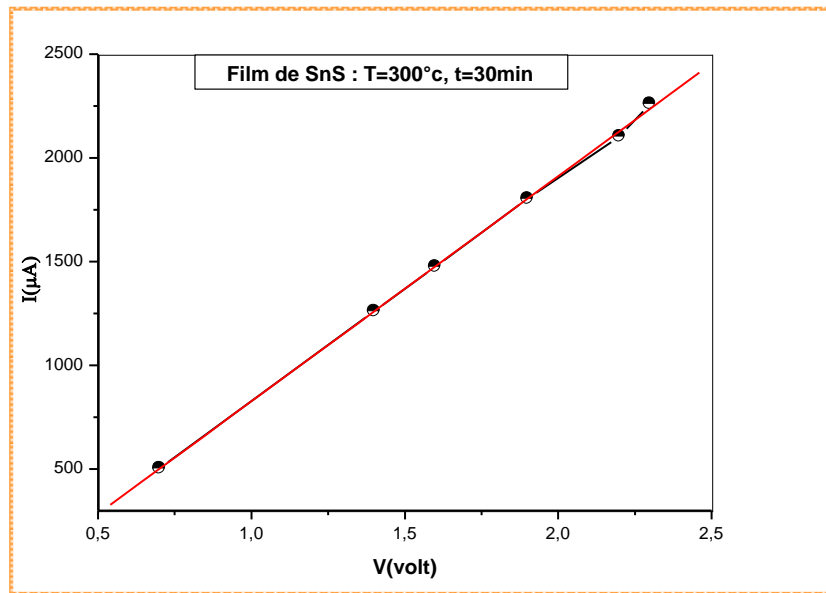


Fig.II.13.b : Principe de mesure électrique par la technique de deux pointes.

Les mesures électriques que nous avons effectués sont principalement des caractéristiques courant-tension ( $I = f(V)$ ). En variant la tension de polarisation de 0 – 30 V le courant qui circule dans l'échantillon est mesuré à l'aide d'un pico-ampèremètre (KEITHLEY 617). La mesure de la pente de la caractéristique courant-tension conduit à la valeur de la résistance, à partir de la loi d'ohm ( $V=RI$ ). Cette loi représente une variation linéaire entre le courant et la tension (contact ohmique). Tenant compte de la géométrie (distance inter-électrodes L, l'épaisseur d et la section de la couche conductrice S), la résistance des échantillons est donnée par :

$$R = \frac{\rho \cdot L}{S} = \frac{\rho \cdot L}{W \cdot d} = \left( \frac{1}{\sigma} \times \frac{L}{W \cdot d} \right) \quad (II.11)$$



**Fig.II.14 :** Exemple d'une caractéristique courant-tension, pour la détermination de la conductivité électrique du film : SnS.

A partir de la caractéristique ohmique  $I = f(V)$ , on peut déduire la conductivité  $\sigma$  à différentes températures (Figure II.14). La conductivité est donnée par l'expression suivante, (Pour chaque température) :

$$\sigma = \left( \frac{L}{W \cdot d} \times \frac{1}{R} \right) \quad (II.12)$$

$\sigma$  : la conductivité électrique du film

R : la résistance électrique du film

w : la largeur de l'électrode

d : l'épaisseur du film

L : la distance entre les deux électrodes

S : la section de la couche conductrice.

#### a. Calcul de l'énergie d'activation

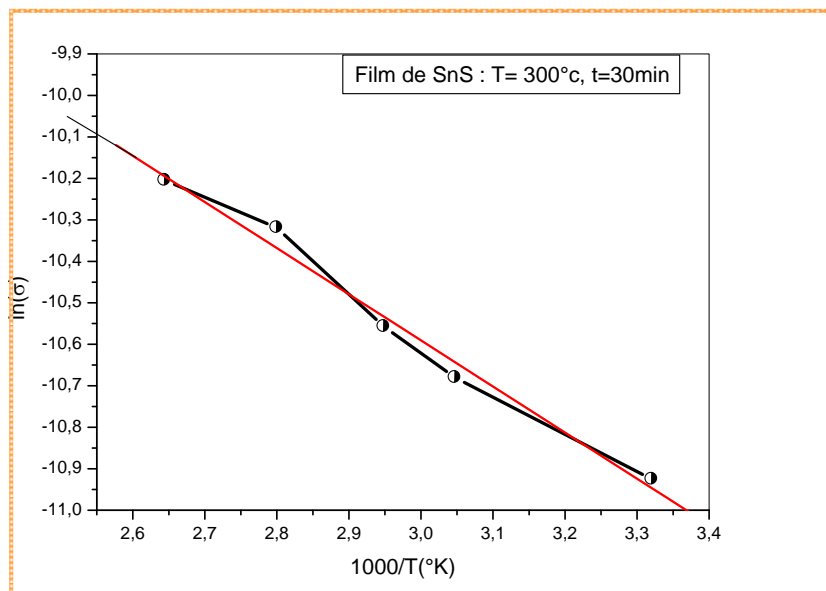
Les mesures (courant-tension) sont effectuées dans l'obscurité pour différentes températures allant de l'ambiante jusqu'à 120°C. Sachant que l'augmentation de la température du semi-conducteur entraîne une augmentation progressive de la densité des porteurs libres, et par conséquent la conductivité croît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

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{K.T}\right) \quad (II.13)$$

Donc :

$$\ln \sigma = \ln \sigma_0 - \frac{E_a}{K.T} \quad (II.14)$$

$E_a$  : énergie d'activation,  $k$  : constante de Boltzmann,  $\sigma_0$  : constante,  $T$  : température de chauffage. Le tracé logarithme de la conductivité en fonction de l'inverse de la température  $\ln \sigma = f(1/T)$ , donne une courbe quasi linéaire, et l'exploitation de sa pente permet d'obtenir l'énergie d'activation (Figure II.15).



**Fig.II.15:** Tracé du logarithme de la conductivité en fonction de l'inverse de la température, pour la détermination de l'énergie d'activation de : SnS.

### b. Mesures par effet Hall

### c. Principe de la mesure

Sous l'influence d'un champ magnétique, les porteurs de charge en mouvement subissent une force  $\vec{F} = q\vec{v} \times \vec{B}$ , ce qui entraîne l'apparition d'une tension supplémentaire entre deux points d'un circuit. Cette réponse à un champ magnétique appliqué est appelée tension Hall. Il est possible de mesurer l'effet Hall sur des couches contactées pour des mesures van der Paw. Ces mesures permettent de remonter à la conductivité, la mobilité et la concentration des porteurs majoritaire dans un semi-conducteur.

### II.5. Caractérisation des hétérojonctions Au/SnS/CdS, ZnS/FTO

La variation de la tension appliquée aux bornes de l'hétérojonction crée un courant  $I$  mesuré, à l'aide d'un traceur de courbe diodoscope (Figure II.16) qui permet de visualiser directement la courbe  $I$ - $V$ . L'appareillage utilisé dans nos mesures est représenté sur la figure suivante :



**Fig.II.16:** Le dispositif de la caractérisation I-V pour le test de la cellule SnS/CdS, ZnS (Labo. LCMI, Univ. Constantine).

Après avoir visualisé la caractéristique, nous avons procédé aux relevés d'un certain nombre de valeurs. Les mesures ont été faites à la température ambiante.



## Chapitre III

---

### Résultats et discussions

---

Dans ce chapitre nous présentons les résultats des caractérisations structurale, optique et électrique des quatre séries d'échantillons menés dans le but d'étudier l'influence des conditions d'élaboration tels que : le temps de dépôt, la température du substrat, la nature du solvant de la solution et le débit d'atomisation de la solution source. Enfin de ce chapitre nous présentons les caractéristiques I(V) des hétérojonctions SnS/CdS et SnS/ZnS réalisées en vue des applications photovoltaïques.

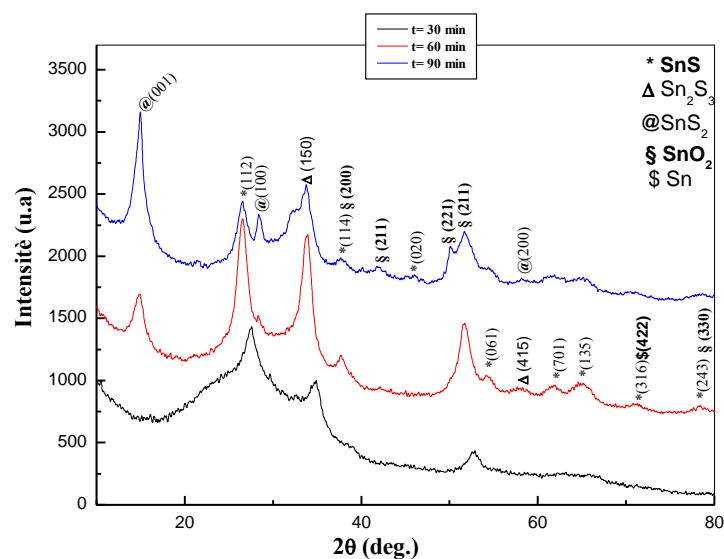
**Partie III.A :**  
**Couches minces de sulfure d'étain**  
**(SnS)**

**Série.1 : L'effet du temps de dépôt**

Dans cette première série de ce chapitre, nous avons étudié l'effet du temps de dépôt, en utilisant le méthanol comme solvant, sur les propriétés structurales des films SnS élaborés par Spray ultrasonique. Les conditions expérimentales utilisées lors de la préparation de cette série sont regroupées dans le chapitre II. Trois temps de dépôt sont utilisés 30, 60 et 90 minutes tout en fixant la température du substrat à 280°C.

**III.1.1 Caractérisation structurale**

La figure III.1 représente les spectres DRX des échantillons de SnS déposés à différents temps de dépôt.



**Fig.III.1:** Spectres de diffraction des RX des films SnS élaborés à différents temps de dépôt: 30, 60 et 90 min.

Pour le spectre du film déposé à 30 minutes, on observe des pics situés à  $2\theta \approx 26.74^\circ$ , correspondant au plan (112) qui caractérise la phase orthorhombique de SnS (phase  $\alpha$  : Selon la carte JCPDS N°: 79-2193). On note également l'existence d'autres pics, moins intenses, situés aux angles  $33.81^\circ$  et  $51.81^\circ$  qui correspondent aux plans (150) et (211) des phases  $\text{Sn}_2\text{S}_3$  et  $\text{SnO}_2$  respectivement.

Avec l'augmentation du temps de dépôt à 60 min., le spectre montre l'apparition de nouveaux pics correspondant aux plans de diffractions (112), (114), (061), (701), (135) et (316) caractérisant la phase SnS de la structure orthorhombique. L'émergence de ces pics indique que l'accroissement du temps a pour effet d'améliorer la poly-cristallinités des couches. Le pic relatif au plan (112) devient plus intense et plus net indiquant aussi l'amélioration de la cristallinité des films, ceci est dû à l'augmentation de l'épaisseur ]1[. En compagnie de la phase SnS il y a d'autres pics tels que (001) et (114) correspondant aux phases de  $\text{SnS}_2$  et  $\text{Sn}_2\text{S}_3$ . D'autre part, on voit la présence de petits pics relatifs aux phases secondaires de  $\text{SnO}_2$  et Sn métallique, localisés aux angles  $2\theta = 50^\circ$  et  $71^\circ$ , assignés aux plans (221) et (422) de chaque phase respectivement.

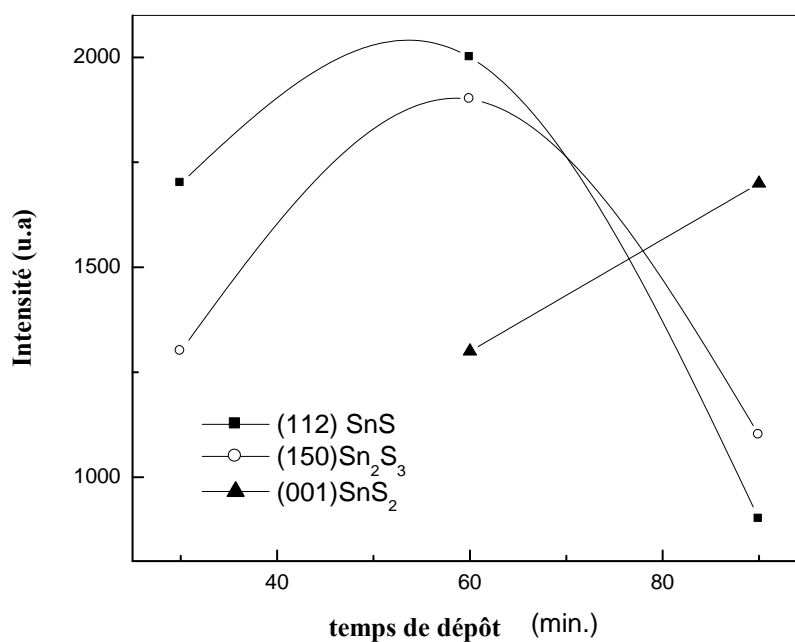
La formation de dioxyde d'étain et Sn métallique est causé par l'exo-diffusion du soufre qui est connu comme un élément très volatil. La carence en soufre est remplacée par l'oxygène. La même observation a été rapportée par Yue et al [2] sur des films de SnS. Après un recuit sous air à  $250^\circ\text{C}$ , ils ont observé que la phase SnS a été totalement convertie en  $\text{SnO}_2$ . Ils ont interprété cette transition par l'évaporation de soufre. Par ailleurs, la présence de petites cristallites de Sn métallique a été rapportée par Cheng et al. [3], suite à un traitement thermique sous air à la température de  $400^\circ\text{C}$  des films minces de SnS déposés par la technique PECVD.

En augmentant le temps de dépôt jusqu'à 90 min, les couches sont aussi poly-cristallines (fig.III.1), on constate d'une part, l'apparition des mêmes raies caractéristiques de la phase SnS. D'autre part, nous notons la diminution des intensités des deux pics correspondant aux plans (112) et (150). En revanche, bien que les pics de  $\text{SnO}_2$  et Sn demeurent présents, le pic correspondant au plan (100) de la phase  $\text{SnS}_2$  devient plus intense et plus net.

On peut conclure donc qu'avec l'augmentation du temps de la composition et la constitution des films sont changées du mono-sulfure en bisulfure.

La Figure. III.2 montre la variation, en fonction du temps de dépôt, des intensités de trois pics qui correspondent aux plans (112), (150) et (001) relatifs aux phases SnS, Sn<sub>2</sub>S<sub>3</sub> et SnS<sub>2</sub>. Nous remarquons l'augmentation de l'intensité des pics qui correspondent aux plans (112) et (150) avec le temps jusqu'à 60 minutes, au-delà duquel, le pic correspondant au plan (001) devient dominant indiquant le changement de phase durant la croissance des films. Ce changement de phase est une conséquence de la diffusion du soufre du volume vers la surface du film comme le suggère les images MEB.

Indépendamment de la méthode de dépôt, plusieurs auteurs ont noté la présence des phases Sn<sub>2</sub>S<sub>3</sub> et SnS<sub>2</sub> avec celle de SnS avec l'augmentation de la température du substrat ou lorsqu'on lui fait subir un recuit [3-5]. En couches minces SnS thermiquement évaporées, Ogah et al [6] ont observé la formation SnS<sub>2</sub> et Sn<sub>2</sub>S<sub>3</sub> avec l'augmentation de la température de recuit et ont noté qu'à hautes températures de recuit le Sn se sépare du Soufre et forme de l'étain métallique. Ceci est en parfait accord avec l'évolution de la structure et le changement des phases, avec l'augmentation du temps de dépôt, observé dans notre travail.



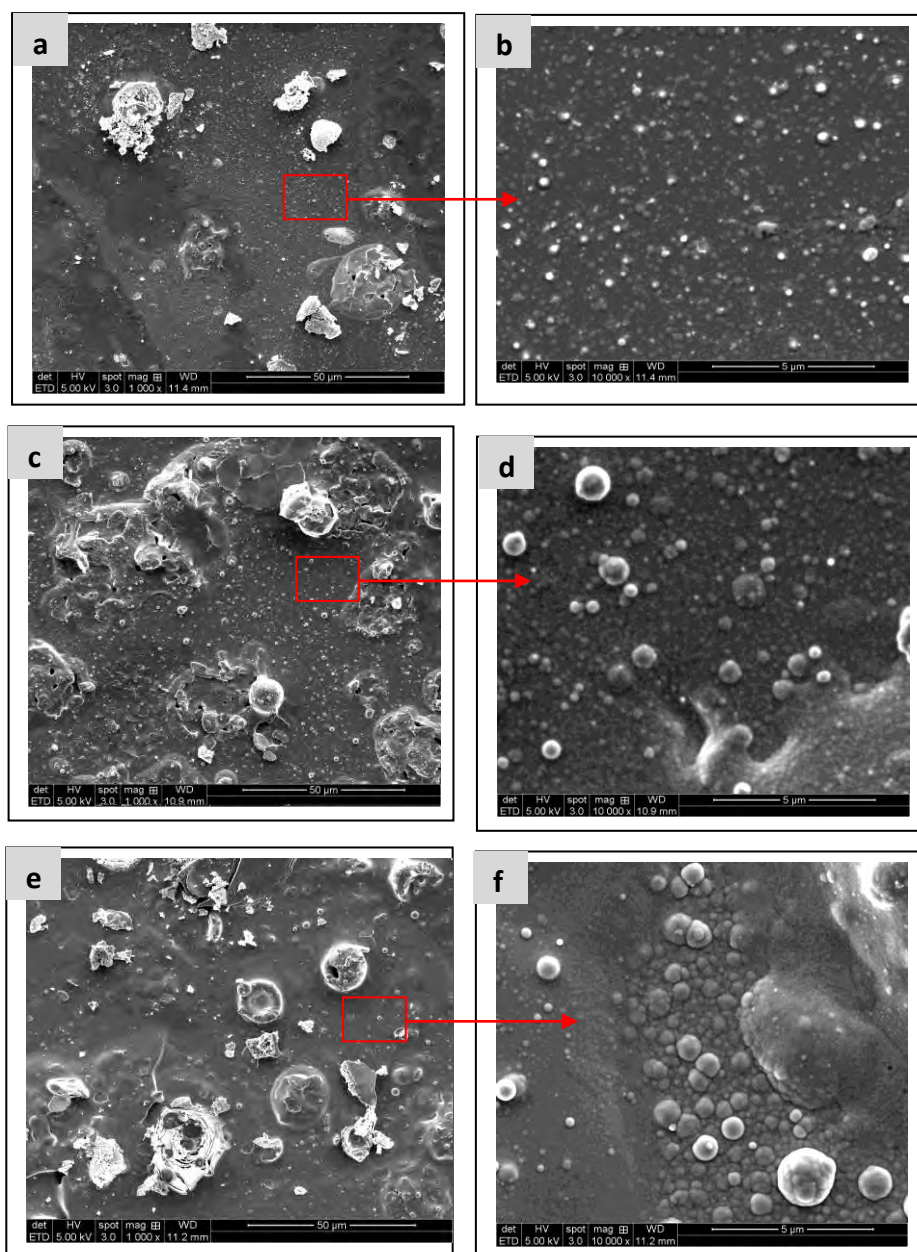
**Fig.III.2** : Variation des intensités des pics le plus intenses de différentes phases actuelles en fonction du temps de dépôt.

### III.1.2 La morphologie et la composition des films

#### a) La morphologie

L'observation des surfaces des films en microscope électronique à balayage permet à la fois de vérifier l'homogénéité des films, la forme des grains et des agrégats ainsi que l'analyse qualitative des couches.

Les images du MEB des films déposés avec différents temps de dépôt sont représentées sur la figure.III.3. (a-f).

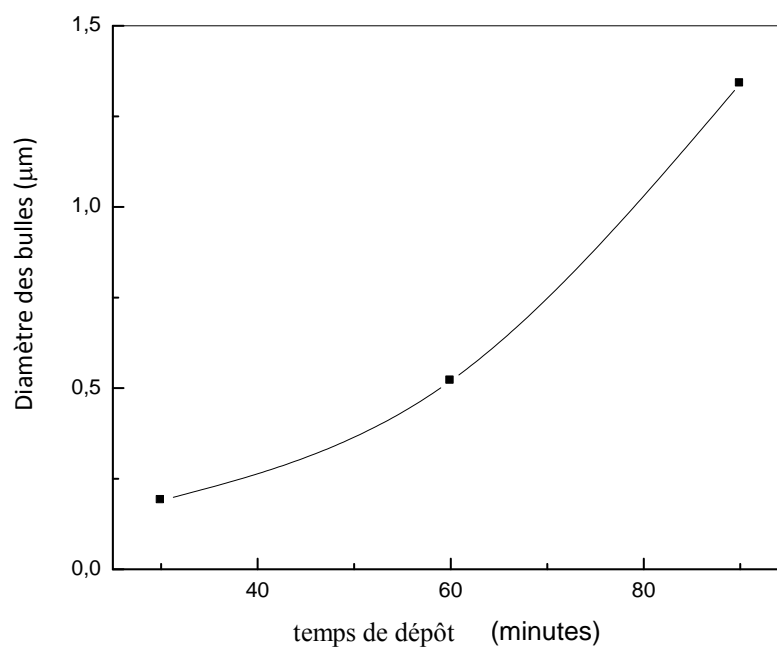


**Fig.III.3** : Images MEB des films SnS déposés par spray ultrasonique à différents temps de dépôt : (a, b) 30 min, (c, d) 60 min et (e, f) 90 min.

D'après la figure III.3, la surface des films est rugueuse, dense et granulaire. Comme on peut le voir, la surface du film contient des protubérances et des bulles avec une distribution aléatoire. Le nombre et le diamètre des bulles augmentent avec le temps de dépôt (Fig.III.3, d et f).

La variation de diamètre des bulles moyennes en fonction au temps de dépôt estimé à partir des images de MEB est rapportée sur la fig.III.4. Les diamètres des bulles varient de 0.2 à 1.3  $\mu\text{m}$ .

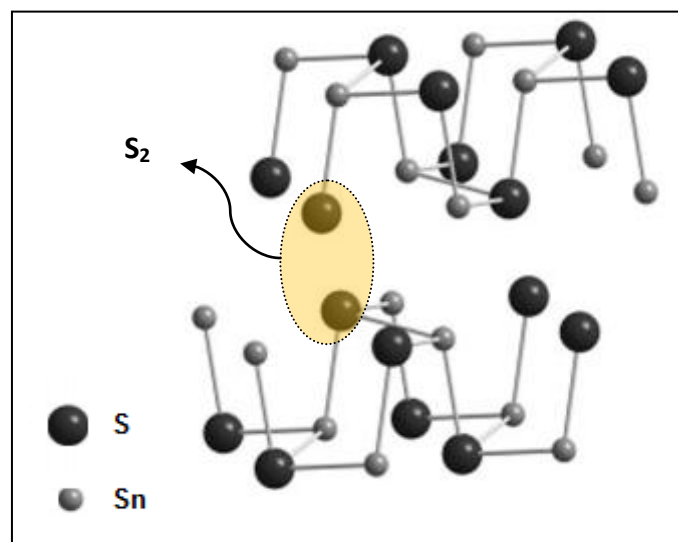
Comme on peut le voir dans certaines régions, il ya des explosions des bulles accompagnés d'éjection de la matière, ceci indique qu'il y a une formation en volume d'un gaz pendant la croissance du film ce qui cause l'émergence des bulles en surface.



