

REPUBLIQUE ALGERINNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE FRERES MENTOURI CONSTANTINE
FACULTE DES SCIENCES EXACTES
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

N° d'ordre :

Série :

Mémoire Présenté pour obtenir le diplôme de magister en physique

Spécialité : Sciences des Matériaux

Option : Semiconducteurs

THEME

*Effet de la température de recuit sur les propriétés
physiques des couches minces de sulfure de plomb
(PbS) élaborées par bain chimique*

Par :

DJEBBAR SAMIA

Soutenu le : 22/06/ 2015

Devant le jury :

Président :	N. ATTAF	Prof	Univ. Frères Mentouri Constantine
Rapporteur :	A. BENZAGOUTA	M.C.A	Univ. Frères Mentouri Constantine
Examineurs :	M.T. BENLAHRACHE	Prof	Univ. Frères Mentouri Constantine
	M.S. FERAH	M.C.A	Univ. Frères Mentouri Constantine

Dédicace

J'ai l'immense plaisir de dédier ce travail à celle qui n'a jamais cessé de m'orienter, de m'encourager et de me guider vers le bon chemin et cela par

*ces précieux conseils, à celle à qui je porte
tout mon amour et mon respect,*

A ma très chère mère.

A mon très cher père pour l'intérêt qu'il n'a jamais cessé de porter à mes études et pour ces sacrifices qu'il a fait pour me voir un jour réussir.

*A mes très chères sœurs : **Hayet, Kamilia, Hanane.***

*A mes très chers frères : **Mohammed, Yacine et Fouad.***

A tous mes amis et collègues.

Samia

Remerciements

Ce travail a été effectué au laboratoire des couches minces et interfaces de l'Université Frères Mentouri Constantine.

*Nous tenons à remercier monsieur **A. Benzagoutta**, maitre de conférences à l'université de Frères Mentouri Constantine et lui exprimer notre profonde reconnaissance pour nous avoir conseillé le sujet de cette thèse, et pour son aide.*

*Nous tenons également à exprimer notre plus profonde gratitude à l'égard de monsieur **N. Attaf** professeur à l'université de Frères Mentouri Constantine, pour m'avoir l'honneur de présider le jury.*

*Nous adressons nos vifs remerciements à **M.T. Benlahrache** professeur à l'université de Frères Mentouri Constantine, **M.S Ferah** maitre de conférences à l'université de Frères Mentouri Constantine, pour m'avoir fait l'honneur d'accepter d'être examinateurs de ce travail.*

Enfin, un grand merci à toute personne ayant contribué à la réussite de ce travail.

Sommaire

Sommaire

<i>Introduction générale</i>	I
<u>Chapitre I</u> : Etude bibliographique sur le matériau PbS	
I.1 Notions de couche mince	1
I.2 Définition d'une couche mince	1
I.3 Méthodes de déposition de couches minces	2
I.4 Mécanismes de croissance des couches minces	3
I.4.1 Le processus de nucléation et croissance des nanocristaux	4
a .L'étape de nucléation	5
b. L'étape de croissance	6
I.5 Les domaines d'application des couches minces	9
I.5.1 Couches minces dans les composants et dispositifs électroniques.....	9
I.5.1.1 l'interconnexion	9
I.5.1.2 Couches pour dispositifs électroniques spécifiques.....	10
I.5.2 Technologies pour capteurs	10
I.5.2.1 Substrat en silicium	10
I.5.2.2 Substrat céramique	10
I.5.2.3 Substrat métallique.....	11
I.5.3 Couches pour l'optique.....	11
I.5.3.1 Couches réfléchissantes	11
I.5.3.2 Films antireflets	11
I.5.4 Couches de protection	11
I.5.4.1 Couches anticorrosion.....	12
I.5.4.2 Surfaces dures	12
I.5.4.3 Surfaces de frottement.....	12
I.5.4.4 Eléments pour la décoration	12
I.6 Les propriétés des semi conducteurs IV-VI	12
I.6.1 Les semi-conducteurs du groupe VI.....	13
I.6.1.1 Les anions chalcogénures.....	13
a-Définition des chalcogénures	13
b-Principe de formation de l'anion chalcogénure.....	13
I.6.1.2 Quelques propriétés intrinsèques des éléments des groupes IVetVI.....	13
I.6.1.3 Les propriétés cristallographiques des composés IV-VI.....	15

I.7 Structure électronique et Propriétés physiques du plomb	15
I.7.1 Les nanocristaux chalcogénures de plomb	16
I.7.2 Caractéristiques de chalcogénure de plomb	17
I.8 Propriétés chimiques et physiques du soufre	19
I.8.1 Les nanocristaux de sulfure de plomb.....	19
I.9 Le matériau PbS	20
I.9.1 Utilisation et propriétés de sulfure de plomb.....	20
I.9.2 Propriétés structurales.....	21
I.9.3 Propriétés électriques	22
I.9.4 Propriétés optiques.....	22
I.9.5 Propriétés électroniques de PbS.....	24
I.9.5.1 Structure de bande électronique.....	24
I.9.5.2 Propriétés de sulfure de plomb (PbS)	26

Chapitre II : Techniques expérimentales

II.1 Procédé d'élaboration des couches minces de PbS par CBD	30
II.1.1 Historique de la déposition par bain chimique	30
II.1.2 Principe général du procédé CBD	31
II.2 Paramètres de dépôts	32
II.2.1 Nature du précurseur	32
II.2.1.1 Montage expérimental utilisé dans notre étude	33
II.2.1.2 Réalisation expérimentale de dépôt	34
Etape 1: Préparation des solutions	34
Etape 2: Préparation de substrats.....	34
Etape 3: Procédure de dépôt.....	37
Etape 3: Procédure de dépôt	38
II.3 Techniques de caractérisations des couches minces PbS	40
II.3.1 Mesures des propriétés optiques	40
II.3.1.1 Spectrophotométrie UV -Visible	40
II.3.1.2 Spectre de transmission	42
II.3.1.2.1 Détermination de l'épaisseur	45
II.3.1.2.2 Détermination du coefficient d'absorption optique	46
II.3.1.2.3 Détermination du gap optique.....	46
II.3.1.2.4 Détermination de l'indice de réfraction	47
II.3.1.2.5 Détermination de la largeur des queues de bande	48

II.3.2	Caractérisation structurale	49
II.3.2.1	Diffraction des rayons X	49
II.3.2.1.1	Application aux couches minces.....	51
II.3.2.1.2	Détermination des contraintes et de la taille des grains.....	51
II.3.3	Technique vibrationnelle : spectroscopie Raman.....	53
II.3.3.1	Principe de la spectroscopie Raman	53
II.3.3.1.1	Structure d'un spectromètre Raman	56
II.3.3.1.2	Equipements	56
II.3.3.1.3	Données recueillies par la spectrométrie Raman	57
II.3.3.1.4	Les avantages de la spectrométrie Raman.....	58
II.3.4	Mesures des propriétés électriques	60
II.3.4.1	Technique des deux pointes.....	60
II.3.4.1.1	Détermination des caractéristiques électriques	61
II.3.4.1.2	Mesure de la conductivité électrique	61

Chapitre III : Résultats et discussion

III.1	Introduction.....	63
III.2	Caractérisations physiques des couches élaborées.....	63
III.2.1	Mesure de l'épaisseur des couches.....	63
III.2.2	Propriétés structurales.....	64
III.2.2.1	La diffraction des rayons X (DRX)	64
III.2.2.1.1	La diffraction des rayons X avant recuit	64
a.	Taille des grains et contraintes.....	67
b.	L'effet de la concentration.....	72
c.	L'effet de l'alcalinité	73
III.2.2.1.2	La diffraction des rayons X après recuit	73
III.2.2.2	La diffusion Raman.....	76
III.2.2.2.1	Diffusion Raman avant recuit.....	77
III.2.2.2.2	Diffusion Raman après recuit	80
III.2.2.3	Etude des propriétés optiques	83
III.2.2.3.1	Propriétés optiques avant recuit.....	83
a.	La transmittance.....	83
b.	L'absorbance.....	86
c.	Le coefficient d'absorption.....	89
d.	Gap optique et désordre.....	93

III.2.2.3.2 Propriétés optiques après recuit.....	97
III.2.2.4 Etudes des propriétés électriques	102
III.2.2.4.1 Propriétés électriques avant recuit.....	102
III.2.2.4.2 Propriétés électriques après recuit.....	103

Conclusion générale

Références

Introduction
générale

En regard avec le Silicium et les matériaux similaires, le Sulfure de plomb PbS, est aussi un matériau semi-conducteur, mais sa conductivité électrique est beaucoup plus faible, à cause de sa liaison Pb-S du type ionique-covalent [1], il possède une polarisation permanente, si le composé était complètement ionique, les ions Pb^{+2} auront trois(3) états P vacants, alors que les ions S^{-2} auront une paire d'électrons dans l'état S et trois paires d'électrons dans les états P, ce caractère partiellement ionique est dû, principalement, aux forces électrostatiques entre les ions à l'intérieur du réseau cristallin. Les mesures spectroscopiques révèlent l'existence de bandes de transition bien particulières de ce matériau, et cela montre de façon évidente ce caractère ionique de cette liaison. L'équation donnée par Szigeti ci-dessous, peut donner une estimation de la charge effective portée par les ions:

$$e^* = (\epsilon_0 - \epsilon_\infty)^{1/2} (3/[\epsilon_\infty + 2]) \nu_t (\pi M/N)$$

ϵ_0 représente la constante diélectrique statique, alors que ϵ_∞ est celle correspondant aux hautes fréquences, ν_t est la fréquence de phonon du mode optique transversale, M est la masse réduite de la paire d'ions Pb-S, alors que N représente la concentration de paire Pb-S.

en utilisant des données expérimentales de ϵ_0 , et ν_t , à température ambiante, on obtient une estimation réaliste de la charge effective de l'ordre de : $e^* = 0.71e$, au lieu de $2e$ si le composé était de caractère ionique parfait.

