

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET
POPULAIRE**
**MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE**
UNIVERSITE DES FRERES MENTOURI-CONSTANTINE 1
FACULTE DES SCIENCES EXACTES
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

N° d'ordre :.....

Série :.....

THESE
POUR OBTENIR LE DIPLOME DE DOCTORAT 3^{eme} CYCLE

SPECIALITE
PHYSIQUE DES COUCHES MINCES

THEME

*Elaboration et Caractérisation de Couches Minces PbS
Destinées aux Détecteurs Infrarouges*

Présentée Par :

Lynda BEDDEK

Soutenue le :05/06/2016

Devant le jury:

Président :	M.S. AIDA	Prof.	Univ. des Frères Mentouri-Constantine1
Rapporteur :	N. ATTAF	Prof.	Univ. des Frères Mentouri-Constantine1
Examineurs :	A. BENZAGOUTA	M.C.A	Univ. des Frères Mentouri-Constantine1
	A. MEDDOUR	Prof.	Univ. de Guelma
	A. BENHAYA	Prof.	Univ. de Batna

الحمد لله الملك الوهاب

Dédicaces

*À mes très Chers Parents,
À mon Cher frère et mon irremplaçable sœur,
À mon adorable cousin et très Chères cousines,
À mes très Chers beaux-parents, beaux-frères et belles-sœurs,
À mes Chers oncles et tantes et tous les membres de ma famille,
À mon très Chers époux, À mes adorables filles,
À la mémoire de mes grands-parents maternels.*

Je vous dédie ce modeste travail.

Lynda BEDDEK

REMERCIEMENTS

Ce travail de thèse n'aurait pu s'accomplir sans la participation et l'aide de nombreuses gens à qui je tiens à exprimer ma plus profonde gratitude.

El hamdou li ALLAH le tout puissant de m'avoir donné la volonté et la santé pour mener à bien ce présent travail.

*Je remercie tout d'abord Monsieur le Professeur **Nadhir Attaf** de m'avoir accueilli au sein du Laboratoire des Couches Minces et Interfaces (LCMI) à l'Université des Frères Mentouri- Constantine, d'avoir encadré et suivi de près mon travail. Je lui dois mon plus profond respect. Je m'incline devant son honnêteté, compétences et gentillesse. Ses précieux conseils, sa disponibilité et sa compréhension m'ont permis d'avancer et de mener à bien cette thèse. Il m'a permis, tout au long de ce parcours, de travailler dans une ambiance conviviale, m'a apporté soutien moral et savoir. Je ne le remercierai jamais assez pour cela. Au même titre, j'exprime toute ma reconnaissance à Monsieur **M.S. Aida**, 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. Benhaya**, Professeur à l'université de Batna, **A. MEDDOUR**, Professeur à l'université de Guelma et à Monsieur **A. Benzagouta**, M.C.A à l'université des Frères Mentouri-Constantine, pour avoir accepté de rapporter ce travail.*

*Je n'oublie pas mes collègues doctorants avec qui j'ai passé d'excellents moments: Je pense à **M.Messaoudi**, **S. Guitouni**, **F. Khelfaoui**, **I. Lamiri**, **M. Lamri Zeggar**, **F. Bourfaa**, **F.Boutbekh** de m'avoir accompagné durant ces années de thèse. J'espère de tout cœur que nos chemins ne cesseront de se chevaucher. Ma sincère gratitude au directeur du laboratoire LCMI, le Professeur Monsieur **A. Bouabellou** et, également, à tous les professeurs du laboratoire qui m'ont enseigné et participé à ma formation. Une reconnaissance particulière au responsable de la PFT-ST (plateforme des sciences et technologie) pour les caractérisations réalisées au sein de leur plateforme ainsi qu'à chaque laboratoire nous ayant aidé d'une quelconque manière.*

Merci, également, à ceux, qui par mégarde, j'ai omis de citer et qui ont, de près ou de loin, partagé avec moi cet agréable parcours.

*Un très grand merci à ma famille et à mes amis pour leur soutien sans faille. Je tiens enfin à associer à l'accomplissement de ce travail celui qui partage ma vie, **Tarek**, qui a été*

*particulièrement présent durant ces années de thèse, m'a soutenu de toutes les façons qui puissent exister, m'a accompagné, aidé, encouragé sans relâche. Merci à mes deux petites raisons de vivre, mes princesses **Farah** et **Ania**, que dieu me les garde.*

Beddek Lynda

Table des Matières

Table des Matières

Introduction générale

1

Chapitre I : Revue bibliographique sur le PbS

4

I. Introduction

4

II. Chalcogènes et chalcogénures métalliques

4

II.1. Chalcogènes

4

II.1.1. Historique

4

II.1.2. Caractéristiques

4

II.2. Chalcogénures métalliques

6

II.3. Chalcogénures de Plomb

6

III. Sulfure de Plomb (galène)

8

III.1. Historique et étymologie

8

III.2. Gisements

8

III.3. Utilisation de la galène

9

III.4. couches minces de sulfure de plomb (PbS)

10

III.4.1. Propriétés Physiques des couches minces de sulfure de plomb

10

III.4.1.1. Mécanisme de croissance

10

III.4.1.2. Structure et cristallogenèse

11

III.4.1.3. Propriétés morphologiques

13

III.4.1.4. Structure électronique de bandes

15

III.4.1.5. Dynamique du réseau

17

III.4.1.6. Propriétés optiques

18

a. Transmittance optique

18

b. Gap optique

19

c. Indice de réfraction

21

III.4.1.7. Propriétés électriques

22

a. Conductivité (résistivité) électrique et mesures par Effet Hall

22

b. Photoconductivité

25

III.4.1.8. Effet d'impuretés

26

III.4.2. Méthodes de dépôt des couches minces de PbS	27
III.4.3. Applications des couches minces de PbS	29
III.4.3.1. Les films de PbS dans les applications photovoltaïques	30
III.4.3.2. Applications IR	32
<u>Chapitre II : Elaboration et caractérisation des couches minces de PbS</u>	34
I. Introduction	34
II. Technique expérimentale d'élaboration des couches minces de PbS	34
II.1. Historique sur la déposition par bain chimique (CBD)	34
II.2. La déposition par bain chimique CBD	35
II.3. Montage expérimental utilisé	35
II.4. Paramètres influençant le processus de dépôt	36
II.5. Préparation des substrats	37
a. Choix du substrat de dépôt	37
b. Nettoyage des substrats	38
III. Réalisation expérimentale des dépôts	38
III.1. Produits sources	38
III.2. Préparation des couches minces de PbS	39
III.3. Déroulement expérimental des dépôts	42
III.4. Cinétique de dépôt	42
IV. Caractérisations expérimentales des couches	43
IV.1. Mesure de l'épaisseur	43
IV.1.1. Mesure de l'épaisseur par profilométrie	43
IV.1.2. Calcul de l'épaisseur avec les équations de Swanepoel	44
IV.2. Caractérisations optiques	45
IV.2.1. Spectroscopie UV-Vis et approximations	45
IV.2.2. Appareillage utilisé et principe de fonctionnement	46
IV.2.3. Propriétés optiques	47
IV.2.3.1. Transmittance optique	47
IV.2.3.2. Gap optique et énergie d'Urbach	48
IV.3. Caractérisations structurales	51
IV.3.1. Diffraction de rayons X (DRX)	51
IV.3.1.1. Appareillage utilisé	52

IV.3.1.2. Exploitation des spectres DRX	54
a. Détermination de la taille des cristallites	54
b. Evaluation des contraintes résiduelles	55
c. Détermination du coefficient de texturation	57
d. Détermination des paramètres de maille	57
IV.3.2. Spectroscopie Raman	57
a. Dispositif expérimental	59
b. Exploitation des spectres Raman	60
IV.4. Caractérisations morphologique de surface et composition des films	60
IV.4.1. Microscopie électronique à balayage (MEB)	60
IV.4.1.1. Appareillage utilisé	61
IV.4.2. Spectroscopie EDX	62
IV.4.3. Microscopie à force atomique (AFM)	62
IV.4.3.1. Principe de fonctionnement	63
IV.5. Caractérisations électriques	64
IV.5.1. Effet Hall	64
IV.5.1.1. Appareillage utilisé	64
IV.5.2. Méthode de Van Der Pauw	65
a. Mesure de la résistivité électrique	65
b. Energie d'activation	65
II.4. Hétérojonctions Au/PbS/CdS/FTO	66
a. Le contact supérieur de Au	66
b. Caractérisation I (V) des hétérojonctions	67
<i>Chapitre III : Résultats et discussion des propriétés des couches minces PbS élaborées par CBD</i>	68
I. Introduction	68
II. Effet de la composition du bain chimique	68
II.1. Cinétique et taux de croissance	68
II.2. Etude structurale	70
II.2.1. Caractérisation par diffraction RX	70
a. Coefficient de texturation	72
b. Taille des cristallites	73

c. Contrainte	74
II.2.2. Caractérisation par spectroscopie Raman	75
II.3. Morphologie de surface	77
a. Images par microscopie AFM	77
b. Images par microscopie MEB	78
II.4. Etude optique	79
a. Transmittance	79
b. Indice de réfraction	79
c. Gap optique	80
II.5. Etude électrique	81
III. Effet du pH de la solution sur les propriétés du PbS	83
III.1. Taux et cinétique de croissance	83
III.2. Etude structurale	85
a. Coefficient de texturation	86
b. Taille des cristallites et contrainte	88
III.3. Etude optique	89
a. Transmittance	89
b. Indice de réfraction	90
c. Gap optique	90
d. Energie d'Urbach	91
III.4. Etude électrique	92
IV. Mélange de deux précurseurs de plomb	93
IV.1. Etude de l'effet de différents mélanges de deux sources de Pb	93
IV.1.1. Cinétique de croissance	94
IV.1.2. Etude structurale	95
a. Taille des cristallites	96
IV.1.3. Morphologie de surface (images MEB)	97
IV.1.4. Etude optique	98
a. Transmittance	98
b. Gap Optique et énergie d'Urbach	99
IV.1.5. Etude électrique	100
IV.2. Etude de l'effet du temps de dépôt	101
IV.2.1. Cinétique de croissance	102

IV.2.2. Etude structurale	102
a. Taille des cristallites et contrainte	104
IV.2.3. Etude optique	105
a. Transmittance	105
b. Indice de réfraction	106
c. Gap optique et désordre	106
IV.2.4. Etude électrique	107
a. Conductivité	107
b. Energie d'activation	108
<i>Chapitre IV : Résultats et discussion des films PbS dopés et leurs hétérostructures</i>	111
I. Introduction	110
II. Effet du dopage par des nanoparticules d'or	110
II.1. Etude structurale	110
a. Taille des cristallites, contrainte et dislocations	112
II.2. Etude optique	113
a. Transmittance	113
b. Gap optique	114
c. Energie d'Urbach	115
II.3. Etude électrique	116
a. Conductivité	117
b. Porteurs de charge et énergie d'activation	117
III. Effet du dopage par différents éléments (Zn, Cu et nanoparticules de Au)	117
III.1. Etude structurale	118
III.2. Etude optique	120
a. Transmittance	120
b. Gap optique	121
c. Energie d'Urbach	122
III.3. Etude électrique	122
IV. Structure de l'hétérojonction PbS/CdS/FTO	123
IV.1. Structures réalisées	124
IV.1.1. La couche FTO (le contact avant)	125

IV.1.1.1. Propriétés optiques	125
a. La transmittance	125
b. Gap optique et énergie d'Urbach	126
IV.1.1.2. Propriétés électriques	126
• Figure de mérite ³⁰	126
IV.1.2. La couche tampon	127
IV.1.2.1. La couche tampon CdS	128
a) Propriétés structurales	128
b) Analyse par microscope optique	129
IV.1.2.2. La couche tampon ZnS	129
IV.2. Analyse des hétérojonctions réalisées	130
IV.2.1. Effet de la couche tampon	130
IV.2.1.1. Caractéristique courant-tension (I-V)	130
IV.2.1.2. Paramètres électriques des hétérostructures	133
IV.2.2. Hétérostructure à base de PbS co-dopé Zn et Au	134
IV.2.2.1. Caractéristique courant-tension (I-V)	135
IV.2.2.2. Effet photoélectrique de la cellule solaire à base de PbS:Zn-Au	137
V. Application infrarouge	138
V.1. Montage expérimental	138
V.2. Déroulement des mesures	139
V.3. Sensibilité des films PbS au rayonnement IR	140
Conclusion générale	142
Références bibliographiques	145

Sommaire des Figures

Sommaire des figures

Chapitre I

Figure I.1. Galène avec fluorite verte et calcite.	9
Figure I.2. Quelques anciennes utilisation de la galène.	10
Figure I.3. L'effet des agents complexants sur le taux de croissance d'un film PbS.	11
Figure I.4. Structure cristallographique du PbS.	12
Figure I.5. Spectre DRX des films (a) PbS-I et (b) PbS-II déposés différents temps de dépôt.	13
Figure I.6. Images MEB des films PbS déposés avec différents agents complexants: (a) PbS-base, (b) effet de PbS–N ₂ H ₄ et (c) effet de PbS–NH ₄ OH–N ₂ H ₄ .	14
Figure I.7. Vue en plan des images MEB des films (a) PbS and (b) PbCdS déposés à 70 °C.	14
Figure I.8. Illustration schématique des différentes morphologies des films PbS déposés à divers temps de dépôt.	15
Figure I.9. Représentation de la première zone de Brillouin et des axes de grande symétrie.	16
Figure I.10. La structure de bandes de PbS.	17
Figure I.11. Dispersion des phonon dans le PbS.	17
Figure I.12. Transmittance en fonction de la longueur d'onde pour des couches minces de PbS nanocristallines déposées avec différentes concentration molaires: (a) 0.025,(b) 0.05, (c) 0.075,and (d) 0.1M.	18
Figure I.13. Spectre de transmittance des films de PbS avec différentes épaisseurs.	19
Figure I.14. $(h^{-1})^2$ en fonction de (h^{-1}) pour les couches minces de PbS non dopées et dopées Zn.	21
Figure I.15. Indice de réfraction en fonction de h^{-1} pour des films PbS avec différentes épaisseurs.	22
Figure I.16. La conductivité des films PbS en fonction de l'inverse de la température.	23
Figure I.17. La variation des porteurs de charges des films PbS en fonction de l'inverse de la température.	24
Figure I.18. La variation de la mobilité dans les films PbS en fonction de la température.	24
Figure I.19. La Distribution spectrale de photosensibilité pour des films Pb déposés: (a) sans impuretés, (b) avec AgNO ₃ , (c)avec SbCl ₃ .	27

Figure I.20. Courbes I-V à l'obscurité et sous illumination de 90 mW/cm^2 des cellules solaires: (a) CdS_X/PbS, (b)CdS_Y/PbS et (c) CdS_T/PbS.	31
Figure I.21. Détecteur infrarouge PbS de type PB25-series.	32

Chapitre II

Figure II.1. Montage expérimental utilisé pour le dépôt des films minces par CBD.	36
Figure II.2. Profilomètre Altisurf 500 utilisé pour la mesure des épaisseurs de nos films.	44
Figure II.3. Exemple typique de mesure d'épaisseur d'un film PbS par le profilomètre.	44
Figure II.4. Exemple de calcul d'épaisseur d'un film PbS avec un logiciel basé sur les équations de Swanepoel.	45
Figure II.5. Système d'une couche mince de PbS sur un substrat en verre.	46
Figure II.6. Spectres typiques de transmittance d'une série d'échantillons de couches minces PbS.	47
Figure II.7. Densité d'état en fonction de l'énergie électronique dans un cristal (trait plein) et dans un amorphe (hachuré) : (a) Densité d'état d'un semi-conducteur cristallin; (b) modèles de densité d'état proposés par Mott, (c) modèles de densité d'état proposés par Cohen , Fritzsche et Ovshinski (CFO), et (d) modèles de densité d'état proposés par Marshall et Owen.	48
Figure II.8. Evolution du coefficient d'absorption en fonction de l'énergie des photon incidents pour un matériau amorphe.	49
Figure II.9. Détermination de l'énergie d'Urbach E_{00} par la méthode d'extrapolation à partir de la variation $\ln(\alpha)$ en fonction $h\nu$ pour une couche mince de PbS.	50
Figure II.10. Détermination du gap d'énergie par extrapolation à partir de la variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ pour une couche mince de PbS.	51
Figure II.11. Schéma représentant le principe de la diffraction des rayons X par les plans réticulaires d'indices h, k et l.	52
Figure II.12. Schéma du principe de fonctionnement d'un diffractomètre de rayons X.	53
Figure II.13. Spectre typique de diffraction des rayons-X (DRX) d'une couche mince de PbS.	54
Figure II.14. Détermination de la taille des grains à partir de la mesure de la largeur à mi-hauteur d'une raie de diffraction X selon la méthode de Scherrer.	55
Figure II.15. Ecart sur la position du pic dû à une contrainte.	56
Figure II.16. Spectre Raman à température ambiante d'un ensemble ordonné	

de nanoparticules d'argent obtenu dans le domaine des faibles nombres d'onde avec un système de filtres absorbant sélectivement la diffusion Rayleigh. Noter la symétrie de position des modes Stokes et anti-Stokes.	58
Figure II.17. Schéma des niveaux d'énergie impliqués dans la spectroscopie Raman.	59
Figure II.18. Schéma du montage expérimental de la spectroscopie Raman.	59
Figure II.19. Informations pouvant être extraites d'un spectre Raman.	60
Figure II.20. schéma représentatif des interactions entre un faisceau d'électrons et la surface de l'échantillon.	61
Figure II.21. Schéma synoptique du dispositif d'un microscope électronique à balayage MEB.	62
Figure II.22. Schéma du principe de fonctionnement de l'AFM.	63
Figure II.23. Schéma de mesure de la méthode de Van der Pauw.	65
Figure II.24. Tracé du logarithme de la conductivité en fonction de l'inverse de la température, pour la détermination de l'énergie d'activation des films PbS.	66
Figure II.25. Schéma représentatif d'une cellule solaire typique à base de PbS.	67
Figure II.26. Le dispositif de la caractérisation I-V pour le test de la cellule PbS/CdS/FTO (Labo. LCMI, Univ. Constantine 1).	67

Chapitre III

Figure III.1. Le taux de croissance des films minces de PbS en fonction de la concentration de la thiourée pour les deux précurseurs étudiés.	69
Figure III.2. Spectres de diffraction RX des couches PbS déposées avec l'acétate de plomb avec différentes concentrations de thiourée.	70
Figure III.3. Spectres de diffraction RX des couches PbS déposées avec le nitrate de plomb avec différentes concentrations de thiourée.	71
Figure III.4. Coefficient de texturation suivant les plans (111) et (200) pour les couches déposées avec: a) l'acétate de plomb et b) le nitrate de plomb.	72
Figure III.5. La variation de la taille des cristallites en fonction de la concentration de la thiourée pour les deux précurseurs étudiés.	74
Figure III.6. La variation de la contrainte calculée en fonction de la concentration de la thiourée pour les deux sources étudiées.	74
Figure III.7. Spectres Raman des films PbS déposés avec le nitrate de plomb et différentes concentration de thiourée.	75

Figure III.8. Images AFM des films PbS déposés avec : l'acétate de plomb et différentes concentrations de thiourée A1) 0.6M , A2) 0,8M et A3) 1,2 M et le nitrate de plomb et différentes concentrations de thiourée B1) 0.6M , B2) 0,8M et B3) 1,2 M.	77
Figure III.9. La variation de la rugosité de surface des couches minces PbS en fonction de la concentration de la thiourée pour les deux précurseurs de plomb utilisés.	78
Figure III.10. Images MEB d'une couche mince PbS déposée avec 0.6 M de thiourée avec l'acétate de Pb comme précurseur de plomb.	78
Figure III.11. Les spectres de transmittance des couches minces PbS préparées avec différentes concentrations de thiourée pour les deux précurseurs de plomb utilisés.	79
Figure III.12. L'indice de réfraction des couches minces de PbS en fonction de la concentration de la thiourée pour les deux précurseurs de plomb utilisés.	80
Figure III.13. Le gap optique en fonction de la concentration de thiourée pour les deux précurseurs utilisés. La figure insérée représente la variation du gap optique en fonction de la taille des cristallites mesurée.	81
Figure III.14. La variation de la résistivité en fonction de la température de mesure pour les couches minces PbS préparées avec l'acétate de plomb.	82
Figure III.15. La variation de la résistivité en fonction de la température de mesure pour les couches minces PbS préparées avec l'acétate de plomb.	82
Figure III.16. Le taux de croissance des films minces de PbS en fonction du pH du bain.	84
Figure III.17. Spectres de diffraction RX des couches PbS déposées avec différents pH.	86
Figure III.18. Coefficient de texturation suivant les plans (111) et (200) pour les couches déposées avec différents pH.	86
Figure III.19. La maille élémentaire du crystal PbS.	88
Figure III.20. Les variations de la taille des cristallites et des contraintes dans les films PbS déposés en fonction du pH du bain chimique.	89
Figure III.21. Les spectres de transmittance des couches minces PbS préparées avec différents pH.	89
Figure III.22. L'indice de réfraction des couches minces de PbS en fonction du pH.	90
Figure III.23. Variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ pour l'estimation du gap optique des couches minces PbS déposées à différents pH.	91
Figure III.24. Variation du désordre E_u et du taux de croissances pour les couches minces PbS déposées à différents pH.	92
Figure III.25. Spectres de diffraction RX des couches PbS déposées avec différents	

mélanges V des précurseurs de Pb.	96
Figure III.26. La variation de la taille des cristallites suivant les plans (111) et (200) pour les couches minces PbS déposées à partir de différents mélanges V des précurseurs de Pb.	97
Figure III.27. Les images MEB des couches minces PbS déposées à partir de différents mélanges V des précurseurs de Pb.	98
Figure III.28. Les Spectres de transmittance en fonction de la longueur d'onde des films PbS:V préparés avec différents de sources de Pb.	99
Figure III.29. La variation du gap optique et du désordre pour les films PbS préparés avec les différents mélanges V .	100
Figure III.30. La variation du logarithme de la conductivité \uparrow en fonction de l'inverse de la température pour les films PbS préparés avec les différents mélanges V .	101
Figure III.31. La variation des épaisseurs et taux de croissance des couches minces PbS préparées à différents temps de dépôt.	102
Figure III.32. Les spectres DRX des couches minces PbS préparées à différents temps de dépôt.	104
Figure III.33. La variation de la taille des cristallites et de la contrainte pour les films PbS préparées à différents temps de dépôt.	104
Figure III.34. Les spectres de transmittance des couches minces PbS préparées à différents temps de dépôt.	105
Figure III.35. La variation de l'indice de réfraction n pour les films PbS préparés à différents temps de dépôt.	106
Figure III.36. La variation du gap E_g et du désordre E_u dans les couches minces PbS préparées à différents temps de dépôt.	107
Figure III.37. La variation de la conductivité en fonction de la température de mesure pour les couches minces PbS préparées à différents temps de dépôt.	108
Figure III.38. La variation de l'énergie d'activation des films PbS préparées à différents temps de dépôt. <i>Figure insérée.</i> La variation du logarithme de la conductivité en fonction de l'inverse de la température.	109

Chapitre IV

Figure IV.1. Spectres de diffraction RX des couches PbS déposées avec différents taux de dopage aux Nps d'or.	112
Figure IV.2. Les spectres de transmittance des couches minces PbS préparées avec	

différents taux de dopage aux Nps d'or.	114
Figure IV.3. Variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ pour l'estimation du gap optique des couches minces PbS déposées avec différents taux de dopage aux Np's Au.	116
Figure IV.4. La variation de la conductivité électrique en fonction de la température de mesure pour les films PbS préparés avec différents taux de dopage aux Np's d'or.	118
Figure IV.5. Spectres de diffraction RX des couches PbS non dopées et dopées avec différents éléments.	119
Figure IV.6. Les spectres de transmittance des couches minces PbS dopées avec différents éléments.	121
Figure IV.7. Variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ pour l'estimation du gap optique des couches minces PbS a) non dopées , dopées Au, b) dopées Zn et Cu.	121
Figure IV.8. La variation de la conductivité électrique en fonction de la température de mesure pour les films PbS dopés avec différents éléments.	123
Figure IV.9. Coupe schématique de la structure H_x réalisée.	124
Figure IV.10. Spectres de la transmittance des films $SnO_2:F$ préparés à différents pourcentages de F dans le domaine du visible. <i>Figure insérée: Variation de l'épaisseur des films $SnO_2:F$ en fonction du taux de dopage au F.</i>	125
Figure IV.11. La variation du gap optique et du désordre en fonction du dopage des couches minces de FTO.	126
Figure IV.12. Spectre DRX du film CdS élaboré par CBD avec sulfate de cadmium.	128
Figure IV.13. Image par microscope optique de la couche CdS élaborée par CBD avec sulfate de cadmium.	129
Figure IV.14. a) Le spectre de transmittance et b) la variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ pour l'estimation du gap optique de la couche mince ZnS.	130
Figure IV.15. Caractéristique I-V effectuée à l'obscurité de l'hétérojonction PbS: Zn/CdS/FTO en fonction de la température de recuit.	131
Figure IV.16. Caractéristique I-V effectuée à l'obscurité de l'hétérojonction PbS: Zn/ZnS/FTO en fonction de la température de recuit.	132
Figure IV.17. Caractéristique I-V de l'hétérojonction PbS:Zn-Au/ ZnS/FTO avant recuit.	135
Figure IV.18. Caractéristique I-V de l'hétérojonction PbS:Zn-Au/ ZnS/FTO après recuit (200 °C pendant 30min).	136
Figure IV.19. Schéma du montage expérimental des essais de sensibilité à un rayonnement IR d'un film PbS.	139

Figure IV.20. Variation de la résistance d'un film PbS en fonction du temps d'exposition aux rayonnements IR.

*Sommaire des
Tableaux*

Sommaire des tableaux

Chapitre I

Tab.I.1. Structures électroniques des éléments chalcogènes.	5
Tab.I.2. Bloc "p" du tableau périodique.	5
Tab.I.3. Récapitulatif des propriétés des sels de plomb PbS, PbSe et PbTe.	7
Tab.I.4. Propriétés des atomes Pb et S.	12
Tab.I.5. Le gap direct d'énergie minimal du PbS.	19
Tab.I.6. La variation des valeurs des constantes optiques des films minces de PbS avec différents temps de dépôt t_D ($T_D=45^\circ\text{C}$).	20
Tab.I.7. Le gap E_g des films PbS et PbCdS.	21
Tab.I.8. Les paramètres des films de PbS avec Al.	21
Tab.I.9. Les propriétés électriques des films PbS nanocristallins.	25
Tab.I.10. Conditions de préparation des couches minces de PbS par procédé de dépôt en bain chimique.	28

Chapitre II

Tab.II.1. Paramètres expérimentaux étudiés au cours des dépôts des films PbS non dopés (1 ^{ère} partie): a) séries 1 et 2, b) série 3, c) série 4 et d) série 5.	40
Tab.II.2. Paramètres expérimentaux étudiés au cours des dépôts des films PbS dopés avec différents métaux de transitions (2 ^{ème} partie): a) séries 6, b) série 7 et c) série 8.	41

Chapitre III

Tab.III.1. Les épaisseurs moyennes, mobilités, valeurs et type de conductivité des couches minces PbS déposées à différents pH.	92
Tab.III.2. Les codes PbS: V attribués à chaque échantillon selon le mélange $\frac{V_1}{V_1+V_2}$ des deux précurseurs de Pb utilisés.	94
Tab.III.3. Les épaisseurs moyennes, les taux de croissance et les pourcentages atomiques des Pb et S dans les couches minces PbS: V déposées.	95

Chapitre IV

Tab.IV.1. La variation de la taille des Cs, de la contrainte et des densité de dislocation dans les couches minces PbS déposées avec différents taux de dopage aux Np's d'or.	113
Tab.IV.2. La variation des épaisseurs, gap optique E_g et désordre E_u dans les couches minces PbS déposées avec différents taux de dopage aux Np's d'or.	115
Tab.IV.3. La variation de l'énergie d'activation E_a , concentration des porteurs et de la mobilité dans les couches minces PbS déposées avec différents taux de dopage aux Np's d'or.	117
Tab.IV.4. La variation des épaisseurs, et désordre E_u des couches minces PbS dopées avec différents éléments.	118
Tab.IV.5. Les paramètres estimés à partir des spectres DRX pour les films PbS en fonction du dopage.	119
Tab.IV.6. Figure de mérite du film $\text{SnO}_2 : \text{F}$ (10%).	127
Tab.IV.7. Propriétés des films CdS élaborés par CBD pendant 1h.	129
Tab.IV.8. Propriétés des films ZnS élaborés par spray à 400°C pendant 10 minutes.	130
Tab.IV.9. Paramètres électriques de l'hétérojonction PbS: Zn/CdS/FTO.	133
Tab.IV.10. Paramètres électriques de l'hétérojonction PbS: Zn/ZnS/FTO.	133
Tab.IV.11. Récapitulatif des valeurs du gap optique et de la conductivité électrique des films PbS en fonction du dopage.	135
Tab.IV.12. Paramètres électriques de l'hétérojonction PbS: Zn-Au/ZnS/FTO.	136
Tab.IV.13. Quelques paramètres de cellules solaires à base de PbS.	138

Introduction générale

Introduction générale

Le monde de la recherche scientifique a, au cours de ces dernières années, fourni de conséquents efforts expérimentaux et théoriques afin de cerner les propriétés des composés semi-conducteurs IV-VI, en particulier le PbS, PbSe, PbTe, SnTe, GeTe, et leurs alliages [1]. Ces derniers se détachent des autres matériaux par leurs structures de bandes et les propriétés connexes. Leur gap optique étroit dans le matériau intrinsèque et susceptible d'être élargi par dopage, entre autres, les rend utiles dans les dispositifs de détection de rayonnement infrarouge et visible [2]. Une vaste bibliographie concernant les sels de plomb a été rédigée par Prakash [3], Putley [4] et Scanlon [5]. Aussi, de nombreuses études ont été réalisées [3, 6, 7] visant la compréhension de la nature des extrémités de bandes des chalcogénures ainsi que les informations concernant le reste de la structure de bande. En dépit de tout ce travail, la connaissance de la structure des composés du groupe IV-VI reste à ce jour incomplète; un bon nombre de questions demeurent encore sans réponses [2]. Certains de ces chalcogénures sont également étudiés pour leurs propriétés optiques, électriques et magnétiques. Aujourd'hui les recherches sur les chalcogénures préparés par diverses techniques ont abouti à de nombreuses applications [8].

Le sulfure de plomb PbS, en l'occurrence, a été déposé une première fois par bain chimique en l'an 1919 [9]. Le dépôt de ce matériau sous forme de couches minces ne se réalisera qu'une dizaine d'années plus tard. Le PbS est non seulement un bon détecteur infrarouge mais il a aussi été utilisé, intégré ou proposé dans diverses applications: transistors à effet de champ, revêtements absorbants sélectifs pour la conversion de l'énergie solaire photothermique, surveillance de la concentration de métaux lourds, technologies laser, capteurs d'humidité ou de température, technique d'imagerie, ou encore comme revêtements décoratifs [9]. Les propriétés de ce semi-conducteur justifient l'engouement des chercheurs et investisseurs à le contrôler et l'utiliser dans le marché et la technologie optoélectroniques. Le PbS possède une conductivité de type p avec un large coefficient d'absorption ($> 10^4 \text{ cm}^{-1}$). Sa structure de bande à multiples transitions lui permet d'avoir: un très faible gap E_0 variant lentement de 0.28 eV à 0.41 eV pour des températures allant de 4.2 °K à l'ambiante [10-11] offrant la possibilité d'applications infrarouges; des transitions secondaires E_1 à environ 1.8 eV qui rendent le matériau utile comme absorbeur dans les cellules solaires et des transitions E_2 atteignant les 4 eV [2]. La nature ionique des

liaisons des liaisons Pb-S fait que le rayon d'exciton de Bohr du sulfure de plomb soit très grand (18 nm) et rend ce matériau sujet au confinement quantique. Par la connaissance de ce fait, le contrôle du gap devient possible par la simple modification de la taille des cristallites et les propriétés d'absorption deviennent ajustables. Des cellules solaires actives dans le proche infrarouge ont été fabriquées par Guchhait et al [12] en se basant sur les propriétés de confinement quantique dans les nanocristaux de PbS et les polymères conventionnels, et ce, par la méthode de déposition chimique CBD. Cette méthode de déposition est certainement la plus adéquate pour déposer des couches minces de PbS car permet d'éviter l'émanation de vapeurs nocives du Pb. De plus que d'être la méthode la plus sûre en terme de toxicité, elle présente également de nombreux autres avantages: des températures de dépôt modérées, la possibilité de dépôt sur de grandes surfaces, la possibilité de varier la forme et la nature du substrat, le faible coût et la reproductibilité.

La présente thèse a pour objectif la synthèse et la caractérisation des couches minces de PbS par la méthode de déposition par bain chimique CBD pour une éventuelle application pour la conversion photovoltaïque de l'énergie solaire. La méthode CBD adoptée dans ce travail est une technique non coûteuse et facile à mettre en œuvre.

Dans la première partie de ce travail, nous avons tenté d'optimiser les différents paramètres de dépôt dans le but d'obtenir de bonnes couches PbS et de parvenir à contrôler leurs caractéristiques en variant les conditions opératoires de dépôt. Dans une deuxième partie nous avons réalisé des dopages avec différents éléments (Zinc, cuivre et nanoparticules d'or) et étudié leurs effets sur les propriétés des couches PbS. Nous avons, également, réalisé et caractérisé des hétérojonctions avec deux différentes couches tampons (PbS/CdS et PbS/ZnS) qui ont montré un bon caractère redresseur et avons étudié l'influence de celles-ci sur les paramètres électriques des deux structures. Pour finir, et en exploitant les conditions optimales déduites des résultats obtenus, nous avons réalisé une dernière hétérostructure Au/PbS: Zn-Au/ZnS/FTO en guise de cellule solaire que nous avons également caractérisé. L'exposition de cette dernière à la lumière a donné un rendement de conversion photoélectrique proche de 1%.

La thèse est scindée en quatre chapitres distincts, encadrés par une introduction et une conclusion.

- ✓ Le premier chapitre est une revue bibliographique sur diverses propriétés et applications des couches minces PbS et les différentes techniques d'élaboration

utilisées en mettant en exergue la méthode utilisée au cours de notre travail, en l'occurrence, la CBD.

- ✓ Le second chapitre est réservé à la description des déroulements des expériences menées durant ce travail de thèse : le système et les conditions expérimentales de dépôt utilisés pour l'élaboration des différents matériaux en couches minces à savoir, le PbS, FTO, CdS, ZnS et films de Au, qui rentrent dans la fabrication des hétérojonctions à base de PbS.
- ✓ Le troisième chapitre regroupe les résultats obtenus lors de la variation des conditions opératoires des couches PbS pures: la concentration des constituants du film, la nature des précurseurs, le pH du bain, le mélange de précurseurs et le temps de dépôt. La discussion de ces résultats a permis d'évaluer et d'étudier les diverses caractéristiques structurales, optiques et électriques des films PbS, ainsi que les effets causés par les conditions expérimentales sur ces derniers.
- ✓ Le quatrième et dernier chapitre est consacré à la réalisation et l'étude des couches minces de PbS dopées par divers métaux: Zn, Cu et nanoparticules d'or. sur la base des résultats obtenus, un co-dopage par (Zn, Au) s'est avéré intéressant dans l'amélioration de la qualité semiconductrice en vue de son application comme absorbeur du rayonnement visible. Dans ce contexte, nous avons réalisé des hétérostructures à base de PbS en guise de cellule solaire. Nous avons mené une investigation sur l'effet du recuit sur les caractéristiques essentielles des hétérostructures PbS/CdS/FTO et PbS/ZnS/FTO réalisées. Nous avons couronné l'étude par une caractérisation photoélectrique d'une cellule photovoltaïque réalisée à base de PbS co-dopé Zn-Au de rendement avoisinant 1%. Nous avons, pour conclure, testé la sensibilité des films PbS au rayonnement infrarouge. Les couches minces de PbS s'avèrent très sensibles à la chaleur émise par une source chauffante. La réponse du détecteur PbS, par mesure de R, lors de son exposition au rayonnement IR est linéaire, instantanée et reproductible.

Chapitre I

Revue bibliographique sur le PbS

I. Introduction

Ce premier chapitre, nous l'entamons avec des généralités sur les chalcogènes et les chalcogénures métalliques, en particulier les chalcogénures de plomb puis débouchons sur la présentation du matériau étudié, soit le sulfure de plomb PbS, dans son état naturel et synthétisé. En suite, nous focalisons notre étude sur une revue bibliographique portant sur les diverses propriétés des couches minces de PbS: structurales, morphologiques, électroniques, optiques et électriques. Nous enchaînons cette investigation en rapportant quelques effets du dopage sur les propriétés des films PbS. Nous concluons ce chapitre par la mise en exergue de l'importance du matériau PbS dans les nouvelles technologies. Cette dernière partie sera particulièrement axée sur ses applications dans la détection du rayonnement infrarouge et la conversion photovoltaïque.

II. Chalcogènes et chalcogénures métalliques

II.1. Chalcogènes

II.1.1 Historique

Le terme « Chalcogène », proposé aux environs de 1930 par Warner Fisher de l'Université de Hanovre, désigne les six éléments du groupe 16 du tableau de Mendeleïev voire: l'oxygène (O), le soufre (S), le sélénium (Se), le tellure (Te), le polonium (Po) radioactif et l'élément 116 - ununhexium (Uuh) [8].

Il dérive du grec ancien *chalcos* (minerais) et *gena* (naissance) et est prononcé /kalkɔʒɛn/. Heinrich Remy a recommandé l'utilisation officiel de ce terme en 1938, avec l'accord des membres de la commission de l'Union Internationale de la Chimie Inorganique (plus tard IUPAC). Un peu désuet, les ouvrages modernes préfèrent parler d'éléments du groupe 16 ou de colonne de l'oxygène [8]. On le retrouve cependant employé, actuellement, dans des noms comme la chalcopyrite qui est une espèce minérale composée de sulfure double, la chalcographie qui est une technique de gravure sur cuivre, chalcolithique une période de la protohistoire.

Les composés des « Chalcogènes » sont internationalement appelés « Chalcogénures».

II.1.2. Caractéristiques

Les chalcogènes ont une forte tendance à capter deux électrons ou à former deux liaisons covalentes pour acquérir une couche saturée, ceci revient à leur structure électronique de valence de type $ns^2 np^4$ ou $ns^2 (n-1) d^{10} np^4$. Chacun de ces éléments comporte donc six électrons de valence comme indiqué dans le tableau I.1.

Tab.I.1. Structures électroniques des éléments chalcogènes

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

La colonne 16 ou VIA (chalcogènes) est située dans le bloc "p" de la classification périodique, représentée dans le tableau I.2. L'oxygène est un gaz, tandis que les autres membres du groupe sont des solides. On retrouve tous ces éléments sous forme d'ions dans les minerais métalliques. L'oxygène et le soufre existent aussi, dans la nature, à l'état pur. Le polonium est considéré comme un élément radioactif et sa manipulation exige beaucoup de soin. Les éléments de cette famille ont des isotopes qui varient en stabilité et en toxicité.

Tab.I.2. Bloc "p" du tableau périodique.

The diagram illustrates the p-block of the periodic table. At the top, six boxes represent the p-orbitals, labeled np¹, np², np³, np⁴, np⁵, and np⁶. Below these, the elements of the p-block are shown in a grid, each with its atomic number and symbol. The elements are: He (2), B (5), C (6), N (7), O (8), F (9), Ne (10), Al (13), Si (14), P (15), S (16), Cl (17), Ar (18), Ga (31), Ge (32), As (33), Se (34), Br (35), Kr (36), In (49), Sn (50), Sb (51), Te (52), I (53), Xe (54), and Po (84), At (85), Rn (86). The elements Po, At, and Rn are indicated as radioactive (Radioac).

Les membres de ce groupe montrent un caractère métallique croissant à l'inverse de leur électronégativité qui est décroissante au même titre que le nombre atomique. L'oxygène et le soufre sont des isolants (éléments non métalliques), tandis que le sélénium et le tellure sont des métalloïdes (tous les deux sont des semi-conducteurs) et le polonium est un métal. Comme dans d'autres familles de la classification périodique, la double liaison entre un

élément de la famille de l'oxygène et les éléments C ou N perd en stabilité au fur et à mesure que l'on descend dans la colonne.

II.2. Chalcogénures métalliques

Les composés binaires ou ternaires, engendrés par la liaison des éléments de la colonne de l'oxygène avec les métaux, sont dits chalcogénures métalliques.

Ces derniers sont connus pour être des matériaux à changement de phase. Ils ont la possibilité de basculer, de manière réversible, d'un état amorphe à un état cristallin. Cette flexibilité leur permet d'être d'excellents candidats pour le stockage de l'information (DVD,...). Les chalcogénures se caractérisent également par un « volume libre » relativement grand ce qui conduit à des changements photo-induits plus importants. Effectivement, leur exposition à la lumière peut provoquer leur transformation à un état proche de l'équilibre. Elle peut, tout aussi bien, être auteur d'autres changements tels: la structure, l'indice de réfraction, le coefficient d'absorption, la photodécomposition...

Les chalcogénures métalliques sont synthétisés par multiples techniques et leurs applications sont d'autant plus diverses: stockage magnétique de l'information, fibres optiques, imagerie thermique, cellules solaires de troisième génération...

II.3. Chalcogénures de plomb

Les composés PbS, PbSe et PbTe sont des semi-conducteurs de la famille IV-VI et sont aussi dits "sels de plomb". Ils ont une structure cristalline de sel de roche et une bande d'énergie interdite directe. Ils sont les premiers à avoir été employés dans les systèmes infrarouges d'éléments simples, à partir de la deuxième moitié des années 40. Les chalcogénures ont un constant diélectrique très élevée, elle s'étend de 170 pour PbS à plus de 400 pour PbTe. Notons qu'un constant diélectrique élevé est un avantage pour la conception des détecteurs matriciels mais elle est, au contraire, un inconvénient pour les imageurs à balayage mécanique car elle limite la réponse à haute fréquence et occasionne des difficultés d'amplification. Un autre désavantage des sels de plomb est le grand coefficient de dilatation thermique qui est largement différent de celui du silicium qui le rend inconvenable pour les structures de FPA conventionnelles.

Malgré ces limitations, les chalcogénures de plomb sont aussi avantageux. Ils sont particulièrement faciles à fabriquer que ce soit par évaporation sous vide ou par la déposition en bain chimique. De plus, la passivation des surfaces de sels de plomb semble être bien maîtrisée [13].

Le tableau I.3 résume quelques propriétés des chalcogénures de plomb: PbS, PbSe et PbTe.

Tab. I.3. Récapitulatif des propriétés des sels de plomb PbS, PbSe et PbTe [13].

	<i>T</i> (K)	<i>PbTe</i>	<i>PbSe</i>	<i>PbS</i>
Structure cristallographique	---	Cubique NaCl	Cubique NaCl	Cubique NaCl
Paramètre de maille <i>a</i> (nm)	300	0.6460	0.61265	0.59356
Coefficient de dilatation thermique α ($10^{-6} K^{-1}$)	300 77	19.8 15.9	19.4 16	20.3
Capacité calorifique CP ($J. mole^{-1} K^{-1}$)	300	50.7	50.3	47.8
Densité ρ (g/cm³)	300	8.242	8.274	7.596
Température de fusion T_F (K)		1197	1354	1400
Energie du gap E_g (eV)	300 77 4.2	0.31 0.22 0.19	0.28 0.17 0.15	0.42 0.31 0.29
Coefficient thermique du gap E_g ($10^{-4} eVK^{-1}$)	80- 300	4.2	4.5	4.5
Masse effective	4.2			
<i>met*/m</i>		0.022	0.040	0.080
<i>mht*/m</i>		0.025	0.034	0.075
<i>mel*/m</i>		0.19	0.070	0.105
<i>mhl*/m</i>		0.24	0.068	0.105
Mobilités (Cm^2/Vs)				
μ_e	77			600
μ_h				700
μ_e		3.10^4	3.10^4	$1.5 10^4$
μ_h	300	2.10^4	3.10^4	$1.5 10^4$
Concentration intrinsèque n_i (Cm^{-3})	77	1.510^{10}	610^{11}	310^7

<i>Constante</i>	300	380	206	172
<i>diélectrique ϵ_s</i>	77	428	227	184
<i>Phonons optiques</i>				
<i>LO (cm^{-1})</i>	300	114	133	212
<i>TO (cm^{-1})</i>	77	32	34	67

Tab. I.3. Récapitulatif des propriétés des sels de plomb PbS, PbSe et PbTe (suite) [13].

III. Sulfure de plomb (galène)

III.1. Historique et étymologie

Du latin *galena* et du grec *galene*, « minerai de plomb ». Connue depuis des millénaires, Pline l'ancien la cite dès 77. Son extraction est de longue date et les savants de l'Antiquité en font mention. Son plomb était très utilisé pour sa facilité d'extraction. Avec ce plomb, les Babyloniens fabriquaient des vases que l'on a retrouvés dans les ruines de leurs jardins. Les Romains s'en servaient pour les conduites d'eau. Mais c'est l'invention de l'imprimerie qui va considérablement augmenter les besoins en plomb pour l'alliage qui sert à la fabrication des caractères.

À l'origine, le terme de galène désignait tous les minéraux de plomb alors qu'aujourd'hui ce terme ne désigne plus que la version naturelle du sulfure de plomb. La version "synthétisée" en fines couches est, quand à elle, plus récente. En 1919, un premier dépôt de couches minces de PbS a été obtenu par la méthode chimique CBD. Les principales idées et travaux de recherche autour des films minces conducteurs par bain chimique, ainsi que les résultats des dans ce domaine, ont été régulièrement publiés dans les revus scientifiques spécialisées. L'année 1982, était un point de départ pour un regain d'intérêt croissant pour les couches minces de PbS. Le sulfure de plomb (PbS) est le porte-flambeau des matériaux semi-conducteurs obtenus par CBD tels les films de CuS ou de SbS déposés à partir de solutions de thiosulfate, d'acétate de plomb, de sulfate de cuivre et de tartrate d'antimoine sur divers métaux. Les couleurs des interférences résultantes de diverses épaisseurs des films déposés étaient attrayantes [14]. Emerson et Reynolds ont reporté, en 1884, un dépôt de films de PbS par la réaction entre la thiourée et le tartrate de plomb alcalin, où ils ont constaté le dépôt, en couche spéculaire, du sulfure métallique sur les parois du bécher [14].

III.2. Gisements

Les gisements de plomb sont très divers. Ce sont, en générale, des dépôts sédimentaires au sein des roches poreuses qui surmontent les coulées volcaniques. Il s'agit de gisements

stratiformes (par couches superposées et alternées). Les gisements les plus souvent rencontrés sont associés à des corps plutoniques tels les granites intrusifs.

Le sulfure naturel de plomb cristallise dans le système cubique. Il se présente le plus souvent en cristaux tabulaires, cubes, octaèdres, ou plus rarement, en dodécaèdres. Il peut être massif ou finement cristallisé et parfois même fibreux. Il présente toujours un vif éclat métallique en cassures fraîches. Il s'altère aisément par oxydation et se transforme en sulfate de plomb (ou anglésite $PbSO_4$) formant une couche protectrice contre d'avantage d'altération.

L'association de la galène avec d'autres minerais entraîne une grande fluctuation dans la production mondiale du plomb qui atteint 3,5 millions de tonnes par an et qui se répartit principalement entre l'Australie, les États-Unis, l'URSS et le Canada [15].

Le sulfure de plomb est un minerai ubiquiste, c'est-à-dire qui s'adapte à divers milieux.



Figure I.1. Galène avec fluorite verte et calcite [15].

III.3. Utilisation de la galène

La galène, minerai de plomb, a été utilisée depuis l'Antiquité (au moins - 3000 av. J.-C.). Elle a joué un rôle crucial dans l'histoire de l'humanité étant quasiment l'unique source de plomb sur Terre. Elle a servi de teinture noire ou encore à la fabrication du khôl (un maquillage pour les yeux) dans l'Égypte ancienne.

Fondu, ce minéral donne un globule jaune de litharge (monoxyde de plomb). Sa dissolution se fait à haute température dans l'acide chlorhydrique, provoquant un dégagement d'hydrogène sulfuré. Pour en extraire le plomb, la galène est soumise à différentes opérations: le grillage

pour en éliminer le soufre, la calcination pour la séparation de l'oxygène résultant de l'opération précédente et enfin le raffinage thermique.

L'utilisation de la galène au fil du temps se résume en certains points :

- Produits cosmétiques dans l'Égypte antique : La galène a été utilisée dans la production du khôl et de la céruse. En dépit de sa toxicité, ses deux soins ont été massivement utilisés durant toute l'Antiquité dans multiples maquillages. Aujourd'hui, son utilisation dans ce type de produit est source fréquente de saturnisme, particulièrement chez l'enfant.
- Récepteur à cristal : Karl Ferdinand Braun découvre les propriétés semi-conductrices de la galène en 1874 : le contact entre une pointe métallique et un cristal de galène former ce qui est dit diode Schottky. En 1906, il utilisa cette propriété pour concevoir un récepteur radio : le poste à galène, ce qui lui vaut le prix Nobel de physique qu'il partage avec Guglielmo Marconi en 1909.
- Cristal : Elle sert aussi dans la production du verre en cristal.



Cristal de galène

Détecteur à galène

Détecteur à galène d'un poste Oudin

Figure I.2. Quelques anciennes utilisations de la galène.

III.4. couches minces de sulfure de plomb (PbS)

III.4.1. Propriétés Physiques des couches minces de sulfure de plomb

III.4.1.1. Mécanisme de croissance

L'épaisseur des films PbS varie en fonction de multiples paramètres de dépôt comme le temps de dépôt ou encore la température de dépôt. La valeur de l'épaisseur, combinée à celle du temps de dépôt, nous renseigne sur le taux de croissance des films. Sur la figure I.3 est représenté le taux de croissance d'un échantillon de PbS, déposé par la méthode chimique CBD, en fonction de l'effet des agents complexants (base, N_2H_4 et $NH_4OH-N_2H_4$) [16]. Il s'avère que l'utilisation de l'agent complexant $NH_4OH-N_2H_4$ réduit le degré de précipitation ce qui conduit à un taux de dépôt plus bas.

La cinétique de croissance des films déposés par CBD se fait, généralement, en trois étapes : incubation ou nucléation, croissance de nucléons ou de films, arrêt de la croissance des films. Il existe quatre principaux mécanismes [17] de la formation des couches minces par la méthode du bain chimique selon les paramètres expérimentaux telle la composition du bain:

1. Mécanisme simple ion par ion
2. Mécanisme simple cluster par cluster (hydroxyde)
3. Mécanisme complexe ion par ion
4. Mécanisme complexe cluster par cluster (hydroxyde)

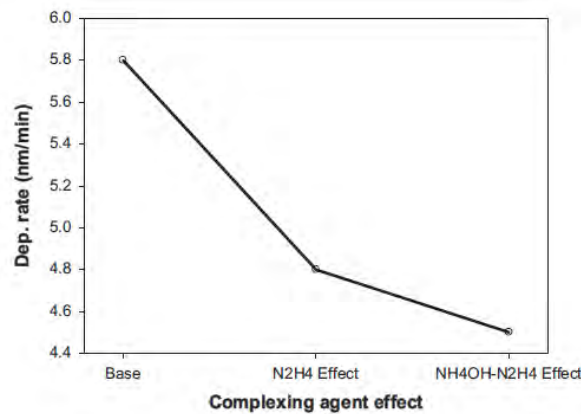


Figure I.3. L'effet des agents complexants sur le taux de croissance d'un film PbS [16].

Le bain chimique où se forme le PbS commence par être transparent puis devient grisâtre, indiquant le début de formation du sulfure de plomb et devient enfin noir dès qu'un nombre important de molécules PbS est formé.

III.4.1.2. Structure et cristallogénèse

A l'instar des membres de la famille des semi-conducteurs IV-VI, le PbS est caractérisé par sa structure cristallographique à faces centrées (cfc) de type NaCl (rock salt) d'où le nom "sels de plomb". L'ion de plomb est situé à $(0,0,0)$ et l'ion de soufre à $(a/2,a/2,a/2)$, séparés d'une distance $(d/2) = a (3/2)^{1/2}$, forment la base du PbS. La maille du PbS est donc une maille de cubique à faces centrées des ions de Pb ou les ions de S occupent l'intégralité des sites octaédriques, c'est-à-dire les milieux des arêtes et le centre du cube (Figure I.4) [14]. Le paramètre de maille a est égal 5.936 \AA .

Les positions des ions de la maille élémentaire sont:

$$Pb: (0, 0, 0), (a/2, a/2, 0), (a/2, 0, a/2), (0, a/2, a/2)$$

$$S: (a/2, a/2, a/2), (0, 0, a/2), (0, a/2, 0), (a/2, 0, 0)$$

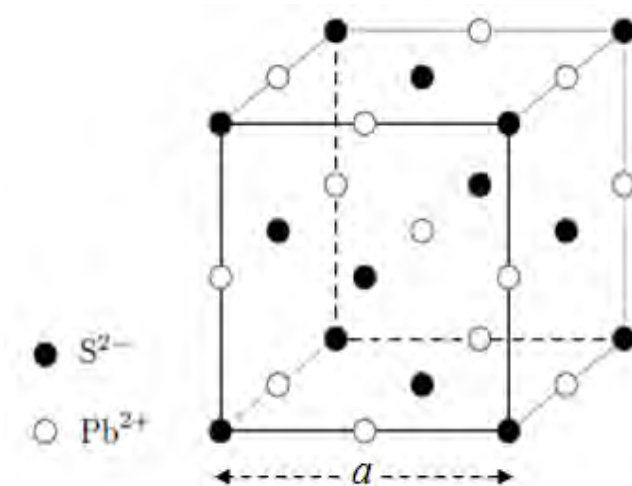


Figure I.4. Structure cristallographique du PbS.

Tab. I.4. Propriétés des atomes Pb et S [13].

Propriétés	Atome Pb	Atome S
Numéro atomique	82	16
Masse atomique	207,2 g.mol ⁻¹	32,064 g.mol ⁻¹
Masse volumique	11,34 g.cm ⁻³ à 20°C	2,07 g.cm ⁻³ (rhomboïde), 2,00 g.cm ⁻³ (monoclinique, 20 °C)
Rayon atomique	180 pm	100 pm
Configuration électronique	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ²	[Ne] 3s ² 3p ⁴
Point de fusion	327 °C	115 °C
Point d'ébullition	1755 °C	445°C

Le sulfure de plomb, comme d'autres sels de plomb, peut exister avec une déviation considérable de la stœchiométrie et il est difficile de le préparer avec une concentration de porteurs libres inférieure à 10¹⁷ cm⁻³ [18-19]. Le tableau I.4 rassemble quelques propriétés des deux atomes, Pb et S.

La caractérisation par diffraction des rayons X (DRX) permet le calcul de la taille des cristallites, des contraintes au sein du réseau et aussi les paramètres de maille des films déposés. Les couches minces PbS préparées par bain chimique sont, généralement,

monophasées avec une orientation préférentielle selon le plan (200) correspondant à la phase du PbS, comme l'indique sa fiche ASTM (n° 77-0244). Cependant, le changement de l'orientation préférentielle pour le plan (111) est souvent observé [20-23]. T. Tohidi et al. [20] ont préparé des couches minces de PbS en utilisant deux bains chimiques de compositions distinctes (PbS-I et PbS-II) et différents temps de dépôt. La figure I.5 montre des spectres de diffraction RX de ces films. Le changement de l'orientation préférentielle du plan (200) au plan (111) a été constaté et lié à l'augmentation du temps de dépôt. Dans d'autres études, ce changement est attribué à l'ajout d'un inhibiteur au bain chimique [21] ou, simplement, au fait de la croissance tridimensionnelle des films PbS [23].

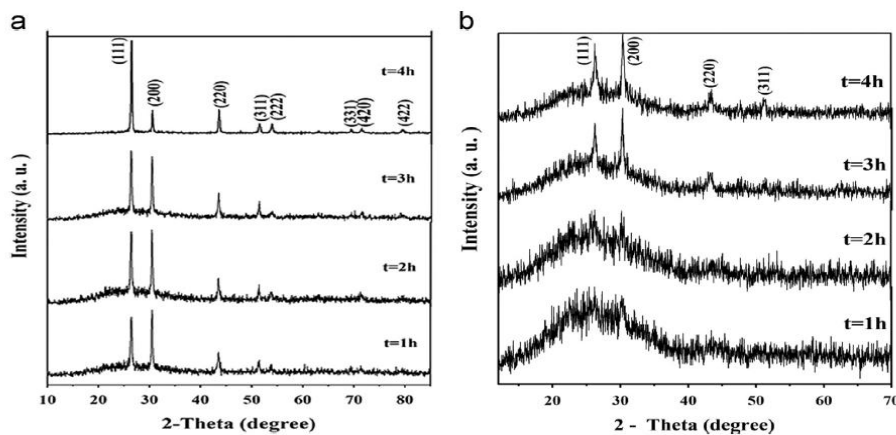


Figure I.5. Spectre DRX des films (a) PbS-I et (b) PbS-II déposés à différents temps de dépôt [20].

La taille des cristallites prend des valeurs allant de quelques dizaines [22] à quelques centaines de nanomètres [20]. Plusieurs paramètres entrent en jeu pour le contrôle de cette valeur. L'augmentation du taux de croissance augmente la taille des cristallites, selon certaines études [21-22]. L'ajout du complexant TEA ralentit la croissance et réduit donc la taille des cristallites [20]. M. M. Abbas et al. [24] ont rapporté l'effet du recuit. Ce dernier modifie les joints de grains et augmente, par conséquent, la taille des cristallites. K. C. Preeetha et al. [23] ont constaté que les cristallites sont plus grandes lorsque les films sont préparés dans un milieu neutre.

III.4.1.3. Propriétés morphologiques

La morphologie des films PbS est généralement étudiée par le MEB (microscopie électronique à balayage) et l'AFM (microscopie à force atomique). Il a été établi que les paramètres de dépôt influent considérablement sur la morphologie des couches minces PbS déposées. L'effet des agents complexants sur l'aspect morphologique a été étudié par A.

Carrillo-Castillo et al. [16]. Leurs résultats SEM (Figure I.6.) ont montré des films discontinus pour le PbS préparé par CBD avec $\text{NH}_4\text{OH-N}_2\text{H}_4$. Cependant, les films déposés avec NH_4OH ou $\text{N}_2\text{H}_4\text{-N}_2\text{H}_4$ sont non seulement plus uniformes, mais montrent aussi un cluster à la surface PbS.

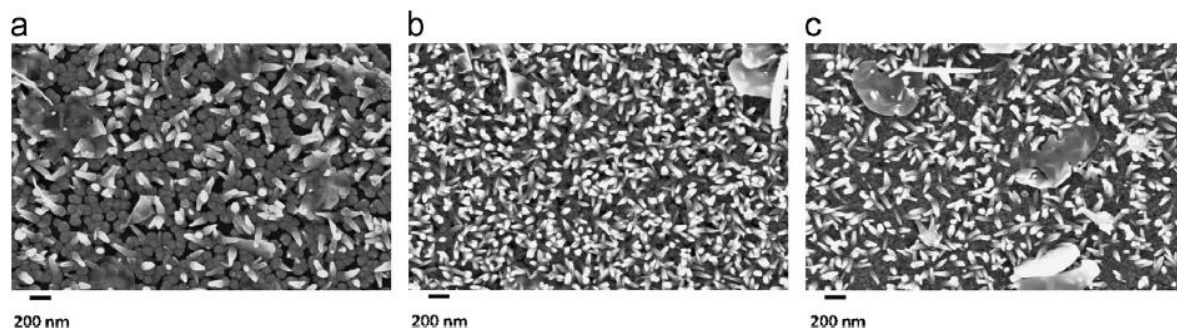


Figure I.6. Images MEB des films PbS déposés avec différents agents complexants: (a)PbS-base, (b)effet de PbS-N₂H₄ et (c)effet de PbS-NH₄OH-N₂H₄ [16].

Le dopage, aussi, affecte la morphologie des couches minces. Thangavel et al. [25] ont comparé l'aspect morphologique de deux films de PbS déposés à 70 °C, l'un pur et l'autre dopé au cadmium. Les images MEB des deux films, PbS pur et PbS dopé Cd, sont représentés sur la figure I.7 [25]. La surface du film PbS non dopé est composée de nano-cristaux, en formes de disques et de pyramides, de dimensions et de tailles différentes. L'ajout du cadmium (Cd) dans la solution modifie la croissance du film mince. Sa morphologie ne montre ni pyramides ni disques, seulement des agrégats de particules fines fortement agglomérées.

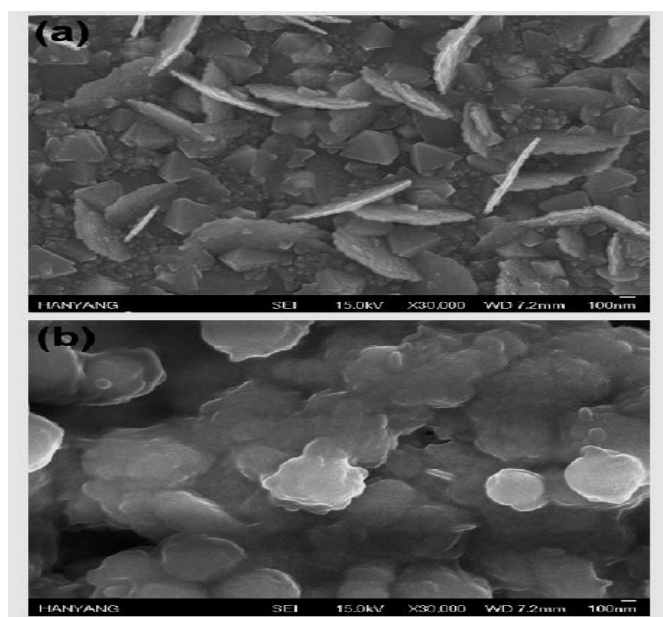


Figure I.7. Vue en plan des images MEB des films (a) PbS and (b) PbCdS déposés à 70 °C [25].

La différence dans la morphologie des films préparés par diverses techniques est due à la différence des mécanismes de croissance des films relatifs à ces techniques [26]. Dans la technique CBD, les films sont formés par la réaction chimique entre les ions (processus ion par ion) ou entre les colloïdes ou clusters (processus cluster par cluster) dans la solution. Les films déposés ion par ion sont plus denses et lisses que ceux déposés cluster par cluster. Ces derniers sont très rugueux et présentent des colloïdes faiblement liés à la surface du film [8]. Selon une autre étude, réalisée par S. B. Pawar et al. [27], la forme des grains formant la couche mince de PbS préparée par CBD dépend du temps de dépôt. Ces mêmes auteurs rapportent que le changement de la morphologie de surface des films PbS se fait du granulaire au cubique puis au cubo-octaédrique pour des films plus épais et ce, avec l'augmentation du temps de dépôt. La figure I.8 [27] est une illustration schématique des différentes morphologies des films PbS déposés à différents temps de dépôt.

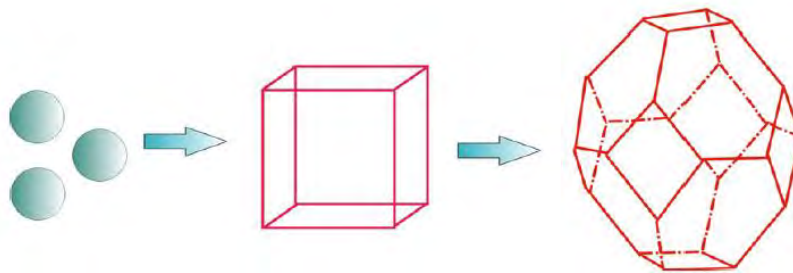


Figure I.8. Illustration schématique des différentes morphologies des films PbS déposés à divers temps de dépôt [27].