**Fig.III.4** : Variations du diamètre des bulbes en fonction du temps de dépôt

Il faut rappeler que les films semi-conducteurs SnS cristallisent en deux phases : la phase  $\alpha$  orthorhombique, stable à basse température et la phase  $\beta$  Zinc blende stable à une température supérieure ou égale 800°C [7].

Du point de vue cristallographique, dans la phase  $\alpha$  de SnS, l'atome de l'étain (Sn) est fortement lié à deux atomes de soufre (S) dans le même plan et faiblement lié à un troisième atome de S situé à la normale de ce plan comme représenté sur la figure III.5 ou les plans les plus proches sont faiblement liés par les liaisons de Vander Waals [8]. Les deux atomes de soufre entre ces plans, peuvent se regrouper pour former le gaz  $S_2$  et former deux plans distincts (car ils sont faiblement liés à des atomes de Sn). Cela peut expliquer la formation de gaz  $S_2$  et par conséquent les bulles qui émergent et explosent en surface. Il est également possible que les gaz  $SO_2$ , CO,  $H_2S$  et  $CO_2$  peuvent se former à partir des réactions avec le méthanol ( $CH_3OH$ ) utilisé comme solvant.



**Figure.III.5 :** Structure orthorhombique SnS montrant la formation de gaz et libération de  $S_2$ .

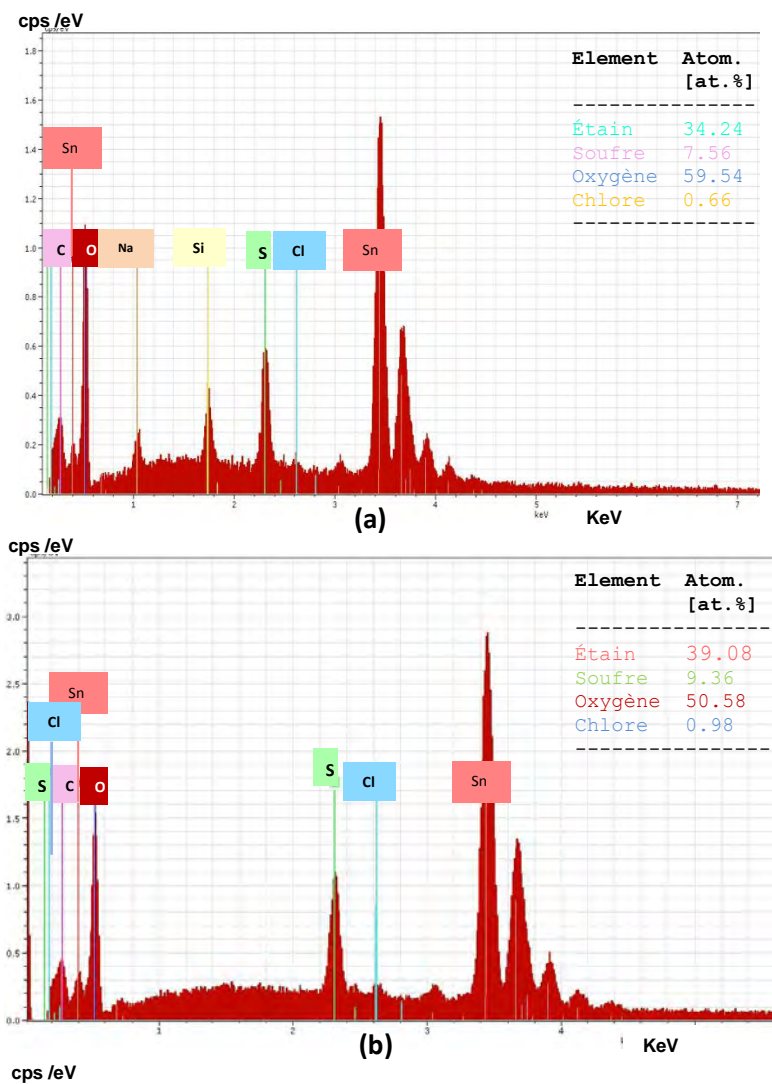
Plusieurs auteurs [9,10] ont noté une grande rugosité de la surface des films SnS, la formation des vides, la fragmentation des grains avec l'augmentation de la température de recuit accompagnant la réduction du soufre. Ces observations peuvent être expliquées par la formation de  $S_2$  en volume et par conséquent la migration et l'explosion des bulles à la surface du film selon le modèle d'exo-diffusion du soufre présenté dans ce travail.

#### **b) La composition du film**

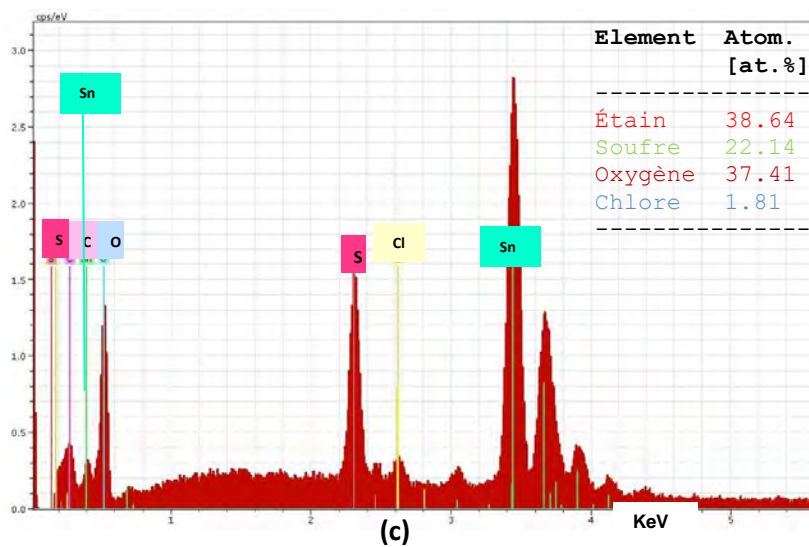
Afin de confirmer la composition de nos films nous avons eu recours à l'analyse par EDX à l'aide d'un microscope électronique à balayage équipé d'une telle analyse

(chapitre II). Sur la figure.III.6 (a-c), nous avons rapporté des spectres typiques d'EDX des films SnS déposés par spray ultrasonique à différents temps de dépôt.

Les spectres EDX des couches élaboré à 30, 60 et 90 minutes montrent la présence de deux éléments Sn et le S constituant le film de SnS avec des intensités différentes. On remarque, également, la présence d'autres éléments dans le spectre comme C, O et Cl. Ce dernier élément est un signe clair que le précurseur  $\text{SnCl}_2$  n'est pas totalement consommé à la température  $280^\circ\text{C}$ , mais la présence de l'oxygène et du carbone peuvent provenir probablement du méthanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) et de la thio-urée ( $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ ) utilisés dans la solution du dépôt.







**Fig.III.6** : Spectres EDX des couches minces de SnS préparées par spray à différents temps de dépôt : (a) 30 min, (b) 60 min et (c) 90 min.

Comme on peut le voir et à partir de ces spectres, le pourcentage atomique du soufre augmente avec l'augmentation du temps de dépôt, ceci indique que les surfaces de nos films sont riches en soufre et nous notons aussi la présence d'oxygène en grande quantité. Cependant, on note qu'avec l'accroissement du temps de dépôt, en l'occurrence l'augmentation de l'épaisseur du film, les concentrations atomiques en surface du soufre et de l'oxygène se concurrencent. Le taux de soufre augmente au détriment du taux d'oxygène.

L'oxygène peut avoir deux origines : le substrat ( $\text{SiO}_2$ ) et le film, comme confirme le DRX (présence de la phase  $\text{SnO}_2$ ).

Sur la figure III.7, nous avons rapporté la variation du rapport Sn/S en fonction du temps de dépôt, le rapport de Sn/S est réduits avec du temps de dépôt, ceci dû à la migration du soufre du volume vers la surface du film ce que conforme l'analyse du DRX et le MEB.

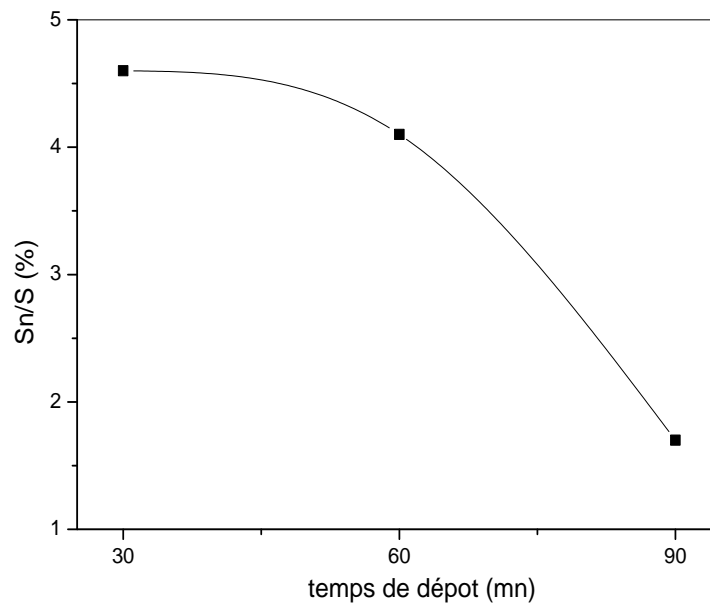


Fig.III.7 : variation du rapport Sn/S en fonction du temps de dépôt.

### Série .2 : L'effet du solvant

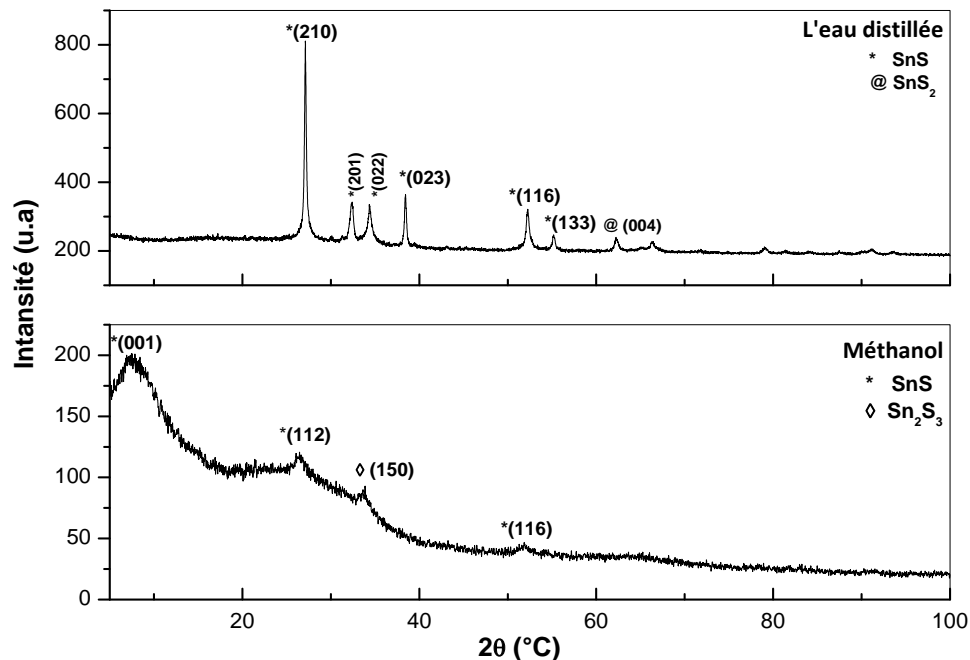
Dans cette seconde série, nous avons étudié l'influence de la nature du solvant sur les propriétés fondamentales des couches SnS. dans cette étude nous avons utilisé deux types de solvant à savoir le méthanol et l'eau distillée. La température de substrat a été fixée à 300 °C et le temps de dépôt a été maintenu égal à 10 minutes.

#### III.1. Caractérisation structurale

Sur la figure 8, nous avons présenté les spectres de diffraction des rayons X des films élaborés avec les deux solvants utilisés.

Le spectre du film préparé avec de l'eau distillée contient des pics bien clairs et intenses par contre le spectre du film préparé avec le méthanol est un peu diffus avec des larges pics de faibles intensités. La différence dans les intensités des pic est probablement due à la différence dans les épaisseurs des films car le film préparé avec de l'eau distillée a une épaisseur de l'ordre de 5000 nm, contrairement au film préparé avec le méthanol ; il est plus mince, d'une épaisseur de 538 nm (soit dix fois moins épais). Le film préparé avec de l'eau distillée est composé essentiellement de la phase polycristalline SnS (voir(fig.8a) prouvée par les pics relatifs aux plans (210), (201), (022), (023), (116) et

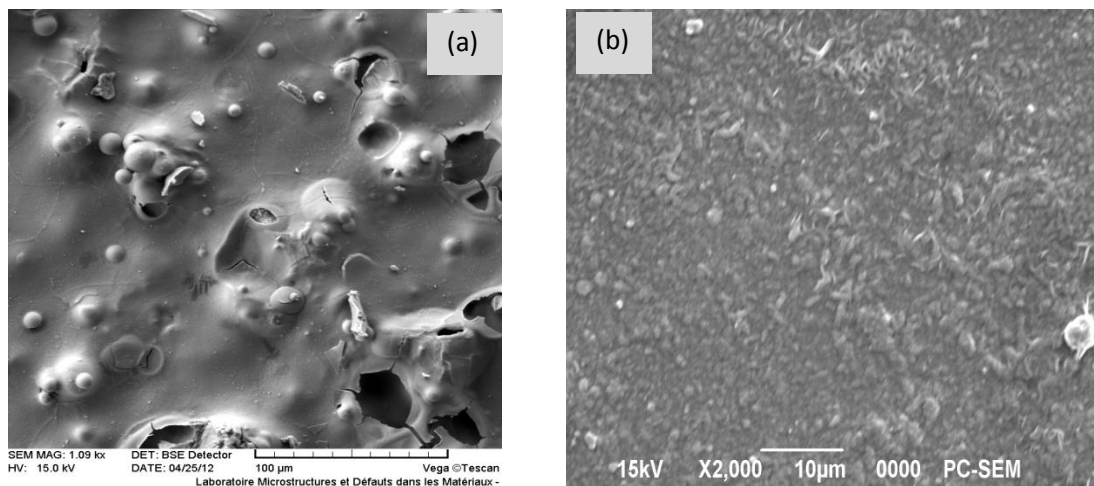
(133) de la structure orthorhombique on voit aussi un faible pic de la phase  $\text{SnS}_2$  relatif au plan (004). Cependant, pour le film préparé avec du méthanol (fig.8b) nous observons la présence d'un pic très large à faible angle de diffraction sous forme d'une bosse. Ce dernier est caractéristique de la présence d'une phase amorphe dans nos films.



**Fig.III.8** : Spectres de DRX des couches minces SnS déposées par : le méthanol et l'eau distillée.

### III.2. Caractérisation morphologique

Les figures III.9(a) et (b) représentent les images MEB des surfaces des films déposés avec du méthanol (fig.III.9(a)) et l'eau distillée (fig.III.9(b)). Le film déposé avec du méthanol est rugueux, la surface du film contient des cratères et des bulles du à l'exo-diffusion des gaz formés lors de la croissance du film. Ce résultat est une conséquence de l'exo-diffusion du soufre des couches profondes du matériau vers la surface en croissance [11], phénomène qui peut être accru avec la température de substrat. Cependant, le film déposé avec de l'eau distillée à un aspect est lisse, uniforme, compact et homogène (fig.III.9(b)).

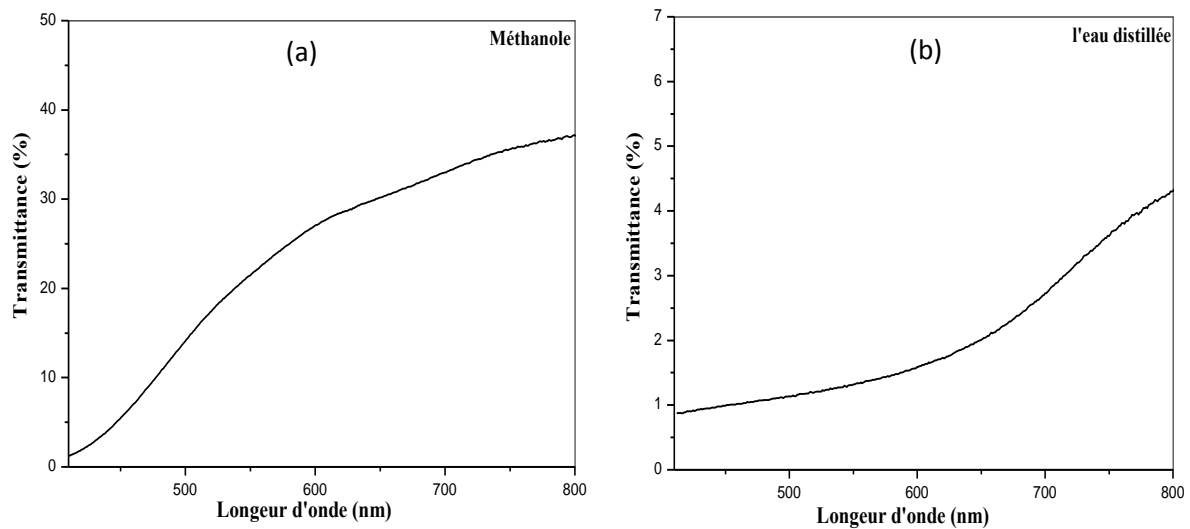


**Fig.III.9 :** Images MEB des couches minces SnS déposées avec : (a) le méthanol et (b) eau distillée.

L'absence de protubérance et de cratère en surface du film préparé avec l'eau distillée comme solvant, contrairement au cas du méthanol, indique clairement que la décomposition rapide du méthanol au contact de la surface chaude du substrat est la principale cause de formation des gaz durant la croissance des films. D'autre part, les gaz formés sont probablement du CO ; CO<sub>2</sub> ; H<sub>2</sub>S et SO ; ces gaz sont formés suite à l'oxydation du carbone et du soufre. D'autre part, ces réaction de combustion sont exo-énergétiques ceci a pour conséquence une augmentation de la température. Ainsi la température du substrat sera plus élevée que la température de consigne ce qui favorise davantage la formation de bulles et de micro cratères durant la croissance des films.

### III.3. Caractérisations Optiques

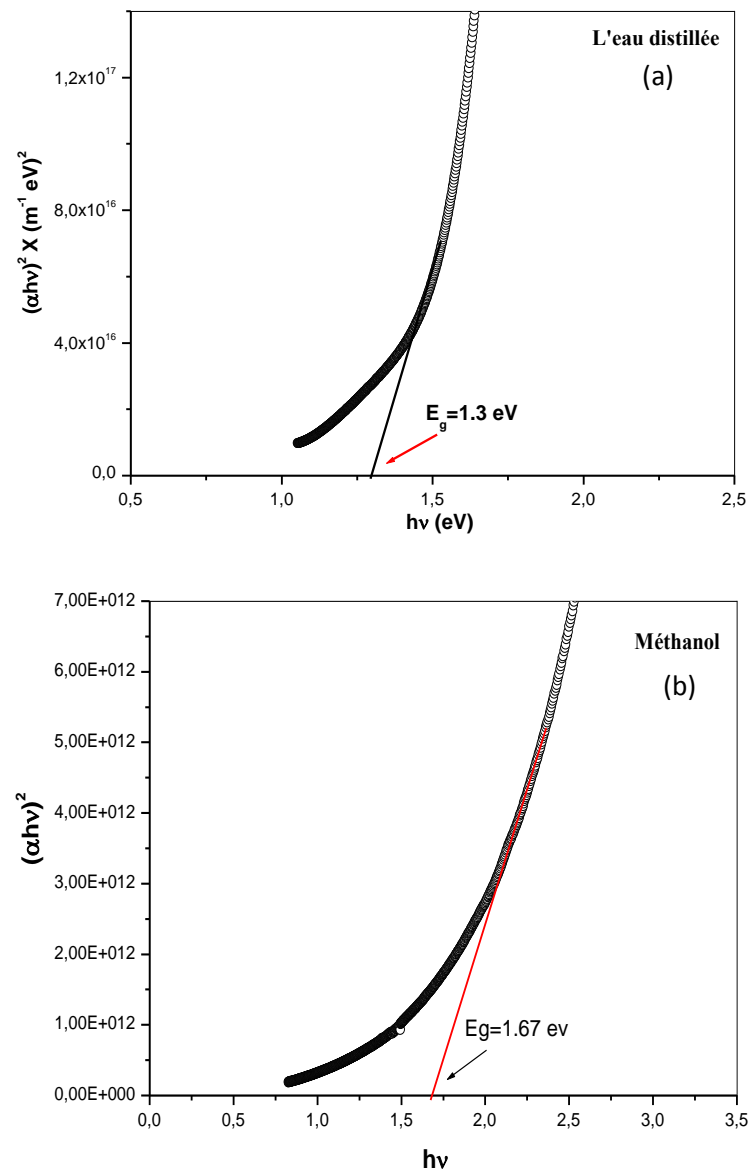
Les figures III.10(a) et 10(b), représentent la variation de la transmittance en fonction de la longueur d'onde des films préparés par les deux solvants. Les mesures de la transmittance ont été portés dans la gamme des longueurs d'onde 300-800 nm, dans une région de forte transparence située entre 600 et 800 nm, les films déposés avec du méthanol (fig.III.10a) sont plus transparents que ceux préparés avec de l'eau distillée qui donnent des transmissions (fig.III.10b) de l'ordre de 35% et 5% respectivement. Cette différence dans la transmission est due au grand écart dans les épaisseurs des films. En effet, le film préparé avec l'eau distillée a une épaisseur dix fois plus importante que celle du film préparé avec de l'alcool.



**Fig.III.10** : Spectres de la transmittance en fonction de la longueur d'onde obtenus dans des films préparés par : (a) le méthanol et (b) l'eau distillée.