Pour un matériau de caractère ionique comme LiF, on trouve une valeur estimée de la charge effective de l'ordre de $0.82e$. Ce qui montre la contribution ionique non négligeable dans la liaison cristalline de PbS, et ceci s'explique aussi par le fait que PbS, cristallise dans la structure du NaCl.

Dans les conditions thermodynamiques normales, le PbS possède une structure cfc [2]. Il s'agit d'un semi-conducteur à bande interdite étroite, avec les extrema des bandes de conduction et de valence situés aux limites de la première zone de Brillouin au niveau du point L. Il a une bande interdite directe d'une largeur de 0.286 eV à T = 4.2k, avec un coefficient de croissance positif, et augmente à 0.41 eV à la température ambiante.

Comme beaucoup de semi-conducteur, La bande interdite du PbS, est très sensible à l'effet de la taille des cristallites, de telle sorte qu'en faisant varier la taille et la forme des nanoparticules, il est possible de varier la largeur de cette bande interdite,

ce qui offre la possibilité de modeler la taille du gap, en agissant tout simplement sur la dimension des grains.

Cette propriété permet de modeler le matériau, et il serait alors possible, d'envisager de fabriquer des capteurs optiques avec des propriétés ajustables.

Si la taille des nano-cristallites devient faible, le spectre d'absorption montre un effet singulier et intéressant en même temps, les courbes d'absorption présentent de longues queues au niveau du seuil d'absorption, ce qui peut être dû soit : aux états de défauts, à la taille des particules, ou à des transitions électroniques indirectes.

Wang et al, ont rapporté que la bande interdite augmente jusqu'à 2.32 eV pour des particules de diamètre de 2.4 nm, d'un autre côté Thielsch et al, ont trouvé une valeur de l'ordre de 5.2 eV pour une taille de 1 nm. Par ailleurs, ils ont réussi à mettre en évidence une transition photo-luminescente de 2.85 eV, pour les particules de moins de 2 nm.

De ces caractéristiques, l'on peut dire que le PbS possède deux propriétés fondamentales, qui font que ce matériau continue d'attirer la convoitise des chercheurs et investisseurs dans le marché et la technologie de l'optoélectronique.

Ces propriétés sont:

- Plusieurs transitions électroniques, dont un gap assez faible de 0.286 eV à 4.2°k et qui varie lentement avec la température, et passe à 0.41 eV à température ambiante, des transitions secondaire à 1.5-2 eV et troisième à 4 eV, cette structure de bande offre la possibilité d'une utilisation multiple du matériau, par exemple le faible gap permet de l'utiliser dans la détection infrarouge, alors que la deuxième transition le rend utile comme absorbeur dans les cellules solaires.
- A cause du caractère ionique des liaisons Pb-S, ce matériau possède un très grand rayon « d'exciton de Bohr » de l'ordre de 18 nm, qui le rend très sensible au phénomène de confinement quantique (quantum Dots) pour tous les porteurs de charge (Electron, Trou), ce phénomène provoque une discrétisation dans la structure de bande électronique, quand la taille des cristallites devient nanométrique, cela offre la possibilité d'agir sur la largeur du gap, en modifiant le diamètre des grains(selon le modèle de la masse effective), et on peut imaginer des matériaux avec des propriétés absorbantes modelables.

Ces propriétés font de PbS, un matériau de choix pour les applications à l'échelle nanométrique [3].

Guchhait et al, ont fabriqué des cellules solaires actives dans le proche infrarouge (NIR), basées sur les propriétés de confinement quantique des nanocristaux de PbS dans des matrices de polymères classiques.

Ce type de matériaux, offre un double avantage, il est scientifiquement intéressant, et technologiquement il possède, un grand potentiel d'applications diverses.

Les propriétés de ces matériaux sont différentes et souvent supérieures à celles des matériaux classiques ; à gros grains, et des alliages amorphes de même configuration. Ils présentent une plus grande dureté, une meilleure diffusion, une moindre rugosité, un module d'élasticité réduit, un coefficient de dilatation thermique plus élevée, une conductivité thermique plus faible, et des propriétés magnétiques encore meilleures.

Comme il a été mentionné plus haut, PbS est aussi un détecteur infrarouge bien connu [4], généralement c'est un semi-conducteur de type p, avec un gap faible.

Ses applications sont tellement diverses, qu'il a été utilisé, intégré, ou proposé pour une utilisation dans:

- Les transistors à effet de champ et des dispositifs connexes;
- Les électrodes à membrane céramique sélectifs Pb^{2+}
- Les revêtements absorbants sélectifs pour la conversion de l'énergie solaire Photo-thermique (pour les climats froids)
- Revêtement à filtre sélectif pour contrôle solaire (pour les climats chauds)
- Les revêtements décoratifs
- Les techniques d'imagerie
- La surveillance de la concentration de métaux lourds
- Les technologies laser
- Les capteurs électrochimiques pour (H_2S)
- Les capteurs d'humidité et capteurs de température
- Les biocapteurs électrochimiques pour pesticides,

En fin pour terminer, il est important de souligner, qu'il a été utilisé dans les cellules solaires hybrides (organique / inorganique), et dans les cellules solaires élaborées par CBD, la couche de PbS est utilisée comme couche absorbante.

Outre les propriétés particulières de PbS, le deuxième paramètre dans cette étude, est la technique de dépôt utilisée, tout le monde sait que le PbS, était l'un des matériaux à

être déposés par bain chimique pour la première fois depuis 1869, en utilisant des sels de plomb et de thiosulfate ou thiourea [4].

Le dépôt en bain chimique (CBD), est très populaire dans l'élaboration de couches minces des Chalcogénures [5].

Cette technique possède un certain nombre d'avantages :

- Faible coût
- Fonctionnement à basse température
- Revêtement facile de grandes surfaces
- Possibilité de déposer des films sur différents types, Formes, et tailles de supports.

La CDB, est aussi, une méthode très approprié pour le dépôt de couches minces poly-cristallines de PbS avec de bonnes propriétés photoconductrices.

Le travail que nous avons effectué dans le laboratoire des couches minces et interfaces(LCMI), s'intitule:

***Effet de la température de recuit sur les propriétés physiques
des couches minces de PbS élaborées par bain chimique***

Cette étude est divisée en deux étapes :

- La première étape : étude à température ambiante

Dans cette partie, nous allons essayer de voir l'influence de deux paramètres de dépôt sur les propriétés physiques des couches élaborées, ces paramètres sont :

- La concentration des différents constituants
- L'alcalinité du bain (NaOH, ou KOH).
- La deuxième étape : étude de l'effet du recuit sur les propriétés des couches élaborées.

Ce mémoire a été divisé en trois(3) chapitres, précédés d'une introduction et suivis d'une conclusion.

- Dans le chapitre premier(I), nous présentons une vue générale sur la bibliographie concernant le PbS, son histoire, ses propriétés, les différentes techniques d'élaboration de ses couches minces.
- Dans le chapitre deux(II), nous développons avec détail, la technique de dépôt utilisée, en l'occurrence la méthode de bain chimique, nous exposons ensuite

Introduction générale

les différentes techniques de caractérisations ; optiques, structurales, et électriques.

- Dans le chapitre trois(III), nous présentons l'essentiel des résultats que nous avons obtenus, durant ce travail.

Enfin ces chapitres seront suivis d'une conclusion générale, dans laquelle nous essayerons de tirer les leçons pour des travaux à venir.

Chapitre I

***Généralités sur le PbS et les
méthodes de dépôts***

I.1 Notions de couche mince :**I.2 Définition d'une couche mince :**

Par principe, une couche mince d'un matériau donné est la matière déposée sur un support que l'on appelle substrat, l'une des dimensions (épaisseur) de ce dépôt a été fortement réduite de telle sorte qu'elle s'exprime en nanomètres à quelques micromètres (typiquement ce sont des couches de 10100 nanomètres d'épaisseur) [1]. C'est cette quasi-bidimensionnalité qui donne la première caractéristique de la couche mince. Par conséquent l'effet des interfaces jouera un rôle non négligeable sur les propriétés physiques du matériau.

La seconde caractéristique essentielle d'une couche mince est : quelle que soit la procédure employée pour sa fabrication, une couche mince est toujours solidaire d'un support sur lequel elle est construite « Le substrat » En conséquence il sera impératif de tenir compte de ce fait majeur dans la conception, à savoir que le support influence très fortement les propriétés structurales de la couche qui y est déposée. Ainsi une couche mince d'un même matériau, de même épaisseur pourra avoir des propriétés physiques sensiblement différentes selon qu'elle sera déposée sur un substrat isolant amorphe tel que le verre, ou un substrat monocristallin de silicium par exemple.