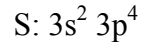
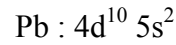
Le mécanisme de nucléation et de croissance est important pour la formation des films minces dans les méthodes chimiques. Initialement, de petites particules nucléées sur la surface du substrat fournissent des sites de croissance efficaces pour les films minces. Un nombre important de ces sites forme des particules à facettes bien définies. Au cours du processus de croissance, une agglomération d'un grand nombre de ces particules forme un grain. Par la suite, les grains les plus petits mûrissent formant ainsi de plus gros grains. Ainsi, un grain est composé de particules constituées de minuscules nucléation. Par conséquent, les grains sont plus gros que les cristallites et les particules [27].

III.4.1.4. Structure électronique de bandes

Les études des propriétés des matériaux aux voisinages du gap suscitent une considération particulière dans la physique des solides. La position du gap dans la zone de Brillouin, l'effet

de la pression, de la température ou encore des dopages sur le gap fondamental ont été minutieusement étudiés [28-30] et ce pour les informations considérables que ça apporte.

On rappelle que les structures électroniques du soufre et du plomb sont:



Les états 3p du soufre forment la bande de valence, les états 5s du plomb constituent la zone de conduction.

La figure I.9. représente la première zone de Brillouin pour une structure PbS cubique à faces centrées, avec les axes de grande symétrie ; $[001]$, $[111]$, et $[11\bar{1}]$, et les points d'intersection à la limite de la zone ; X , L , ainsi que le centre de la zone Γ [14].

Cette zone possède trois (3) axes $[001]$, et par conséquent six (6) points X , elle possède aussi quatre (4) axes $[111]$, avec huit (8) points L .

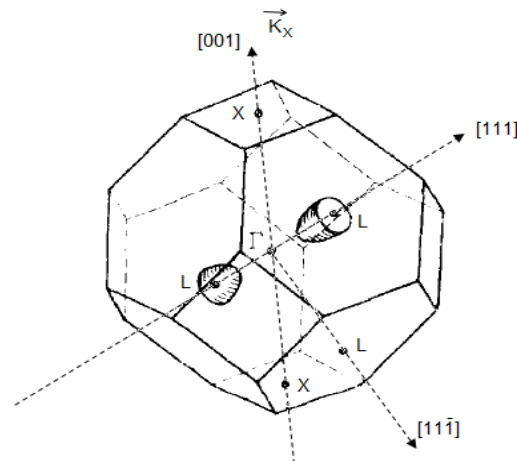


Figure I.9. Représentation de la première zone de Brillouin et des axes de grande symétrie.

La figure I.10 représente la structure de bande de PbS, calculée avec un modèle de fonction d'onde (APW: augmented plane wave) par Rabi et al, Lin et Kleinman [14]. Les états électroniques sont symbolisés par les notations utilisées dans les représentations de la théorie de groupe.

Pour le PbS, le maximum de la bande de valence coïncide avec le minimum de la bande de conduction au point L suivant la direction $[111]$. Le gap de ce matériau est donc dit direct au point L. A l'ambiante, sa valeur est estimée à 0.41 eV ($E_0 = E(L^-_6) - E(L^+_6) = 0.41 \text{ eV}$) [13]. Il a aussi été observé, sur le même diagramme, la transition E_3 qui se fait selon la direction $[001]$ mais à l'intérieur de la zone.

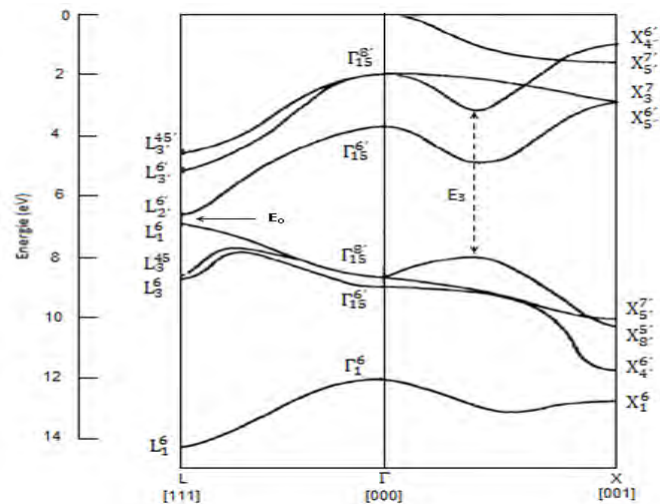


Figure I.10. La structure de bandes de PbS [14].

III.4.1.5. Dynamique du réseau

Le PbS est un semi-conducteur polaire qui appartient au groupe d'espace de symétrie Fm3m [13]. Les propriétés de ce matériau sont remarquables. Il possède, à titre d'exemple, une constante diélectrique moyenne, relativement élevée ($\epsilon_0=170$) dans la gamme de température 300-373°K [2], une forte mobilité et un coefficient de température positif de la bande interdite E_g . Ondrej Kilian et al. [31] ont calculé par ab-initio la courbe de dispersion des phonons du PbS et l'ont comparée avec les résultats expérimentaux. Les deux courbes de dispersions sont représentées sur la figure I.11 [31]. Le nombre total des modes observables est de quatre modes, deux optiques et deux acoustiques (représentés dans la figure I.11). L'écart notable qui existe entre les modes LO et TO du PbS, au voisinage de la zone de Brillouin, fait du PbS un important sujet d'études de confinements des photons [32].

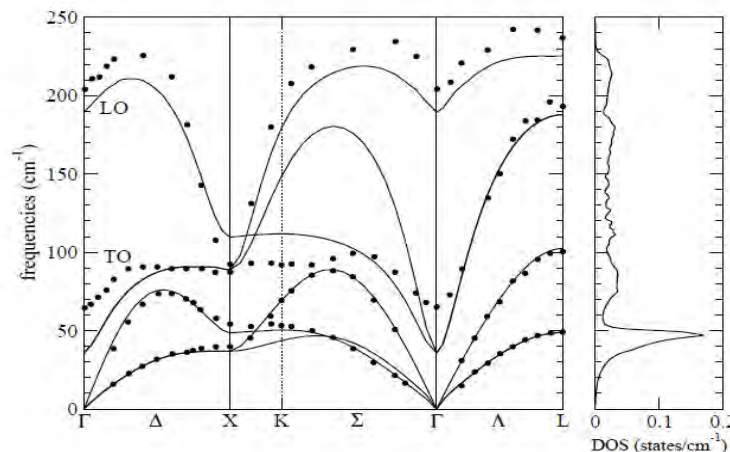


Figure I.11. Dispersion des phonons dans le PbS [31].

III.4.1.6. Propriétés optiques

L'importance de l'étude des propriétés optiques des couches minces de PbS réside dans le fait qu'elles soient utilisées dans certaines applications telles la détection infrarouge ou encore comme couche absorbante dans les cellules solaires.

Les propriétés optiques les plus souvent rapportées sont : la transmittance ou l'absorbance optiques et le gap optique.

a. Transmittance optique

Les couches minces de PbS sont pratiquement opaques, leur transmittance optique est faible, quasi nulle dans la région UV du spectre solaire puis croît, n'excédant généralement pas les 40%, dans le proche infrarouge ce qui permet de les utiliser comme photodétecteurs électrochimiques [33]. Ces films sont uniformes, lisses, réfléchissants et ont une forte adhérence. En général, la transmittance est une fonction des paramètres de dépôt, de l'épaisseur, du gap, et de la structure cristalline du film [34]. Dans la figure I.12, nous avons rapporté des spectres typiques de transmittance de film PbS déposés avec différentes concentrations molaires par bain chimique assisté par microonde (MACBD) [22]. Il convient de souligner que, comme la concentration molaire augmente, la fenêtre de transparence diminue en raison de l'augmentation de l'épaisseur avec la concentration molaire [22].

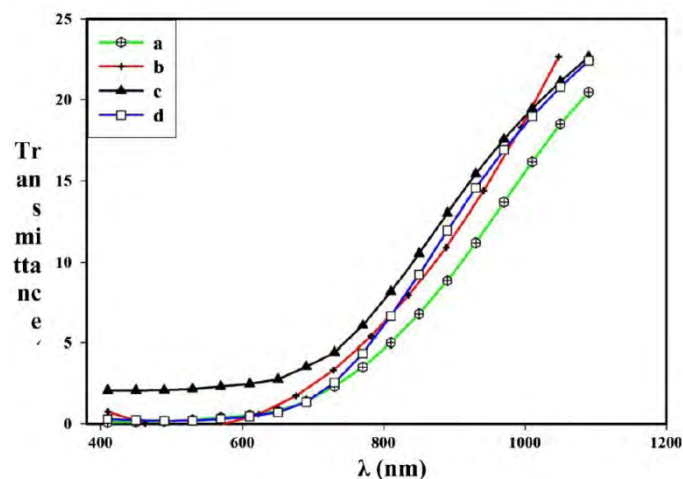


Figure I.12. Transmittance en fonction de la longueur d'onde pour des couches minces de PbS nanocristallines déposées avec différentes concentration molaires

(a) 0.025,(b) 0.05, (c) 0.075,and (d) 0.1M [22].

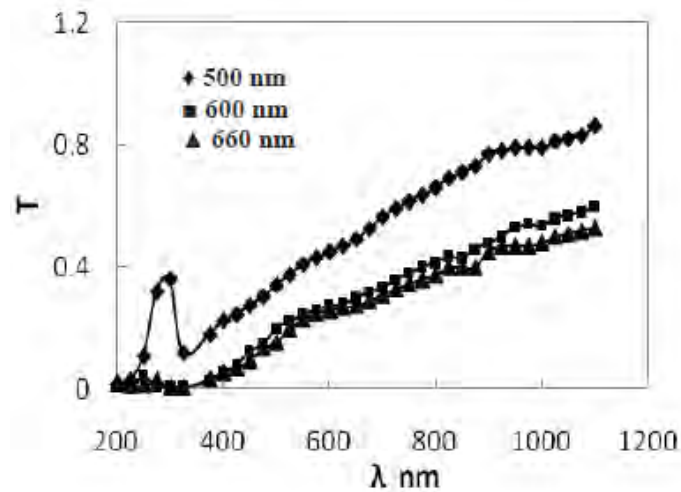


Figure I.13. Spectre de transmittance des films de PbS avec différentes épaisseurs [24].

La figure I.13 montre les spectres de transmittance de films PbS ayant différentes épaisseurs. La rugosité de surface augmente avec l'augmentation de la taille des grains qui se fait avec l'augmentation de l'épaisseur, ceci conduit à diminuer la transmission [24].

b. Gap optique

La transmittance (ou l'absorbance) optique correspondant à la transition de la bande de valence vers la bande de conduction est généralement employée pour déterminer le gap optique E_g du matériau [8].

La valeur du gap du sulfure de plomb (PbS) est 0.41 eV à température ambiante, comme mentionné précédemment. En général, sa valeur varie sous à l'influence de divers facteurs tels que: la température du bain, l'épaisseur du film, la taille des grains, la concentration des porteurs de charges libres, le dopage, le décalage de la stœchiométrie du film, la diminution de la contrainte du réseau [35, 36], le désordre dit énergie d'Urbach et la composition chimique du bain.

Tab. I.5. Le gap direct d'énergie minimale du PbS [2].

T (°K)	E_g (eV)
4.2	0.286 ± 0.003
7.7	0.307 ± 0.003
300	0.41
373	0.44

Les valeurs expérimentales de E_0 (transition directe minimale) sont résumées dans le tableau I.5. Il a été constaté que le gap s'élargit avec l'augmentation de la température. Les valeurs rapportées exposent l'inhabituel coefficient de température positif (dE_0/dT) du gap direct E_0 du PbS. La variation de E_0 entre 80 et 373 °K est linéaire [2]. La valeur de la pente (dE_0/dT), dans cet intervalle, est égale à $4.5 \cdot 10^{-4}$ eV/°K [2].

M. M. Abbas et al. [37] ont reporté, dans le tableau I.6, les variations des valeurs des constantes optiques, en l'occurrence le gap E_g . L'augmentation de l'épaisseur de la couche engendre un plus grand désordre (états de queue de bande) au sein de son réseau ce qui conduit à une diminution du gap. Avec l'augmentation de la température, la taille des cristallites diminue et entraîne la diminution de la bande interdite [37] due probablement au confinement des porteurs libres (confinement quantique) [8]. Le large rayon de l'exciton de Bohr du PbS, estimé à 18 nm, permet un fort effet de confinement visible, même pour de grosses particules [38].

Les couches minces semi-conductrices de PbS peuvent posséder un gap de valeur plus élevée que celle reportée précédemment à température ambiante, et ce allant jusqu'à 2 eV, voire un peu plus [22, 37, 39]. Rakech et al. [40] ont constaté que le gap optique décroît avec l'augmentation du pH et la température du bain chimique. Ceci est confirmé par les résultats de K. C. Preetha [23] et qui sont justifiés par une agglomération de nano cristallites dans des cristallites plus larges.

Tab. I.6. La variation des valeurs des constantes optiques des films minces de PbS avec différents temps de dépôt t_D ($T_D=45^\circ\text{C}$) [37].

t_D (min)	Épaisseur (nm)	E_g (eV)	E_u (eV)
30	600	2.30	1.228
120	700	2.31	1.388
210	900	2.22	1.380

L'effet du dopage sur la valeur de la bande interdite est aussi notable. Dans les tableaux I.7 et I.8, sont représentées les variations du gap des couches minces de PbS sous l'influence du dopage en Cd [25] et en Al [41].

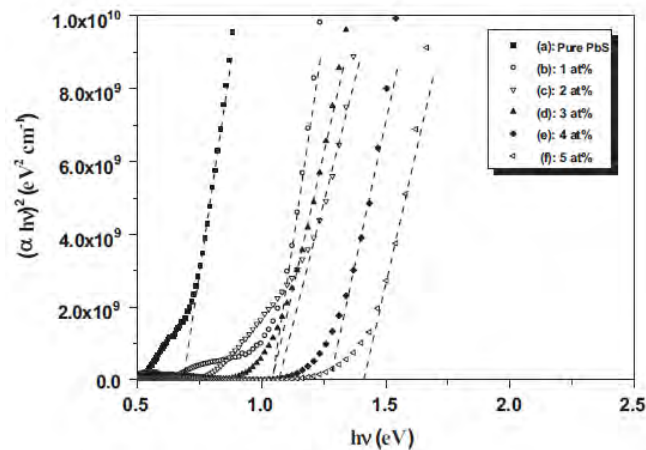
Tab. I.7. Le gap E_g des films PbS et PbS: Cd [25].

Film	T_D (°C)	E_g (eV)
PbS	75	1.42
	85	1.22
PbS dopé Cd	75	2.33
	85	2.61

Les résultats montrent que le type de dopant et sa concentration influent beaucoup sur le comportement du gap optique. En effet, le dopage en aluminium rétrécit le gap tandis que celui en cadmium l'élargit. Ce même dernier comportement est observé lors du dopage des films minces de PbS en Zn [42]. La figure I.14 [42] illustre cette variation.

Tab. I.8. Les paramètres des films de PbS avec Al [41].

Film	Taille des cristallites (nm)	E_g (eV)
PbS	19	2.32
PbS dopé Al (10mg Al)	28	1.53
(15mg Al)	32	1.33
(20mg Al)	30	1.67

Figure I.14. $(\alpha hv)^2$ en fonction de (hv) pour les couches minces de PbS non dopées et dopées Zn [42].

c. Indice de réfraction

A notre connaissance, peu d'investigations ont été faites au sujet de l'indice de réfraction des films de PbS. Il est connu, néanmoins, que sa valeur peut varier dans l'intervalle 1.5-4.5 [43-

45] voire même atteindre des valeurs plus élevées dans certaines études [24, 37]. Il prend de grandes valeurs dans la région de l'UV-visible et de petites valeurs dans la région du proche infrarouge (NIR). Il a été constaté, comme dans la figure I.15, que l'augmentation de l'épaisseur des films de PbS conduit à l'augmentation de l'indice de réfraction [24, 37].

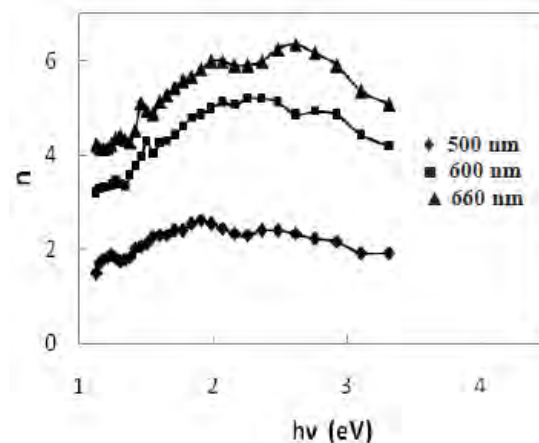


Figure I.15. Indice de réfraction en fonction de $h\nu$ pour des films PbS avec différentes épaisseurs [24].

III.4.1.7. Propriétés électriques

a. Conductivité (résistivité) électrique et mesures par Effet Hall

À l'obscurité, la résistance électrique des films PbS est élevée. Sa variation est fonction des conditions de dépôt. Elle fluctue dans la gamme $10^{10} - 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ pour le PbS nanocristallin et dans l'intervalle $10^5 - 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ pour les films «standards» [45].

Les films minces PbS ont une résistivité DC décroissante avec la taille des grains et une conductivité de type p [46].

Il ya eu un certain nombre d'investigations sur les propriétés électriques des films minces PbS dans de larges plages de température [2, 47].

T. I. Palson [47] a préparé des films PbS, d'une épaisseur d'environ 500nm, par évaporation réactive. Il a rapporté que les mesures par Effet Hall montrent que les films obtenus sont de type p et a expliqué ceci par la présence de la vapeur de soufre en excès pendant le dépôt.

La figure I.16 représente la variation de la conductivité en fonction de la température pour un film typique de PbS préparé à 400 °K.

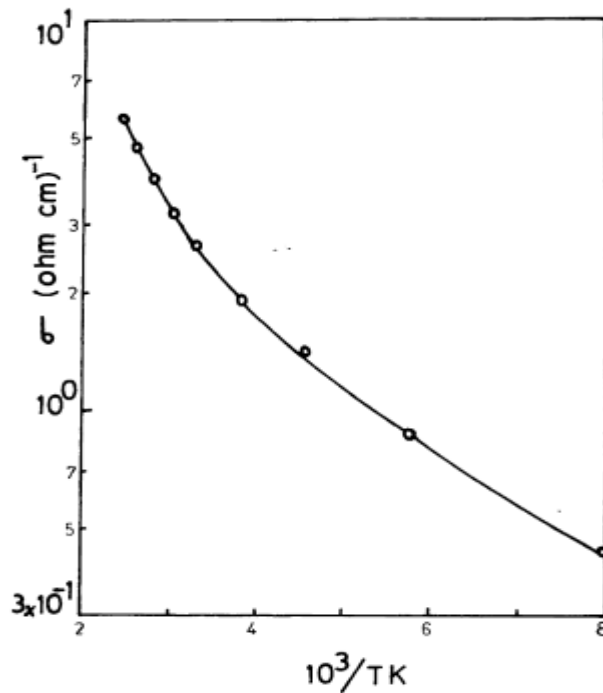


Figure I.16. La conductivité des films PbS en fonction de l'inverse de la température [47].

La conductivité des films PbS augmente avec la température à cause de l'augmentation de la mobilité au sein de leurs réseaux.

La figure I.17. est représentative du comportement de la concentration des porteurs de charge en fonction de la température. Celle-ci est quasi constante, environ $10^{17-18} \text{ cm}^{-3}$ de la température ambiante à 125 °K. La densité de porteurs, sensiblement constante, peut découler des niveaux accepteurs peu profonds associés à la déviation à partir de la stœchiométrie. La concentration des porteurs de charge augmente une fois que la température du film est augmentée au-delà de la température ambiante. Il reste peu sur si ce changement est dû à un autre niveau d'impureté ou à l'apparition de transitions inter bandes [47].

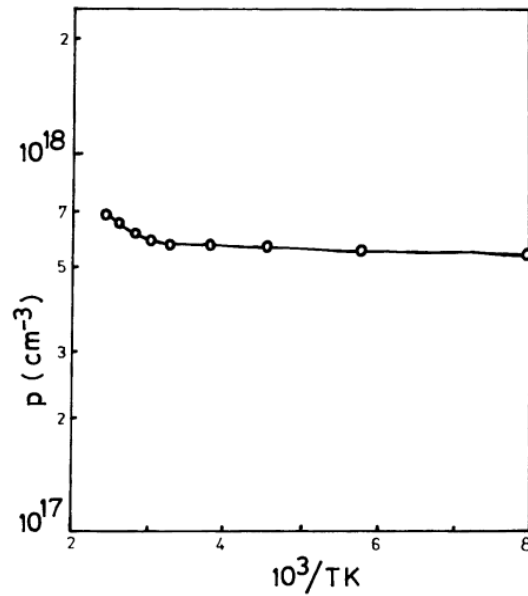


Figure I.17. La variation des porteurs de charges des films PbS en fonction de l'inverse de la température [47]

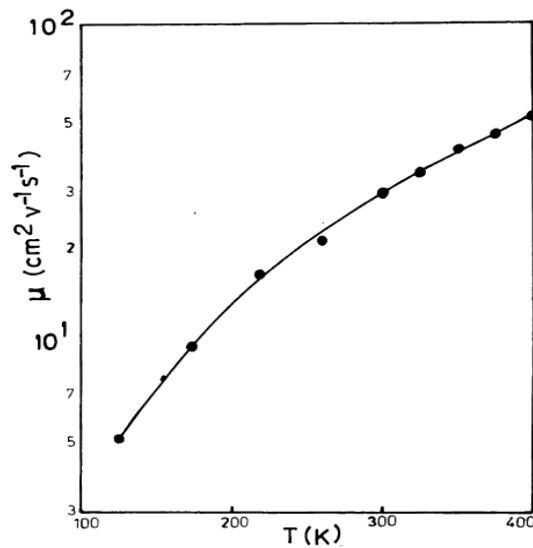


Figure I.18. La variation de la mobilité dans les films PbS en fonction de la température [47].

La figure I.18 montre comment varie la mobilité avec la température. Comme il est commun à de nombreux films polycristallins, la mobilité augmente fortement avec la température. Cette augmentation est due à l'existence d'obstacles potentiels dans les joints de grains [47]. Petritz [48] a montré que la mobilité dans de tels cas est activée par la température, et obéit à une loi de la forme:

$$\mu = \mu_0 T^{-1/2} \exp\left[-\frac{E_a}{KT}\right] \quad (1)$$

où E_a est la hauteur de la barrière de potentiel. Ce qui donne une hauteur de la barrière de potentiel de 0.07 ± 0.002 eV. Cette valeur est approximativement la même que celle obtenue par plusieurs autres auteurs qui ont déposé les films de PbS par la méthode chimique [47].

Les propriétés électriques des films minces de PbS ne sont pas uniquement affectées par la température, elles le sont aussi par d'autres paramètres, la lumière entre autres. Le tableau I.9 regroupe les propriétés électriques, à l'obscurité et sous éclairage, de films monocristallins de PbS préparés par CBD à température ambiante. Naresh B. Kotadiya et al. [49] ont utilisé, pour leur mesures électriques, une lampe à halogène (Philips, 50 W, 12 V) pour un éclairage de 80 mW/cm^2 .

Tab. I.9. Les propriétés électriques des films PbS nanocristallins [49].

<i>Propriétés électriques</i>	<i>Conditions expérimentales</i>	
	A l'obscurité	Sous éclairage
<i>Conductivité (S/cm)</i>	0.0025	0.0175
<i>Concentration des trous (cm^{-3})</i>	2.2×10^{17}	1.4×10^{18}
<i>Mobilité des trous ($\text{cm}^{-2} \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$)</i>	0.0680	0.0780

Les résultats reportés démontrent que la mobilité et la concentration des trous augmentent sous éclairage.

b. Photoconductivité

Les couches minces à base de sels de plomb, le PbS en l'occurrence, suscitent un grand intérêt technologique pour leurs applications en photo détection infrarouge. La photoconductivité est le phénomène phare dans ce contexte. Cette entité est maximale lorsque les photons incidents ont une énergie égale, ou avoisinante, à celle du gap des films PbS. Dans les monocristaux PbS, les porteurs de charge ont une concentration n qui descend rarement en dessous de 10^{17} cm^{-3} et une durée de vie très courte ($\ll 1\mu\text{s}$) [2]. Par conséquent, la concentration des porteurs photo générés Δn est négligeable devant n , et le rapport $\Delta n/n$ est difficile à observer expérimentalement. La photoconductivité dans les monocristaux de PbS est ainsi difficile à observer. Les chercheurs ont eu recours à des techniques particulières pour préparer des couches minces tout en réduisant leurs états de surface. Pour rendre ses films photoconducteurs, un recuit à l'air libre, sous une atmosphère d'oxygène ou de soufre est préconisé [13]. L'augmentation de la photoconductivité est attribuée à l'oxydation des joints de

grains avec la formation de PbO et PbSO₄ [50] et est essentiellement due aux porteurs majoritaires photo générés [49].

Les photo-détecteurs infrarouges de hautes performances à base de PbS sont fabriqués généralement à base des films poly-cristallins, par évaporation ou dépôt en solution chimique [13].

III.4.1.7. Effet d'impuretés

Dans les composés de plomb, la déviation de la stœchiométrie engendre des défauts et des impuretés qui produisent des centres électriquement actifs [13]. Il a été montré [51] que pour le PbS un excès d'atomes de plomb produit des électrons libres dans la bande de conduction et un excès d'atomes de S produit des trous dans la bande de valence. Il n'est, cependant, pas encore clairement établi si les défauts provoquent des lacunes (centres de type Schottky), des interstitiels (Frenkel) ou une combinaison des deux [52]. L'énergie de formation d'une lacune de plomb a été reportée à 0.3 eV [53].

Un certain nombre d'études s'est penché sur l'étude des effets des impuretés dans les films PbS [25, 41, 54-57]. Il a été montré que l'addition des impuretés dans le bain de dépôt affecte, d'abord, le temps d'induction (durée entre l'ajout du dernier réactif et le début de formation du film), la vitesse de dépôt, les propriétés des films déposés et par conséquent influe sur leur réponse spectrale [13]. L'addition de certaines impuretés, comme les ions d'argent, de mercure ou de cuivre, réduit le temps d'induction et la réponse des films élaborés par rapport aux films déposés sans ces impuretés. L'ajout des ions d'étain ou d'antimoine, par contre, prolonge le temps d'induction et améliore la réponse infrarouge des films d'un facteur de dix. La figure I.19. [13] illustre le changement de la photosensibilité des films minces de PbS avec l'ajout des impuretés.

Les propriétés optiques des films de PbS sont, elles aussi, très importantes en vue d'applications photovoltaïques. Le dopage, dans ce but, devrait tendre à élargir le gap, le cas lors du dopage au Cd⁺² [25] et Zn⁺² [42] ou encore lors du co-dopage (Mn⁺², Cd⁺²) [56]. Le dopage des couches minces de PbS au cadmium, préparées par S. Thangavel et al, a permis d'élargir le gap de 1.22eV à 2.61 eV [25]. Les ions de zinc ont permis d'augmenter la valeur du gap de films PbS, élaborés sous d'autres conditions, de 0.72 eV à 1.46 eV [42].

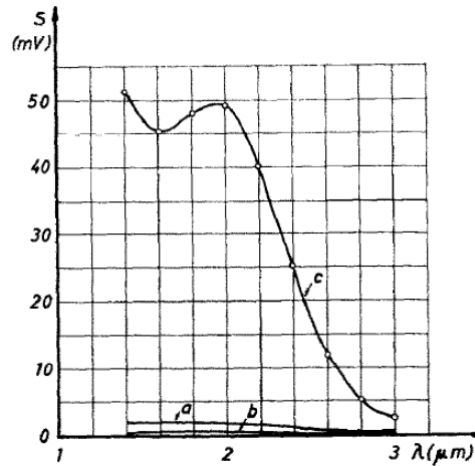


Figure 1.19. La Distribution spectrale de photosensibilité pour des films Pb déposés:
(a) sans impuretés, (b) avec AgNO_3 , (c) avec SbCl_3 [13].

III.4.2. Méthodes de dépôt des couches minces de PbS

Diverses méthodes sont usuellement adoptées pour l'optimisation des films minces de PbS. Les avantages et les limites sont multiples ce qui fait que le choix de la technique est crucial. Les techniques telles que : Spray pyrolyse, déposition en phase vapeur et évaporation sous vide requièrent des températures élevées pour réussir la formation du matériau soit par sa réaction pyrolytique ou par son évaporation. L'électrodéposition exige, en plus d'un substrat conducteur (ITO ou FTO), une solution ionique. Les méthodes chimiques en solution comme le dépôt hydro thermique ou en bain chimique (CBD) peuvent, quand à elles, être employées à de basses températures.

S. Ravi Shankar et al. [58] ont élaboré des films minces de PbS avec de bonnes propriétés optiques et structurales par une technique de pulvérisation (Spray pyrolysis) simplifiée en utilisant un atomiseur de parfum avec différentes concentrations molaires de S:Pb. Il a été constaté que les propriétés micro-structurelles des films déposés peuvent être modifiées en faisant varier la concentration molaire du soufre et du plomb dans la solution de départ. La concentration molaire S:Pb induit de considérables modifications dans le gap optique des couches minces PbS. Un fort décalage vers le bleu est observé pour les films réalisés avec un rapport molaire S:Pb supérieur à 0,025: 0,025. La large bande interdite et la transparence optique élevée observées pour les films PbS déposés par cette méthode les rend utilisables comme fenêtre optique dans les cellules solaires [58].

La méthode d'évaporation sous vide a été utilisée pour la préparation des couches minces de PbS par Sushil Kumar [43]. La largeur de la bande interdite et les constantes optiques des films ont été déterminées pour leur importance dans les applications optoélectroniques. La

hauteur de la barrière et le facteur d'idéalité de la jonction Schottky du PbS-In ont aussi été étudiés pour la caractérisation d'une diode Schottky. Les films de PbS réalisés par évaporation sous vide ont été jugés de nature poly cristalline et ayant une structure de sel de roche (NaCl) [43]. Heini Saloniemi [59] a déposé les couches minces de PbS par électrodéposition à température ambiante. Pour prévenir la formation des composés insolubles tels que le $\text{Pb}(\text{OH})_2$, le PbS a été déposé à un pH de 8.5. Les films obtenus sont stœchiométriques et ont une structure cubique poly cristalline orientée aléatoirement [59]. Le processus hydrothermique a été utilisé par Fatemeh Davar [60] pour la synthèse du PbS micro et nano-structuré et avec différentes morphologies.

Tab. I.10. Conditions de préparation des couches minces de PbS par procédé de dépôt en bain chimique [61].

Composition du bain	pH	Epaisseur	Température de dépôt (°K)	Substrat utilisé	Temps de dépôt	Remarques	Ref.
$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ + $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ +0.69 M NaOH +0.1 g SbCl_3	11	–	297	Verre	60min	La photosensibilité dans l'infrarouge augmente d'environ 1000 fois lors de l'ajout de l'agent réducteur (hydroxylamine chlorhydrate) dans le bain de dépôt.	[61]
0.0498 M $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ + 0.02 M NaOH + 0.118 M $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ +PVA	–	–	283-303	Verre, acier inoxydable	1 h	Les valeurs du gap sont beaucoup plus élevées que sa valeur dans le massif (0,41 eV) en raison du confinement quantique des porteurs dans les nanocristallites.	[62]
0.5 M $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ +2 M NaOH + 1M $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ +1 M triethanolamine	–	–	283-303	Verre	60-120 min	Les films sont de phase cubique avec une orientation de croissance préférentielle suivant la direction (200).	[63]
$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ + $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ +NaOH	–	1650-2650nm	–	Verre	–	Plan orientation préférentielle (100) parallèle à la surface du substrat. Tous les cristaux PbS montrent des grains de forme triangulaire.	[64]

0.175 M Pb(NO ₃) ₂ +0.1 M CS(NH ₂) ₂ + NaOH	–	800nm	298	Verre	10-90min	PbS avec une structure cubique à faces centrées orientée selon la direction (200) qui est perpendiculaire à la surface du substrat.	[130]
0.01 M Pb(NO ₃) ₂ +0.05 M CS(NH ₂) ₂ +0.27 M NaOH	–	650nm	293	GaAs(001)	140min	La concentration du réactif a un important effet sur la microstructure des films et l'évolution morphologique.	[65]
(0.01-0.175) M Pb(NO ₃) ₂ +(0.057-1) M CS(NH ₂) ₂ + (0.146-0.57)M NaOH	>12	1000 nm	313	GaAs (111), (100)	20-60 min	Le temps et la température de dépôt jouent un rôle majeur pour l'obtention des films PbS monocristallins. L'intervalle de taille augmente avec l'épaisseur du film , engendrant des films monocristallins avec moins de défauts.	[66]
0.1M Pb(NO ₃) ₂ +0.1 M CS(NH ₂) ₂	9	290 nm	300	Verre	2-7 h	La résistivité électrique à température ambiante des films minces nanocristallins de PbS de type p est de 10 ⁴ Ω cm.	[67]

Tab. I.10. Conditions de préparation des couches minces de PbS par procédé de dépôt en bain chimique (suite) [61].

La technique du bain chimique (CBD) est, de loin, la plus utilisée pour l'élaboration des couches minces de sulfure de plomb. Le PbS est d'ailleurs l'un des premiers matériaux déposés par cette technique, avec le SnS et le CuS. Le tableau I.10. [61] est un récapitulatif des différents travaux réalisés sur le PbS déposé par CBD.

III.4.3. Applications des couches minces de PbS

Les couches minces de PbS connaissent divers domaines d'applications. Les photo-détecteurs infrarouges de hautes performances sont, généralement, fabriqués à base de films PbS polycristallins préparés par voie chimique ou par évaporation sous vide. Ces films sont soumis à un processus d'oxydation et un recuit spécifique pour optimiser leurs capacités de détection

[13]. L'application IR est étroitement liée au faible gap du PbS (0.4 eV). D'autres champs d'utilisation ont été explorés pour ce matériau: la photographie [68], la détection sélective des ions Pb^{+2} [69], les diodes laser, la décoration et le contrôle solaire de revêtement [70-71]. Il est aussi utilisé comme absorbeur solaire dans la conversion photothermique [72] ou comme détecteur de gaz [73]. Les sels de plomb, le PbS en l'occurrence, sont des remplaçants de choix et de moindre coût du silicium amorphe (α -Si) dans la réalisation des TFT (Thin Film Transistor) utilisés dans les afficheurs à cristaux liquides [13]. Certaines études récentes s'intéressent aux couches minces de sulfure de plomb pour des applications photovoltaïques [74-75]. Plusieurs hétéro-structures ont été réalisées dans ce but dont (films de PbS/ZnO nanofils), CdS/PbS.

III.4.3.1. Les films de PbS dans les applications photovoltaïques

Les dispositifs photovoltaïques exploitent, généralement, des semi-conducteurs à bande interdite de milieu de gamme qui absorbent dans le domaine visible du spectre solaire. Cependant, beaucoup d'énergie est perdue dans l'IR et le proche infrarouge (NIR).

Ronen Gertman et al. [74] ont déposé des films de PbS, par bain chimique, sur des nanofils de ZnO. L'idée est de combiner les avantages de l'étroite bande interdite du PbS préparé facilement et peu onéreusement (par CBD) avec les bonnes propriétés électroniques de l'oxyde de zinc [74-75] pour la réalisation de dispositifs photovoltaïques à faible coût utilisant la lumière infrarouge et proche infrarouge. Les résultats ont confirmé la possibilité de récolter des électrons à partir d'un semi-conducteur à petit gap déposé sur une électrode de grande surface ce qui pave le chemin vers des rendements élevés et de faibles coûts dans les détecteurs IR et NIR et dans les cellules solaires de troisième génération [74]. Une nouvelle "structure verre/ITO/CdS/PbS/graphite conducteur" a été réalisée comme cellule solaire par Hernandez-Borja [75]. Les couches absorbantes de PbS et les fenêtres optiques CdS ont été préparées par CBD avec une température maximale de 70 °C et sans post-traitement. Les cellules solaires obtenues sont photosensibles sur une large gamme spectrale (le visible et le proche infrarouge) avec, pour la meilleure, une tension de circuit ouvert V_{oc} de 290 mV, un courant de court-circuit J_{sc} de 14 mA/cm², un facteur de forme FF de 0.36 et un rendement $\eta = 1.63\%$ sous une intensité d'éclairage de 900W/m². L'image I.18. [75] rassemble les courbes I(V) des cellules réalisées ou les films CdS ont été déposés par bain chimique avec différentes compositions marquées X, T et Y.

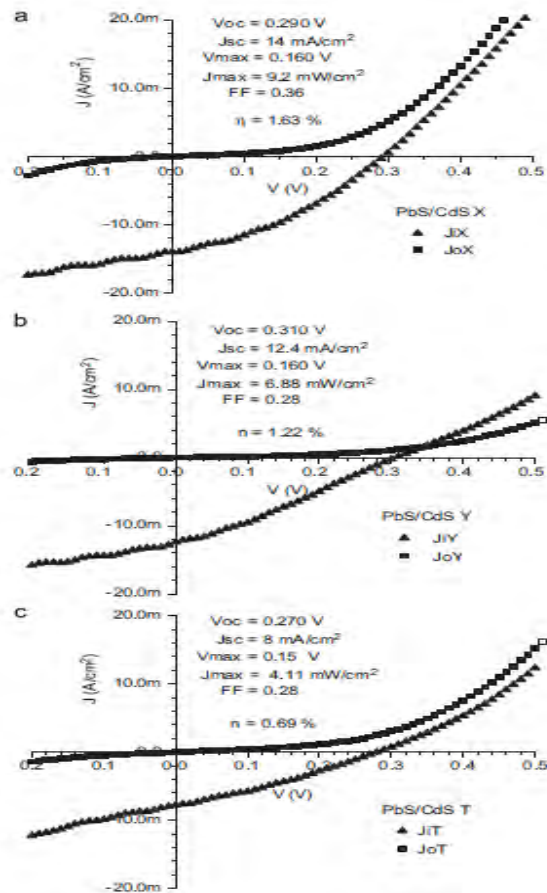


Figure 1.20. Courbes I-V à l'obscurité et sous éclairage de 90 mW/cm² des cellules solaires (a)CdS_X/PbS (b)CdS_Y/PbS et (c)CdS_T/PbS.

La recette sans ammoniac pour le dépôt des films CdS Y contient CdCl₂ (0,05 M), Na₃C₆H₅O₇(0,5 M), du KOH (0,5 M) et de la thiourée CS(NH₂)₂ (0,25 M). Les films CdS T ont été préparés à partir d'une solution contenant du chlorure de cadmium CdCl₂ (0,1 M), la triéthanolamine C₆H₁₅NO₃ (2 M), de l'hydroxyde d'ammonium NH₄OH (1,8 M) et de la thiourée CS(NH₂)₂ (0,1 M). En ce qui concerne les films CdS X, la recette contient le citrate de sodium Na₃C₆H₅O₇, au lieu de triéthanolamine, dans une solution contenant CdCl₂ (0.1 M), Na₃C₆H₅O₇ (1 M), NH₄OH (1M) et CS(NH₂)₂ (1 M). Dans d'autres études, les jonctions de cellules solaires PbS/CdS fabriquées réalisent des rendements allant 1.35% [76] et atteignent à 1.668% [77]. Moreno-Garcia et al. [12] ont fabriqué des jonctions Bi₂S₃/PbS (les films minces ont été préparés par bain chimique, Bi₂S₃ (160 nm) et PbS (400 nm)), les V_{oc} et J_{sc} obtenus sont de 280 mV et de 6 mA/cm², respectivement, et un rendement de conversion de l'énergie solaire de 0,5% lors de son exposition à un rayonnement solaire 1000 W/m².

III.4.3.2. Applications IR

Un détecteur infrarouge est un détecteur réagissant à un rayonnement infrarouge (IR). On distingue deux types de détecteurs infrarouge :

- les thermodétecteurs: Ces détecteurs réagissent à un changement de température par la variation d'une de leurs propriétés physiques : résistance électrique (bolomètre), thermoélectricité (thermocouple, thermopile), charge de surface-capacité (pyromètre), expansion thermique (cellule de Golay) ...
- les photodétecteurs: Ces détecteurs fonctionnent par absorption de photons IR et photogénération de porteurs de charge (effet photovoltaïque ou photoconducteur) créant un excès de courant dans le matériau (photocourant). Les principaux photodétecteurs sont les photodiodes PN (principalement en tellure de mercure-cadmium - HgCdTe), les photodiodes PIN à hétérojonction de type II, à base d'antimoine, les QWIP (*quantum well infrared photodetector*) et les QDIP (*quantum dot infrared photodetector*).

Le PbS est un détecteur à semi-conducteur de SWIR (short-wave infrared) standard (1-3.1 μm) tandis que le PbSe est employé dans la gamme de MWIR (mid-wave infrared), de 1- 4,7 μm s'il n'est pas refroidi ; et jusqu'à 5,5 μm une fois refroidi. Ce sont des photoconducteurs ; la résistance du détecteur est réduite pendant l'illumination. La structure du cristal des détecteurs commerciaux est polycrystalline et est produite par le biais d'un dépôt chimique (eg. détecteur à base de PbS de type *PB25-series* montré dans la figure IV.21).

Les détecteurs PbS présentent une sensibilité plus élevée que celle des détecteurs PbSe de plus d'un ordre de grandeur. Ces détecteurs sont particulièrement employés quand des détecteurs de larges surfaces actives sont exigés pour leur moindre coût comparativement avec les détecteurs InGaAs.

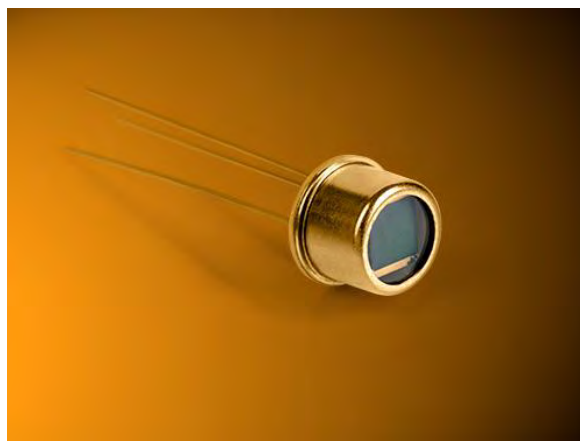


Figure I.21. Détecteur infrarouge PbS de type *PB25-series*.

Champs d'application :

Les champs d'applications des détecteurs PbS sont divers, les exemples incluent :

- Sondes de température – pyromètres.
- Détecteurs de flammes et d'étincelles.
- Sondes d'humidité.

Chapitre II

*Techniques d'élaborations et de
caractérisations des films PbS*

I. Introduction

Ce second chapitre est dédié à la description des différentes techniques expérimentales utilisées au cours de ce travail. En premier lieu, nous décrivons la technique chimique de dépôt (CBD) que nous avons adopté pour la préparation des couches minces de PbS. Aussi, nous définirons les différents paramètres opératoires explorés tout au long de cette étude. Par la suite, et pour finir, nous décrivons les diverses techniques expérimentales de caractérisations de nos échantillons.

II. Technique expérimentale d'élaboration des couches minces de PbS

II.1. Historique sur la déposition par bain chimique (CBD)

Le dépôt chimique des films est une ancienne technique. Elle est aussi dite "déposition par bain chimique" (CBD) ou encore technique de croissance en solution (solution growth).

En 1835, Liebig a réalisé le premier dépôt d'argent pour la fabrication d'un miroir argenté utilisant une méthode chimique en solution. Le sulfure de plomb (PbS) fut l'un des premiers matériaux semi-conducteurs obtenus par CBD, comme les films de CuS ou de SbS. Ces films étaient caractérisés par leur couleur attrayante par sa brillance résultant des diverses épaisseurs des films déposés. Emerson et Reynolds ont reporté, en 1884, un dépôt de films de PbS par la réaction entre la thiourée et le tartrate de plomb alcalin, où ils ont remarqué le dépôt du sulfure métallique sur les parois du Bêcher, en formant une couche spéculaire [14]. Une large série de substrats a été utilisée, avec succès, pour la réalisation de ce dépôt. Dans cette série, quelques substrats tels que la porcelaine, l'ébonite, le fer, l'acier et le laiton ont été spécifiquement mentionnés.

En 1919, un premier dépôt de couches minces de PbS a été obtenu par bain chimique. Les principales idées de dépôt des couches minces semi-conductrices par bain chimique, ainsi que les résultats des travaux de recherche dans ce domaine, ont été régulièrement publiés dans les revues scientifiques spécialisées. La CBD a souvent été utilisée pour le dépôt de films semi-conducteurs de chalcogénures, principalement des sulfures et des séléniures, mais depuis le milieu des années 1970 et particulièrement dans les années 1990, des travaux concernant l'extension de cette technique à l'étude de la croissance d'oxydes ont été publiés [14].

L'année 1982, était un point de départ pour un intérêt grandissant sur les couches minces de PbS. Les progrès subséquents s'étaient avérés dans des revues spécialisées durant l'année 1991. Ces revues ont pu lister 35 composants préparés par cette méthode et rapporter les références. Parmi ces composants, nous citons CdS, CdSe, ZnS, SnS, PbS, Bi₂S₃, Sb₂S₃ et CuS [14].

Les travaux sur les couches minces déposées chimiquement étaient principalement motivés par l'émergence des applications dans les énergies solaires poussée par une politique mondiale sur ces énergies non polluantes, la production des films multicouches par cette technique ne cesse de se multiplier ces dernières années.

II.2. La déposition par bain chimique CBD

La technique de dépôt par bain chimique consiste à former un film solide en contrôlant la précipitation d'un composé sur un substrat adéquat par le simple fait de l'immerger dans un bain où les précurseurs chimiques et complexants sont dissous ensemble. La réaction entre ses derniers se fait dans un solvant (eau ou alcool) à basse température ($< 100\text{ }^{\circ}\text{C}$). Cette technique de dépôt est basée sur les transformations chimiques des précurseurs par l'échange d'une entité de nature définie au cours de la réaction. Lorsque cette entité est un électron, on parle de CBD redox aussi dite «électrodéposition » (ED), si c'est un ligand (la valence de l'élément ne change pas), il s'agit de CBD d'échange de ligand ou « liquid phase deposition (LPD). Dans le cas où une réaction de dissociation des précurseurs a lieu et que l'entité échangée est un élément chimique, la méthode est simplement dite «Chemical Bath Deposition (CBD) » [8]. Il n'y a aucune exigence particulière quand au substrat choisi, les métaux, les céramiques et les polymères peuvent être utilisés, en CBD. Les faibles températures de dépôt permettent d'éviter l'évaporation des produits chimiques nocifs, l'oxydation et la corrosion des substrats métalliques [78]. La technique CBD a pour avantages d'être facile et peu onéreuse et ne nécessitant aucun vide. L'appareillage consiste, simplement, en une plaque chauffante munie d'un agitateur magnétique couplé à un régulateur de température (ou à un simple thermomètre). Les précurseurs utilisés sont, généralement, disponibles et bon marché. La CBD présente d'autres avantages tels la contrôlabilité des paramètres des couches déposées en faisant varier les paramètres expérimentaux de départ (concentration des précurseurs, pH du bain, température et temps de dépôt, vitesse d'agitation...), la possibilité de dépôt sur des surfaces de tailles et de formes différentes et elle favorise la meilleure orientation des cristallites avec une structure améliorée de grain car c'est un processus lent [79]. Sa reproductibilité représente, par contre, un léger inconvénient car elle nécessite un contrôle minutieux des paramètres externes. Ce dernier point n'empêche pas le fait que la CBD soit envisageable d'un point de vue industriel [80-81].

II.3. Montage expérimental utilisé

Comme représenté sur la figure II.1, le montage expérimental comprend:

- un bêcher contenant les solutions de déposition (précurseurs et complexants),
- un bain-marie doté d'un agitateur magnétique pour garantir la répartition uniforme de la température du bain chimique,
- une résistance à plaque chauffante régulée par un thermostat ou un thermomètre pour contrôler la température de la solution,
- un pH mètre et un chronomètre pour mesurer la valeur du pH de la solution et le temps de dépôt, respectivement.

Le substrat, maintenu à une tige ou par une pincette, est plongé verticalement dans le bêcher contenant la solution aqueuse des précurseurs et complexants chimiques. La solution est mélangée à l'aide de l'agitateur magnétique. Le bain chimique est placé dans le bain-marie pour avoir une répartition uniforme de la température. Le pH de la solution finale est un paramètre important. La sonde du pH-mètre est immergée dans le bain pour la mesure.

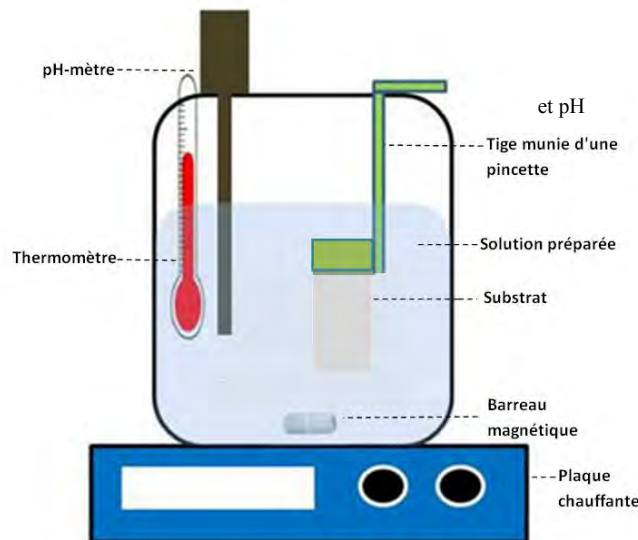


Figure II.1. Montage expérimental utilisé pour le dépôt des films minces par CBD.

II.4. Paramètres influençant le processus de dépôt

Différents facteurs peuvent influencer le processus de dépôt par CBD conduisant, par conséquent, à des effets qui peuvent faire varier les propriétés des couches minces déposées tels:

- La température de la solution: de trop faibles températures mènent à un plus long temps de dépôt, des températures trop élevées accélèrent l'évaporation de la solution empêchant ainsi la formation de la couche. Une température modérée est préconisée.
- Le pH de la solution: L'ajout du NaOH dans la solution permet le contrôle du pH. La solution doit être basique (alcaline) dont la valeur typique du pH est de 9 à 12.

➤ Temps de dépôt: L'optimisation de ce paramètre est cruciale et l'épaisseur voulue de la couche doit être prise en compte. Il est important de noter qu'à une certaine limite du temps de dépôt l'épaisseur de la couche stagne (fin du processus de formation). Au delà de cette limite, une diminution de l'épaisseur du film voire son effritement peuvent être déclenchés (Le phénomène prend comme un sens inverse).

➤ Nature et concentrations des réactifs et des agents complexants,

➤ Nature, dimensions, design et position de substrat.

L'optimisation des conditions de dépôt à pour but d'obtenir une couche mince homogène, présentant une bonne adhésion et parvenir à contrôler ses différentes propriétés pour pouvoir prétendre à des applications telles que photovoltaïques ou infrarouges.

Dans ce travail, les paramètres variés sont, pour une première partie: le choix du précurseur de plomb, la concentration du précurseur de soufre, le pH du bain, le mélange des précurseurs de Pb et le temps (t_d) de dépôt. Dans une deuxième partie nous avons expérimenté l'ajout de différentes proportions de nanoparticules d'or et aussi le dopage par différents éléments (Zn, Cu et nanoparticules de Au).

II.5. Préparation des substrats

a. Choix du substrat de dépôt

Les diverses couches de PbS étudiées sont déposées sur deux types de substrats différents: verre et FTO. Le choix du substrat dépend du type de caractérisation à effectuer sur la couche. Les substrats en verre sont utilisés pour l'étude des propriétés structurales, optiques et électriques (par la méthode des deux pointes), tandis que ceux en FTO ont servis dans la fabrication d'hétérojonctions PbS/CdS/FTO.

- **Substrats en verre**

Les substrats sont des lames de verre ordinaire d'épaisseur d'environ 2 mm découpées en rectangles de dimensions ($2.5 \times 1.5 \text{ cm}^2$). Ce verre est, non seulement, intéressant du point de vue économique mais il permet aussi de réaliser une bonne caractérisation optique des couches minces en raison de leur transparence dans la région UV-visible.

- **Substrats en FTO**

Pour la réalisation des hétérojonctions PbS/CdS/FTO.

b. Nettoyage des substrats

La propreté et l'état de surface du substrat sont d'importants critères pour obtenir une bonne qualité de dépôt, adhérent et uniforme. Les substrats devraient être impeccablement nettoyés, puisque les films ont, habituellement, tendance à mal adhérer aux surfaces "sales". Leur nettoyage est donc une étape déterminante: il faut éliminer traces de graisse (contaminations organiques) et résidus de poussière de la surface et vérifier, même à l'œil nu, l'absence de rayures et de défauts de planéité.

Les substrats sont soumis, de manière successive, à différentes étapes de nettoyage:

- Rinçage pendant 15 min dans un bain de méthanol activé aux ultrasons.
- Rinçage à l'eau distillée pendant 15min dans le bain à ultrasons.
- Séchage des substrats à l'air.

III. Réalisation expérimentale des dépôts

III.1. Produits sources

Dans notre travail, nous avons déposé des couches minces de PbS en faisant varier un paramètre à chaque fois : précurseur de Pb, concentration de S, pH du bain, temps de dépôt, mélange des précurseurs de Pb et dopage. Pour ce fait, les solutions des réactifs solides sont préparées d'avance en quantité suffisante pour réaliser plusieurs dépôts et aussi pour s'assurer de la dissolution complète des réactifs solides dans l'eau (le solvant dans ce travail).

Nous avons, par la suite, réalisé des hétérojonctions PbS/CdS/FTO pour une éventuelle application dans le photovoltaïque et avons donc déposé des couches minces CdS par CBD et des couches minces de FTO par spray ultrasonique.

Les bains chimiques préparés au cours de ce travail sont de compositions différentes:

a) Composition du bain de dépôt des couches minces de PbS:

- **Source du plomb:** Acétate de plomb ($\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$) ou Nitrate de Plomb ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$). Ce produit est d'origine JANSSEN CHIMICA de pureté 99%.
- **Source du soufre:** Thiourée ($\text{SC}(\text{NH}_2)_2$), source des ions de soufre, elle précipite lentement. Elle peut être stockée dans des flacons hermétiquement fermés sans effets nuisibles. Ce produit est d'origine PROLABO de pureté 99%.
- **Agent complexant:** Triéthanolamine (TEA).
- **Régulateur de pH:** Hydroxyde de sodium (NaOH). Dilué dans l'eau, il constitue une solution basique. D'autres bases sont envisageables telles le KOH ou le NH_4OH .

b) Composition du bain de dépôt des couches minces de CdS:

- **Source du cadmium:** 1M tri-sulfate de cadmium hydraté ($\text{Cd}(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$).
- **Source du soufre:** 1M de thiourée ($\text{SC}(\text{NH}_2)_2$).
- **Ammoniaque:** De densité 0.89 et de concentration de 32% (9.5 M).

c) Composition du bain de dépôt des couches minces de ZnS:

- **Source de zinc:** 0,1 M d'acétate de Zinc hydraté ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4\text{Zn} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).
- **Source de soufre:** 0,05 M de thiourée $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$.

d) Composition de la solution de dépôt des couches minces de FTO:

- **Source de Sn:** 0.1M Chlorure d'étain ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).
- **Source de Fluore:** Fluorure d'ammonium (NH_4F).

e) Sources de dopage:

- **Dopage au zinc:** Acétate de zinc ($\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$)
- **Dopage au cuivre:** Chlorure de cuivre $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.
- **Dopage aux nanoparticules d'or:** Or colloïdal préparé en mélangeant 2 solutions:
 - 1^{ère} solution: 115 mg de $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ dans 200 ml d'eau distillée.
 - 2^{ème} solution: 266 mg de tri sodium citrate di hydraté $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dans 10 ml d'eau distillée.
 - Le mélange des deux solutions est chauffé à 60 °C dans un bain-marie durant 30 minutes (jusqu' à apparition d'une couleur rouge violacé).

III.2. Préparation des couches minces de PbS

Dans notre travail, nous avons réalisé plusieurs séries d'échantillons. Dans ce contexte, nous avons fixé certains paramètres et nous en avons fait varier d'autres. Nous énumérons les conditions expérimentales fixes pour tous les dépôts de films PbS:

- 5 ml de TEA (0.5M),
- 5 ml de NaOH (2M),
- 5 ml de la source de Pb choisie (Acétate de Pb, nitrate de Pb ou le mélange des deux) (0.1M),
- Température de dépôt $T_d = 60^\circ\text{C}$,
- Solvant: Eau distillée.

Pour une meilleure organisation, nous avons scindé, en deux parties distinctes, nos séries de dépôts de couches minces de PbS:

Partie I: Cette première partie comprend l'étude de l'effet des conditions de dépôt ci-dessous, sur les propriétés des couches minces de PbS non dopées:

- source de Pb et concentration de thiourée.
- pH du bain.
- mélange de deux sources de Pb
- variation du temps de dépôt.

Cette partie est scindée en 5 séries, comme représenté dans les tableaux II.1.a, b et c.

Tab.II.1. Paramètres expérimentaux étudiés au cours des dépôts des films PbS non dopés (1^{ère} partie):
a) séries 1 et 2, b) série 3, c) série 4 et d) série 5.

a	<i>Concentration de la thiourée (mole/l)</i>				<i>Source du plomb</i>	<i>pH</i>	<i>Temps de dépôt (min)</i>
	Séries 1 et 2	0.6	0.8	1	1.2	Nitrate de Pb Acétate de Pb	12.5

b	<i>Concentration de la thiourée (mole/l)</i>	<i>Source du plomb</i>	<i>pH</i>				<i>Temps de dépôt (min)</i>
	Série 3	1	Nitrate de Pb	10	11	11.5	12

c	<i>Concentration de la thiourée (mole/l)</i>	<i>(x₁+x₂) ml de la source du plomb</i>		<i>pH</i>	<i>Temps de dépôt (min)</i>
		<i>x₁ml d'acétate de Pb</i>	<i>x₂ml de nitrate de Pb</i>		
	Série 4	1	1 2 2.5 3 4	4 3 2.5 2 1	12.5

d	<i>Concentration de la thiourée (mole/l)</i>	<i>Source du plomb</i>	<i>pH</i>	<i>Temps de dépôt (min)</i>			
	Série 5	1	Acétate de Pb	12.5	90	120	150

Partie II: Cette partie comprend les couches minces PbS dopées avec différents taux nanoparticules d'or (Au), les couches dopées avec différents éléments (Zn, Cu et Np's de Au) et les hétérojonctions réalisées à base de films PbS (PbS/CdS/FTO). Les tableaux II.2. a et b résument les paramètres expérimentaux variés dans la réalisation des échantillons de ces séries.

Tab.II.2. Paramètres expérimentaux étudiés au cours des dépôts des films PbS dopés avec différents métaux de transitions (2^{ème} partie):
a) séries 6, b) série 7 et c) série 8.

a	Concentration de la thiourée (mole/l)	Source du plomb	pH	Temps de dépôt (min)	Dopage aux nanoparticules Au (ml)		
					0	0.3	0.5
Série 6	1	Acétate de Pb	12.5	180	0	0.3	0.5

b	Concentration de la thiourée (mole/l)	Source du plomb	pH	Temps de dépôt (min)	Le Dopant (ml)		
					Zn (Acétate de Zinc 1 M)	Cu (Sulfate de cuivre 1M)	Np's Au (or colloïdal)
Série 7	1	Acétate de Pb	12.5	150	0.2	0.2	0.2

Couche mince PbS								
C	Concentr. de la thiourée (mole/l)	Source du plomb	pH	Temps de dépôt (min)	Dopage		Couche tampon	Couche mince FTO
					H ₁	Zn		
Série 8	1	Acétate de Pb	12.8	180	H ₁	Zn	CdS	Dopé 10% F
					H ₂	Zn	ZnS	
					H ₃	Zn-Au	ZnS	

III.3. Déroulement expérimental des dépôts

Pour commencer, quelques dizaines de millilitres d'eau distillée sont mis dans un bécher d'une capacité de 100 ml, il y est rajouté 0.1 M par 5 ml de la source du plomb (poudre) et y plongé un barreau magnétique. Le bécher est posé sur un agitateur enclenché à vitesse modérée pour assurer la dissolution de la poudre sans éclaboussures. Une fois dissolution complète, cette solution est gardée dans un flacon bien scellé. Cette même opération est répétée avec la source du soufre, le NaOH et le TEA avec les concentrations recommandées précédemment et des quantités suffisantes pour plusieurs dépôts.

Pour le dépôt d'une couche mince de PbS, 5ml de la source dissoute du plomb sont prélevés, à l'aide d'une seringue, et mis dans un bécher contenant un barreau magnétique. L'ensemble est mis sur un agitateur muni d'un thermostat et mis en marche à vitesse moyenne. Les autres composants du bain: source du soufre, TEA et NaOH sont rajoutés progressivement dans cette ordre, tout en continuant d'agiter. La solution devenue d'un blanc laiteux après l'ajout de la thiourée et le TEA, redevient complètement transparente une fois le NaOH ajouté. Pour les dépôts des films PbS dopés, le dopant est rajouté en dernier, juste après le NaOH.

Une fois tous les composants du bain homogénéisés par l'agitation, le bécher est recouvert de papier aluminium et le substrat, attaché à une tige ou une pincette, est plongé verticalement dans le bain. Le thermostat est réglé à 60°C et ce jusqu' à la fin de l'expérience. Le temps de dépôt est préalablement fixé. Environ 5 minutes après l'élévation de la température du bain à 60°C, la solution commence à noircir indiquant le début de la formation de PbS jusqu'à devenir totalement noire au bout d'une demi heure. A la fin du temps de dépôt, les films obtenus sont de couleur noire brillante. Ils sont rincés à l'eau distillée puis séchés à l'air libre. Ces films sont immédiatement recuits pendant 24h à 80°C. Des électrodes en or en configuration coplanaire sont déposées sur la surface de quelques films pour des éventuelles mesures électrique et photoélectrique. L'épaisseur des films dépend de la solution utilisée et ne dépasse, généralement, pas les 500 ou 600nm. Pour obtenir une épaisseur de 1µm, des dépôts successifs doivent être réalisés.

III.4. Cinétique de dépôt

Le mécanisme de croissance des films préparés par CBD est souvent nébuleux malgré le fait que ce procédé ait été adopté depuis longtemps et que les réactions impliquées semblent être tout à fait directes. La raison de cette confusion n'est autre que la possibilité d'implication de plusieurs mécanismes lors de la déposition chimique CBD d'une couche mince [8]. Deux types fondamentaux se distinguent des différents mécanismes de croissance par CBD à savoir:

- **Mécanisme de croissance ion par ion** : la formation de groupes de molécules simples et isolées à partir de la réaction entre des ions sur la surface du substrat suivie par la croissance de ces noyaux pour former ensuite un cristal ou une particule.
- **Mécanisme de croissance cluster par cluster** : la formation d'une phase solide intermédiaire (hydroxyde métallique) dans la solution sous forme de colloïdes qui s'adsorbent sur le substrat devenant des clusters ou des amas pour former une couche mince. Les particules colloïdales peuvent également s'agréger en solution pour former des clusters stables qui ne se déposeront pas sur une surface solide [8].