### a) Le gap optique

Les figures 11(a) et (b), présentent la variation de  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de l'énergie du photon incident ( $h\nu$ ) des films préparés par les deux solvants. L'extrapolation de la partie linéaire de ces courbes nous permet de déterminer l'énergie du gap  $E_g$ , elle est de l'ordre de 1.67eV et 1.3eV pour le méthanol et l'eau distillée respectivement. Le résultat obtenu nous permet de conclure que l'énergie de gap varie avec la nature du solvant. Ce résultat est la conséquence de l'épaisseur des films mais surtout de l'existence des impuretés comme Sn métallique et des phases indésirables comme  $\text{SnS}_2$  et  $\text{SnO}_2$  qui ont un large gap de l'ordre 2.4 et 3.2eV respectivement [11, 14], ce qui explique l'élargissement du gap optique des couches déposées avec le méthanol par comparaison au film déposés avec l'eau distillée.



**Fig.III.11** : Variation de  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de l'énergie du photon ( $h\nu$ ) des couches déposées avec : (a) le méthanol et (b) l'eau distillée.

### III.4. Caractérisation électrique

Dans le tableau (III.1), nous avons rapporté la variation de la conductivité électrique mesurée par effet Hall dans les deux films. Indépendamment de la nature du solvant utilisé la conductivité électrique des films est de type p. Cependant, la conductivité du film préparé par l'eau distillée est plus élevée (d'un ordre de décade) que celle obtenue par le méthanol.

Solvent	$E_g$ (eV)	d (nm)	Conductivité ( $\Omega.cm$ ) <sup>-1</sup>	Energie d'activation (eV)	Mobilité ( $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$ )	Type
Méthanol	1.67	538	$3.07 \times 10^{-4}$	0.37	24	p
L'eau Distillée	1.20	4929	$5.15 \times 10^{-3}$	0.075	$7 \times 10^2$	P

**Tab.III.1 :** Tableau comparatif des propriétés électriques des couches minces de SnS déposées avec du méthanol et de l'eau distillée comme dissolvants : le gap optique, l'épaisseur, la conductivité électrique et l'énergie d'activation.

Cette supériorité de la conductivité dans le film préparé par l'eau distillée par rapport à celle du film réalisé à partir du méthanol est due à la mobilité des porteurs (tableau III.1) comme le suggère les images MEB, ou on voit que le film préparé avec le méthanol est rugueux et contient des cavités qui entravent le mouvement des électrons.

### Série .3 : L'effet du débit d'atomisation

Dans cette série, nous présentons les résultats de l'étude de l'effet du débit d'atomisation sur les propriétés fondamentales des couches SnS. Dans cette partie, nous avons utilisé l'eau distillée comme solvant ; la température du substrat a été fixée à 300 °C mais le débit de la solution a été varié dans la gamme de 5 à 30 ml /h. Le contrôle de débit est effectué grâce à un dispositif de pousse seringue à débit réglable. Le temps de dépôt a été maintenu égal à 30 minutes.

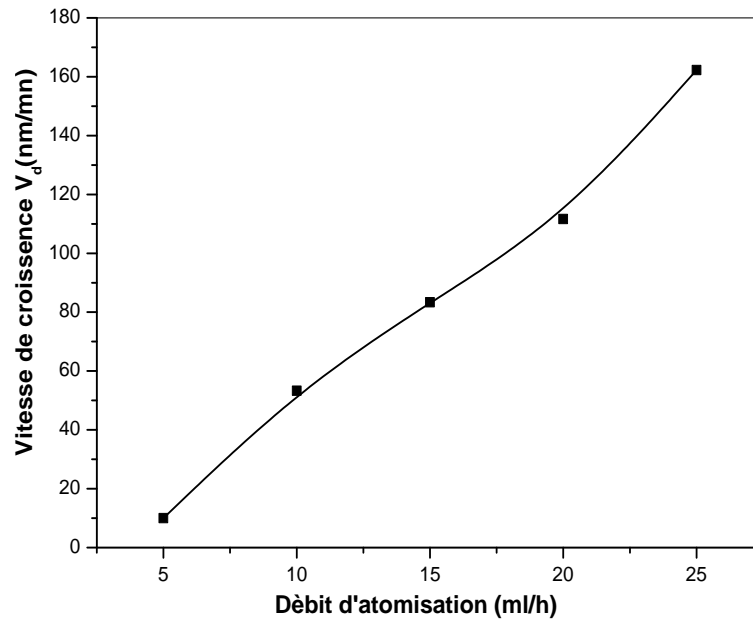
#### III.2.1. Vitesse de croissance

La figure III.12. Représente la variation de la vitesse de croissance " $V_d$ " en fonction du débit d'atomisation. Comme on peut le voir, la vitesse de croissance augmente avec le débit d'atomisation d'une manière quasi linéaire.

La vitesse de croissance varie de 20 à 150 nm/min dans la gamme du débit étudiée.

Cette influence est due à la quantité de la solution qui active la réaction chimique en surface des espèces contribuant à la formation du film. En effet plus le débit

d'atomisation pulvérisée augmente, plus la quantité des gouttelettes (précurseurs) arrivants sur le substrat est suffisamment importante pour former une couche plus épaisse.



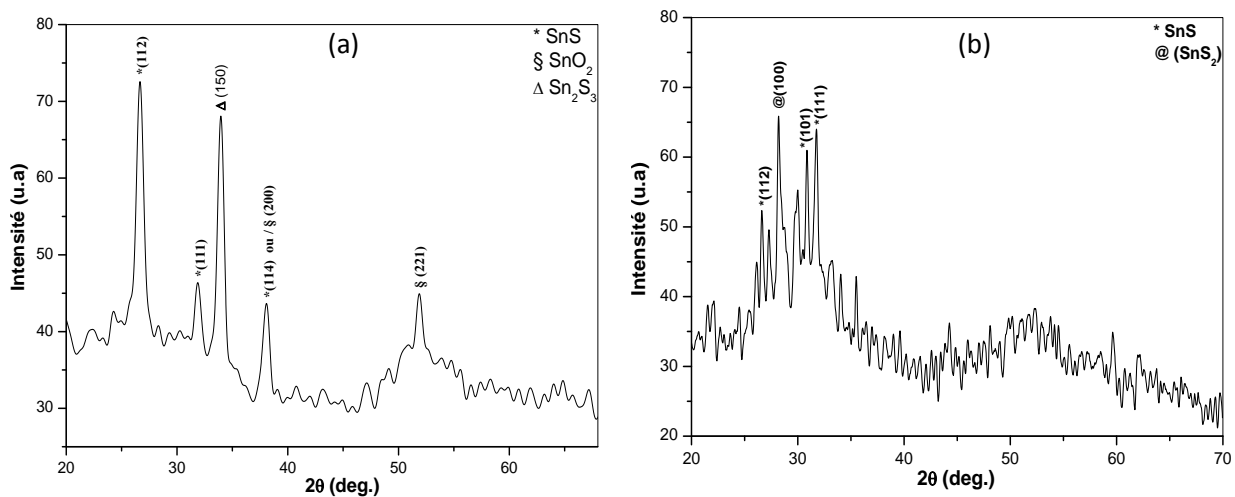
**Fig.III.12 :** Variation de la vitesse de croissance des films SnS déposés pendant 30 min. en fonction du débit d'atomisation.

## III.2 Caractérisation structurale

### a) Diffraction des RX

Sur la figure III.13. (a) et (b) nous avons rapporté des spectres de diffraction des RX des films SnS déposés avec deux différents débits de la solution, 5 ml/h et 10 ml/h.





**Fig.III.13** : Spectres des diffractions de RX de film SnS déposés par spray avec deux débits de la solution : (a) 5 ml/h et (b) 10 ml/h.

A faible débit de 5 ml/h (fig.III 13. (a)) les films sont bien cristallisés. On note la présence de deux phases : SnS et Sn<sub>2</sub>S<sub>3</sub> avec la dominance de la première. Les pics caractéristiques de la phase SnS apparaissent aux différents angles :  $2\theta = 26.7^\circ$ ,  $31.8^\circ$ ,  $38.11^\circ$ , qui sont assignés au plan suivants (112), (111) et (114) caractéristiques de la phase orthorhombique de SnS. En revanche, le pic situé à  $2\theta = 33.93^\circ$  correspond au plan (150) de la phase Sn<sub>2</sub>S<sub>3</sub>.

Par ailleurs, nous avons détecté la présence d'une phase secondaire indésirable de dioxyde d'étain SnO<sub>2</sub>, grâce au pic situé à  $2\theta = 51.90^\circ$  relatif au plan d'orientation (211) du dioxyde d'étain. La formation de cette dernière phase est causée par le faible débit utilisé laissant ainsi le temps à l'oxygène de l'air pour réagir à la surface du film en cours de croissance et favoriser la croissance de l'oxyde d'étain.

Sur la figure III.13. (b), nous avons rapporté le spectre DRX des films préparés avec un débit plus élevé de 10 ml/h. Dans ce spectre on observe l'émergence d'un nouveau pic de la phase orthorhombique SnS d'orientation (101), suivie de l'augmentation de l'intensité du pic qui correspond au plan (111) et de la diminution le pic d'orientation (112) de la même phase. On constate aussi l'absence de la phase Sn<sub>2</sub>S<sub>3</sub> et de la phase secondaire SnO<sub>2</sub>; en revanche nous avons constaté l'émergence de la phase SnS<sub>2</sub> confirmée par le pic relatif au plan (100).

Ceci indique la possibilité de contrôler les phases en variant simplement le débit de la solution. En effet, le flux des espèces arrivant sur la surface du film en croissance peut altérer et modifier le type de réactions en surface contribuant à la formation du film.

### b) Spectroscopie Raman

Sur la figure III.14 (a-e), nous avons représenté les spectres Raman des films obtenus avec différents débits. La longueur d'onde excitatrice utilisée dans ces mesures est de 633nm.

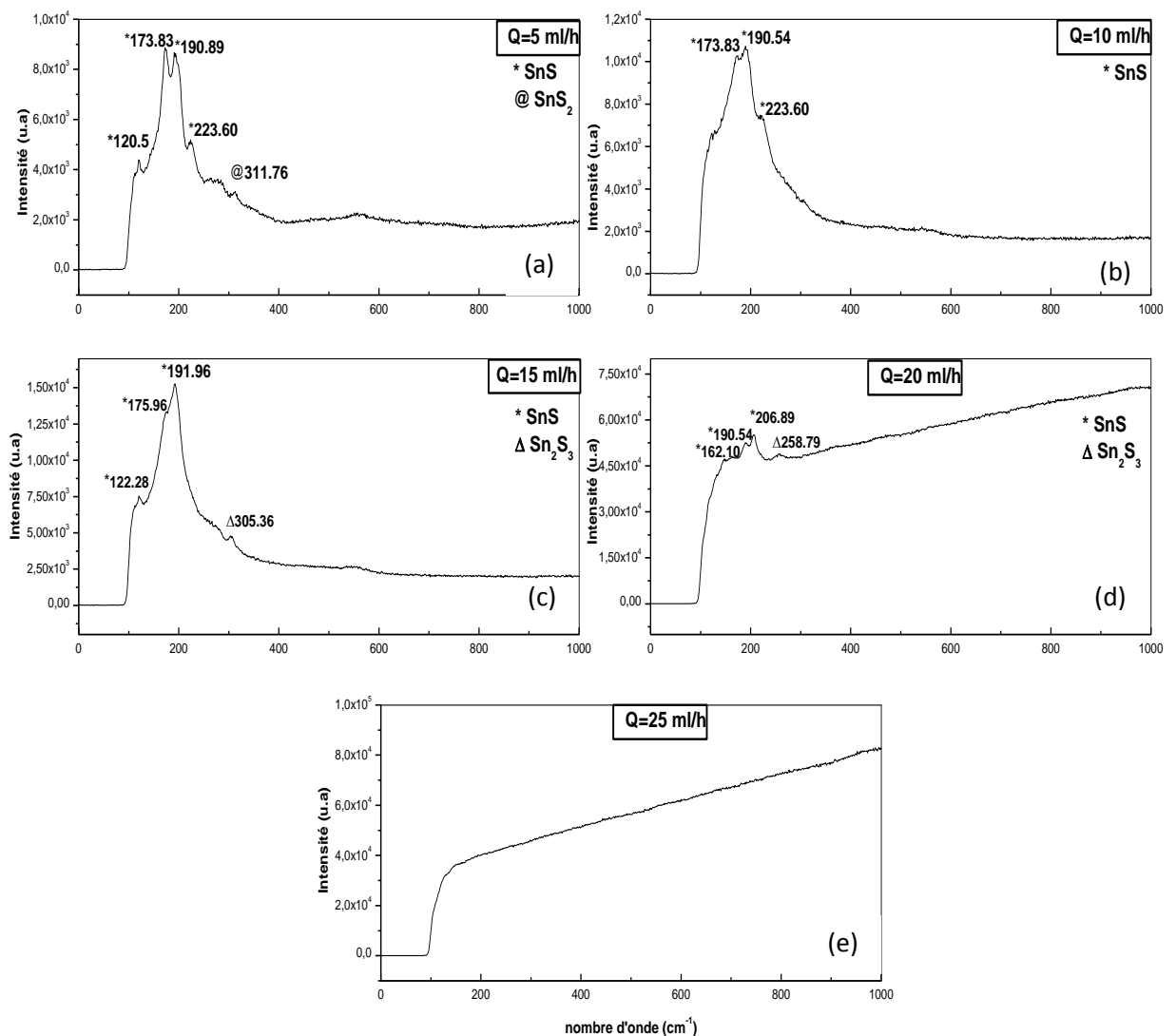


Fig.III.14 : Spectres Raman des films minces SnS préparés à différents débits d'atomisation de la solution.

On observe, sur les spectres des films déposés à 5, 10, 15, 20 et 25 ml/h, la présence des pics caractéristiques des trois phases de SnS, SnS<sub>2</sub> et Sn<sub>2</sub>S<sub>3</sub> avec la dominance de la phase SnS. Les positions des pics correspondant aux trois phases avec leurs énergies de formations sont résumées dans le tableau.III.4.

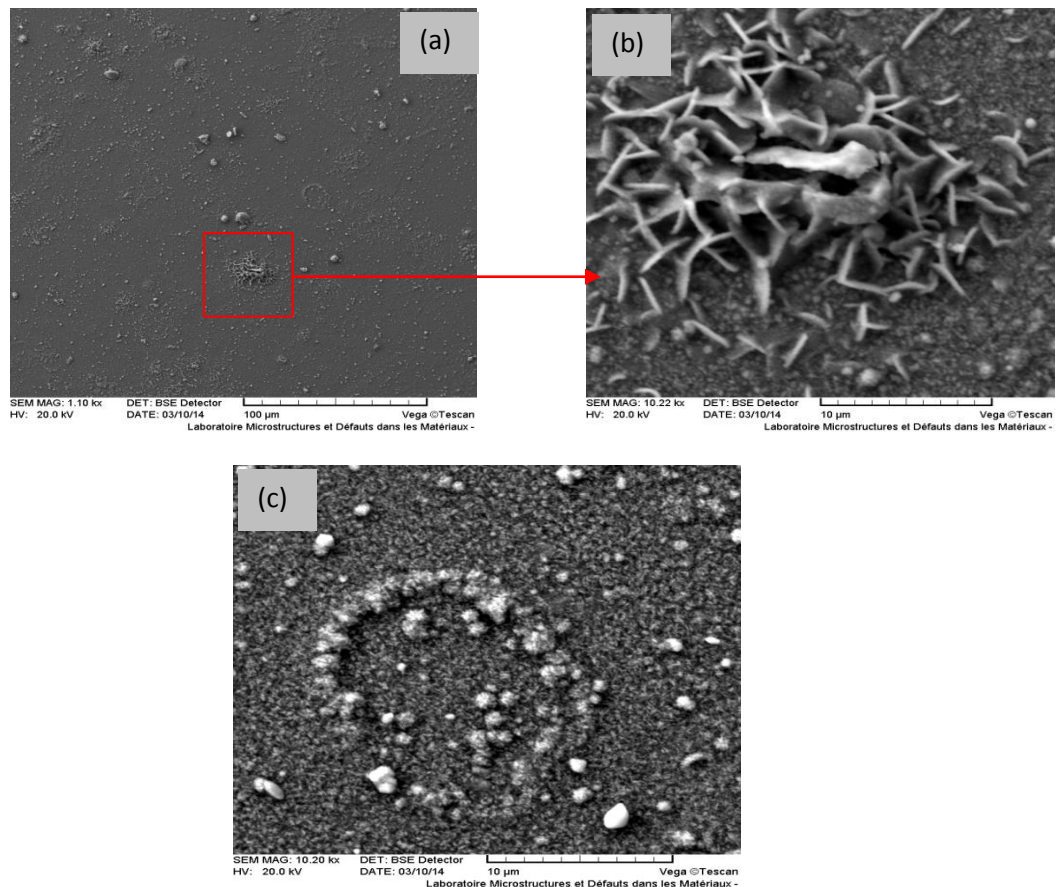
D'après cette analyse on peut conclure, que la phase SnS est la phase la plus dominante dans la constitution du matériau. Elle est la plus stable car elle possède l'énergie de formation la plus faible. Ceci est dû à la stabilité de la liaison du soufre avec l'ion Sn<sup>+2</sup> exigée pour la formation de SnS par rapport à celle de l'ion Sn<sup>+4</sup> qui favorise la formation des autres phases telles que SnS<sub>2</sub> ou Sn<sub>2</sub>S<sub>3</sub> que l'on trouve en faibles proportions dans les couches préparées avec des débits relativement élevés.

Phases	H <sub>f</sub> (K <sub>j</sub> .mol <sup>-1</sup> )	Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	réf.
SnS	-100 à -108	, 106, 121, 173,181, 219, 239, 286, 609	[15-21]
SnS <sub>2</sub>	-148 à -182	311	
Sn <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	-249 à 297	181, 303 et 153	

**Tab.III.2 :** Enthalpie de formation et le nombre d'onde des différentes phases composées par l'étain et le soufre

### III.3. Caractérisation morphologique

Les surfaces de nos films ont été analysées par microscopie électronique à balayage (MEB). Les images du MEB des films SnS déposés par spray ultrasonique avec deux débits d'atomisation de 5 ml/h et 10 ml/h sont représentées sur les figures III.15. (a, b et c). Dans tous les cas on constate que les surfaces du film présentent un aspect uniforme et compact et dense avec la formation de feuillets en surface pour les films préparés à faible débit (figure III.15.b) ou en granulé pour le film déposé avec un fort débit (figure III.15.c).



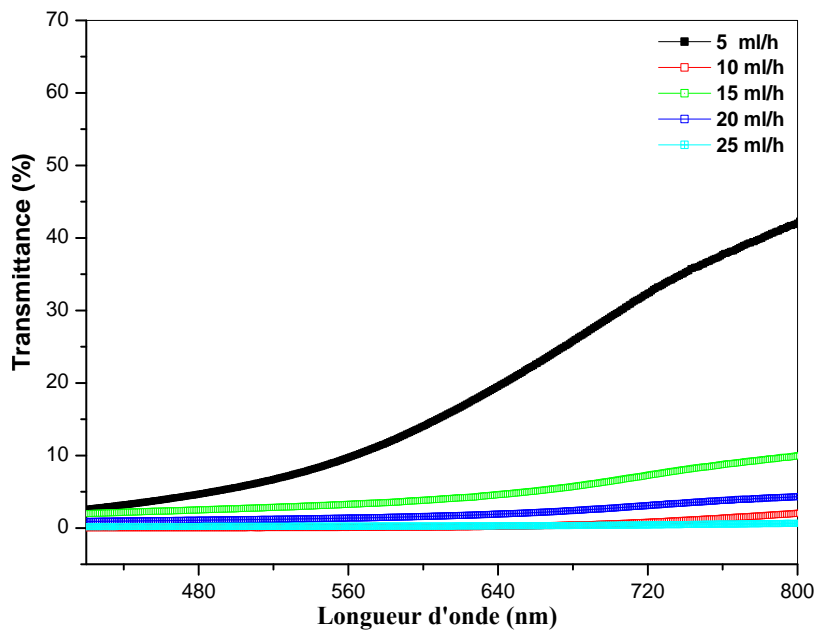
**Figure III.15 :** Images MEB des films SnS déposés par spray ultrasonique avec deux débits d'atomisation, (a et b) : 5 ml/h et (c) : 10 ml/h.

### III.4 Caractérisation optique

#### a) Transmittance

Les propriétés optiques des tous les films SnS ont été caractérisé à l'aide d'un spectrophotomètre de type (UV-3101 PC-SHIMADZU) à double faisceaux, travaillant dans la gamme UV-Visible de 300 à 3000 nm. Puisque les couches de SnS sont généralement utilisées comme couche absorbante dans les cellules solaires leurs propriétés optiques, en l'occurrence l'absorbance dans le visible est une propriété importante pour le bon rendement de la cellule solaire.

Les spectres de transmission du rayonnement par les couches préparées à différents débits de la solution sont représentés sur la figure III.16.



**Fig.III.16 :** Spectres de la transmittance en fonction de la longueur d'onde des films préparés à différents débits d'atomisation.

En raison de l'épaisseur, les films préparés à faible débit 5ml/h ont une plus grande transmittance. En revanche, les films préparés à un débit supérieur ou égal à 10 ml/h. ont une faible transmittance dans la gamme de visible ( $T \leq 5\%$ ). En effet, un faible débit d'atomisation conduit à des couches plus minces pour le même temps de déposition (dans notre cas 30 minutes). Les films déposés avec un débit plus élevé sont totalement absorbants du rayonnement dans le visible (400-600 nm).

### b) Gap optique et le steepness

À partir des spectres de transmittance, il est possible de déduire le gap optique  $E_g$  et le désordre  $E_{00}$  dans les films. Nous rappelons que lors du dépôt des couches de SnS par spray ultrasonique, il ya un phénomène d'exo-diffusion du soufre. Ce qui cause dans cette situation la formation des liaisons pendantes, ce qui se manifeste par l'apparition des états continus près de bord de bande. Ces états sont aussi appelés états localisés de queues de bande, dont la largeur  $E_{00}$ , connu aussi sous le nom de l'énergie d'Urbach, caractérisant le désordre (Fig.III.17). Lorsque le désordre devient trop important (par exemple avec l'apparition de liaisons pendantes ou d'impuretés dans le matériau), les queues peuvent s'empiéter.

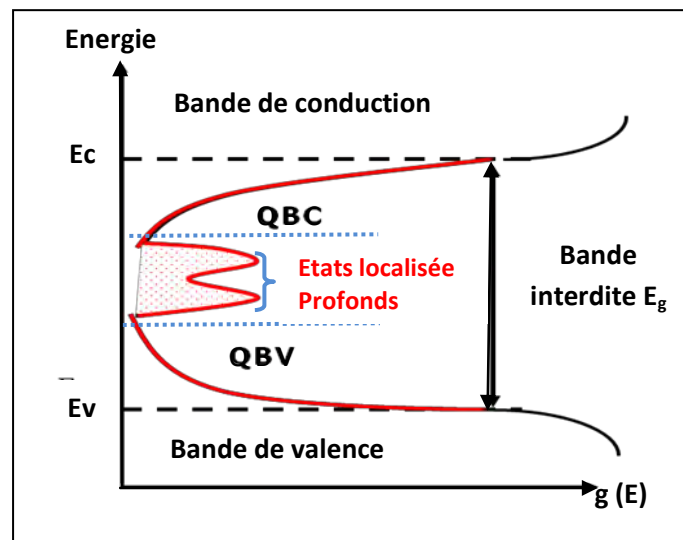


Fig.III.17 : Fonction de distribution des états d'énergie dans les bandes [22].