Le but de la couche mince est de donner des propriétés particulières à la surface de la pièce tout en bénéficiant des propriétés massives du substrat (en général : tenue mécanique par exemple) :

- **conductivité électrique** : métallisation de la surface, par exemple ; pour observer un échantillon isolant au microscope électronique à balayage.
- **optique** : tain du miroir, traitement antireflet des objectifs d'appareil photo, nickelage des casques de pompiers pour réfléchir la chaleur (infrarouges), dorure de leur visière pour éviter l'éblouissement.
- **Economique** : élaboration des composants électroniques avec peu d'étape technologique.

Les caractéristiques des films sont influencées généralement par les conditions de la préparation telle que la méthode de la déposition, post déposition qui recuit la température, types des substrats etc [2]. Pour un film, l'épaisseur peut être variée par le temps de dépôt et aussi par la concentration de la solution. Aussi la température du substrat a un effet sur la couche lors de la croissance.

I.3 Méthodes de déposition de couches minces :

Les méthodes de préparation des couches minces, sont extrêmement nombreuses. Nous ne citerons ici que, les plus couramment employées pour, élaborer des couches minces suivant les techniques PVD et CVD, ainsi que celle de phase liquide CBD (Figure I.1). Les méthodes de dépôt physiques sont en général, utilisées en recherche, alors que les méthodes chimiques sont également, utilisées industriellement à cause de leur meilleur rendement et la qualité des films obtenus.

Historiquement, la première méthode utilisée pour fabriquer des couches minces, fut par voie humide : une réaction chimique entre une solution et le substrat.

Dans ces différentes techniques, les couches sont formées par suite à une condensation de matière préalablement évaporée ou pulvérisée. L'évaporation de la matière source peut aussi être d'origine thermique, due à un bombardement de la cible par un faisceau d'électron. Grâce à cette méthode, on peut déposer des métaux, des alliages ou des céramiques. Les couches peuvent être aussi formées à partir de la condensation des gaz qui réagissent ou se décomposent à la surface du substrat.

Les techniques de dépôts par voie humide, nécessitent l'utilisation d'une solution liquide, dans laquelle les précurseurs sont préalablement créés, et par la suite, la présence d'un catalyseur favorise la condensation de la matière désirée sur le substrat, parmi ces techniques, on peut citer les plus connues telles, le procédé électrochimique, le procédé sol gel , et bien entendu le procédé de bain chimique .. [1]

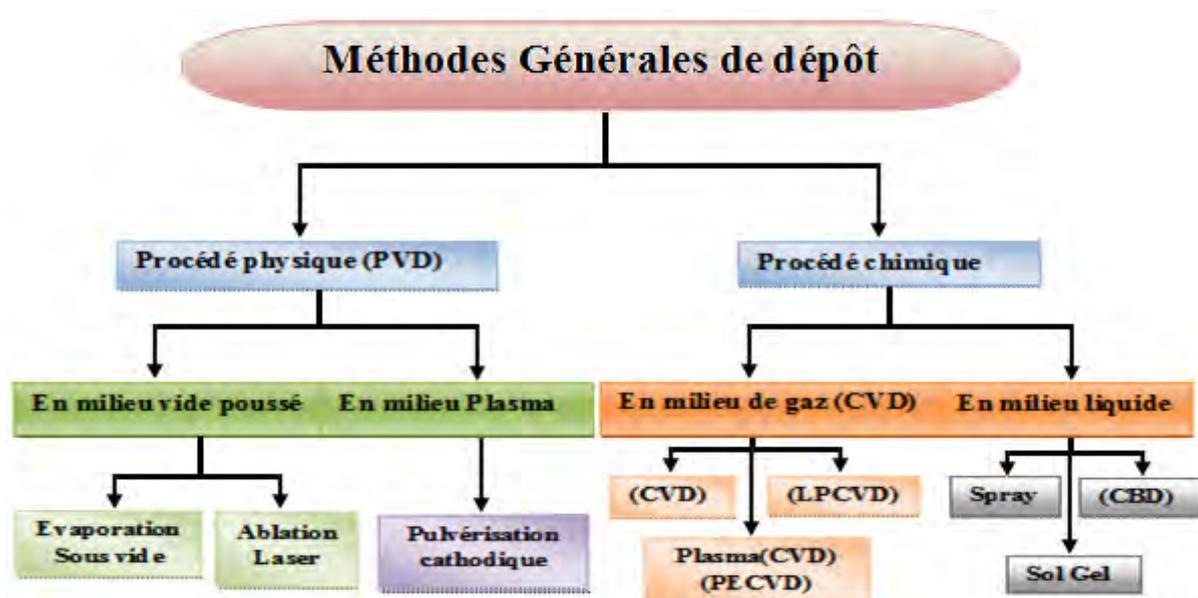


Figure I.1 : Classification des méthodes de déposition de couches minces.

Dans l'état actuel de la recherche, les principales techniques utilisées sont :

- la déposition sous vide : le matériau à déposer est sublimé, ou fondu puis vaporisé, et il va se condenser sur le substrat ;
- la réaction en phase gazeuse : méthode similaire à la voie liquide, mais la réaction se fait entre un gaz et le substrat ;
- la projection plasma : une haute tension est établie dans un gaz ce qui crée un plasma ; les ions accélérés viennent s'implanter sur la surface;
- l'ablation laser.
- la déposition par voie Sol-gel.

Les couches déposées peuvent être :

- ✓ Monoatomiques (Si, Al, Cr...)
- ✓ Composés polyatomiques (SiO₂, ZnO, TiO₂, Si-C ...)

Et de nature:

- ✓ Semi-conductrice (Si mono ou polycristalline,.....)
- ✓ Conductrice (Al, Cu,.....)
- ✓ Isolante (SiO₂, TiO, PbO.....)

I.4 Mécanismes de croissance des couches minces :

Tous les procédés de dépôt de films minces, se déroulent selon les trois étapes :

- Production des espèces ioniques, atomiques, ou moléculaires appropriées.
- Transport des espèces produites vers le substrat.
- Condensation sur le substrat ; soit directement ; soit par suite à une réaction chimique ou électrochimique, afin de former le dépôt solide.

Les différents procédés de déposition de couches minces, sont illustrés sur la figure I.2 suivant :

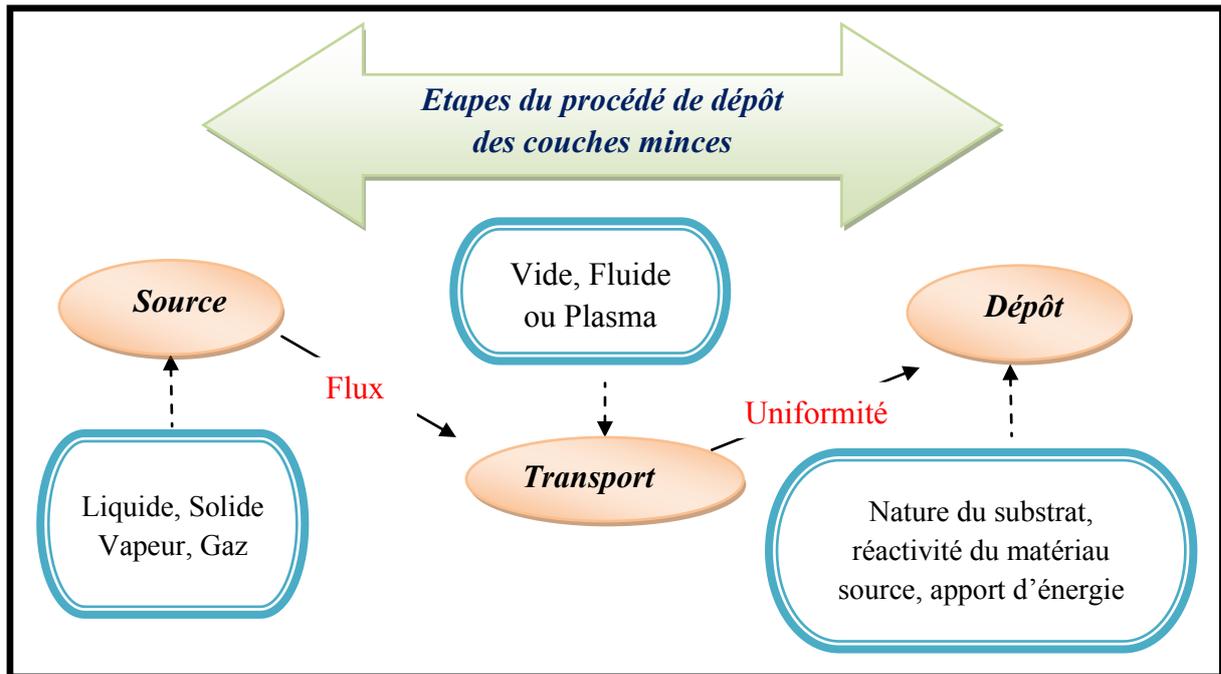


Figure I.2 : Procédé de dépôt des couches minces.