Ces deux mécanismes peuvent, à leur tour, se scinder en deux: simple ou complexe. Il y a, pour conclure, quatre importants types de mécanismes de croissance par CBD [82, 83].x

Pour plus d'informations, la référence [17] donne de plus amples détails sur ces différents mécanismes de dépôt, rassemblant les travaux de multiples auteurs.

IV. Caractérisations expérimentales des couches

Le PbS préparé par CBD est un matériau très sensible aux changements des paramètres expérimentaux. Pour garantir le contrôle de ses caractéristiques, un sérieux travail d'optimisation et de mise au point est nécessaire. Ceci exige nécessairement une analyse des propriétés structurales, morphologiques, optiques et électriques des matériaux élaborés. Différentes techniques d'analyse, pour étudier l'influence des paramètres de dépôt, ont été utilisées dans ce travail:

- *Profilométrie*, pour la mesure des épaisseurs,
- *Spectrophotométrie UV-Visible*, pour l'étude de la transmittance et du gap optique,
- *Diffraction de rayons X (DRX)*, pour les propriétés structurales,
- *Microscopie électronique à balayage (MEB)* et technique d'analyse associée (*EDS*), pour l'étude de la morphologie de surface et la composition du film préparé, respectivement,
- *Technique de deux pointes et Effet Hall*, pour les mesures électriques.

IV.1. Mesure de l'épaisseur

IV.1.1. Mesure de l'épaisseur par profilométrie

La faible épaisseur d'une couche mince est une caractéristique essentielle. Elle est impliquée dans le calcul de ses diverses propriétés physiques, il importe donc fort de connaître celle-ci en premier lieu et avec une précision maximale.



Figure II.2. Profilomètre Altisurf 500 utilisé pour la mesure des épaisseurs de nos films.

Les mesures d'épaisseurs ont été réalisées à la plateforme de Technologie, Université Frères Mentouri de Constantine. Le profilomètre utilisé est de type: AltiSurf 500, présenté sur la photo (Figure II.2), a une erreur systématique de 1-2nm, ce qui donne une précision de 1% sur des films de 200 nm.

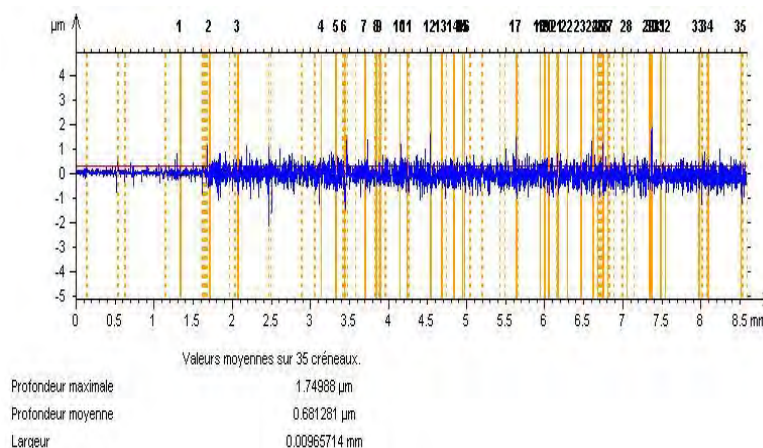


Figure II.3. Exemple typique de mesure d'épaisseur d'un film PbS par le profilomètre.

IV.1.1. Calcul de l'épaisseur avec les équations de Swanepoel

Pour déterminer l'épaisseur des couches minces de PbS, un logiciel (Hebal Optics) basé sur les équations de swanepoel [84, 85] est utilisé. Il permet, en plus du calcul de l'épaisseur de la couche, le calcul de son indice de réfraction à partir du spectre de la transmittance optique.

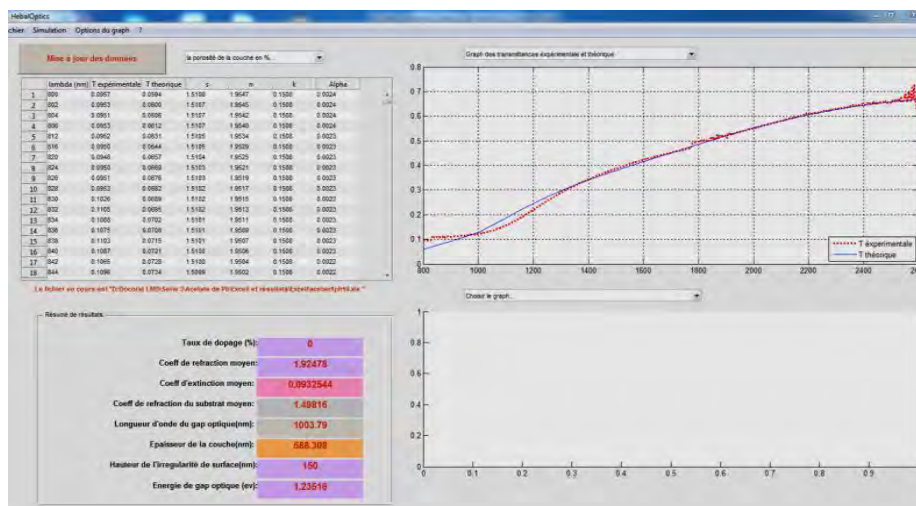


Figure II.4. Exemple de calcul d'épaisseur d'un film PbS avec un logiciel basé sur les équations de Swanepoel.

Ce programme fonctionne à partir d'une méthode de convergence itérative, utilisant des paramètres comme l'épaisseur de la couche, l'indice de réfraction et le coefficient d'absorption. Ces derniers paramètres sont variés jusqu'à ce que la transmittance calculée coïncide avec la transmittance mesurée.

IV.2. Caractérisation optique

Les méthodes de caractérisation optiques permettent la détermination de nombreux paramètres. Contrairement aux méthodes électriques, celles-ci présentent l'avantage d'être non destructives et n'exigeant pas de préparation de l'échantillon (comme la réalisation, souvent délicate, de contacts ohmiques). Elles nécessitent uniquement un substrat transparent dans la gamme de la longueur d'onde choisie. Parmi les méthodes optiques, nous avons utilisé la spectrophotométrie UV-Vis qui permet de déterminer l'épaisseur du matériau, la transmittance, la réflectance, le gap optique, le désordre et l'indice de réfraction de la couche mince caractérisée.

IV.2.1. Spectroscopie UV-Vis et approximations

La spectroscopie d'absorption optique est souvent utilisée pour la mesure du gap optique. Elle constitue, de plus, un indicateur rapide et simple sur la taille des grains, du fait que la réduction de la taille des grains est principalement liée à l'élargissement de la bande interdite à l'échelle nanométrique, ce phénomène est manifesté par le confinement quantique [86, 87]. L'absorbance est donnée par :

$$A = \text{Log}_{10} (I_0/I) \quad (\text{II.1})$$

Où I et I_0 sont les intensités du rayonnement transmis et incident respectivement, comme représenté sur la figure II.5. La transmittance est donnée par [13]:

$$T = (1 - R)^2 \exp(-at) / 1 - R^2 \exp(-at) \sim (I / I_0) \quad (II.2)$$

Les conversions de T en A semblent précises pour les échantillons qui ne présentent pas de réflexions pour un milieu homogène et continu. Cependant, pour les films solides, il y a certainement de la réflexion à l'interface air/solide et qui est d'autant plus importante pour les films ayant une constante diélectrique ou un indice de réfraction élevés, comme pour les sels de plomb, PbS, PbSe et PbTe. Pour mesurer l'absorption réel du film, des mesures de réflexion sont nécessaires conjointement avec les mesures de transmittance [17].

Cette correction néglige la réflexion sur l'interface film/substrat et elle est donnée approximativement par:

$$T_{corr} = T / (1-R) \quad (II.3)$$

Souvent, l'absence de la correction n'affecte énormément la forme des spectres optiques sauf si l'absorption primaire est très faible, dans ce cas les corrections de réflexion sont indispensables (la faible absorption peut être masquée).

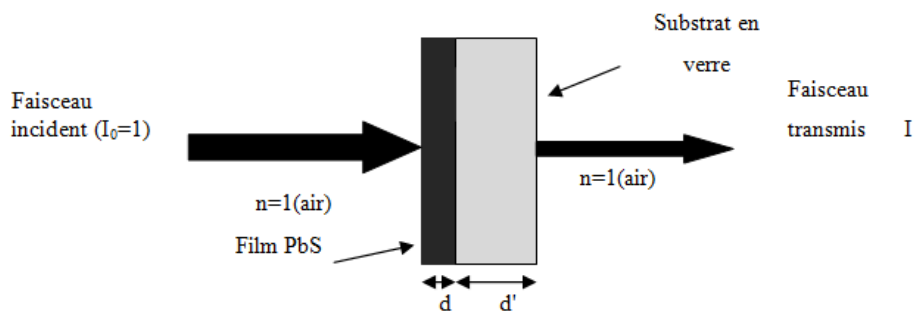


Figure II.5. Système d'une couche mince de PbS sur un substrat en verre.

IV.2.2. Appareillage utilisé et principe de fonctionnement

Les domaines de la spectroscopie sont, généralement, distingués par la gamme des longueurs d'ondes dans laquelle les mesures sont effectuées. Dans notre travail, et pour la détermination de la transmittance de nos couches, nous nous sommes servis d'un spectrophotomètre enregistreur UV-Vis de type (UV-3101 PC-SHIMADZU) à doubles faisceaux permettant la soustraction de l'influence du substrat en verre et l'acquisition du spectre de transmittance de la couche étudiée. Sa gamme spectrale s'étend de la longueur d'onde $\lambda = 200$ à 3200 nm avec

une résolution de 5 nm. Les mesures ont été réalisées au niveau de notre laboratoire (LCMI). L'exploitation de ces spectres permet l'estimation de l'épaisseur de la couche mince et la détermination des propriétés optiques : seuil et coefficient d'absorption, gap optique de Tauc, énergie d'Urbach et indice de réfraction [8].

IV.2.3. Propriétés optiques

IV.2.3.1. Transmittance optique

Le coefficient d'absorption α a été calculé en utilisant la relation de Bouguer-Lambert-Beer (équation II.4) souvent dite simplement ; la loi de Beer [88] :

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

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

Cette relation, approximative, est établie en négligeant la réflexion à toutes les interfaces; air/couche, air/substrat et couche/substrat [88]. Connaissant l'épaisseur d de la couche, il devient possible de déterminer le coefficient d'absorption pour chaque valeur de la transmittance.

Les spectres obtenus par spectroscopie UV-visible donnent la variation relative de la transmittance $T(\%)$ en fonction de la longueur d'onde λ (nm). Sur les figures II.6, nous avons rapporté les allures typiques des spectres obtenus pour une série de films PbS.

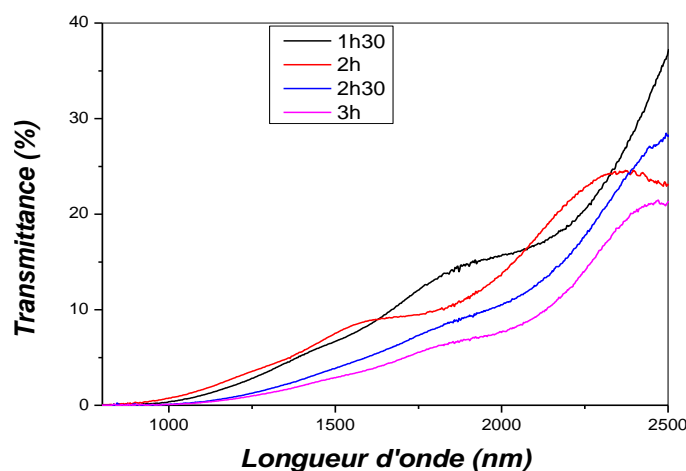


Figure II.6. Spectres typiques de transmittance d'une série d'échantillons de couches minces PbS.

IV.2.3.2. Gap optique et énergie d'Urbach

Un cristal est défini par une structure ordonnée formée par un réseau périodique parfait. Un électron qui appartient à un atome est affecté par le potentiel du reste des atomes du réseau. Le modèle simple du puits de potentiel créé par un atome seul est modifié par ce réseau périodique ce qui fait que l'électron n'est plus localisé autour de son atome. La probabilité de présence des électrons du solide dans tout le cristal est non nulle. Cet ordre, à longue distance, mène à l'existence de bandes de conduction et de bandes de valence séparées par une bande d'énergie interdite (dite gap en anglais). Sur la figure II.7.a, ces bandes d'énergies sont représentées par des densités d'état ($g(E)$ est le nombre d'états d'électron par unité d'énergie par électron ayant une énergie E) en fonction de l'énergie [8].

Une description quantitative de la structure électronique dans matériaux amorphes est nettement moins évidente en raison de l'absence d'ordre topologique à longue distance. Il a, cependant, été découvert que malgré la structure désordonnée des semi-conducteurs amorphes, ils possèdent les mêmes propriétés électroniques et optiques de base que les solides cristallins. Il a été conclu que seul l'ordre à courte distance dans la structure atomique est nécessaire pour que la théorie de bande soit applicable [8].

Le désordre dans le réseau d'un semi-conducteur amorphe peut être causé par l'existence de légères variations telles que l'angle ou la longueur des liaisons interatomiques. Cette non périodicité spatiale (des distances plus petites que quelques rayons atomiques) conduit à la parution des états électroniques localisés dans le semi-conducteur (Figure II.7.b).

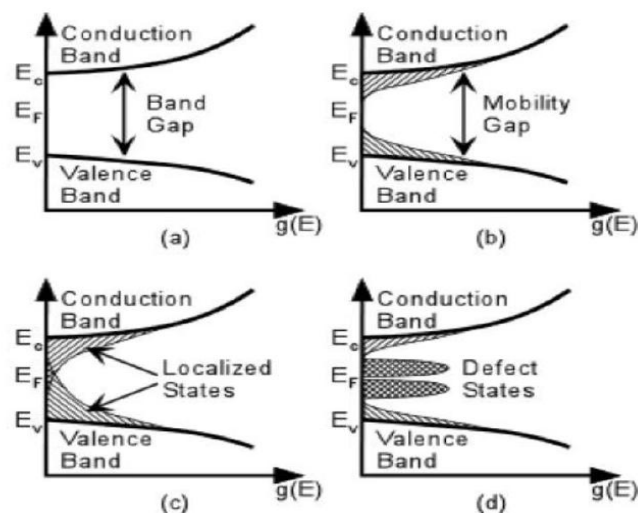


Figure II.7. Densité d'état en fonction de l'énergie électronique dans un cristal (trait plein) et dans un amorphe (hachuré) : (a) Densité d'état d'un semi-conducteur cristallin; (b) modèles de densité d'état proposés par Mott, (c) modèles de densité d'état proposés par Cohen, Fritzsche et Ovshinski (CFO), et (d) modèles de densité d'état proposés par Marshall et Owen [8].

Les structures atomiques des semi-conducteurs, cristallins ou amorphes, contiennent des défauts qui influent sur leurs propriétés. Un atome n'étant pas dans sa position d'équilibre, dans un réseau cristallin, est considéré comme un défaut agissant comme une perturbation locale du potentiel. Les charges peuvent alors être piégées dans ces puits de potentiel et induire des états électroniques localisés s'étendant sous la forme de queues de bande dans le gap, représentées par les lignes hachurées dans la figure II.7.c. Il existe également des défauts de coordination pour certains atomes appelés défauts profonds. Ce type de défaut crée des états localisés à l'intérieur du gap avec de larges bandes d'énergies (Figure II.7.d) [8].

Détermination des constantes optiques (Gap optique et énergie d'Urbach)

La détermination de nombreuses caractéristiques optiques du matériau se fait à partir de l'étude de l'absorption en fonction de la longueur d'onde. L'absorption optique, dans les semi-conducteurs amorphes, fait intervenir en plus des états étendus (bande de valence et de conduction), les états localisés des queues de bandes et de la bande interdite [89]. Les spectres d'absorption en fonction de l'énergie des photons présentent trois régions de transitions électroniques, comme indiqué dans la figure II.8:

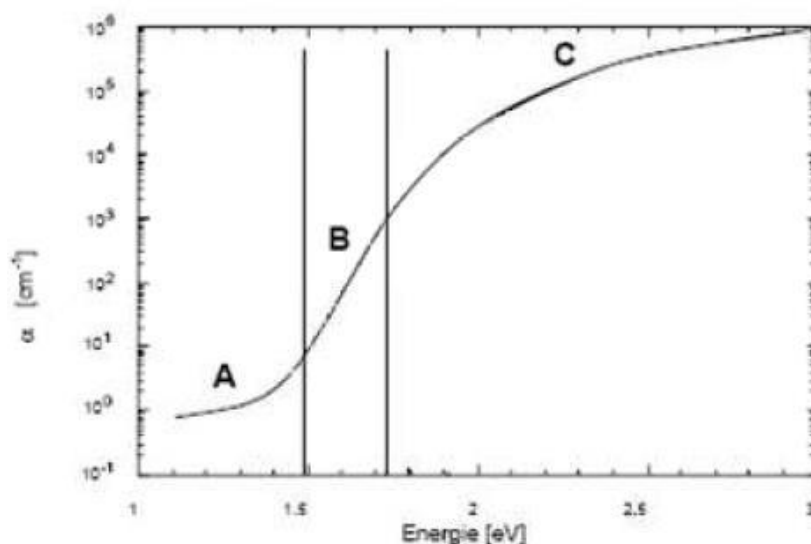


Figure II.8. Evolution du coefficient d'absorption α en fonction de l'énergie des photons incidents pour un matériau amorphe.

Zone A: Les transitions entre états localisés de milieu de gap et des états étendus. Etant donnée la faible densité des états localisés mis en jeu, ces transitions sont peu probables et entraînent une faible absorption qui apparaît aux grandes longueurs d'onde. Cette absorption résiduelle est souvent justifiée par la présence de défauts localisés intervenant avec leur

absorption ou leur vibration. La contribution due à la présence d'inhomogénéités macroscopiques qui induisent des pertes de lumière par diffusion est aussi prise en considération par certains auteurs [89].

Zone B: Les transitions se font entre états localisés des queues de bande et des états étendus (queue de la bande de valence \rightarrow bande de conduction ou de la bande de valence \rightarrow queue de la bande de conduction). Ces transitions donnent lieu à une zone de moyenne absorption (d'énergie légèrement inférieure au gap) [89]. La variation exponentielle de l'absorption en fonction de l'énergie dans cette zone a été signalée pour la première fois par Urbach. Elle obéit à une loi dite loi d'Urbach [89, 90]:

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{h\nu}{E_{00}}\right) = \alpha_0 \exp\left(\frac{E}{E_{00}}\right) \quad (II.6)$$

avec α_0 , le coefficient d'absorption d'Urbach, et E_u ou E_{00} , l'énergie d'Urbach. Le paramètre E_u détermine la pente des queues de bande. Dans les semi-conducteurs amorphes, deux composantes contribuent à l'énergie d'Urbach: l'une due au désordre structural et l'autre au désordre thermique [8]. La valeur de E_{00} peut être obtenue à partir du tracé de la courbe $\ln(\alpha)$ en fonction de $h\nu$, comme illustré dans la figure II.9.

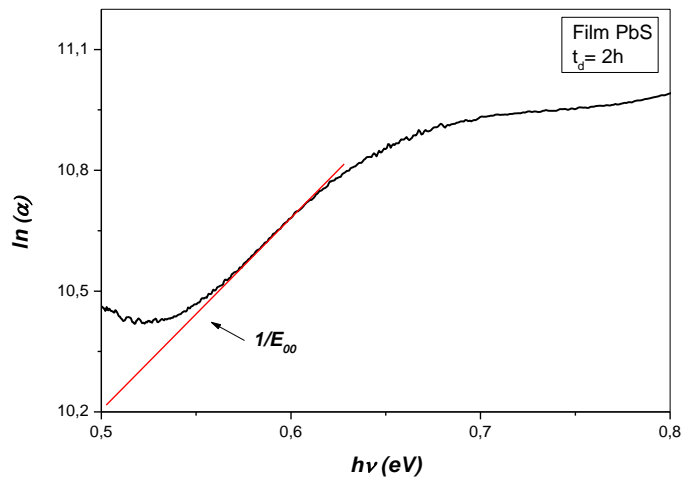


Figure II.9. Détermination de l'énergie d'Urbach E_{00} par la méthode d'extrapolation à partir de la variation $\ln(\alpha)$ en fonction $h\nu$ pour une couche mince de PbS.

Zone C: Les transitions responsables de la forte absorption, dans cette zone, se font entre les états délocalisés (dits aussi états étendus) de la bande de valence et de la bande de conduction. L'absorption est régit par une loi de puissance appelée loi de Tauc [91-93]:

$$\alpha h\nu = C(h\nu - E_g)^n \quad (\text{II.7})$$

C est le coefficient de Tauc (en $\text{cm}^{-1}\text{eV}^{-1}$), E_g est gap optique de Tauc (en eV), $h\nu$ est l'énergie d'un photon et n une constante d'une valeur qui dépend du type de transition (Il peut avoir les valeurs 1/2, 2, 3/2 et 3 qui correspondent aux transitions permises directes et indirecte ou interdites directe et indirecte respectivement).

Pour le PbS, ayant un gap direct, la valeur de n est de 1/2. Le tracé de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ doit donner une ligne droite (à proximité du bord d'absorption). La valeur de E_g correspond à l'extrapolation Zéro des $(\alpha h\nu)^2$. Sur la figure II.10 est représentée la méthode de détermination du gap par extrapolation.

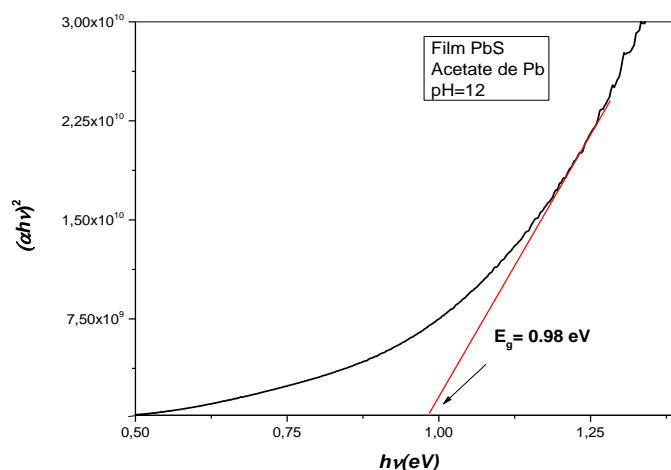


Figure II.10. Détermination du gap d'énergie par extrapolation à partir de la variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ pour une couche mince de PbS.

IV.3. Caractérisations structurales

IV.3.3. Diffraction de rayons X (DRX)

La diffraction de rayons X (DRX) est une méthode, puissante et non destructive, couramment utilisée pour la caractérisation structurale des matériaux. Elle permet la corrélation entre les paramètres d'élaboration et les propriétés structurales des matériaux en couches minces tels: la structure, la phase cristalline, la taille et l'orientation des grains. Son principe est régi par la relation de Bragg :

$$2d_{(hkl)} \sin\theta = n\lambda \quad (\text{II.8})$$

Où:

$d_{(hkl)}$: distance inter-réticulaire (séparant les plans cristallins d'indices (hkl)).

θ : angle d'incidence de rayons X sur la surface du matériau étudié.

n : ordre de la diffraction.

λ : longueur d'onde du faisceau de rayons X.

Les rayons X sont des rayonnements électromagnétiques dont la longueur d'onde est du même ordre de grandeur que les distances interatomiques, ils interagissent avec le nuage électronique des atomes par diffusion élastique. Lorsque les rayons X irradient un matériau cristallin, ils sont diffractés de façon cohérente par les plans (hkl) obéissant à la loi de Bragg (figure II.11). Dans le cas d'un diffractomètre de Bragg-Brentano, ces plans sont parallèles à la surface de l'échantillon. À chaque famille de plans (désignée par les indices de Miller $h k l$) de distance inter-réticulaire d_{hkl} , correspond un pic du diffractogramme donné par l'angle 2θ . Les angles de déviation sont caractéristiques de l'organisation des atomes dans la maille cristalline. Les ondes diffusées interfèrent donc entre elles [8], ces interférences peuvent être constructives dans certaines directions de l'espace (les amplitudes s'additionnent) et destructives dans d'autres (les amplitudes s'annulent). La loi de Bragg nous renseigne sur les angles de déviation correspondant aux interférences constructives [94].

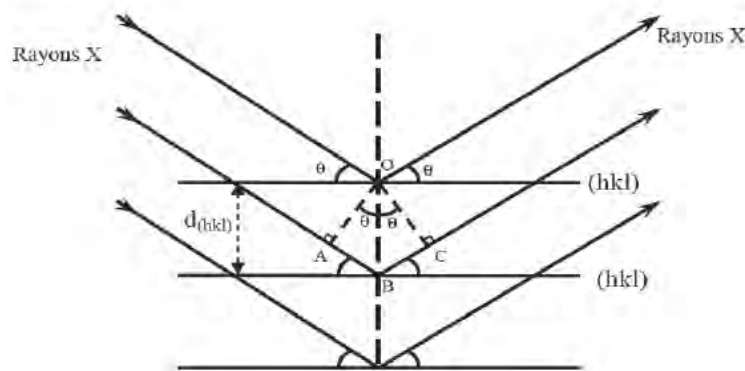


Figure II.11. Schéma représentant le principe de la diffraction des rayons X par les plans réticulaires d'indices h, k et l .

IV.3.1.1. Appareillage utilisé

Pour la diffractométrie de rayons X, plusieurs types de montage avec différentes configurations géométriques existent. La méthode de Bragg-Brentano est la plus couramment utilisée. La figure II.12 est une représentation schématique de son mode de fonctionnement. Dans le cadre de ce travail, les couches minces ont été caractérisées à l'aide d'un

diffractomètre Bragg- Brentano (Panalytical Philips X'Pert Pro) en configuration θ - 2θ piloté par les logiciels X'Pert data Collector qui assure l'acquisition des données (Institut Jean Lamour, Université de Lorraine, Nancy-France). Ce montage comprend un tube à rayons X monochromatiques ($I = 40 \text{ mA}$, $V = 40 \text{ kV}$), un porte-échantillon, un détecteur de rayons X et un goniomètre sur lequel se déplace le détecteur. Les rayons X incidents émis par l'anticathode de cuivre (longueurs d'onde du cuivre $\lambda_{K\alpha 1} = 1,54056 \text{ \AA}$, $\lambda_{K\alpha 2} = 1,54439 \text{ \AA}$) sont diffractés par l'échantillon. Le détecteur de photons X mesure l'intensité du rayonnement X en fonction de l'angle 2θ qu'il forme avec le faisceau de rayons X incidents. On obtient donc des diffractogrammes qui représentent l'intensité de photons diffractés en fonction de 2θ (un balayage a été fait pas par pas entre 10 et 80°). Ainsi, en se servant des fiches ASTM (American Society for Testing Materials) disponibles dans les bases de données, on peut aisément procéder à l'identification de la phase et des paramètres de mailles correspondant à ces diffractogrammes.

Remarque:

Les échantillons de la série 3 (variation du pH du bain chimique) ont été analysés à l'aide d'un diffractomètre de rayons X de type PHILIPS PW 3710 (Université Frères Mentouri de Constantine, Algérie) opère à 40kV , 20mA et $\lambda_{CuK\alpha} = 1.54\text{\AA}$, associé à la base de données ASTM. Le principe de fonctionnement du diffractomètre reste inchangé.

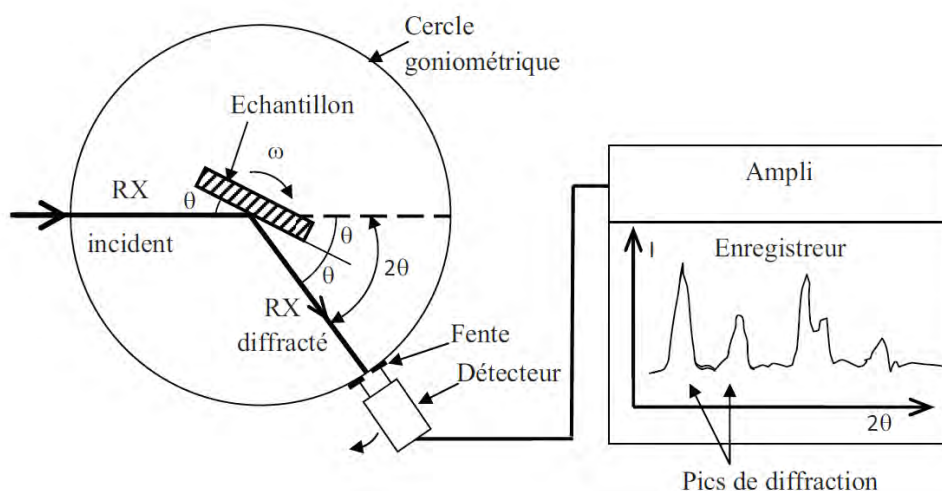


Figure II.12. Schéma du principe de fonctionnement d'un diffractomètre de rayons X.

IV.3.1.2. Exploitation des spectres DRX

L'exploitation du spectre de diffraction des rayons X permet de se fixer sur plusieurs propriétés structurales, en particulier :

- La qualité cristalline est déduite de la finesse de la raie,
- Le caractère mono ou poly-cristallin est indiqué par le nombre de raies,
- Les contraintes sont évaluées à partir des déplacements des positions des pics,
- La taille moyenne des cristallites est mesurée à partir de la largeur à mi-hauteur des raies et leurs positions.

Les spectres typiques de diffraction des rayons X (DRX) des couches minces de PbS sont représentés sur les figures II.13.

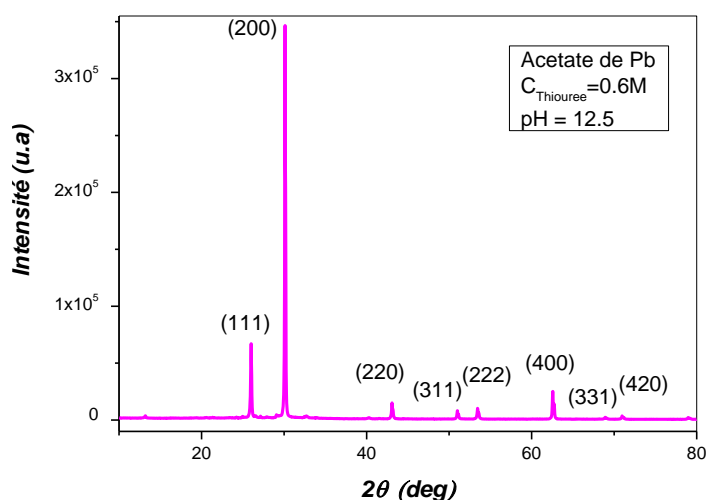


Figure II.13. Spectre typique de diffraction des rayons-X (DRX) d'une couche mince de PbS.

a. Détermination de la taille des cristallites

La taille moyenne des cristallites est donnée par la loi de Scherrer [95] (équation II.9) basée sur l'élargissement des pics de diffraction, comme schématisé sur la figure II.14 :

$$D_{(hkl)} = \frac{k\lambda}{\beta_e \cos \theta_{(hkl)}} \quad (II.9)$$

Avec :

$D_{(hkl)}$: diamètre moyen des cristallites dans la direction perpendiculaire aux plans (hkl).

λ : Longueur d'onde des rayons X.

k : facteur de forme. Il vaut 0,9 pour des cristallites de forme sphérique isotrope ou quasi-isotrope.

β_e : largeur à mi-hauteur de la raie (hkl) considérée, donnée par $\beta_e = \sqrt{\beta^2 - \beta_0^2}$ où β représente la largeur à mi-hauteur observée sur le diffractogramme et β_0 représente l'élargissement expérimental de l'appareil, évalué sur chaque appareil à l'aide d'un monocristal de référence.

$\Theta_{(hkl)}$: angle de diffraction.

Les distances sont exprimées en (Å) et les angles en radian.

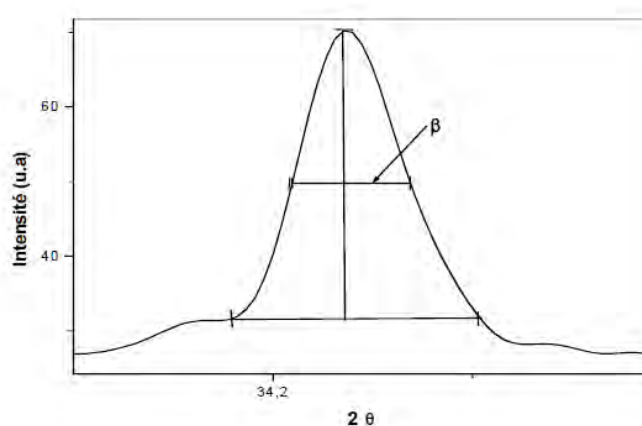


Figure II.14. Détermination de la taille des grains à partir de la mesure de la largeur à mi-hauteur β d'une raie de diffraction X selon la méthode de Scherrer.

b. Evaluation des contraintes résiduelles

Les contraintes résiduelles dans une couche mince sont des forces internes qui engendrent des microdéformations élastiques de la maille cristalline induisant, par conséquent, une variation de la distance interréticulaire d_{hkl} . Ces variations sont, non seulement, responsables du décalage des pics de diffraction RX de leurs positions (figure II.15) mais aussi de leur élargissement qui peut être simulé par une convolution d'une fonction de Cauchy et une fonction de Gauss. Dans cette convolution, les composantes Cauchy et Gauss sont respectivement attribuées à la taille des cristallites et aux contraintes résiduelles. Une approche proposée par Halder et Wagner permet de séparer ces deux contributions et d'évaluer les contraintes internes du matériau analysé [96].

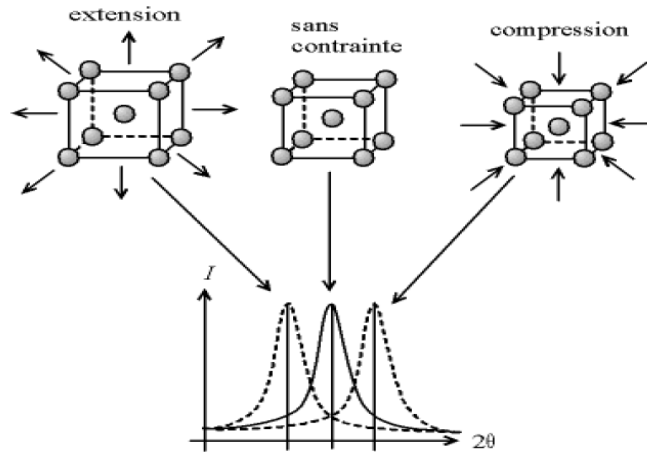


Figure II.15. Ecart sur la position du pic dû à une contrainte.

Selon la loi de Hooke (équation II.10), la déformation ε est linéairement proportionnelle à la contrainte ζ si celle-ci est suffisamment faible (domaine élastique).

$$\zeta = \frac{\varepsilon}{\tau} \quad (II.10)$$

Avec, τ : coefficient d'élasticité (m^2/N).

Le calcul des contraintes exige, donc, la connaissance des constantes d'élasticité τ_{ij} de chaque phase, ce qui n'est pas toujours disponible dans la littérature (τ_{ij} de PbS). D'autres approches existent comme utiliser le rapport de la déformation $\varepsilon = \Delta d / d_0$, (Δd) est le décalage de l'interplan par rapport à sa valeur (d_0) dans le cas monocristallin. Ce décalage est estimé à partir de la position du pic de diffraction RX [8].

Dans notre cas, et pour l'évaluation des déformations ε , la méthode de Williamson-Hall (WH) a été utilisée (équation II.11) [97] :

$$\beta \cos \theta_{hkl} = \frac{k\lambda}{D} + 4 \varepsilon \sin \theta_{hkl} \quad (II.11)$$

A partir de cette équation, il suffit de tracer $(\beta \cos \theta_{hkl})$ en fonction de $(\sin \theta_{hkl})$ pour, au moins, trois pics de diffraction RX. La déformation ε est déduite de la pente de la courbe. Cette grandeur est sans unité et est proportionnelle aux contraintes structurales causées par la distorsion du réseau. La taille moyenne des cristallites D peut, elle aussi, être calculée par cette méthode (de l'intersection de la courbe avec l'axe OY).

c. Détermination du coefficient de texturation

Le terme *texturation* désigne, en cristallographie, une orientation préférentielle des cristallites d'un matériau polycristallin. Une valeur quantitative sur cette orientation préférentielle est obtenue à partir du coefficient de texturation $TC(hkl)$ défini comme suit [22]:

$$TC(hkl) = \frac{I(hkl)/I_0(hkl)}{\sum_n (I(hkl)/I_0(hkl))} \times 100\% \quad (II.12)$$

où $I(hkl)$ et $I_0(hkl)$ sont, respectivement, l'intensité relative et l'intensité standard d'un plan mesuré (hkl) . n est le nombre de pics de diffraction. La valeur de $TC(hkl)$ indique l'abondance de grains orientés dans une direction hkl donnée [22].

d. Détermination des paramètres de maille

Le PbS est de structure cristalline cubique à faces centrées ($\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$, $a=b=c$). La distance interréticulaire d_{hkl} est donnée par la loi de Bragg (équation II.8). Le paramètre de maille a des couches minces PbS préparées a été calculé par le biais de la formule suivante [23]:

$$a = d\sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (II.13)$$

La déviation de la valeur calculée du paramètre de maille a de celle de l'échantillon PbS sans contrainte ($a_0=5.936 \text{ \AA}$) [23] indique que notre couche mince a subi une déformation et précise le sens de la contrainte à laquelle elle a été soumise (contrainte compressive ou expansive).

IV.3.2. Spectroscopie Raman

L'interaction entre la matière et une radiation lumineuse monochromatique d'excitation de type laser conduit à une diffusion dont l'énergie est exprimée en fréquence, en longueur d'onde ou en nombre d'onde. Cette diffusion peut être élastique, appelée alors « diffusion Rayleigh » (seule la direction de la lumière est modifiée) qui est majoritaire, ou inélastique, avec donc échange d'énergie et modification de la fréquence, appelée *diffusions Raman* et *Brillouin* [98].

Dans un cristal, par effet des symétries structurales, la dynamique des atomes est collective. Deux modes de vibration s'observent: vibrations acoustiques (ondes en phase, peu énergétiques) et vibrations optique (déplacement en opposition de phase). L'interaction avec les vibrations acoustiques conduit à la diffusion Brillouin, celle avec les modes optiques est la

diffusion Raman proprement dite [98]. Cette dernière a été prédite en 1923 par Skemal et observé par Raman en 1928 [94].

Un spectre Raman est formé de deux parties symétriques de part et d'autre de la fréquence d'excitation laser (ν_0): « Stokes Raman » et « anti-Stokes Raman », selon le sens de l'échange soit, si la matière absorbe ou cède de l'énergie aux photons incidents, dans cet ordre. Un exemple d'un spectre de diffusion Raman est représenté sur la figure ci-après (Fig.II.16). L'intensité des pics dus à l'énergie fournie par la matière reflète la population des niveaux vibrationnels : les spectres anti Stokes ont un même décalage Raman, en négatif, mais leur intensité s'estompe plus on s'éloigne du pic Rayleigh (figure II.16), ils correspondent aux transitions depuis un état vibrationnel supérieur (dit aussi état virtuel) vers l'état fondamental (figure II.17).

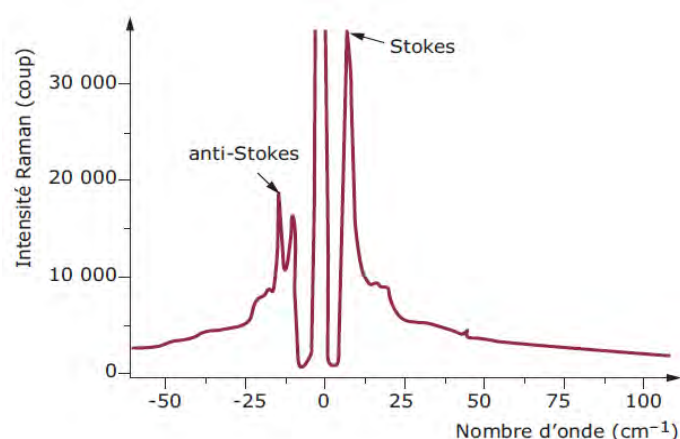


Figure II.16. Spectre Raman à température ambiante d'un ensemble ordonné de nanoparticules d'argent obtenu dans le domaine des faibles nombres d'onde avec un système de filtres absorbant sélectivement la diffusion Rayleigh. Noter la symétrie de position des modes Stokes et anti-Stokes [98].

Par simplicité, la partie Stokes est communément utilisée, on ne considère que le décalage Raman entre les pics Raman et la raie excitatrice ν_0 (Rayleigh), caractéristique de la matière illuminée et non les nombres d'onde absolus [98].

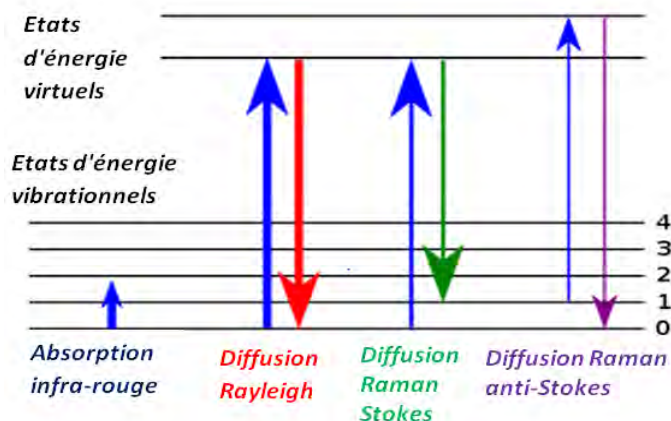


Figure II.17. Schéma des niveaux d'énergie impliqués dans la spectroscopie Raman.

a. Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental utilisé au cours de nos mesures Raman est schématisé sur la figure II.18. Ses principaux constituants sont :

- Une source de lumière monochromatique, produite par un laser Ar+ émettant à 632.8 nm avec une puissance de sortie réglable entre 5 mW et 400 mW (5 mW pour nos échantillons car ils sont sensibles aux rayonnements IR),
- Un microscope optique permettant de focaliser le faisceau laser sur la surface de l'échantillon en irradiant une zone de l'ordre du micromètre carré. La profondeur de la surface scannée est de l'ordre du micron,
- Un système de miroirs et de filtres pour isoler la diffusion Raman,
- Un détecteur permettant d'analyser l'énergie des photons rétrodiffusés.

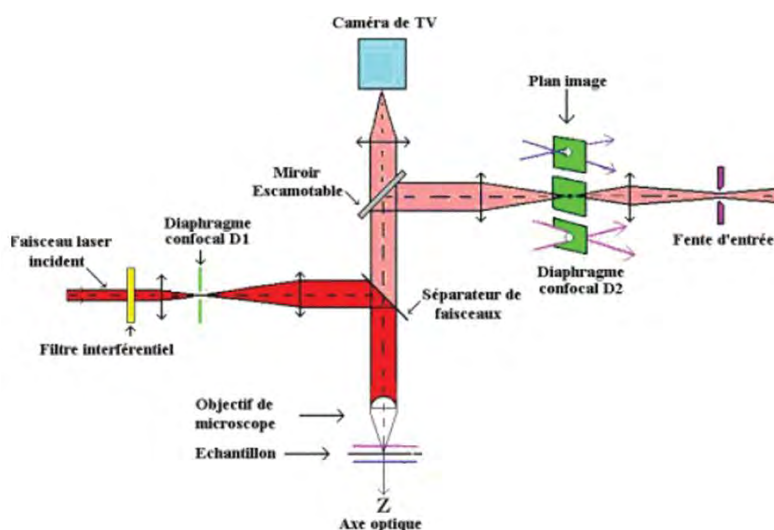


Figure II.18. Schéma du montage expérimental de la spectroscopie Raman.

b. Exploitation des spectres Raman

La modulation de la polarisabilité des molécules constituant l'échantillon, due à leurs mouvements de vibration ou de rotation induits par l'agitation thermique, est à l'origine de la diffusion Raman. L'analyse par spectroscopie Raman permet de remonter à certaines propriétés structurales du matériau étudié comme déterminer les niveaux vibrationnels des cristaux qui sont directement liés à l'état de leurs structures cristallographiques. Le positionnement des raies Raman ne dépend pas de la fréquence du rayonnement incident mais uniquement de la substance étudiée. Cependant, l'effet Raman dépend de la polarisation de la lumière incidente et de l'orientation des cristaux du matériau étudié [94].

L'intensité des pics Raman est très faible pour les liaisons ioniques et forte pour les liaisons covalentes, d'autant plus si le nombre d'électrons mis en jeu dans la liaison chimique est élevé (éléments du bas du tableau périodique de Mendeleïev). La première information donnée par un spectre Raman concerne donc la nature des liaisons chimiques [94]. D'autres informations peuvent être extraites d'un spectre Raman comme le résume la figure II.19.

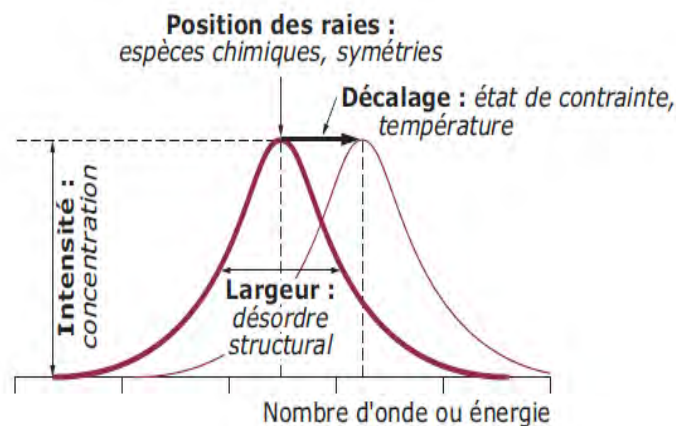


Figure II.19. Informations pouvant être extraites d'un spectre Raman.

IV.4. Caractérisation morphologique de surface et composition des films

IV.4.1. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La Microscopie Electronique à Balayage (MEB) (Scanning Electron Microscopy (SEM), en anglais) est une technique non destructive permettant d'obtenir des informations topographiques et d'observer les contrastes de composition du matériau avec une grande résolution allant de 0,4 nm à 10 nm, ce qui dépasse la résolution de la microscopie optique.

Le principe de la technique MEB consiste à balayer la surface de l'échantillon avec un faisceau d'électrons primaires, accélérés à une tension de 0.5 à 20 kV, qui interagissent avec la matière [78] :

- rétro diffusion des électrons incidents (diffusion sans perte d'énergie) ;
- émission d'électrons secondaires possédant une faible énergie cinétique (perte d'une grande partie de leur énergie initiale suite à une succession de chocs) ;
- émission de photons et d'électrons Auger.

Les électrons émis par l'échantillon (figure II.20) sont sélectivement collectés par des détecteurs dont le signal est transmis à un écran cathodique. En fonction du relief de l'échantillon, le courant d'électrons mesuré par les détecteurs varie ce qui permet la construction de l'image de la surface.

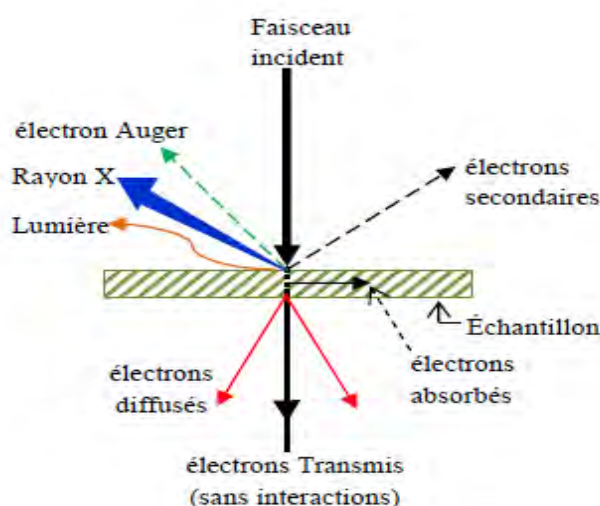


Figure II.20. Schéma représentatif des interactions entre un faisceau d'électrons et la surface de l'échantillon.

IV.4.1.1. Appareillage utilisé

L'appareillage utilisé est un MEB à effet de champ de type *Hitachi S-4800*. Différentes tensions d'accélération peuvent être utilisées entre 0.5 et 15 kV et ce en fonction du caractère résistif des échantillons. Le schéma synoptique d'un dispositif MEB est représenté dans la figure II.21.

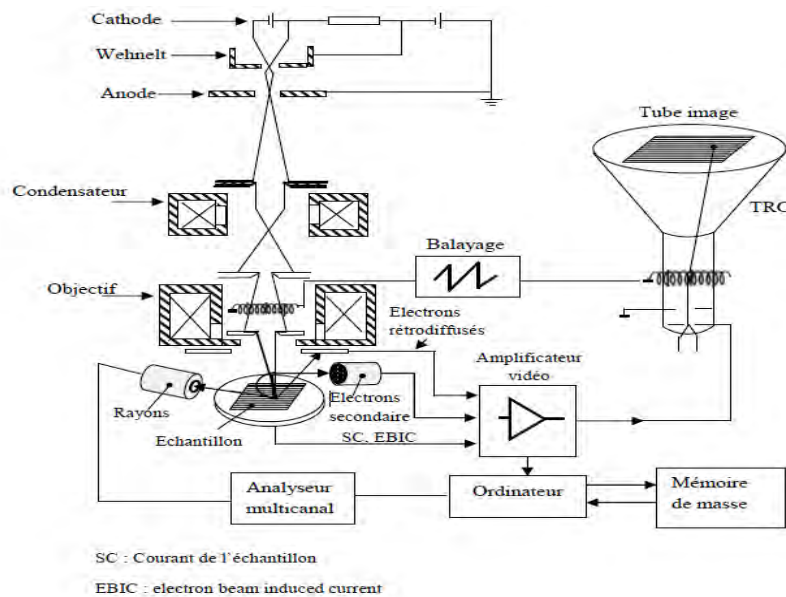


Figure II.21. Schéma synoptique du dispositif d'un microscope électronique à balayage (MEB).

IV.4.2. Spectroscopie EDX

L'excitation des atomes présents dans le matériau subissant un bombardement par des électrons incidents d'une énergie de quelques kV conduit à un processus de désexcitation. L'éjection d'électrons des couches profondes (électrons de cœur) des atomes sous l'effet de ce bombardement primaire ionisant engendre un réarrangement des électrons sur les couches électroniques. La lacune créée par l'électron éjecté va être comblée par un électron des couches supérieures, moins lié que l'électron initial. L'excédent d'énergie est évacué soit sous forme d'un photon X ou transmis à un troisième électron, l'électron Auger (Figure II.20). La collecte des photons X permet l'analyse chimique par spectroscopie de diffraction à énergie dispersive en énergie de rayons X (dite aussi EDS: Energy Dispersion Spectroscopy ou EDAX: Energy Dispersion Analysis of X-rays) qui consiste à la détection de ces photons en utilisant un détecteur solide Si-Li. Cette technique d'analyse est souvent couplée à un MEB. L'énergie des photons détectés est caractéristique des atomes dont ils sont issus, d'où la possibilité de réaliser une analyse élémentaire quantitative de la composition chimique du matériau étudié et ce avec une erreur relative de l'ordre de 10 à 20 %. Tous les éléments sont détectables, sauf l'hydrogène, l'hélium, le lithium, le béryllium et le bore [78].

IV.4.3. Microscopie à force atomique (AFM)

La microscopie en champ proche, apparue au début des années 1980, regroupe trois principales techniques : la microscopie à effet tunnel (STM), la microscopie à force atomique (AFM) et la microscopie optique en champ proche (NSOM) [100]. Ces microscopies ont

connu une importance grandissante dans le domaine des nanotechnologies notamment pour leur capacité à imager la morphologie et la microstructure des surfaces depuis l'échelle micrométrique jusqu'à l'échelle moléculaire ou atomique. Par exemple, l'AFM permet de mesurer de nombreuses propriétés physico-chimiques locales telles que les modules élastiques et viscoélastiques, les propriétés d'adhésion, les charges électrostatiques, magnétiques et autres et ce même pour des matériaux non conducteurs. Nous avons utilisé cette microscopie pour évaluer la topographie de surface de nos échantillons avec une résolution idéalement atomique et aussi pour estimer leur rugosité [99].

IV.4.3.1. Principe de fonctionnement

Cette technique repose sur les interactions entre la surface analysée et une sonde, munie d'une pointe de dimension très réduite, montée sur un microlevier (cantilever). Cette sonde explore la surface de l'échantillon et en fonction de la distance les séparant, des forces attractives (Van der Waals) et répulsives (électroniques) vont modifier la courbure du microlevier. Ces déplacements sont détectés par la déflexion d'un rayon laser se réfléchissant sur le levier (Figure II.22).

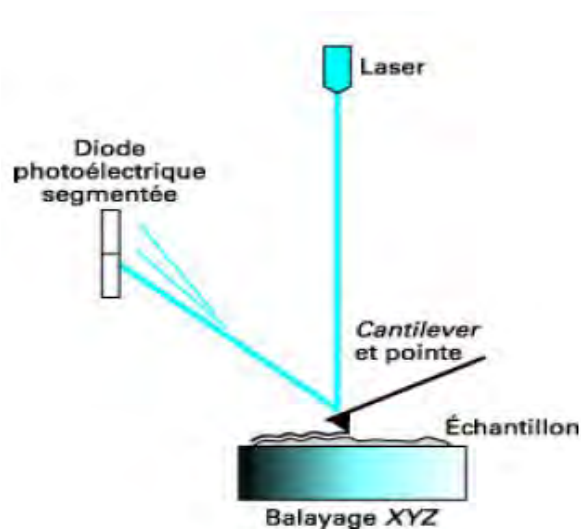


Figure II.22. Schéma du principe de fonctionnement de l'AFM.

L'échantillon est fixé sur un dispositif composé de céramiques piézoélectriques permettant des déplacements dans les trois directions de l'espace XYZ avec une précision de l'ordre du dixième de nanomètres. Les déflexions du micro-levier dues aux variations de la force mesurée entre la pointe et l'échantillon lors du balayage sont, en général, mesurées par une détection optique. Un faisceau laser est focalisé sur le micro-levier puis réfléchi dans une

photodiode. Le signal différentiel donne la déformation du levier et, connaissant la constante de raideur du micro-levier, la force d'interaction.

Le mode de fonctionnement standard de l'AFM est dit "mode contact", la force est maintenue constante durant le balayage (XY) à l'aide d'une boucle de régulation qui ajuste la position Z de l'échantillon. La force mesurée F_m est comparée à une force référentielle F_c . Un correcteur électronique permet l'annulation de l'écart $\Delta F = F_m - F_c$, en modifiant la position Z de l'échantillon afin de maintenir la force d'interaction voulue. La mesure de la position de l'échantillon selon l'altitude Z en fonction des coordonnées XY permet de reconstituer la topographie de la surface étudiée [99].

IV.5. Caractérisation électrique

IV.5.1. Effet Hall

Quand un conducteur est placé dans un champ magnétique \vec{B} perpendiculaire à la direction du flux de courant \vec{I} , ses porteurs de charge se déplaçant avec une vitesse \vec{v} subissent la force de Lorentz $\vec{F} = q \cdot \vec{v} \times \vec{B}$ qui entraîne l'apparition d'une tension supplémentaire entre deux points d'un circuit une tension à travers l'échantillon dans la direction perpendiculaire au courant et au champ magnétique. Les porteurs de charge constituant le courant sont contraints à un même côté de l'échantillon par le champ magnétique. Un champ électrique \vec{E}_H est ainsi créé, normal aux parois et perpendiculaire au champ \vec{B} . Ce champ génère à son tour une force $\vec{F} = q \cdot \vec{E}$ de sens opposé à la force de Lorentz. Lorsque les forces s'équilibrent, le déplacement des charges dans le plan perpendiculaire à \vec{B} s'arrête. Dans ces conditions, une différence de potentiel U_H , appelée "tension de Hall", apparaît entre les faces de l'échantillon. La mesure de la tension Hall est un outil important particulièrement pour les semi-conducteurs, car elle permet l'estimation de plusieurs paramètres. A partir de la mesure de la constante de Hall, il est possible d'obtenir la concentration d'électrons dans la bande conductrice. Le signe de cette constante permet aussi de dire si le semi-conducteur est de type n ou de type p. La mesure de la conductivité de l'échantillon étudié permet de remonter à la valeur de la mobilité des porteurs de charges.

IV.5.1.1. Appareillage utilisé

Les mesures Hall ont été réalisées au sein de notre laboratoire (LCMI) de l'université des Frères Mentouri - Constantine. L'appareil utilisé est de type *Ecopia HMS-3000 Hall*

Measurement System. Il permet la mesure des résistivités dans la gamme 10^{-4} - 10^7 ($\Omega \cdot \text{cm}$), des mobilités de 10^7 (cm^2/Vs) et des densités dans l'intervalle 10^7 - 10^{21} (cm^{-3}).

IV.5.2. Méthode de Van Der Pauw

a. Mesure de la résistivité électrique

La méthode de van der Pauw, dite aussi des quatre pointes, s'applique à tout échantillon plat, homogène et compact. La forme de l'échantillon importe peu, il suffit que son épaisseur d soit petite par rapport aux dimensions latérales. Quatre contacts métalliques sont déposés de façon symétrique au bord de l'échantillon, comme représenté sur la figure II.23.

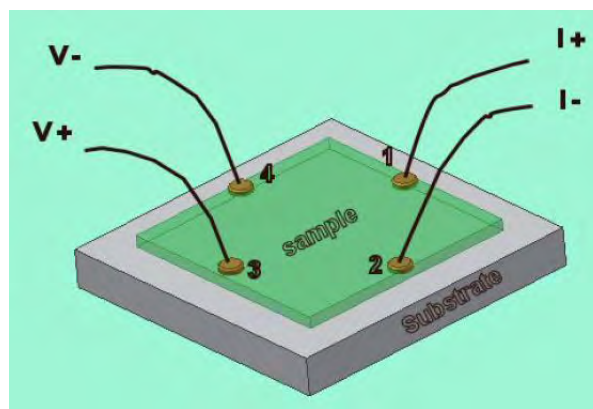


Figure II.23. Schéma de mesure de la méthode de Van der Pauw.

En appliquant un courant entre deux points consécutifs (I_1 , I_2) et en mesurant une tension entre les deux autres points (V_3 , V_4) on obtient une résistance $R_I = V_{34}/I_{12}$. Nous utilisons un multimètre de type *Keithly 2000 multimeter* afin d'obtenir une valeur précise de R . Les mesures sont effectuées à l'obscurité.

Tenant compte de la géométrie (distance inter-électrodes L , la section de la couche conductrice $S = l'épaisseur d \times la largeur w$ et la conductivité σ de la couche), la résistance de l'échantillon est donnée par :

$$R = \frac{\rho \cdot L}{S} = \frac{\rho \cdot L}{w \cdot d} = \left(\frac{1}{\sigma} \times \frac{L}{w \cdot d} \right) \quad (II.14)$$

b. Energie d'activation

Pour étudier la variation de la conductivité σ en fonction de la température de mesure, nous avons utilisé un montage réalisé au laboratoire LCMI à l'université des Frères Mentouri - Constantine. Un refroidisseur de *Julabo F12* fait circuler de l'eau à l'intérieur de la plaque porte-substrat, et ce, pour porter l'échantillon à la température désirée (de 3 à 43 °C dans notre

cas). Sachant que l'augmentation de la température du semi-conducteur entraîne une augmentation progressive de la densité des porteurs libres, la conductivité croît suivant la relation:

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{k.T}\right) \quad (II.15)$$

Avec σ_0 : constante, E_a : énergie d'activation, k : constante de Boltzmann et T : température de chauffage.

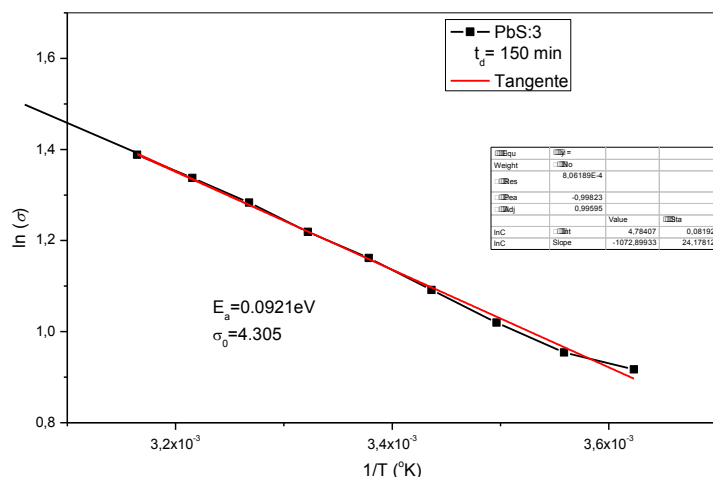


Figure II.24. Tracé du logarithme de la conductivité en fonction de l'inverse de la température, pour la détermination de l'énergie d'activation des films PbS.

Le tracé du logarithme de la conductivité en fonction de l'inverse de la température de mesure $\ln \sigma = f(1/T)$, donne une courbe linéaire, et l'exploitation de la pente permet d'obtenir l'énergie d'activation (exemple sur la figure II.24).

II.4. Hétérojonctions Au/PbS/CdS/FTO

a. Le contact supérieur de Au

La métallisation a été réalisée en utilisant un pulvérisateur (Edward sputter coter S 150B) pour la déposition d'une couche d'or d'une épaisseur de 100 nm (un temps de dépôt de 60 s et la vitesse de croissance propre à l'appareil est 17 \AA/s), sous forme de plots (Figure II.25).

La tension appliquée dans le pulvérisateur est de 17 KV avec un courant de 30 mA. La pression est portée à 4 mbar.

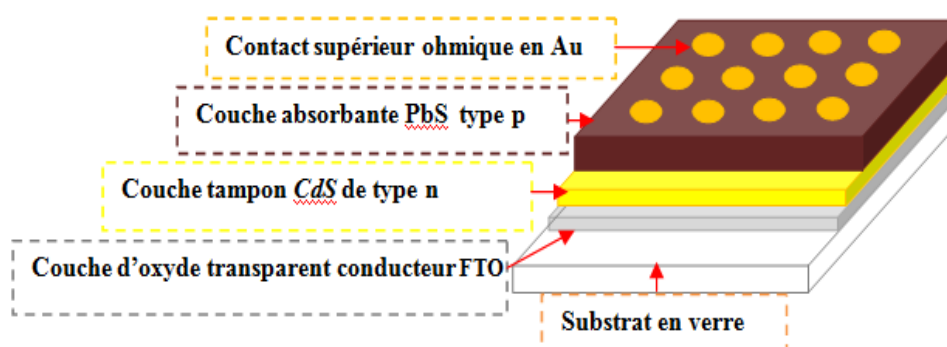


Figure II.25. Schéma représentatif d'une cellule solaire typique à base de PbS.

b. Caractérisation I (V) des hétérojonctions

La variation de la tension appliquée aux bornes de l'hétérojonction crée un courant I mesuré, à température ambiante, à l'aide d'un traceur diodoscope permettant de visualiser directement la courbe I-V et d'en relever le nombre nécessaire de valeurs. Le montage expérimental utilisé pour nos mesures est représenté sur la figure II.26 :



Figure II.26. Le dispositif de la caractérisation I-V pour le test de la cellule PbS/CdS/FTO (Labo. LCMI, Univ. Constantine 1).