Nous avons estimé le désordre existant dans les couches en étudiant les variations du coefficient d'absorption  $\alpha$  et la largeur de queue de bande qui caractérise le désordre ( $E_{00}$ ). La pente de la courbe  $\ln \alpha = f(h\nu)$  permet de remonter à la largeur de la queue de bande  $E_{00}$  d'après la relation ci dessous :

$$\alpha = \alpha_0 \exp(E_{00}/h\nu) \quad (\text{III.2})$$

On peut également utiliser le steepness  $\sigma_p$  pour caractériser le désordre dans les films.

$\sigma_p$  est défini à partir du désordre par la relation suivante [23] :

$$\sigma_p = \frac{KT}{E_{00}} \quad (\text{III.3})$$

Les variations du gap optique et du  $\sigma_p$  de nos échantillons en fonction de débit de la solution utilisé (5-25ml/h), sont représentées dans la figure .III.18, le gap et le steepness varient de la même manière. Ceci indique clairement que le gap dans nos films est contrôlé par le désordre. L'augmentation du débit conduit à l'élévation de la vitesse de croissance. Il faut rappeler qu'à forte vitesse de croissance les atomes n'ont pas suffisamment le temps de se réorganiser et d'occuper des sites stables et favorables ce

qui a pour conséquence l'apparition d'une large densité de défauts de structure caractérisée par un fort désordre dans le réseau du film. Par conséquent une augmentation du débit de la solution des précurseurs conduit à un film fortement désordonné avec un faible gap optique.

Pour l'ensemble de nos films le gap varie dans la gamme de 1,2 à 1,6 eV, ces valeurs sont proches des valeurs du gap optique du SnS rapportées dans la littérature qui varient entre 1,1 à 1,5eV [24, 25].

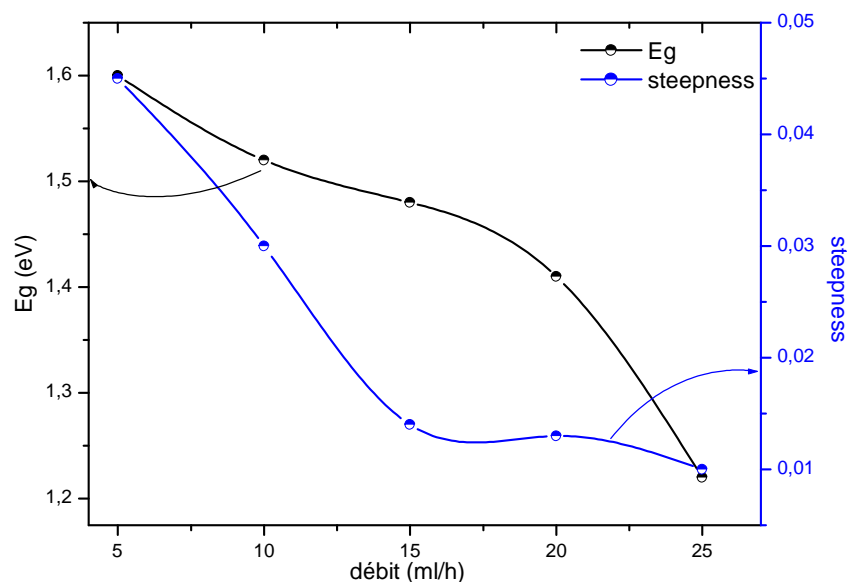


Fig.III.18 : Variation du gap optique et du steepness en fonction de débit de la solution.

### III.5 Caractérisation électrique

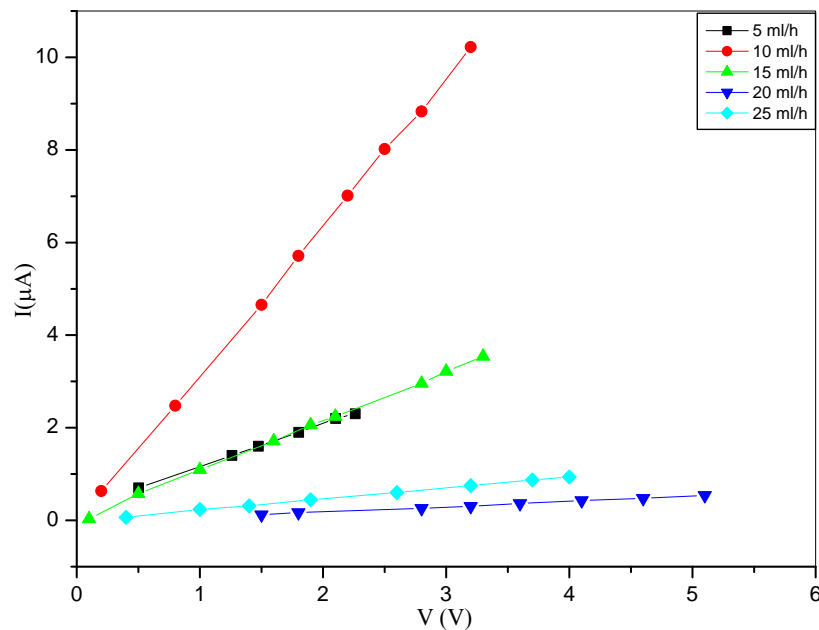
- **Conductivité électrique et énergie d'activation**

Les mesures électriques ont été réalisées à l'obscurité sur des structures coplanaires, comme il a été mentionné dans le chapitre précédent. Nous avons utilisé des contacts électriques en or déposés sur la surface du film par pulvérisation DC.

Sur la figure III.19, nous avons rapporté les caractéristiques courant-tension des différents films.

D'après cette figure, on peut conclure que les contacts déposés dans l'ensemble des films sont ohmiques. À partir des pentes des différentes caractéristiques courant-tension nous avons déduit la résistance et ensuite la conductivité de chaque échantillon

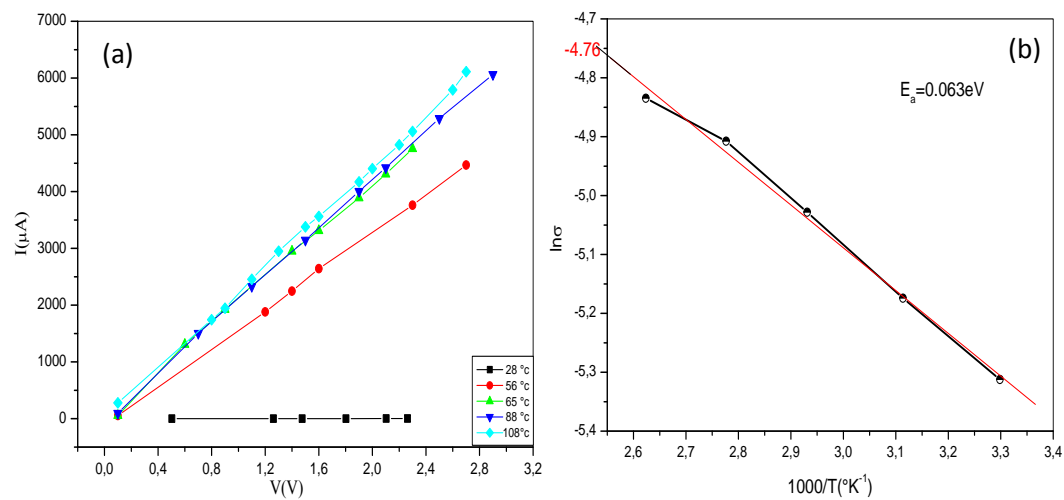
en utilisant les relations décrites dans le chapitre II, en tenant compte de la géométrie de chaque échantillon. Les conductivités obtenues dans les différents films sont représentées dans la figure III.21.



**Fig.III.19** : Influence du débit d'atomisation à température ambiante sur la résistance des films SnS déposés à différents débits d'atomisation de la solution.

Pour déterminer l'énergie d'activation, nous avons fait une série de mesures de la caractéristique courant-tension à différentes températures de l'ambiante à 108°C sur l'ensemble des échantillons. Sur la figure III.20 (a), nous avons rapporté la courbes I-V obtenue à différentes températures dans le film SnS préparé à 5 ml/h pris comme exemple. Comme on peut le voir, la pente de la caractéristique courant-tension augmente progressivement avec l'élévation de la température indiquant la réduction de la résistance du film avec la température. Ceci justifie le caractère semi-conducteur de nos films, car la température a pour effet l'augmentation de la concentration des porteurs libres et, par conséquent, la réduction de la résistance du matériau. Comme représenté sur la figure III-20(b), la détermination de l'énergie d'activation est déduite à partir de l'évolution de  $\ln \sigma$  en fonction de  $10^3/T$  pour le même échantillon (5ml/h).





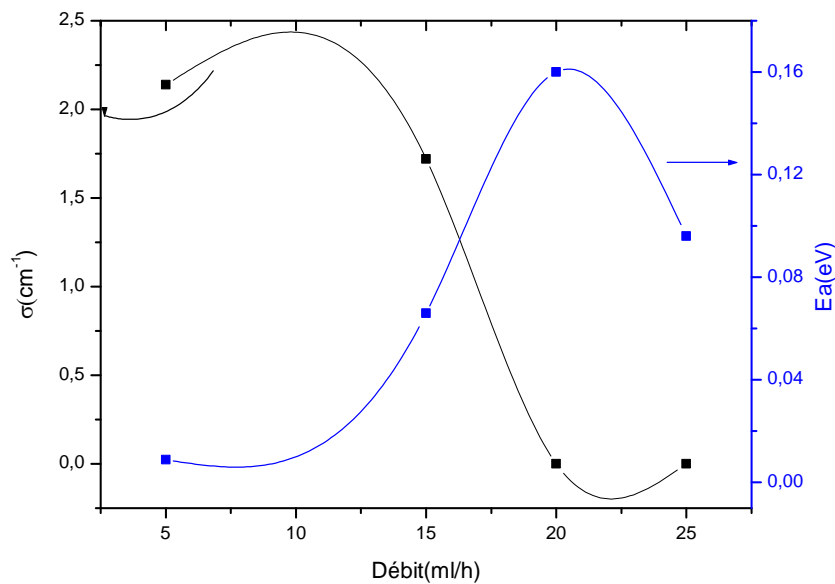
**Fig.III.20** : Influence de la température de chauffage sur la résistance des couches minces de SnS.

Sur la figure III.21, nous avons rapporté la variation de la conductivité électrique à l'obscurité et son énergie d'activation en fonction de débit de la solution. Comme on peut le voir les variations, avec le débit de la solution, de la conductivité et de l'énergie d'activation sont inversées. En effet, la conductivité  $\sigma$  est reliée à son énergie d'activation  $E_a$  par la relation :

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-E_a/KT) = pq\mu \quad (\text{III.4})$$

avec  $p$ ,  $q$  et  $\mu$  sont la densité des charges, la charge élémentaire et la mobilité des trous. La réduction de la conductivité est due à celle de la concentration des trous étant donné que les mesures par effet Hall ont confirmé la conduction par ce type de charge ce qui est en accord avec l'ensemble des auteurs.

Par ailleurs, nous avons noté que le gap optique diminue avec l'augmentation du débit ce qui a comme conséquence l'augmentation des porteurs intrinsèques ceci semble contradictoire avec la réduction de la conductivité électrique. En effet, l'augmentation du débit est accompagnée avec la formation des interstices de soufre et d'étain ; ces deux types de défauts sont connus comme des défauts donneurs qui causent la réduction des trous par compensation ce qui explique la réduction de la conductivité.



**Fig.III.21 :** Variation de la conductivité à l'obscurité et l'énergie d'activation en fonction du débit de la solution.

#### Série .4 : L'effet de la température du substrat

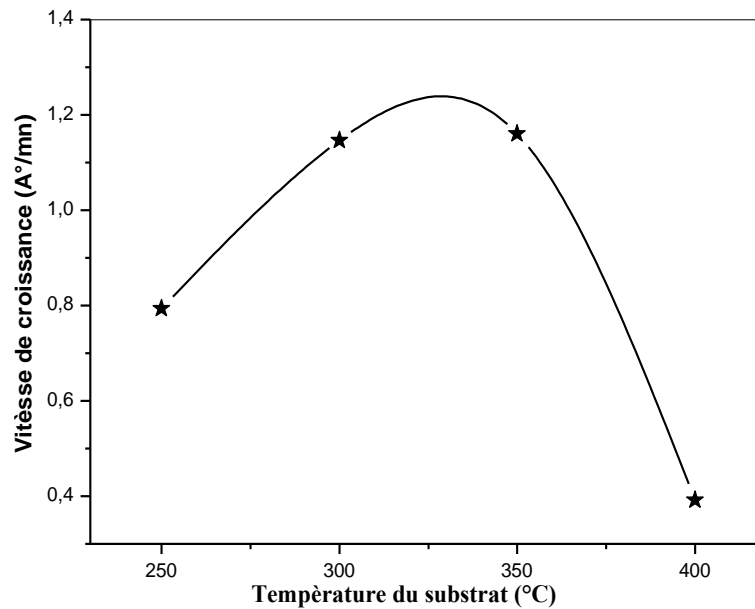
Dans cette quatrième série, nous avons préparé quatre échantillons avec différentes températures du substrat (250, 300, 350 et 400 °c), tout en fixant les autres paramètres tels que : les molarités de la source d'étain et soufre, le solvant : l'eau distillée, le temps :  $t=1$  h et le débit  $Q=10$  ml/h).

##### III.1 La vitesse de croissance

La vitesse moyenne de dépôt est déterminée à partir du rapport de l'épaisseur  $e$  de la couche sur le temps de dépôt  $t$ . Les mesures de l'épaisseur sont effectuées par ellipsométrie. Le taux de croissance varie en fonction de la température du substrat. Comme on peut le voir sur la figure III.22, la vitesse de croissance augmente avec la température du dépôt. L'influence de la température du substrat sur la vitesse de croissance est due à l'activation de la réaction chimique en surface des espèces contribuant à la formation du film.

En augmentant davantage la température de substrat jusqu'à  $T_s=400^\circ\text{C}$ , on constate que le taux de croissance diminue considérablement pour atteindre une faible valeur de

0.39 nm/min. Cette chute drastique de la vitesse de croissance est causée par la convection naturelle autour du substrat qui devient importante avec l'élévation de la température ; la montée de l'air emporte avec elle les fines gouttelettes provenant du bec. De ce fait la quantité de matière atterrissant sur le substrat est réduite et par conséquent l'épaisseur du film.

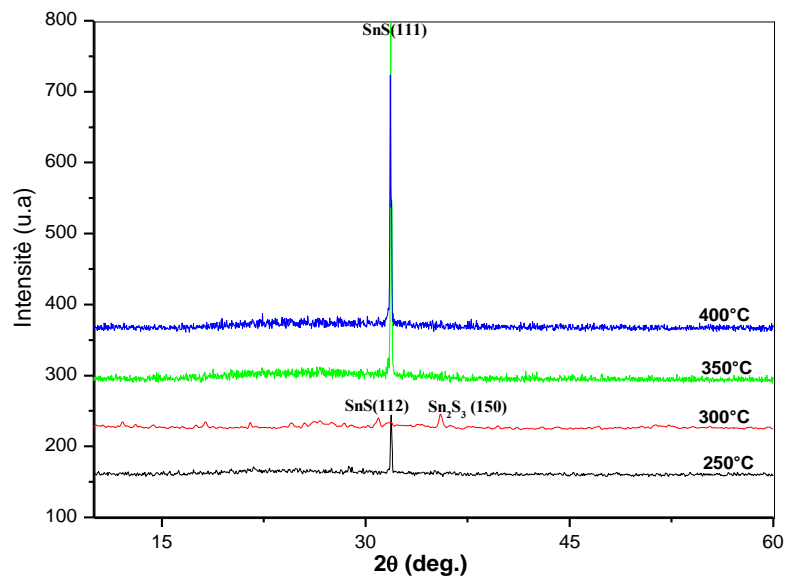


**Fig.III.22** : Variation de la vitesse de croissance en fonction de la température de substrat

## III.2 Caractérisation structurale

### a) Diffraction des RX

La figure III.23, représente les spectres de diffraction par rayons X des films SnS élaborés à différentes températures du substrat.

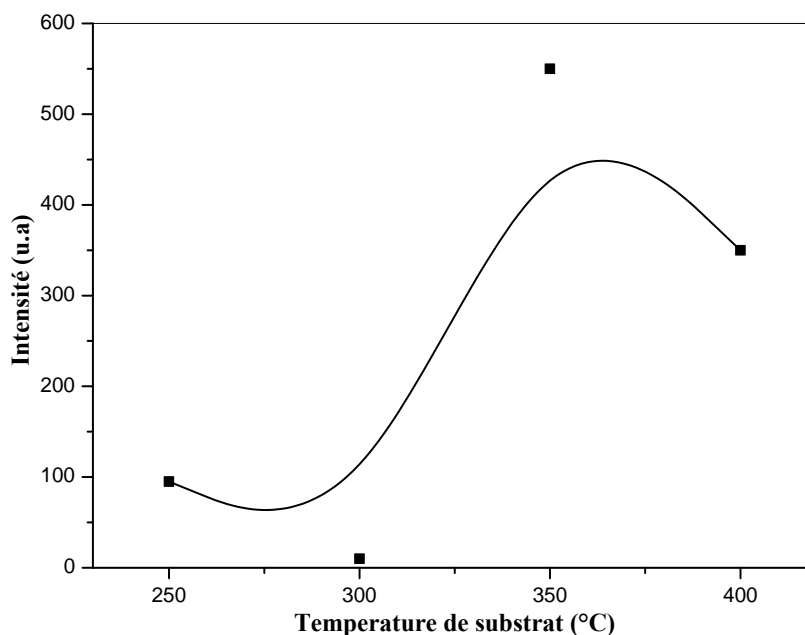


**Fig.III.23.** Spectres de diffraction par rayons X des films SnS élaborés à différentes températures du substrat (250, 300, 350 et 350°C).

Ces spectres, montrent la prédominance de la phase SnS dans tous les films. On voit aussi que le film déposé à une température de dépôt égale à 250 °C est composé seulement de la phase SnS, préférentiellement orientées selon la direction de croissance «C» perpendiculaire aux plans (111) située à l'angle  $2\theta = 31.8^\circ$ , indiquant une croissance perpendiculaire au substrat. Avec l'augmentation de la température de dépôt à 300°C, nous remarquons une diminution de la raie relative au plan (111) et l'apparition de deux raies, la première raie située à  $2\theta = 30.9^\circ$  correspondant au plan (112) de la phase SnS et la deuxième raie qui apparaît à  $2\theta = 35.5^\circ$  correspondant au plan (150) de la phase  $\text{Sn}_2\text{S}_3$ . En revanche les films préparés à des températures élevées (350 et 400°C) présentent un seul pic intense de diffraction d'orientation préférentielle suivant la direction (111), assigné à la phase SnS orthorhombique. Ceci indique une meilleure cristallisation des films avec l'augmentation de la température du substrat. Ces résultats sont similaires à ceux obtenu par Reddy et al [26]. L'influence de la température du substrat sur la structure cristalline des films SnS a été rapportée par plusieurs auteurs [5, 26-28]. L'ensemble des travaux sur le SnS sont d'accord sur la dominance de la phase SnS avec l'orientation (111) ; ceci est dû à la faible énergie de formation de cette phase par

rapport aux autres phases telle que  $\text{SnS}_2$  et  $\text{Sn}_2\text{S}_3$ . En effet, la liaison du soufre avec l'ion  $\text{Sn}^{+2}$  formant  $\text{SnS}$  est plus stable qu'avec l'ion  $\text{Sn}^{+4}$  formant  $\text{SnS}_2$  [15-17]. Il a été aussi rapporté que l'augmentation de la température du substrat de 350 à 400°C favorise l'augmentation de l'intensité du pic monophasé  $\text{SnS}$  est obtenu une meilleure cristallinité [28], ce qui est en accord avec nos résultats. D'autre part, Reddy et al [29] ont été préparé les films de  $\text{SnS}$  par spray à différentes températures de substrat, ils ont trouvé le même résultat que nous à 350° C, les films sont monophasés et bien cristallins de structure orthorhombique. Cependant, et à faible température, ils ont noté la présence des phases secondaires  $\text{SnS}_2$  et  $\text{Sn}_2\text{S}_3$ .

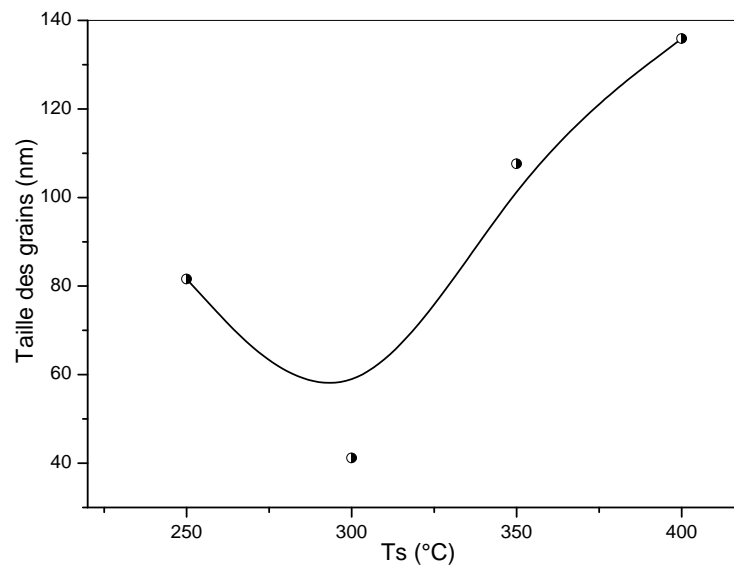
Sur la figure.III.24 nous avons tracé l'évolution de l'intensité du pic qui correspond au plan (111) de la phase orthorhombique de  $\text{SnS}$ . Comme on peut le voir, l'intensité de ce pic augmente avec la température du substrat. Ce qui se traduit par l'amélioration de la qualité cristalline des films.



**Fig.III.24 :** Évolution de l'intensité du pic qui correspond aux plans (111) de la phase  $\text{SnS}$  sous sa structure Orthorhombique.

A partir du spectre des rayons X nous avons mesuré la taille des grains à partir du pic le plus intense (111) en fonction de la température du substrat pour des films préparés à différentes températures de substrat, les résultats obtenus sont représentés dans la figure III.25.