I.4.1 Le processus de nucléation et croissance des nanocristaux :

Dans la technique de dépôt par bain chimique, la solution des précurseurs doit être dans un état de sursaturation, afin de permettre une précipitation facile, cette dernière doit être contrôlée, dans le but d'obtenir un dépôt mince sur un substrat introduit dans la solution. Thermodynamiquement le substrat doit jouer un rôle de catalyseur, pour favoriser une réaction de nucléation à sa surface.

Deux procédures sont souvent utilisées pour obtenir des solutions sursaturées :

- On fait dissoudre un soluté à température élevée, et en le refroidissant à température ambiante, on obtient une solution sursaturée.
- On introduit des réactifs spécifiques dans la solution, afin de favoriser la dissolution, et obtenir une solution sursaturée au cours de la réaction.

Selon le modèle classique de cristallisation, un cristal peut être formé soit, par addition d'un "atome par atome", soit par addition de " monomère en monomère", à une matrice minérale ou organique, ou encore par dissolution et précipitation de phase [3,4].

Deux étapes peuvent être identifiées comme essentielles, au cours de la croissance des nanocristaux, à savoir ; la nucléation et la croissance par diffusion de surface.

Il faut signaler que, dans la technique de dépôt par bain chimique, l'énergie cinétique des particules incidentes sur le substrat est faible (inférieure à 1 eV), et le flux instantané de particules sur la surface, est lui aussi faible. [5]

a .L'étape de nucléation :

En arrivant sur le substrat, les espèces n'ont pratiquement plus de composantes de vitesse normales à la surface du substrat et sont adsorbées par cette dernière. Ces espèces adsorbées ne sont pas encore thermodynamiquement en équilibre avec le substrat, et continuent à se déplacer sur toute la surface, ils vont s'interagir entre eux, et former des germes précurseurs, que l'on appelle nucléons.

Les espèces (atomes) qui sont adsorbés par la surface du substrat, peuvent diffuser à l'intérieur de cette dernière, et former des adatoms, puis coalescer en petits groupes appelés germes. Les germes croissent souvent par ajout d'adatoms, ou par fusion de plusieurs germes, ce mécanisme diminue l'énergie libre du système ainsi formé, cependant cette diminution engendrée par l'augmentation du volume du germe, est contrebalancée par l'augmentation de l'énergie nécessaire pour augmenter sa surface, à la limite il est nécessaire, d'un point de vue thermodynamique, d'avoir un rayon critique minimum pour que le germe puisse croître. Afin d'atteindre cette taille critique, les germes croissent préférentiellement au niveau des défauts présents à la surface du substrat.

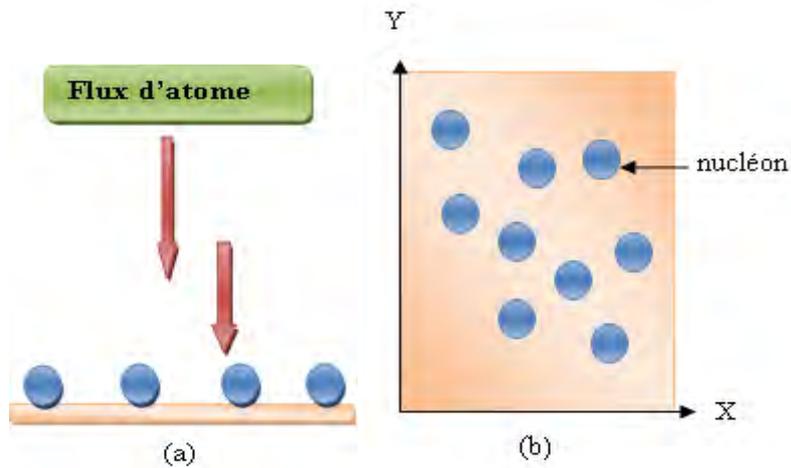


Figure I.3 : Schéma de la nucléation dans une couche mince : (a)- l'arrivée des atomes sur le substrat. (b)- la morphologie du substrat.

b. L'étape de croissance :

L'étape de nucléation est suivie par l'étape de croissance des particules. La croissance se produit soit par diffusion des particules, soit par coalescence. Dans le cas de la diffusion, des monomères en solution interagissent avec les particules solides pour former une plus grosse particule, alors que dans la coalescence des noyaux fusionnent en une plus grosse particule [6]. donnant naissance à des îlots qui commencent à se regrouper. Cette tendance à former des îlots plus grands est appelée agglomération d'îlots, l'augmentation de la mobilité des espèces adsorbées au niveau de la surface, contribue à l'amélioration de cette agglomération. Nous pouvons obtenir ce résultat en augmentant de la température du substrat par exemple. Ces îlots deviennent de plus en plus grands, et la structure sera en général plus désordonnée, du fait des lacunes laissées au cours de cette croissance. Elle va passer d'un amas d'îlots discontinu, à une type structure continue poreuse. Par la suite un film continu plus ordonné sera formé, en remplissant ces pores et lacunes.

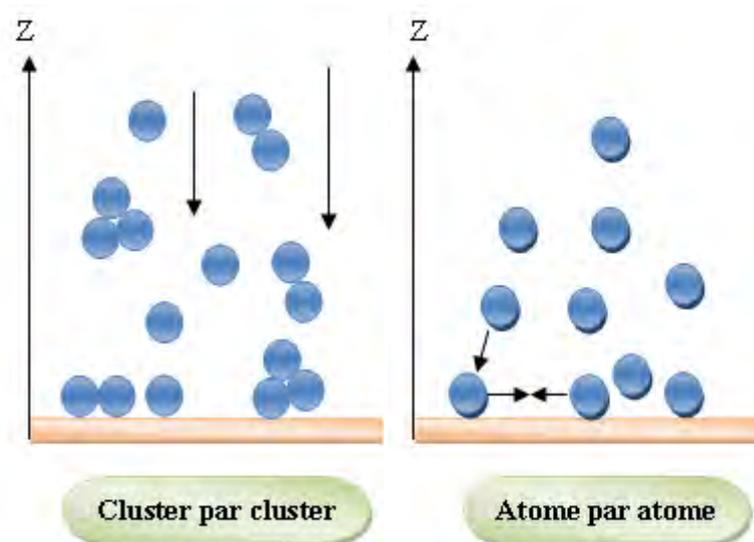


Figure I.4 : schéma représentant la croissance en coalescence.

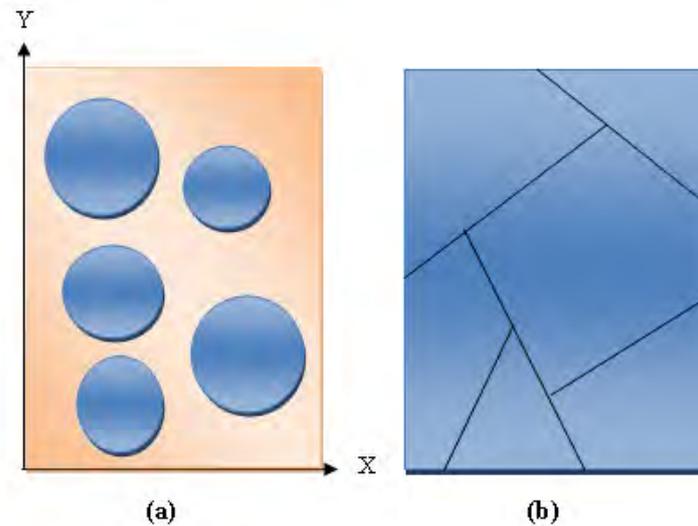


Figure I.5 : la croissance des couches minces. (a): après coalescence.
(b): la croissance [7].

Le mécanisme de coalescence, contribue à la création de défauts de différents types dans les nanocristaux . (Figure I.5).

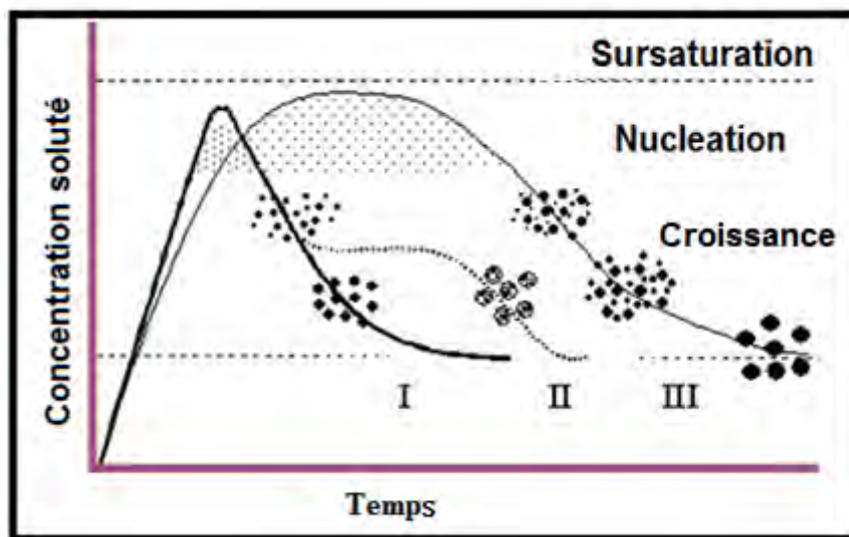


Figure I.6 : Mécanisme de croissance des nanocristaux selon Lamer et Dinegar : Variation de la concentration en fonction du temps. La courbe I représente la formation de particules uniformes par diffusion, la courbe II de plus grandes particules sont formées par l'agrégation de sous-unités plus petites, tandis que la courbe III représente la formation de grosses particules par maturation. [3].