Chapitre III

Résultats et discussion des propriétés des couches minces PbS élaborées par CBD

I. Introduction

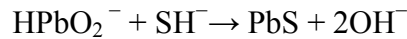
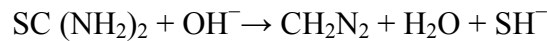
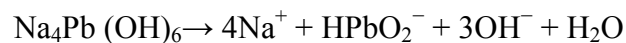
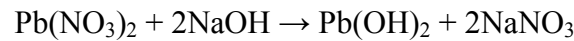
Dans ce chapitre nous présentons les résultats des caractérisations structurales, morphologiques, optiques et électriques de cinq séries d'échantillons menées dans le but d'étudier les influences des conditions opératoires telles que : la concentration de la thiourée (précurseur de soufre), la nature du précurseur de plomb (acétate ou nitrate de plomb), le pH du bain, le mélange de deux différents précurseurs de Pb et aussi le temps de dépôt.

II. Effet de la composition du bain chimique

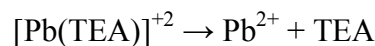
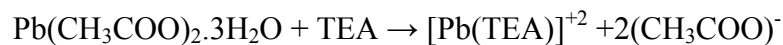
Pour ces deux premières séries, nous avons concentré notre étude autour des propriétés des films minces de PbS préparés par CBD sous l'influence de la composition du bain chimique soit, la concentration de la source du soufre pour chaque type de précurseur de plomb. Les autres paramètres expérimentaux, détaillés et regroupés dans le tableau II.1.a (chapitre II), sont gardés fixes: l'eau distillée comme solvant, un pH fixé à 12.5, un temps de dépôt de 3h et une température de bain égale à 60°C.

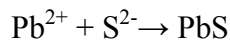
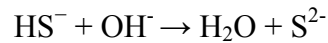
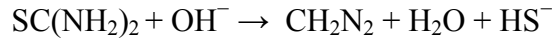
II.1. Cinétique et taux de croissance

- Lors de l'utilisation du nitrate de plomb $Pb(NO_3)_2$ en tant que source de Pb et la thiourée comme source de soufre, la croissance du film est réalisée par le processus de décomposition selon la complexité des réactions suivantes [102]:



- Lors de l'utilisation de l'acétate de plomb $Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$ comme source de Pb, les films sont formés par le processus d'ion par ion [22] comme suit:





On peut déduire des réactions ci-dessus que la formation des films dans le cas de l'utilisation du nitrate de plomb en guise de source de Pb passe à travers plusieurs réactions se produisant dans le bain, tandis que dans le cas de l'utilisation de l'acétate de plomb, les espèces impliquées dans la formation de films sont formées au bout de quelques réactions conduisant à la réduction du temps de déposition. En outre, dans le processus de croissance ion par ion, la mobilité des ions est plus grande que celle des colloïdes dans le processus de décomposition complexe, par conséquent, le taux de croissance des films est plus rapide lors de l'utilisation de l'acétate de plomb.

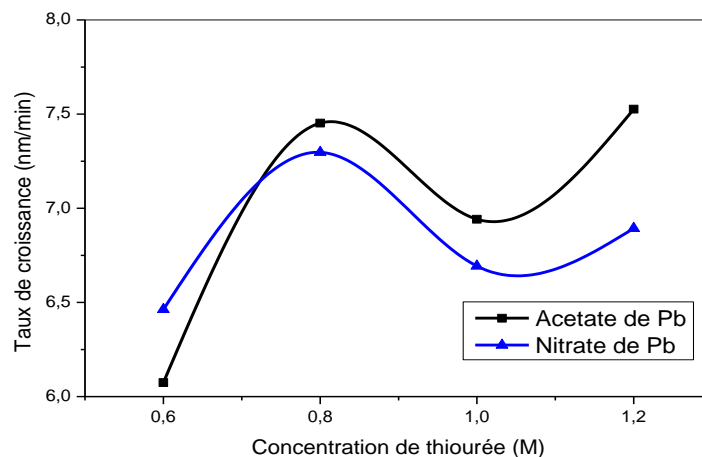


Figure III.1. Le taux de croissance des films minces de PbS en fonction de la concentration de la thiourée pour les deux précurseurs étudiés.

La réduction de la vitesse de dépôt, comme on le voit sur la figure III.1, avec l'augmentation de la concentration de la thiourée peut être due à l'implication de la thiourée comme agent complexant comme indiqué par [17]. Dans une étude récente, Carrillo-Castillo et al [16] ont étudié l'influence de l'agent complexant sur la croissance des couches minces de PbS. Ils ont conclu que l'agent complexant réduit la vitesse de dépôt en raison du grand taux de complexation et une lente libération des ions Pb^{2+} ce qui améliore la morphologie des films. Seghaier et al [102] ont réalisé une étude visant à optimiser l'influence des molarités des différents composants du bain, en utilisant le nitrate de plomb en tant que source de Pb, ils ont rapporté le même comportement de l'épaisseur du film en fonction de la concentration de la

thiourée, ils ont signalé une amélioration de la cristallinité du film avec une concentration croissante de la thiourée.

II.2. Etude structurale

II.2.1. Caractérisation par diffraction RX

Les figures III.2 et III.3 montrent les spectres de diffraction des rayons X des films minces de PbS déposés avec différentes concentrations de thiourée pour les deux précurseurs, l'acétate de plomb et le nitrate de plomb, respectivement. Les spectres affichent différents pics de diffraction pour des angles 2θ de 26° , 30° , 43° , 51° , 53.5° , 62.6° , 68.8° , 70.9° et 79° qui sont assignés aux plans de diffraction (111), (200), (220), (311), (222), (400), (331), (420) et (422) indiquant la formation de la structure du PbS, cubique de type NaCl. Les plans ont été confirmés en comparant la position des sommets des pics avec les données du fichier de rayons X standard (carte no. 77-0244). L'absence d'autres pics de diffraction suggère qu'aucune autre phase cristalline telle que PbO n'est formée.

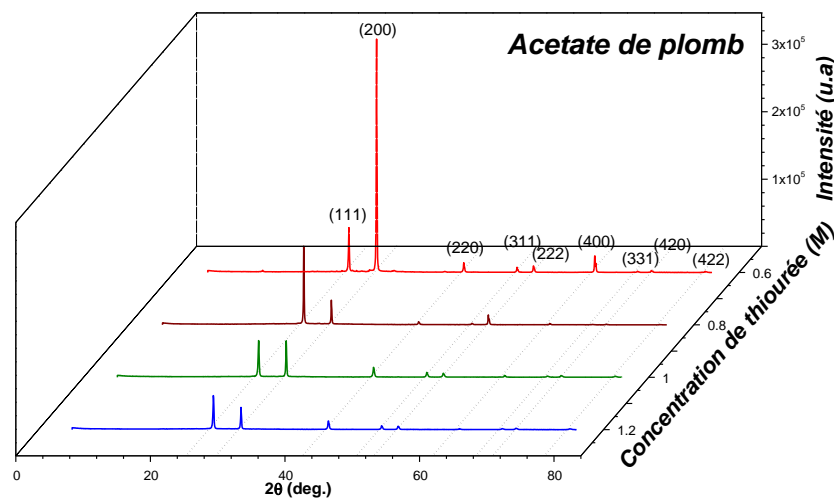


Figure III.2. Spectres de diffraction RX des couches PbS déposées avec l'acétate de plomb avec différentes concentrations de thiourée.

Pour les films préparés avec de l'acétate de plomb (figure III.2), les intensités de la totalité des pics sont boostées avec la diminution de la concentration de thiourée dans la solution du bain ce qui indique l'amélioration de la cristallinité des films. Cela est, probablement, dû à la réduction du taux de croissance (figure III.1). En effet, les faibles taux de croissance sont le résultat d'un processus réactionnel de nucléation et de croissance des grains en équilibre engendrant de gros grains. Plusieurs auteurs ont rapporté que, dans la situation de faible taux

de croissance obtenus en contrôlant la précipitation du PbS en changeant les conditions de réaction [16, 103], la cristallinité des films est améliorée. L'évolution du spectre DRX avec la thiourée montre qu'à 0,6 M l'orientation préférentielle de la croissance est selon la direction (200) et change pour la direction (111) lorsque l'on augmente la concentration de la thiourée en-dessus de 0,8 M.

On note que ce comportement de changement de l'orientation préférentielle a été observé dans de nombreux autres travaux [23, 27, 104] indiquant la croissance en trois dimensions des cristallites. Récemment, Carillo-Castillo et al [16] ont étudié l'influence de l'agent complexant et ont signalé que les films obtenus avec des taux élevés de croissance montrent une orientation préférentielle suivant la direction (111). Cependant, lors de l'utilisation d'un agent complexant provoquant le ralentissement du taux de croissance, l'orientation préférentielle est modifiée suivant le plan (200), ce qui est tout à fait cohérent avec nos résultats puisque le taux de croissance à 0,6 M est le plus faible (figure III.1).

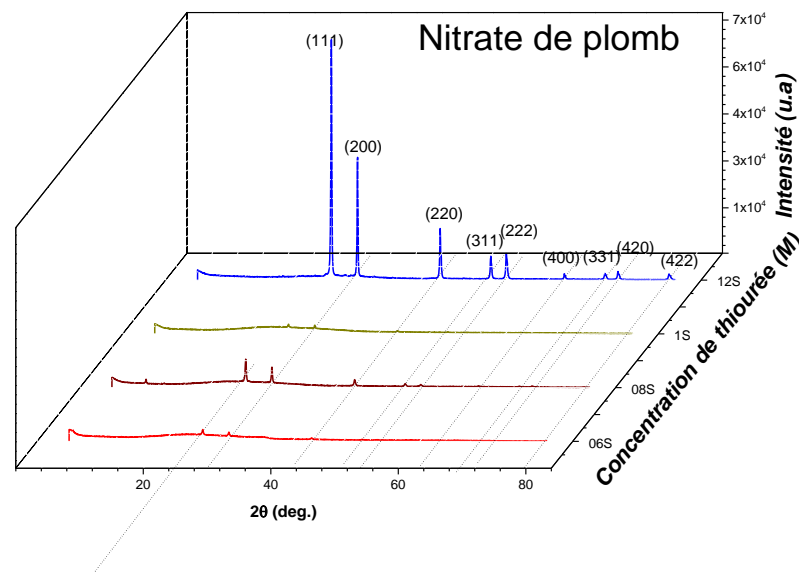


Figure III.3. Spectres de diffraction RX des couches PbS déposées avec le nitrate de plomb avec différentes concentrations de thiourée.

Une caractéristique importante est constatée dans les films PbS préparés avec le nitrate de plomb est que les diagrammes de diffraction DRX montrent un comportement inverse de films déposés avec l'acétate de plomb soit, une augmentation de l'intensité des pics avec la concentration de thiourée. Ceci peut être associé à la concentration même de thiourée, Seghaier et al [102] ont déposé des films PbS à l'aide de nitrate de plomb en tant que source de Pb avec diverses concentrations de thiourée. Ils ont indiqué que ce dernier améliore les pics de diffraction, les films sont amorphes à faible concentration de thiourée et commencent

à devenir poly-cristallin au-dessus de 0,1 M de thiourée. Par conséquent, lors de l'utilisation du nitrate de plomb, la thiourée peut probablement modifier les réactions impliquées dans le bain pour produire des films avec une plus grande taille de grain.

L'étude comparative de la structure de PbS obtenu par les deux sources de Pb a montré que l'amélioration de la cristallinité est favorisée avec les faibles concentrations de la thiourée ($M = 0.6 M$) dans le cas de l'acétate de Pb. A l'inverse, pour les films PbS réalisés avec le nitrate de plomb, la meilleure structure cristalline est obtenue avec 1.2 M de thiourée.

a. Coefficient de texturation

Le coefficient de texturation TC représente la texturation d'un plan particulier. Les informations quantitatives sur la direction préférentielle de la croissance ont été obtenues à partir de $TC(hkl)$ défini par l'équation II.12 du chapitre précédent et que nous rappelons comme suit [105]:

$$TC(hkl) = (I(hkl)/I_0(hkl)) / \{ (\sum_n (I(hkl)/I_0(hkl))) \} \times 100\%$$

Où $I(hkl)$ et $I_0(hkl)$ sont, respectivement, l'intensité mesurée et l'intensité standard du plan (hkl) , en se basant sur les données des fichiers standards (fiches ASTM), et n est le nombre de pics de diffraction. Les valeurs de $TC(hkl)$ représentent l'abondance des cristallites orientées dans une direction (hkl) donnée.

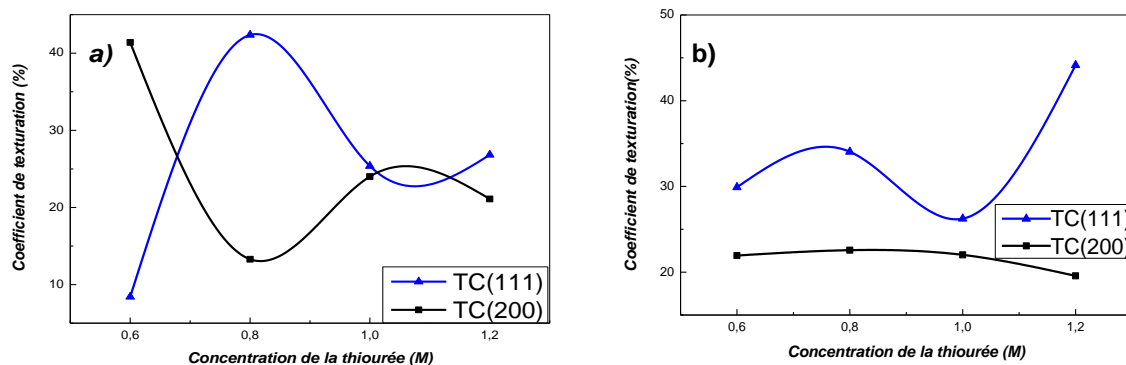


Figure III.4. Coefficient de texturation suivant les plans (111) et (200) pour les couches déposées avec: a) l'acétate de plomb et b) le nitrate de plomb.

Les coefficients de texturation des couches minces déposées séparément, les unes à partir de l'acétate de plomb et les autres à partir du nitrate de plomb, sont représentés dans les figures III.4 a et b, respectivement. La plus grande valeur de TC est observée suivant les plans (111) et (200), pour tous les échantillons. Pour les couches minces PbS préparées à partir de

l'acétate de plomb, une compétition de TC a été observée entre les plans (111) et (200) avec une valeur variant dans la gamme 10-40%. La variation des intensités des pics est sensible à la concentration de thiourée. Dans le cas de l'acétate de plomb, pour les concentrations les plus élevées de thiourée (au-dessus de 1M), les coefficients de texturation TC deviennent quasi égaux pour les deux plans avec une valeur de l'ordre de 25%. Les couches minces de PbS déposées à partir du nitrate de plomb montrent de plus hautes valeurs suivant le plan (111) et ce pour toutes les concentrations de thiourée utilisées. Ce résultat peut être expliqué par le haut facteur stérique observé pour la formation PbS par le nitrate de plomb ($HPbO^- + SH \rightarrow PbS + 2OH^-$), les molécules ont dû se réorganiser afin d'interagir et de se développer le long de la direction (111). Par ailleurs, ce facteur est faible pour le PbS préparé avec l'acétate de plomb où les interactions se font entre deux ions simples avec des charges opposées ($Pb^{2+} + S^{2-} \rightarrow PbS$). Cette dernière réaction est spontanée et conduit à une formation rapide du PbS, indépendamment des plans (111) et (200).

b. Taille des cristallites

La taille moyenne des cristallites a été estimée pour les plans les plus intenses en utilisant l'équation de Williamson-Hall (équation II.11). La figure III.5 montre la variation de la taille des cristallites D en fonction de la concentration de thiourée pour les deux sels de plomb étudiés. L'influence de la concentration de la thiourée sur la taille des cristallites dépend de la source du sel de plomb. Comme on le voit sur la figure III.6, dans le cas de l'utilisation de l'acétate de plomb, la taille des cristallites diminue rapidement avec l'augmentation de la concentration de thiourée dans la solution du bain, elle varie entre 90 et 15 nm. La réduction par un facteur 6 de la taille des cristallites peut être due à l'augmentation du taux de croissance, la croissance lente permet aux espèces déposées d'avoir assez de temps pour s'organiser et trouver un site favorable, contrairement au cas d'un processus rapide de croissance.

Dans le cas du nitrate de plomb, un comportement inverse à celui de l'acétate de plomb est observé (figure III.5), la taille des cristallites est légèrement augmentée de 5 à 18 nm avec une concentration croissante de la thiourée. Nous en concluons donc que le nitrate de plomb produit de plus petites nano-cristallites que l'acétate de plomb. Cet écart peut provenir de la différence dans les espèces chimiques mises en jeu et leurs réactions relatives. Comme mentionné auparavant, la croissance des films est obtenue par le processus ion par ion dans le cas de l'utilisation de l'acétate de plomb, tandis qu'elle se fait par décomposition complexe dans le cas du nitrate de plomb. Il est bien soutenu que le processus de croissance ion par ion

est susceptible d'engendrer des couches minces plus lisses avec de plus grandes tailles de cristallites que le processus de décomposition complexe [20, 106]. On note que la taille des cristallites convergent avec le taux de la thiourée pour s'égaliser à ~ 20 nm lorsque $M > 1$.

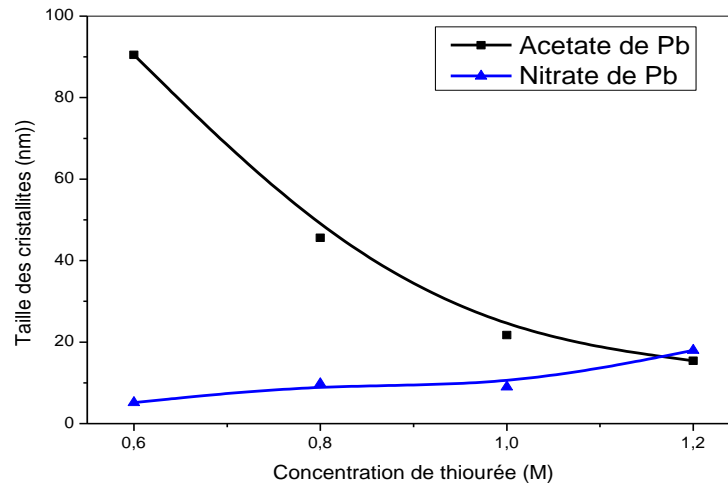


Figure III.5. La variation de la taille des cristallites en fonction de la concentration de la thiourée pour les deux précurseurs étudiés.

c. Contrainte

La figure III.6 présente la variation de la contrainte, au sein des films, estimée en fonction de la concentration de la thiourée pour les deux sources de plomb étudiées, à partir de la formule de Williamson-Hall (équation II.11).

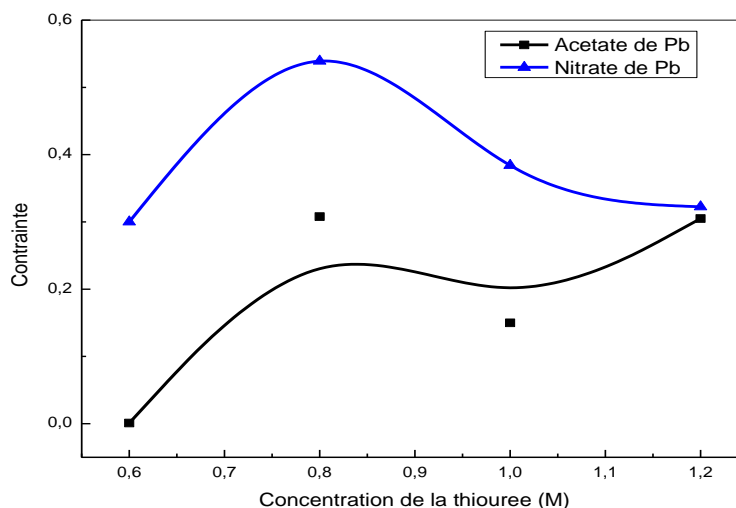


Figure III.6. La variation de la contrainte calculée en fonction de la concentration de la thiourée pour les deux sources étudiées.

Comme on peut le voir sur la figure III.6, les couches minces de PbS préparées avec le nitrate de plomb subissent une contrainte plus grande que les couches minces préparées avec l'acétate

de plomb. Cette différence peut provenir du processus de croissance impliqué. Le processus ion par ion est connu pour sa production de couches minces avec moins de défauts et de contraintes dans le réseau du matériau que le processus de décomposition complexe [17]. La variation de la contrainte en fonction de la concentration de la thiourée suit celle de la vitesse de croissance. En effet, une forte croissance est un processus rapide, les couches résultantes sont en situation de stress et n'ont pas le temps de se détendre. s

II.2.2. Caractérisation par spectroscopie Raman

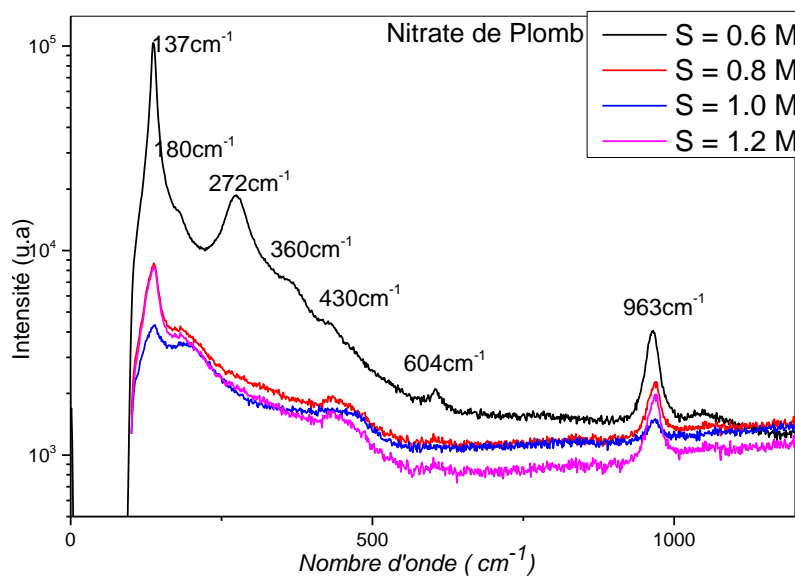


Figure III.7. Spectres Raman des films PbS déposés avec le nitrate de plomb et différentes concentration de thiourée.

Une des difficultés de la caractérisation de la galène (PbS) par spectroscopie Raman est due à sa structure de type NaCl. Cette dernière est cubique (groupe d'espace Fm3m) [107], dans lequel le premier ordre de diffusion Raman est interdit [20, 108]. Il est important de noter que la pénétration d'une onde lumineuse dans un composé coloré est une fonction de l'absorption pour la longueur d'onde considérée et, si le composé est sombre, comme le PbS, la pénétration peut être réduite à quelques dizaines de nanomètres, de sorte que la diffusion Raman peut seulement analyser la surface [98].

Les spectres Raman des échantillons déposés à partir de nitrate de plomb à diverses concentrations de thiourée, obtenus en utilisant une puissance de laser de 50 mW avec une ligne d'excitation à 632,8 nm à la température ambiante, sont affichés dans la figure III.7. Le spectre des films analysés contient des bandes à 138, 180, 272, 360, 430, 604 et 962 cm⁻¹. La

forte bande centrée à 138 cm^{-1} provient de la combinaison de modes de phonons acoustiques longitudinales et transversales dans les cristaux PbS selon Tohidi T. et al. [20]. Certains chercheurs [107], associent cette bande aux oxysulfates formés lors de l'oxydation à haute température de la surface en raison, probablement, de la dégradation induite par laser. Ce faible pic de fréquence était méconnu dans le passé comme une vibration du réseau de PbS. Il pourrait également être attribué à la ligne dite plasma du laser d'excitation [109-111]. Le pic à 272 cm^{-1} apparaît pour l'échantillon déposé avec 0,6 M de thiourée et disparaît pour des concentrations supérieures. Il est probablement le même trouvé à 273 cm^{-1} par A. Phuruangrat et al. [109, 110] et est lié au procédé à deux phonons. Dans une autre étude, le pic Raman à 270 cm^{-1} a été attribué, ainsi que celui à 138 cm^{-1} , à une combinaison de modes acoustiques longitudinales et transversales de la structure cubique PbS [LA (L) + TA (L)] [109-112] qui sont les modes les plus importants dans la structure PbS. La combinaison de diffusion LA + LO le long de Σ donnerait (à partir des valeurs expérimentales) $\sim (100 + 230) \text{ cm}^{-1} = 330 \text{ cm}^{-1}$, \sim ou 340 cm^{-1} [113]. Cette combinaison de phonons pourrait être responsable de la bande observée à environ 360 cm^{-1} . La bande à 430 cm^{-1} pourrait correspondre à (en utilisant les valeurs expérimentales (INS) pour les énergies de phonons des bandes): (i) 2LO suivant $\Delta = 2 \times 230 \text{ cm}^{-1} = 460 \text{ cm}^{-1}$; (ii) au 2LO suivant $\Lambda = 2 \times 245 \text{ cm}^{-1} = 490 \text{ cm}^{-1}$; et / ou (iii) LO + A suivant L et $\Lambda = (190 + 240) \text{ cm}^{-1} = 430 \text{ cm}^{-1}$ [113]. Il a également été rapporté que les bandes autour de 430 et 600 cm^{-1} proviennent des première et deuxième harmoniques du mode de phonons longitudinal fondamental 2 LO et 3 LO [114-117]. La bande à 960 cm^{-1} est liée au sulfate ou oxysulfate résultant de l'oxydation rapide du PbS en raison de la température élevée des surfaces des films induites par chauffage au laser. J.G. Shapter et al. [2] ont observé cette bande en augmentant la puissance du laser de 5 à 25 mW, ce qui explique son apparition dans nos films. Le pic apparu aux environs de 180 cm^{-1} n'a pas été précédemment rapporté, selon notre recherche bibliographique. Il apparaît pour les films déposés à 0,6 M de thiourée et devient plus important pour les concentrations supérieures. Il serait peut-être l'addition de TO + LA le long de Σ qui donne la valeur expérimentale d'environ 190 cm^{-1} . 2 TO selon, à la fois, Σ et Δ pourrait aussi donner un pic à 200 cm^{-1} .

La totalité des intensités des bandes, sauf ceux à 180 et 360 cm^{-1} , diminuent avec l'augmentation de la concentration de thiourée. Il a été démontré que la différence de positions et des intensités de fréquence de phonons est fortement liée à des différences dans la taille des particules et le confinement des phonons optiques [20, 118]. Il a également été démontré que la diminution de la taille des cristallites augmente l'intensité des pics Raman, en raison de

l'augmentation du rapport surface sur volume [108, 119]. Ainsi, dans notre cas, la taille des cristallites (figure III.5) dans les films déposés et l'intensité de leurs pics Raman des comportements inverses. Les légers décalages observés pour toutes les bandes Raman sont probablement dus aux contraintes dans le réseau des films PbS, précédemment calculées (figure III.6).

II.3. Morphologie de surface

a. Images par microscopie AFM

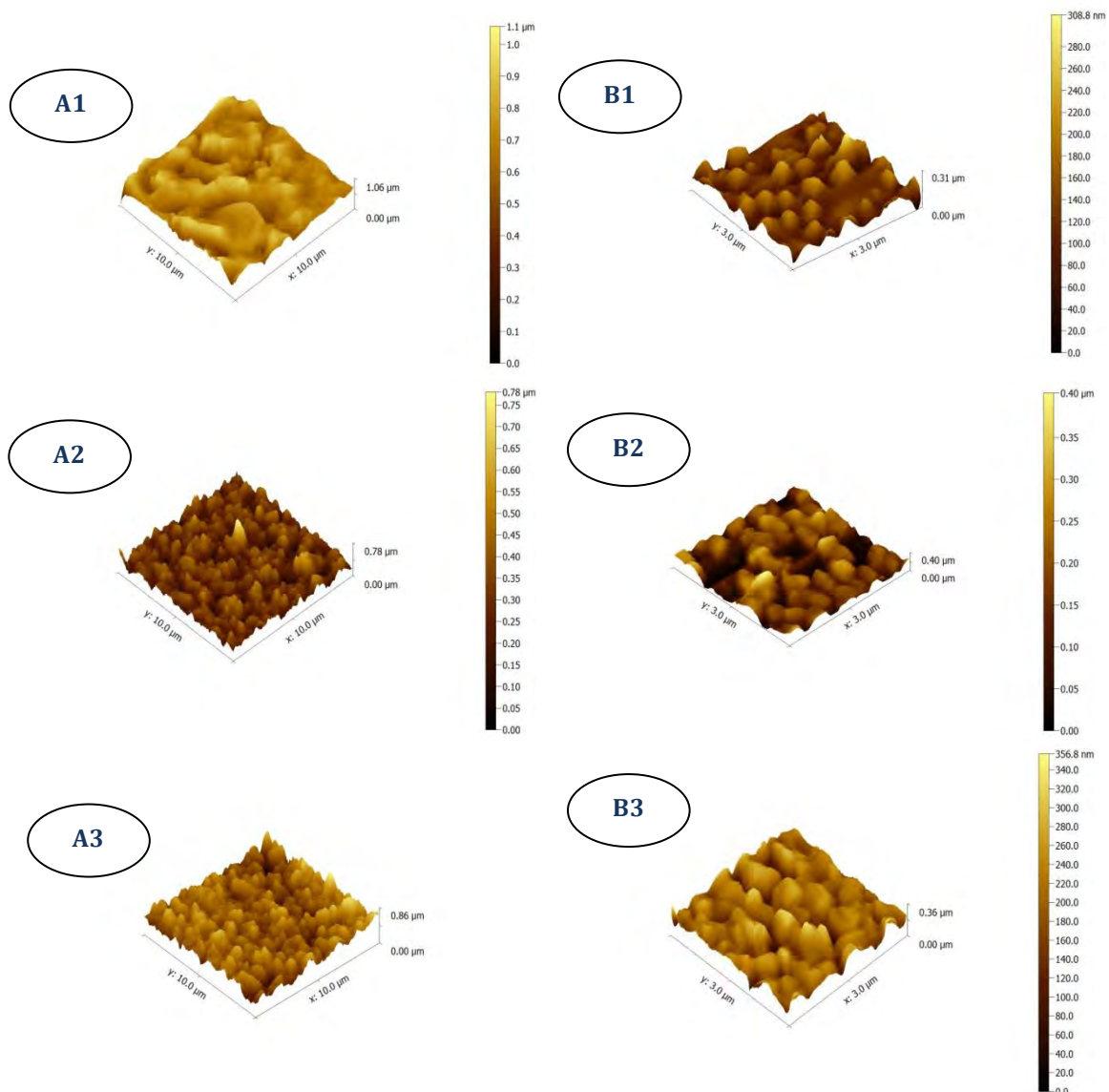


Figure III.8. Images AFM des films PbS déposés avec :
L'acétate de plomb et différentes concentrations de thiourée A1) 0,6 M, A2) 0,8M et A3) 1,2 M.
Le nitrate de plomb et différentes concentrations de thiourée B1) 0,6 M, B2) 0,8M et B3) 1,2 M.

Les images AFM, représentées dans la figure III.8, révèlent que les couches minces PbS déposées ont une morphologie de surface continue et dense, indépendamment de la source de

plomb utilisée. Sur la figure III.9, on a rapporté la variation de la rugosité de surface en fonction de la concentration de la thiourée pour les deux sources de plomb étudiées. Comme on peut le voir, les films préparés avec l'acétate de plomb ont des surfaces plus lisses que ceux préparés à base de nitrate de plomb. Cela confirme que le mécanisme de croissance des couches minces préparées avec l'acétate de plomb est selon le processus ion par ion alors que dans le cas de l'utilisation du nitrate de plomb, les couches sont obtenues par le processus de décomposition complexe. En effet, il est bien connu que le mécanisme ion par ion produit des films de morphologies de surface plus lisses.

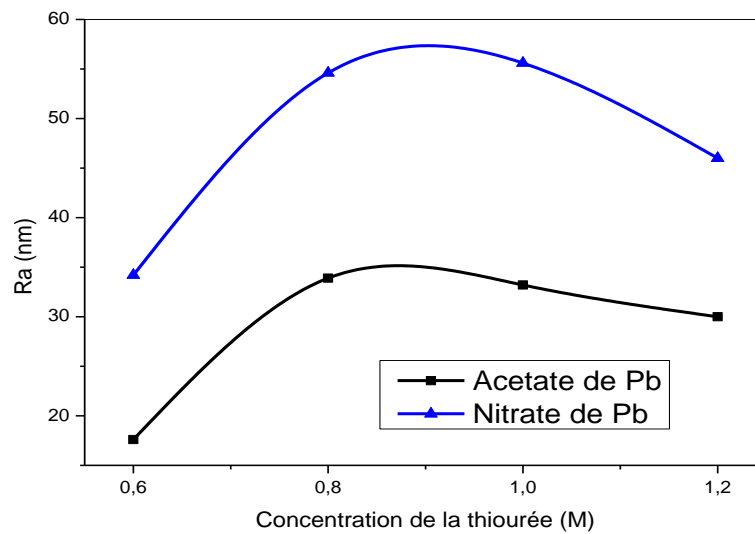


Figure III.9. La variation de la rugosité de surface des couches minces PbS en fonction de la concentration de la thiourée pour les deux précurseurs de plomb utilisés.

b. Images par microscopie MEB

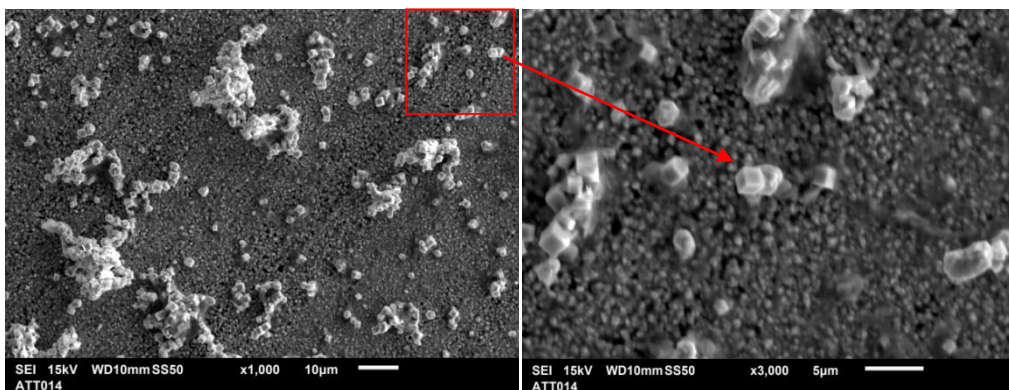


Figure III.10. Images MEB d'une couche mince PbS déposée avec 0,6 M de thiourée avec l'acétate de Pb comme précurseur de plomb.

La figure III.10 représente une image MEB (avec deux agrandissements) d'un échantillon PbS pris à titre d'exemple à savoir, le film déposé à partir de l'acétate de Pb avec 0,6 M de

thiourée. L'essentiel de cette image est la confirmation de la structure cubique du PbS ce qui rejoint parfaitement les résultats obtenus à partir de la diffraction RX.

II.4. Etude optique

a. Transmittance

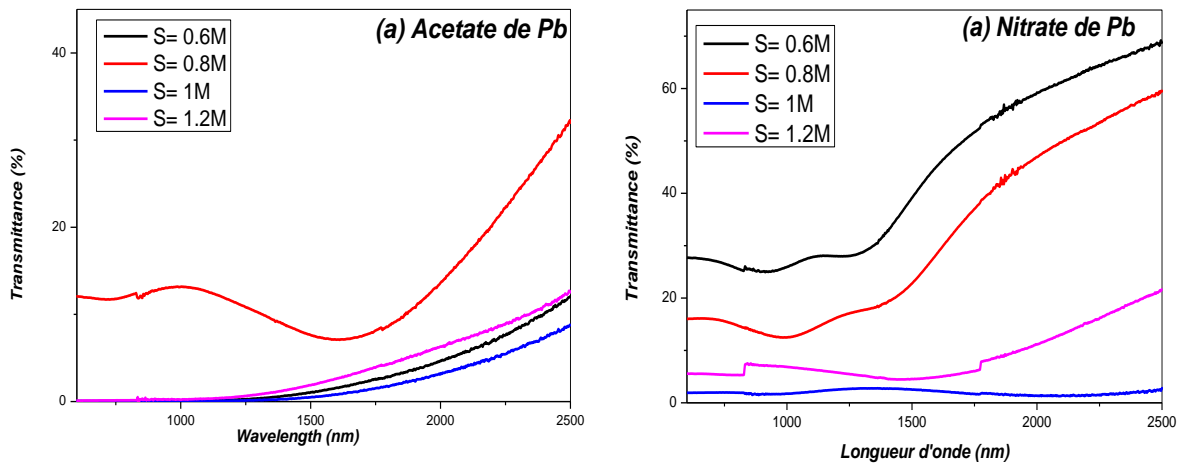


Figure III.11. Les spectres de transmittance des couches minces PbS préparées avec différentes concentrations de thiourée pour les deux précurseurs de plomb utilisés.

Les spectres de transmittance, pour les longueurs d'onde du domaine du visible et du proche infrarouge, des couches minces PbS préparées avec l'acétate et le nitrate de plomb sont représentés dans les figures III.11.a et III.11.b, respectivement. L'ensemble des films présente une faible transmittance dans le domaine du visible. Le facteur de transmittance dans le domaine infrarouge varie de 10 à 30% pour les couches préparées avec l'acétate de plomb et de 2 à 70% pour les couches préparées avec nitrate de plomb. Cette différence peut être expliquée par la variation des épaisseurs des couches déposées.

b. Indice de réfraction

Les épaisseurs des films et les indices de réfraction ont été déduits des données expérimentales de transmittance ajustées en utilisant les équations de Swanepoel [84, 85], comme expliqué dans le chapitre précédent.

La variation de l'indice de réfraction n est rapportée dans la figure III.12. Comme on le voit, l'indice n des films étudiés varie dans la gamme (2.4 - 4.1). La variation de l'indice de réfraction est l'inverse de celle du taux de croissance. Des valeurs plus faibles ont été obtenues pour des films déposés avec 0,8 M de la concentration de thiourée. En effet, quelle que soit la technique de dépôt, une croissance rapide donne toujours des films avec une grande

concentration de défauts structuraux et des films moins denses. Par conséquent, l'augmentation de la vitesse de dépôt des films provoque la réduction de l'indice de réfraction.

Comme on le voit sur la figure III.12, les films PbS préparés avec l'acétate de plomb ont un indice de réfraction plus grand que les films déposés avec le nitrate de plomb ce qui indique que ces derniers sont plus denses. Cela est dû à la différence dans le processus de dépôt impliqué pour chaque précurseur. Comme mentionné ci-dessus, l'utilisation de l'acétate de plomb favorise la formation des films par le processus ion par ion. Ce processus produit des films plus denses que ceux formés par le mécanisme complexe, cela explique alors le grand indice de réfraction estimé dans les films PbS obtenus avec l'acétate de plomb.

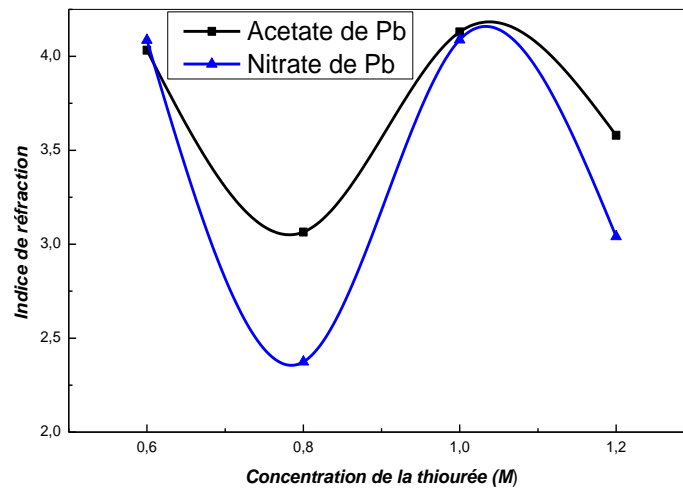


Figure III.12. L'indice de réfraction des couches minces de PbS en fonction de la concentration de la thiourée pour les deux précurseurs de plomb utilisés.

c. Gap optique

En exploitant les courbes de transmittances des films déposés, l'énergie du gap optique a été estimée en utilisant la formule de Tauc (équation II.7) en tenant compte du processus de transition optique direct du PbS.

La figure III.13 reporte la variation de l'énergie de bande interdite en fonction de la concentration de la thiourée dans le bain pour les deux précurseurs étudiés. Comme il peut être observé, les valeurs du gap optique mesurées varient de 0,5 à 0,9 eV ce qui est supérieur à sa valeur dans le PbS massif (0,41 eV).

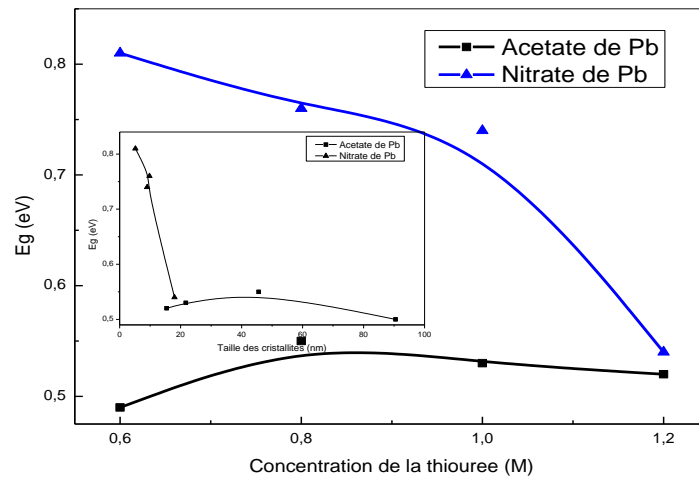


Figure III.13. Le gap optique en fonction de la concentration de thiourée pour les deux précurseurs utilisés. La figure insérée représente la variation du gap optique en fonction de la taille des cristallites mesurée.

L'élargissement de la bande interdite est une conséquence de l'effet de confinement quantique, comme mentionné par F. Göde et al. [120] et Moreels et al. [121], du à la petite taille des cristallites dans les films préparés avec le nitrate de plomb. Donc, la valeur du gap optique dans les couches étudiées est régie par la taille des cristallites comme représentée dans la figure III.13.

En effet, le rayon de Bohr dans le PbS est large (20 nm) et ceci est du à sa grande constante diélectrique (18). Par conséquent, le PbS est sujet à un fort confinement quantique permettant au gap optique de varier entre 0.41 et 5 eV [122, 123].

Comme le montre la figure III.5, la taille des cristallites de différentes couches minces de PbS préparées avec le nitrate de plomb, déduite à partir des analyses DRX, varie de 5 à 18 nm. Ces valeurs sont très proches du rayon de Bohr dans le PbS. Les films préparés avec le nitrate de plomb ont un plus large gap du au fait qu'ils soient constitués de plus petites tailles de cristallites.

II.5. Etude électrique

Les figures III.14 et III.15 représentent la variation de la résistivité des couches minces PbS déposées avec l'acétate et le nitrate de plomb, respectivement. La résistivité électrique des films, indépendamment du précurseur de Pb utilisé, diminue progressivement avec la température de mesure ce qui indique le caractère semi-conducteur de nos films. L'élévation de la température engendre une augmentation de la concentration des porteurs libres au sein des films et, par conséquent, la réduction de la résistance du matériau.

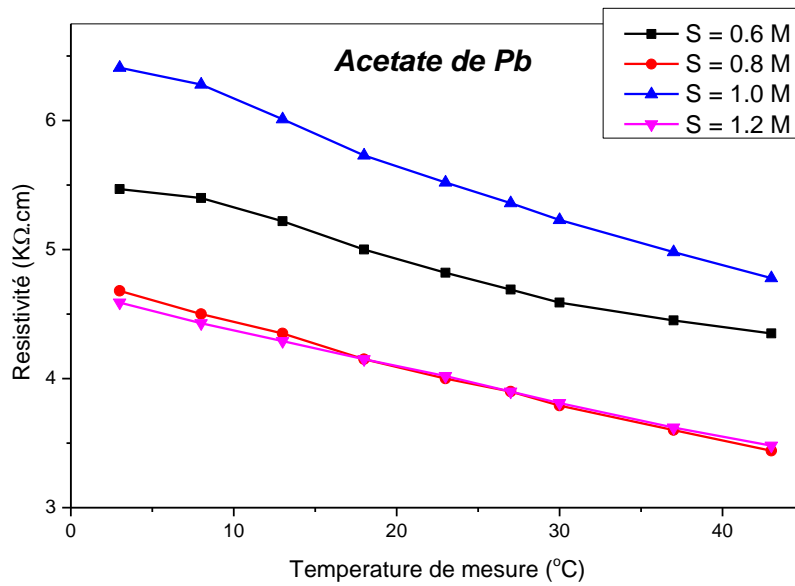


Figure III.14. La variation de la résistivité en fonction de la température de mesure pour les couches minces PbS préparées avec l'acétate de plomb.

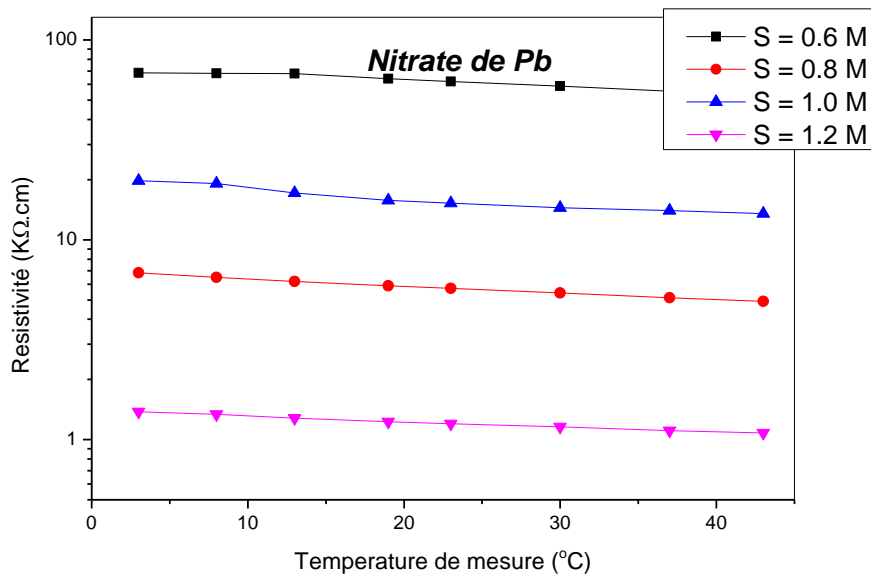


Figure III.15. La variation de la résistivité en fonction de la température de mesure pour les couches minces PbS préparées avec le nitrate de plomb.

Les films PbS déposés avec le nitrate de plomb présentent des valeurs de résistivité, de l'ordre d'une décade, plus grandes que pour ceux déposés avec l'acétate de plomb (figures III.14 et III.15). Les couches préparées avec l'acétate ont un taux de croissance plus élevé (figure III.1). Une vitesse de dépôt élevée ne laisse pas le temps aux atomes de choisir les sites les plus stables et conduit, par conséquent, à l'apparition d'interstices de plomb et de soufre. Ces dernières sont considérées comme impuretés dans la structure et engendrent l'augmentation de

la conductivité (défauts donneurs) et donc, la diminution de la résistivité. Ceci expliquerait que les couches PbS préparées par l'acétate soient moins résistives que celles déposées avec le nitrate de plomb. La résistivité des films préparés par nitrate de Pb est une conséquence des faibles dimensions des cristallites (figure III.5) car, au fur et à mesure que la taille diminue la densité des joints de grains augmente, ce qui provoque un accroissement dans les centres de piégeages des porteurs qui se traduit par une élévation de la résistivité.

III. Effet du pH de la solution sur les propriétés du PbS

Pour cette troisième série, l'essentiel de notre étude s'est porté sur l'effet du pH du bain chimique sur les différentes propriétés des films minces de PbS préparés. Les autres conditions expérimentales, regroupées dans le tableau II.1.b (chapitre II), sont maintenues telles qu'elles durant l'étude de cette série: l'eau distillée comme solvant, la concentration de la thiourée de 1M, le nitrate de plomb comme source de Pb, un temps de dépôt de 3h et une température de bain de 60°C.

III.1. Taux et cinétique de croissance

Sur la figure III.16, nous avons rapporté la variation du taux de croissance des couches minces PbS en fonction du pH. Le taux de croissance, calculé à partir du rapport de l'épaisseur finale sur la durée de dépôt, varie dans la gamme de 0.9 à 3,5 nm / min. Comme nous l'avons cité précédemment, la croissance des couches minces par la techniques CBD est non linéaire et passe par trois étapes : la période d'incubation, la région de croissance quasi linéaire et l'étape de l'arrêt de la croissance. Le taux de croissance maximal calculé (3.5 nm/min) correspond au pH 12. Il peut être déduit de la figure III.16 que le taux de croissance augmente avec le pH. Selon la suite de réactions citées dans l'étude cinétique de la première série (cas de dépôt avec le nitrate de Pb et différentes concentrations de thiourée), on remarque bien que le NaOH joue un rôle intermédiaire entre les ions de plomb et les ions de soufre. Le nitrate de Pb doit, d'abord, réagir avec le NaOH pour donner le HPbO_2^- suivant cette réaction :

$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + 6 \text{NaOH} \rightarrow 4 \text{Na}^+ + \text{HPbO}_2^- + 2 \text{NaNO}_3 + 3 \text{OH}^- + \text{H}_2\text{O}$. La thiourée réagit aussi en premier avec les ions OH^- : $\text{SC}(\text{NH}_2)_2 + \text{OH}^- \rightarrow \text{CH}_2\text{N}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{SH}^-$. Le HPbO_2^- et le SH^- , dans une réaction complexe, donne naissance au PbS. Il semble logique que l'augmentation du pH, soit de la quantité du NaOH dans le bain, conduit à une augmentation du PbS obtenu et donc du taux de croissance. Le pH minimal requis pour le dépôt des couches PbS est inférieur ou égal à 10.5. Dans notre cas, les tentatives de dépôt avec des pH inférieurs

à cette valeur ont donné des couches minces de qualité médiocre (mauvaise adhérence et non homogénéité). Le taux de croissance maximal est obtenu pour une valeur de pH de 12 après laquelle une régression de ce taux est observée (pour la valeur de 12.5). Dans une autre étude [124], lors du dépôt de couches minces de Cu_4SnS_4 par CBD avec différents pH et un même temps de dépôt, une diminution de la croissance des couches a été observée au-delà d'un pH de 1.5. Un comportement similaire a été noté lors d'une étude effectuée, dans notre laboratoire, par S. Heriech [8] où le temps de dépôt a été varié et il s'est avéré qu'à partir de 1 heure de temps le taux de croissance augmente d'une manière progressive jusqu'à atteindre son maximum à 4 heure 15 minutes. Ce pic de croissance dépend, en réalité, des concentrations des solutions de départ. Après ce maximum, S. Hariech observe une diminution du taux de croissance qu'elle explique avec l'appauvrissement de la solution en éléments précurseurs d'une part, et l'apparition d'une réaction chimique inverse de l'autre. Dans notre cas, cette éventuelle réaction chimique inverse est probablement causée par l'excès de OH^- dans la solution (pH élevé). Les éléments précurseurs dans la solution font chemin inverse, au lieu de se déposer sur le substrat, ceux déjà déposés s'en détachent et migrent vers la solution. Par ce fait, l'épaisseur de la couche diminue et le taux de croissance diminue proportionnellement à cette dernière.

Les épaisseurs moyennes des films PbS, reportées dans le tableau III.1, varient proportionnellement au taux de croissance.

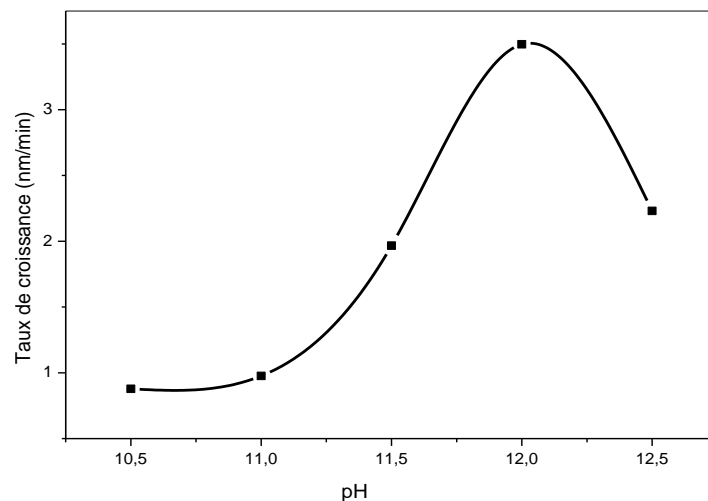


Figure III.16. Le taux de croissance des films minces de PbS en fonction du pH du bain.

III.2. Etude structurale

Les spectres de diffraction des rayons X, représentés dans la figure III.17, montrent des bosses qui indiquent que les films minces PbS étudiés sont de structure amorphe et ce, pour les faibles pH (entre 10.5 et 12). Les petits pics qui surplombent ces bosses témoignent de la présence de petites cristallites dispersées. L'intensité des pics est croissante avec le pH, sauf pour la valeur de 12, tandis que les bosses ont un comportement inverse. Ceci indique que la phase amorphe s'estompe et les films se cristallisent progressivement jusqu'à devenir complètement poly-cristallins pour la valeur de pH = 12.5. Les pics de diffraction qui apparaissent pour des angles 2θ autour de 26° , 30° , 43° et 51° sont affectés aux plans de diffraction (111), (200), (220) et (311) indiquant la formation de la structure PbS cubique de type NaCl. Les plans ont été confirmés en comparant la position des sommets des pics avec les données du fichier de rayons X standard. L'orientation préférentielle de la croissance pour les faibles pH (10.5-12) est une concurrence entre les directions (111) et (200) avec une légère tendance pour la direction (200). Cette tendance s'inverse pour le plus haut pH (pH=12.5). Ce comportement de changement de l'orientation préférentielle a été observé dans d'autres études [23, 27, 104] indiquant la croissance tridimensionnelle des cristallites. K.C. Preetha et al [23] ont étudié l'influence du pH sur les propriétés des couches minces de PbS. En faisant varier le pH de 6.5 à 9, ils ont signalé un changement de direction de croissance préférentielle de (200) à (111) obtenu à pH égal à 8.

Une seconde phase apparaît pour l'échantillon préparé à un pH = 11 pour un angle 2θ de 31.7° . Ce pic est affecté au plan (112) de la phase cristalline PbS₂ (carte n°. 20-0596).

L'échantillon préparé avec un pH=12 montre de faibles intensités relatives à (200) et (111) ce qui traduit la formation de quelques cristallites dans une matrice amorphe de PbS. Ce fait peut être expliqué par son grand taux de croissance (figure III.16). Une croissance précipitée ne laisse, non seulement, pas le temps aux cristallites de se former mais conduit, de plus, à une structure désordonnée. Le désordre pour cette couche (figure III.24) est effectivement maximal. Pour un pH égal à 12.5, le taux de croissance des films et, par suite, leur désordre sont moindres. La cristallinité dans ces derniers est, par conséquent, meilleure. Sur la base de cette étude, nous pouvons déduire que le pH de la solution est un facteur important qui peut équilibrer entre les réactions chimiques et les mécanismes de croissance qui permettent de contrôler la structure amorphe ou cristalline des films PbS.

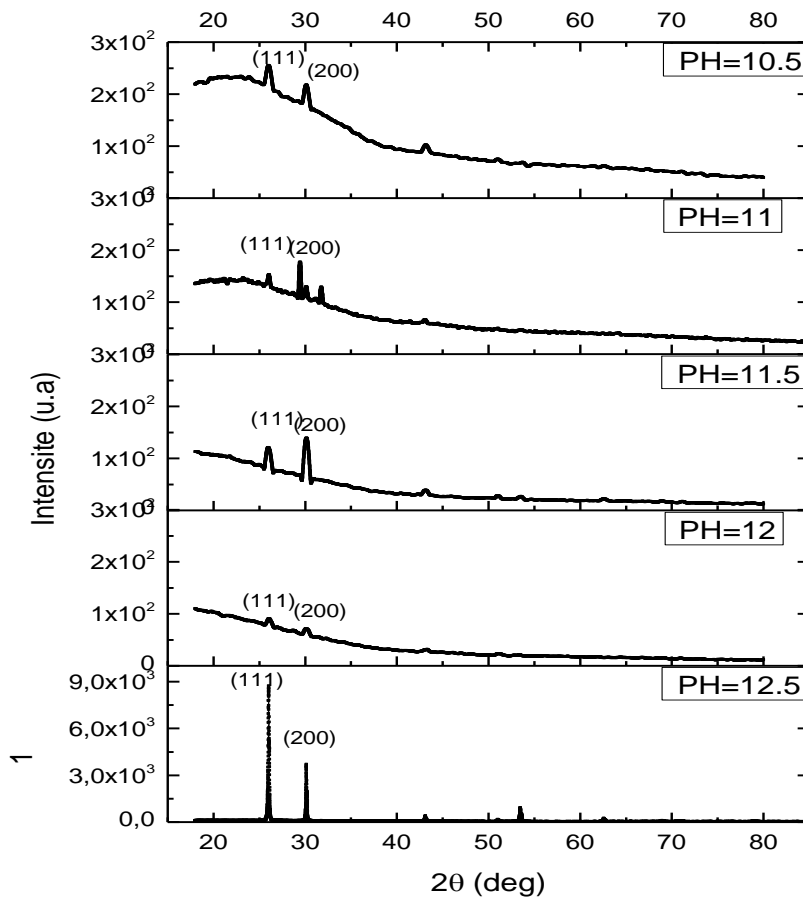


Figure III.17. Spectres de diffraction RX des couches PbS déposées avec différents pH.

a. Coefficient de texturation

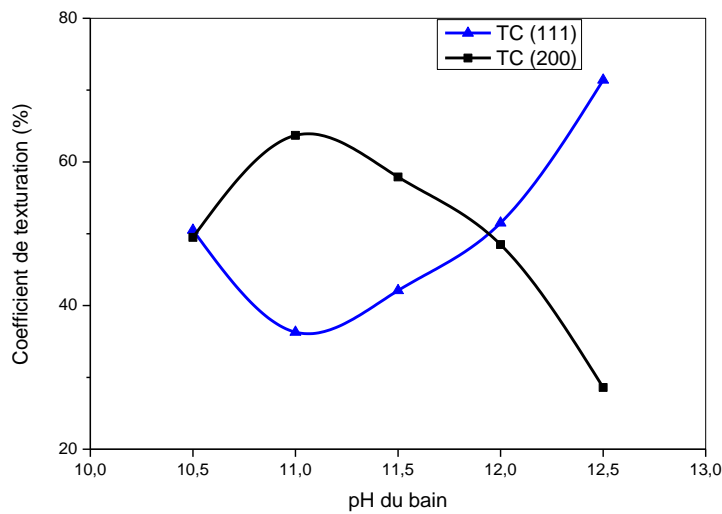


Figure III.18. Coefficient de texturation suivant les plans (111) et (200) pour les couches déposées avec différents pH.

Le coefficient de texturation TC , défini précédemment, a été calculé et ses valeurs représentant l'abondance des cristallites orientées dans une direction (hkl) ont été reportées dans la figure III.18.

Les plus grandes valeurs de TC sont observées suivant les plans (111) et (200), pour tous les échantillons d'où l'étude comparative entre ces deux directions. Pour les couches minces PbS préparées avec différents pH, une compétition de TC a été observée entre les plans (111) et (200) avec une valeur variant dans la gamme 30-70%. Ces deux directions semblent croître l'une au dépend de l'autre. La variation des intensités des pics est sensible au pH. En général, l'orientation de la croissance des couches minces est très influencée par le substrat, les conditions de dépôt et l'énergie de surface des cristallites déposées. Quand l'interaction entre la couche déposée et le substrat est forte, l'orientation préférentielle des cristallites est affectée, de façon, importante par la structure cristalline du substrat. Les substrats utilisés étant amorphes, n'influent pas sur l'orientation cristalline des premières couches des films PbS, l'orientation préférentielle sera déterminée par les conditions de dépôt et l'énergie de surface des plans de croissance [125]. De la figure III.18, il peut facilement être remarqué que les coefficients de texturation selon les plans (111) et (200) sont égaux pour les pH de valeur 10.5 et 12. Ce comportement est probablement liée au taux de croissance des films concernés qui sont minimal et maximal pour les pH 10.5 et 12, respectivement. Dans le cas de manque ou, au contraire, d'excès de matière, la croissance des cristallites semble indépendante des plans (111) et (200). Dès qu'il y a apport de matières, le plan (200) est favorisé, comme on le constate pour les pH 11 et 11.5. Selon les calculs sur la maille élémentaire du PbS, représentée dans la figure III.19, les points de réseau dans les plans (111) et (200) sont 2 ($4 \times 1/2 = 2$) et $15/8$ ($3 \times 1/2 + 3 \times 1/8 = 15/8$), respectivement. Théoriquement parlant, la direction de la plus grande densité planaire en point de réseau correspond à l'énergie de surface minimale [125] qui correspond, dans le cas du PbS, au plan (200). Le coefficient de texturation suivant ce dernier est majoritaire quand le pH augmente, donc, dès que le taux de croissance augmente. Arrivé à saturation, la croissance suivant le plan (200) laisse place à la croissance suivant le plan (111) jusqu'à ce que les deux s'égalisent pour un taux de croissance maximal (pH=12). Pour le pH=12.5, nous rappelons qu'il y a régression du taux de croissance du fait que les particules déposées se détachent, probablement, du substrat et migrent vers la solution. Les particules croissant selon le plan (200) sont les plus susceptibles de s'arracher, étant donné que ce dernier a la plus faible énergie de surface. Ceci pourrait expliquer la

diminution du coefficient de texturation suivant (200) au détriment de celui suivant le plan (111) pour les couches déposées à pH=12.5.

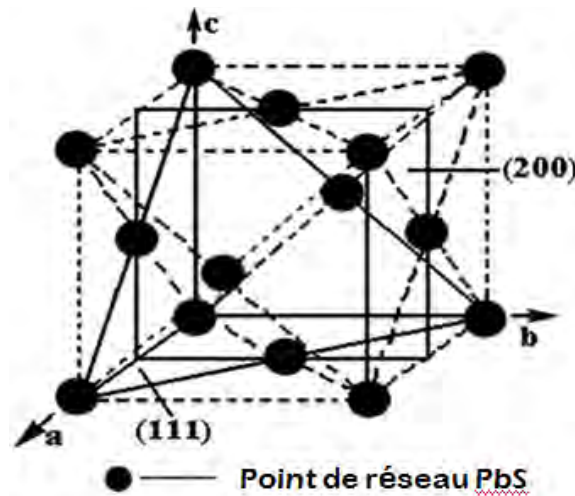


Figure III.19. La maille élémentaire du cristal PbS.

b. Taille des cristallites et contrainte

La taille moyenne des cristallites a été calculée pour les plans prédominants (111) ou (200) en utilisant l'équation de Debye-Scherrer (équation II.9). La figure III.20 montre la variation de la taille des cristallites D en fonction du pH du bain. L'influence du pH sur la taille des cristallites est notable. La taille des cristallites augmente avec le pH avec un saut considérable, de 10 à 70 nm, lorsqu'on passe du pH 12 au 12.5. Ceci est en parfait accord avec les observations faites pour les spectres de diffraction RX. La phase amorphe dans les couches minces préparées à faibles pH disparaît laissant place à une phase poly-cristalline et ce dans une transition abrupte dès qu'on augmente le pH à la valeur 12.5 qui correspond à grand apport de matière avec une régression du taux de croissance. Un autre fait important à noter est la variation inverse de la taille des cristallites par rapport à la contrainte au sein du réseau des couches étudiées (figure III.20). La régression de l'épaisseur du film pour un pH supérieur à 12 (tableau III.1) conduit probablement à une détente dans l'échantillon qui se traduit par une diminution de la contrainte et qui permet l'expansion des cristallites.