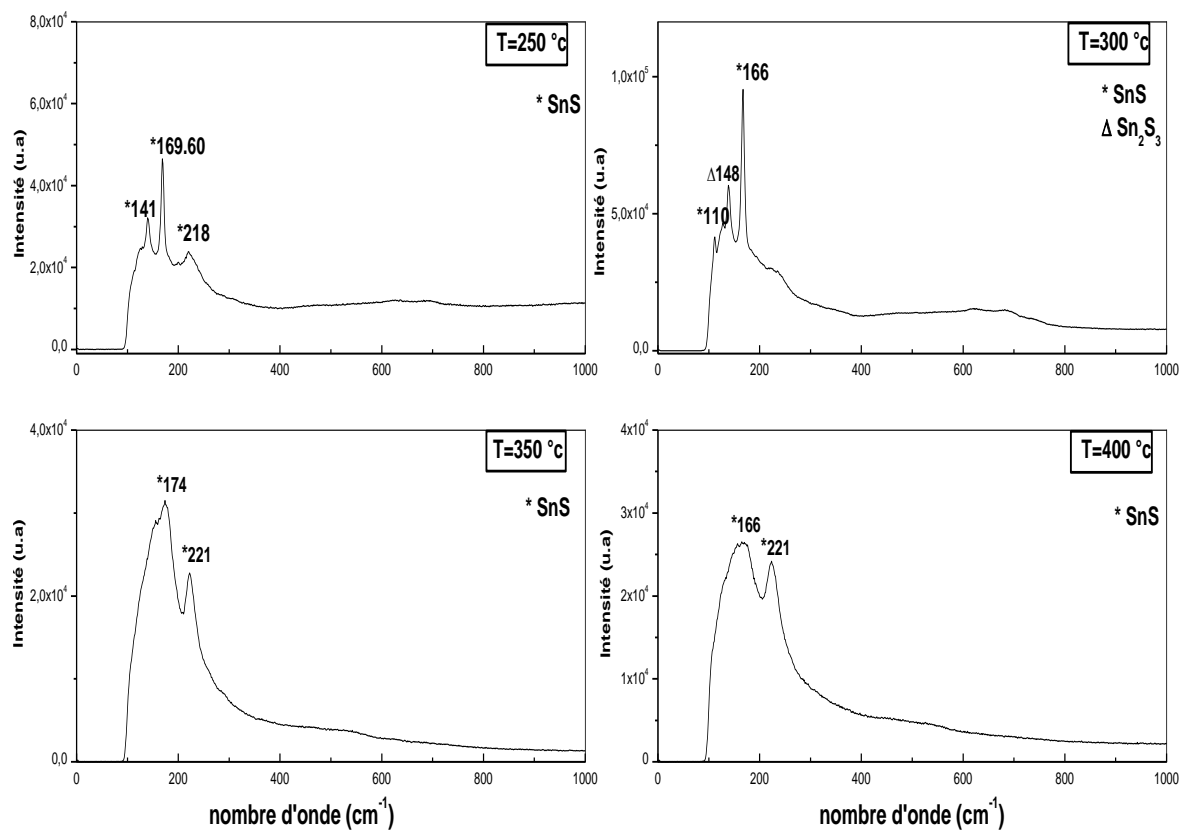
La taille des grains augmente avec la température du substrat variant entre 300 et 400°C. En effet, les augmentations de la température du substrat ou de traitement sont toujours accompagnées par l'augmentation de la taille des grains quelque soit la technique d'élaboration utilisée, la réduction de la taille des grains entre 250 et 300 °C et probablement dû à l'apparition d'autre phases.



**Fig.III.25** : Influence de la température du substrat sur la taille des grains des films minces SnS

### b) Spectroscopie Raman

La composition des films est également étudiée par la spectroscopie Raman. La figure III.26 représente les spectres Raman des films SnS déposés à différentes températures du substrat.



**Figure III.26 :** Spectres Raman des films SnS préparés à différents températures de substrat.

D'après ces résultats de Raman, on constate que l'augmentation de la température du substrat influe sur la variété du composé de Sulfure d'étain. Les échantillons préparés aux températures 300 °C et 350 °C, sont formés de phases : SnS et Sn<sub>2</sub>S<sub>3</sub> mais ceux préparés à températures plus élevées présentent une seule phase de SnS.

Dans le tableau III.3, nous avons regroupé le nombre d'onde des différents pics apparus dans les spectres.

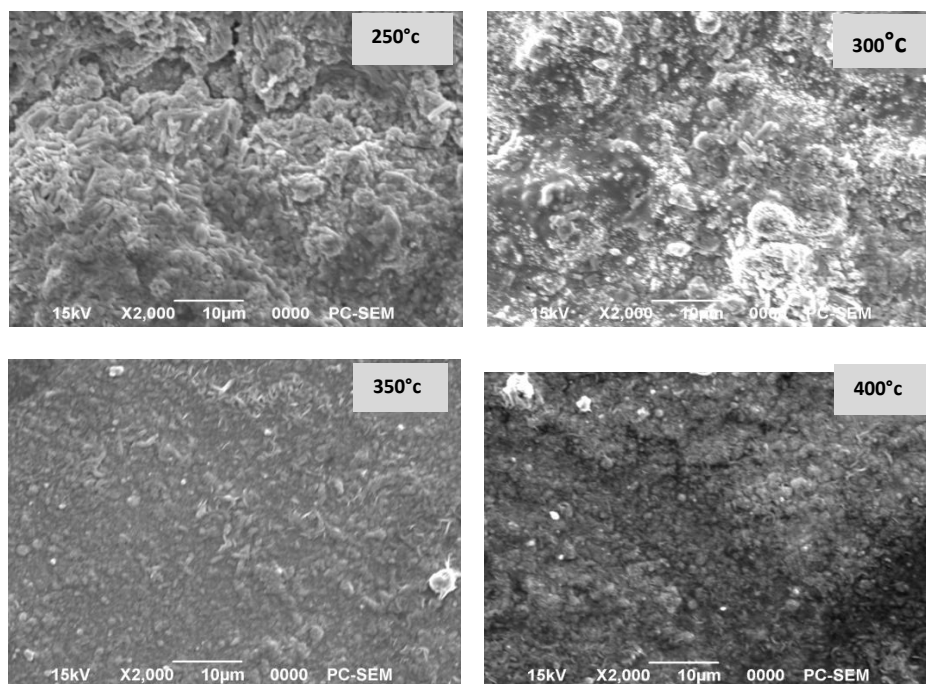
Par conséquent, la spectroscopie Raman confirme également la dominance de la phase de SnS avec la présence de la phase secondaire Sn<sub>2</sub>S<sub>3</sub> comme le suggère l'analyse par XRD.

Température (°C)	Nombre d'onde (nm)	Phases	Ref.
250	141, 169, 213	SnS	[15,17]
300	110, 166	SnS	
	148	Sn <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	
350	152,	Sn <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	
	174, 221	SnS	
400	166, 221	SnS	

**Tab.III.3** : Représente les différentes phases de SnS à différentes températures de substrat.

### III.3. Caractérisation Morphologique

La morphologie des différents films a été observée par microscope électronique à Balayage (MEB).



**Fig.III.27.** Les images du MEB des films SnS déposés à différentes températures de substrat.



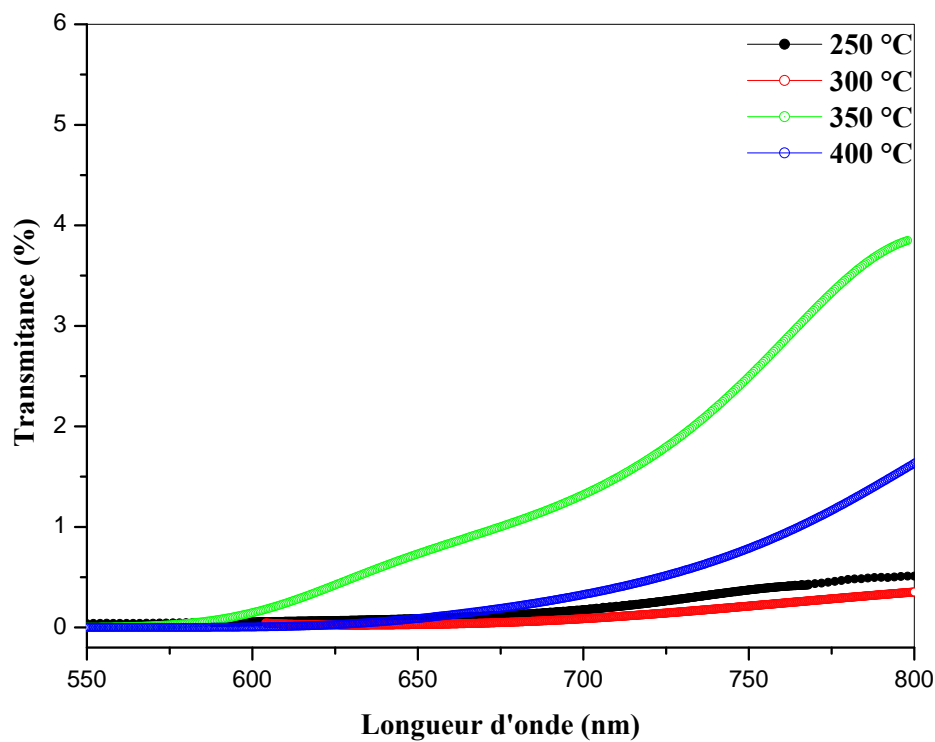
Les images du MEB des films déposés à différentes températures du substrat sont représentées sur la figure III.28. Le film déposé à 250°C est rugueux et dense. Comme on peut le voir, la surface du film contient des pores avec une distribution non homogène, Ces pores peuvent être de l'exo-diffusion du soufre [13]. Avec l'augmentation de la température du substrat la surface du film devient plus homogène, moins rugueuse et dense (figure III.28 (b et c)).

### **III.4. Caractérisations Optiques**

#### **a) Transmittance**

Les mesures optiques peuvent être utilisées pour déterminer de nombreux paramètres caractérisant un matériau par exemple : La transparence, le gap d'énergie et l'épaisseur de la couche...etc. Sur La figure III.29 nous avons présenté les spectres de transmission en fonction de la longueur d'onde des films minces de sulfure d'étain (SnS) obtenus à différentes températures du substrat. Dans toute la gamme de rayonnement utilisée allant de 500 à 800 nm, la transmission est très faible ceci est dû, d'une part, à l'augmentation de l'épaisseur des films et, d'autre part, à leur forte absorption dans l'UV-visible. En effet les couches SnS sont généralement utilisées comme couche absorbante dans les cellules solaires à cause de leur large coefficient d'absorption.

L'absence des franges d'interface dans les spectres de transmittance indique que la surface libre des films (film/air) est rugueuse. Cette rugosité cause la diffusion de la lumière et par conséquent la réduction de la transmittance des films.

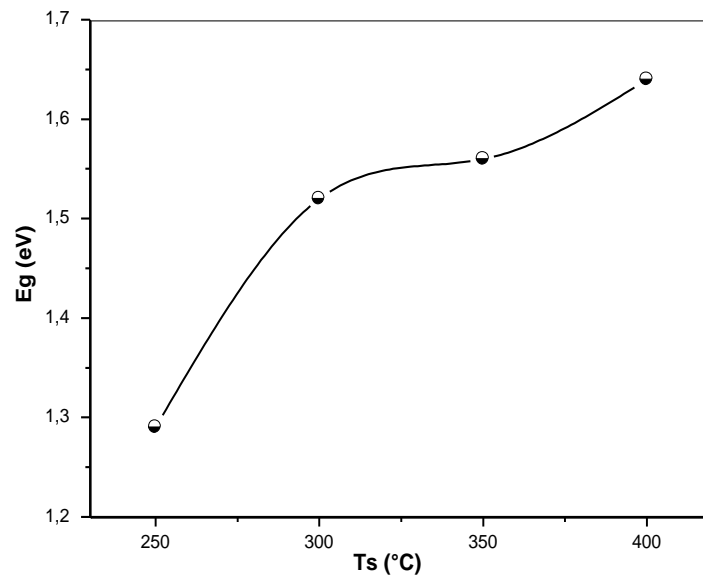


**Fig.III.28** : Spectres de transmittance en fonction de la longueur d'onde des films préparés à différentes températures du substrat.

Dans le domaine UV ( $\lambda < 550$  nm), l'absorption fondamentale dans les films de SnS est due à la transition électronique inter bande, elle est exploitée pour la détermination de l'énergie du gap  $E_g$  selon la méthode détaillée dans le chapitre précédent.

### b) Gap Optique

A partir des spectres de transmission nous avons déduit le gap optique des films SnS élaborés à différentes températures du substrat. La figure III. 29 montre la variation du gap optique en fonction de la température du substrat, on voit que l'énergie du gap augmente avec la température du substrat, elle varie dans la gamme de 1,29 à 1,64 eV. Ces valeurs sont proches des valeurs du gap optique du SnS rapportées dans la littérature [27]. L'élargissement du gap optique est probablement dû à l'amélioration de la structure cristalline des films qui est accompagnée par la réduction du désordre dans le réseau du film qui a pour effet l'élargissement du gap.



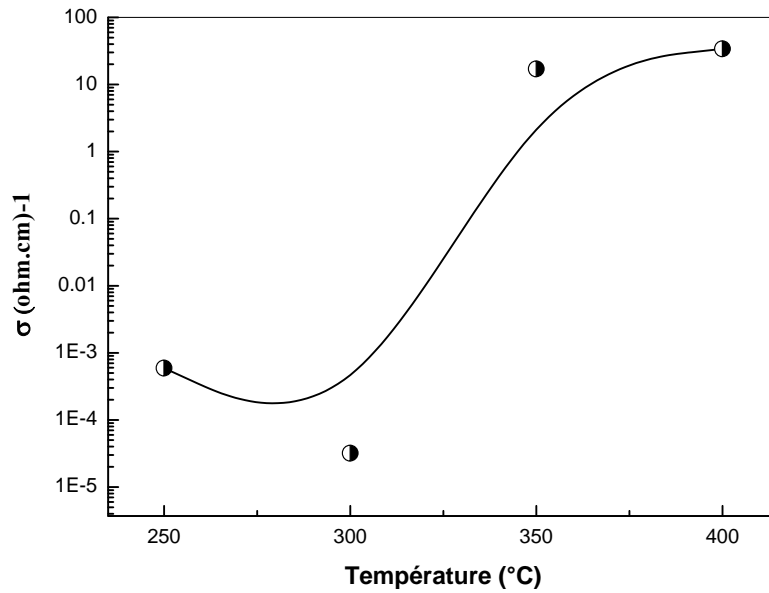
**Fig.III.29.** Variation du gap optique en fonction de la température du substrat.

### III.5. Caractérisations électriques

Les mesures électriques de ces films ont été faites à l'aide des mesures par effet Hall (voir le chapitre précédant). La conductivité électrique des films SnS est importante pour leur application dans les cellules solaires car elle contribue dans la résistance série de la cellule cette dernière peut affecter sérieusement le rendement de la cellule. Les mesures par effet Hall indiquent que tous les films ont une conductivité de type-p.

Sur la figure III.30, nous avons représenté l'évolution de la conductivité électrique des films SnS en fonction de la température du substrat. Sur cette figure nous remarquons que la conductivité électrique croît avec la température du substrat. Le film préparé à 400°C a la plus grande valeur de la conductivité électrique (elle est de l'ordre de  $34 (\Omega.cm)^{-1}$ ) par comparaison à sa valeur dans les films déposés à plus faible température, la différence est de l'ordre de 4 décades. L'amélioration de la conductivité est due à l'amélioration de la structure cristalline des films et à la réduction des défauts pièges des porteurs.

On peut expliquer les faibles valeurs de la conductivité électrique mesurées des couches déposées à faibles températures (250, 300 °C) par la présence des phases secondaires comme le  $\text{Sn}_2\text{S}_3$  qui ont une grande résistivité, ce qui est en accord avec les analyses de la structure des films.



**Fig.III.30** : Evolution de la conductivité électrique des films SnS en fonction de la température du substrat.

**Partie III.B :**  
**Structure de l'hétérojonction**  
**SnS/CdS, ZnS/FTO**

Dans cette seconde partie de ce chapitre, en quête d'application des couches SnS déposées lors de ce travail nous avons réalisé deux hétérostructures à base de SnS, en l'occurrence des hétérojonctions Au/SnS/CdS/FTO et Au/SnS/ZnS/FTO. Ces structures sont utilisées comme cellule solaire en couches minces. La couche SnS est la couche principale, elle joue le rôle de couche absorbante ; elle est le siège de la conversion des photons en porteurs de charge. La couche CdS ou ZnS appelée couche tampon ; sa jonction avec la couche SnS permet de créer un champ électrique qui va séparer les porteurs de charge photo-générées. La couche FTO est la couche conductrice transparente comme contact avant et l'Or forme le contact arrière. Dans notre travail la couche FTO ; SnS et ZnS sont préparées par la même technique de dépôt à savoir la méthode spray pyrolysis ; cependant la couche CdS est préparée par bain chimique CBD car c'est la technique la plus recommandée pour ce genre de films tout comme pour le PbS afin d'éviter tout contact avec les éléments Cd et Pb. Les contacts électriques arrière en or sont déposés par pulvérisation DC. Les conditions optimales visant les bonnes performances de ces couches minces ont été déterminées à partir des conditions expérimentales étudiées dans le chapitre précédent pour la couche absorbante et à partir des études effectuées au laboratoire pour les couches tampons.

### III.1. Structures réalisées

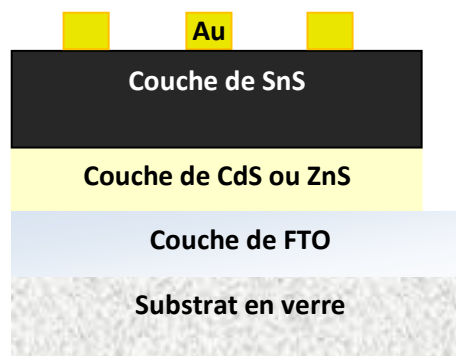
Dans notre travail, nous avons réalisé deux types d'hétérojonctions :

1. SnS/CdS/FTO
2. SnS/ZnS/FTO

La procédure de réalisation des hétérojonctions SnS/CdS et SnS/ZnS est schématisée par les étapes suivantes :

1. Elaboration du contact ohmique FTO par spray sur le substrat de verre.
2. Elaboration de la couche tampon CdS par CBD ou ZnS par spray.
3. Elaboration du matériau absorbeur SnS par spray pyrolyse.
4. Elaboration du contact arrière en Au par pulvérisation DC.

Une coupe schématique de la cellule étudiée est représentée sur la figure III.35



**Fig.III.35** : Coupe schématique de la structure SnS/CdS, ZnS/FTO réalisée.

### III.1.1 Le contact avant : La couche FTO

La couche FTO a été réalisée par spray pyrolyse en utilisant le précurseur chlorure d'étain  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  avec une molarité de 0.1M comme source d'étain et  $\text{NH}_4\text{F}$  avec différents pourcentages de la source de fluor : 8, 10, 12 et 15 % mais la température du substrat est a été maintenue fixe à 400 °C. Les caractéristiques les plus convoitées pour ces couches FTO sont à la fois une bonne transparence et une bonne conductivité car on exige à ces films d'être transparents conducteurs pour être utilisés comme fenêtre optique et un contact électrique avant dans les cellules solaires

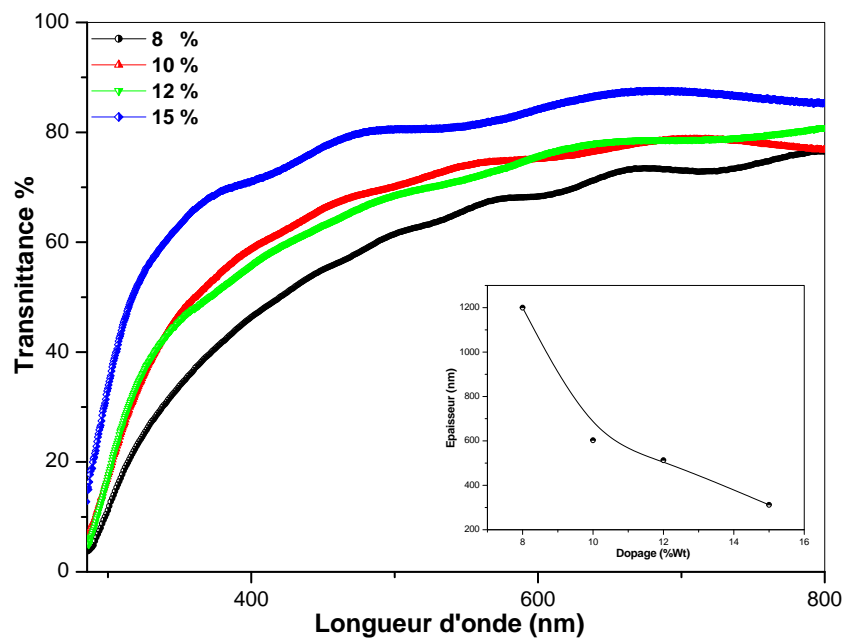
#### III.1.1.1 Propriétés optiques

##### a) La transmittance

Les couches de FTO qui sont étudiées on été préparées par la méthode spray et en faisant varier le pourcentage du dopant. Les films obtenus on été caractérisés par la spectrophotométrie UV-visible.

La transmission optique est un important paramètre des couches  $\text{SnO}_2 : \text{F}$  à cause de leur utilisation comme couche fenêtre optique pour la fabrication des cellules solaires à base d'hétérojonctions. La figure III.36, montre les spectres de transmittance dans la gamme 280 à 800 nm des films  $\text{SnO}_2 : \text{F}$  élaborés avec différents pourcentages du fluor.

On observe que la transmittance des films obtenus augmente avec l'augmentation de pourcentage du dopant, elle évolue de 60 % à 90% pour un rayonnement de longueur d'onde variant de 500 à 800 nm. Cette augmentation est due à la diminution de l'épaisseur des couches (figure III.36). Comme on peut le voir, l'épaisseur des couches diminue rapidement avec le pourcentage du fluor, il varie de 1200 jusqu'à 312 nm. On remarque également, la formation des franges d'interférences pour tous ces films. Ces franges, caractérisées par les ondulations des courbes, sont dues à la réflexion multiple du rayonnement sur les interfaces du film. Ceci indique que les surfaces des films sont lisses et homogènes.