Avec l'augmentation du temps de dépôt et en raison de la croissance des particules, la concentration des réactants diminue, et le phénomène de maturation aura lieu, dans lequel, les plus grands noyaux continuent de croître, et les petits deviennent de plus en plus petits, et

finalement se dissolvent complètement. L'arrêt de la réaction à ce niveau, se traduit par des particules ayant une distribution de taille large. Ainsi, il est difficile d'obtenir des particules monodispersées, à moins que le temps de réaction soit suffisamment grand, pour faire disparaître en même temps, la sursaturation et les plus petits noyaux.

Pour remédier à ce problème, on peut procéder à une injection rapide de précurseurs dans le solvant, et rapidement, un nombre important de noyaux va être simultanément créée, et sera suivis par un processus de croissance par des particules, pratiquement monodispersées, il suffit alors de stopper la réaction pour obtenir des particules de taille importante.

Les étapes de nucléation et de croissance d'îlots, peuvent être décrites selon trois modes connus sous :

- ✓ **le modèle de Volmer-Weber** : les adatoms se regroupant, vont former de petits îlots, qui moyen terme, finissent par coalescer, et former un film continu de colonnes. Cependant, la faible mobilité des atomes, empêche une diffusion suffisante pour qu'ils puissent rejoindre les limites des frontières de ces îlots. Ainsi en arrivant sur la couche avec une vitesse pratiquement nulle, ces adatoms vont se fixer et créer une croissance perpendiculaire à la couche, ce qui conduit à la formation d'une nouvelle couche avant que la précédente ne soit complète, et par la suite, on assistera à la croissance de plusieurs couches simultanément. les particules vont se condenser sous forme d'îlots 3D (Figure.I.7.a) , et au bout d'un temps assez court, la surface de la couche devient rugueuse :
- ✓ **le modèle de Frank Van Der Meer** : Cela exige la présence d'un nombre important de germes (monomères), formant une couche monoatomique de dépôt sur laquelle une monocouche semblable peut croître (îles). Une forte mobilité des atomes en surface, équivaut à une large diffusion, et par conséquent, les germes peuvent aller plus loin pour s'incorporer aux bordures des îlots. C'est le cas idéal pour permettre une excellente croissance de films (formation d'une superposition de monocouches uniformes - couche par couche 2D-) (Figure.I.7.b).
- ✓ **le modèle de Stranski-Krastanov** on assiste ici à une combinaison des modes précédents, en admettant, que sur quelques monocouches peuvent croître des îlots (Figure.I.7.c).

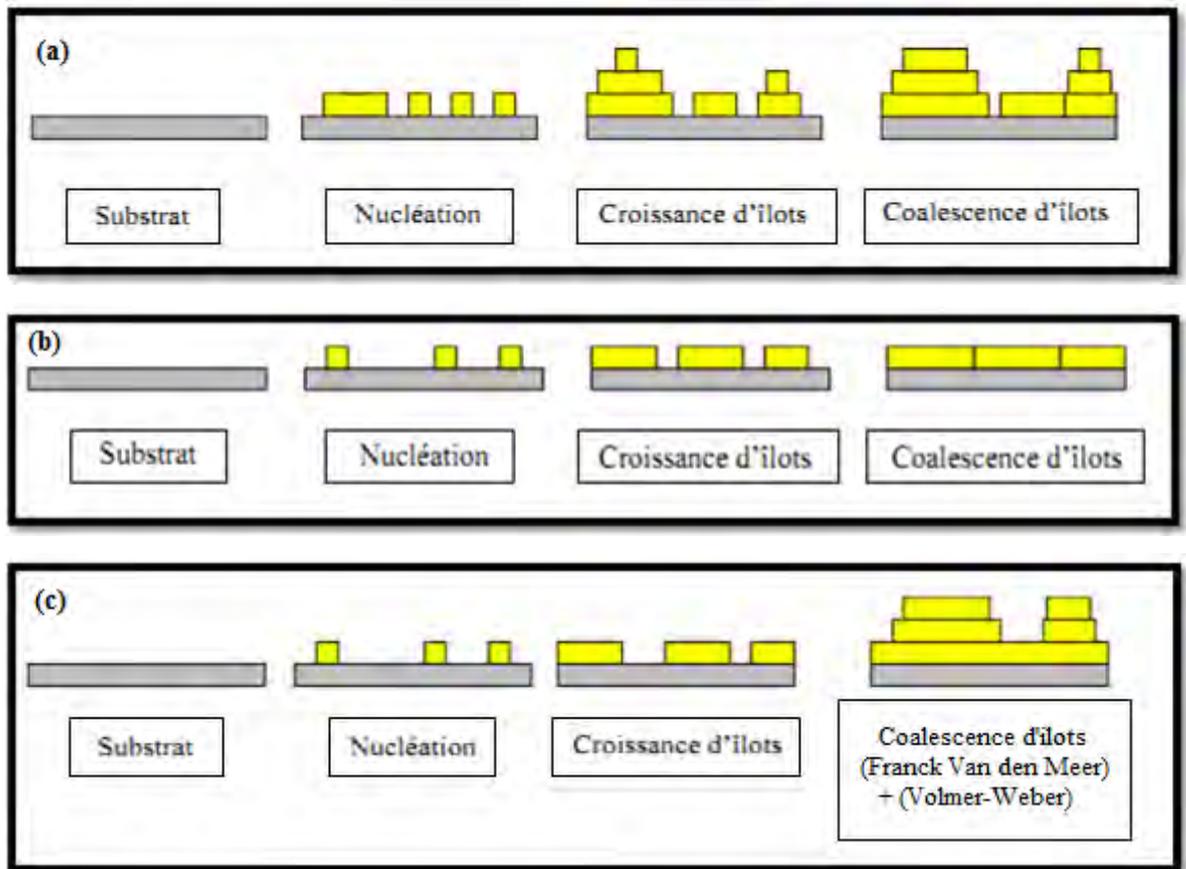


Figure I.7 : Modes de croissance des films: (a) modèle de Volmer Weber, (b) modèle de Frank Van Der Meer, et (c) modèle de Stranski Krastanov.

I.5 Les domaines d'application des couches minces :

Le développement spectaculaire de la technologie de fabrication de couches minces, a conduit à de nombreuses applications dans des domaines très variés. Nous citerons, sans prétendre être exhaustif, la technologie des composants électroniques, la conversion photovoltaïque et l'énergie solaire, les transducteurs pour capteurs, l'optique, la peinture pour la décoration et la protection des surfaces.

I.5.1 Couches minces dans les composants et dispositifs électroniques :

I.5.1.1 l'interconnexion :

Dès le début du développement des composants semi conducteurs intégrés, les technologies de couches minces, se sont révélées d'un intérêt fondamental pour assurer les interconnexions entre éléments distants d'une même puce. Pour cela trois matériaux ont été principalement utilisés. En premier lieu, l'aluminium, qui est facile à déposer par évaporation

thermique, bon conducteur de l'électricité, facile à interconnecter à un fil de liaison en aluminium par soudure à ultra-sons.

L'or est le métal noble par excellence, c'est le matériau le plus inoxydable connu dans l'histoire, il possède une meilleure conductibilité électrique, dans la technologie des circuits microélectroniques, il est fréquemment utilisé pour assurer les interconnexions entre éléments discrets. Dans ce cas il arrive que l'on interpose entre le support céramique et la couche d'or une sous-couche d'accrochage de chrome d'épaisseur $< 30\text{nm}$. Les liaisons vers l'extérieur se font alors par thermo-compression, ce qui exige une surépaisseur d'or obtenue par galvanoplastie aux endroits concernés. Et depuis quelque temps, on a commencé à exploiter des couches de cuivre comme matériau d'interconnexion, car ce dernier présente l'avantage d'avoir une plus faible résistivité, ce qui se révèle très important dans les dispositifs ultra miniaturisés, fonctionnant à des fréquences très élevées, tels les microprocesseurs.

I.5.1.2 Couches pour dispositifs électroniques spécifiques :

Les couches minces servent aussi beaucoup à la réalisation de dispositifs spécifiques très sollicités tels : les têtes de lecture des disques durs (couches magnétiques), les têtes d'impression des imprimantes, et bien entendu les cellules solaires.

I.5.2 Technologies pour capteurs :

L'exploitation des technologies des couches minces pour la réalisation de capteurs physiques ou chimiques, est très importante. Il existe plusieurs catégories d'applications. On peut distinguer les applications impliquant le silicium comme substrat, et les autres.

I.5.2.1 Substrat en silicium :

Le fait d'utiliser des couches sur support en silicium, revient à associer toutes la technologie du silicium (nanotechnologies), aux technologies des couches minces. Le substrat va servir en plus de son rôle de support pour la couche mince, comme corps d'épreuve pour le capteur et de support pour les composants électroniques associés.