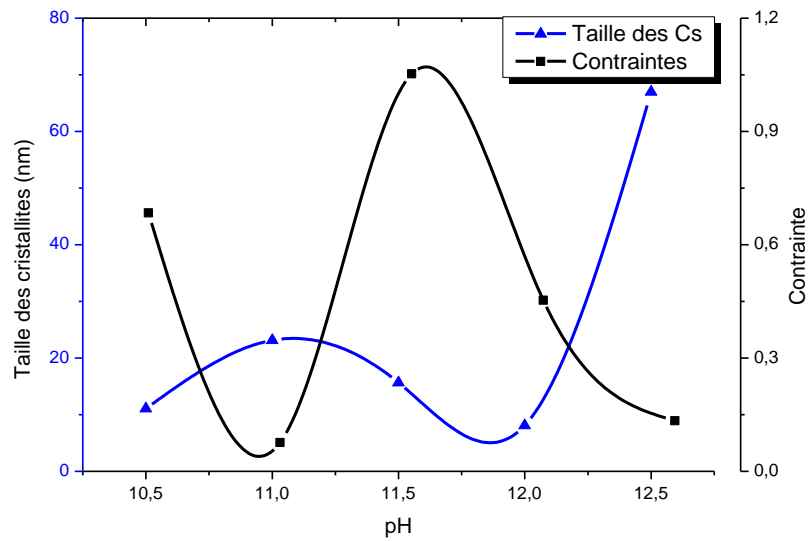


Figure III.20. Les variations de la taille des cristallites et des contraintes dans les films PbS déposés en fonction du pH du bain chimique.

III.3. Etude optique

a. Transmittance

Les spectres de transmittance, pour les longueurs d'onde du domaine du visible et du proche infrarouge, des couches minces PbS préparées avec différents pH sont représentés dans la figure III.21. L'ensemble des couches minces présente une faible transmittance dans le domaine du visible. Le facteur de transmittance dans le domaine infrarouge varie de 1 à 35%. Cette différence peut être expliquée par la variation des épaisseurs des couches déposées.

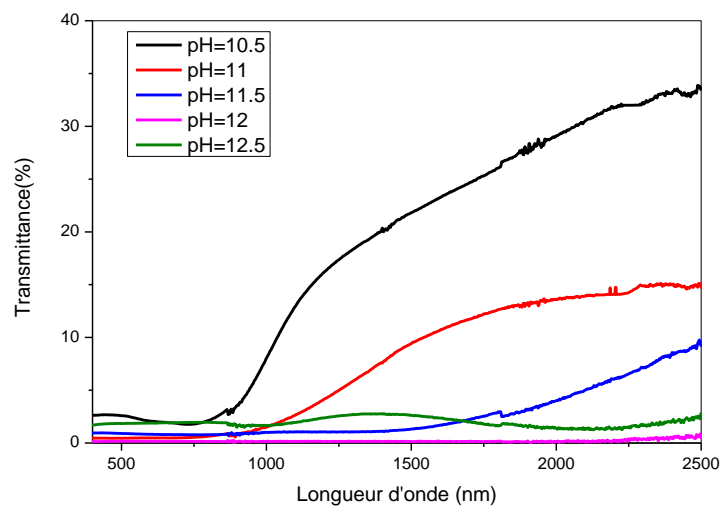


Figure III.21. Les spectres de transmittance des couches minces PbS préparées avec différents pH.

La nature nanocristalline des films étudiés semble évidente avec une absorption maximale dans le domaine visible-proche infrarouge du spectre (figure III.21). Dans ce domaine spectral, le PbS massif a une absorption minimale. Le seuil d'absorption de ce dernier est à 3000 nm à température ambiante [23]. A partir du spectre de transmittance, figure III.21, le seuil d'absorption des échantillons étudiés est dans le visible pour un faible pH (10.5) puis se décale vers les grandes longueurs d'onde avec l'augmentation du pH. La nature nanocristalline des films PbS est ainsi confirmée.

b. Indice de réfraction

La variation de l'indice de réfraction n , déduit des données expérimentales de transmittance ajustées en utilisant les équations de Swanepoel, est rapportée dans la figure III.22. Comme montré dans la figure, l'indice n des couches minces étudiées varie dans la gamme (3.2 - 4.1). La grande constante diélectrique du PbS fait que son indice de réfraction et sa réflectivité soient importants.

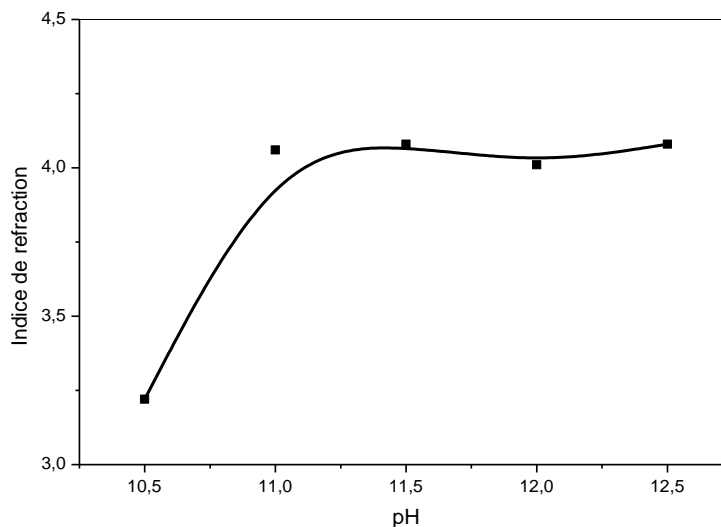


Figure III.22. L'indice de réfraction des couches minces de PbS en fonction du pH.

c. Gap Optique

En tenant compte du processus de transition optique directe du PbS nous avons tracé $(ah\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ et estimé les énergies de gap optique pour les films PbS déposés à différents pH. Ces estimations sont reportés dans la figure III.23 pour chaque valeur de pH.

Comme il peut être observé, les valeurs du gap optique mesurées varient de 0.78 à 1.13 eV et sont, donc, nettement supérieures à sa valeur dans le PbS massif (0.41 eV).

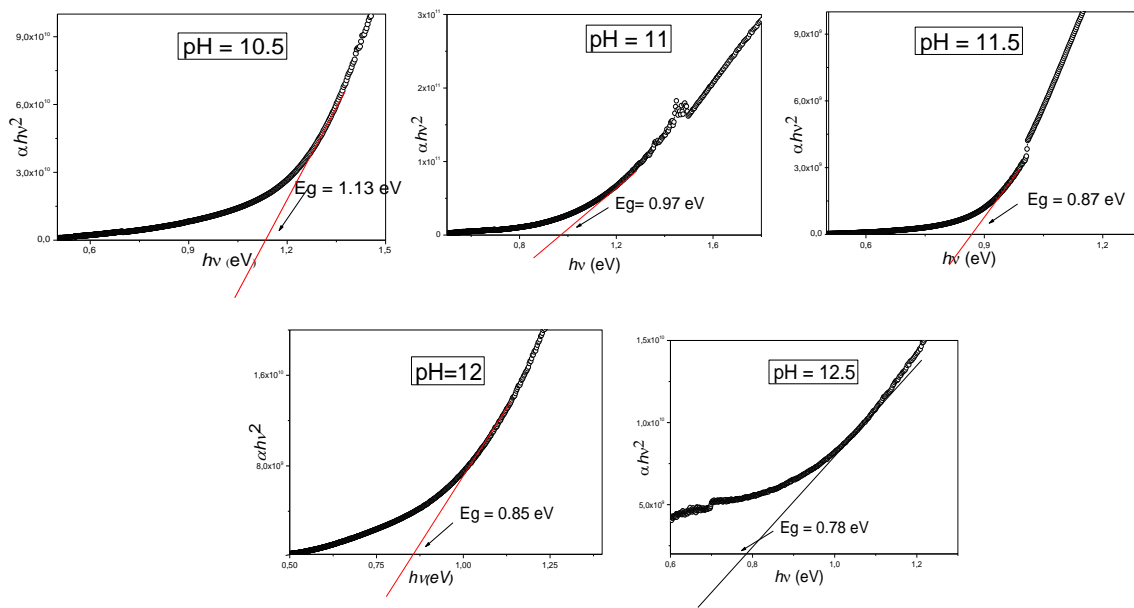


Figure III.23. Variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ pour l'estimation du gap optique des couches minces PbS déposées à différents pH.

L'élargissement de la bande interdite est une conséquence de l'effet du confinement quantique, mentionné précédemment par F. Göde et al. [120] et Moreels et al. [121], du à la petite taille des cristallites (entre 10 et 23 nm) dans les films préparés à un pH dans la gamme 10.5-12. La valeur du gap optique dans les couches étudiées est alors régie par la taille des cristallites qui est proche du rayon de Bohr dans le PbS. Pour l'échantillon préparé à $\text{pH} = 12.5$, la taille des cristallites est estimée à quelques 60 nm. Néanmoins, on observe également pour ce dernier un élargissement de la bande interdite (0.78 eV). K.C Preetha et al [23] rapportent, en agrément avec nos observations, une décroissance de la valeur du gap optique avec l'augmentation du pH. Ils ont expliqué ce fait par l'agglomération de nano-cristallites dans des cristallites plus larges.

d. Energie d'Urbach

L'énergie d'Urbach E_u (le désordre), est estimée par la méthode d'extrapolation à partir de la variation $\ln(\alpha)$ en fonction $h\nu$ pour les couches minces PbS déposées à différents pH. La variation des valeurs obtenues de E_u est représentée dans la figure III.24. Le désordre au sein des films PbS étudiés augmente avec le pH jusqu'à atteindre une valeur maximale pour un $\text{pH}=12$ et décroît au delà de cette valeur. Cette variation est, probablement, liée à celle du taux de croissance. En effet, un taux de croissance élevé conduit à une précipitation du dépôt d'une couche mince et, par conséquent, à un désordre élevé au sein du réseau de cette dernière. Au contraire, un lent dépôt génère une couche mince de structure plus ordonnée comme le

prouvent les résultats de diffraction RX. L'augmentation de l'épaisseur (tableau III.1) conduirait, également, à plus de désordre. M.M. Abbas et al [37], au cours de leur étude de l'influence des températures et temps de dépôt sur les couches minces PbS déposées par voie chimique, ont observé l'augmentation du désordre E_u avec l'épaisseur des films. Ce fait a été attribué à l'augmentation des défauts et des états localisés dans le gap optique.

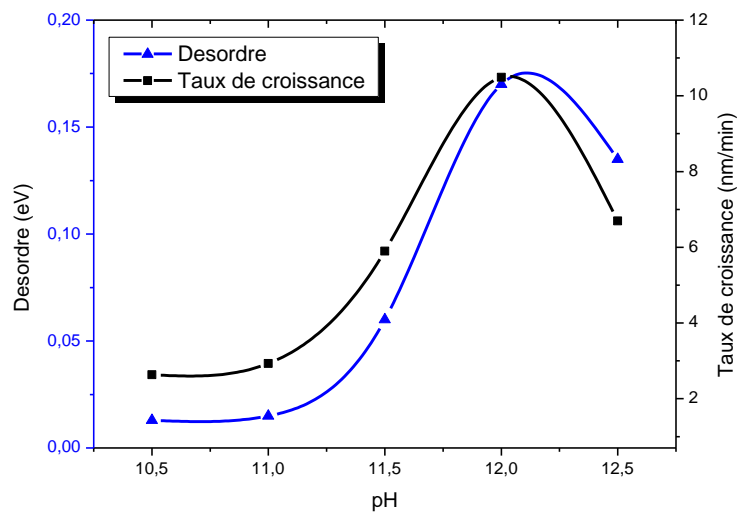


Figure III.24. Variation du désordre E_u et du taux de croissance pour les couches minces PbS déposées à différents pH.

III.4. Etude électrique

Dans le tableau III.1, nous avons rapporté la variation de la conductivité électrique mesurée par effet Hall pour les films déposés avec variation de pH. Indépendamment de la valeur du pH utilisé, la conductivité électrique des films est de type p. Cependant, celle-ci varie dans une gamme de valeurs entre 0.14 et 2.23 ($\Omega.cm$)⁻¹. Elle est décroissante avec l'augmentation du pH jusqu'à atteindre une valeur minimale pour le pH=12 après lequel elle augmente.

Tab.III.1. Les épaisseurs moyennes, mobilités, valeurs et type de conductivité des couches minces PbS déposées à différents pH.

pH	10.5	11	11.5	12	12.5
Epaisseur moyenne (nm)	160	180	350	630	400
Conductivité ($1/\Omega.cm$)	2,23	1.82	0.33	0.14	1.11
Mobilité	15.36	10.23	0.59	0.41	4.92

$(cm^2.Vs)$					
Type du film	p	p	p	p	p

La variation de la conductivité dans les films est due à la mobilité des porteurs (tableau III.1) qui semble varier inversement au désordre dans les films PbS étudiés (figure III.24) entraînant probablement des défauts qui entravent le mouvement des porteurs.

IV. Mélange de deux précurseurs de plomb

Dans les trois premières séries de ce chapitre, nous avons étudié les couches minces de PbS déposées avec un seul précurseur de plomb. Les résultats expérimentaux ont montré que les diverses propriétés structurales, morphologiques, optiques et électriques dépendent du type de précurseur utilisé: acétate de plomb ou nitrate de plomb. Nous avons expliqué que cette différence est causée par deux mécanismes réactionnels différents qui donnent naissance à la couche. Celui du nitrate ($HPbO^{2-} + SH^- \rightarrow PbS + 2 OH^-$) procède cluster par cluster, tandis que pour l'acétate de plomb ($Pb^{2+} + S^{2-} \rightarrow PbS$) le processus se fait ion par ion.

Dans le but de faire croître des couches PbS selon la combinaison des deux mécanismes en parallèle, nous avons jugé intéressant de mélanger les deux sources ensemble avec des proportions variées et d'étudier les diverses propriétés des couches résultantes.

IV.1. Etude de l'effet de différents mélanges de deux sources de Pb

Pour cette quatrième série, l'essence de notre étude s'est axée sur l'influence du mélange de deux différents précurseurs de plomb, en l'occurrence l'acétate et le nitrate de plomb, sur la croissance des couches minces PbS ainsi que sur leurs propriétés structurales, morphologiques, optiques et électriques. Les conditions expérimentales détaillées sont regroupées dans le tableau II.1.c (chapitre II). Le reste des conditions est maintenu tel quel durant l'étude de cette série: l'eau distillée comme solvant, la concentration de la thiourée de 1M, un pH = 12.5, un temps de dépôt de 2h30 et une température de bain de 60°C. Pour simplifier, nous désignons par V_1 et V_2 les volumes utilisés, en millilitres, de l'acétate et du nitrate de plomb, dans cet ordre. Nous affecterons à chaque échantillon, selon le mélange des deux précurseurs dont il résulte, une notation de PbS: $V = \frac{V_1}{V_1+V_2}$ comme indiqué dans le tableau III.2.

Tab.III.2. Les codes PbS: V attribués à chaque échantillon selon le mélange $\frac{V_1}{V_1+V_2}$ des deux précurseurs de Pb utilisés.

Mélange $V = \frac{V_1}{V_1+V_2}$	0	0.2	0.4	0.5	0.6	0.8	1
Échantillon PbS: X	PbS:0	PbS:0.2	PbS:0.4	PbS:0.5	PbS:0.6	PbS:0.8	PbS:1

IV.1.1. Cinétique de croissance

Sur le tableau III.3, nous avons rassemblé les valeurs estimées des épaisseurs et des taux de croissance calculés des films en fonction du mélange V des deux précurseurs du Pb utilisés. Le taux de croissance des différents films varie dans la plage de 3 à 5 nm/min, les épaisseurs atteignent des valeurs proche de 1 μm ce qui est assez conséquent pour des couches minces déposées par CBD. Pour obtenir des films épais, d'un micron et plus, il est souvent nécessaire de faire une multitude de dépôts [13]. Habituellement, dès qu'une épaisseur maximale est atteinte (environ 500 ou 600 nm), les réactions dans le bain prennent un sens inverse et diminuent l'épaisseur de la couche en cours de croissance. Les films de faibles épaisseurs peuvent, généralement, ne pas être homogènes. Les agglomérats diffuseraient de façon hétérogène sur le substrat [13]. Lors de notre étude comparative des deux précurseurs [126], l'acétate et le nitrate de plomb, nous sommes parvenus à dire que l'acétate de plomb favorise la croissance par le processus ion par ion, tandis que le nitrate de plomb conduit plutôt à une croissance par le processus cluster par cluster. Le processus ion par ion ne permet généralement pas une précipitation homogène (du moins inférieure à celle du mécanisme cluster par cluster) et tend alors à produire des films de plus grande épaisseur finale [17]. Ce fait est valable même si le mécanisme résultant est un mélange des deux mécanismes [17]. Ceci pourrait expliquer les grandes épaisseurs (entre 750 et 950 nm) de nos couches minces PbS préparées par un mélange des deux précurseurs et donc probablement par la combinaison des deux mécanismes. Pour l'échantillon PbS:0.5, on note la moins importante épaisseur de cette série, d'une valeur d'environ 500 nm. Étant donné que pour cet échantillon les taux de nitrate et d'acétate de plomb sont égaux, nous présumons que les deux mécanismes de croissance, ion par ion et cluster par cluster, ont une même probabilité de se produire. Ces deux mécanismes peuvent se produire, alternativement et indépendamment l'un de l'autre. Ce cas a déjà été observé lors d'un dépôt de PbSe [127, 128] où, sous certaines conditions, deux domaines distincts de petits cristaux (cluster par cluster) et de grands cristaux (typique du processus ion par ion) ont été observés.

Tab.III.3. Les épaisseurs moyennes, les taux de croissance et les pourcentages atomiques du Pb et S dans les couches minces PbS: V déposées.

<i>Echantillon PbS: V</i>	<i>PbS:0.2</i>	<i>PbS:0.4</i>	<i>PbS:0.5</i>	<i>PbS:0.6</i>	<i>PbS:0.8</i>
<i>Épaisseur moyenne (nm)</i>	890	730	490	940	850
<i>Taux de croissance (nm/min)</i>	4.9	4.1	2.7	5.2	4.7
<i>Atomes Pb (%)</i>	31.14	36.85	38.50	26.52	30.28
<i>Atomes S (%)</i>	47.64	55.97	61.50	34.30	45.95
<i>E_a (eV)</i>	0,044	0,048	0,082	0,041	0.047

Dans le tableau III.3, nous avons également reporté les valeurs, en pourcentage, des atomes de Pb et de S extraites des résultats EDX. Nous remarquons que le nombre d'atomes de Pb dans nos films varie inversement avec le taux de croissance. Nous rappelons que la masse atomique du plomb est de 207.2 g. mol⁻¹ et est de 32.06 g. mol⁻¹ pour le soufre. La grande masse du Pb ralentit probablement la vitesse de croissance. Donc plus le nombre d'atomes de Pb est grand moins le taux de croissance est grand et plus le film est mince.

IV.1.2. Etude structurale

La figure III.25 montre les spectres de diffraction des rayons X des films minces de PbS déposés avec différents mélanges V des précurseurs de Pb, l'acétate de plomb et le nitrate de plomb. Les spectres affichent différents pics de diffraction pour des angles 2θ qui sont affectés, en comparant les sommets des pics avec les fichiers standards des rayons X, aux plans de diffraction (111), (200), (220), (311), (222), (400), (331), (420) et (422) indiquant la formation de la structure du PbS, cubique de type NaCl. Les structures sont bien cristallisées et aucune phase amorphe n'est observée. L'absence d'autres pics de diffraction suggère qu'aucune autre phase cristalline telle que PbO n'est formée. L'orientation préférentielle de la croissance est suivant le plan (200) et ce indépendamment du taux de mélange V . Cependant, la croissance selon le plan (111) est aussi très importante pour les couches PbS:0.2, PbS:0.4, PbS:0.6 et PbS:0.8 qui sont les plus épaisses. La même observation a été faite, dans la série de la variation de pH, pour l'échantillon d'épaisseur maximale. Nous avons stipulé que dans le cas d'apport de beaucoup de matière, la croissance se fait autant dans la direction (200) que dans la direction (111). Pour une épaisseur moindre, l'échantillon PbS:0.5 favorise visiblement la croissance selon le plan (200) ce qui rejoint notre raisonnement de la série

précédente se basant sur le fait que ce plan a la plus faible énergie de surface et donc le premier abordé par les particules.

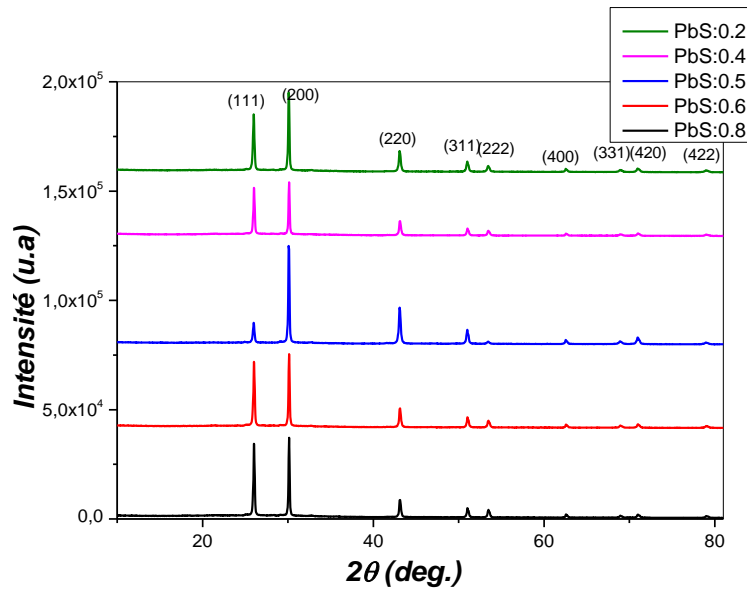


Figure III.25. Spectres de diffraction RX des couches PbS: V déposées avec différents taux de mélanges des précurseurs de Pb.

a. Taille des cristallites

La taille moyenne des cristallites a été calculée pour les plans prédominants (111) et (200) séparément en utilisant l'équation de Debye-Scherrer (équation II.9). La figure III.26 montre la variation de la taille des cristallites D suivant ces deux plans en fonction du mélange V des précurseurs de Pb. Il peut aisément être remarqué que les dimensions des cristallites suivant le plan (200) sont plus grandes que celles suivant le plan (111). Elle varie entre 68 et 82 nm pour le premier tandis qu'elle prend valeur dans la gamme 54-60 nm pour le second. Il a précédemment été précisé que le processus ion par ion produit de plus grandes cristallites que le processus cluster par cluster [17]. Il serait probable que le mécanisme ion par ion préfère la croissance suivant le plan (200) tandis que le mécanisme cluster par cluster préfère la croissance suivant le plan (111) comme suggéré lors de l'étude de nos deux premières séries [126].

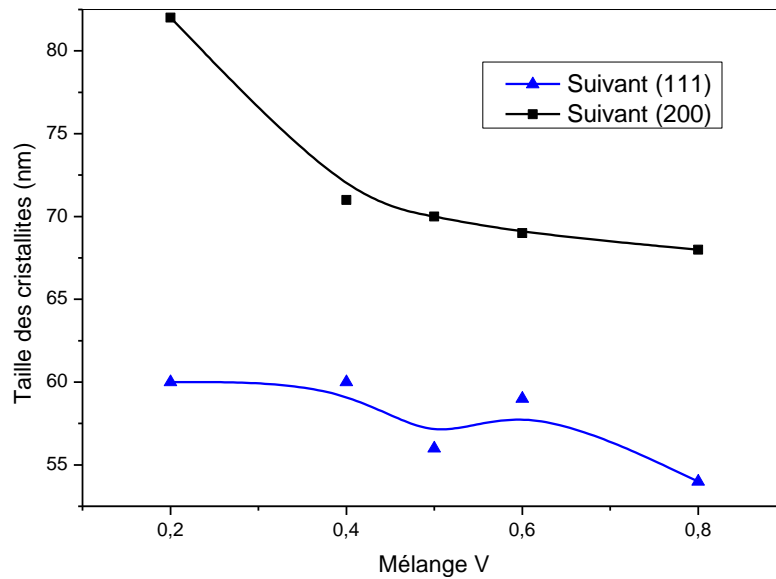


Figure III.26. La variation de la taille des cristallites suivant les plans (111) et (200) pour les couches minces PbS déposées à partir de différents mélanges V des précurseurs de Pb.

IV.1.3. Morphologie de surface (images MEB)

L'observation des surfaces des couches minces en microscope électronique à balayage permet la vérification de 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 mélanges V des précurseurs de Pb sont représentées sur la figure III.27.

D'après la figure III.27, la surface des films est désordonnée et dense. Les échantillons PbS des mélanges 0.2, 0.4, 0.6 et 0.8 ont une morphologie granulaire et quelque peu poreuse. Le mélange des deux mécanismes, ion par ion et cluster par cluster, par lequel ces films sont obtenus engendre de grands taux de croissance et épaisseurs (tableau III.3) ceci pourrait expliquer la densité, la non homogénéité et la présence d'agrégats en surface. Nous constatons, par contre, que l'échantillon PbS:0.5 est le plus compact et lisse avec de très petits agrégats en surface. Ce dernier film est obtenu, d'après nos précédentes conclusions, par la succession des deux mécanismes. Les particules qui se déposent ont probablement plus de temps, avec un faible taux de croissance (tableau III.3), de s'arranger pour former un film plus lisse et plus compact.

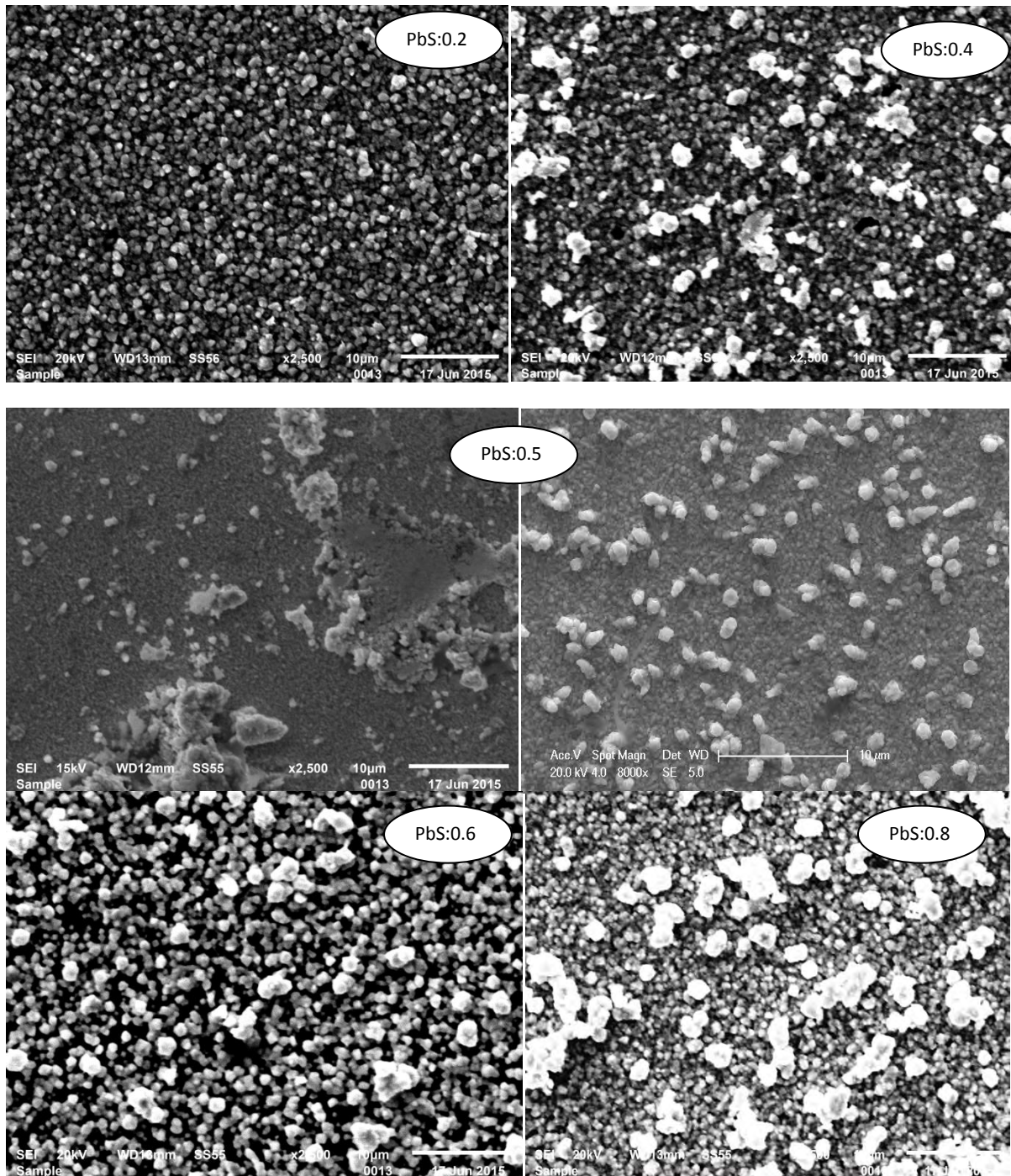


Figure III.27. Les images MEB des couches minces PbS déposées à partir de différents mélanges V des précurseurs de Pb.

IV.1.4. Etude optique

a. Transmittance

La figure III.28 représente les spectres de transmittance, pour les longueurs d'onde du domaine du visible et du proche infrarouge, des couches minces PbS préparées avec différents mélanges V des précurseurs de Pb. L'ensemble des couches minces présente une faible

transmittance dans le domaine du visible. Le facteur de transmittance dans le domaine infrarouge varie de 4 à 30%. Cette différence peut être expliquée par la variation des épaisseurs des couches déposées.

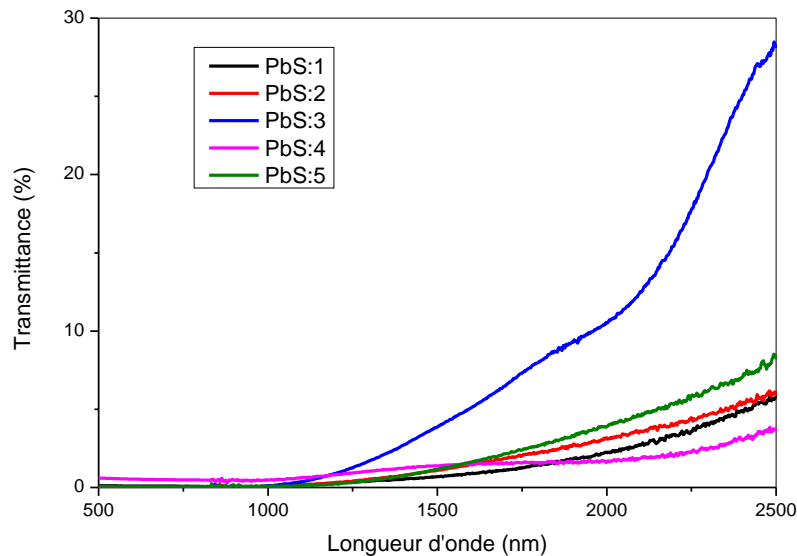


Figure III.28. Les Spectres de transmittance en fonction de la longueur d'onde des films $PbS:V$ préparés avec différents mélanges de sources de Pb.

L'absorption maximale dans le domaine visible-proche infrarouge du spectre (figure III.28) témoigne de la nature nanocristalline des films [23]. Il est tout de même important de noter que l'absorption des couches PbS reste modérée d'autant plus pour les faibles épaisseurs. Les mesures de transmittance n'ayant pas subi de correction de réflectivité ne devraient pas être directement converties en absorption [17]. Les chalcogénures de plomb, le PbS en l'occurrence, ont de grands constants diélectriques (donc grand indice de réfraction et grande réflectivité) ce qui fait que le masquage des faibles absorptions par la réflexion est probable.

b. Gap optique et énergie d'Urbach

Les variations du gap optique et du désordre de nos échantillons en fonction du mélange V sont représentées dans la figure III.29. Le gap et l'énergie d'Urbach varient inversement l'un par rapport à l'autre. Ceci indique clairement que le gap dans nos films est contrôlé par le désordre. Le mélange des deux mécanismes de croissance, ion par ion et cluster par cluster, engendre un grand taux de croissance. Une vitesse de croissance élevée ne laisse pas assez de temps aux atomes de s'organiser et d'occuper les sites les plus stables. Ceci a pour

conséquence l'apparition d'une grande densité de défauts dans la structure du film obtenu qui se traduit par un fort désordre au sein de son réseau.

Le gap des films résultants du mélange des précurseurs de Pb varie légèrement dans la gamme 0.65-0.81 eV et un désordre entre 0.23 et 0.38 eV.

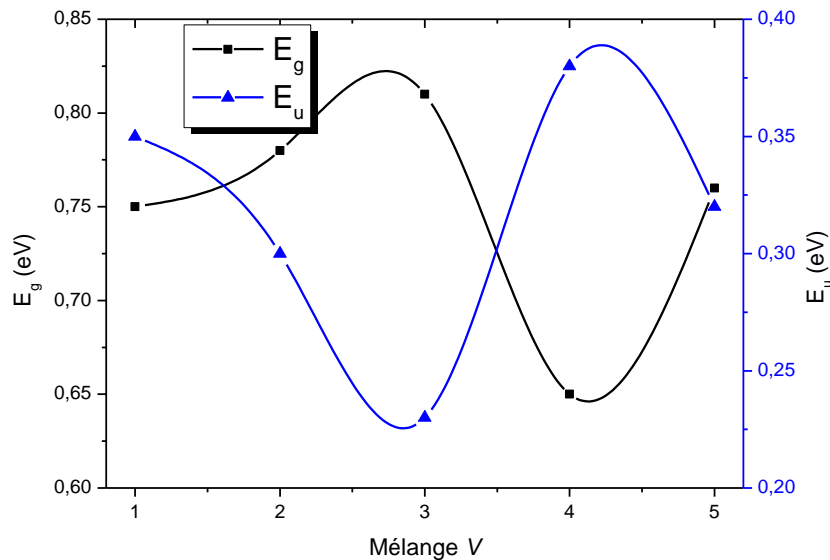


Figure III.29. La variation du gap optique et du désordre pour les films PbS préparés avec les différents mélanges V .

IV.1.5. Etude électrique

Les mesures de la résistance, en fonction du mélange V , ont été réalisées à l'obscurité sur des structures coplanaires, comme il a été mentionné dans le chapitre précédent.

Sur la figure III.30, pour calculer les énergies d'activation de nos films, nous avons rapporté les valeurs du logarithme des conductivités σ en fonction de l'inverse de la température de mesure qui a été variée de 3 à 43 °C. La conductivité électrique σ des films est sensible à la température et augmente de façon continue indiquant la diminution de la résistance, comme il est connu chez les semiconducteurs. En effet, la libération des porteurs libres avec l'augmentation de la température réduit la résistance du semiconducteur.

La conductivité électrique de nos échantillons et de type p indépendamment du mélange utilisé (par Effet Seebeck).

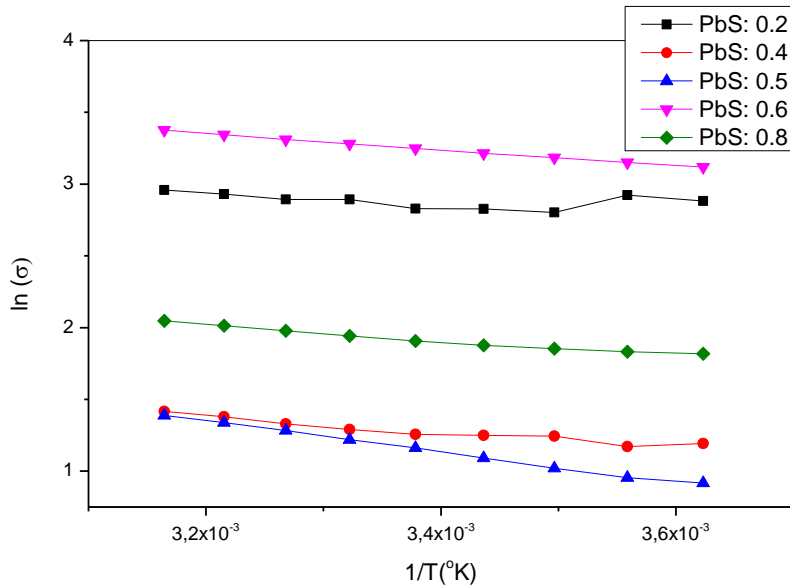


Figure III.30. La variation du logarithme de la conductivité σ en fonction de l'inverse de la température pour les films PbS préparés avec les différents mélanges V .

Le même raisonnement que pour l'étude électrique des séries 1 et 2 est valable. La conductivité de nos films semble être contrôlée par les défauts de structure. Plus le taux de croissance est élevé plus il y a de défauts en sein des films. La conductivité de nos échantillons varie inversement avec le taux de croissance.

L'énergies d'activation varie à l'inverse de la conductivité électrique. En effet, la conductivité σ est reliée à son énergie d'activation E_a par la relation :

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{k.T}\right) = q \cdot p \cdot \mu \quad (\text{II.15})$$

IV.2. Etude de l'effet du temps de dépôt

L'essentiel de notre étude pour cette partie s'est porté sur l'effet du temps de dépôt sur les différentes propriétés des films minces de PbS préparés. Des couches minces de PbS ont été déposées avec un mélange de quantités égales des précurseurs de Pb, 2.5 ml d'acétate de plomb et 2.5 ml de nitrate de plomb, avec différents temps de dépôt (90, 120, 150 et 180 min). Les autres conditions expérimentales, regroupées dans le tableau II.1.d (chapitre II), sont maintenues fixes durant l'étude de cette série: l'eau distillée comme solvant, la concentration de la thiourée de 1M, pH=12.5 et une température de bain de 60°C.

IV.2.1. Cinétique de croissance

La figure III.31 représente la variation du taux de croissance (l'épaisseur finale estimée sur le temps de dépôt) des films PbS préparés à différents temps de dépôt. Le taux de croissance augmente clairement avec le temps de dépôt (entre 2 et 3.5 nm/min) ce qui est expliqué par l'apport progressif de matière sur le substrat. Cette même variation a été observée dans plusieurs autres études [24, 129]. S. Hariach a étudié l'effet du temps de dépôt sur la croissance des couches minces de CdS préparées par CBD [8]. Après 60 min de croissance linéaire, une saturation est observée pour une épaisseur d'une valeur d'environ 750 nm après laquelle elle diminue légèrement. Ce comportement a été expliqué par l'appauvrissement de la solution en ions puis la dissolution du film dans le bain après saturation. Cette régression n'a pas été observée pour notre cas probablement à cause de la faible épaisseur finale obtenue (580 nm). On observe qu'à partir de 120 min il y a un changement dans le mécanisme de croissance qui augmente le taux de dépôt. Ce phénomène peut être remarqué à partir du changement de la pente.

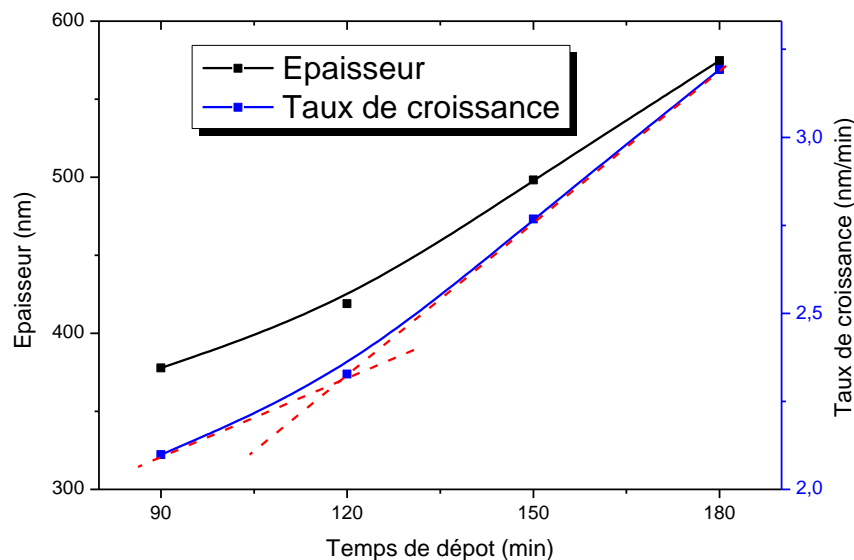


Figure III.31. La variation des épaisseurs et taux de croissance des couches minces PbS préparées à différents temps de dépôt.

IV.2.2. Etude structurale

Les spectres de diffraction RX des films minces de PbS préparés à différents temps de dépôt sont représentés sur la figure III.32. Différents pics de diffraction sont observés pour des angles 2θ de 26 °, 30 °, 43 °, 51 °, 53.5 °, 62.6 °, 68.8 °, 70.9 ° et 79 ° affectés aux plans de diffraction (111), (200), (220), (311), (222), (400), (331), (420) et (422) indiquant la

formation de la structure c.f.c du PbS. Aucune autre phase cristalline n'est formée vu l'absence d'autres pics de diffraction. Les principales caractéristiques des spectres demeurent les mêmes pour tous les échantillons avec une augmentation de l'intensité de la totalité des pics avec l'épaisseur, ce qui est proportionnel au nombre de cristallites dans les films formés. D'autres auteurs ont rapporté cette même variation pour les dépôts de PbS par CBD simple ou assistée par micro-onde [24, 129]. Cette amélioration est considérable lors du passage de 1 h 30 à 2 h de temps de dépôt ce qui nous impose un temps minimal pour obtenir une bonne cristallinité des couches. L'orientation préférentielle de la croissance des couches PbS préparées est suivant le plan (200) indépendamment du temps de dépôt. En réalité, il serait plus convenable de raisonner en terme de quantité de matière déposée sur le substrat et pour ce, le facteur temps devrait être combiné avec le facteur concentration du bain en ions mis en jeu ou encore avec l'épaisseur des films obtenus. Lors de notre étude de l'effet du pH (série 3), nous avons conclu que la croissance se fait principalement suivant le plan (200) ayant la plus faible énergie de surface. Cette orientation préférentielle se sature après le dépôt d'une certaine quantité de matière ou s'amoinndrie en cas de diminution de cette matière (cas de dissolution des films dans la solution et régression de l'épaisseur). Par conséquent, la croissance suivant le plan (111) prend plus d'ampleur. S. Seghaier et al [102], en augmentant le temps de dépôt, ont obtenu ce changement d'orientation préférentielle pour une couche d'environ 700 nm. Ils observent un même changement lors de l'augmentation de la concentration du nitrate de Pb (précurseur de Pb utilisé). Le temps de dépôt influe donc sur l'orientation préférentielle de la croissance des films PbS à condition que ceux-ci atteignent une certaine épaisseur. Cette épaisseur est supérieure à celle obtenue pour les couches PbS: 0.5 (déposées avec un mélange de quantités égales des deux précurseurs de Pb) en 3h de temps, qui est d'environ 580 nm.

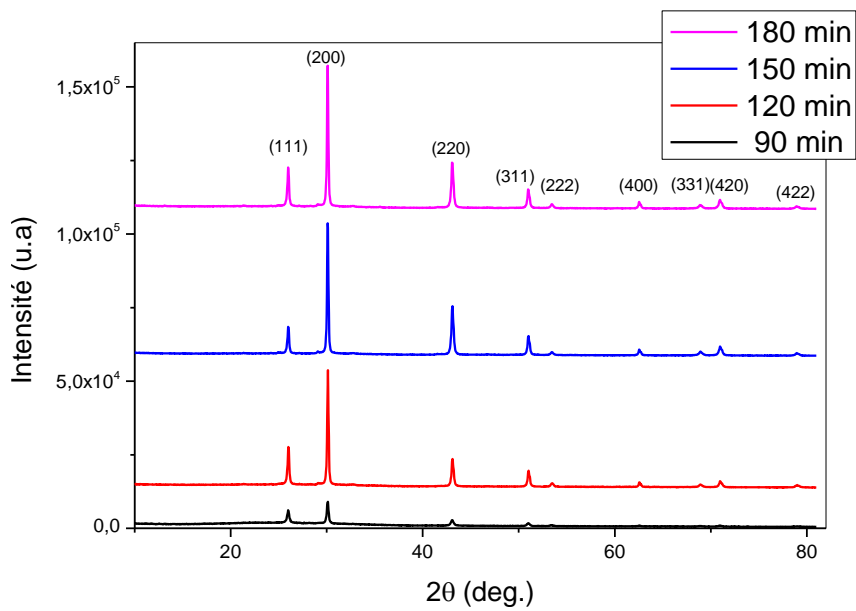


Figure III.32. Les spectres DRX des couches minces PbS préparées à différents temps de dépôt.

a. Taille des cristallites et contrainte

A partir de spectre des rayons X nous avons calculé la taille des cristallites et la contrainte, dans la direction (200) de la croissance la plus intense, pour les films préparés à différents temps de dépôt. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure III.33.

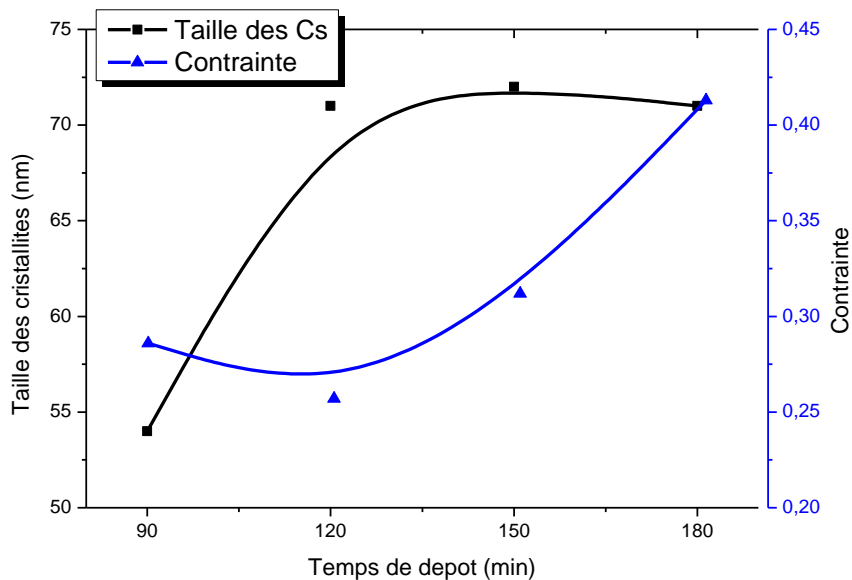


Figure III.33. La variation de la taille des cristallites et de la contrainte pour les films PbS préparées à différents temps de dépôt.

La taille des cristallites augmente avec le temps de dépôt variant entre 90 et 120 min. En effet, l'augmentation du temps de dépôt est souvent accompagnée d'une augmentation de la taille des cristallites [24, 129]. Nous constatons, néanmoins, une stagnation voire une diminution de cette taille en allant jusqu'à 180 min de dépôt. Cette variation est en agrément avec celle observée par d'autres auteurs [102]. Ceci est probablement lié au fait de l'augmentation de la contrainte (figure III.33) probablement due à une densification des films avec l'accroissement de l'épaisseur en fonction du temps (figure III.31). Une grande contrainte, à 150 min de temps de dépôt, entrave la croissance des cristallites puis en augmentant d'avantage elle les comprime diminuant légèrement de leur taille.

IV.2.3. Etude optique

a. Transmittance

Les spectres de transmittance, pour les longueurs d'onde du domaine du visible et du proche infrarouge, des couches minces PbS préparées à différents temps de dépôt sont représentés dans les figures III.34. L'ensemble des films présente une faible transmittance dans le domaine du visible. Le facteur de transmittance dans le domaine infrarouge varie de 20 à 40%. Cette différence peut être expliquée par la variation des épaisseurs des couches déposées. Des ondulations apparaissent dans le proche infrarouge pouvant être des franges d'interférence. En effet, l'aspect des films déposés est, à vu d'œil, lisse. Il se pourrait également que ce soit des impuretés qui ont causé une absorption au niveau de ces bosses.

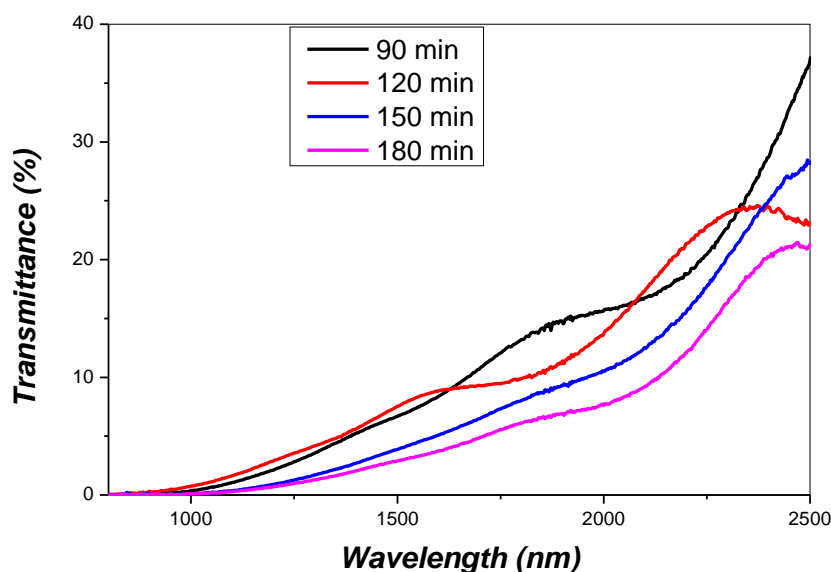


Figure III.34. Les spectres de transmittance des couches minces PbS préparées à différents temps de dépôt.

b. Indice de réfraction

La figure III.35 représente la variation de l'indice de réfraction n , à une longueur d'onde de 1200 nm, des couches minces PbS préparées à différents temps de dépôt. La totalité des films présente un indice de réfraction élevé, comme il est bien connu pour le PbS. Ses valeurs varient dans la gamme 3.1-4.2 et augmente avec l'augmentation du temps de dépôt jusqu'à 120 min, pour atteindre une saturation à partir de ce temps. Ceci est probablement dû à l'augmentation de l'épaisseur (figure III.31). M.M. Abbas et al [24] note ce même comportement d'augmentation de l'indice n dans tout le domaine visible-proche infrarouge en augmentant l'épaisseur des films PbS.

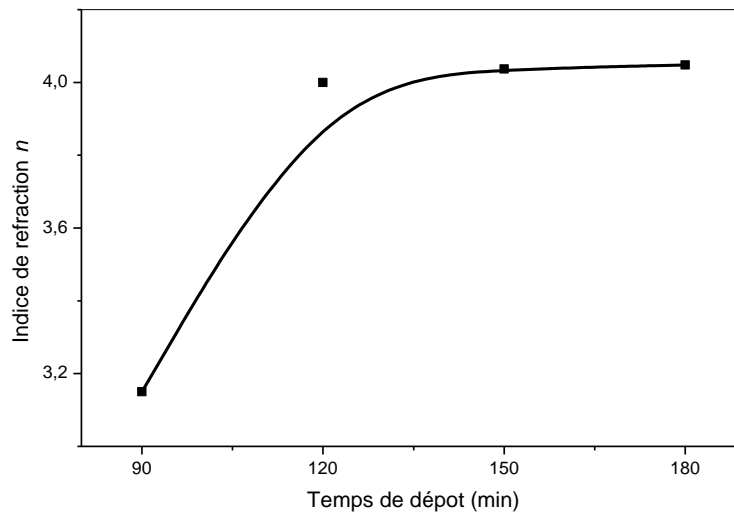


Figure III.35. La variation de l'indice de réfraction n pour les films PbS préparés à différents temps de dépôt.

c. Gap optique et désordre

Les variations du gap optique et du désordre des échantillons de cette série en fonction du temps de dépôt sont représentées dans la figure III.36. L'énergie de gap diminue de 0.91 à 0.76 eV avec l'augmentation du temps de dépôt de 90 à 180 min. Cette diminution est probablement le résultat de l'augmentation du désordre E_u au sein des films déposés. La figure III.36 indique clairement que le gap E_g dans nos films est contrôlé par le désordre. Comme il a été rapporté dans plusieurs études [24, 37], l'augmentation de l'épaisseur conduit à l'apparition de plus de défauts et d'états localisés dans le gap.

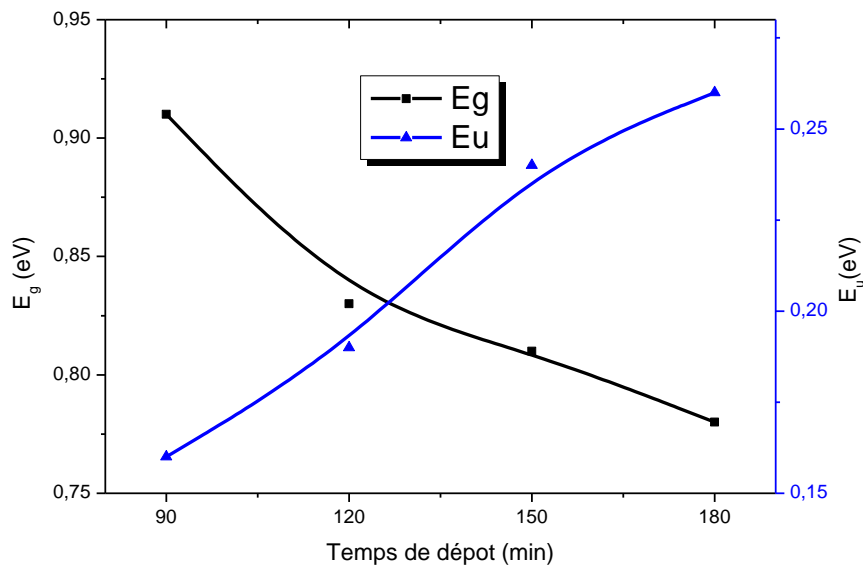


Figure III.36. La variation du gap E_g et du désordre E_u dans les couches minces PbS préparées à différents temps de dépôt.

IV.2.4. Etude électrique

a. Conductivité

Les mesures de la résistance, en fonction de la température, ont été effectuées 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 des films par pulvérisation DC. Les conductivités électriques des films ont été déduites de la résistivité et de la géométrie de chaque échantillon étudié (voir chapitre II).

Sur la figure III.37, nous avons rapporté les valeurs des conductivités σ en fonction de la température de mesure qui varie de 3 à 43 °C. La conductivité électrique des films augmente de manière progressive avec la température de mesure ce qui indique la diminution de la résistance. Ceci témoigne du caractère semi-conducteur de nos films. L'élévation de la température engendre une augmentation de la concentration des porteurs libres au sein des films et, par conséquent, la réduction de la résistance du matériau.

En utilisant la méthode thermopower (Effet Seebeck), la conductivité électrique de tous les échantillons PbS de cette série préparés à différents temps de dépôt s'est révélée de type p.

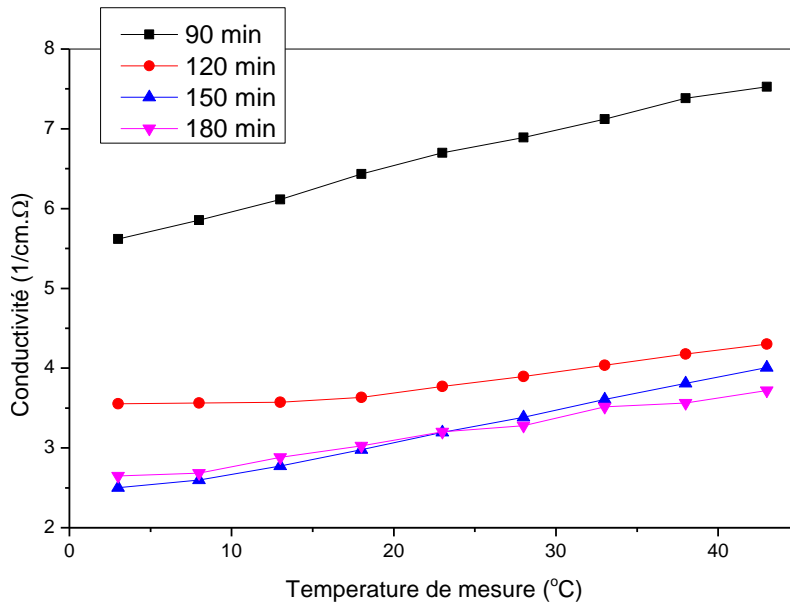


Figure III.37. La variation de la conductivité à l'obscurité en fonction de la température de mesure pour les couches minces PbS préparées à différents temps de dépôt.

La conductivité électrique dans les semiconducteurs est causée par l'excitation thermique des électrons, par les impuretés, les défauts et la non-stœchiométrie du réseau [47]. Nous avons noté un rétrécissement du gap optique avec l'augmentation du temps de dépôt (figure III.36) ce qui est censé augmenter les porteurs intrinsèques et, par conséquent, améliorer la conductivité. Or, la conductivité des films PbS diminue avec l'augmentation du temps de dépôt. Par ailleurs, les échantillons PbS présentent un désordre croissant (figure III.36) et, donc, une augmentation des défauts dans la structure. En effet, l'augmentation du taux de croissance et de l'épaisseur engendre des interstices de soufre et de Pb; ces deux types de défauts sont des défauts donneurs qui causent la réduction des trous par compensation ce qui explique la diminution de la conductivité. Dans nos films PbS, la conductivité semble être contrôlée par les impuretés et les imperfections, ils sont donc semiconducteurs extrinsèques.

b. Energie d'activation

Dans la figure III.38, nous avons rapporté la variation de l'énergie d'activation E_a en fonction du temps de dépôt. Les valeurs de E_a ont été obtenues en calculant l'inverse de la pente de $\ln(\sigma)$ en fonction de l'inverse de la température de mesure, exprimée en Kelvin (figure insérée III.38). E_a augmente avec le temps de dépôt et ce, à l'inverse de la variation de la conductivité de nos échantillons. L'équation II.15 justifie parfaitement cette variation.

Les énergies d'activation des films déposés prennent valeurs dans l'intervalle 0.05-0.11 eV.

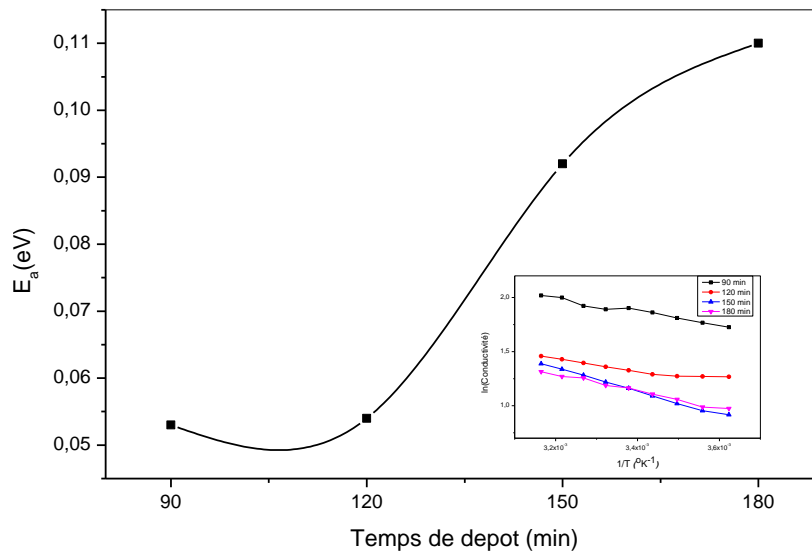


Figure III.3. La variation de l'énergie d'activation des films PbS préparées à différents temps de dépôt.
Figure insérée. La variation du logarithme de la conductivité en fonction de l'inverse de la température.

Chapitre IV

*Résultats et discussion des films PbS dopés
et leurs hétérostructures*

I. Introduction

Dans ce chapitre nous présentons les résultats des caractérisations structurales, morphologiques, optique et électrique des échantillons dopés par différents éléments à savoir, les nanoparticules d'or, le cuivre et le zinc. Nous étudions l'influence du taux et de la nature du dopant sur les propriétés des films PbS. Nous poursuivons cette investigation par l'étude des hétérojonctions réalisées à base de couches minces de PbS: PbS/CdS/FTO et PbS/ZnS/FTO (les couches absorbantes PbS sont dopées Zn ou co-dopées Zn-Au).

II. Effet du dopage des films PbS par des nanoparticules d'or

Dans cette 6^{ème} série, le travail consiste à étudier l'effet du dopage par des nanoparticules d'or sur les propriétés des couches minces PbS. Ces dernières ont été soumises à des analyses structurales, optiques et électriques, ce qui a conduit au calcul de plusieurs paramètres. Le dopage de nos couches a été réalisé par l'introduction d'un volume (0, 0.3 et 0.5 ml) de la solution colloïdale de nanoparticules d'or (voir chapitre II) dans le bain chimique. La composition du bain de départ et les conditions opératoires sont maintenues fixes (tableau II.2.a): 1 M de thiourée, acétate de plomb comme précurseur de Pb, l'eau distillée comme solvant, un pH de 12.8, un temps de dépôt de 3h et une température de bain de 60°C.

Tous les films PbS:Au déposés présentent un même aspect: de couleur grise foncée, lisses et réfléchissants. Nous avons noté, lors du processus de déposition, que les solutions qui contiennent des nanoparticules de Au mettent plus de temps à noircir que celles sans nanoparticules d'or. Le noircissement de la solution, étant un signe qui indique la formation du PbS. Cette observation nous laisse conclure que la vitesse de croissance des films est ralentie avec l'addition des nanoparticules de Au. La variation de l'épaisseur des films avec le taux de dopage aux nanoparticules Au est représentée dans le tableau IV.2. L'épaisseur des couches augmente légèrement de 420 nm à 500 nm avec le dopage. Ceci est probablement liée à la grande taille des nanoparticules incorporées dans les films comparativement aux tailles des atomes Pb et de S.

II.1. Etude structurale

La figure IV.1 représente les spectres de diffraction des rayons X des films minces PbS déposés avec différents taux de dopage en or Au : 0 ml, 0.3 ml et 0.5 ml. Les spectres présentent neuf pics de diffractions, situés à différents angles 2θ , affectés aux plans (111), (200), (220), (311), (222), (400), (331), (420) et (422) indiquant la formation de la phase PbS.