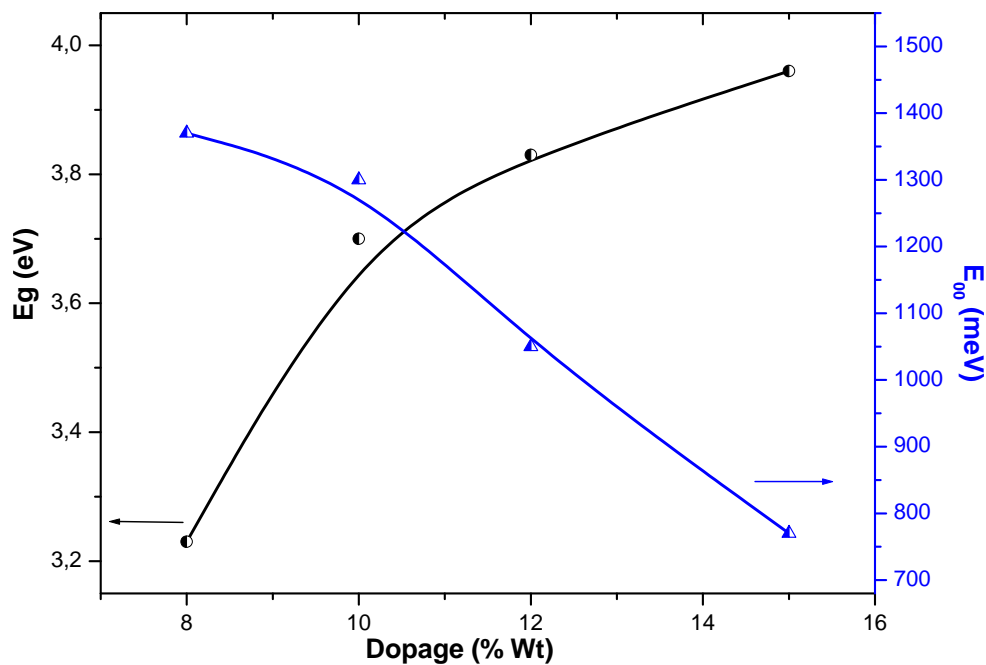


**Fig.III.36 :** Spectres de la transmittance en fonction de la longueur d'onde des films  $\text{SnO}_2 : \text{F}$  préparés à différents pourcentages de fluor.

### b) Le gap optique

Le gap optique a été estimé à partir du tracé de  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de l'énergie des photons en utilisant la formule de Tauc [28, 29] et le désordre à partir de la pente de  $\ln \alpha$

en fonction de  $h\nu$ . Les valeurs calculées du gap sont représentées sur la figure III.37. On note que le gap optique et le désordre varient de manière inverse. Comme on peut le voir, le gap des films FTO augmente avec la concentration du dopant, il passe de 3.23 à 3.96 eV. Cette augmentation du gap est une conséquence de la réduction du désordre, caractérisé par l'énergie d'Urbach, dans les films comme l'indique la figure III.37.



**Fig.III.37** : Les variations du gap optique et du désordre en fonction du dopage en fluor, des couches minces de FTO.

### c) Propriétés électriques

#### • Figure de mérite

Les films transparents doivent remplir deux conditions : une bonne transmission optique et une conductivité électrique élevée. Ceci est particulièrement important pour des applications dans les cellules solaires parce que la transmission optique élevée dans le domaine visible améliore le photo-courant généré et la bonne conductivité réduit la résistance série de la cellule. La performance des conducteurs transparents est souvent évaluée par la figure de mérite qui tient compte à la fois des paramètres électriques et optiques. Pour le calcul de la figure de mérite nous avons utilisé la formule de Haacke suivante [30]:



$$\phi_{TC} = T^{10} / R_{sh} \quad (III.3)$$

$\phi_{TC}$  : Figure de mérite.

T : La transmittance de film dans une longueur d'onde de 650 nm.

$R_{sh}$  : La résistance carrée, définie par :  $R_{sh} = \rho / d$ .

La valeur de la figure de mérite est présentée dans le tableau suivant :

Film de SnO <sub>2</sub> : F (10%)	Transmittance (%)	R <sub>sh</sub> (Ω/□)	ρ (Ωcm)	d (nm)	φ <sub>TC</sub> (Ω <sup>-1</sup> )
	76	5.9X10 <sup>-7</sup>	3.6 X10 <sup>-4</sup>	603	0.014

**Tab.III.4** : Figure de mérite de SnO<sub>2</sub> : F (10%).

### III.1.2 La couche tampon

La couche tampon est très importante dans la fabrication des cellules solaires à base d'hétérojonction, elle permet de former la jonction avec la couche absorbante SnS à cause de la différence dans le gap des deux couches. Dans notre travail nous avons étudié deux différentes couches tampons CdS et ZnS. La couche CdS a été déposée par la méthode de bain chimique CBD en testant deux sources différentes de cadmium, à savoir l'Acétate de Cadmium (Cd(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>. 2H<sub>2</sub>O) et le Sulfate de Cadmium (CdSO<sub>4</sub>.5H<sub>2</sub>O) avec des concentrations molaires constantes. Mais pour la deuxième couche de ZnS, elle a été déposée par la méthode spray pyrolyse.

Les exigences de la couche tampons sont :

- Une conductivité de type N pour former une hétérojonction avec la couche absorbante qui est toujours de type P.
- Une bonne conductivité électrique (de 10<sup>-4</sup> à 10<sup>-2</sup> (Ω.cm)<sup>-1</sup>) pour réduire la résistance série de la cellule solaire.
- Une assez bonne transmittance pour permettre aux photons de s'acheminer vers la couche absorbante.

- Une fine épaisseur de 50 à 100 nm

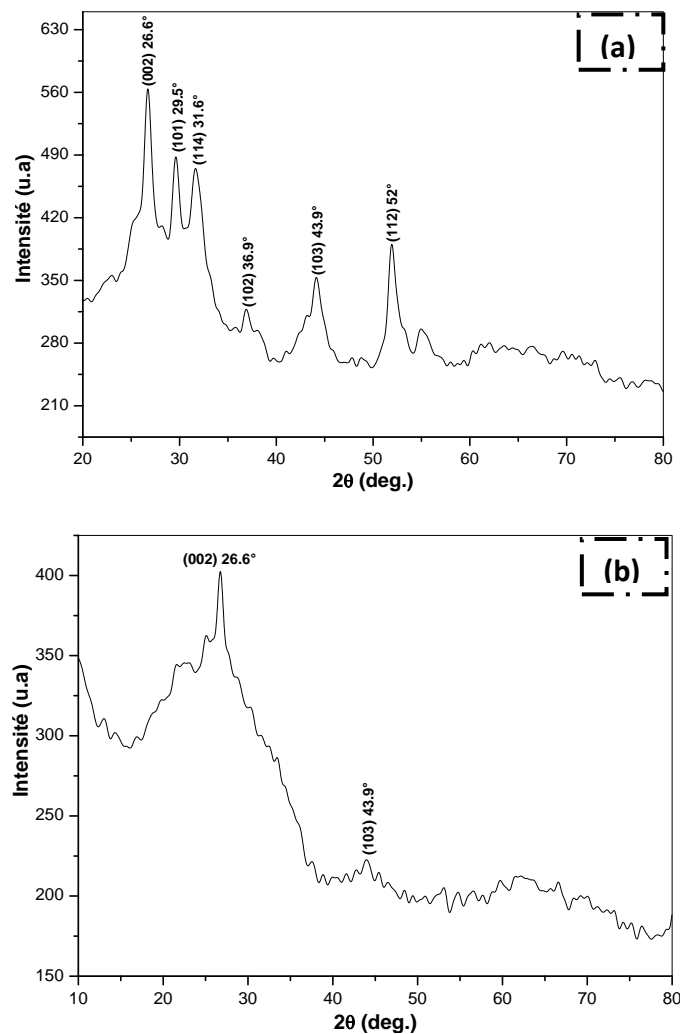
### III.1.2.1 Couche de CdS

#### a) Propriétés structurales des films CdS

La figure III.38 représente les spectres des RX des échantillons de CdS déposés par CBD avec les deux sources de cadmium tout en fixant le temps et la température de dépôt à 1 heure et 60°C respectivement. Nous avons utilisé l'ammoniac comme agent complexant afin d'éviter la formation de la poudre et laisser les temps aux ions de se coller à la surface du substrat.

Les deux spectres relatifs aux deux sources, comprennent les pics qui caractérisent le CdS, en l'occurrence les deux pics importants. Le premier pic, le plus intense, situé à 26,6° et le deuxième situé à 43.9° qui correspondent aux plans (002) et (103) respectivement. Ces derniers sont relatifs à la structure hexagonale du CdS [31]. On observe aussi l'émergence d'autres pics, de faibles intensités, situés à 29.5°, 31.6°, 36.9° et 52° dans les films déposés par la source de sulfate de cadmium et qui correspondent aux plans, (101), (114), (102), (112) respectivement. Généralement, les films CdS ont deux structures stables cubiques et hexagonales mais la structure hexagonale est préférable pour la réalisation des cellules solaires car elle présente moins de densité de défauts à l'interface avec la couche absorbante [32].

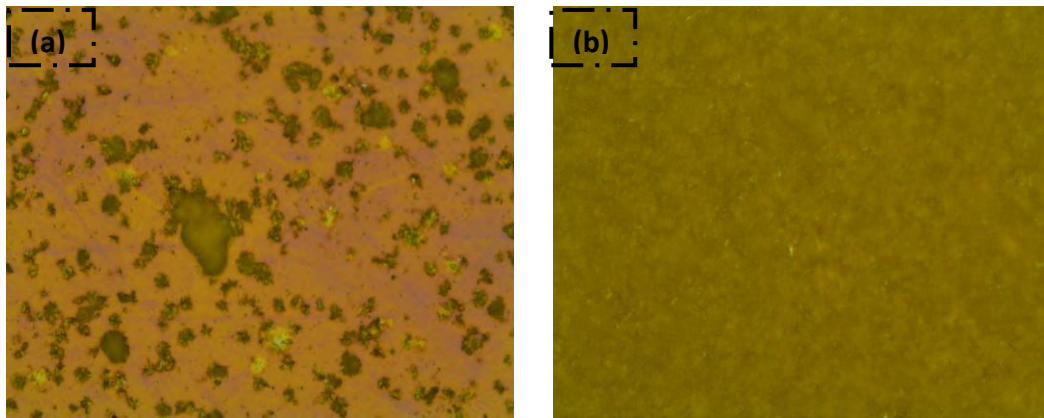
Ces résultats indiquent que les films préparés par la source de sulfate de cadmium ont une meilleure cristallinité par rapport à ceux obtenus par l'acétate de cadmium. Cela peut être dû à la présence du soufre dans le précurseur ce qui facilite la formation du CdS.



**Fig.III.38** : Spectres des RX des films CdS élaborés par CBD à partir de :  
(a) acétate de cadmium et (b) sulfate de cadmium.

### b) Analyse des couches par le microscope optique.

La figure III.39 représente des images par microscope optique des deux couches CdS préparées par deux sources différentes de cadmium. Comme on peut le voir, le film préparé avec la source d'acétate contient des pores avec une distribution non homogène dans toute la surface du film. Cependant, la surface du film préparé par la deuxième source de cadmium est homogène et compacte avec l'absence des pores.



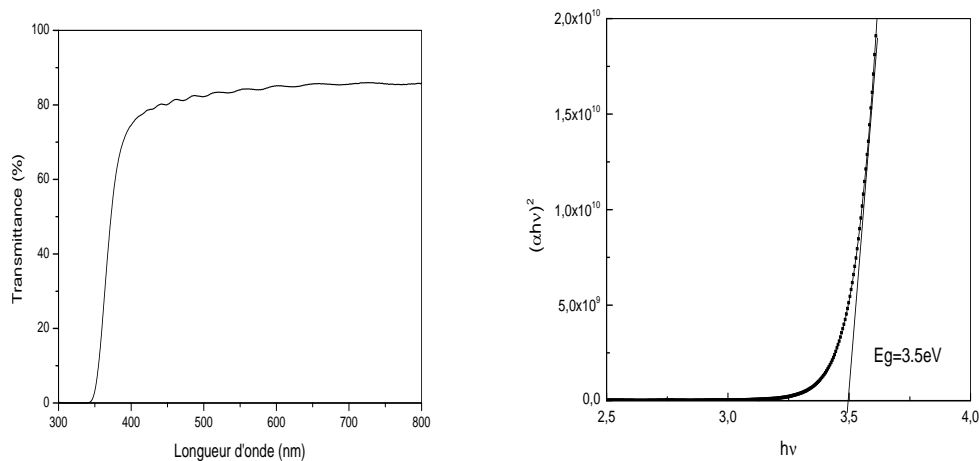
**Fig.III.39** : Image par microscope optique des couches CdS élaborées par CBD à partir de :  
(a) acétate de cadmium et (b) sulfate de cadmium.

D'après ces analyses nous pouvons conclure que le film préparé avec la source du sulfate de cadmium a une meilleure structure cristalline et une surface dense et continue ce qui le suggère comme le meilleur candidat pour la réalisation de la couche tampon rentrant dans la fabrication de la cellule solaire SnS/CdS/FTO. Cette source à été utilisé dans la suite du travail dans la réalisation de la cellule.

### III.1.2.2 La couche de ZnS

Les films de ZnS on été préparés par spray pyrolyse en utilisant une solution composée de l'acétate de Zinc avec une molarité 0.1 M et la thiourea avec une molarité de 0.1 M, la température du substrat à été fixée à 400°C, le temps de dépôt a été de 10 minutes.

Sur la figure III.39, nous avons rapporté le spectre de transmission optique dans l'UV-visible, comme on peut le voir le film ZnS obtenu a une très bonne transparence de l'ordre de 80%. La figure III.40 montre la méthode de déterminant du gap à partir du coefficient d'absorption déduit du spectre de transmittance, basé sur l'extrapolation du tracé de la fonction  $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$ .



**Fig.III.40** : La transmittance et la valeur de gap optique de film ZnS

Les propriétés du film ZnS élaboré sont résumées dans le tableau ci-dessous. D'après ces résultats on voit clairement que la couche ZnS obtenue remplit bien les conditions pour son application comme couche tampon dans une cellule solaire.

Propriétés de film	Gap optique	Epaisseur (nm)	Conductivité ( $\Omega\text{cm}^{-1}$ )	Type
ZnS	3.5 eV	150	$10^{-3}$	N

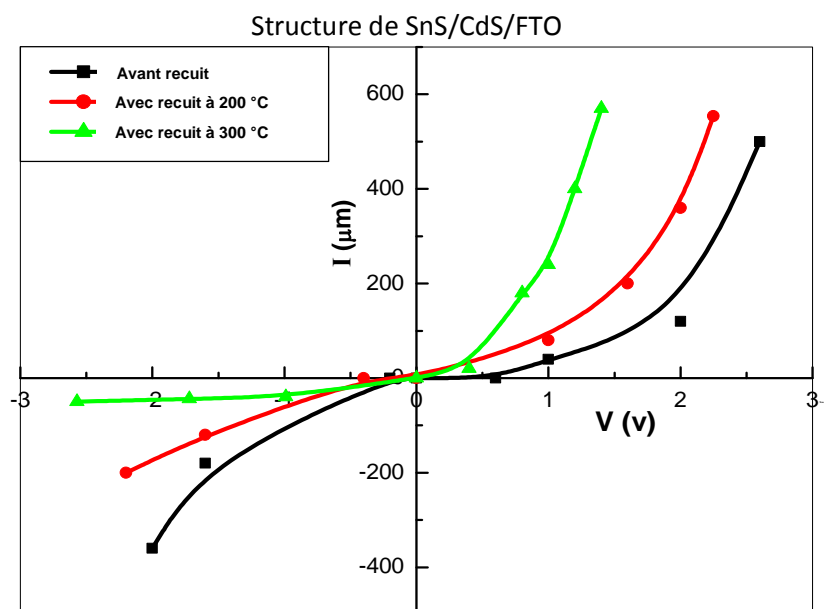
**Tab.III.5** : Propriétés des films ZnS élaboré par spray à 400°C pendant 10 minutes.

## III.2 Analyse des Hétérojonctions réalisées

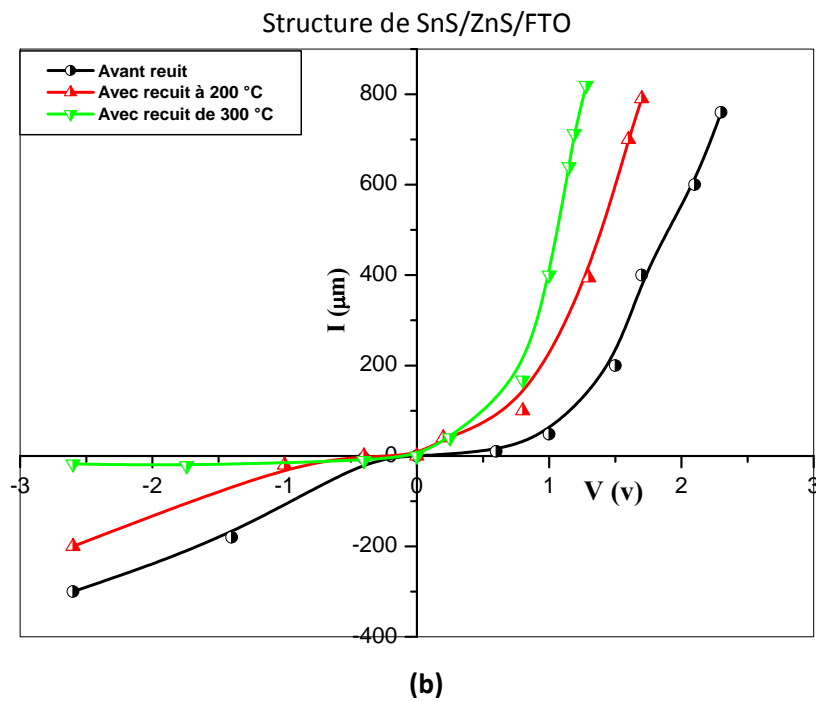
### III.2.1. Caractéristique courant-tension (I-V)

Les analyses des différentes hétérojonctions ont été effectuées au laboratoire des couches minces et interfaces- Constantine1. Nous avons tracé les courbes I-V à l'aide d'un diodoscope (Tektronix) à l'obscurité et à la température ambiante. Sur la figure III.41, nous avons rapporté une image de la courbe IV d'une des structures réalisées prise sur l'écran du diodoscope.

Sur la figure III.41. a et b, nous avons représentés les évolutions de la caractéristique courant-tension avant et après traitements thermiques à 200 et 300 °C, pendant une heure, des structures SnS/CdS et SnS/ZnS. Comme on peut le voir, les deux structures obtenues affichent un comportement redresseur indiquant la réussite de la réalisation de l'hétérojonction. Cependant, avant recuit les structures ont un courant inverse élevé. Ce courant de fuite important est probablement dû aux états localisés à l'interface de SnS/CdS ou SnS/ZnS. En revanche, le recuit thermique améliore considérablement les caractéristiques des structures. Après le recuit à 300 °C, on note un courant inverse très faible pour les deux hétérostructure SnS/CdS et SnS/ZnS de l'ordre de  $1.45 \times 10^{-6}$  et  $1.02 \times 10^{-6}$  A respectivement. L'amélioration des caractéristiques I-V après recuit est probablement due à la guérison des défauts et par conséquent à la réduction des états d'interfaces localisés au niveau de la jonction causant le courant de fuite. Ce résultat montre qu'un recuit de l'hétérostructure apporte une amélioration considérable en guérissant les défauts d'interface localisés au niveau de la jonction causant le courant de fuite.



(a)



**Fig.III.41** : Caractéristique I-V avant et après recuits des structure réalisées : (a) SnS/CdS et (b) SnS/ZnS.

Comme on peut le voir, En polarisation directe de (0 et 1.2V), le courant varie exponentiellement avec la tension, selon la relation suivante [33] :

$$I = I_s (\exp(qV/nkT))^{-1} \quad (III.4)$$

Avec le courant de saturation de la diode  $I_s$  donné par :

$$I_s = A^* \exp(q\Phi_b / kT) \quad (III.5)$$

$n$  : facteur d'idéalité

$k = 1.38 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$  : constante de Boltzmann

$T$  : température de l'échantillon lors de l'acquisition de la caractéristique I-V

$q = -1.6 \times 10^{-19} \text{ C}$  : charge de l'électron

$\Phi_b$  : barrière de Schottky

V: tension appliquée

A\* : constante de Richardson

A forte polarisation directe, (>1.2 V), le courant augmente considérablement avec la tension. Cette région est exploitée pour la détermination de la résistance série en utilisant la relation :

$$I(v) = (1/R_s)V \quad (III.6)$$

### III.2.2 Paramètres électriques de l'hétéro-structure

Nous avons fait une série de mesures de la caractéristique courant-tension à différentes températures de l'ambiante à 100°C pour l'ensemble des échantillons. Afin de pouvoir déterminer les divers paramètres électriques de l'hétéro-structure, notamment la résistance en série  $R_s$ , le courant de saturation  $I_s$ , le facteur d'idéalité  $n$ , la barrière de potentiel  $\Phi_b$ .

#### a) Le facteur d'idéalité et le courant de saturation

Sur la figure III.42, nous avons rapporté, la variation de la caractéristique I-V, dans l'échelle semi-logarithmique des deux hétérojonctions SnS/CdS et SnS/ZnS.

La valeur du facteur d'idéalité ( $n$ ) est déterminée à partir de la pente de tracé les coordonnées semi-logarithmiques de I en fonction de V, ( $\text{Log}(I) = f(V)$ ), dans la région de faible polarisation. Le courant de saturation  $I_s$  correspond à l'ordonnée à l'origine de la caractéristique I-V comme le montre la figure III.42.



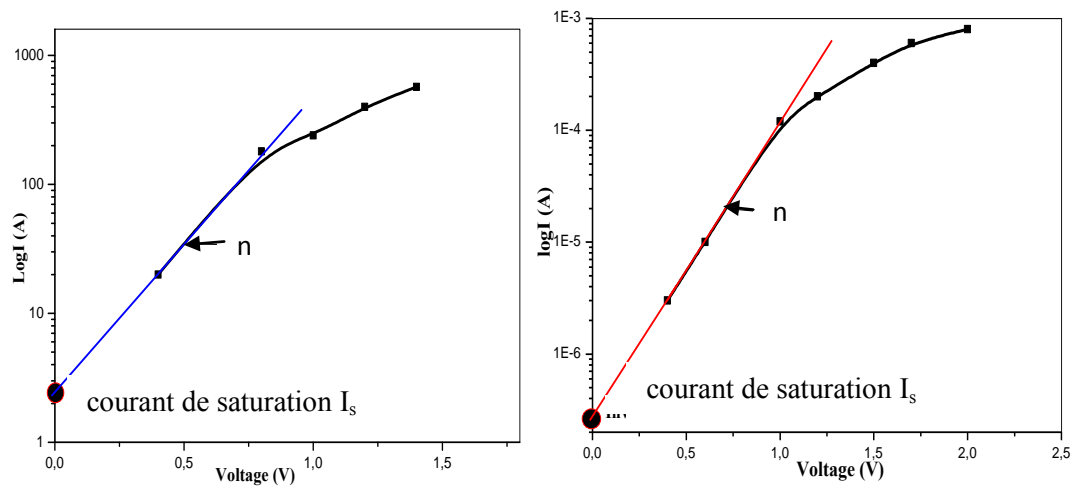


Fig.III.42 : L'échelle semi-logarithmique du courant en fonction de la tension des deux hétérojonctions SnS/CdS et SnS/ZnS.