I.5.2.2 Substrat céramique :

Dans un certain nombre de cas, les couches sont déposées sur un substrat céramique ou en verre spécial. Notons que pour un certain nombre d'applications, et tout particulièrement dans le domaine des capteurs chimiques, on aura des empilements de couches. Une sous-couche d'adhérence en chrome est fréquemment employée, lui est strictement superposée une couche

résistive qui jouera souvent un double rôle d'élément chauffant et de capteur de température. Puis on trouvera la couche active à proprement parler, avec parfois une couche d'interface isolante entre l'élément chauffant et l'élément sensible. C'est dans ce type d'applications que les caractéristiques spécifiques (électriques et structurales) des couches minces sont véritablement les mieux exploitées.

I.5.2.3 Substrat métallique :

Parfois le support est métallique (membrane de capteur de pression par exemple), et ici encore on va retrouver un empilement sophistiqué de couches diélectriques, assurant la liaison mécanique entre la membrane et l'élément sensible, qui sera souvent une couche mince d'alliage.

I.5.3 Couches pour l'optique :

En optique, on exploite la technologie des couches minces, principalement pour deux types d'application, d'une part les couches réfléchrices, et d'autre part, les couches anti-reflet.

I.5.3.1 Couches réfléchrices :

Dans ce cas on trouve les applications de type miroir plan ou non (par ex : miroirs astronomiques) et surtout réflecteurs complexes telles les optiques de phare de véhicules automobiles, qui sont des dispositifs métallisés sous vide et comportant une couche d'aluminium. Cette couche est relativement fragile et supporte mal des conditions d'environnement sévères. Ainsi elle est protégée par une couche de silice, déposée immédiatement après le dépôt d'aluminium. Notons que les réflecteurs automobiles sont parfois en tôle et parfois en plastique avec éventuellement un vernis en sous-couche.

I.5.3.2 Films antireflets :

Les couches antireflets et/ou anti-UV sont réellement des couches minces et souvent même très minces (<10nm) constituées d'empilement de divers matériaux. On les trouve sur toutes les optiques photographiques, certains verres de lunettes, quelques pare-brises de voiture...

I.5.4 Couches de protection :

Les dépôts en couche mince peuvent aussi être employés, lorsqu'il s'agit de matériaux inaltérables pour protéger ou renforcer des surfaces métalliques ou autres.

I.5.4.1 Couches anticorrosion :

On peut citer dans cette famille d'applications les pare chocs nickelés : acier. Le nickelage est obtenu par galvanoplastie en général, mais il arrive que pour des pièces nickelées destinées à des dispositifs à hautes performances techniques (satellites par ex.) on exploite la technique de pulvérisation cathodique.

I.5.4.2 Surfaces dures :

On trouve aussi des applications de dépôt en surface pour renforcer la dureté de la surface, par exemple le cas des lames de rasoir dont la surface est recouverte d'une microcouche : soit de platine, soit de titane. Certains forets sont ainsi recouverts d'une couche de titane qui leur confère un bien plus grande dureté avec un coût de fabrication bien moindre que s'ils étaient usinés intégralement en titane.

I.5.4.3 Surfaces de frottement :

Inversement dans le domaine de la tribologie, certaines techniques de dépôt, sont susceptibles de conduire à des états de surface améliorés, garantissant une diminution des frottements et donc une augmentation de la durée de vie de dispositifs.

I.5.4.4 Eléments pour la décoration :

Un autre aspect de la technologie des couches minces, est son emploi dans l'industrie de luxe, pour des applications de décoration. Nous citerons les dépôts de couches minces d'or sur les bouchons de certains flacons de parfum et de nombreux dispositifs similaires, tels les bijoux. L'intérêt est évidemment ici d'utiliser une quantité minimale du matériau pour obtenir un effet visuel donné, via un processus de pulvérisation cathodique. En pratique on aura aussi le plus souvent une sous couche de chrome pour assurer l'adhérence de l'or sur le plastique du bouchon, pré déposée elle aussi par pulvérisation cathodique [8].

I.6 Les propriétés des semi conducteurs IV-VI :

Les semi-conducteurs métalliques chalcogénures sont utilisés comme des capteurs, polariseurs et comme des matériaux de refroidissement thermoélectrique [9]. Les propriétés de silicium, germanium, l'étain et de plomb, sont très différentes de celles du carbone. Alors les propriétés de ce dernier sont strictement celles d'un non-métal, le caractère métallique de ses congénères, augmente lorsque l'on descend dans le groupe : l'étain, et particulièrement le plomb, sont clairement métalliques [10].

Tous les éléments du groupe, à l'exception du plomb, ont au moins une phase solide présentant la structure diamant. Le plomb présente une structure cubique compacte.

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

I.6.1 Les semi-conducteurs du groupe VI :

I.6.1.1 Les anions chalcogénures :

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

a. Définition des chalcogénures :

Les chalcogénures sont les composés qui contiennent au moins un élément chalcogène. Les chalcogénures se trouvent dans la terre sous forme de minéraux.

b. Principe de formation de l'anion chalcogénure :

La libération de l'anion chalcogénure ou la décomposition lente souhaitable du complexe contenant l'atome chalcogène, est une des exigences pour le bain chimique. La formation des anions chalcogénures doit être lente, sinon les précipitations rapides des chalcogénures métalliques, vont se produire avec faible formation du film. Ils existent plusieurs précurseurs chalcogénures et ils sont utilisés afin de former l'anion chalcogène [10].

I.6.1.2 Quelques propriétés intrinsèques des éléments des groupes IV et VI :

Les principales propriétés des éléments du groupe IV du système périodique : Carbone (C), Silicium (Si), Germanium (Ge), Etain (Sn) et Plomb (Pb) sont présentées dans le tableau suivant :

Propriété physique	C	Si	Ge	Sn	Pb
Numéro atomique	6	14	32	50	82
Poids atomique (g/mol)	12.011	28.0855	72.59	118.710	207.2
Densité (g /cm ³)	2.62	2.33	5.32	7.30	11.4
Structure cristalline	Diamant	Diamant	Diamant	Diamant	Cubique
Cste .du réseau (Å)	3.56683	5.43095	5.64613	6.48920	-
Température de fusion (K°)	4100	1685	1210.4	505.06	600.6
Température d'ébullition (K°)	4470	3540	3107	2876	2023

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

Les propriétés des éléments du groupe VI : Oxygène (O), Soufre (S), Sélénium (Se), Tellure (Te), sont indiquées dans le tableau I.2.

Propriété	O	S	Se	Te
N° atomique	8	16	34	52
Masse atomique	15.9994	32.06	78.96	127.6
Densité (g/cm ³)	1.429	2.62	2.33	5.32
Structure	-	Rhomboédrique	Hexagonale	Hexagonale
Paramètre de réseau (Å)	-	-	a = 4.355-4.75 c = 4.72-4949	a = 4.457 c = 5.929
T _f (°K)	50.35	388.36	494	722.65
T _e (°K)	90.18	717.75	958	1261

Tableau I.2 : Principales propriétés des éléments du groupe VI [11].

Tous ces éléments, des groupes IV et VI peuvent former entre eux des composés : Oxydes (SiO_2 , SnO_2), Sulfures (SnS , GeS), Séléniures (SnSe , PbSe), Tellurures (PbTe , GeTe), ainsi que d'autres composés... [12].

Donc, les semi-conducteurs IV-VI sont constitués par l'association des éléments de la colonne IV avec ceux de la colonne VI de la table périodique (Les éléments représentés dans les deux tableaux I.1 et I.2).

Tous ces éléments n'ont pas le même intérêt dans l'industrie des semi-conducteurs. Les éléments de la colonne IV possèdent 2 électrons de valence sur leur dernière orbitale p, mais les atomes de la colonne VI possèdent 6 électrons de valence ($s^2 p^4$). La liaison IV- VI résulte donc de l'hybridation sp des orbitales atomiques (liaison covalente) avec, en plus, une contribution ionique non négligeable, due à la différence de la nature chimique entre le cation (élément IV) et l'anion (élément VI) plus électronégatif [10].

I.6.1.3 Les propriétés cristallographiques des composés IV-VI :

La cristallographie des composés MN (Métaux pauvres et Non-métaux) pose quelques problèmes du fait du polymorphisme de ces composés [13].

Les semi-conducteurs IV-VI MX ($M = \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}, X = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) sont isoélectronique avec les éléments du groupe V et se cristallise dans les conditions ambiantes avec trois structures différentes, qui sont analogues à celles des éléments du groupe V. Les composés les plus légers GeS , GeSe , SnS et SnSe cristallisent avec la structure GeS type (B16) qui est l'analogue binaire de la structure du phosphore noir [14]. Les plus lourds composés SnTe , PbS , PbSe et PbTe cristallisent avec la structure du NaCl [15], un analogue binaire de la phase cubique simple de haute pression du phosphore noir [16]. GeTe cristallise avec la structure rhomboédrique et est l'analogue binaire de l'arsenic gris, structure (A7) [12].

I.7 Structure électronique et Propriétés physiques du plomb :

Le plomb est un élément chimique de la famille des cristallogènes, de symbole Pb et de numéro atomique 82. Le mot et le symbole viennent du latin plumbum.

Le plomb est un métal gris bleuâtre, blanchissant lentement en s'oxydant, malléable. C'est un élément de la table périodique.