L'effet du dopage sur les intensités observées des pics est notable. Le nombre de cristallites, qui est inversement proportionnel à ces intensités, diminue avec le taux de dopage. Nous remarquons, en outre, l'absence de pics représentatifs de la phase Au dans les films dopés. Cela montre probablement que les nanoparticules Au sont uniformément dispersées au sein du réseau des films PbS et ne forment pas d'amas pouvant diffracter. Cette même remarque a été faite lors d'une étude de l'influence du dopage de films de TiO₂ par des nanoparticules de Au [130]. Il peut également être supposé qu'à 2θ de valeur 53.5° il y a superposition du plan (511) de la phase Au (carte n° 021095) avec le plan (222) de la phase PbS. En plus de la détérioration de la cristallinité des couches PbS avec l'incorporation des nanoparticules d'or, on note également un changement de l'orientation préférentielle de (111) dans le cas sans dopage vers (200) pour les échantillons dopés Au. Ceci indique un changement dans la croissance en présence des nanoparticules de Au. Le changement dans l'orientation préférée a été observé dans de nombreux autres matériaux [22, 23, 27, 131] indiquant la croissance en trois dimensions des cristallites. Un des premiers mécanismes de croissance d'une couche mince proposés consiste à envisager différentes vitesses de croissance selon la normale aux plans cristallins de surface. Ce mécanisme qualifié de sélection évolutionnaire a été proposé par Van der Drift en 1967 [132]. La vitesse de croissance selon la normale à la surface d'un plan sera élevée si ce plan possède une densité atomique surfacique élevée et une vitesse de diffusion superficielle faible. Dans la direction perpendiculaire au substrat, les grains ayant la plus forte vitesse de croissance ont tendance à se développer au détriment de ceux ayant une vitesse de croissance plus faible, ce qui se traduit par une orientation préférentielle dans l'ensemble de la couche [131]. Le plan (200) de la phase PbS est normal à la surface du substrat et a une densité atomique élevée. La grande concentration d'ions dans le bain, en particulier après addition des nanoparticule de Au qui ont une grande masse, ralentie probablement la vitesse de croissance des films à cause de leur faible déplacement dans la solution. La croissance du film sans dopage se produit certainement avec des ions plus rapides. Ceci justifie l'orientation préférentielle de la croissance du film non dopé suivant le plan (200). Par ailleurs, les ions du bain avec dopage sont plus lents; la minorité rapide engendre une croissance selon le plan (200) et la majorité croît selon le plan (111) qui sera l'orientation préférentielle.

Dans la figure IV.1, on voit clairement que la totalité des pics s'affaiblissent en intensité avec l'augmentation du taux de dopage Au. Dans les couches minces PbS déposées par CBD, il est souligné que l'épaisseur du film, la température du bain, la température de recuit et le taux de

dopage influencent significativement l'intensité des pics et la cristallisation des films [37, 133].

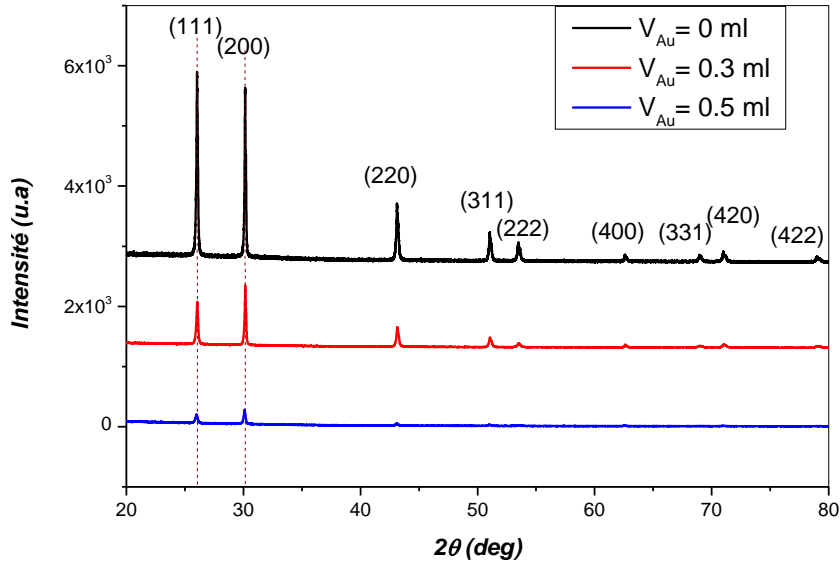


Figure IV.1. Spectres de diffraction RX des couches PbS déposées avec différents taux de dopage aux Np's d'or.

a. Taille des cristallites, contrainte et dislocations

La taille moyenne D des cristallites et la contrainte ε au sein du réseau des films PbS, déposés avec différents taux de dopage aux nanoparticules d'or, ont été calculées à partir des largeurs à mi-hauteur des pics les plus intenses. La densité de dislocations dans les films a été calculée à partir de la formule suivante [42,134]:

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

Le tableau IV.1 rassemble les valeurs obtenues de D , ε et δ . La taille des cristallites est sensible à l'incorporation des nanoparticules Au dans les films PbS. Comme le montrent les résultats dans le tableau IV.1, la taille des cristallites D augmente avec le taux de dopage Au, elle croît de 100 à 160 nm. Ceci explique la diminution du nombre de cristallites, déduite des résultats DRX. L'accroissement de la taille des cristallites est probablement le résultat de la diminution des joints de grains et des défauts au sein des films préparés. Ces derniers sont exprimés par une densité de dislocations décroissante avec le dopage (tableau IV.1). Une augmentation de la taille des cristallites a également été obtenue par d'autres auteurs pour des couches minces de PbS chimiquement déposées et dopées avec Sb ou Sn [54, 57] qui était expliquée par une diminution des contraintes et des dislocations dans le réseau des films.

La contrainte ε dans le réseau des films PbS de cette série augmente pour le taux de dopage de 0.3 ml (tableau IV.1) indiquant l'incorporation du dopant dans le réseau du film. Pour le taux de dopage de 0.5 ml d'or colloïdal, nous observons une diminution de la contrainte ε . Ce fait peut être dû au placement des atomes de Pb et Au interstitiels dans les joints de grains ce qui dissipe et conduit à une réduction de la concentration des imperfections dans le réseau induisant une croissance des cristallites.

La densité de dislocations dans les films PbS, calculée par la relation de Williamson et Smallman (équation IV.1), diminue également avec le taux de dopage aux nanoparticules de Au. Une dislocation est un défaut linéaire dans un cristal. La densité de dislocation, définie comme étant la longueur des lignes de dislocation par unité de volume du cristal. Contrairement aux lacunes et atomes interstitiels, les dislocations ne sont pas des imperfections à l'équilibre, i.e. les considérations thermodynamiques ne suffisent pas à rendre compte de leur existence dans les densités observées [57]. La diminution de la densité de dislocations, de 9.6×10^9 à 4×10^9 ligne/cm², suggère que les films deviennent plus cristallins.

Tab.IV.1. La variation de la taille des Cs, de la contrainte et des densités de dislocation dans les couches minces PbS déposées avec différents taux de dopage aux Np's d'or.

<i>Au Colloidal (ml)</i>	<i>Taille des Cs (nm)</i>	<i>Contrainte ε ($\times 10^{-2}$)</i>	<i>Densité de dislocations δ ($\times 10^9$ line/cm²)</i>
<i>0</i>	102	1.05	9.61
<i>0.3</i>	106	1.25	8.89
<i>0.5</i>	158	0.73	4.00

II.2. Etude optique

a. Transmittance

Les spectres de transmittance des films PbS préparés avec différents taux de dopage Au, dans le domaine du visible et du proche infrarouge, sont représentés sur la figure IV.2. Les films PbS: Au présentent une faible transmittance dans l'intervalle 3% - 5%. Une légère diminution de celle-ci, dans le proche infrarouge, avec l'augmentation du taux de dopage. La diminution de la transmittance est généralement attribuée à l'augmentation de l'épaisseur des films (tableau IV.2). Une très faible transmittance est observée, dans le domaine du visible, pour le film PbS non-dopé (0 ml d'or colloïdal) tandis que les films dopés avec 0.3 et 0.5 ml présentent une transmittance encore plus faible, quasi-nulle. Il apparaît clairement que le

dopage des films PbS aux nanoparticules d'or induit une absorption supplémentaire dans le domaine du visible. Il peut être admis que ce fait est lié aux propriétés optiques particulières des nanoparticules Au. Les dimensions nanométriques de ces particules conduisent à un phénomène d'interaction lumière-matière qui leur est propre: la résonance de plasmons de surface. Il résulte de ce phénomène une bande d'absorption intense dans le visible [135].

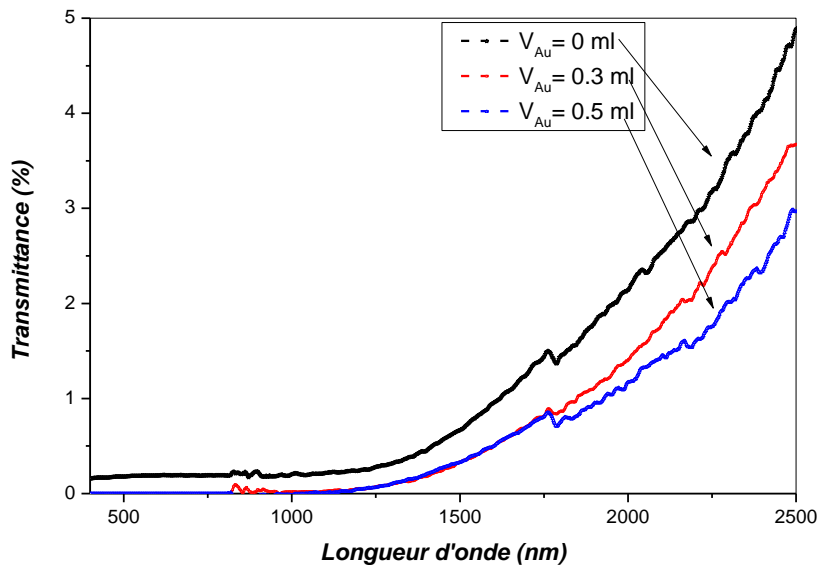


Figure IV.2. Les spectres de transmittance des couches minces PbS préparées avec différents taux de dopage aux Np's d'or.

b. Gap optique

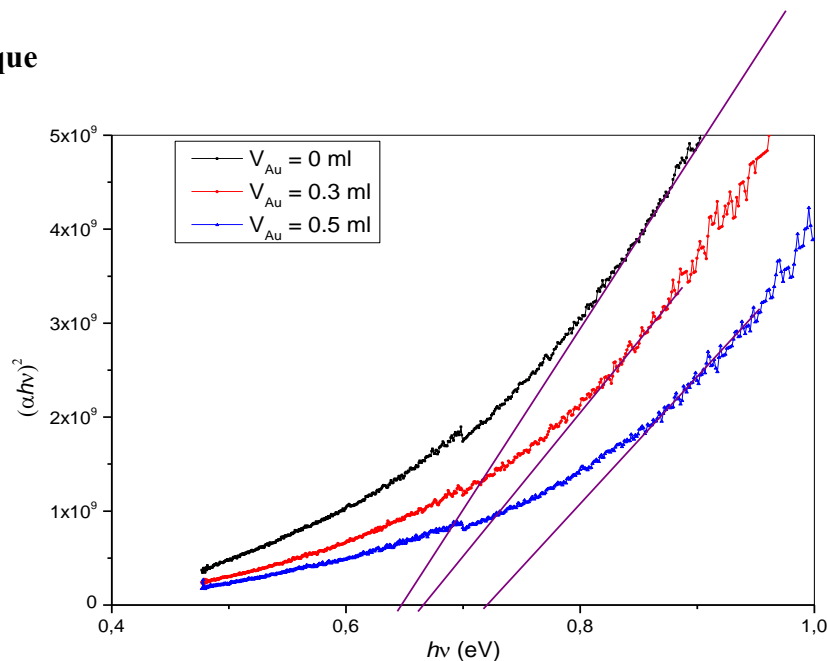


Figure IV.3. Variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ pour l'estimation du gap optique des couches minces PbS déposées avec différents taux de dopage aux Np's Au.

Sur la figure IV.3, nous avons représenté la variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ pour l'estimation du gap optique des couches minces PbS déposées avec différents taux de dopage aux Np's Au. Les résultats obtenus sont reportés dans le tableau IV.2. Ils indiquent que l'incorporation des nanoparticules d'or tend à élargir légèrement le gap optique, et ce, de 0.64 eV pour l'échantillon PbS non dopé à 0.72 eV pour celui réalisé avec un ajout de 5 ml d'or colloïdal dans le bain de dépôt. La contribution des ions Au^+ dans les sites substitutionnels de Pb^{2+} et les atomes Au interstitiels provoque l'élargissement de la bande interdite causé par l'augmentation de la concentration des porteurs de charges. Le connu effet Burstein-Moss est du au déplacement du niveau de Fermi vers la bande de valence. Les états remplis bloquent l'excitation thermique ou optique ce qui fait que l'écart d'énergie mesuré à partir du début de l'interbande est décalé vers de plus grandes valeurs [136]. L'effet Burstein-moss a, également, été observé lors d'un dopage de films de TiO_2 par des nanoparticules Au [130].

Tab.IV.2. La variation des épaisseurs, gap optique E_g et désordre E_u dans les couches minces PbS déposées avec différents taux de dopage aux Np's d'or.

<i>Or colloïdal</i> (ml)	<i>Épaisseur</i> (nm)	E_g (eV)	E_u (eV)
0	420	0.64	0.25
0.3	440	0.66	0.32
0.5	500	0.72	0.36

c. Energie d'Urbach

La variation de l'énergie d'Urbach de nos films PbS en fonction du taux de dopage aux nanoparticules d'or est reportée dans le tableau IV.2. La valeur de E_u calculée varie de 0.25 à 0.36 eV. La valeur minimale de E_u sans le dopant affirme que le processus de croissance des dépôts est en équilibre thermodynamique relatif et son augmentation avec le taux de dopage est évidente et confirme l'incorporation des atomes de Au dans la matrice PbS. Cet accroissement de E_u peut être justifié par l'introduction d'états de défauts à l'intérieur de la bande interdite expliquée en terme d'un mécanisme de relaxation des contrainte due à l'augmentation de l'épaisseur des films dopés Au, comme il a été suggéré dans une étude de couches minces de CdO dopées par des nanoparticules de Au [130].

II.3. Etude électrique

a. Conductivité

Sur la figure IV.4, nous avons rapporté les valeurs des conductivités σ en fonction de la température de mesure qui varie de 3 à 43 °C des couches minces PbS dopées par différents taux de nanoparticules de Au. La conductivité électrique des films, mesurée à l'obscurité, augmente de manière progressive avec la température de mesure ce qui indique la diminution de la résistance. Ceci est une caractéristique typique des semiconducteurs. L'incorporation des nanoparticules de Au améliore la conductivité d'un ordre de grandeur. Cette dernière varie dans l'intervalle (5 - 65)/ Ω .cm.

L'augmentation 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 charges indépendamment du taux de dopage, ce qui est en accord avec les résultats de nombreux auteurs [42, 45, 137].

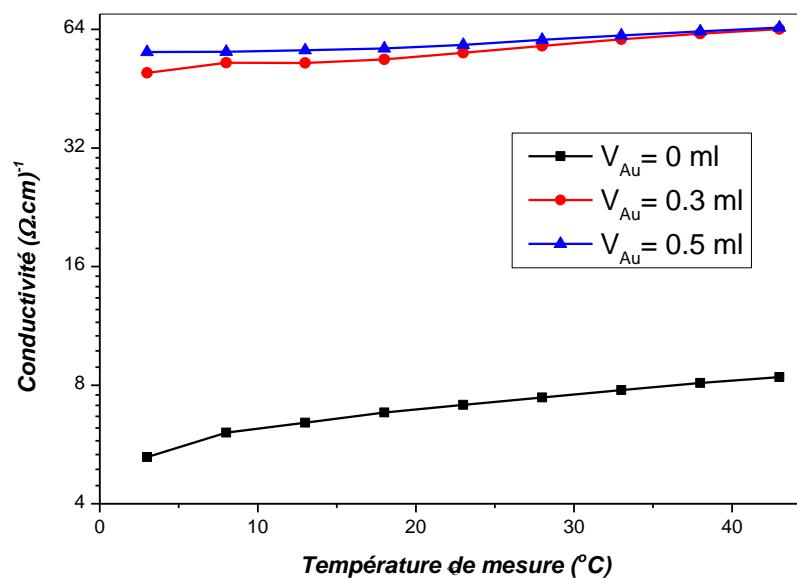


Figure IV.4. La variation de la conductivité électrique en fonction de la température de mesure pour les films PbS préparés avec différents taux de dopage aux Np's d'or.

L'amélioration de la conductivité avec le taux de dopage aux Np's Au (figure IV.4) peut être interprétée, d'une part, par l'augmentation du nombre des porteurs de charges (tableau IV.3) provenant des ions accepteurs Au⁺ incorporés dans les emplacements substitutionnels ou interstitiels de cations de Pb²⁺ et d'autre part, par la réduction des joints de grains et des défauts dans les films. Les résultats de la bibliographie montrent que le dopage des films minces PbS par Al induit, également, une amélioration de la conductivité [134, 137]. Au

contraire, les couches minces PbS:Zn deviennent plus résistives en augmentant le taux de dopage [42].

b. Porteurs de charge et énergie d'activation

La variation de la concentration des porteurs de charge dans les films PbS mesurée par Effet Hall, en fonction du dopage aux nanoparticules de Au, est reportée dans le tableau IV.3. Une augmentation de plus de quatre décades est constatée pour un ajout de 0.5 ml d'or colloïdal dans le bain de dépôt. Ceci explique parfaitement l'amélioration de la conductivité avec le dopage (figure IV.4).

Tab.IV.3. La variation de l'énergie d'activation E_a , concentration des porteurs et de la mobilité dans les couches minces PbS déposées avec différents taux de dopage aux Np's d'or.

V_{Au} (ml)	E_a (eV)	Concentration des porteurs de charge ($1/cm^2$)	Mobility ($cm^2.Vs$)
0	0.070	$5.33 \cdot 10^9$	$1.48 \cdot 10^4$
0.3	0.054	$3.24 \cdot 10^{12}$	$3.05 \cdot 10^3$
0.5	0.039	$1.02 \cdot 10^{13}$	$1.57 \cdot 10^2$

Les valeurs de l'énergie d'activation des films déposés, mesurées dans un intervalle de température 3-43 °C, sont rassemblées dans le tableau IV.3. E_a varie entre 0.04 et 0.07 eV. E_a étant l'énergie minimale nécessaire à la conduction, ces valeurs sont nettement au dessous de la valeur attendue (valeur du gap). Il est possible que les échantillons soient très chargés en impuretés, ce qui a pour effet de réduire l'énergie d'ionisation des porteurs [138]. Des énergies d'activation très faibles sont, également, synonymes de conduction extrinsèque.

III. Effet du dopage des films PbS par différents éléments (Zn, Cu et Np's de Au)

Pour cette série d'échantillons, nous avons concentré nos efforts sur l'étude des propriétés optiques et électriques des couches minces PbS dopées par trois différents éléments: le zinc, le cuivre et les nanoparticules d'or. Le dopage de nos couches consiste à introduire un volume de 0.2 ml d'acétate de zinc, de sulfate de cuivre et d'or colloïdal pour le dopage par Zn, Cu et Au, respectivement. Les paramètres restant invariables sont: 1 M de thiourée, acétate de plomb comme précurseur de Pb, l'eau distillée comme solvant, un pH égal à 12.8, un temps de dépôt

de 150 min et une température de bain égale à 60°C. Le tableau II.2.b résume les conditions opératoires des dépôts PbS de cette série.

Tab.IV.4. La variation des épaisseurs, et désordre E_u des couches minces PbS dopées avec différents éléments.

Dopant	-----	Np's de Au	Zn	Cu
<i>Épaisseur moyenne (nm)</i>	460	500	300	250
E_u (eV)	0.27	0.30	0.37	0.41
E_g (eV)	0.64	0.71	1.46	1.27

Tous les films PbS déposés, dopés avec Zn, Cu ou Au, présentent, observés à l'œil nu, une forte réflectivité. Ils sont lisses, d'un gris noirâtre. La variation de l'épaisseur des couches PbS, avec les différents dopages, est représentée dans le tableau IV.4. L'augmentation du nombre d'ions dans le bain, due au dopage, réduit leur mobilité dans la solution par manque d'espace libre, ce qui induit un ralentissement du dépôt sur le substrat [54, 57]. Nous en concluons une diminution du taux de croissance indépendamment du type du dopant. Cet effet s'exprime en termes de diminution d'épaisseur pour les dopages au zinc ou au cuivre. Pour le dopage Au, l'effet du ralentissement de la vitesse de croissance est probablement compensé par la grande taille du dopant qui fait légèrement augmenter l'épaisseur du film [130]. Un dopage en Al avec des quantités importantes fait également augmenter l'épaisseur des films PbS [41].

III.1. Etude structurale

La figure IV.5 représente les spectres de diffraction des rayons X des films minces PbS non dopés et dopés avec les différents éléments: Au, Cu et Zn. Les spectres affichent des pics de diffractions situés à différents angles 2θ affectés aux plans (111), (200), (220), (311), (222), (400) et (331) indiquant la formation de la phase PbS pour tous les films. Nous observons que les intensités des pics pour les films PbS sont affectées par le dopage; elles diminuent pour le dopage aux nanoparticules de Au et augmentent pour ceux au Zn et au Cu. Nous remarquons l'apparition d'une bosse pour les spectres DRX respectifs des films PbS:Cu et PbS:Zn. Celle-ci est généralement indicatrice de l'apparition d'une phase amorphe au sein du film mais peut être également due à la diffraction du substrat en verre (amorphe) causée par les faibles épaisseurs des deux films PbS:Cu et PbS:Zn (tableau IV.4).

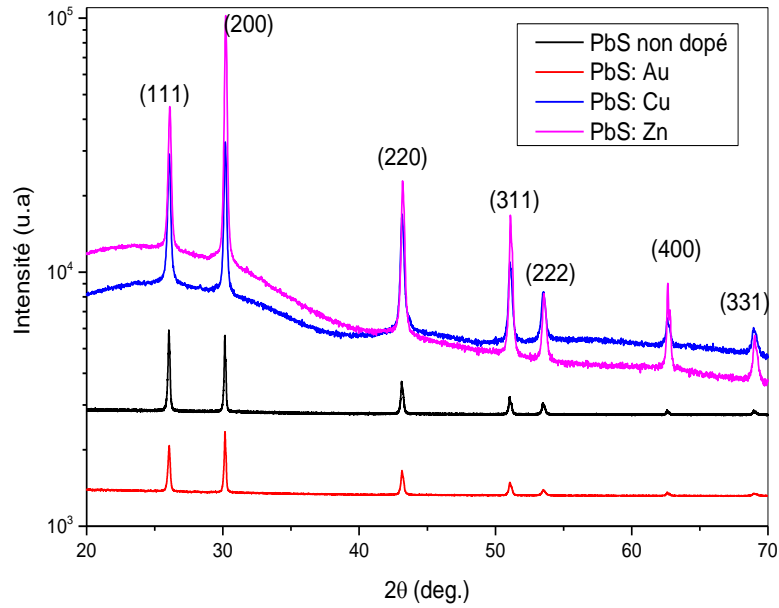


Figure IV.5. Spectres de diffraction RX des couches PbS non dopées et dopées avec différents éléments.

D'autre part, nous remarquons l'absence de pics représentatifs des dopants Au, Cu et Zn pour les films PbS: Au, PbS:Cu et PbS: Zn respectivement. Cette absence est probablement due à la dispersion uniforme de dopants dans le réseau des films PbS ne formant pas d'amas pouvant diffracter, comme suggéré dans une étude de l'influence du dopage de films de TiO₂ par des nanoparticules de Au [130]. Il peut également être supposé qu'à 2θ de valeur 53.5° il y a superposition du plan (511) de la phase Au (carte n° 021095) avec le plan (222) de la phase PbS. L'orientation préférentielle de la croissance des films déposés est suivant le plan (111) pour l'échantillon PbS non dopé et change vers la direction (200) pour les films dopés. Ceci indique probablement un changement dans la croissance en présence des dopants. Le changement dans l'orientation préférée a été observé dans de nombreux autres matériaux [22, 23, 27, 131] indiquant la croissance en trois dimensions des cristallites.

Tab.IV.5. Les paramètres estimés à partir des spectres DRX pour les films PbS en fonction du dopage.

	2θ (°)	(hkl)	β	a (Å)	D (nm)	ε (10^{-2})
PbS	26.33	(111)	0.086	5.923	102	1.05
PbS: Zn	30.19	(200)	0.125	5.914	73	1.81
PbS: Cu	30.16	(200)	0.187	5.920	50	2.72
PbS: Au	30.09	(200)	0.086	5.934	106	1.25

La contrainte ε , la taille moyenne D des cristallites et le paramètre de maille a dans le réseaux des films PbS dopés avec différents éléments (Np's au, Zn et Cu) ont été calculés à partir des largeurs à mi-hauteur β et des positions 2θ des pics les plus intenses. Leurs valeurs ont été reportées dans le tableau IV.5. Nous remarquons que la taille des cristallites est affectée par le dopage et le type du dopant. Cette dernière diminue pour les films PbS: Zn et PbS: Cu par rapport au film PbS non dopé. Cette diminution de D (environ 100 nm pour le PbS non dopé, 75 nm pour PbS:Zn et 50 nm pour PbS: Cu) peut être expliquée par le rétrécissement de la maille élémentaire dans ces films. La substitution des atomes de Pb par des atomes de Cu ou Zn dans la maille élémentaire PbS conduit à une réduction de sa taille vu leurs rayons atomiques respectifs: 154 pm, 145 pm et 142 pm (calculés à partir d'une formule fonction du nombre quantique principal n , de la charge effective du noyau et du rayon de Bohr) [139]. La taille des cristallites dans les films PbS: Au augmente quant à elle par rapport à celle dans le film non dopé (106 nm). Il est possible que les nanoparticules de Au, placées au centre des mailles PbS, exercent une contrainte expansive sur celles-ci conduisant à un rallongement du paramètre de maille a qui induit à son tour une augmentation de la taille des cristallites D dans les films PbS: Au (tableau IV.5).

Les contraintes ε , dans le réseau des films PbS dopés Au, Cu ou Zn, sont supérieures à celles du film PbS non dopé. Il est connu que l'injection du dopant dans le réseau des films engendre généralement des contraintes supplémentaires [25, 42].

III.2. Etude optique

a. Transmittance

Les spectres de transmittance des films PbS dopés avec différents éléments, dans le domaine du visible et du proche infrarouge, sont représentés sur la figure IV.5. La totalité des films présente une transmittance qui s'annule quasiment dans le visible, tandis qu'elle varie dans l'intervalle 2% - 20% dans le domaine du proche infrarouge. L'aspect réfléchissant des films déposés est, en partie, la cause des faibles valeurs de la transmittance. La différence de transmittance entre les échantillons est, quant à elle, attribuée à leur différence d'épaisseurs (tableau IV.4).

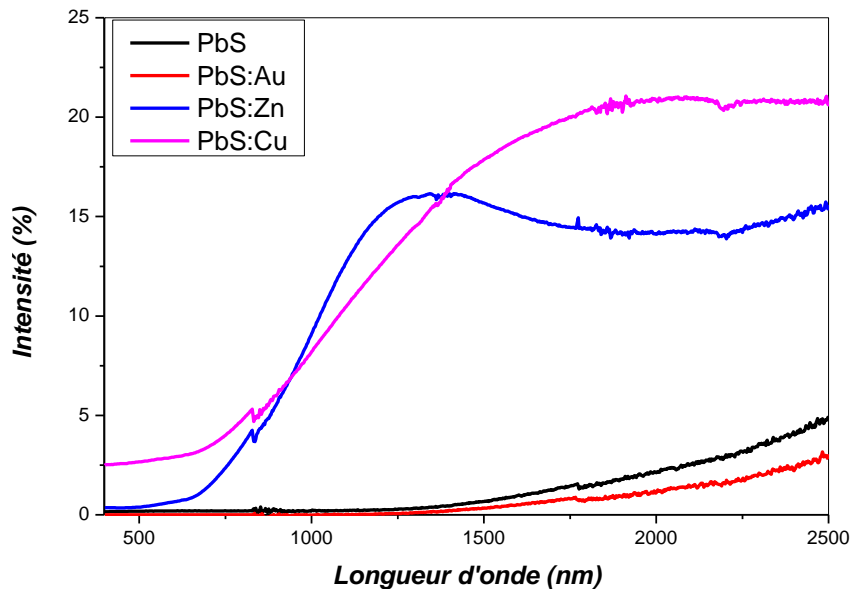


Figure IV.6. Les spectres de transmittance des couches minces PbS dopées avec différents éléments.

b. Gap optique

Sur la figure IV.7, nous avons représenté la variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ pour l'estimation du gap optique des couches minces PbS dopées avec différents éléments. Les résultats obtenus sont reportés dans le tableau IV.4. Ils indiquent que les trois dopants, Cu, Zn et Au, tendent à élargir le gap optique des films PbS. Celui-ci varie légèrement de 0.67 eV pour l'échantillon non dopé à 0.75 eV pour le film PbS: Au. D'autre part, si la couche PbS est dopée par l'un des éléments Cu ou Zn, nous avons observé un élargissement significatif (Figure IV.7.b) où sa valeur est multipliée par un facteur 2 pour atteindre 1.27 eV et 1.46 eV pour les films PbS: Cu et PbS: Zn, respectivement.

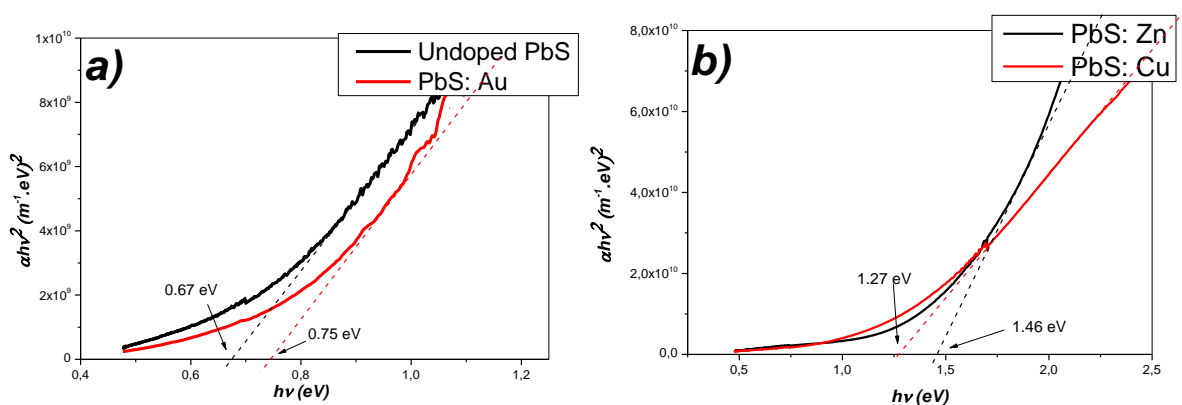


Figure IV.7. Variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ pour l'estimation du gap optique des couches minces PbS a) non dopés, dopés Au, b) dopés Zn et Cu.

L'incorporation des ions Au^+ dans les sites substitutionnels de Pb^{2+} et les sites interstitiels augmente la concentration des porteurs de charges [130]. Les films PbS ont une conductivité de type p à cause des lacunes de Pb [140]. La substitution des ions Pb^{2+} par les ions Zn^{2+} ou Cu^{2+} entrainerait davantage de lacunes [140]. Les trois dopants assurent une augmentation de la concentration des porteurs. Cette augmentation déplace le niveau de Fermi vers la bande de valence (conductivité de type p pour tous les échantillons), c'est l'effet Burstein-Moss. Le gap optique "apparent" dans les échantillons dopés est supérieur au gap de l'échantillon non dopé. Il est connu que le gap optique est sensible au dopage. Plusieurs auteurs ont observés son augmentation avec la concentration du dopant [25, 42, 130].

c. Energie d'Urbach

La variation de l'énergie d'Urbach des films PbS dopés par différents éléments est reportée dans le tableau IV.4. La valeur de E_u calculée varie de 0.27 à 0.41 eV. L'augmentation du désordre E_u est un bon indicateur de l'incorporation des atomes dopants dans la matrice PbS. Celle-ci est peut-être liée aux différents rayons atomiques des dopants; 142 pm, 145 pm et 174 pm, pour le zinc, le cuivre et l'or, respectivement. La substitution d'un atome de Pb (180 pm) par un des atomes dopants utilisés entraîne, probablement, de légères variations telles que l'angle ou la longueur des liaisons interatomiques qui conduisent à l'apparition des états électroniques localisés dans le semi-conducteur PbS, c'est la définition même du désordre [8]. Plus la différence entre le rayon de l'atome substitué (Pb) et l'atome substituant (le dopant) est grande plus les variations sont importantes et, par conséquent, le désordre est plus important.

III.3. Etude électrique

Sur la figure IV.8, nous avons rapporté les valeurs des conductivités σ en fonction de la température de mesure qui varie de 3 à 43 °C pour les films PbS dopés par différents éléments. La conductivité électrique des films, mesurée à l'obscurité, augmente linéairement avec la température de mesure ce qui est un comportement typique des semiconducteurs. L'incorporation des nanoparticules de Au améliore la conductivité d'un ordre de grandeur tandis que les dopages au Cu et Zn la dégrade. Le dopage aux nanoparticules d'or procure au film davantage de trous qui sont les porteurs majoritaires (conduction type p) et, par conséquent, améliore la conductivité. La substitution des ions Pb^{2+} par les ions Zn^{2+} ou Cu^{2+} entraîne probablement une réduction de la taille des cristallites par contraction de la maille élémentaire et ceci probablement lié à l'infériorité de la taille des dopants par rapport à la

taille de l'ion Pb^{2+} [42]. La diminution de la taille des cristallites induit une augmentation de la densité des joints de grains qui entravent le mouvement des porteurs de charge (diminution de la mobilité) et se traduit par la diminution de la conductivité dans les films PbS:Zn et PbS:Cu.

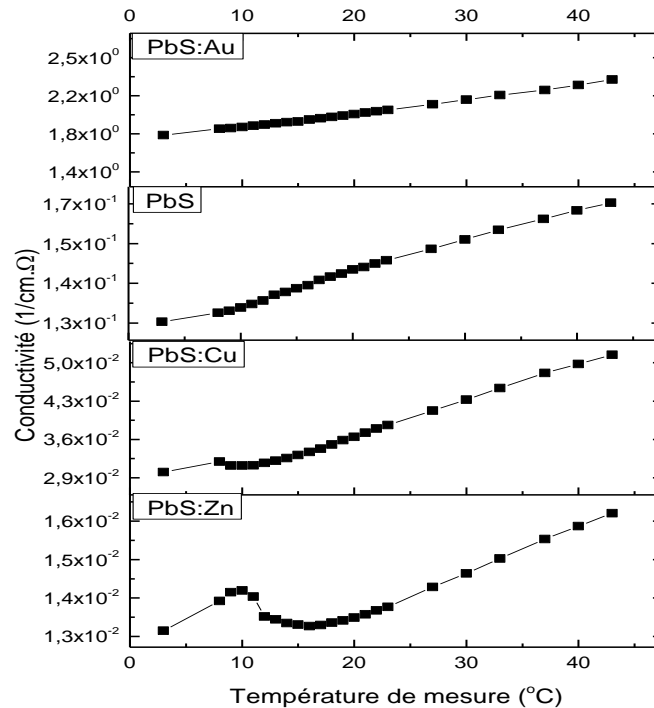


Figure IV.8. La variation de la conductivité électrique en fonction de la température de mesure pour les films PbS dopés avec différents éléments.

Nous avons observé un comportement atypique de la conductivité autour de la température 10°C (figure IV.8); la conductivité des films dopés diminue avec l'augmentation de la température dans l'intervalle 10-13 °C contrairement au comportement attendu d'un semiconducteur. Il est possible qu'un centre de pièges se soit activé dans cet intervalle de températures causant une diminution de porteurs de charges. Pour mieux comprendre ce phénomène, nous avons prévu d'effectuer des mesures de photoluminescence à différentes températures (inférieure à 10 °C, entre 10 et 13 °C et supérieure à 13 °C). Nous espérons publier les résultats de cette investigation prochainement.

IV. Structure de l'hétérojonction PbS/CdS(ZnS)/FTO

Dans cette dernière série, en quête d'application pour les couches PbS déposées lors de ce travail, nous avons réalisé trois hétérostructures, à base de PbS, utilisées comme cellules solaires en couches minces. Pour ce faire, nous avons réalisé une superposition de films: la couche PbS est la couche principale jouant le rôle de couche absorbante ; elle est le siège de la

conversion des photons en porteurs de charge, la couche CdS (ou ZnS) dite couche tampon; sa jonction avec la couche PbS permet de créer un champ électrique qui va séparer les porteurs de charge photo-générés, la couche FTO qui est la couche conductrice transparente (contact avant) et, enfin, un dépôt d'or pour former le contact arrière. Dans notre travail, les couches PbS et CdS sont préparées par la même technique de dépôt à savoir la méthode de déposition par bain chimique CBD car c'est la technique la plus préconisée pour ce genre de dépôts, et ce, pour éviter les dégagements des vapeurs nocives contenant les éléments Cd et Pb. Les couches ZnS et FTO ont été, quant à elles, déposées par spray pyrolyse et le film d'or par pulvérisation DC.

IV.1. Structures réalisées

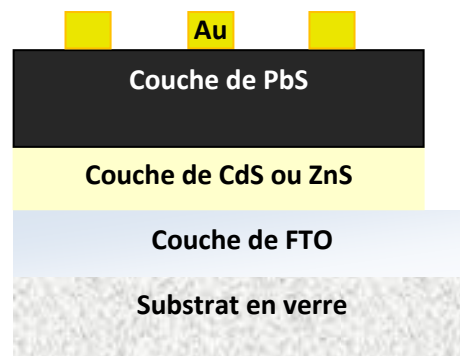


Figure IV.9. Coupe schématique de la structure H_x réalisée.

Dans ce travail, nous avons réalisé trois hétérojonctions notées H_1 , H_2 et H_3 (tableau II.2.c):

1. H_1 est l'hétérojonction PbS/CdS/FTO; la couche PbS est dopée Zn.
2. H_2 est l'hétérojonction PbS/ZnS/FTO; la PbS est dopée Zn.
3. H_3 est l'hétérojonction PbS/ZnS/FTO; la couche PbS est co-dopée Zn et Np's de Au.

La procédure de réalisation des hétérojonctions H_x suit les étapes suivantes:

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

La représentation schématique sur la figure IV.9 illustre la cellule étudiée.

IV.1.1 La couche FTO (le contact avant)

Les couches FTO ont été réalisées, en équipe, en sein de notre laboratoire (LCMI)-Constantine par spray pyrolyse. Le chlorure d'étain $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ a été utilisé, avec une molarité de 0.1M, comme source d'étain. Le NH_4F , avec différents pourcentages 8, 10, 12 et 15 %, a été utilisé comme source de fluor. La température du substrat a été fixée à 400 °C. Les caractéristiques les plus adéquates pour les couches FTO en application solaire sont la combinaison de la bonne transparence et la bonne conductivité (TCO: transparent conductive oxides) pour remplir les fonctions de fenêtre optique et contact électrique avant, simultanément.

IV.1.1.1 Propriétés optiques

a. La transmittance

Les spectres de transmittance des films FTO, préparés avec différents pourcentages de fluore avec spray pyrolyse, sont représentés sur la figure IV.10. L'analyse optique a été réalisée dans le domaine du visible (280-800 nm) par spectrophotométrie UV-Visible.

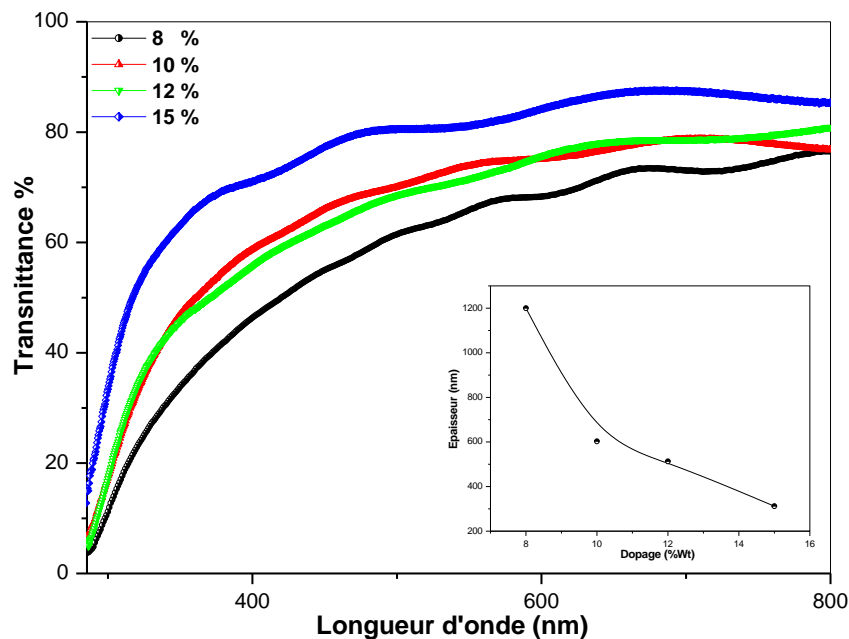


Figure IV.10. Spectres de la transmittance des films $\text{SnO}_2:\text{F}$ préparés à différents pourcentages de F dans le domaine du visible. Figure insérée: Variation de l'épaisseur des films $\text{SnO}_2:\text{F}$ en fonction du taux de dopage F.

La transmittance des films étudiés augmente avec l'augmentation de pourcentage du dopant, et ce, dans l'intervalle 60 % -90 % pour une longueur d'onde entre 500 et 800 nm. Cette différence peut être expliquée en terme de variation de l'épaisseur des couches minces $\text{SnO}_2:\text{F}$ (figure insérée IV.10). Comme on peut l'observer, l'épaisseur des couches décroît rapidement avec le pourcentage du fluor variant de 1200 à 312 nm. On remarque, également, l'apparition

de franges d'interférence pour l'ensemble des films. Ces franges, caractérisées par les ondulations des courbes, sont dues à la réflexion multiple du rayonnement sur les interfaces des films indiquant que ces derniers sont lisses et homogènes.

b. Gap optique et énergie d'Urbach

La tracé de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie des photons $h\nu$ permet l'estimation du gap optique des films étudiés, en utilisant la formule de Tauc (équation II.7). Le désordre (caractérisé par l'énergie d'Urbach) est déduit de la pente de $\ln\alpha$ en fonction de $h\nu$. Les valeurs calculées des deux paramètres optiques sont représentées sur la figure IV.11. On observe que le gap optique et le désordre ont des comportements inverses l'un par rapport à l'autre. La diminution du désordre avec l'augmentation du taux de dopage des films FTO a pour conséquence l'élargissement du gap optique de 3.23 à 3.96 eV.

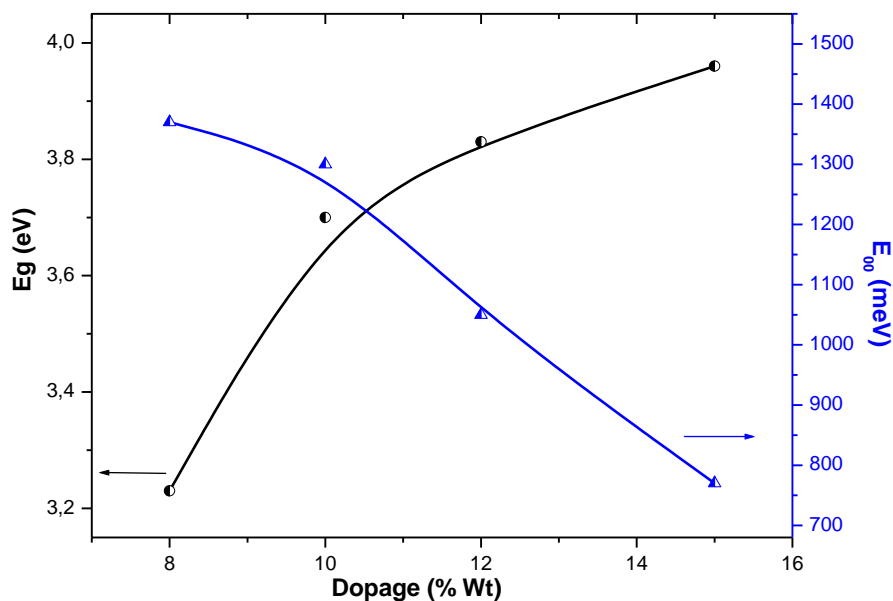


Figure IV.11. La variation du gap optique et du désordre en fonction du dopage des couches minces de FTO.

IV.1.1.2. Propriétés électriques

- **Figure de mérite**

Un film TCO, pour une application en cellule solaire, doit remplir deux fonctions: une bonne transmittance optique et conductivité électrique élevée. La transmittance optique élevée dans le domaine visible améliore le photo-courant généré et la bonne conductivité réduit la résistance série de la cellule [141]. La performance des conducteurs transparents est souvent évaluée par la figure de mérite qui tient compte, simultanément, des paramètres électriques et

optiques. Pour le calcul de la figure de mérite nous avons utilisées la formule de Haacke [142] :

$$\varphi_{TC} = T^{10}/R_{sh} \quad (IV.2)$$

φ_{TC} : Figure de mérite.

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

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

La valeur de figure de mérite pour le film FTO, dopé avec 10% de F, est reportée sur le tableau IV.6.

Tab.IV.6. Figure de mérite du film SnO₂ : F (10%).

Film de SnO ₂ : F (10%)	Transmittance (%)	ρ ($\Omega.cm$)	d (nm)	φ_{TC} (Ω^{-1})
	76	$3.6 \cdot 10^{-4}$	603	0.014

IV.1.2. La couche tampon

La couche tampon joue un rôle primordial dans la réalisation des cellules solaires en couches minces. Elle permet la formation de la jonction p-n avec la couche absorbante PbS à cause de la différence dans le gap des deux couches et aussi dans les types de conduction (la couche absorbante PbS de type p et la couche tampon de type n). Dans notre travail, nous avons étudié les couches CdS et ZnS et comparer leurs effets dans une hétérostructure comme couches tampons.

Les exigences que doit remplir une couche tampon 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^{-4} à 10^{-2} ($\Omega.cm$)⁻¹) pour réduire la résistance série de la cellule solaire.
- Une assez bonne transmittance pour acheminer les photons vers la couche absorbante.
- Une fine épaisseur de 50 à 100 nm.

IV.1.2.1. La couche tampon CdS

La couche CdS que nous avons utilisée dans l'hétérostructure PbS/CdS/FTO a été déposée par bain chimique CBD, en utilisant le Sulfate de Cadmium ($\text{CdSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$). Ce choix est basé sur une étude comparative entre les deux sources de Cd à savoir, l'acétate et le sulfate de cadmium, réalisée au sein de notre laboratoire [141]. La couche CdS déposée à partir du sulfate de Cd donne de meilleures caractéristiques comme couche tampon d'une cellule solaire.

a) Propriétés structurales

La figure IV.12 représente le spectre de la diffraction RX du film CdS déposé par CBD avec le sulfate de cadmium. Le temps et la température de dépôt ont été fixés à 60 min et 60°C respectivement.

On observe sur le spectre DRX des pics de diffraction situés aux angles 2θ de 26.6° , 43.9° , 29.5° , 31.6° , 36.9° et 52° correspondant aux plans (002), (103) (101), (114), (102) et (112), respectivement, relatifs à la structure hexagonale du CdS [143]. Les films CdS ont, généralement, deux structures stables cubiques et hexagonales mais la structure hexagonale est préférable pour la réalisation des cellules solaire car elle engendre une faible densité de défauts à l'interface avec la couche absorbante [144]. La présence du soufre dans le précurseur de Cd facilite la formation du CdS [141].

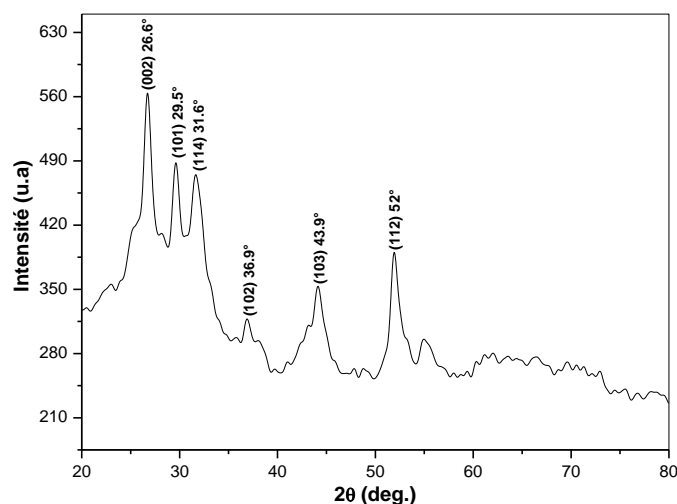


Figure IV.12. Spectre DRX du film CdS élaboré par CBD avec le sulfate de cadmium.

b) Analyse par microscope optique

La figure IV.13 représente l'image, par microscope optique, de la couche CdS préparée avec le sulfate de cadmium. Comme on peut le voir, le film présente une surface homogène et compacte.

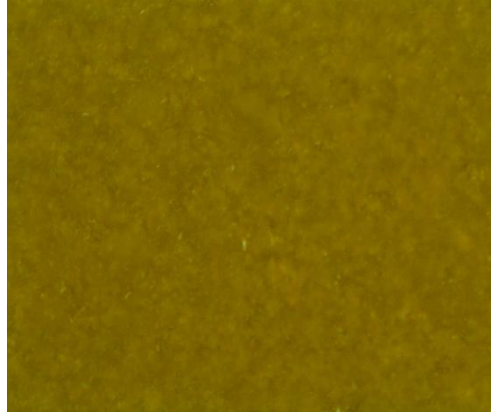


Figure IV.13. Image par microscope optique de la couche CdS élaborée par CBD avec sulfate de cadmium.

D'après ces analyses, nous concluons que le film préparé avec la source du sulfate de cadmium a une bonne structure cristalline et une surface dense et continue. Son gap optique et conductivité électrique reportées sur le tableau IV.7 suggèrent que cet échantillon est un bon candidat pour la réalisation de la couche tampon rentrant dans la fabrication de la cellule solaire PbS/CdS/FTO.

Tab.IV.7. Propriétés des films CdS élaborés par CBD pendant 1h.

Propriétés du films	Gap optique (eV)	Epaisseur (nm)	Conductivité (Ωcm) ⁻¹	Type
CdS	2.24	700	1,8. 10 ⁻⁶	N

IV.1.2.2. La couche tampon ZnS

Les films de ZnS ont été préparés par spray pyrolyse en utilisant une solution composée de 0.1 M d'acétate de Zinc et de 0.1 M de thiourée. La température du substrat a été fixée à 400°C et le temps de dépôt à 10 minutes.

Sur la figure IV.14.a, nous avons rapporté le spectre de transmittance optique dans le visible du film ZnS. Comme on peut le voir, la transparence obtenue du film est élevée dans tout le domaine du visible, elle est de l'ordre de 80%. La figure IV.14.b montre la méthode

d'estimation du gap optique de la couche mince ZnS basée sur l'extrapolation de la tangente du tracé de la fonction $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$.

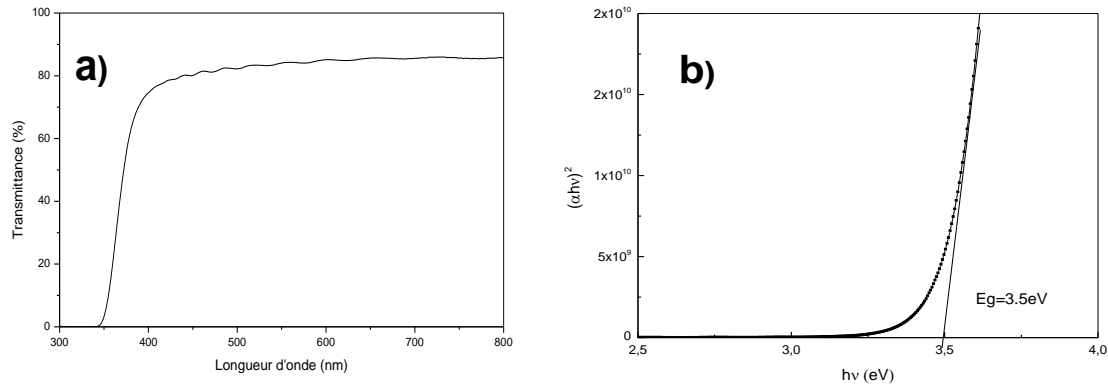


Figure IV.14. a) Le spectre de transmittance et b) la variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ pour l'estimation du gap optique de la couche mince ZnS.

Les propriétés du film ZnS élaboré sont résumées dans le tableau IV.8. Nous déduisons des résultats obtenus que la couche ZnS préparée remplit bien les conditions optoélectroniques pour son application comme couche tampon dans une cellule solaire.

Tab.IV.8. Propriétés des films ZnS élaborés par spray à 400°C pendant 10 minutes.

Propriétés du films	Gap optique (eV)	Epaisseur (nm)	Conductivité (Ωcm) ⁻¹	Type
ZnS	3.5	150	$6 \cdot 10^{-6}$	N

IV.2. Analyse des hétérojonctions réalisées

IV.2.1. Effet de la couche tampon

IV.2.1.1. Caractéristique courant-tension (I-V)

Les analyses des différentes hétérojonctions ont été effectuées, au laboratoire des couches minces et interfaces (LCMI, Frères Mentouri-Constantine), à l'obscurité et à température ambiante. Les courbes I-V ont été tracées à l'aide d'un diodoscope (Tektronix) et reportées directement de l'écran.

Sur les figures IV.15 et IV.16, nous avons représenté l'évolution de la caractéristique courant-tension, avant et après deux traitements thermiques successifs effectuées à 200 et 400 °C pendant 30 min pour chaque température, des structures PbS/CdS/FTO et PbS/ZnS/FTO (les couches PbS utilisées étant dopées Zn). Comme il peut être remarqué, les deux structures

obtenues affichent un comportement redresseur indiquant la réussite de la réalisation de l'hétérojonction.

On remarque, cependant, qu'avant recuit les structures ont un courant inverse élevé. Ce courant de fuite important est probablement dû aux états localisés aux interfaces de PbS/CdS et PbS /ZnS. En revanche; le recuit thermique améliore considérablement les caractéristiques des structures. Le courant de fuite diminue avec le recuit mais au détriment de la barrière de potentiel qui s'élargie (la pente de la courbe vers les grandes tensions diminue). 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.

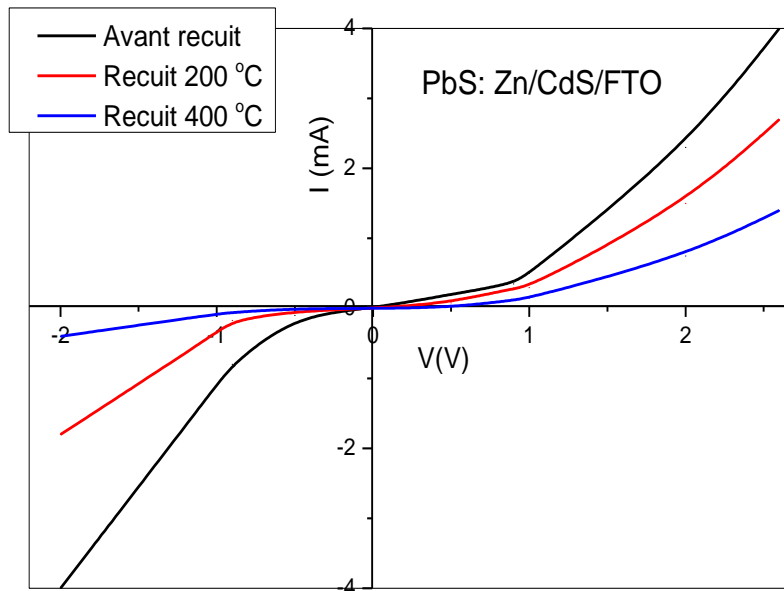


Figure IV.15. Caractéristique I-V effectuée à l'obscurité de l'hétérojonction PbS: Zn/CdS/FTO en fonction de la température de recuit.

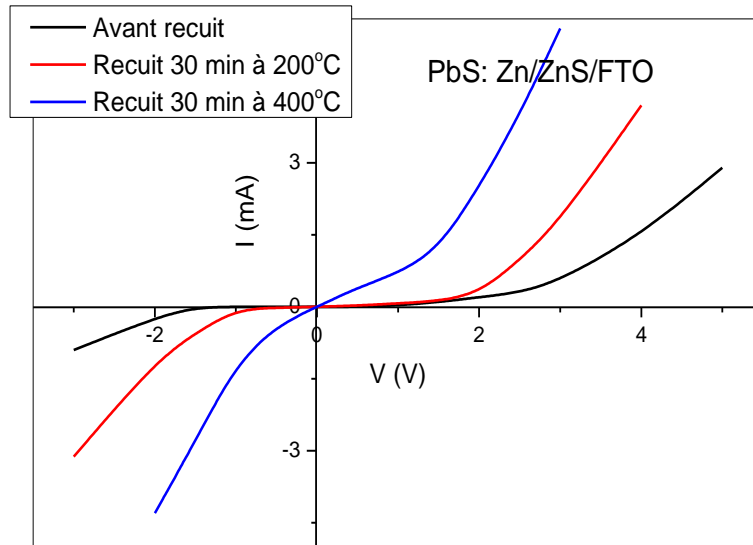


Figure IV.16. Caractéristique I-V effectuée à l'obscurité de l'hétérojonction PbS: Zn/ZnS/FTO en fonction de la température de recuit.

Comme on peut le voir, en polarisation directe de (0 et 2 V), le courant I varie exponentiellement avec la tension V, selon la relation suivante [145] :

$$I = I_s (\exp (qV/nkT) - 1) \quad (IV.3)$$

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

$$I_s = A^* \exp (q\Phi_b / kT) \quad (IV.4)$$

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

Φ_b : barrière de Schottky

V : tension appliquée

A^* : constante de Richardson

A forte polarisation directe, ($>1\text{V}$), le courant augmente linéairement avec la tension. Cette région est exploitée pour la détermination de la résistance série en utilisant la relation :

$$I(V) = (1/R_s) V \quad (IV.5)$$

IV.2.1.2. Paramètres électriques des hétérostructures

Sur les tableaux IV.9 et IV.10, nous avons reporté les valeurs de la résistance en série R_s , le courant de saturation I_s et le facteur d'idéalité n des hétérostructures PbS: Zn/CdS et PbS: Zn/ZnS, respectivement.

Le tracé de la variation de la caractéristique I-V à l'échelle semi-logarithmique des deux hétérojonctions PbS/CdS et PbS/ZnS permet la détermination du facteur d'idéalité n , et ce, à partir de la pente dans la région de faibles polarisations. L'extrapolation de la partie linéaire de la courbe donne la valeur de I_s à l'intersection avec l'axe OY.

La résistance R_s est obtenue à partir de l'inverse de la pente de la courbe I(V) dans la région des grandes tensions (équation IV.5).

Tab.IV.9. Paramètres électriques de l'hétérojonction PbS: Zn/CdS/FTO.

PbS:Zn/CdS/FTO	R_s (Ω)	I_s (μA)	n
<i>Avant recuit</i>	467.77	1.10	18.7
<i>Recuit 200 °C</i>	680.27	0.18	17.7
<i>Recuit 400 °C</i>	1315.80	0.11	16.76

Nous remarquons que, pour l'hétérostructure PbS: Zn/CdS, le courant inverse I_s diminue avec la température de recuit. La résistance R_s augmente jusqu'à plus de 1 K Ω pour un recuit de 400°C pendant 30 minutes.

Tab.IV.10. Paramètres électriques de l'hétérojonction PbS: Zn/ZnS/FTO.

PbS:Zn/ZnS/FTO	R_s (Ω)	I_s (μA)	n
<i>Avant recuit</i>	952.40	25	60.0
<i>Recuit 200 °C</i>	658.11	28	59.4
<i>Recuit 400 °C</i>	326.81	88	31.1

Pour l'hétérostructure PbS:Zn/ZnS, le recuit fait diminuer la résistance de série de 950 à 320 Ω . Le courant inverse augmente légèrement pour un recuit de 200°C et considérablement pour un recuit de 400°C.

Le facteur d'idéalité n des deux hétérostructures étudiées est largement supérieur à 2, or il est connu que sa valeur doit être comprise entre 1 et 2. Beaucoup de cas similaires ont été

rencontrés et les explications sont diverses. Certains chercheurs avancent que les grandes valeurs de facteurs d'idéalité sont basées sur un effet tunnel ou un champ de pièges qui favorise la recombinaison à travers les point isolés dans les niveaux de défauts [146]. Cependant, des simulations réalistes ont montré que le champ électrique dans la région de déplétion est trop faible pour permettre cet effet de piégeage à un seul niveau. Seulement, si la recombinaison à deux niveaux impliquant au moins un niveau peu profond est considérée, il devient probable que pour des concentrations élevées de défauts, le tunnel assisté par pièges devient efficace et peut même conduire à un grand facteur d'idéalité [147]. O. Breitenstein et al. ont fait une étude approfondie sur l'origine du facteur d'idéalité supérieur à 2 [148] qui s'avère être en relation avec les défauts structurels dans la cellule.

L'effet de la lumière sur les cellules PbS: Zn/CdS et PbS: Zn/ZnS est quasi absent. Ceci peut être dû au défaut d'alignement des bandes qui doit être conséquent entre les couches ZnS et PbS et entre CdS et PbS.

IV.2.2. Hétérostructure à base de PbS co-dopé Zn et Au

Lors de l'étude des deux hétérostructures à base de couches minces de PbS dopées au Zn, pour les deux couches tampons CdS et ZnS, nous avons constaté que les résistances de série et les courants de saturations calculés sont grands. De l'étude de l'influence des différents dopants sur la couche absorbante PbS, nous avons également conclu que le dopage au Zn élargie le gap mais augmente parallèlement la résistance tandis que le dopage aux nanoparticules d'or n'influe pas beaucoup sur le gap mais diminue la résistance des films PbS (tableau IV.11). L'exploitation et la combinaison de ces derniers résultats pourraient ouvrir la voie pour l'amélioration de la qualité de l'hétérostructure.

Pour la réalisation de cette troisième hétérostructure, nous visant la réduction de la barrière de potentiel et la diminution de la résistance série simultanément. Pour ce fait, nous avons co-dopé la couche absorbante PbS avec du zinc et des nanoparticules d'or afin de réduire la résistance de la couche (et éventuellement la résistance série de la structure) tout en maintenant un large gap (environ 1.4 eV). Nous avons choisi le film ZnS comme couche tampon et prévoyons un recuit pour réduire la barrière de potentiel (en se basant sur les résultats précédents).

Tab.IV.11. Récapitulatif des valeurs du gap optique et de la conductivité électrique des films PbS en fonction du dopage.

<i>Film PbS</i>	<i>Non dopé</i>	<i>Dopé au Np's Au (0.2 ml)</i>	<i>Dopé Zn (0.2 ml)</i>	<i>Co-dopé Zn-Au (0.2ml - 0.2ml)</i>
<i>E_g (eV)</i>	0.67	0.75	1.46	1.39
<i>σ (1/cm.Ω)</i>	0.14	0.55	0.03	0.37

IV.2.2.1. Caractéristique courant-tension (I-V)

Les figures IV.17 et IV.18, nous avons représenté l'évolution de la caractéristique courant-tension, avant et après recuit à 200 °C pendant 30 min de la structure PbS: Zn-Au/ ZnS /FTO. La structure obtenue affiche un comportement redresseur confirmant la réussite de la réalisation de l'hétérojonction.