**b) La hauteur de barrière**

La hauteur de barrière est obtenue à partir de la pente de la droite de la variation du courant de saturation en fonction de la température de mesure selon la relation (III.3). Les valeurs de  $\Phi_b$  pour les trois structures de SnS/CdS avant et après le traitement thermique sont présentées dans le tableau III.6. On remarque que  $\Phi_b$  augmente avec la température de recuit de 0.51 à 0.68 eV, ce qui indique une réduction des états à l'interface CdS(ZnO) /SnS.

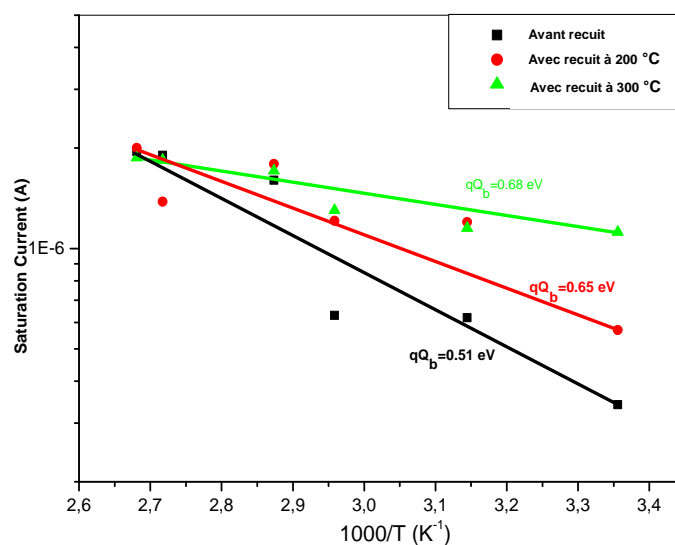


Fig.III.43 : Variation du courant de saturation en fonction de la température de mesure de structure la structure SnS/CdS

L'ensemble de ces paramètres est regroupé dans le tableau III.6 suivant.

Structures	Rs ( $\Omega$ )	n	Is (A)	$\Phi_b$ (V)
SnS/CdS	1558	1.65	$1.45 \times 10^{-6}$	0.51
SnS/ZnS	981	1.8	$1.02 \times 10^{-6}$	0.65

**Tab.III.6 :** Les différents paramètres électriques des deux hétérojonctions SnS/CdS et SnS/ZnS

### III.3 Caractérisation de la cellule solaire à base de SnS

En fin de ce travail nous avons tenté de caractériser les cellules réalisées. Sur la figure III.44, nous avons rapporté la caractéristique de la cellule SnS/CdS à l'obscurité et sous éclairage. La source de la lumière utilisée est une lampe à halogène, le flux lumineux de 650 Lux, incident sur la cellule a été mesuré à l'aide d'un luxmètre. L'effet photoélectrique est visible dans la caractéristique IV ; le décalage vers le bas de la caractéristique IV est le comportement typique d'une cellule solaire sous éclairage. D'après la courbe figure III.44 ; la tension de circuit ouvert est de 150 mV et le courant de court circuit est de 5.6  $\mu$ A.

Le rendement  $\eta$  de la cellule photovoltaïque ou rendement de conversion en puissance, il est défini comme le rapport entre la puissance maximale produite par la cellule et la puissance du rayonnement solaire incident.

Si, S est la surface de la cellule (en  $m^2$ ) et E est l'éclairage (en  $W/m^2$ ) le rendement énergétique s'écrit :

$$\eta = \frac{P_m}{P_{\text{reçue}}} = \frac{V_{\max} \times I_{m \max}}{\text{éclairement}(E) \times S} = \frac{683 \times V_{\max} \times I_{m \max}}{\text{éclairement}(E) \times S}$$

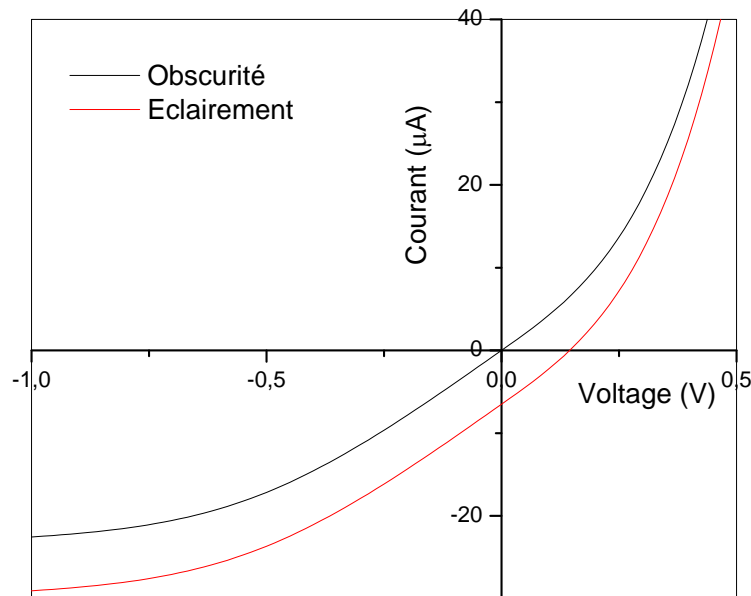
(III.7)

L'intensité lumineuse utilisée : 650 Lux.

La surface éclairée :  $0,38 \cdot 10^{-4} m^2$ .

La puissance maximale fournie par la cellule (déduite de la caractéristique courant tension de la cellule sous éclairage):  $0,204 \cdot 10^{-6} \text{ W}$

- ✓ La valeur de rendement est approximativement de l'ordre de 0.56 %.



**Fig.III.44** : Caractéristiques I(V) de l'hétérojonction SnS/CdS/FTO à l'obscurité et sous éclairage.

La cellule SnS/ZnS n'a pas donné de résultat ; elle a été presque insensible à la lumière cela peut provenir des défauts d'alignement des bande qui peut être prononcé entre ZnS et SnS par comparaison à celui de CdS et le SnS.

Nous avons regroupé dans le tableau III.7, les différentes caractéristiques de la cellule solaire réalisée dans le cadre de ce travail, nous avons rajouté des valeurs de ces caractéristiques rapportées par d'autres auteurs avec différentes techniques de préparation du film SnS.

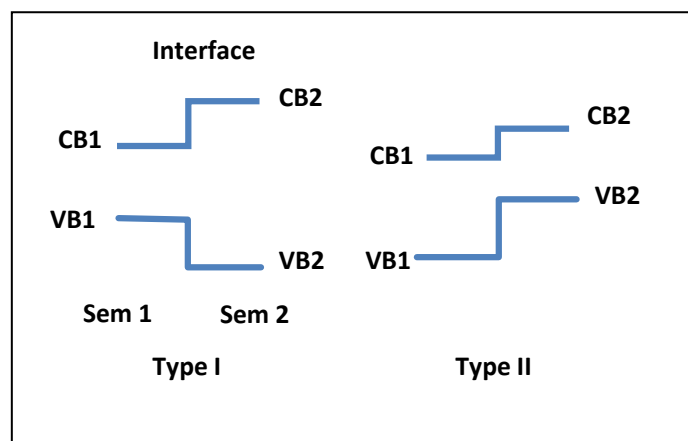
Structure	Technique de dépôt (SnS)	Voc (mV)	Jsc (mA/cm <sup>2</sup> )	FF	η (%)	Ref.
SnS/CdS	HWVD	132	3.68	0.29	0.5	[34]
SnS/Zn(O, S)	Evaporation	244	19.42	42.97	2.46	[35]
SnS/ZnMgO	Evaporation thermique	575	9.96	36.4	2.02	[36]

<b>SnS/CdS</b>	Sulfuration	223	26.1	0.435	2.53	[37]
<b>SnS/CdS</b>	Spray pyrolyse	150	5.6	0.34	0.56	Notre travail

**Tab.III.7** : Quelques paramètres de la cellule solaire à base de SnS.

En effet, d'après la littérature [38], les cellules solaire à base de SnS ont un faible rendement qui ne dépasse pas le 2.5% [39] malgré les propriétés prometteuses du SnS alors que les prédictions théoriques prévoient un rendement de 24% [40]. Ceci est du au défaut d'alignement dans les bandes de conduction du film SnS et la couche tampon [41].

Lors de la formation de l'hétérojonction à cause de la différence dans les affinités électroniques des deux semi-conducteurs des discontinuités dans les bandes de valence et de conduction (ou défaut d'alignement band offset) apparaissent à l'interface. D'après ces discontinuités on distingue deux types d'hétérojonctions type I et type II (figure III.45). Dans le type I ; les électrons sont bloqués à l'interface. Cependant, dans le type II les électrons subissent une recombinaison en surface due aux états d'interfaces [42].



**Fig.III.45** : Type du diagramme des bandes.

L'hétérojonction SnS /CdS est du type II ; ou la bande de conduction dans le CdS est inférieure à celle du SnS de 0.4 eV [43] ce type est favorable pour la séparation des électrons et des trous, en revanche il ya une forte recombinaison à l'interface.

Dans notre cas la faible valeur du photo-courant est aussi due à la présence de phase secondaire et le contact arrière en or utilisé dans notre étude. La nature du contact peut sérieusement affecter les performances de la cellule en augmentant la résistance série qui réduit considérablement le facteur de forme et par conséquent le rendement de la cellule.

Le Molybdène (Mo) est le métal le plus couramment utilisé dans les cellules à base du SnS et du CZTS.

---

## Conclusion générale

---

## Conclusion générale

---

L'objectif visé de ce travail thèse est l'élaboration et la caractérisation des couches de sulfure d'étain préparées par la technique de spray ultrasonique en vue de la réalisation d'une cellule solaire à base de ce matériau.

Dans la première partie de ce travail, nous avons étudié l'effet de quatre paramètres expérimentaux sur les propriétés fondamentales des ces couches, à savoir le temps de dépôt, le type de solvant, le débit d'atomisation et la température de substrat. Après leur élaboration, les films ont été caractérisés par plusieurs techniques (diffraction des rayons X, Raman, microscopie électronique à balayage, spectrophotométrie UV-Visible et l'effet Hall). Afin d'étudier l'influence des différentes conditions opératoires de dépôt sur leur propriétés structurale, morphologique, optique et électrique

De l'étude de l'effet du temps de dépôt, nous avons noté que les films déposés à 30 et 60 min sont composés d'une phase orthorhombique de SnS, avec la croissance préférentielle du plan (112), accompagnée des phases secondaires Sn<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, SnO<sub>2</sub> et Sn métallique. En revanche, dans le cas des films déposés à 90 min nous avons noté la réduction des phases SnS et l'émergence de la phase SnS<sub>2</sub>. Bien que les pics de SnO<sub>2</sub> et Sn demeurent sont présents. Ce qui nous a amené à conclure que la composition des films passe du mono-sulfure vers le bisulfure avec l'augmentation du temps de dépôt.

Pour l'étude de l'influence de la nature du solvant, nous avons utilisé le méthanol et l'eau distillée. L'analyse de la diffraction des rayons X indique que le film préparé avec l'eau distillée a une structure polycristalline, composé essentiellement de la phase SnS et confirmé par l'apparition des pics relatifs aux plans (102), (110),(106),(112),(111) et (202) de la structure orthorhombique. Cependant, le film préparé avec du méthanol est composé de deux phases SnS<sub>2</sub> et SnS avec la présence du dioxyde d'étain et l'étain métallique comme phases secondaires. L'analyse de la morphologie de la surface des films par microscopie électronique a révélé que le film déposé avec du méthanol a un aspect très

rugueux, caractérisé par la présence des cratères et des bulles en surface. Cependant, le film déposé avec de l'eau distillée a une surface lisse, dense et uniforme. Nous avons expliqué cette différence en terme de la formation de gaz issus du méthanol ainsi que l'exodiffusion du soufre ; lors des réactions pyrolytiques durant la croissance des films.

Dans l'étude de l'effet du débit de la solution nous avons utilisé l'eau distillée comme solvant. L'analyse de la cinétique de croissance indique que la vitesse de croissance augmente avec le débit, elle varie de 20 à 150 nm/min dans la gamme du débit étudiée. L'analyse structurale des films SnS déposés à faible débit a révélé la présence de la phase SnS orthorhombique avec les phases secondaires  $\text{Sn}_2\text{S}_3$ ,  $\text{SnO}_2$  et Sn métallique. En augmentant le débit, nous avons noté la formation de la phase orthorhombique SnS d'orientation (101) avec l'absence des phases secondaires. A fort débit, les films sont formés essentiellement de la phase  $\text{SnS}_2$ . Ces résultats sont aussi confirmés par la spectroscopie Raman. L'étude des propriétés optiques a indiqué que l'énergie de gap s'est rétrécie avec le débit de la solution à cause de l'augmentation du désordre dans le réseau des films.

Nous avons noté que la température de substrat influe sur la vitesse de croissance des films de SnS en activant les réactions chimiques en surface des espèces contribuant à la formation du film. Du point de vue structural, nous avons noté que l'augmentation de la température du substrat favorise la formation de SnS monphasé avec la disparition des phases secondaires. Nous avons noté également que la taille des cristallites augmente avec la température du substrat.

Les mesures de la conductivité électrique par effet Hall ont montré que les films SnS obtenus ont une conductivité de type p, indépendamment des paramètres de dépôt utilisés.

Dans la deuxième partie, Nous avons réalisés deux hétéro-structures à base de la couche absorbante SnS. Les structures réalisées sont un empilement FTO /SnS/ZnS(CdS). L'ensemble des films sont préparés par la même technique de dépôt à savoir la méthode spray ultrasonique ; par contre la couche CdS est préparée par bain chimique (CBD) et le contact électrique arrière par pulvérisation DC. L'analyse I(V) des deux structures réalisées SnS/CdS et SnS/ZnS a montré un comportement redresseur avec facteur d'idéalité entre 1.5 et 2. Les traitements thermiques (recuit à 200 et 300 °C pendant 1h) ont amélioré



considérablement les propriétés électriques des structures en réduisant le courant inverse et la résistance série de la structure.

L'effet photoélectrique a été observé seulement dans la structure SnS /CdS à travers le tracé des caractéristiques I-V à l'obscurité et sous éclairage. Les performances de la cellule réalisée, en l'occurrence le courant de court circuit ; la tension de circuit ouvert, le rendement obtenus sont médiocres. En effet, leurs valeurs ont été respectivement égales à 5.6  $\mu$ A, 150 mV ; et 0.56 %. L'ensemble des auteurs ont noté ce faible rendement de conversion dans les cellules à base du SnS. Nous avons expliqué ceci en terme du désaccord dans l'alignement des bandes et la présence de forte densité des états à l'interface SnS/CdS. Ce qui nous amène à proposer, comme perspectives et continuité de ce travail, la caractérisation et l'étude des états d'interface entre la couche absorbante et la couche tampon d'une part et l'investigation de nouveau matériau de la couche tampon pour le contrôle de l'alignement de la bande de conduction de cette dernière avec celle du SnS.

---

## Références Bibliographiques

---

## Références bibliographiques

---

### L'introduction générale

---

- [1] J. Labbé, Thèse de Doctorat, Ecole des Mines de Paris, France, (2006).
- [2] M. Taguchi, M. Tanhaka, E. Maruyama, S. Kiyama, H. Sakata, Y. Yoshime, A. Terakawa, Proceedings of the IEEE Photovoltaic Specialists Conference-Orlando, IEEE, New York, (2005), 866.
- [3] X. Wu, J.C. Keane, R.G. Dhere, C. DeHart, D.S. Albin, A. Duda, T.A. Gessert, S. Asher, D.H. Levi, P. Sheldon, Proceedings of 17<sup>th</sup> European Photovoltaic Solar Energy Conference, Munich, Germany (2001), 995.
- [4] K. Ramanathan, M. Contreras, C. Perkins, S. Asher, F. Hasoon, J. Keane, D. Young, M. Romero, W. Metzger, R. Noufi, J. Ward, A. Duda, Prog. Photovolt., Res. Appl. 11, (2003), 225.
- [5] A. Moarales-Acevedo Solar Energy 80 (2006), 675.
- [6] N. Sato, M. Ichimura, E. Araia, Y. Yamazaki, Solar Energy Materials and Solar Cells 85, (2005), 153.

### Chapitre I

---

- [1] Edmond Becquerel, C.R. Acad. Sci., 9, (1839), 561.
- [2] D. M. Trung, Elaboration de Cellules Solaires Photovoltaïques à Base de Polymères Conjugues, «Etudes des Systèmes Réticulables », Thèse de Doctorat, Université de Bordeaux I, France, (2009).
- [3] A. Ricaud, Enjeux et situation des énergies renouvelables en Europe, (2008).
- [4] J. B. Li, V. Chawla and B. M. Clemens., Adv Mater, Vol. 24, (2012), 720.
- [5] Charles Roger, « Développement de cellules photovoltaïques a base de CIGS sur substrats métalliques », Thèse de Doctorat, Université de Grenoble, France, (2013).

- [6] Giovanni Altamura « Développement de cellules solaires à base de films minces CZTSSe », Thèse de Doctorat, Université de Grenoble, France, (2014).
- [7] Science Université de Nantes. [En ligne]. [Consulté le 15 Mai 2009]. Disponible sur : <http://www.sciences.univ-nantes.fr/physique/recherche/lamp/fr/photop/part3.pdf>
- [8] X. WU, *Solar Energy*, 77, (2004), 803.
- [9] A.K.TURNER et al ., *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 35, (1994), 263.
- [10] Tom Markvart et Luis Castaner, “Solar Cells Material, Manufacture and Opération” (partie II, chapitre 4: Cu(Ga,In)(S,Se)<sub>2</sub>Thin-Films Solar Cells) 305, 312, 322, First Edition (2005).
- [11] Philip Jackson, DimitriosHariskos, Erwin Lotter, Stefan Paetel, Roland Wuerz, Richard Menner, Wiltraud Wischmann, Michael Powalla, “New world record efficiency for Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> thin-film solar cells beyond 20%”, *Progress in photovoltaic* (2011).
- [12] H. Katagiri, “Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> thin film solar cells,” *Thin Solid Films*, vol. 480–481, (2005), 426-432.
- [13] B. Shin, O. Gunawan, Y. Zhu, N. A. Bojarczuk, S. Jay Chey and S. Guha, “Thin film solar cell with 8.4% power conversion efficiency using an earth-abundant Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> absorber,” *Progress in Photovoltaics*, vol. 21, (2013), 72-76,
- [14] K. Tanaka, M. Oonuki, N. Moritake, and H. Uchiki, “Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> thin film solar cells prepared by non-vacuum processing,” *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 93, (2009), 583-587.
- [15] K. Wang, B. Shin, k. B. Reuter, T. Todorov, D. B. Mitzi, and S. Guha, “Structural and elemental characterization of high efficiency Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> solar cells,” *Applied Physics Letters*, vol. 98, (2011), Article ID 051912.
- [16] S.A. Bashkurov, V.F. Gremenok, V.A. Ivanov, V.V. Lazenka, K. Bente, “Tin sulfide thin films and Mo/p-SnS/n-CdS/ZnO heterojunctions for photovoltaic applications” *Thin Solid Films*, 520, (2012), 5807–5810.
- [17] <http://www.udppc.asso.fr/national/index.php/aic-2011/411-chalcogenes-presentation>.
- [18] T. Chattopadhyay, A. Werner, H. G. von Schnering, *Revue Phys. Appl.* 19, (1984) 807-813.
- [19] Sylvie Del Bucchia, Jean-Claude Jumas et Maurice Maurin, « Contribution/I l'Etude de Composés Sulfurés d'Etain(II): Aflinement de la Structure de SnS » *Acta Cryst.* B37, (1981), 1903-1905.
- [20] ZUSIETA, J. A. & ZUCKERMAN, J. J. *Prog. Inorg. Chem.* 24, (1978), 251-475.

- [21] Eric C. Greyson, Jeremy E. Barton, and Teri W. Odom, "Tetrahedral Zinc Blende Tin Sulfide Nano and Microcrystals" *Small* 1, 2, (2006), 368 – 371.
- [22] D. I. Bletskan, *Journal of Ovonic Research* 1 (October 2005) 61 – 69.
- [23] Chao Gao, Honglie Shen, Lei Sun "Preparation and properties of zinc blende and orthorhombic SnS films by chemical bath deposition" *Applied Surface Science* 257, (2011), 6750–6755.
- [24] N. Koteswara Reddy, K.T. Ramakrishna Reddy "Electrical properties of spray pyrolytic tin sulfide films", *Solid-State Electronics* 49, (2005), 902–906.
- [25] G.H. Yue, D.L. Peng, P.X. Yan, L.S. Wang, W. Wang, X.H. Luo "Structure and optical properties of SnS thin film prepared by pulse electrodeposition", *Alloys and Compounds* 468 ,(2009), 254–257.
- [26] N Koteswara Reddy, K T Ramakrishna Reddy, G Fisher, R Best and P K Dutta "The structural behaviour of layers of SnS grown by spray pyrolysis", *J. Phys. D: Appl. Phys.* 32 (1999), 988–990.
- [27] M. Parenteau, C. Carlone, *Phys. Rev. B* 41, (1990), 5227.
- [28] Y. Jayasree, U. Chalapathi, P. Uday Bhaskar, V. Sundara Raja "Effect of precursor concentration and bath temperature on the growth of chemical bath deposited tin sulphide thin films", *Applied Surface Science*. 258, (2012), 2732–2740.
- [29] 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.
- [30] Biswajit Ghosh, Rupanjali Bhattacharjee, Pushan Banerjee, Subrata Das, "Structural and optoelectronic properties of vacuum evaporated SnS thin films annealed in argon ambient", *Applied Surface Science* 257, (2011), 3670–3676.
- [31] R. Mariappana, T. Mahalingam, V. Ponnuswamy, "Preparation and characterization of electrodeposited SnS thin films", *Optik* 122, (2011), 2216– 2219.
- [32] 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.
- [33] 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).
- [34] J.F. Trigo, B. Asenjo, J. Herrero, M.T. Gutiérrez, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 92, (2008), 1145-1148.