Structure électronique du Pb	
Symbole	Pb
Numéro atomique	82
Rayon atomique	180 (154) pm
Rayon de covalence	147 pm
Rayon de van der Waals	202 pm
Configuration électronique	[Xe]4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ²
Propriétés atomiques et physiques	
Masse volumique	11.340 kg/m ³
Couleur	blanc-gris
Structure cristalline	cubique face centrée
Conductivité électrique	4,81×10 ⁶ S/m
Conductivité thermique	35,3 W/(m.K)

Tableau I.3 : Quelques propriétés d'élément Pb[17].

I.7.1 Les nanocristaux chalcogénures de plomb :

Les chimistes, stimulés par la prise de conscience que les propriétés physiques et chimiques de petites cristallites sont intrinsèquement dépendants de leurs dimensions et leurs formes, ont mis au point un certain nombre de schémas de synthèse, capables de produire ces cristallites. En plus des propriétés fondamentales, les applications potentielles de ces cristallites dans divers domaines technologiques, ont servi à motiver ces études. Un élément clé de ces cristallites minuscules (aussi connu comme nanocristaux), est la dépendance de leur largeur de bande interdite de leur taille, ce phénomène est connu sous le nom de l'effet de confinement quantique.

Ainsi, l'absorbance optique, la photoluminescence et d'autres caractéristiques qui dépendent de la largeur de bande interdite, peuvent être réglés avec précision, en modifiant la taille des cristallites. L'effet de confinement quantique, se pose lorsque le diamètre de ces cristallites, devient inférieur au rayon de l'exciton de Bohr [18, 19,20]

Les chalcogénures de plomb occupent une place particulière dans la famille de composés semi-conducteurs. Ce sont des semi-conducteurs à gap étroit et direct, et dans ce cas, on

pourrait s'attendre à un comportement dépendant de la taille, similaire à celui des systèmes cadmium largement étudiés [21] [22].

Cependant, la valeur relativement importante des rayons de Bohr de ces matériaux (18-46 nm) par rapport aux systèmes de cadmium (4-10 nm), [22] les place dans ce qu'on appelle le régime à "fort confinement". Dans ce cas, la forme et les effets de la taille, produisent des changements extrêmes sur les propriétés physiques et chimiques, par rapport au corps massif. Par conséquent, ces matériaux, sont sollicités dans de nombreux applications tels ; les capteurs [23] , les photomètres [24] , la télédétection de gaz polluants. Et dans le diagnostic médical [25], les dispositifs électroluminescents [26] l'optique non linéaire [27], les revêtements des fenêtres et dispositifs thermoélectriques [24].

Plus récemment, la découverte et la génération d'excitons multiples dans les composés PbE (E = S, Se, Te), ouvre de nouvelles perspectives dans la fabrication de cellules solaires à rendement élevé et à faible coût [28] [29].

I.7.2 Caractéristiques de chalcogénure de plomb :

Les principales caractéristiques de chalcogénure de plomb en comparaison avec d'autres composés semi-conducteurs sont les suivants :

- ❖ Dans les chalcogénures de plomb à la fois le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction, se situent aux points L de la première zone de Brillouin. Cette propriété unique avec une petite bande d'énergie, conduit à des masses effectives importantes des électrons et des trous, et d'une forte interaction spin-orbite.
- ❖ La largeur de bande de système binaire IV-VI dépend de la température c'est-à-dire le coefficient de température dE_0/dT de l'écart d'énergie minimale (énergie de gap E_0) est positif et pour tous les autres semi-conducteurs composés élémentaires ou binaires est négatif.
- ❖ La largeur de bande de chalcogénures de plomb est également sensible à la pression hydrostatique. Elle diminue avec l'augmentation de la pression hydrostatique, et vice versa.
- ❖ Les chalcogénures de plomb peuvent agir comme type p ou type n de semi-conducteur. Cette propriété dépend de la structure du réseau et la forme de matériaux. Les postes vacants et les sites interstitiels induits par l'excès de plomb ou chalcogénure contrôle le

type de conductivité; un excès Pb^{2+} provoque une conductivité de type n et un excès de chalcogénure provoque une conductivité de type p.

- ❖ Les constantes diélectriques du système binaire IV-VI est inhabituellement élevé en comparaison à d'autres semi-conducteurs.

Propriétés	PbS	PbSe	PbTe
Rayon de Bohr (nm)	18	46	46
Bande interdite (373K) (eV)	0.41	0.29	0.27
Densité (g/cm ³)	7.6	8.3	8.2
Cte diélectrique	169	204	414
Structure	Cubique	Cubique	Cubique
Paramètre de réseau(Å)	5.936	6.124	6.460

Tableau I.4 Les propriétés importantes de chalcogénure de plomb.

Les structures des chalcogénures de plomb PbE (E = S, Se, Te), peuvent être considérées comme un cube à faces centrées (cfc), les anions E^{2-} et les cations Pb^{+2} plus volumineux, occupant tous les trous octaédriques (figure I.8). Il peut être considéré comme une structure dans laquelle les anions occupent tous les trous octaédriques dans un réseau cubique à faces centrées d'ions Pb^{+2} .

Les deux types d'ion, ont le même nombre de coordination $N=6$. La nature de la liaison entre le plomb et le chalcogénure a été largement étudiée; certains rapports traitent cette liaison comme ionique, d'autres la concèdent comme covalente, et d'autres encore la représentent comme un mélange des deux. Néanmoins, la liaison ionique est considérée, comme plus importante, ce caractère a tendance à diminuer lorsque la taille des espèces de chalcogénure augmente [24].

Figure 1.8 illustre le modèle d'un Cristal de chalcogénure de Plomb, montrant l'arrangement ionique à l'intérieur de la maille élémentaire : sur la figure ; la petite sphère représente Pb, et la grande sphère représente le chalcogénure (S, Se, et Te).

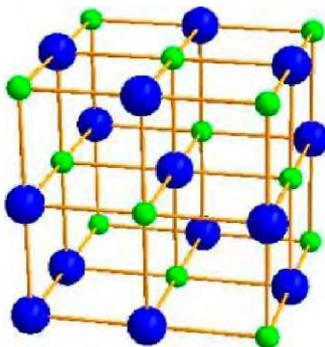


Figure I.8: Modèle de structure cristalline de chalcogénure de plomb.

I.8 Propriétés chimiques et physiques du soufre :

Le soufre est un élément chimique de la famille des chalcogènes, le tableau 1.5 en bas, présente quelques propriétés physico-chimiques de cet élément.

Structure électronique	
Symbole	S
Numéro atomique	16
Rayon atomique	100 pm (88pm)
Rayon de covalence	$1,05 \pm 0,03 \text{ \AA}$
Rayon v.d.Waals	180 \AA
Propriétés atomiques et physiques	
Mass.vol. ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	2,07 (rhombique), 2,00 (monoclinique)
Couleur	jaune
Config.électronique	$[\text{Ne}] 3s^2 3p^4$
Structure cristalline	orthorhombique
Conduc. électrique	$0,5 \text{ f S}\cdot\text{m}^{-1}$
Conduc. thermique	$0,269 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

Tableau I.5: Quelques propriétés physico-chimiques du soufre S [17].

I.8.1 Les nanocristaux de sulfure de plomb :

Le sulfure de plomb (galène) a été connu comme une entité distincte depuis l'antiquité et valorisé en tant que source de métal importante. Le PbS est souvent facilement reconnu dans la nature pour son habitude de cristal distinctif petits cubes. Parmi les chalcogénures de plomb

PbS est le matériau le plus largement étudié et de nombreuses voies de synthèse aux nanocristaux de différentes formes ont été conçues permettant l'étude des propriétés optiques et électroniques spécifiques à la forme [30] [31].

Le sulfure de plomb (galena) est facilement reconnu dans la nature par son aspect d'agglomération de petits cubes de cristal.

La préparation des nanocristaux uniformes en taille, forme, composition, et chimie de surface, est cruciale pour étudier avec succès leurs propriétés.

Les schémas de synthèse sont habituellement situés entre des méthodes douces, utilisant des solutions aqueuses et des méthodes à haute température; de nombreuses combinaisons différentes de réactifs et / ou d'agents tensioactifs, ont été utilisées, et la synthèse nécessite souvent des conditions particulières.

I.9 Le matériau PbS :

Le Sulfure de plomb est un semi-conducteur composé IV-VI [1], dans lequel les cations sont constitués par les atomes de Pb, et les anions sont constitués par les atomes de S. Il présente habituellement une conductivité de type p. On peut l'obtenir par réaction chimique à partir de différentes sources comme : (l'acétate de plomb ou le nitrate de plomb pour le plomb, la thiourea pour le soufre) qui sont abondants dans la nature. Le sulfure de plomb est toxique, en raison de la présence de plomb (Métal lourd) dans sa composition (le saturnisme) [32].

I.9.1 Utilisation et propriétés de sulfure de plomb :

Les films formés par les semi-conducteurs de groupe IV-VI sont à petit gap (PbS : 0,41 eV, PbSe : 0,27 eV) et un grand rayon de Bohr excitonique (PbS : 20 nm, PbSe : 46nm) [33]. fort confinement du résultat de la paire électron-trou dans un grand non linéarité optique [33]. (PbS, PbTe, PbSe) [34], et possèdent un coefficient d'absorption très élevé dans l'infrarouge, et certaines propriétés électriques d'intérêts technologiques considérables, surtout en optoélectronique et photovoltaïque, ce qui ouvre la voie à de nombreuses applications prometteuses comme :

- photoconducteurs [35].
- Photorésistances, diodes laser [36].
- Détecteurs infrarouges [37].