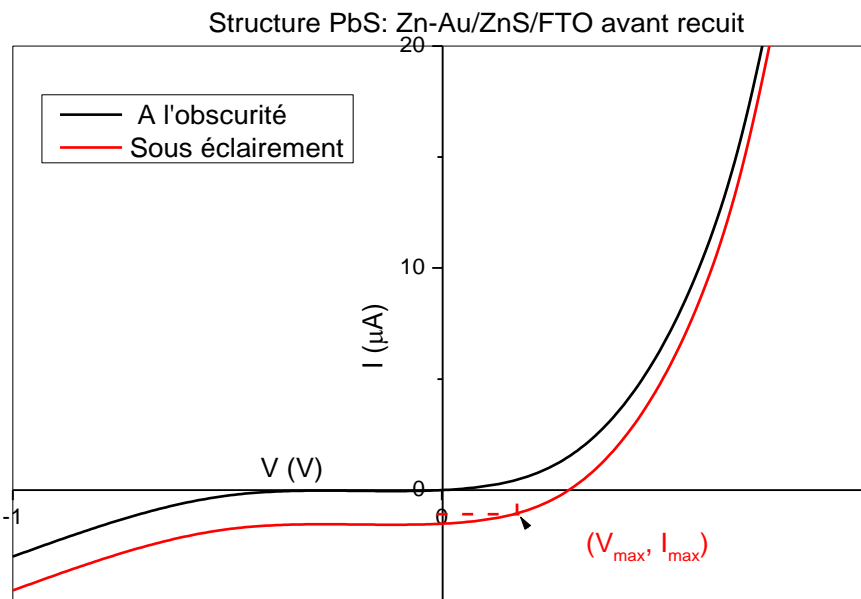


Figure IV.17. Caractéristique I-V de l'hétérojonction PbS:Zn-Au/ ZnS/FTO avant recuit.

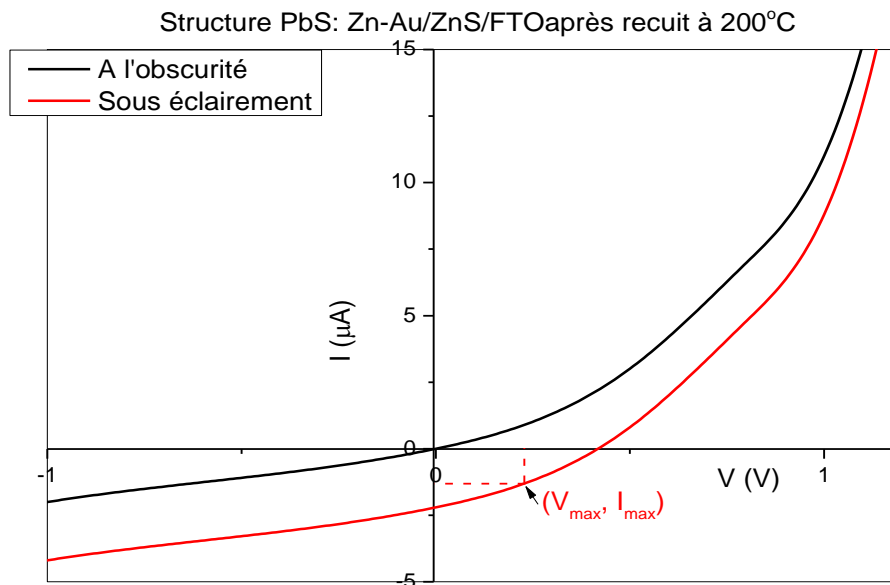


Figure IV.18. Caractéristique I-V de l'hétérojonction PbS:Zn-Au/ ZnS/FTO après recuit (200 °C pendant 30min) .

Sur le tableau IV.12, nous avons reporté les paramètres électriques calculés de l'hétérostructure étudiée. On remarque que le recuit diminue la résistance série et le courant de saturation de la structure. L'amélioration des caractéristiques I-V après recuit est probablement due à la diminution des défauts et par conséquent à la réduction des états d'interfaces localisés au niveau de la jonction causant le courant de fuite.

Tab.IV.12. Paramètres électriques de l'hétérojonction PbS: Zn-Au/ZnS/FTO.

Structures PbS: Zn-Au/ZnS	$R_s(\Omega)$	n	$I_s (\mu A)$	$\Phi_b (V)$	$E_a (eV)$
Avant recuit	454.5	5.5	0.52	0.32	0.72
Recuit 200°C	420.6	9.5	0.08	-	-

La hauteur de la barrière de potentiel de la structure est obtenue à partir de la pente de la droite du variation du courant de saturation en fonction de la température de mesure selon la relation IV.4. La barrière Φ_b pour la structure PbS: Zn-Au/ ZnS/ FTO avant recuit vaut 0.32eV.

IV.2.2.2. Effet photoélectrique de la cellule solaire à base de PbS:Zn-Au

Pour parfaire ce travail, nous avons tenté de caractériser la cellule réalisée avant et après recuit. Sur les figures IV.17 et IV.18, nous avons rapporté la caractéristique I-V de la cellule PbS: Zn-Au/ZnS à l'obscurité et sous éclairage, avant et après recuit dans cet ordre. La source de lumière utilisée est une lampe halogène. Le flux lumineux incident sur la cellule, mesuré à l'aide d'un luxmètre de type *Lutron LX-103*, est de 650 Lux. L'effet photoélectrique est visible dans la caractéristique I-V; le décalage vers la bas de celle-ci est le comportement typique d'une cellule solaire sous éclairage. D'après la courbe figure IV.17; la tension de circuit ouvert V_{oc} est de 300 mV et le courant de court circuit I_{cc} est de 1.6 μ A. Après recuit, une amélioration est constatée à partir de la figure IV.18 qui indique une tension de circuit ouvert de 417 mV et un courant de court circuit de 2.2 μ A. Le taux de recombinaison, fréquemment estimé par le rapport $q.V_{oc}/E_g$ (ou encore de la différence $q.V_{oc}-E_g$), est assez conséquent dans notre cas ce qui prédit de faibles valeurs de rendement.

Le rendement η de la cellule photovoltaïque (ou rendement de conversion en puissance) 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'éclairement (en W/m^2) le rendement énergétique s'écrit :

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{re\c{c}ue}} = \frac{V_{max} \times I_{max}}{\text{éclairement} (E) \times S} \quad (IV.6)$$

L'intensité lumineuse utilisée : 650 Lux

La surface éclairée : $0,38.10^{-4} m^2$

La puissance maximale fournie par la cellule (déduite de la caractéristique I-V de la cellule sous éclairage sur les figures IV.17 et IV.18): $0,199 .10^{-6}W$ avant recuit et $0,306 .10^{-6} W$ après recuit.

La valeur du rendement est approximativement de l'ordre de 0.54 % et 0.84% avant et après recuit, respectivement.

Nous avons regroupé, dans le tableau IV.13, les différentes caractéristiques de la cellule solaire également rassemblé des valeurs de ces caractéristiques rapportées par d'autres auteurs avec différentes techniques de préparation du PbS.

Tab.IV.13. Quelques paramètres de cellules solaires à base de PbS.

<i>Structure</i>	<i>Technique de dépôt du PbS</i>	<i>Voc (mV)</i>	<i>Jcc (mA/cm²)</i>	<i>FF(%)</i>	<i>η (%)</i>	<i>Ref.</i>
<i>PbS/CdS/ITO</i>	Théorique:					
	PbS 0.5 μm	394	7.28	72.5	2.16	[149]
	PbS 0.5 μm	414	16	72.8	4.13	
<i>PbS/CdS</i>	CBD	260	23	27.9	1.66	[77]
<i>PbS(QD)/CdS</i>	Pulvérisation magnétron RF	650	12	35	3.3	[150]
<i>PbS/CdS/ITO</i>	CBD	290	14	36	1.63	[75]
<i>PbS/CdS/ZnO</i>	SILAR	311	2.2	55	0.38	[151]
<i>PbS:Zn-Au/ ZnS/FTO</i>	CBD:					
	Avant recuit	300	4.05	41.4	0.54	Notre
	Après recuit	417	5.84	33.3	0.84	Travail

D'après la littérature [75, 77, 150, 151], les cellules solaire à base de PbS ont un faible rendement ne dépassant pas, à notre connaissance, la valeur de 3.3% [150], et ce, malgré les propriétés prometteuses du PbS. Une étude théorique d'une cellule PbS/CdS prédit un rendement de 4.13% [149]. Ce dernier serait proportionnel à l'épaisseur de la couche absorbante.

Lors de la formation de l'hétérojonction des discontinuités, causées par la différence dans les affinités électroniques des deux semi-conducteurs, apparaissent dans les bandes de valence et de conduction (défaut d'alignement ou band offset) [141].

V. Application infrarouge

V.1. Montage expérimental

Le montage expérimental présenté dans la figure IV.20 a été réalisé pour tester la sensibilité, la reproductibilité et le temps de réponse des couches minces de PbS lors de leur exposition au rayonnement infrarouge IR.

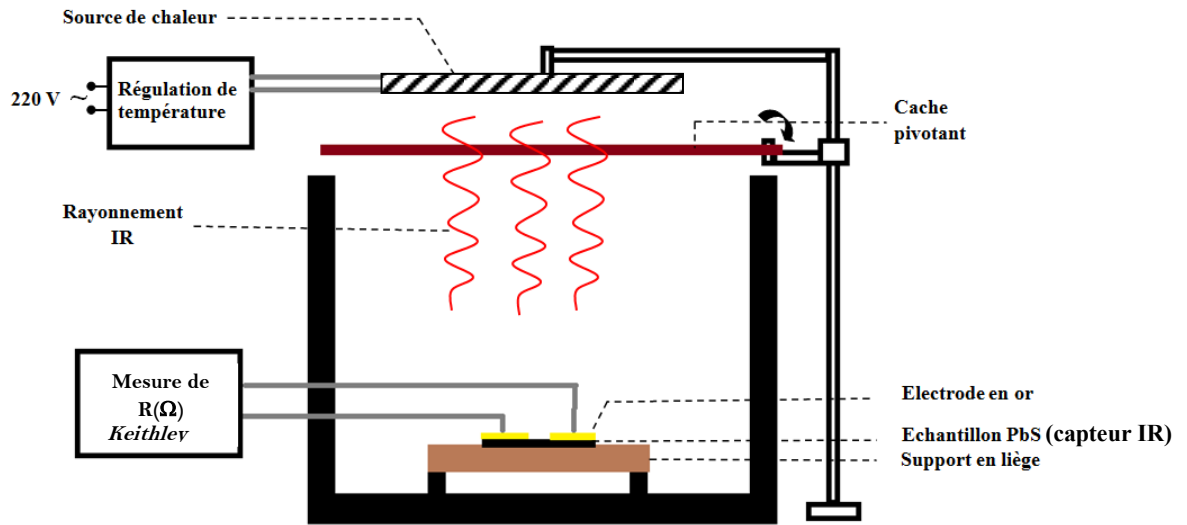


Figure IV.19. Schéma du montage expérimental des essais de sensibilité à un rayonnement IR d'un film PbS.

Ce montage est composé de:

- Une source de chaleur à température réglable (résistance électrique).
- Echantillon capteur IR: couche mince de PbS sur un substrat en verre sur lequel nous avons déposé des contacts en or.
- Un porte échantillon en isolant thermique (liège).
- Un cache qui permet de séparer la source du rayonnement IR de l'échantillon.

V.2. Déroulement des mesures

La source de chaleur est maintenue fixe à une distance de 15 cm au dessus de l'échantillon à tester. Cette position est choisie pour filtrer les composantes de transfert de chaleur transmises vers la couche PbS afin de bloquer les composantes conductive et convective et de ne laisser que la composante radiative (soit rayonnement IR).

Le cache mobile (pivotant) situé entre la source de chaleur et la couche PbS permet d'occulter le rayonnement IR émis par la source.

Les essais de sensibilité des couches PbS au rayonnement IR ont été réalisés à travers les mesures de la résistance électrique du matériau et sa variation dans le temps, dans les deux cas :

- a) PbS exposé au rayonnement IR.
- b) PbS occulté du rayonnement IR.

V.3. Sensibilité des films PbS au rayonnement IR

Nous avons représenté, sur la figure IV.20, la variation de la résistance de l'échantillon PbS en fonction du temps d'exposition (et d'isolation successivement) au rayonnement IR. La longueur d'onde de ce dernier a été estimée en utilisant la loi de Wien:

$$\lambda_{max} \times T = 2.89 \times 10^{-3} \quad (IV.7)$$

avec λ_{max} en mètres et T en kelvins. Ceci exprime le fait que pour un corps noir, le produit de la température et de la longueur d'onde maximale est toujours égal à une constante. Cette loi, très simple, permet ainsi de connaître la température d'un corps assimilé à un corps noir. Pour notre cas, la plaque chauffante est portée à des températures égales à 350 °C puis à 500 °C, ce qui nous donne une longueur d'onde maximale de 4.6 μm et 3.7 μm respectivement (dans la gamme du moyen infrarouge MIR).

Nous observons de la figure IV.20 une décroissance linéaire et instantanée de la résistance du film PbS exposé, pendant 30 s, aux rayonnements IR. La valeur de la résistance reprend approximativement sa valeur initiale une fois l'échantillon isolé de la source IR et prend pour ce environ 120 s.

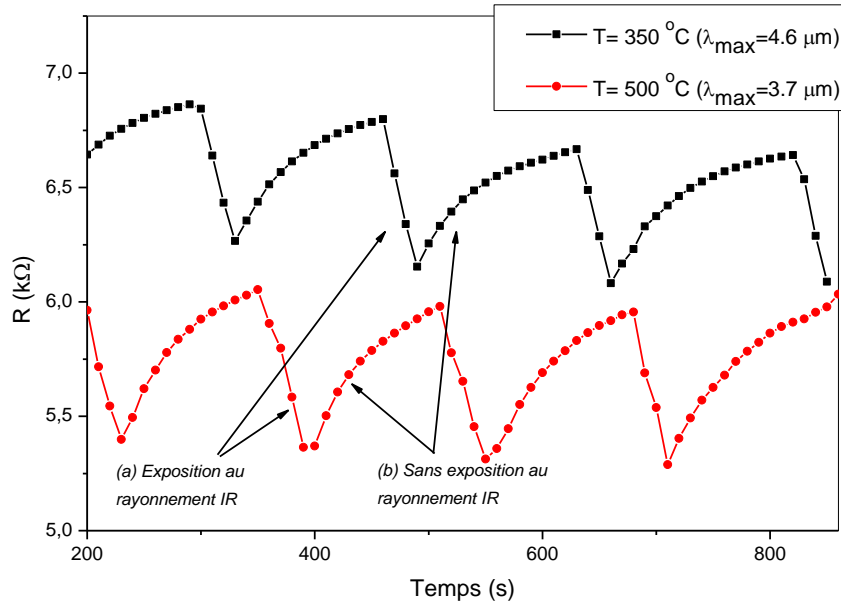


Figure IV.20. Variation de la résistance d'un film PbS en fonction du temps d'exposition aux rayonnements IR.

La sensibilité d'un détecteur est proportionnelle à la pente de la courbe durant l'exposition au rayonnement IR. L'échantillon PbS semble avoir la même sensibilité dans la gamme 3.7 - 4.6 μm . Nous remarquons aussi que le phénomène de détection est reproductible pour les deux longueurs d'ondes.

On note, également, que le domaine de variation de la résistance change avec la longueur d'onde du rayonnement (température du corps chaud). Les domaines explorés sont:

- $[6 - 6.8]\Omega$ pour $\lambda_{\max} = 4.6 \mu\text{m}$ ($T = 350 \text{ }^\circ\text{C}$).
- $[5.25 - 6]\Omega$ pour $\lambda_{\max} = 3.7 \mu\text{m}$ ($T = 500 \text{ }^\circ\text{C}$).

La valeur moyenne de la résistance varie dans le même sens que la longueur d'onde du rayonnement IR émis par le corps chaud. Ce résultat montre que la conductivité du matériau PbS est très sensible au rayonnement IR. En effet, si la température du corps émissif est augmentée, la génération d'électrons libres est accrue dans le semiconducteur PbS et se traduit par une élévation de la conductivité électrique (décroissance de R).

Conclusion générale

Conclusion générale

Ce travail de thèse a été réalisé au laboratoire de couches minces et interfaces (LCMI) à l'université de Constantine, dans l'objectif de l'élaboration et la caractérisation des couches minces de sulfure de plomb préparées par la méthode de déposition par bain chimique CBD en vue d'applications photovoltaïques.

Dans la première partie de ce travail, nous avons étudié l'effet de cinq paramètres expérimentaux sur les propriétés des ces couches à savoir la nature du précurseur Pb, la concentration de la thiourée dans le bain, le pH du bain, le mélange de deux précurseurs de Pb et le temps de dépôt. Après leur élaboration, les films ont été caractérisés par plusieurs techniques (diffraction des rayons X, Raman, microscopie électronique à balayage, spectrophotométrie UV-Visible et Effet Hall) afin d'étudier l'influence des différents paramètres de dépôt sur leur propriétés structurales, morphologiques, optiques et électriques.

De l'étude de l'effet de la nature du précurseur de Pb, nous avons noté que les films déposés avec l'acétate de plomb ont un taux de croissance plus grand que celui obtenu pour les films déposés avec le nitrate de plomb. Les différentes analyses nous ont permis de déduire que la croissance dans un bain de nitrate de Pb se fait par le processus cluster par cluster tandis qu'elle opère ion par ion lors des dépôts avec acétate de plomb.

Pour l'étude de l'influence de la concentration de thio-urée dans le bain, nous avons réalisés plusieurs caractérisations aux échantillons déposés. La taille des cristallites s'est avérée sensible à la concentration du soufre dans le bain mais varie différemment pour les deux précurseurs Pb. Le gap optique, quant à lui, s'élargie par effet de confinement quantique, et ce, même pour d'assez grande taille de cristallites.

De l'investigation de l'influence du pH du bain sur les propriétés des couches minces déposées, nous avons conclu que les $\text{pH} < 12$ engendrent des films de mauvaise cristallinité. L'orientation préférentielle de la croissance des cristallites obtenue par diffraction RX est selon le plan (200) pour la majorité des cas. Il semblerait que celle-ci change suivant le plan (111) pour des taux de croissance élevés ou en cas de régression de l'épaisseur du film PbS par dissolution dans le bain.

L'étude des propriétés des films PbS préparés à base d'un mélange des deux précurseurs de Pb à savoir, l'acétate et le nitrate de plomb a montré une vitesse de croissance beaucoup plus élevée. Les films déposés avec des quantités égales des deux sources de Pb présentent une meilleure cristallinité que nous avons expliqué par un compromis de probabilité de croissance entre les deux mécanismes, ion par ion et cluster par cluster. Il est probable qu'un tel mélange de mécanismes engendre un mécanisme plus lent et donc formant des films de meilleure qualité.

Dans l'étude de l'effet du temps de dépôt, nous avons fait varier celui-ci entre 90 et 180 min par pas de 30 min. Les spectres DRX confirment l'apparition de la phase PbS uniquement. La taille des cristallites augmente avec l'augmentation du temps de dépôt, donc, avec l'apport de plus de matière. Elle passe de 50 à plus de 70 nm en 90 minutes de plus. Une transition brutale de cristallinité est observée lors de l'augmentation du temps de dépôt de 90 à 120 min.

Dans la deuxième partie, nous avons réalisé différents dopages : aux nanoparticules d'or, au zinc et au cuivre. Les différentes caractérisations des films PbS obtenus montrent que le gap optique des films s'élargit pour les trois dopants mais de manière notable pour le cuivre et le zinc atteignant 1.27 et 1.46 eV pour ces deux derniers. Le type de la conductivité électrique demeure du même type indépendamment des dopages réalisés (type p) mais sa valeur augmente de l'ordre d'une décade pour le dopage aux nanoparticules d'or (de 0.15 à $2 \text{ } (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$) tandis qu'elle diminue lors du dopage au cuivre ou au zinc ($0.04 \text{ } (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ et $0.015 \text{ } (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ respectivement).

Nous avons, également, réalisés des hétérostructures à base de la couche absorbante PbS. Les structures réalisées sont un empilement PbS/CdS/FTO et PbS/ZnS/FTO. Les couches minces PbS et CdS sont déposées par bain chimique CBD. Les films FTO et ZnS, servant de contact avant et de couche tampon respectivement, sont déposés par spray ultrasonique. Le dépôt d'or, jouant le rôle de contact arrière, est réalisé par pulvérisation DC. L'analyse I-V des structures réalisées a montré un comportement redresseur avec un facteur d'idéalité élevé. Les traitements thermiques (recuits successifs à 200 et 400 °C pendant 1h) ont diminué considérablement le courant inverse des structures. Et, pour terminer, nous avons réalisé une hétérostructure PbS/ZnS/FTO basée sur une couche absorbante PbS co-dopé Zn-Au. L'effet photoélectrique a été observé, seulement pour

cette dernière structure, à partir du tracé des caractéristiques I-V à l'obscurité et sous éclairage. Les performances de la cellule réalisée, en l'occurrence la densité de courant de court circuit J_{cc} , la tension de circuit ouvert V_{oc} et le rendement obtenus sont assez faibles. En effet leurs valeurs, après recuit de la cellule à 200 °C, sont respectivement égales à 5.84 mA/cm², 417 mV et 0.84 %. L'ensemble des auteurs ont également noté ce faible rendement de conversion dans les cellules à base de PbS. Nous avons expliqué ceci en terme du désaccord dans l'alignement des bandes et la présence d'une forte densité d'états aux interfaces PbS/ CdS et PbS/ZnS. Ce qui nous amène à proposer, comme perspective 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 PbS, d'une autre part.

Enfin, nous avons testé la sensibilité des films minces PbS dans la détection infrarouge IR, et ce, en utilisant une source de chaleur régulée à deux températures différentes. Les couches minces de PbS s'avèrent très sensibles à la chaleur. La réponse du détecteur PbS, par mesure de R, lors de son exposition au rayonnement IR est linéaire, instantanée et reproductible.

Comme perspective, nous envisageons la continuité de ce travail en vue de réaliser un détecteur IR plus élaboré. Des mesures de réponse spectrale en fonction de plusieurs paramètres peuvent, également, être effectuées dans la suite de ce travail.

Références
Bibliographiques

- [1] Frank Herman, Richard L. Kortumi, Irene B. Ortenburger and John P. Vand Yke, "Relativistic band structure of GeTe, SnTe, PbTe, PbSe, and PbS", *Journal De Physique, Colloque C 4*, 11-12 (1968) 4 - 62;
- [2] Richard Dalven, "A Review Of the Semiconductor Properties of PbTe, PbSe, PbS and PbO", *Infrared Physic*, 9 (1969) 141-184;
- [3] V. Prakash, Division of Engineering and Applied Physics, Technical Report, Harvard University (1967);
- [4] E.H. Putley, *Materials Used in Semiconductor Devices*, (1965) 71.
- [5] W. W. Scanlon, *Solid State Physics-Advances in Research and Applications*, 9 (1959) 83-137;
- [6] A. J. Strauss, *Trans. Metall. Soc. AIME* 24 (1968)354;
- [7] W. D. Lawson and S. Neilsen, *Preparation of single Crystals*, (1958).
- [8] Sana HARIECH, "Élaboration et Caractérisation des Couches Minces Chalcogénures a Base de Cadmium et de Cuivre pour des Applications Photovoltaïques ", thèse de doctorat, Université Constantine 1, Algérie (2013);
- [9] Samia Djabbar, "Effet de la température sur les propriétés physiques des couches minces de sulfure de plomb (PbS) élaborées par bain chimique", mémoire de magister, Université Frères Mentouri Constantine, Algérie (2015);
- [10] D. L. Mitchell, E. D. Palik and J. N. Zemel, *Physics of Semiconductors; Proc. 7th Int. Congr.*, Paris, Academic Press, 325 (1964);
- [11] J. N. Zemel, J. D. Jensen and R. B. Schoolar, *Phys. Rev.* A330 (1965)140;
- [12] Harumi Moreno-García, M.T.S. Nair, P.K. Nair, " Chemically deposited lead sulfide and bismuth sulfide thin films and Bi₂S₃/PbS solar cells", *Thin Solid Films* 519 (2011) 2287–2295;
- [13] Kouissa Said, "Matériaux Pour Détecteurs Infrarouges: Propriétés et Caractérisations", Thèse de doctorat, Université Constantine 1, Algérie (2013);
- [14] Soumia Fenkouh, "Elaboration et caractérisation de couches minces de sulfure de plomb PbS", mémoire de master, Université Frères Mentouri Constantine, Algérie (2015);
- [15] <http://www.fossiliraptor.be/galene.htm>
- [16] A. Carrillo-Castillo, R.C. Ambrosio Lázaro, A. Jimenez-Pérez, C.A. Martínez Pérez, E.C. de la Cruz Terrazas, M.A. Quevedo-López, "Role of complexing agents in chemical bath deposition of lead sulfide thin films", *Materials Letters*121(2014)19–21;
- [17] Gary Hodes, *Chemical solution deposition of semiconductor films*, Ed Marcel Dekker (2002);

- [18] H. Zogg and J. John, "Lead chalcogenide on silicon infrared sensors arrays", *Optoelectronics Review* 6 (1998) 37;
- [19] R. F. Egerton and C. Juhasz, *Thin Solid Films* 4 (1969) 239-253;
- [20] Tavakkol Tohidi, Kazem Jamshidi-Ghaleh, Abdolrahman Namdar, Reza Abdi-Ghaleh, "Comparative studies on the structural, morphological, optical, and electrical properties of nanocrystalline PbS thin films grown by chemical bath deposition using two different bath compositions", *Materials Science in Semiconductor Processing* 25(2014)197–206;
- [21] Barı Altıokka, Mevlana Celalettin Baykul, Mehmet Rıza Altıokka, "Some physical effects of reaction rate on PbS thin films obtained by chemical bath deposition", *Journal of Crystal Growth* 384 (2013) 50–54;
- [22] A.S. Obaid, M.A.Mahdi, Y.Yusof, M.Bououdina, Z.Hassan, "Structural and optical properties of nanocrystalline lead sulfide thin films prepared by microwave-assisted chemical bath deposition", *Materials Science in Semiconductor Processing* 16 (2013) 971–979;
- [23] K.C. Preetha, K.V. Murali, A.J. Ragina, K. Deepa, T.L. Remadevi, "Effect of cationic precursor pH on optical and transport properties of SILAR deposited nano crystalline PbS thin films", *Current Applied Physics* 12 (2012) 53-59;
- [24] M.M. Abbas, A.Ab-M. Shehab , A-K. Al-Samuraee, N-A. Hassan, "Effect of Deposition Time on the Optical Characteristics of Chemically Deposited Nanostructure PbS Thin Films" *Energy Procedia* 6 (2011) 241-250;
- [25] S. Thangavel, S. Ganesan, K. Saravanan, "Annealing effect on cadmium in situ doping of chemical bath deposited PbS thin films", *Thin Solid Films* 520 (2012) 5206–5210;
- [26] A. Y. A. A. Jaber, "A Comparative Study of Properties of CdS Thin Films Deposited by Thermal Evaporation and Chemical Bath Techniques", *Mémoire de Magister, Université de Taibah, Arabie Saoudite* (2011) ;
- [27] S.B. Pawar, J.S. Shaikh, R.S. Devan, Y.R. Ma, D. Haranath, P.N. Bhosale, P.S. Patil, "Facile and low cost chemosynthesis of nanostructured PbS with tunable optical properties", *Applied Surface Science* 258 (2011) 1869– 1875;
- [28] Y. W. Tung and M. L. Cohen, *Phys. Rev.* 180 (1969) 823;
- [29] W. Tsang and M. L. Cohen, *Phys. Rev. B*3 (1971) 1254;
- [30] *The Physics of Semimetals and Narrow Gap Semiconductors*, Pergamon (1971) 303;
- [31] Ondrej Kilian, "The Lattice Dynamics of Lead Chalcogenides", thèse de dissertation, *Université des science et technologie Lille 1, France*(2011);
- [32] Todd D. Krauss and Frank W. Wise, *Phys. Rev. Lett.* 76 (1996) 1376-1379;

- [33] K. C. Preetha, K. V. Murali, A. J. Ragina, K. Deepa, A. C. Dhanya and T. L. Remadevi, "The role of cationic precursors in structural, morphological and optical properties of PbS thin films", IOP conf. series: Material science and engineering 43(2013) 012009;
- [34] L. Wenyi, C. Xun, C. Qiulong, Z. Zhibin, *Materials Letters*. 59 (2005) 1-5;
- [35] A.E. Rakhshani, A.S. Al-Azab, *J. Phys. Condens. Matter*. 12 (2000) 8745-8755;
- [36] M. Pattabi, J. Uchil, *Solar Energy Mater. Solar Cells* 63 (2000) 309;
- [37] M.M. Abbas, A.Ab-M. Shehab, N-A. Hassan, A-K. Al-Samuraee, " Effect of temperature and deposition time on the optical properties of chemically deposited nanostructure PbS thin films", *Thin Solid films* 519 (2011) 4917-4922;
- [38] L. Bakueva, G. Konstantatos, L. Levina, S. Musikhin, E.H. Sargent, *Appl. Phys. Lett.* 84 (2004) 3459;
- [39] J.J. Valenzuela-Jauregui, R. Ramirez-Bon, A. Mendoza-Galvan, M. Sotelo-Lerma, "Optical properties of PbS thin films chemically deposited at different temperatures", *Thin Solid Films* 441 (2003) 104–110;
- [40] Rakesh K. Joshi, Alope Kanjilal, H.K. Sehgal, "Solution grown PbS nanoparticle films', *Applied Surface Science* 221 (2004) 43–47;
- [41] K.C. Preetha, T.L.Remadevi, "The effect of introducing Al ions in cationic deposition bath on as-prepared PbS thin film through SILAR deposition method", *Materials Science in Semiconductor Processing* 24 (2014) 179–186;
- [42] Baligh Touati, Abdelaziz Gassoumi, Salem Alfaify, Najoua Kamoun-Turki, "Optical, morphological and electrical studies of Zn:PbS thin films", *Materials Science in Semiconductor Processing* 34 (2015) 82–87;
- [43] Sushil Kumar, T.P Sharma, M Zulfequar, M Husain, "Characterization of vacuum evaporated PbS thin films", *Physica B* 325 (2003) 8–16;
- [44] C.I. Oriaku and J.C. Osuwa, "Analysis of Thin Chalcogenide PbS Films Prepared from Chemical Bath ", Department of Physics, Michael Okpara University of Agriculture, Nigeria (2012);
- [45] Mosiori, Cliff Orori, Njoroge, Walter N., Okumu, John, "Optical and Electrical Properties of Pbs Thin Films Grown by Chemically Bath Deposition [CBD] at Different Lead Concentrations", *IJARPS* 1-1 (2014) 25-32;
- [46] A. U. Ubale, A. R. Junghare, N. A. Wadibhasme, A. S. Daryapurkar, R. B. Mankar, V. S. Sangawar, "Thickness Dependent Structural, Electrical and Optical Properties of Chemically Deposited Nanopartical PbS Thin Films", *Turk J. Phys.* 31 (2007) 279 – 286;

- [47] T. I. Palson, "Investigation On The Preparation And Properties Of Reactively Evaporated Lead Sulphide And Tin Telluride Thin Films", Doctoral thesis, Cochin University of Science and Technology, India (1987);
- [48] M.R. Lorenz and D.W. Jepson, *J. Phys. Chem. Solids* 26 (1965) 1177;
- [49] Naresh B. Kotadiya, Anjana J. Kothari, Devendra Tiwari, Tapas K. Chaudhuri, "Photoconducting nanocrystalline lead sulphide thin films obtained by chemical bath deposition", *Appl Phys A*. 7 (2012) 69-74;
- [50] L. Raniero, C.L.Ferreira, L.R.Cruz, A.L.Pinto, R.M.P. Alves, "Photoconductivity activation in PbS thin films grown at room temperature by chemical bath deposition", *Physica B* 405 (2010) 1283–1286;
- [51] J. Blowm, F. A. Kroger and H. J. Vink, *Rep. Bristol Conf. Defects Crystalline Solids* (1954) 273, The Physical Society (1955);
- [52] F. A. Kroger, *The Chemistry of Imperfect Crystals*. John Wiley (1964) 494, 506 and 810;
- [53] A. Kobayashi, Y. Sato and M. Fujimoto, *Physics of Semiconductors: Proc. 7th Int. Conj, Paris* (1964) 1257. Academic Press (1964);
- [54] Rajesh Kumar, R. Das, Mukul Gupta, V. Ganesan, "Preparation of nanocrystalline Sb doped PbS thin films and their structural, optical, and electrical characterization", *Superlattices and Microstructures* 75 (2014) 601–612;
- [55] E. Pentia, L. Pintilie, C. Tivarus, I. Pintilie, T. Botila, "Influence of Sb^{+3} ions on photoconductive properties of chemically deposited PbS films", *Materials Science and Engineering B80* (2001) 23–26;
- [56] R. Sakthi Sudar Saravanan, M. Meena, D. Pukazhselvan, C.K. Mahadevan, "Structural, optical and electrical characterization of Mn^{2+} and Cd^{2+} doped/co-doped PbS nanocrystals", *Journal of Alloys and Compounds* 627 (2015) 69–77;
- [57] R. Das, Rajesh Kumar, "Preparation of nanocrystalline PbS thin films and effect of Sn doping and annealing on their structural and optical properties", *Materials Research Bulletin* 47 (2012) 239–246;
- [58] S. Ravi Shanka, A.R. Balub, M. Anbarasi, V.S. Nagarethinam, Influence of precursor molar concentration on the structural, morphological, optical and electrical properties of PbS thin films deposited by spray pyrolysis technique using perfume atomizer, *Optik* 126 (2015) 2550–2555;
- [59] Heini Saloniemi, "Electrodeposition of PbS, PbSe and PbTe thin films", Academic dissertation, University of Helsinki (2000);

- [60] Masoud Iraj, Fatemeh Dehghan Nayeri, Ebrahim Asl-Soleimani, Keyvan Narimani, Controlled growth of vertically aligned TiO₂ nanorod arrays using the improved hydrothermal method and their application to dye-sensitized solar cells, *Journal of Alloys and Compounds* 659 (2016) 44-50;
- [61] S.M. Pawar, B.S. Pawar, J.H. Kim, Oh-Shim Joo, C.D. Lokhande, "Recent status of chemical bath deposited metal chalcogenide and metal oxide thin films", *Current Applied Physics* 11 (2011) 117-161;
- [62] S. Jana, R. Thapa, R. Maity, K.K. Chattopadhyay, *Physica E* 40 (2008) 3121;
- [63] J.J.V. Jauregui, R.R. Bon, A.M. Galvan, M.S. Lerma, *Thin Solid Films* 441 (2003)104;
- [64] F.A.F. Lima, Y.G. Alfaro, E.M. Larramendi, H.D.F. Filho, M.E.H.M. Costa, F.L. Freire Jr., R. Prioli, R.R. Avillez, E.F. Silveira, O. Calzadilla, O. Melo, E. Pedrero, E. Hernandez, *Mater. Sci. Eng. B* 136 (2007) 187;
- [65] A. Osherov, V. Ezersky, Y. Golan, *J. Cryst. Growth* 308 (2007) 334;
- [66] A. Osherov, M. Shandalov, V. Ezersky, Y. Golan, *J. Cryst. Growth* 304 (2007)169;
- [67] R.S. Patil, H.M. Pathan, T.P. Gujar, C.D. Lokhande, *J. Mater. Sci.* 41 (2006) 5723;
- [68] B. F. Levine, K. K. Choi, C. G. Bethea, J. Walker, and R. J. Malik, *Appl. Phys. Lett.* 50 (1987)1092;
- [69] H. C.Liu and F.Capasso, *Intersubband Transitions in Quantum wells: Physics and Device Applications I, Semiconductor and Semimetals* (2000) 62;
- [70] B. F. Levine, *J. Appl. Phys.* R1 (1993)74;
- [71] J. L. Pan and C. G. Fonstad, *Mat. Sci. and Eng.* 28 (2000) 65;
- [72] B.R.Nag, *physics of quantum well devices*, Kluwer Academic Publishers(2000);
- [73] S. Kaci, A. Keffous, S. Hakoum, M. Trari, O. Mansri, H. Menari, " Preparation of nanostructured PbS thin films as sensing element forNO₂gas", *Applied Surface Science* 305 (2014) 740–746;
- [74] Ronen Gertman, Anna Osherov, Yuval Golan, Iris Visoly-Fisher, "Chemical bath deposited PbS thin films on ZnO nanowires for photovoltaic applications", *Thin Solid Films* 550 (2014) 149–155;
- [75] J. Hernandez-Borja, Y.V. Vorobiev, R. Ramirez-Bon, "Thin film solar cells of CdS/PbS chemically deposited by an ammonia-free process", *Solar Energy Materials & Solar Cells* 95 (2011) 1882–1888;
- [76] Ahmed.S. Obaid, M.A. Mahdi, Z. Hassan, M. Bououdina, "Preparation of chemically deposited thin films of CdS/PbS solar cell", *Superlattices and Microstructures* 52 (2012) 816–823;

- [77] Dulen Saikia, Pallabi Phukan, "Fabrication and evaluation of CdS/PbS thin film solar cell by chemical bath deposition technique", *Thin Solid Films* 562 (2014) 239–243;
- [78] C. Brahim, *Conception et Performances Électrochimiques de Matériaux Nanostructurés pour Piles à Combustible à Oxyde Solide*, Thèse de Doctorat, Université Pierre et Marie Curie, Paris VI(2006);
- [79] S. Prabahar, M. Dhanam, *Journal of Crystal growth*. 285 (2005) 41-48;
- [80] R. S. Mane, C. D. Lokhande, *Mater. Chem. Phys.* 65 (2000) 1;
- [81] M. Izaki, T. Saito, M. Chigane, M. Ishikawa, J-I. Katayama, M. Inoue, M. Yamashita, *J.Mater. Chem.* 11 (2001) 1972;
- [82] S. Gorer and G. Hodes, *Journal of Physical Chemistry*, 98 (1994) 5338-5346.
- [83] M. J. Furlong, M. Froment, M.C. Bernard, R. Cortés, A.N. Tiwari, M. Krejci, H. Zogg, D. Lincot. *J. Crystal Growth* 193 (1998)114.
- [84] D. Poelman and P. F. Smet *J. Phys. D: Appl. Phys.* 36 (2003) 1850;
- [85] R. Swanepoel , *J. Phys. E: Sci. Instrum.* R16 (1983) 12-14;
- [86] V. Stancu, E. Pentia, A. Goldenblum, M. Buda, G. Iordache, T. Botila, *Romanian Journal of Information Science and Technology* 10-1 (2007) 53-66;
- [87] E. Pentia, L. Pintilie, I. Matei, T. Botila, E. Ozbay, *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials* 3- 2 (2001) 525 – 530;
- [88] Charles S. Williams and Orvillia. Bechlund, *A short course for Engineers and Scientists*, JohnWiley et sons (1972);
- [89] 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 N₂/Ar/CH₄/H₂/Hexaméthylidisilazane", Thèse de Doctorat, Université Henri Poincaré, Nancy (2010);
- [90] A. Bougrine, A. El Hichou, M. Addou, J. Ebothé, A. Kachouna, M. Troyon, *Material Chemistry and Physics.* 80 (2003) 438-445;
- [91] T. Gungor, H. Tolunay., *J. Non-Cryst. Solids.* 282 (2001) 197-202 ;
- [92] T. Gungor, Thèse de Doctorat, Département de Physique, Université de Hacettepe, Ankara, Turquie (2001);
- [93] A. A. Sagade, R. Sharma, *Sensors and Actuators B* 133 (2008) 135-143;
- [94] Tayeb BROURI, "Élaboration et étude des propriétés électriques de couches minces et de nanofils de ZnO", thèse de doctorat, Université Paris-Est, France (2011);
- [95] P. Scherrer, *Gott. Nachr.*, 2 (1918) 98;
- [96] N.C. Halder, C. N. J. Wagner, *Acta Cryst.* 20 (1966) 312;

- [97] Eric J. Mittemeijer, Udo Welzel, "The "state of art" of the diffraction analysis of crystallite size and lattice strain", *Z. Kristallogr*, 223 (2008) 552-560;
- [98] Philippe COLOMBAN, *Imagerie Raman de matériaux et dispositifs nano / microhétérogènes*, 7200097598 éditions ti // nc AUTEURS (2013);
- [99] Sarah Menakh, "Contribution à l'étude des propriétés de films ZnO", *Mémoire de magister*, Université Frères Mentouri-Constantine, Algérie (2010);
- [100] R.J. Hamers, Scanned probe microscopies in chemistry, *J. Phys. Chem.* 100 (1996)13103;
- [101] E.Pentia, I. Pintilie, T.Botila, I.Pentilie, A.Chaparro, C.Maffiotle *Thin Solid Films* 434 (2003)162;
- [102] S. Seghaier, N. Kamoun, R. Brini, A.B. Amara, *Materials Chemistry and Physics* 97 (2006) 71-80;
- [103] B.Altioka, M.C. Baykul and M.R. Altiocka *J. of Cryst. Growth* 184 (2013) 50;
- [104] A.S. Obaid, M.A. Mahdi, Z. Hassan, M. Bououdina, *Mater. Sci. in Semicond. Process* 15 (2012) 564-571;
- [105] G. Bauer, H. Clemens, *Semicond. Sci. Technol.* 5 (1990) S122-S130;
- [106] S. Gorer, A. Albu-Yaron, G. Hodes, *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 16442;
- [107] J.G. Shapter a, M.H. Brooker b, W.M. Skinner, Observation of the oxidation of galena using Raman spectroscopy, *Int. J. Miner. Process.* 60 (2000.)199–211;
- [108] A.V. Baranov, K.V. Bogdanov, E.V. Ushakova, S.A. Cherevko, A. V. Fedorov, S. Tscharntke, *Opt. Spectrosc.* 109 (2010) 268;
- [109] A. Phuruangrat, T. Thongtem, S. Thongtem, Characterization of PbS with different morphologies produced using a cyclic microwave radiation, *Applied Surface Science* 254 (2008) 7553–7558;
- [110] A.M. Qin, Y.P. Fang, W.X. Zhao, H.Q. Liu, C.Y. Su, *J. Cryst. Growth* 283 (2005) 230;
- [111] G.D. Smith, S. Firth, R.J.H. Clark, M. Cardona, *J. Appl. Phys.* 92 (2002) 4375;
- [112] A. Phuruangrat, T. Thongtem, S. Thongtem, *Mater. Lett.* 61 (2007) 3805;
- [113] P. G. Etchegoin, M. Cardona, R. Lauck, R. J. H. Clark, J. Serrano, and A. H. Romero, Temperature-dependent Raman scattering of natural and isotopically substituted PbS (2008);
- [114] T.D. Krauss, F.W. Wise, *Phys. Rev.* B55 (1997) 9860–9865;
- [115] Q.L. Huang, H.Chen, C.-L.Wu, Y.-C.Zhang, *Mater. Lett.* 64 (2010) 1891–1893;
- [116] R. Yousefi, M. Cheraghizade, F. Jamali-Sheini, W.J. Basirun, Nay Ming Huang, Effect of hydrogen gas on the growth process of PbS nanorods grown by a CVD method, *Current Applied Physics* 14 (2014) 1031-1035;

- [117] Y.H. Zhang, L. Guo, P.G. Yin, R. Zhang, Q. Zhang, S.H. Yang, A highly regular hexapod structure of lead sulfide: solution synthesis and Raman spectroscopy, *Chem. Eur. J.* 13 (2007) 2903-2907;
- [118] R. Sherwin, R.J.H. Clark, R. Lauck, M. Cardona, *Solid State Commun.* 134 (2005) 565–570;
- [119] K.K. Nanda, S.N. Sahu, R.K. Soni, S. Tripathy, *Phys. Rev. B* 58 (1998) 15405–15407;
- [120] F. Göde, E. Güneri, F.M. Emen, V. Emir Kafadar, S. Ünlü, *Journal of Luminescence* 147 (2014) 41–48;
- [121] I. Moreels, K. Lambert, D. Smeets, D. De Muynck, T. Nollet, J. C. Martins, F. Vanhaecke, A. Vantomme, C. Delerue, G. Allan and Z. Hens, *ACS Nano*, 3 (2009) 30-32;
- [122] S. Rink, D.A.A. Miller, D.S. Chemla, *Phys. Rev. B* 35 (1987) 8113;
- [123] Thielsch R, Hull R, Bohme J M, Reiche R, Schalfer D, Bauer H D, Bottcher H., *Nanostruct. Mater.* 10 (1998) 131;
- [124] Annuar Kassim, Saravanan Nagalingam, Tan Wee Tee, Atan Mohd Sharif, Dzulkefly Kuang Abdullah, Md. J. Elas and Ho Soon Min, Effect of Deposition Period and pH on Chemical Bath Deposited Cu₄SnS₄ Thin Films, *Philippine Journal of Science* 138 -2 (2009) 161-168;
- [125] Jun Chen, Jianjun Zhang, Huifang Xu, Yan Ouyang, Funan Zhan, Qiang Li, *Physica E* 72 (2015) 48–52;
- [126] L. Beddek, M. Messaoudi, N. Attaf, M.S. Aida, J. Bougdrida, Sulfide precursor concentration and lead source effect on PbS thin films properties, *Journal alloys and compounds* 666 (2016) 327-333;
- [127] S Gorer, A Albu-Yaron, G Hodes. *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 16442;
- [128] S Gorer, A Albu-Yaron, G Hodes. *Chem. Mater.* 7 (1995) 1243;
- [129] A.S. Obaid, M. A. Mahdi, Alaa Ahmed Dihe, Z. Hassan, " Effect of Deposition Time on the PbS Thin films Prepared using Microwave-Assisted Chemical Bath Deposition: Structure and Optical Characterization", *Applied Sciences and Management (ICEASM'2012)* (2012) 26-27;
- [130] Aytaç Gültekin, Gamze Karanfil, Faruk Özel, Mahmut Kus, Ridvan Say, Sava Sönmezo lu, "Synthesis and characterisations of Au-nanoparticle-doped TiO₂ and CdO thin films", *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 75 (2014) 775–781;
- [131] Antoine Lejars, Philippe Pigeat, David Horwat, " Mécanisme de sélection de l'orientation préférentielle lors de la croissance de couches minces, application au dépôt

d'oxyde de zinc par pulvérisation magnétron à impulsions de haute puissance ", thèse de Doctorat, Université de Lorraine, France (2012);

[132] A. Van der Drift, "Evolutionary selection, a principle governing growth orientation in vapour-deposited layers", Philips Res. Rep (1967);

[133] A. Osherov, V. Ezersky, Y. Golana, Eur. Physics Journal Applied Phys. 37 (2007) 39;

[134] G.B. Williamson, R.C. Smallman, Phil. Mag. 1 (1956) 34;

[135] Antoine Le Rouge, "Nouveaux matériaux vitreux dopés par des ions ou nanoparticules métalliques et destinés à la réalisation de fibres optiques", Université Lille1-Sciences et technologies, France (2013);

[136] J. I. Pankove, "Optical Processes in Semiconductors", Dover (1971);

[137] S. Cheemadan, K. Keerthana, M. C. Santhosh Kumar, "Analysis of Structural and Electrical Properties of Aluminium Doped Lead Sulphide (PbS) Thin Films Prepared by CBD Method", J. Environ. Nanotechnol, 2 (2013) 28-33;

[138] Laurent Poupon, " Etude des mécanismes de conduction électrique dans le dioxyde d'étain polycristallin en relation avec les défauts ponctuels", Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier de Toulouse, France (1998);

[139] <http://www.elementschimiques.fr/?fr/proprietes/chimiques/rayon-atomique-calcule>

[140] Xiaoyao Zheng, Fei Gao, Fangxu Ji, Huijun Wu, Junshan Zhang, Xihong Hu, Yuchun Xiang, " Cu-doped PbS thin films with low resistivity prepared via chemical bath deposition", Materials Letters, 167(2016)128–130;

[141] Meriem Messaoudi, "Elaboration et caractérisation de couches minces de sulfure d'étain SnS", thèse de doctorat, Université Frères Mentouri-Constantine, Algérie (2016);

[142] J.G. Haacke, Appl. Phys. 47 (1976) 4086;

[143] S. N. Sharma, R. K. Sharma, K. N. Sood, S. Singh, Materials Chemistry and Physics 93 (2005) 368-375;

[144] I. Kaur, D.K. Pandya, K.L. Chopra, J. Electrochem. Soc. 127 (1980) 943.

[145] 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;

[146] A. Kaminski, J.J. Marchand, H. El Omari, A. Laugier, Q.N. Le, D. Sarti, "Conduction processes in silicon solar cells", Proc. 25th IEEE PVSC, Washington DC (1996) 573-576;

[147] A. Schenk, U. Krumbein, "Coupled defect-level recombination: Theory and application to anomalous diode characteristics", J. Appl. Phys. 78 (1995) 3185-3192;

- [148] O. Breitenstein, P. Altermatt, K. Ramspeck and A. Schenk, " The origin of ideality factors $n > 2$ of shunts and surfaces in the dark I-V curves of Si solar cells";
- [149] H.A. Mohamed," Theoretical study of the efficiency of CdS/PbS thin film solar cells", Solar Energy, 108 (2014) 360-369;
- [150] Khagendra P.Bhandari, Paul J.Roland, Hasitha Mahabaduge, Neale O. Haugen, Corey R.Grice, Sohee Jeong, Tienneke Dykstra, Jianbo Gao, Randy J.Ellingson, " Thin film solar cells based on the heterojunction of colloidal PbS quantum dots with CdS", Solar Energy Materials & Solar Cells, 117 (2013) 476–482;
- [151] Chengcheng Liu, Zhifeng Liu, Yabin Li, Jing Ya, Lei E, Li An, "CdS/PbS co-sensitized ZnO nanorods and its photovoltaic properties", Applied Surface Science, 257 (2011) 7041–7046;

Articles Publiés



Sulfide precursor concentration and lead source effect on PbS thin films properties



L. Beddek^a, M. Messaoudi^a, N. Attaf^a, M.S. Aida^{a,*}, J. Bougdira^b

^a Laboratoire Couche Minces et Interfaces, Université frères Mentouri Constantine, 25000, Constantine, Algeria

^b Université de Lorraine, Institut Jean Lamour UMR 7198, Vandoeuvre 54506, France

ARTICLE INFO

Article history:

Received 3 September 2015

Received in revised form

30 December 2015

Accepted 9 January 2016

Available online 13 January 2016

Keywords:

Thin films

Lead sulfide

Chemical bath deposition

ABSTRACT

Lead sulfide (*PbS*) thin films were synthesized using chemical bath deposition (CBD). Bath solutions are formed of various concentrations of thiourea, sulfide source, ranged from 0.6 to 1.2 M and two different salts as *Pb* source (lead acetate and lead nitrate). From the growth mechanism, we inferred that *PbS* is formed through the ion by ion process when using acetate lead source, while, using nitrate source yields to films growth through the complex-decomposition process. Due to the difference in the involved growth process, lead acetate produces films with larger crystallite size (from 4 to 16 nm), smooth and dense films. However, lead nitrate produces rough films with smaller crystallite size (from 1 to 4 nm). Increasing the thiourea concentration results in crystallinity improvement when using lead acetate and, oppositely, in crystallinity degradation when using lead nitrate. Due to the quantum effect caused by the small crystallite sizes, the films optical gap is varied from 0.5 to 0.9 eV.

© 2016 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Lead sulfide (*PbS*, galena) is a semiconducting material belonging to IV–VI group with a narrow band gap (0.41 eV) [1,2] and a large exciton Bohr radius of 18 nm, which permits a strong confinement effects visible, even for larger particles [3]. It has been a subject of considerable research activity due to its technological importance. *PbS* thin films have been used as a material for temperature and gas sensors, photodetectors in the infrared band (850–3100 nm), photoresistors [4–6], photovoltaic and photocatalysis applications [7].

Several techniques were used for thin films deposition such as spray pyrolysis (SP) [8], chemical vapor deposition (CVD), vacuum evaporation [9] SILAR [10] and chemical bath deposition (CBD) [2,11–14]. Among these techniques, CBD method is attracting, since it does not require sophisticated instrumentation. It is simple and cost-effective, suitable for large area deposition with good quality thin films [15]. Chemical bath deposition technique also offers the advantage of being able to deposit films on different kinds, shapes and sizes of substrates [16].

The correlation between the bath composition and physical

properties of resulting film is still an open problem and a subject of investigations. Several authors have reported that small changes in the bath composition can lead to important changes in films properties [13]. In CBD method, the crystallites sizes can be controlled by varying experimental parameters. Most investigations on *PbS* thin films studied the temperature effect on films properties. Abbas et al. [17,18] have reported that deposition temperature besides thermal treatment influences strongly the films crystallites structure. However, the deposition time controls the films stoichiometry, microstructure and crystallinity [14,18]. The pH effect has also been investigated and found that it improves the films crystallinity [19]. The bath composition, the concentrations of sulfide and lead precursors, complexing agents and solvents were also studied [20,21]. While, to our knowledge, few investigations dealing with the lead source nature were carried. Hence, the lack of studies related to the precursor nature motivates the present work.

The main goal of the this paper is the investigation of lead source nature and sulfide precursor concentration effects on structural and optical properties of *PbS* thin films.

2. Experiment details

Microscope glass slide (75 × 25 × 2 mm) were used as substrates. First, substrates were washed with distilled water, immersed in methanol and cleaned ultrasonically for 20 min. Then,

* Corresponding author.

E-mail address: aida_salah2@yahoo.fr (M.S. Aida).

substrates were cleaned again ultrasonically with distilled water for 20 min and dried, after that, in air.

The films deposition was done in a reactive bath prepared in a 50 mL beaker. Various molar concentrations of thiourea (0.6, 0.8, 1, 1.2 M) and 0.1 M of lead salt (lead nitrate or lead acetate) were used. Triethanolamine (TEA) was added as buffer solution to control the rate reaction. The pH solution was fixed at 12.5 by adding sodium hydroxide NaOH. Cleaned substrates were vertically immersed in the chemical bath beaker, placed on hot plate regulated at 60 °C. All samples were prepared at fixed deposition time of 3 h. For the first 5 min, the solution remained transparent, indicating the occurrence of decomposition reactions. After that, the solution became dark gray which indicates the *PbS* compound formation.

After completion of the deposition time, the samples were removed from the bath and rinsed with distilled water. Films with mirror-like gray aspect were obtained. The films structure was characterized by X-ray diffraction (XRD) using the PHILIPS PW 3710 diffractometer operated at 40 kV, 20 mA and $\lambda_{CuK\alpha} = 1.54 \text{ \AA}$, associated to the American Society for Testing Materials (ASTM) data base. The films surface morphology is studied by using the atomic force microscopy AFM.

The optical properties of the *PbS* films were studied using a Shimadzu 3100S double-beam spectrometer having a wavelength range 200–3000 nm.

3. Results and discussion

In Fig. 1 we have reported the dependence of the films growth rate as a function of thiourea concentration for both studied precursors. The growth rate varies in the range from 2.1 to 2.5 nm/min. The growth rate is calculated from the ratio of the final thickness to the deposition time. It is well known that the growth rate in CBD technique is not linear, it passes by the incubation step followed by a subsequent linear growth and then the termination step. Hence, the slower step may control the final growth rate. The maximal growth rates for both precursor, 2.5 and 2.4 nm/min for lead acetate and lead nitrate precursor respectively, is reached when using a thiourea concentration of 0.8 M. Above this concentration the deposition rate measured in lead acetate is higher than in lead nitrate solution. In CBD technique, beside the powder precipitation, *PbS* film is formed on a solid surface when *Pb* and *S* ions are

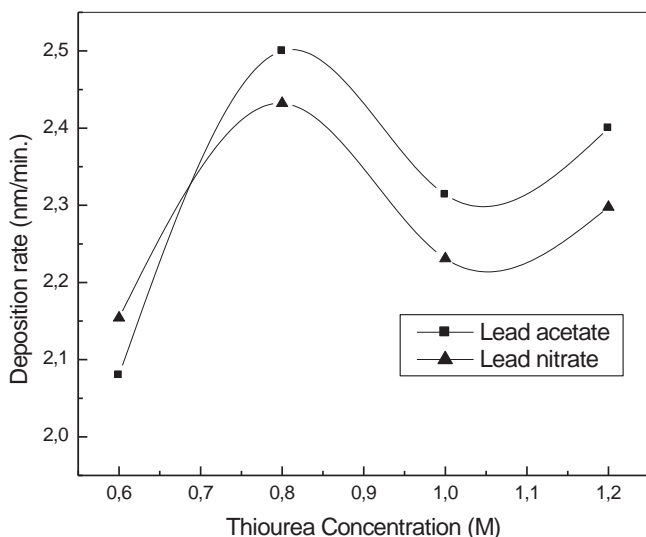
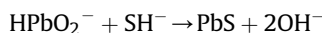
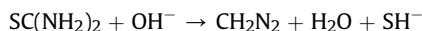
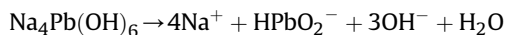
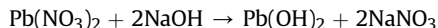


Fig. 1. The films growth rate as a function of thiourea concentration for the two studied precursors.

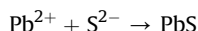
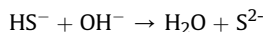
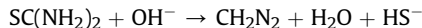
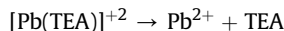
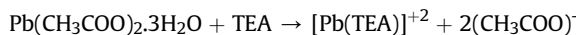
available on this surface. *PbS* deposition occurs once the ionic product $[Pb^{2+} \cdot S^{2-}]$ exceeds the solubility product of *PbS* ($K_{sp} = 10^{-28}$) [13]; therefore, lead and sulfur ions concentration should be carefully controlled during growth. The deposition process is based on the slow ions release in the solution. In CBD technique, film growth takes place by ion-by-ion or by cluster by cluster mechanism.

The reaction process for forming lead sulfide films deposited from chemical source is considered as follows:

- When using lead nitrate $Pb(NO_3)_2$ as *Pb* source, the film growth is achieved through the complex-decomposition process according to the following reactions [22]:



- When using Lead acetate $Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$ as source of *Pb*, the films is formed through the ion by ion process [23] as follow:



One can deduce from above reactions that films formation in case of lead nitrate passes through several reactions occurring in the bath. While, for lead acetate, species involved in films formation are formed after a few reactions leading to the reduction of deposition time. Moreover, in ion by ion process the ions mobility is larger than the colloid in complex-decomposition process, therefore film growth rate is faster when using a lead acetate.

The reduction of deposition rate, as seen in Fig. 1, with increasing the thiourea concentration may be due to the implication of thiourea as complexing agent as stated by Ref. [24]. In a recent study, Carrillo-Castillo et al. [25] have investigated the influence of complexing agent on *PbS* films growth. They concluded that complexing agent reduces the deposition rate due to the higher complexation and the slow release of Pb^{2+} ions, consequently, the film morphology is improved.

Seghaier et al. [26] have carried a study to optimize the influence of the molarities of different bath components, using a lead nitrate as source of *Pb*, they reported the same behavior of the film thickness as a function of thiourea concentration, they noticed also film crystallinity degradation with increasing thiourea concentration.

4. Structural study

4.1. Crystallinity

Figs. 2 and 3 showed the XRD patterns of *PbS* thin films

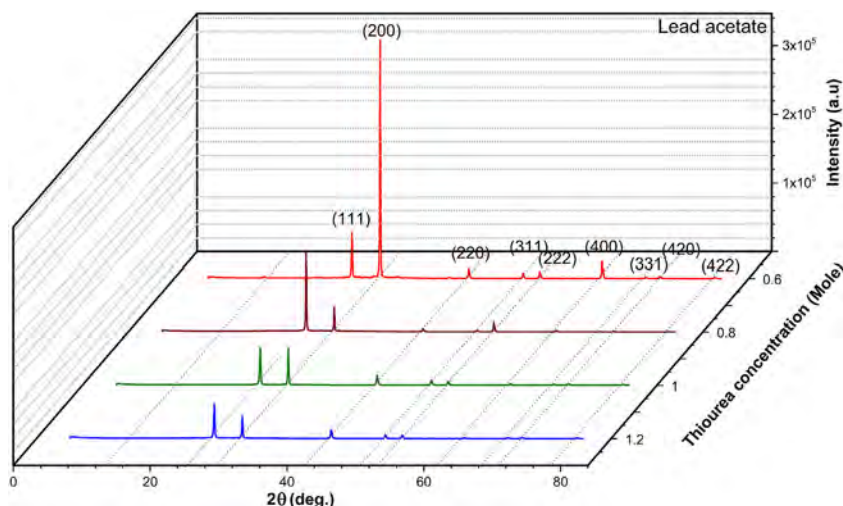


Fig. 2. XDR patterns of PbS thin films deposited with Lead acetate and different thiourea concentration.

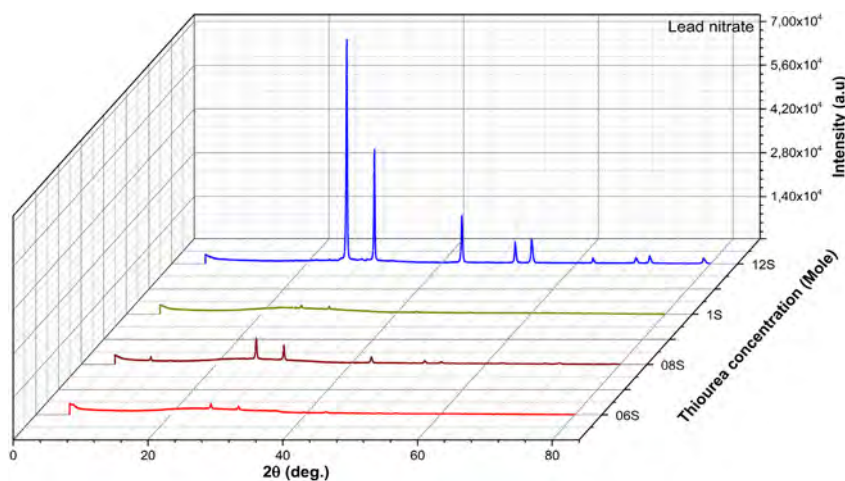


Fig. 3. XDR patterns of PbS thin films deposited with Lead nitrate and different thiourea concentration.

deposited with different thiourea concentrations for the two studied *Pb* precursors. The recorded patterns display different diffraction peaks, they are assigned to (111), (200), (220), (311), (222), (400), (331), (420) and (422) diffraction plans indicating the face cubic *PbS* rock-salt structure formation. This is confirmed by comparing peaks positions with the standard X-ray data file (card no. 77-0244). The absence of any other diffraction peaks suggests that no other crystalline phase such as *PbO* is formed.

For films prepared with lead acetate, the whole peaks intensities are enhanced with decreasing thiourea concentration in bath solution indicating the improvement of films crystallinity. This is due to the reduction in growth rate (Fig. 1). Actually, at low growth rate, the nucleation and the subsequent grain growth is in equilibrium yielding to large grains. Several authors have reported that in the situation of low growth rate achieved by controlling the *PbS* precipitation [25–27], the films crystallinity is improved. At 0.6 M of thiourea, the preferred orientation growth was along the (200) direction but changed to (111) direction when increasing the thiourea concentration above 0.8 M. This behavior of the preferred orientation changing was observed in many other works [20,28,29] indicating the three dimensional growth of the crystallites. Recently, Carillo-Castillo et al. [25] have investigated the influence of complexing agent and reported that films prepared with higher

growth rate exhibits (111) preferential orientation. However, when using a complexing agent causing the slow of growth rate, the preferential orientation is changed to the (200) plan. This is consistent with our observation since the growth rate at 0.6 M is the lowest one (Fig. 1).

An important feature is noticed in *PbS* films prepared with lead nitrate source, XRD diffraction patterns show an inverse behavior than films deposited with lead acetate. Peaks intensity increase along with thiourea concentration. This can be associated to the thiourea concentration, Seghaier et al. [26] have deposited *PbS* films using lead nitrate as *Pb* source with various thiourea concentration. They reported that increasing thiourea concentration enhances the diffraction peaks, films are amorphous at low thiourea concentration and start to be polycrystalline above 0.1 M of thiourea. Consequently, when using lead nitrate, thiourea may likely alter the involved reactions in the bath to produce films with larger grain size.