- [35]. M. Kemell, M. Ritala and M. Leskela., *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.*, Vol. 30, (2005).
- [36] C. Cifuentes, M. Botero, E. Romero, C. Calderon, and G. Gordillo “Optical and Structural Studies on SnS Films Grown by Co-Evaporation”, *Brazilian Journal of Physics*, vol. 36, September, (2006).
- [37] M.M. El-Nahass, H.M. Zeyada b, M.S. Aziz, N.A. El-Ghamaz “Optical properties of thermally evaporated SnS thin films”, *Optical Materials* 20, (2002), 159–170.
- [38] Shuying Cheng, Gavin Conibeer “Physical properties of very thin SnS films deposited by thermal evaporation”, *Thin Solid Films* 520, (2011), 837–841.
- [39] G. Hodes, *Chemical Solution Deposition of Semiconductor Films*, Livre, New York (2002).
- [40] Tan Zi, Yellasiri Bharath Kumar Reddy and Gong Hao, “Investigation on quickly deposited SnS thin films by Chemical Bath Deposition”, 21 Lower Kent Ridge Road, Singapore 119077.
- [41] E. GUNERI, F. GODE, C. ULUTAS, F. KIRMIZIGUL, G. ALTINDEMIR, C.GUMUS “Properties of p-type SnS thin films prepared by chemical bath deposition”, *Chalcogenide. Letters*, Vol. 7, December (2010), N<sup>o</sup>. 12.
- [42] M. Ichimura, K. Takeuchi, Y. Onob, E. Arai, “Electrochemical deposition of SnS thin films”, *Thin Solid Films* 361-362, (2000), 98-101.
- [43] Shuying Cheng, Yanqing Chen, Yingjie He, Guonan Chen, “The structure and properties of SnS thin films prepared by pulse electro-deposition”, *Materials Letters* 61 ,(2007), 1408–1412.
- [44] N. Koteeswara Reddy, K.T. Ramakrishna Reddy “SnS films for photovoltaic applications: Physical investigations on sprayed Sn<sub>x</sub>S<sub>y</sub> films”, *Physica B* 368, (2005), 25–31.

## Chapitre II

---

- [1] Tanu, sevski A *Semicond. Sci. Technol.* 18, (2003), 501–5.
- [2] Koteeswara Reddy N, Ramesh K, Ganesan R, Ramakrishna Reddy K T, Gunasekhar K R and Gopal E S R *Appl. Phys. A* 83, (2006), 133–8.
- [3] Ghosh B, Das M, Banerjee P and Das S *Appl. Surf. Sci.* 254, (2008), 6436–40

- [4] Devika M, Koteeswara Reddy N, Ramesh K, Gunasekhar K R, Gopal E S R and Ramakrishna Reddy K T *Semicond. Sci. Technol.* 21, (2006), 1125–31.
- [5] Cheng S, Chen Y, Huang C and Chen G 2006 *Thin Solid Films* 500 96–100.
- [6] Koteeswara Reddy N and Ramakrishna Reddy K T. *Solid-State Electron.* 49, (2005), 902–6.
- [7] Koteswara Reddy N and Ramakrishna Reddy K T 1998 *Thin Solid Films* 325 4–6
- [8] H. Ben Haj Salah, H. Bouzouita, B. Rezig, *Thin Solid Films*, 480–481, (2005), 439–442.
- [9] M. Calixto-Rodriguez, H. Martinez, A. Sanchez-Juarez, J. Campos-Alvarez, A. Tiburcio-Silver, (2008).
- [10] E. GUNERI, F. GODE, C. ULUTAS, F. KIRMIZIGUL, G. ALTINDEMIR, C. GUMUS, “Properties of p-type SnS thin films prepared by chemical bath deposition”, *Chalcogenide Letters*, Vol. 7, No. 12, December (2010), 685-694.
- [11] David Avellaneda, Guadalupe Delgado, M. T. S. Nair, P. K. Nair, *Thin Solid Films* 515, (2007), 5771-5776.
- [12] L. A. Goodman, *RCA Rev.* 35, (1974), 613.
- [13] C. M. Lampert. *Sol. Energy Mater.* (1981), 6-11
- [14] S. Bulou, *Synthèse de Couches Minces de SiCN par Dépôt Chimique en Phase Vapeur Assisté par Plasma Micro-Onde. Caractérisation du procédé et des films élaborés dans le mélange N<sub>2</sub>/Ar/CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>/Hexaméthylsilazane*, Thèse de Doctorat, Université Henri Poincaré, Nancy, (2010).
- [15] M. Maâche, “Dépôt et Caractérisation de Couches Minces de ZnO par Spray Pyrolyse” Université de Biskra, (2005).
- [16] G. Huertas, “Etude de Nouveaux Matériaux D’électrode Positive et d’électrolyte Solide Vitreux Sous Forme de Couches minces pour des Couches Minces Microbatteries au Lithium”, Thèse de doctorat, université de Bordeaux, (2006).
- [17] Charles S. Williams and Orvillia. Bechlund, *A short course for Engineers and Scientists*, JohnWiley et sons (1972).
- [18] T. Gungor, H. Tolunay., *J. Non-Cryst. Solids.* 282 (2001) 197-202.
- [19] T. Gungor, Thèse de Doctorat, Departementde Physique, Université de Hacettepe, Ankara, Turquie (2001).
- [20] A. A. Sagade, R. Sharma, *Sensors and Actuators B* 133 (2008) 135-143.

[21] A. Bougrine, A. El Hichou, M. Addou, J. Ebothé, A. Kachouna, M. Troyon, *Material Chemistry and Physics*. 80 (2003) 438-445.

[22] P. Blood and J.W. Orton, *The electrical characterisation of semiconducteurs : majority carriers and electron states dans Techniques of Physics 14*, Academic Press Limited, London (1992).

### Chapitre III

---

[1] R. Mariappan, T. Mahalingam, V. Ponnuswamy, *Optik* 122 (2011), 2216

[2] G.H. Yuea, W. Wanga, L.S. Wanga, X. Wanga, P.X. Yanb, Y. Chena, D. L.Peng, *Journal of Alloys and Compounds* 474 (2009) 445.

[3] L.L. Cheng, M.H. Liu, M.X. Wang, S.C. Wang, G.D. Wang a, Q.Y. Zhou, Z.Q. Chen, *Journal of Alloys and Compounds* 545 (2012) 122.

[4] S. Cheng, G. Conibeer, *Thin Solid Films* 520 (2011) 837.

[5] T.H. Sajeesh, A.R. Warriar, C.S. Kartha, K.P. Vijayakumar., *Thin Solid Films* 518 (2010) 4370.

[6] O. Ogah, K.R. Reddy, G. Zoppi, I. Forbes, R.W. Miles, *Thin Solid Films* 519 (2011) 7425.

[7] H. Wiedemeier, F.J. Csillag, *Zeitschrift für Kristallographie* 149 (1979) 17.

[8] H.L. Zhu, D.R. Yang, Y.J. Ji, H. Zhang, X.F. Shen, *Journal of Materials Science* 40 (2005) 591.

[9] B. Ghosh, R. Bhattacharjee, P. Banerjee, S. Das, *Applied Surface, Science* 257 (2011) 3670.

[10] M. Devika, N. Reddy, K. Ramesh, K.R. Gunasekhar, E.S.R. Gopal, K.T. R. Reddy, *Semiconductor Science and Technology* 21 (2006) 1125

[11] N. Koteswara Reddy, K .T .Ramakrishna Reddy, G Fisher, R Best and P K Dutta, "The structural behaviour of layers of SnS grown by spray pyrolysis", *J. Phys. D: Appl. Phys.* 32 (1999) 988–990.

[12] S.M.Ahmed , L. A.Latif , A.KH.Salim, "The Effect Of Substrate Temperature On The Optical and Structural Properties Of Tin Sulfide Thin Films", *Journal of Basrah Researches ((Sciences))* Volume 37, 15 June (2011).



- [13] M.Messaoudi, M.S.Aida, N.Attaf, T. Bezzi, J. Bougdira, G. Medjahdi, Deposition of tin(II) sulfide thin films by ultrasonic spray pyrolysis: Evidence of sulfur exo-diffusion *Journal of The Materials Science in Semiconductor Processing*. 17 (2014) 38–42.
- [14] Au-Yang M Y and Cohen M L. *Phys. Rev.* 178, (1969), 1279.
- [15] N. Koteeswara Reddy, K.T. Ramakrishna Reddy “Electrical properties of spray pyrolytic tin sulfide films”, *Solid-State Electronics* 49 (2005) 902–906.
- [16] Sharma, R. Chang, Y.J. *Phase Equilib.* (1986), 7, 269-273.
- [17] Piacente, V. Foglia, S. Scardala, P. *Cheminform.* (1992), 23.
- [18] Shuying Cheng, Gavin Conibeer. “Physical properties of very thin SnS films deposited by thermal evaporation”, *Thin Solid Films* 520 (2011) 837–841.
- [19] Y. Jayasree, U. Chalpathi, P. Uday Bhaskar, V. Sundara Raja. “Effect of precursor concentration and bath temperature on the growth of chemical bath deposited tin sulphide thin films”, *Applied Surface Science* 258 (2012) 2732–2740.
- [20] G. Barone, T.G. Hibbert, M.F. Mahon, K.C. Molloy, L.S. Price, I.P. Parkin, A.M.E. Hardy, N.E. Field, *J. Mater. Chem.* 11 (2001) 464–468.
- [21] N.R. Mathews, H.B.M. Anaya, M.A. Cortes-Jacome, C. Angeles-Chavez, J.A. Toledo-Antonio, *J. Electrochem. Soc.* 157 (2010) 337–341.
- [22] Van Heerden, P. Bhattacharya, R.S. Katiyar, *Materials Science and Engineering B* 103, 9-15, (2003).
- [23] F. Urbach, *Physical Review* 92 (1953), 1324.
- [24] Koteeswara Reddy N, Ramesh K, Ganesan R, Ramakrishna Reddy KT, Gunasekhar KR, Gopal ESR. *Appl Phys*, 83(2006)133–8.
- [25] Parenteau M, Carlone C. *Phys Rev B: Condens Matter* 41(1990), 5227–5234
- [26] M. Devika, N.K. Reddy, K. Ramesh, R. Ganesan, K.R. Gunasekhar, E.S.R. Gopal, K.T.R. Reddy, *J. Electrochem. Soc.* 154 (2007) 67–73.
- [27] B.G. Jeyaprakash, R. Ashok kumar, K. Kesavan, A. Amalarani, “Structural and optical characterization of Spray deposited SnS thin film”, *Journal of American Science*, (2010).
- [28] S. Bulou, *Synthèse de Couches Minces de SiCN par Dépôt Chimique en Phase Vapeur Assisté par Plasma Micro-Onde. Caractérisation du procédé et des films élaborés dans le mélange N<sub>2</sub>/Ar/CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>/Hexaméthylsilazane*, Thèse de Doctorat, Université Henri Poincaré, Nancy (2010)
- [29] T. Gungor, Thèse de Doctorat, Département de Physique, Université de Hacettepe, Ankara, Turquie (2001).

- [30] Haacke G. J Appl Phys 47(1976) 4086.
- [31] S. N. Sharma, R. K. Sharma, K. N. Sood, S. Singh, Materials Chemistry and Physics 93 (2005) 368-375.
- [32] I. Kaur, D.K. Pandya, K.L. Chopra, J. Electrochem. Soc. 127 (1980) 943.
- [33] S. Al-Heniti, R. I. Badran, A. A. Al-Ghamedi, and F. A. Al-Agel, “Electrical Properties of p-Si/n-ZnO Nanowires Heterojunction Devices”, Advanced Science, Letters Vol. 4(2011) 1–5.
- [34] S.A. Bashkurov, V.F. Gremenok, V.A. Ivanov, V.V. Lazenka, K. Bente, “Tin sulfide thin films and Mo/p-SnS/n-CdS/ZnO heterojunctions for photovoltaic applications”, Thin Solid Films 520 (2012) 5807–5810.
- [35] Prasert Sinsermsuksakul, Katy Hartman, Sang Bok Kim, Jaeyeong Heo, Leizhi Sun, Helen Hejin Park, Rupak Chakraborty, Tonio Buonassisi, and Roy G. Gordon, “Enhancing the efficiency of SnS solar cells via band-offset engineering with a zinc oxysulfide buffer layer”, APPLIED PHYSICS LETTERS 102, (2013) 053901.
- [36] Vasudeva Reddy Minnam Reddy, Sreedevi Gedi, Chinho Park, Miles R.W, Ramakrishna Reddy K.T, “Development of sulphurized SnS thin film solar cells”, Current Applied Physics 15 (2015) 588-598.
- [37] Yu Kawano, Jakapan Chantana, Takashi Minemoto, “Impact of growth temperature on the properties of SnS film prepared by thermal evaporation and its photovoltaic performance”, Current Applied Physics 15 (2015) 897-901.
- [38] K. T. R. Reddy, N. K. Reddy, R. W. Miles, Sol. Energ. Mat. Sol. C 90(2006), 3041
- [39] J. J. Loferski, J. Appl. Phys. 27 (1956), 777.
- [40] M. Sugiyama, K. T. R. Reddy, N. Revathi, Y. Shimamoto, and Y. Murata, Thin Solid Films 519, (2011), 7429–7431,
- [41] J. Vidal, S. Lany, M. d’Avezac, A. Zunger, A. Zakutayev, J. Francis, and J. Tate, Appl. Phys. Lett. 100, (2012), 032104.
- [42] S.Chen, J.H.Yang, X.G. Gong, A. Walsh and S. H. Wei, Phy Rev. B 81(2010), 245204.
- [43] M. Sugiyama, K.T.R. Reddy, N. Revathi, Y. Shimamoto, Y. Murata, “Band offset of SnS solar cell structure measured by X-ray photoelectron spectroscopy”, Thin Solid Films 10 (2010)1016.

## فَسَضْسُ بِسْرِبِلِحِ لِسْ اذْ لِرْلِحِ ه SnS

### يِهَخِص

فَ اَزَلِ نَلِكُجَلُ لُتْسِرَضْشِ بِرَاسِحِ لِسْ اذْ لِرْلِحِ لُفْتَشْ زَ ذَلِجِنْتَشِ (SnS) يِ اَخِمَ ذَهْطُ مَاخِ اِخَالِ اَلْشَدْسُ حِ . زِبْرَضْ شُ زَلِ شَرْطِ رَاسِرْخِ فِي اَنْمُحُ لُشْ فَبِقِ لِ صَرْدِ , لِاسْمِ اَلْاَسْوِخِ ذَامِ وَغَشِ يَكْهَفِ زِبْرَضْشِ لِسْ هَلِ رَاكُ اَكُّ , لِ اَلْتَسْرِعِ اَلْهَاتَا كِ بِي ذَلِجِنْتَشِ وَرَلِ بِي اَكُ صُرْنِكِ مِي لِجِنْتَشِ وَرَلْفَتَشِ دَعُ لُ نَوَلُ . لِ عِ اَخِ لِسُضْشِ جِرْبَتِ دِ لُ اَلْتَعِ اَلْسَلِ وَفَمِ اَنْشُرُوطِ لِسْ بٍ وَهَ جَرِي لِسْ اَسْمِ , لِ رُؤُةِ نَفْكَ لُشْرُورِ وَهَنْجِ تَسْبِلِحِ لِسْ ذُبْتِ عِذْ نَرْضْشِ لِعِ اَخِ لِ اَلْتَسْلِحِ خِرْطِصِ لُتْسِرْخِ ذَلِوْ ذِمُ اَخِ ذَشْخِ صِي خِفْمِحِ : اَشْجَا اَلْاَشْعِجِ اَسْمُحِ (DRX) , لِ دَشْ لِ اَسْرِ اَلْاِكْرُورِ (MEB) , لِ خِرْطِصِ لِ ضِرْئِةِ وَرَاكُ شَتِطِ اَخِ عِ لُ رَلِ .

لِ رَاسِحِ لِسْ اَخْتُ دَا شَرْطِ رَاسِرْخِ SnS لِ سَرْخِجِ فِ سَخِجِ تَسْبِلِحِ جِ اَوْ 350°C وَنَفْكَ لِسْ هَلِ صُدَلِ وَرَلِ بٍ فِ لِ اَلْاَمَطِ رَاخْتُ اَخِ يَكْصِفِةِ وَفَقِ لِسْ رِ اَلْفَضْمِ) 111. (كَلْتُ اَدُزَلِ رَاسِحِ ظِ بِي اَطْبِلِ اَشْجِ يِعِ SnS يِثِمِ : SnO<sub>2</sub>, Sn<sub>2</sub>S<sub>3</sub> وَ Sn يِعْذَرِ , عِ ذَا سِرْعِ اَلِ لُتَا لِكُ رُؤُةِ وَادِ اِنْزِلَاكِ لِظِ بِي فِرِ وَفَمِ اِعَاخِ فِ اَلْتَاخِ لِ بِي فِ نَخِ نَعِ اَخِ نَجْجِ لِخُرُوجِ اَوْ لُتُوجِ لُفْتَشِ دِي لِ ذَاخِ مِ لُ سَطْرِ لِسْ سَخِ عِ هُ شَرِكِ مِ بِلِ اَلْاِكْرُورِ دَا سِ .

لُفْتَشِ لِ رَاسِحِ لِ ضِرْئِةِ وَضِ دَا شَرْطِ رَاسِرْخِ SnS رَاخِ لِيُصِاصِ عِلْفِ لِ دَا لِ اَلْعِشْرِي نَهْ ضِءِ وَفَاخِ لُ طَاقِ لُ اَعْيِ سِرْخِ 1.3 eV زَايَا دَعِ اِيَّحِ يَوْعِفِ صِ اِجِ اِخَالِ اَلْشَدْسُ حِ . لِ اَسْ اَخِ لُ اَلْهَخِ رَاكُ شَتِطِ اَخِ نَهْ شَرْطِ رَاسِرْخِ جِتِ اَخِ ذُرْعِ لُذَا اَلْاَشْجِ جِتِ اَلْهَخِ خُذْجِ خِطْجِ فِ سَخِجِ تَسْبِلِحِ (عِلْجِ 400°C) . لِ صُنْجِ رَاكُ شَتِطِ اَخِ I-V نَوْشِ كَشْتُوْ اَلْاَشْجِ SnS/ZnS وَ SnS/CdS لِ اَلْعِلْمِ لِيُشْرِبِ اَخِ اَلْفَتَشِ اَلْهَكَ فِ تَسْوِصِ اَخِ خِرْطِصِ لُذَا اَلْاَخْتِزِ اَخِ اَلْحُرَا لُفْتَشِ لُ لُتْسِ اَبِي رِدُودِ لِخِ : Au/SnS/CdS/FTO فِ خِذَا لُ اَخِ نَفْرِيْتِةِ وَرَلِ دَسِ اَوْ 0.56% .

### اَلْاَمَاتِ اَلْفَتْحِيَّةِ :

لُفْتَشِ زَ ذَلِجِنْتَشِ لُشْ فَبِقِ لِ صَرْدِ , لِ شَرْطِ رَاسِرْخِ لُحِ , اِخَالِ اَلْشَدْسُ حِ .

## Résumé

Ce travail de thèse a pour objectif l'élaboration et la caractérisation des films de sulfure d'étain (SnS) pour l'application photovoltaïque. Nous avons utilisé la technique de spray ultrasonique pour élaborer ces couches à cause de sa simplicité et son faible coût. La solution de déposition est composée du sel de chlorure d'étain ( $\text{SnCl}_2$ ) et de la thio-urée ( $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ ) comme sources de Sn et de S respectivement. Les échantillons ont été élaborés en variant, séparément, quatre paramètres : le temps de dépôt, le solvant, le débit d'atomisation et la température de substrat. Après leur élaboration, les films ont subi diverses caractérisations : structurale, morphologique, optique et électrique. La caractérisation structurale montre que le film de SnS ont une structure orthorhombique d'orientation préférentielle sur le plan (111) à faible débit et une température de  $350^\circ\text{C}$  pour les films préparés avec l'eau distillé comme solvant. Cependant, nous avons noté la présence de phases secondaires :  $\text{Sn}_2\text{S}_3$ ,  $\text{SnO}_2$  et Sn métallique pour les films préparés avec le méthanol comme solvant. Les résultats du MEB ont révélé la présence des bulles et des cratères à la surface des films préparés avec le méthanol, c'est une conséquence de l'exo-diffusion du soufre sous forme d'un gaz de  $\text{S}_2$ . La caractérisation optique a montré que les films SnS sont très absorbants dans le visible, la valeur du gap optique est de l'ordre de  $1.3\text{eV}$  ; ce qui indique leur bonne candidature pour la fabrication de cellule solaire. Les mesures de la conductivité électrique des films confirment que ces matériaux jouissent de bonnes conductivités surtout pour ceux déposés à température élevée ( $400^\circ\text{C}$ ). La caractéristique I-V de deux hétéro-structures SnS/CdS SnS/ZnS réalisées à partir des couches élaborées selon les conditions expérimentales étudiés, montre que le recuit thermique améliore considérablement les caractéristiques des structures. Nous avons observé l'effet photoélectrique dans de la cellule Au/SnS/CdS/FTO mais avec un faible rendement de conversion.

**Mots clefs :** *Sulfure d'étain, Spray ultrasonique, Couches minces, Cellules solaire.*

# Deposition and characterization of SnS thin films

## Abstract

The present work deals with the deposition and characterization of tin sulfide thin film for the photovoltaic application. Films were synthesized by spray pyrolysis technique due to its simplicity and low cost. The starting solutions, were composed of tin chloride ( $\text{SnCl}_2$ ) and thiourea ( $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ ) as a source of Sn and S respectively. Sets of films were prepared by varying four deposition parameters namely deposition time, solvent, spray flow rate and substrate temperature. After preparation films were subjected of various characterizations: structural, morphological, optical and electrical. The structural characterization indicates that SnS films have an orthorhombic structure with a preferential orientation (111) when prepared at low flow rate, high substrate temperature and distilled water as solvent. However, secondary phases such as  $\text{Sn}_2\text{S}_3$ ,  $\text{SnO}_2$  and Sn metal are detected in films prepared with methanol as solvent. SEM results indicate the presence of bubbles and craters on the surface of films prepared with methanol, this is due to the sulfur exo-diffusion in form gas of  $\text{S}_2$ . The optical studies show that SnS film has a large absorption coefficient in the visible range; the optical gap value is in the order of 1.3eV suggesting that SnS thin films can be a good candidate for thin films solar cells. The electrical measurements indicate that films prepared at high substrate temperature have a large conductivity. The I-V characterization of the two realized SnS/CdS and SnS/ZnS heterostructures reveal a typical behavior of a heterojunction with a good ideality factor; their characteristics are improved after thermal annealing. The Au/SnS/CdS/FTO heterojunction exhibits a photovoltaic effect but with a poor efficiency.

**Key Words:** *Tin sulfide, Spray pyrolysis, Thin films, Solar cells.*