4.2. Texture coefficient

The texture coefficient *TC* represents the texture of particular plane. Quantitative information of the direction of preferred growth was obtained from *TC* (*hkl*) defined as [4]:

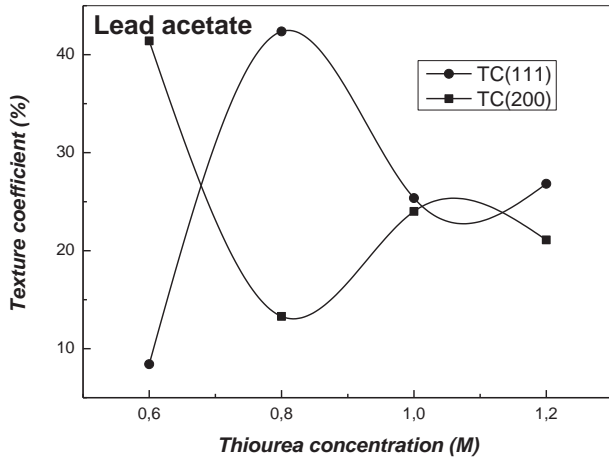


Fig. 4. Texture coefficient along planes (111) and (200) for films deposited with lead acetate.

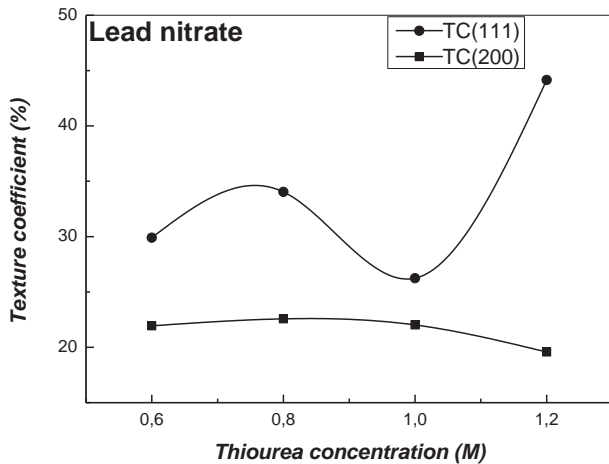


Fig. 5. Texture coefficient along planes (111) and (200) for films deposited with lead nitrate.

$$TC(hkl) = \frac{I(hkl)/I_0(hkl)}{\sum_n \left(\frac{I(hkl)}{I_0(hkl)} \right)} \times 100\% \quad (1)$$

where $I(hkl)$ and $I_0(hkl)$ are, respectively, the measured intensity and the standard intensity of (hkl) plane based on standard data file and n is the number of diffraction peaks. $TC(hkl)$ values represent the abundance of crystallites oriented in a given (hkl) direction.

The texture coefficients of the deposited films with lead acetate and lead nitrate were shown in Figs. 4 and 5 respectively. The highest TC were along (111) and (200) planes for all samples. For the PbS films prepared from lead acetate, a TC competition was

observed between (111) and (200) planes and varied in the range 10–40%. The variations of peaks intensities are sensitive to the thiourea concentration. In the case of lead acetate, for higher thiourea concentrations (above 1 M), the texture coefficients became quasi equal along the two planes with TC value in the order of 25%. PbS films deposited from lead nitrate showed highest TC along (111) for all used thiourea concentrations. This result can be explained by the high steric factor observed for PbS formation by lead nitrate ($HPbO^- + SH^- \rightarrow PbS + 2OH^-$) where molecules had to rearrange themselves to interact and grow along (111) direction. In another hand, this factor is low for the PbS prepared by lead acetate ($Pb^{2+} + S^{2-} \rightarrow PbS$) where interactions were between two simple ions with opposite charges. This last interaction is spontaneous and leads to a fast PbS formation, independently of (111) and (200) planes.

4.3. Crystallites size and strain

The films crystallite size and internal lattice strain have estimated from Hall–Williamson equation [30] expressed as:

$$\beta \cdot \cos\theta/\lambda = 1/D + \epsilon \cdot \sin\theta/\lambda \quad (2)$$

Where β is the FWHM (full width at half maximum) of diffraction peaks, θ is the Bragg angle, λ is the wavelength of the used X rays, D is the crystallite size and ϵ is the internal strain. D and ϵ are estimated from the last square fit of $\beta \cdot \cos(\theta)/\lambda$ Vs $\sin(\theta)/\lambda$ of different peaks. The intercept of the equation plot with the y axis yields to the crystallite size, while the strain is equal to the slope of the plot.

The average crystallites size was calculated for (111), (200) and (220) reflections using Hall–Williamson equation (equation (2)). The FWHM β is calculated taking into account the instrumental broadening by using the following relation [31].

$$\beta = [(\beta)_{measured}^2 - (\beta)_{instrumental}^2]^{1/2} \quad (3)$$

Instrumental broadening is estimated from the peak broadening of monocrystalline silicon.

Table 1 shows the variation of crystallites size D as a function of thiourea concentration for both studied lead salts. The influence of thiourea on crystallites size depends on the salt lead source. As seen in Table 1, when using lead acetate, the crystallite size decreases with increasing of thiourea concentration in bath solution, it varies in the range from 16 to 4 nm. The reduction of crystallite size can be due to increasing in the growth rate, at slow deposition rate growing species have enough time to be organized and found a favorable site in contrary to a fast process.

While in the case of lead nitrate, a reverse behavior is observed (Table 1), the crystallite size is slightly enhanced from 1 to 3.5 nm with increasing thiourea concentration. We conclude then that lead nitrate produces smaller nanocrystallites than lead acetate. Larger crystallites sizes were measured in PbS films prepared with lead acetate precursor, however lead nitrate yields to films with lower crystallite. This discrepancy may originate from the difference in

Table 1
Crystallite sizes and strains of PbS films prepared with different lead salts and thiourea concentrations.

Thiourea concentration (M)	Crystallite size (nm)		Strain	
	Lead acetate	Lead nitrate	Lead acetate	Lead nitrate
0.6	15.8	1.0	0.01	0.30
0.8	7.9	1.6	0.30	0.53
1.0	3.8	1.9	0.15	0.38
1.2	3.7	3.3	0.30	0.32

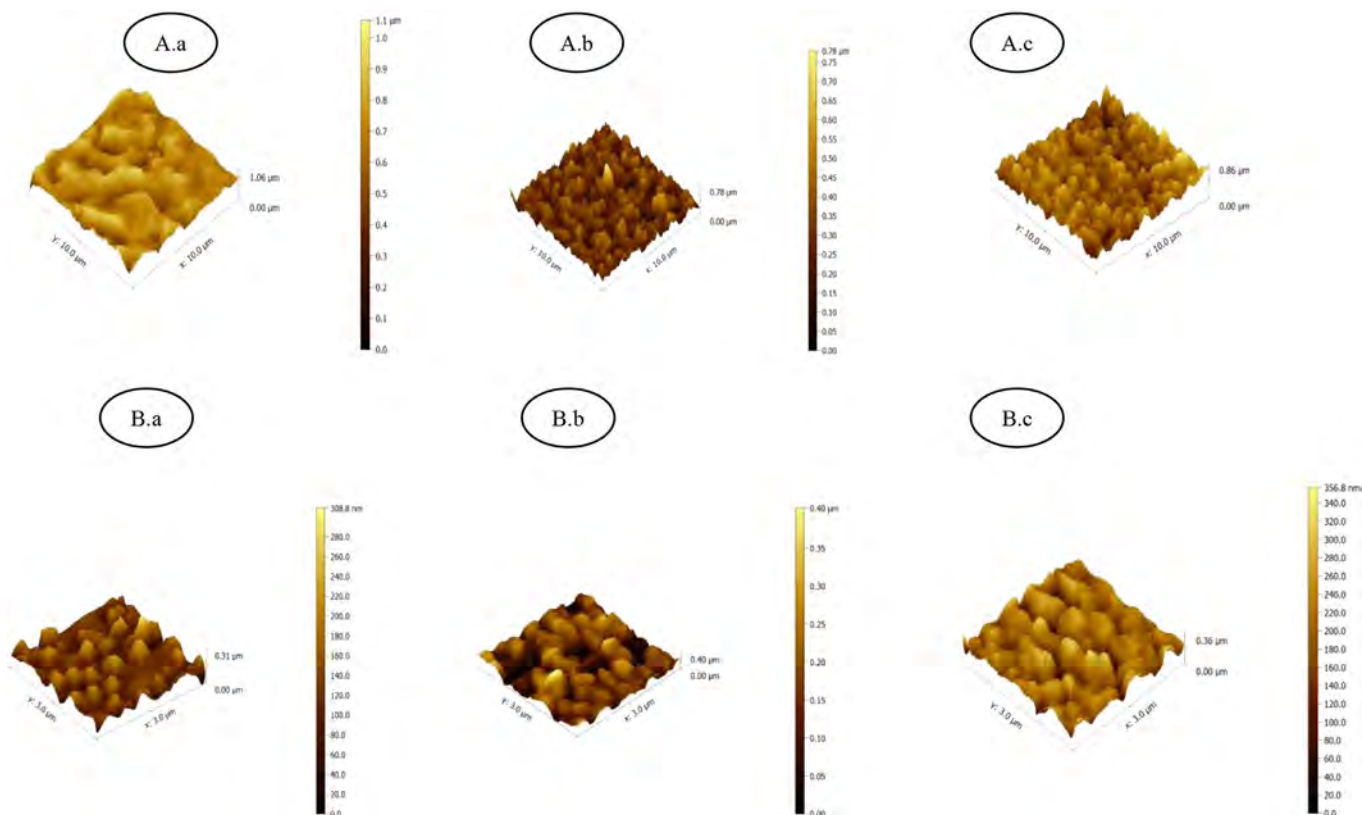


Fig. 6. AFM images for PbS deposited with: lead acetate source and various thiourea concentration A.a) 0.6M, A.b) 0.8M and A.c) 1.2 M lead nitrate source and various thiourea concentration B.a) 0.6M, B.b) 0.8M and B.c) 1.2 M.

the involved chemical reactions. As mentioned above, films growth is achieved through the ion by ion process when using lead acetate, while it is through complex-decomposition process in the case of lead nitrate. It is well argued that the ion by ion process likely lead to smoother film with large crystallite size than complex-decomposition process [32,33].

Table 1 shows also the variation of the calculated stain as a function of thiourea concentration for both studied lead sources. As can be seen, PbS films prepared with lead nitrate salt contain a larger strain than films prepared with lead acetate. This difference may originate from the involved growth process. The ion by ion process is known to produce films with less defect and strain in material network than complex-decomposition process [24]. The behavior of the strain with the thiourea concentration follows that of growth rate. Actually, large growth is a fast process, thereafter formed layers are under stress and do not have time to relax.

5. Surface morphology

AFM images shown in Fig. 6 reveal that the deposited films have a continuous and dense surfaces morphology regardless the used

lead source. In Table 2, we have reported the values of films surface roughness. As can be seen, films prepared with lead acetate have a smoother surface than the film prepared with lead nitrate. This confirms the growth mechanism of films prepared with lead acetate is the ion by ion process while when using lead nitrate, films growth is achieved by the complex-decomposition one. In fact, it is well known that the ion by ion process yields to a smoother films surface morphology.

6. Optical study

6.1. Transmittance

The transmittance spectra, in the visible and near infrared range wavelength, of PbS films obtained from lead acetate and lead nitrate are shown in Fig. 7 a. and b., respectively. The whole films exhibit a low transmittance in the visible range. The transmittance in the infrared range varies from 25 to 47% in films prepared with lead acetate precursor and from 15 to 74% for films prepared with lead nitrate. This difference can be explained in terms of thickness variation.

Films thicknesses and refractive index were deduced from experimental transmittance data fitting using Swanepoel equations [34,35] (see Appendix).

6.2. Refractive index

The refractive index n variation is reported in Fig. 8. As seen, the films refractive index varies in the range (2.4–4.1). The variation of the refractive index is opposite to growth rate variation. Lower values were obtained for films deposited with 0.8 M of thiourea

Table 2
Surface roughness deduced from AFM observation of PbS films prepared with two lead salts and different thiourea concentrations.

Thiourea concentration (M)	Roughness (nm)	
	Lead acetate	Lead nitrate
0.6	17.6	34.2
0.8	33.9	54.6
1.0	33.2	55.6
1.2	30	46

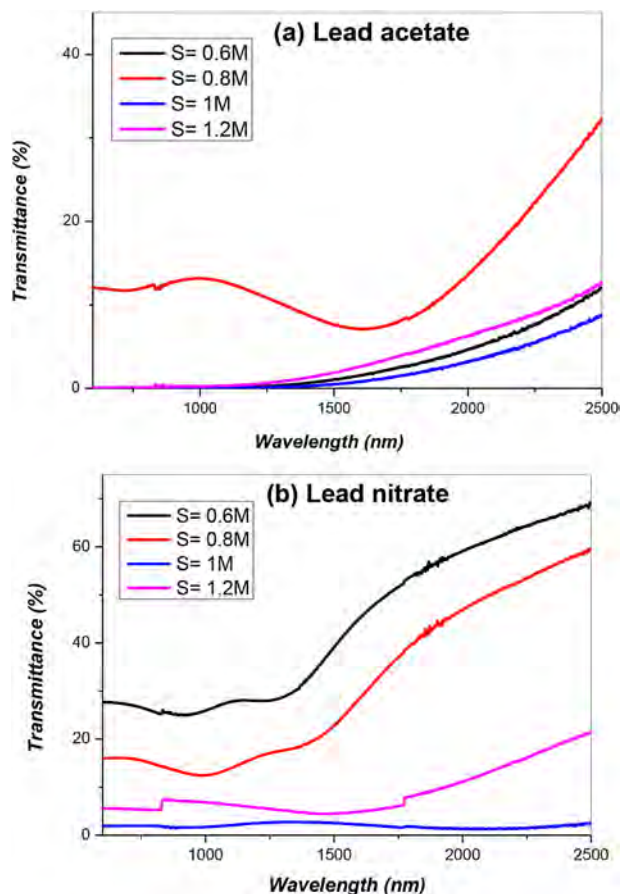


Fig. 7. The transmittance spectra for PbS films prepared with different thiourea concentration for the two used lead precursors.

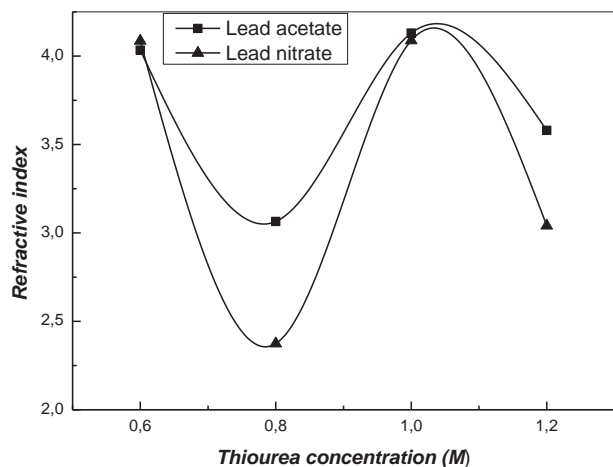


Fig. 8. The refractive index of the deposited PbS thin films as function of thiourea concentration.

concentration. Indeed, regardless the deposition technique, a fast growth always yields to films with a large structural defects and less denser films. Consequently, increasing the deposition rate causes the films refractive index reduction.

As seen in Fig. 8, PbS films prepared with lead acetate have a larger refractive index than the films deposited with lead nitrate indicating that the former film are denser. This is due to the difference in the involved deposition process for each precursor. As

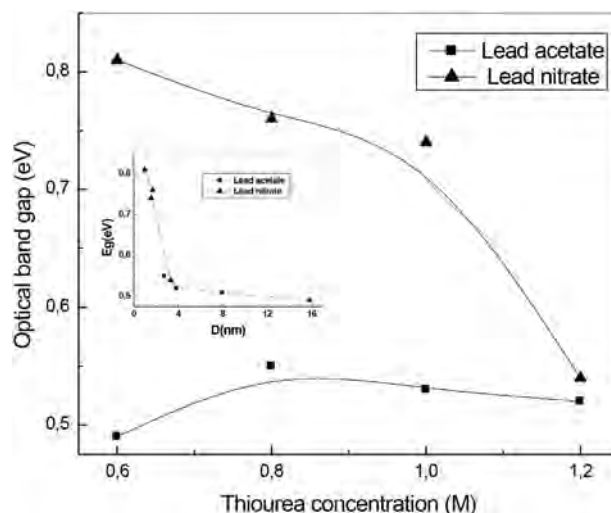


Fig. 9. The optical energy band gap versus thiourea concentration for all deposited films. figure inset is the variation of the optical band gap as function of the measured crystallite size.

mentioned above, using lead acetate favors the films formation through ion by ion process. Since this process produces denser films than the complex-mechanism, this explain then the large refractive index measured in PbS films obtained with lead acetate.

6.3. Energy band gap

The optical energy gap E_g of the PbS films was calculated using Tauc formula [36]:

$$\alpha h\nu = A(\alpha h\nu - E_g)^n \quad (4)$$

where ν is the frequency of the incident photon, h is Planck's constant, A is constant, and n is the number which characterizes the transition optical process ($n = 1/2$ for direct transition). α is the absorption coefficient estimated from the transmittance values.

In Fig. 9 we have reported the variation of the optical band gap as a function of thiourea concentration for both studied precursors. As can be seen, the measured optical band gaps vary in the range from 0.5 to 0.9 eV, this is larger than 0.41 eV value in PbS bulk. The optical band gap widening is a consequence of quantum effect confinement, as mentioned by Göde et al. [37] and Moreels et al. [38], due to the films small crystallite grain size. Therefore, the optical gap in the prepared films is governed by the crystallite size as depicted in insert Fig. 9. The measured optical gap of PbS films are in the same order than the reported ones by Moreels et al. [38] in PbS quantum dots with a size ranged from 3 to 10 nm.

Actually, the Bohr radius in PbS is large (20 nm), this is due to its high dielectric constant (18) of PbS. Consequently, PbS is a subject of strong quantum confinement, this allows the band gap to vary from 0.41 to 5 eV [38–41]. As shown in Table 1, the crystallite size, deduced from XRD analysis, of different films are ranged from 2 to 16 nm. These values are too close to Bohr radius in PbS. Therefore, films prepared with lead nitrate have larger band gaps due to the fact that they have smaller crystallite sizes.

7. Conclusion

PbS thin films were synthesized at low temperature (60 °C) by chemical bath deposition. The effect of the Pb source and the thiourea concentration on films structural and optical properties

has been investigated. Films are formed through the ion by ion process when using the acetate lead source and through the complex-decomposition process when using nitrate source. XRD study and AFM images indicate that *PbS* thin films have a nano-crystalline structure. Lead acetate yields to dense films with larger crystallite size (from 4 to 16 nm), however lead nitrate produces rough films with smaller crystallite size (from 1 to 4 nm). Increasing the thiourea concentration causes the crystallinity improvement when using lead acetate and, oppositely, its degradation when using lead nitrate. Due to quantum effect caused by the small crystallite size, the optical gap is varied from 0.5 to 0.9 eV.

Appendix

The optical transmission T for normal incidence, for an absorbing thin film on a non-absorbing substrate, is given by the following relation [35]:

$$T = Ax/B - Cx + Dx^2 \quad (A1)$$

where

$$A = 16n_s(n^2 + k^2)$$

$$B = [(n + 1)^2 + k^2] [(n + 1)(n + n_s^2) + k^2]$$

$$C = \left[(n^2 - 1 + k^2)(n^2 - n_s^2 + k^2) - 2k^2(n_s^2 + 1) \right]^2 \cos\phi - k \left[2(n^2 - n_s^2 + k^2) + (n_s^2 + 1)(n^2 - 1 + k^2) \right] 2 \sin\phi$$

$$D = [(n - 1)^2 + k^2] [(n - 1)(n - n_s^2) + k^2]$$

$$\phi = 4\pi nd/\lambda$$

$$x = \exp(-\alpha d)$$

$$\alpha = 4\pi k/\lambda$$

n and k are the real and imaginary parts of thin film refractive index, d is the film thickness and n_s is the (real) substrate refractive index. The latter is assumed to be constant (i.e., = 1.51). The recorder experimental transmittance are fitted to the theoretical transmission (equ. A.1) by varying the values of n and d until both sides are reasonably equal. The values of n and d ensuring a well fitting are taken as the film thickness and refractive index.

References

- [1] H. Kanazawa, S. Adachi, *J. Appl. Phys.* 83 (1998) 5997.
- [2] R.K. Joshi, A. Kanjilal, H.K. Sehgal, *Appl. Surf. Sci.* 221 (2004) 43.
- [3] L. Bakueva, G. Konstantatos, L. Levina, S. Musikhin, E.H. Sargent, *Appl. Phys. Lett.* 84 (2004) 3459.
- [4] G. Bauer, H. Clemens, *Semicond. Sci. Technol.* 5 (1990) S122.
- [5] S. Thangavel, S. Ganesan, S. Chandramohan, P. Sudhagar, Yong Soo Kang, Chang-Hee Hong, *J. Alloy. Compd.* 495 (2010) 234.
- [6] S. Kaci, A. Keffous, S. Hakoum, A. Mansri, *Vacuum* 116 (2015) 27.
- [7] S. Sardar, P. Kar, S. Sarkar, P. Lemmens, S.K. Pal, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 134 (2015) 400.
- [8] H. Ben Haj Salah, H. Bouzouita, B. Rezig, *Thin Solid Films* 480–481 (2005) 439.
- [9] K.C. Preetha, T.L. Remadevi, *Mater. Sci. Semicond. Process* 24 (2014) 179.
- [10] E. Yücel, Y. Yücel, B. Beleli, *J. Alloy. Compd.* 642 (2015) 63.
- [11] S.I. Sadovnikov, A.I. Gusev, *J. Alloy. Compd.* 573((2013) 65.
- [12] E.M. Larramendi, O. Calzadilla, A. Gonzalez-Arias, E. Hernandez, J. Ruiz-Garcia, *Thin Solid Films* 389 (2001) 301.
- [13] E. Pentia, L. Pintilie, C. Tivarus, I. Pintilie, T. Botila, *Mater. Sci. Eng. B* 80 (2001) 23.
- [14] J.J. Valenzuela-Jauregui, R. Ramirez-Bon, *Thin Solid Films* 441 (2003) 104.
- [15] S. Kumar, T.P. Sharma, M. Zulfequar, M. Husain, *Phys. B* 325 (2003) 8.
- [16] A.A. Rempela, N.S. Kozhevnikov, A.J.G. Leenaersa, S. Van der Berghe, *J. Cryst. Growth* 280 (2005) 300.
- [17] M.M. Abbas, A.Ab-M. Shehab, N.-A. Hassan, A.-K. Al-Samuraee, *Thin Solid films* 519 (2011) 4917.
- [18] J.A. Amusan, G.R. Fajinmi, Y.K. Sanusi, *Res. J. Appl. Sci.* 2 (2007) 931.
- [19] K.C. Preetha, K.V. Murali, A.J. Ragina, K. Deepa, *Curr. Appl. Phys.* 12 (2012) 53.
- [20] R. Thiagarajan, M. MahaboobBeevi, M. Anusuyaa, T. Ramesh, *Opto. Adv. Mater. Rapid Commun* 6 (2012) 132.
- [21] A.A.J. Al-Douri, M.F.A. Alias, M.N. Makadsi, *Thin Solid Films* 517 (2008) 881.
- [22] E. Pentia, I. Pintilie, T. Botila, I. Pentilie, A. Chaparro, C. Maffiotle, *Thin Solid Films* 434 (2003) 162.
- [23] G. Horowitz, D. Fichou, X. Peng, Z. Xu, F. Garnier, *Solid State Commun.* 72 (1989) 381.
- [24] Marcel Dekker (Ed.), Gary Hodes in "Chemical Solution Deposition of Semiconductor Films", 2002.
- [25] A. Carrillo-Castillo, R.C. Ambrosio Lazaro, A. Jimenez-Perez, C.A. Martinez-Peres, E.C. de la Cruz Terrazas, M.A. Quevedo-Lopez, *Mater. Lett.* 121 (2014) 19.
- [26] S. Seghaier, N. Kamoun, R. Brini, A.B. Amara, *Mater. Chem. Phys.* 97 (2006) 71.
- [27] B. Altiokka, M.C. Baykul, M.R. Altiokka, *J. Cryst. Growth* 184 (2013) 50.
- [28] S.B. Pawar, J.S. Shaikh, R.S. Devan, Y.R. Ma, D. Haranath, P.N. Bhosale, P.S. Patil, *Appl. Surf. Sci.* 258 (2011) 1869.
- [29] A.S. Obaid, M.A. Mahdi, Z. Hassan, M. Bououdina, *Mater. Sci. Semicond. Process* 15 (2012) 564–571.
- [30] N.S. Ramgir, Y.K. Hwang, I.S. Mulla, J. Chan, *Solid. Stat. Sci.* 8 (2006) 162.
- [31] V.D. Mote, Y. Purushotham, B.N. Dole, *J. Theor. Appl. Phys.* 6 (2012) 6.
- [32] S. Gorer, A. Albu-Yaron, G. Hodes, *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 16442.
- [33] T. Tohidi, K. Jamshidi-Ghaleh, A. Namdar, R. Abdi-Ghaleh, *Mater. Sci. Sem. Process* 25 (2014) 197.
- [34] D. Poelman, P.F. Smet, *J. Phys. D. Appl. Phys.* 36 (2003) 1850.
- [35] R. Swanepoel, *J. Phys E Sci. Instrum* 16 (1983) 1214.
- [36] J.J. Tauc, *Amorphous and Liquid Semiconductor*, Plenum Press, New York, 1976.
- [37] F. Göde, E. Güneri, F.M. Emen, V. Emir Kafadar, S. Ünlü, *J. Luminescence* 147 (2014) 41.
- [38] I. Moreels, K. Lambert, D. Smeets, D. De Muynck, T. Nolle, J.C. Martins, F. Vanhaecke, A. Vantomme, C. Delerue, G. Allan, Z. Hens, *ACS Nano* 3 (2009) 3023.
- [39] S. Rink, D.A.A. Miller, D.S. Chemla, *Phys. Rev.B* 35 (1987) 8113.
- [40] F.W. Wise, *Acc. Chem. Res.* 33 (2000) 773.
- [41] R. Thielsch, R. Hull, J.M. Bohme, R. Reiche, D. Schalfner, H.D. Bauer, H. Bottcher, *Nanostruct. Mater.* 10 (1998) 131.

Structural, Optical and Electrical Properties of PbS Thin Films Deposited by CBD at Different Bath pH

L. Beddek^{#1}, M. Messaoudi^{#2}, S. Guitouni^{#3}, N. Attaf^{#4}, M.S. Aida^{#5}

[#]Physics Department, Frères-Mentouri University
Laboratoire de Couches Minces et Interfaces Faculté des Sciences, Constantine, Algeria

¹beddeklynda@hotmail.fr

²messaoudi_phlmd@yahoo.fr

³samira85ain@yahoo.fr

⁴nattaf1@yahoo.fr

aida_salah2@yahoo.fr

Abstract— PbS thin films were grown on glass substrates by chemical bath deposition (CBD). The precursor aqueous bath contained 1mole of lead nitrate, 1mole of Thiourea and complexing agents (triethanolamine (TEA) and NaOH). Bath temperature and deposition time were fixed at 60°C and 3 hours, respectively. However, the PH of bath was varied from 10.5 to 12.5. Structural properties of the deposited films were characterized by X-ray diffraction and Raman spectroscopy. The preferred direction was revealed to be along (111) and the PbS crystal structure was confirmed. Strains and grains sizes were also calculated. Optical studies showed that films thicknesses do not exceed 600nm. Energy band gap values of films decreases with increase in pH and reached a value ~ 0.4eV at pH equal 12.5. The small value of the energy band gap makes PbS one of the most interesting candidate for solar energy conversion near the infrared ray.

Keywords— CBD, PbS, pH, thin films, x-ray diffraction.

I. INTRODUCTION

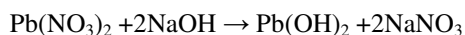
During these last decades, thin films have been growing in importance in the field of technology and, in particular, in the semi-conductors industry. New properties, different from those observed in the bulk, appear in the films states [1]. Generally, those properties are linked to film thickness and preparation method [2, 3] These properties can be controlled by varying the parameters of deposition. Lead sulfide (PbS) is a semiconductor arousing interest of researchers[4-8]. This material is belonging to IV-VI group with a narrow band gap (0.41eV) [9,10]. It is used in infrared optics as a material for temperature sensors and photodetectors [9, 11], and solar cells. Near infra red active solar cells based on PbS quantum dots and a conventional conjugated polymer Bi₂S₃/PbS heterojunction solar cells are fabricated by chemical bath deposition (CBD) [10]. Several other methods were used to synthesized PbS thin films such as spray pyrolysis (SP) [12], chemical vapor deposition (CVD) and vacuum evaporation [13]. CBD is the more interesting public deposition technique. It is known to be technically simple and necessitating few

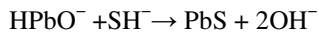
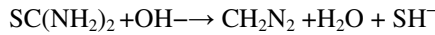
resources and cost [14]. A chemical bath deposition technique also offers the advantage of being able to deposit films on different kinds, shapes and sizes of substrates [15]. By CBD method the grains sizes can be controlled by varying experimental parameters. A lot of works on PbS thin films studied: the temperature effect on the PbS deposited films [16, 17], the deposition time dependence [7, 18], bath composition [8], morphology, optical and electrical properties of PbS thin films has been investigated [5]. The control of the bath pH is an important factor. Some attempts [4-6] are carried out to control this parameter to define accurately its influence on PbS thin films properties. The present study deals with the investigation of bath pH effect on PbS thin film properties.

II. EXPERIMENT DETAILS

Microscope glass slides (75 mm x25mm x2 mm) were used as substrates. Those ones were, firstly, washed with distilled water, immersed in methanol and cleaned ultrasonically for 20min. Then, they were cleaned again ultrasonically with distilled water for 20min and, finally, dried in air.

The deposition was done in a reactive bath prepared in a 50mL beaker. The bath was composed of sulfur and lead precursors, 1M of thiourea [CH₃CSNH₂] and 0.1M of lead nitrate [Pb(NO₃)₂]. Triethanolamine (TEA) [N(CH₃CH₂OH)₃] was added as buffer solution to control the rate reaction. The pH solution was varied between 10.5 and 12.5 (10.5, 11, 11.5, 12, 12.5) by adding sodium hydroxide NaOH. Cleaned substrates were vertically dipped in the heated solution by external hot plate set at 60°C for 3hours. For the first 5min, the solution remained transparent, indicating the occurrence of decomposition reactions. After 5min, the solution became dark gray which indicates the PbS compound formation. The reaction process for forming lead sulfide films is considered as follows:





After the deposition elapsed time, the synthesized samples were removed from the bath and rinsed with distilled water. The mirror-like gray obtained were characterized by X-ray diffraction using a X'PERT PRO diffractometer using copper wavelength of 1.54\AA , associated to the American Society for Testing Materials (ASTM) data base.

The optical properties of the PbS films were investigated using a SHIMADZU 3100S double-beam spectrometer having a wavelength range 200-3000 nm.

The ECOPIA Hall Effect measurement system (HMS-3000) was used to measure the electrical properties of the deposited thin films.

III. STRUCTURAL PROPERTIES

Fig.1.a and fig.1.b showed the XRD patterns of the PbS thin films deposited with different bath pH: 10.5 and 12.5. The patterns display four prominent diffraction peaks at 2θ values of 26° , 30° , 43° and 51° corresponding to the diffraction lines produced by the (111), (200), (220) and (311) planes. They were confirmed by comparing the peaks positions (2θ) of the XRD patterns of the films with the standard X-ray data file (card no. 77-0244). The absence of any other diffraction peak indicates that no other crystalline phases exist with detectable concentration within the deposited films. The preferred orientation growth of the deposited films was along (111) direction. From the fig.1.a and fig.1.b, it could be concluded that the intensity of the peaks increased when the pH of the chemical bath increased. This effect can be justified by the increase in thicknesses and crystallites sizes of the PbS films deposited while increasing the pH. Same observations were done in several studies [4-6]. The average crystallites sizes D and strains ϵ in the PbS films were deduced from the Scherrer equation (1) for (111), (200) and (220) reflections. The results were reported in table. 1.

$$\beta \cos\theta = k\lambda D + \epsilon \sin\theta \quad (1)$$

Where β is the peak width at mid height, θ is the diffraction angle, k is constant having a value of 0.9, the constant $\lambda=1.54\text{\AA}$, D the crystallites size and ϵ represents the strains in the film.

The grains size D increased from 10 nm to 70 nm for PbS films deposited with increasing bath pH, as shown in table. 1. For pH greater than 12, an important variation of crystallites size was observed, from 18nm to 70nm, which can be explained by a changement in growth mechanism. When pH was less than 12, the PbS films grew by mechanism which products small sizes loading to nanostructured films. This first growth process was probably carried out ion by ion. However, for a highly basic bath (pH>12), the film was built up via

cluster by cluster process which formed a bigger crystallites size then lead to microcrystalline PbS thin film.

The texture coefficient TC along the diffraction lines produced by (111) and (200) crystalline planes of PbS was calculated using equation (2) [19]. This coefficient represent the texturation of films in particular planes related to the preferred growth directions during the deposition process:

$$\text{TC}(hkl) = (I(hkl)/I_0(hkl)) / \{ (\sum_n I(hkl)/I_0(hkl)) \} \times 100\% \quad (2)$$

TABLE I
 TEXTURE COEFFICIENT TC, STRAINS ϵ AND GRAINS SIZE D OF PBS THIN FILMS DEPOSITED WITH TWO DIFFERENT pH : (10.5 AND 12.5).

pH	2θ ($^\circ$)	hkl	I_{hkl}	TC (111) %	TC (200) %	ϵ	D nm
10.5	26.12	(111)	255.38	31.83	25.88	0.68	11
	30.03	(200)	217.08				
	43.16	(220)	101.47				
	51.08	(311)	74.44				
12.5	25.89	(111)	3159.57	28.71	27.04	0.13	67
	30.07	(200)	2839.23				
	43.02	(220)	1378.96				
	51.13	(311)	1044.02				

Where $I(hkl)$ and $I_0(hkl)$ are, respectively, the measured intensity and the standard intensity of (hkl) plane based on standard data file. n is the number of diffraction peaks.

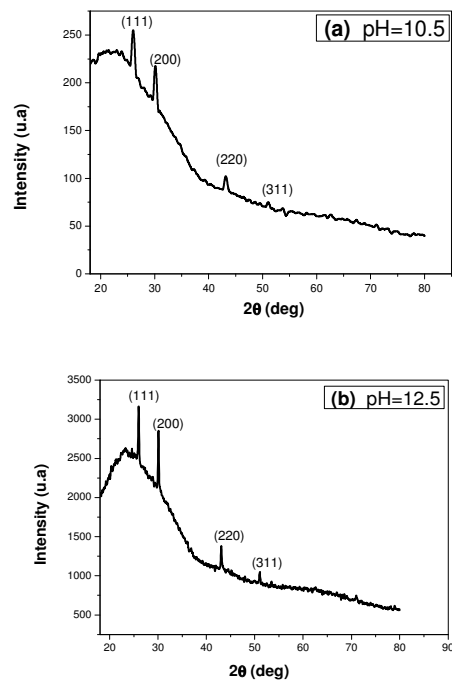


Fig. 1 XRD patterns of PbS thin films deposited with two different pH: a) pH=10.5; b) pH=12.5

The TC (hkl) values represent the abundance of crystallites oriented in a given (hkl) direction. The variation of TC for the diffraction peaks of the deposited films at pH=10.5 and 12.5

are showed in table. 1. The highest TC were along (111) plane but slightly smaller for the sample deposited at pH=12.5 for which the other diffraction peaks, along (220) and (311) directions, became relatively more important. As can be seen in fig.1 and table.1 a preferred orientations growth of PbS for the two used pH are (111) and (200) with a higher intensity in the first direction. In addition, it could be observed that the TC(111) decreased with increasing pH. However, the TC along (200) increased. This result shows a small variation along the growing direction with pH changing. AFM images as shown in fig.2 showed dense surface of the deposited film at pH=12.5. The PbS films were revealed to be crystalline from XRD patterns and confirmed by AFM. . As showed in this figure, the film was grown by columnar mechanism.

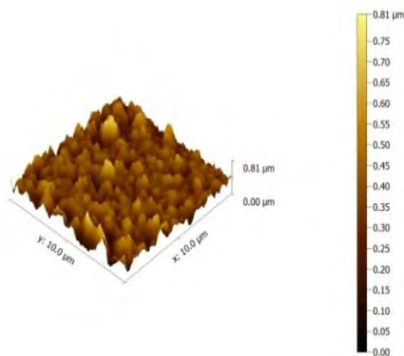


Fig. 2 AFM images of PbS thin films deposited at pH=12.5

IV. STRUCTURAL PROPERTIES

The transmittance spectra of PbS films is display in fig.3. The spectra showed that PbS films deposited with different bath pH present transmittance values between (2-40%). A decreasing in transmittance was observed while bath pH increased until it reached 12, above this value the transmittance increased. The decrease of transmittance can be explained by the increase in thicknesses of deposited films when the pH increased until the maximum value of 12. After that, the films thicknesses decreased, as shown in fig.4, thus increasing the transmittance. In the reported study [4], PbS thin films deposited with TEA and lead acetate by CBD gave thicknesses decreasing as a measure of decrease in bath pH. Beyond the value 10.5, the film thickness became independent of pH. In another study [5], thicknesses of the PbS films, deposited by SILAR, increased with the pH bath increasing. This last result is in agreement with ours. The energy band gap E_g of the PbS films was calculated using the known formula [9]:

$$ah\nu = A(\alpha h\nu - E_g)^n \quad (3)$$

Where ν is the frequency of the incident photon, h is Planck's constant, A is constant, α is absorption coefficient and n is the number which characterizes the optical process ($n=1/2$ for

direct transition). The plot of $(\alpha h\nu)^2$ as a function of $h\nu$ gave the results reported as function of bath pH in fig.5. The present figure revealed that optical gap varied between 0.46 eV and 0.59 eV.

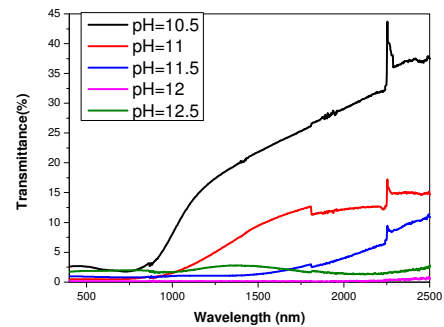


Fig. 3 Transmittance spectra of the PbS thin films deposited at various pH

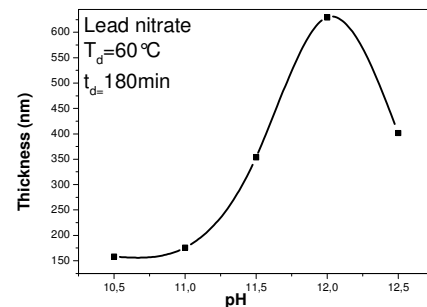


Fig. 4 Thicknesses of PbS thin films deposited at various pH

It has been found that E_g decreased with increasing of bath pH, certainly due to the increasing of crystallites size. Same behavior has been observed in many studies [16, 18]. The tail width E_u in the energy gap was obtained by plotting $\ln\alpha$ as a function of $h\nu$. The extraction of the reciprocal slope of the linear part gave the E_u for PbS films deposited, as reported in fig.6. The E_u values increased with increasing of bath pH until it reached the value of 12 after which tail width decreased. This result may be related to the fact that the increase in bath pH leads to an increase in films thicknesses (until pH=12) and that it leads to an increase in films defects and localized state in the gap [16].

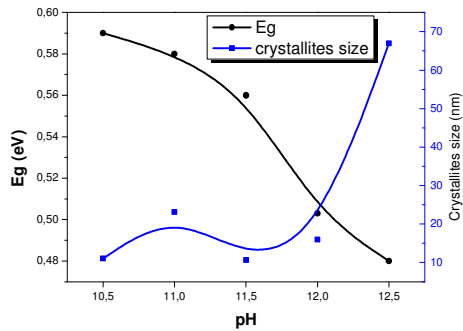


Fig. 5 Energy band gap and crystallites size of the PbS thin films deposited at various bath pH

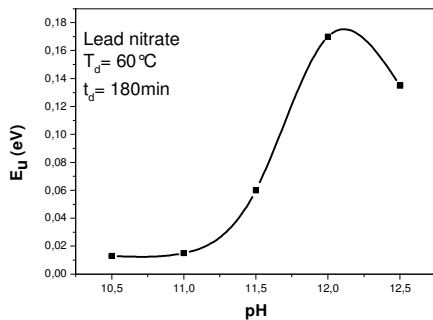


Fig. 6 Urbach energy E_u of the PbS thin films deposited at different bath pH

V. STRUCTURAL PROPERTIES

Resistivity and Hall measurements were performed on PbS samples. The variation of resistivity as a function of bath pH was shown in fig.7. It was found to be linked to films strains and crystallites size. Films with big crystallites size (sample deposited at pH=12.5) or high strains value (the one deposited at pH=11.5) had a low resistivity. Films with small crystallites size showed a high resistivity despite the small strains value. Rakesh K. and al. [6] have reported in their study that the increase in resistivity is attributed to the decrease in particle packing density with decrease in grains size. K.C. Preetha and al. [5] have found an increasing conductivity with increasing strains in PbS films deposited by SILAR.

Hall mobility values were represented in fig.8. It was found decreasing with bath pH decreased, probably, due to the reducing grains size. Similar remarks were done in other studies [6].

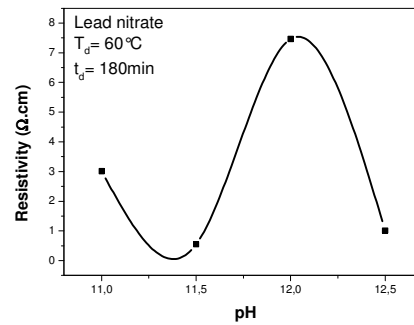


Fig. 7 Resistivity of PbS samples deposited at different bath pH

Sheet concentration, represented in the same figure, had almost an inverse behavior. The highest sheet concentration corresponds to the smallest mobility.

The value of sheet concentration varied between $3 \times 10^{13}/\text{cm}^2$ and $1 \times 10^{14}/\text{cm}^2$ while increasing pH until 12. At pH=12.5, PbS films showed a big decreasing of sheet concentration ($10^{11}/\text{cm}^2$).

All the films were found to be n-Type from which it can be concluded that the films type are independent of pH.

VI. CONCLUSIONS

PbS thin films were synthesized by a simple chemical bath deposition at low temperature (60°C). The reaction bath included cationic, anionic precursors and complexing agents. The effect of bath solution pH on the films properties has been studied. XRD patterns showed that PbS thin films are crystalline. Optical properties have been investigated. Results showed that PbS films have allowed direct transition and the optical band gap was strongly dependant on pH solution: when $10.5 < \text{pH} < 12$, E_g varied slightly between 0.56 eV and 0.59 eV. When pH exceed 12, the gap narrowed considerably. The grains size calculated from X-ray patterns explained this narrowing by a shift in dimensions, nanocrystallites became microcrystallites.

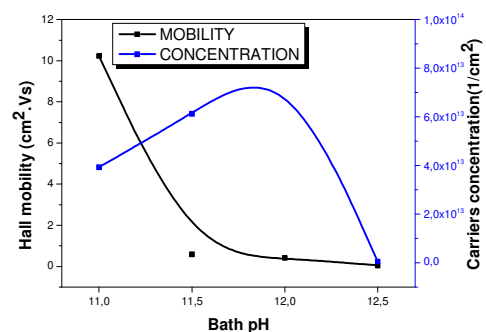


Fig. 8 Mobility and sheet concentration of PbS films deposited at different bath pH

Acknowledgment

The heading of the Acknowledgment section and the References section must not be numbered.

Causal Productions wishes to acknowledge Michael Shell and other contributors for developing and maintaining the IEEE LaTeX style files which have been used in the preparation of this template. To see the list of contributors, please refer to the top of file IEEETran.cls in the IEEE LaTeX distribution.

REFERENCES

- [1] C.D. Lokhande, A.U. Ubale, P.S. Patil, *Thin Solid Films* 1 (1997) 302.
- [2] *Bull. Mater. Sci. Indian Acad. Sci.* 30 (N°2) (April 2007) 147.
- [3] Y. Wang, A. Suna, W. Mahler, R. Kawoski, *J. Chem. Phys.* 87 (1987) 7315.
- [4] A.N. Chattarki, S.S. Kamble, L.P. Deshmukh, Role of pH in aqueous alkaline chemical bath deposition of lead sulfide thin films, *Materials Letters* 67 (2012) 39–41.
- [5] K.C. Preetha, K.V. Murali, A.J. Ragina, K. Deepa, Effect of Cationic Precursor pH on Optical and Transport Properties of Silar Deposited Nano Crystalline PbS Thin Films, *Current Applied Physics* 12 (2012) 53-59.
- [6] Rakech K. Joshi, Alope Kanjilal, H.K. Sehgal, Solution grown PbS nanoparticle films, *Applied surface science* 221 (2004) 43-47
- [7] J.A. Amusan, G.R. Fajinmi and Y.K. Sanusi, Deposition Time Dependence on Absoptivity of Chemically Deposited Lead Sulfide Thin Films, *Research Journ. Appl. Sci.* 2 (9) : 931-934, 2007.
- [8] R. Thiagarajan, M. Mahaboob Beevi, M. Anusuyaa, T. Ramesh, Influence of reactant concentration on nano crystalline PbS thin films prepared by Chemical Spray Pyrolysis, *OPTOELECTRONICS AND ADVANCED MATERIALS – RAPID COMMUNICATIONS*, Vol. 6 (2012) 132-135
- [9] A.A. Rempel, *Uspekhi Khimii* 76 (2007) 474-500. (in Russian) (Engl. Transl. : *Russian Chem. Reviews* 76 (2007) 435-461)
- [10] H. Moreno-Garcia, M.T.S. Nair, *Thin Solid Films* 519 (2011) 7364-7368.
- [11] G. Bauer, H. Clemens, *Semicond. Sci. Technol.* 5 (1990) S122-S130.
- [12] H. Ben Haj Salah, H. Bouzouita, B. Rezig, Preparation and characterization of tin sulfide thinn films by a spray pyrolysis technique, *Thin Solid films* 480-481 (2005) 439-442.
- [13] Sushil Kumar, T.P. Sharma, M. Zulfequarb, M. Husain, Characterization of vacuum evaporated PbS thin films, *Physica B* 325 (2003) 8–16.
- [14] A.A. Rempela, N.S. Kozhevnikovab, A.J.G. Leenaersa, S. Van der Berghe. Towards particle size regulation of chemically deposited lead sulfide (PbS). *J. Crist. Growth* 280 (2005) 300-308.
- [15] Eya. D.O. 2006. Influence of thermal annealing on the structural and optical Properties of lead oxide thin films deposited by chemical bath deposition technique. *Pacific Journal of Science and Technology.* 7 (1):114.
- [16] M.M. Abbas, A. Ab-M. Shehab, N-A. Hassan, A-K. Al-Samuraee, Effect of Temperature and Deposition Time on the Optical Properties of Chemically Deposited Nanostructure PbS Thin Films, *Thin Solid films* 519 (2011) 4917-4922.
- [17] J.J. Valenzuela-Jauregui, R. Ramirez-Bon, Optical Properties of PbS Thin Films Chemically deposited at Different Temperatures, *Thin solid Films* 441 (2003) 104-110.
- [18] M.M. Abbas, A. Ab-M. Shehab, A-K. Al-Samuraee, N-A. Hassan, Effect of deposition Time on the Optical Characteristics of Chemically Deposited Nanostructure PbS Thin Films, *Energy Procedia* 6 (2011) 241-250.
- [19] G. Bauer, H. Clemens, *Semicond. Sci. Technol.* 5 (1990) S122-S130 802.11,



Effect of Substrate Temperature on structural, electrical, and optical properties of SnS thin films deposited by Spray pyrolysis

M.Messaoudi^{1*}, L.Beddek^a, M.S. Aida^a, N.Attaf^a

^aLaboratoire de Couches Minces et Interfaces Faculté des Sciences Université de Constantine –Algérie

Abstract

Thin layers of tin sulphide (SnS) have been grown, by spray pyrolysis technique, on glass substrates at different substrate temperatures ranged from 250 to 400°C. The used solution is a mixture of SnCl₂.2H₂O and thiourea precursors dissolved in distilled water. The films structural, electrical, and optical properties were determined using x-ray diffraction, scanning electron microscopy (SEM), Hall Effect measurement and UV visible transmittance. X-ray diffraction (XRD) analysis indicates that films are mainly composed with orthorhombic SnS phase. The SEM observation reveals that films are dense and continuous structure. The Hall Effect measurements indicate that SnS thin film exhibits p-type conduction with a conductivity varied from 5.91 x 10⁻⁴ to 34 (Ω.cm)⁻¹. The films optical band gap varies from 1.37 to 1.64 eV. We concluded that the deposited SnS films have suitable properties to be used as absorbent layer in thin films solar cells.

Keywords: Tin Sulfide, Substrate Temperature, Optical Properties, Structural Properties, Spray pyrolysis, solar cells

Introduction

SnS belongs to IV-VI layered semiconductor; it is characterized by a high absorption coefficient and a direct band gap lying between 1.3–1.5eV. It is composed with abundant non-toxic and cheap elements, and it can have a p-type electrical conductivity. These properties make the compound semiconductors SnS a promising candidate as an “absorber” layer for the new generation of thin film heterojunction solar cells [1, 2]. Several methods have been used for thin film preparations such as DC magnetron sputtering [3], pulse electro-deposition method [4], thermal evaporation method [5], Rf magnetron sputtering [6], chemical bath deposition method (CBD) [7] and spray pyrolysis method [8]. The latter method is relatively easier, more rapid and inexpensive.

Experimental Details

SnS thin films were prepared by ultrasonic spray pyrolysis technique on glass substrates at various temperatures in the range 250–400°C. The used

precursors are (SnCl₂ .2H₂O) and thiourea (SC(NH₂)₂) as sources of Sn and S, respectively. Equimolarity solutions, fixed at 0.05 M of SnCl₂ and 0.005 M of SC(NH₂)₂, were prepared by precursors dissolution in distilled water.

Films morphology was analyzed using scanning electron microscope (SEM). The optical transmission in the UV-visible range is obtained using a spectrophotometer Shimadzu UV-3101. The band gap energy (E_g) was estimated by assuming a direct transition between valence and conduction bands from the expression [23]:

$$(\alpha h\nu)^2 = (h\nu - E_g) \quad (1)$$

Where α is a constant, α is the absorption coefficient and $h\nu$ is the photon energy, E_g is determined by extrapolating the straight line portion of the spectrum to $\alpha h\nu=0$.

The electrical conductivity of the films was measured in the Hall Effect in dark and at room temperature.

Results and discussion

III.1 Structural characterizations

Fig.1 depicts XRD spectra of SnS thin films deposited at different substrate temperatures in the range 250-400°C. The spectra reveal the predominant presence of SnS phase in the whole samples. The XRD spectra of films grown at temperatures ($T_s = 250, 350$ and 400°C) showed presence of only SnS phase with a strong peak at 31.8 corresponding to the (111) orientation of the SnS orthorhombic structure. This is in consistent with the results of Reddy et al [9], they reported films having better crystallinity with a nearly single-phase SnS.

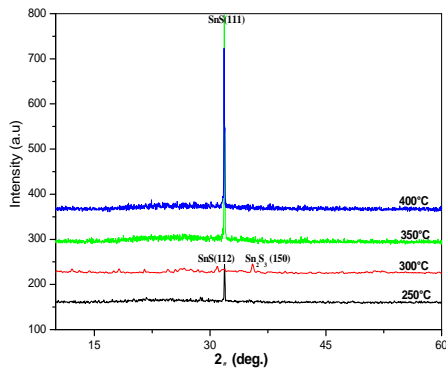


Fig.1. XRD patterns of tin sulphide films grown with different substrate temperature

However, films deposited at $T_s = 300^\circ\text{C}$ show the presence of SnS and Sn₂S₃ phases corresponding to the (112) and (150) planes respectively.

III.2 Surface morphology

Fig.2 (a) and (b) show SEM micrographs of SnS thin films deposited at two typical substrate temperatures, 250°C and 400°C respectively. SEM images reveal that films surface morphologies are dense and continuous. Small pores and pinholes are visible in surfaces of films prepared at substrate temperature

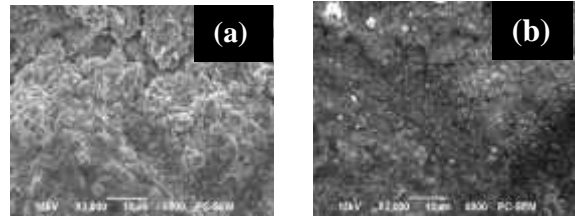


Fig. 2 SEM image of SnS films deposited at different substrate temperature (a) 250°C and (b) 400°C

250°C this may be due to the Sulfur exodiffusion[10].

III.3 Optical properties

In figure 3 we have reported the variation of the deposition rate as a function of substrate temperature. The deposition rate is the ratio between the film thickness and the deposition time. The films thickness is estimated from the optical measurement. As can be seen, the deposition rate is an increasing function of the substrate temperature increase in the range 250 - 350°C . At higher substrate temperature ($T_s=400^\circ\text{C}$), the film growth is slow it do not surpass 4 nm/min this may be due to the reflexion or the exodiffusion of incoming species on the substrate.

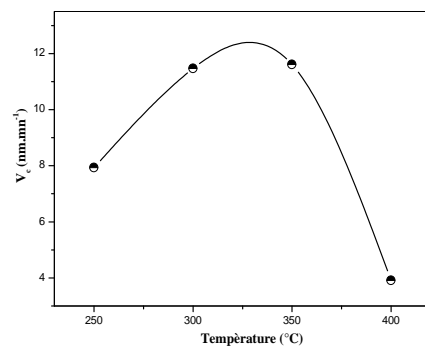


Fig. 3 Variation of the deposition rate as a function of the different substrate temperature

The optical transmittance versus wavelength in the visible range of different films are reported in figure 4. Films prepared at high substrate temperature have a larger transmittance than films deposited at low substrate temperature due to thicknesses of films.

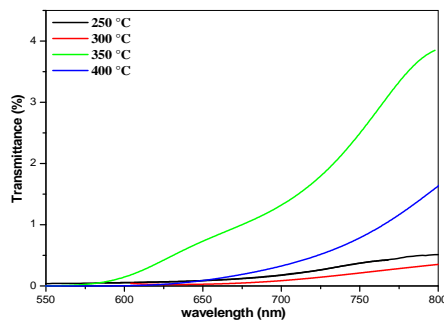


Fig.4 UV-Visible transmittance spectrum of SnS thin films deposited at different substrate temperature

Optical band gap of the films was determined from the $(\alpha h\nu)^2$ plot versus $h\nu$. All prepared films have large absorption coefficient (10^5 cm^{-1}). Figure 5 shows an increase in the substrate temperature from 250 to 400°C yields to the enhancement of the films optical band gap from 1.37 to 1.64 eV. These band gap values are comparable to the reported ones in SnS thin films [11].

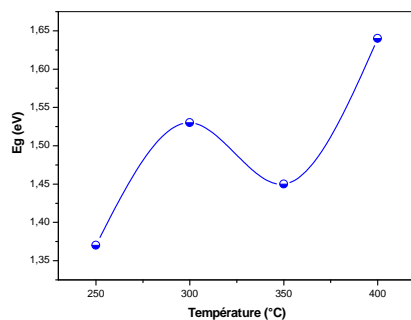


Fig.5 Variation of the optical band gap of SnS thin films deposited at different substrate temperature.

III.4 Electrical Properties

The electrical properties are the key factors for the application of SnS films in solar cells.

Hall measurements confirmed that all films showed p-type conductivity. Figure 6 shows that SnS films electrical conductivity vary with four order of decades from 6.10^{-4} to $34 (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ when the substrate temperature increase in the range 250-

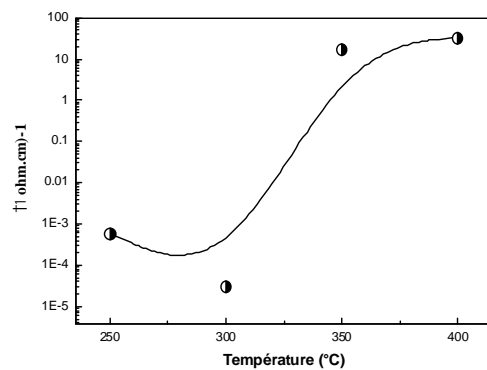


Fig.6 Variations of the conductivity of SnS thin films deposited at different substrate temperature

400°C this may be due to reduction of defects with increasing substrate temperature.

Conclusions

Tin Sulphide films were deposited on glass substrates at different temperatures ranged from 250 to 400°C by spray pyrolysis technique. The substrate temperature was found to have a strong influence on the properties of the films. Single phase orthorhombic SnS is obtained with the films formed at 250, 350 and 400°C. All the deposited SnS films have shown high absorption coefficient, (10^5 cm^{-1}). optical measurement A direct band gap E_g is estimated to be between 1.37 and 1.64 eV, which is close to the theoretical value. The SnS films exhibit p-type conductivity which varies about four orders of decade with increasing substrate temperature.

References

- [1] K.T. Ramakrishna Reddy, P. Purandar Reddy, P.K. Datta, R.W.Miles, *Thin Solid Films* 403–404 (2002) 116.
- [2] N. Koteswara Reddy, K.T. Ramakrishna Reddy, *Thin Solid Films* 325 (1998) 4.
- [3] X. Li, H. Li, Z.Wang, H. Xia, Z. Xiong, J.Wang, B. Yang, *Opt. Commun.* 282 (2009)247–252.
- [4] S. Cheng, Y. Chen, Y. He, G. Chen, *Mater. Lett.* 61 (2007) 1408–1412.
- [5] N.M. Shah, C.J. Panchal, V.A. Kheraj, J.R. Ray, M.S. Desai, *Sol. Energy* 83 (2009) 753–760.
- [6] J. Elanchezhian, K.P. Bhuvana, N. Gopalakrishnan, B.C. Shin, W.J. Lee, T. Bala-subramanian, *J. Alloys Compd.* 478 (2009) 45–48.
- [7] M. Mnari, N. Kamoun, J. Bonnet, M. Dachraoui, *Comptes. Rendus. Chimie.* 12 (2009) 824–827.
- [8] N. Koteswara Reddy, K.T. Ramakrishna Reddy, *Physica B* 368 (2005) 25–31.
- [9] 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) H67–H73
- [10] 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.
- [11] N. R. Mathews, Hiran B. M. Anaya, M. A. Cortes-Jacome, C. Angeles-Chavez, J. A. Toledo -Antoniob, Tin Sulfide Thin Films by Pulse Electro deposition: Structural, Morphological, and Optical Properties *Journal of The Electrochemical Society,* vol. 157,2010,pp.H337-H341

Elaboration and characterization of PbS thin films meant to infrared detectors

Abstract

This thesis deals with the elaboration and characterization of lead sulfide films (PbS) for photovoltaic or infrared applications. We used the CBD chemical bath deposition method to synthesize these films, and this, for its simplicity and low cost. The deposit solution is composed of a lead salt and thiourea ($\text{CS}(\text{NH}_2)_2$) as sources of Pb and S, respectively. Complexing agents are added to control the deposition rate and the pH of the bath. The samples were prepared by varying several parameters: the nature of the Pb precursor, the concentration of thiourea in the bath, the pH of the bath, the mixture of two precursors of Pb, the deposition time and doping by several elements (An Np's, Cu and Zn). The post deposited films were subjected to various characterizations: structural, morphological, optical and electrical. The structural characterization shows that the PbS film have a cubic structure with a preferential orientation along the (200) plane for moderate growth rate and changes to (111) plane for high rates. Optical characterization allowed us to note a significant broadening of the optical gap up to 1.4 eV by quantum confinement effect for a relatively wide crystallites. Measurements of the electrical conductivity of the films confirm that these materials are p-type and have a good conductivity in particular for films doped with Au nanoparticles. I-V characteristics of heterostructures PbS/CdS/FTO and PbS/ZnS/FTO made from films prepared according to the studied experimental conditions, show that thermal annealing significantly affects the leakage current of the structures studied. Photoelectric effect for the PbS/ZnS/FTO cell, based on co-doped Zn-Au PbS absorbent film, was observed. Calculations show relatively low characteristic values of short circuit current density, open circuit voltage and efficiency. These values are respectively equal to 5.84 mA / cm², 417mV and 0.84%. We performed sensitivity tests of PbS films to infrared radiation. Thin films PbS are very sensitive to heat emitted by a hot body. The response of the PbS detector, by measuring R, upon exposure to IR radiation is linear, instantaneous and reproducible.

Mots clefs : *Lead sulfide, CBD, Thin films, heterojunctions, IR detector.*

Résumé

Ce travail de thèse a pour objectif l'élaboration et la caractérisation des films de sulfure de plomb (PbS) en vue d'applications photovoltaïques ou infrarouges. Nous avons utilisé la méthode de dépôt par bain chimique CBD pour élaborer ces couches, et ce, pour sa simplicité et son faible coût. La solution de déposition est composée d'un sel de plomb et de la thiourée ($\text{CS}(\text{NH}_2)_2$) comme source de Pb et de S, respectivement. Des complexants sont ajoutés pour contrôler le taux de dépôt et le pH du bain. Les échantillons ont été élaborés en variant plusieurs paramètres expérimentaux : la nature du précurseur de Pb, la concentration de la thiourée dans le bain, le pH du bain, le mélange de deux précurseurs de Pb, le temps de dépôt et le dopage par plusieurs éléments (Np's Au, Cu et Zn). Après leur élaboration, les films ont subi diverses caractérisations : structurale, morphologique, optique et électrique. La caractérisation structurale montre que les films PbS ont une structure cubique avec une orientation préférentielle suivant le plan (200) pour des taux de croissance modérés et change selon le plan (111) pour des taux élevés. La caractérisation optique nous a permis de noter un élargissement considérable du gap optique jusqu'à environ 1,4 eV par effet de confinement quantique même pour d'assez larges cristallites. Les mesures de la conductivité électrique des films confirment que ces matériaux sont de type p et jouissent d'une bonne conductivité en particuliers pour les films dopés aux nanoparticules d'or. La caractéristique I-V des hétérostructures PbS/CdS/FTO et PbS/ZnS/FTO réalisées à partir des couches élaborées selon les conditions expérimentales étudiées, montre que le recuit thermique influe considérablement sur le courant de fuite des structures étudiées. Un effet photoélectrique de la cellule PbS/ZnS/FTO basé sur la couche absorbante PbS co-dopée Zn-Au a été observé. Les calculs révèlent des caractéristiques de valeurs assez faibles: densité de courant de court circuit, de tension de circuit ouvert et rendement. Ces valeurs sont, respectivement, égales à 5.84 mA/cm², 417mV et 0.84%. Nous avons effectué des tests de sensibilité des films PbS au rayonnement infrarouge. Les couches minces de PbS s'avèrent très sensibles à la chaleur émise par un corps chaud. La réponse du détecteur PbS, par mesure de la résistance R, lors de son exposition au rayonnement IR est linéaire, instantanée et reproductible.

Mots clefs : *Sulfure de plomb, CBD, Couches minces, Hétérojonctions, Détecteur IR.*