Avec une absorption optique maximale située entre 1,8 et 2,5 μm , ce matériau (PbS), est utilisé principalement dans les détecteurs de flammes, et les caméras infrarouges, surtout en application militaire (vision nocturne).

Actuellement, les films minces de PbS, sont beaucoup plus destinés pour des applications photovoltaïques, comme couche absorbante (conductivité de type p, grand coefficient d'absorption : $> 10^4 \text{Cm}^{-1}$ dans le domaine visible [38], et une bande interdite dont la valeur est de l'ordre de 0.41–1.98 eV [39].

Le séléniure de plomb et les particules de sulfure de plomb, ainsi que des films minces ayant une dimension critique meilleure mesurée en nanomètres ont un potentiel d'application dans les commutateurs optiques, des dispositifs de communication, des cellules photovoltaïques, l'imagerie biologique, et des photodétecteurs. [33,40].

I.9.2. Propriétés structurales :

La comparaison des résultats des études portées sur les propriétés structurales, obtenues par diffraction aux rayons X, et effectuées sur des couches minces de sulfure de plomb obtenues par différentes techniques de croissance, montre que ce matériau peut se présenter sous la forme de plusieurs phases cristallines; dans les conditions normales de température et de pression, le PbS possède une structure cristalline cubique à faces centrées de type chlorure de sodium. Les anions S^{2-} forment un réseau (cfc) de paramètre de maille $a = 5.936 \text{ \AA}$, dans lequel les cations Pb^{2+} occupent les sites octaédriques, c'est-à-dire les milieux des arêtes et le centre du cube [41, 42].

Les mailles élémentaire et conventionnelle de la structure cubique face centrée de PbS, sont présentées sur la figure I.9.

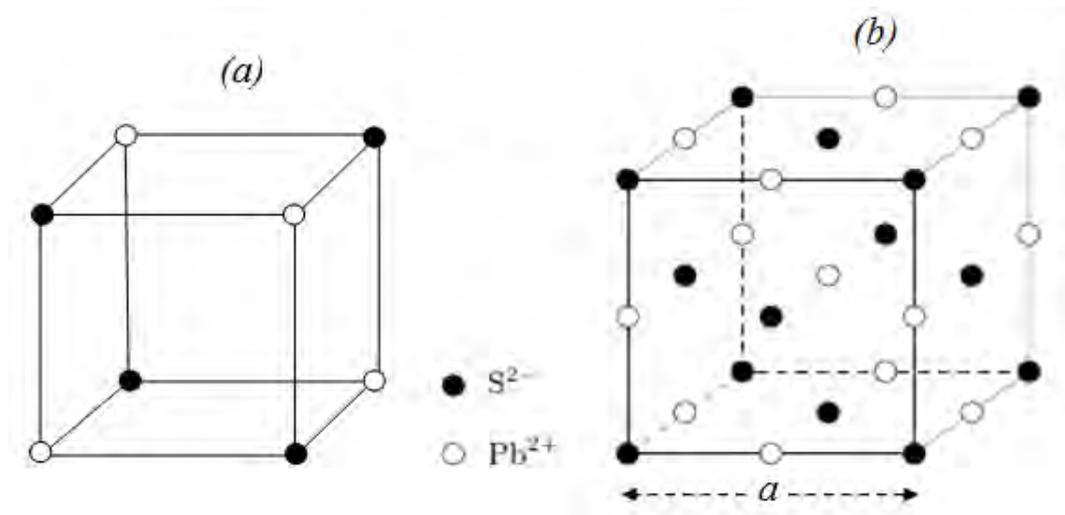


Figure I.9 Les mailles élémentaire et conventionnelle de PbS
 (a)- cubique (b)-cubique faces centrées.

I.9.3 Propriétés électriques :

Les propriétés électriques du matériau PbS (de type P généralement) sont résumées dans le tableau 1.6 suivant :

Propriété	A l'obscurité	Sous éclaircissement
Conductivité électrique ($\Omega \cdot \text{cm}$) ⁻¹	0.0025	0.0175
Photoconductivité ($\Omega \cdot \text{cm}$) ⁻¹	-	0.015
Energie thermoélectrique ($\mu\text{V/K}$)	+403	+147
Concentration des trous (cm^{-3})	$2.2 \cdot 10^{17}$	$1.4 \cdot 10^{18}$
Mobilité des trous ($\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$)	0.068	0.078

Tableau I.6 : Propriétés électriques, photoélectriques, et thermoélectriques des couches minces de PbS [43]

I.9.4 Propriétés optiques :

Les nombreuses raisons que nous avons citées plus haut, ont fait que le sulfure de Plomb PbS, est devenu un matériau semi-conducteur attrayant. Comme nous l'avons déjà indiqué, le composé PbS est caractérisé par un gap direct de largeur faible qui peut avoisiner

0.286eV à très basse température, et passe à 0.41 eV à température ambiante (voir tableau en bas), ce qui lui confère la propriété d'absorption dans le domaine infrarouge [44].

T(K°)	Largeur du gap (eV)
42	0.286±0.003
77	0.307±0.003
300	0.41
373	0.44

Tableau I.7 : Valeurs du gap de PbS obtenues à différentes températures [14].

Il possède aussi un coefficient d'absorption très élevé ($>10^4\text{Cm}^{-1}$) [45], permettant une absorption maximale de l'énergie solaire incidente, ce qui permet de l'utiliser en tant qu'absorbeur dans les cellules photovoltaïques.

A titre d'exemple, nous représentons dans le tableau I.8, les valeurs du gap E_g pour des films minces de PbS et de PbS dopé par Cd en fonction de la température, tirées des travaux de S. Thangavel, et al [46].

Température (°C)	Taille cristallite (nm)		Gap optique (eV)	
	PbS	Pb(Cd) _x S _{1-x}	PbS	Pb(Cd) _x S _{1-x}
75	22	12	1.42	2.33
80	25	10	1.37	2.50
85	27	9	1.22	2.61

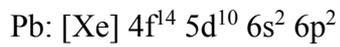
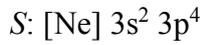
Tableau I.8 : Valeurs du gap de PbS et Pb(Cd)_xS_{1-x} obtenues à différentes températures.

Le dopage de PbS avec Cd est très intéressant, car il offre l'avantage d'ajuster les propriétés optiques et optoélectroniques avec la conductivité et la puissance électriques [47].

I.9.5 Propriétés électroniques de PbS :

I.9.5.1 Structure de bande électronique :

On rappelle que les structures électroniques de sulfure de plomb est :



Sur la figure(I.10), a été représenté, la première zone de Brillouin correspondant à la structure PbS cubique à faces centrées, les axes de grande symétrie ; $[001]$, $[111]$, et $[11\bar{1}]$, et les points d'intersection à la limite de la zone ; X , L , sont représentés, ainsi que le centre de la zone Γ [48].

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

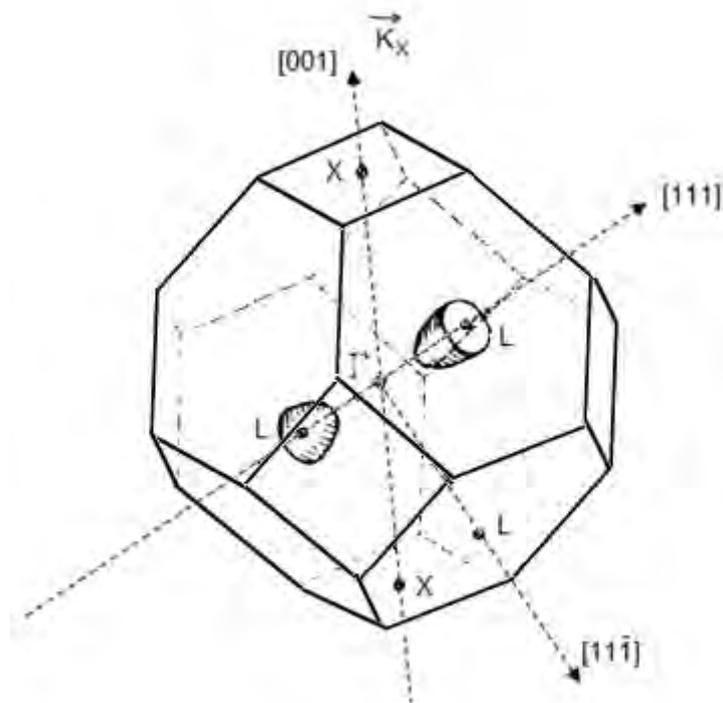


Figure I.10 : Représentation de la première zone de Brillouin et des axes de grande symétrie.

L'étude des propriétés de ces matériaux est très intéressante, d'autant plus que, le confinement quantique important dans ce cas, modifie leurs propriétés optiques, électriques et magnétiques (apparition de propriétés physiques nouvelles et fondamentales).

Le plomb (Pb) est l'un des métaux post-transition et avec ses 82 électrons dans la configuration $[\text{Xe}] 4f^{14}, 5d^{10}, 6s^2 6p^2$, les électrons les plus reculés ont tendance à rester non partagés (effet de paire inerte). Les effets relativistes sont importants dans le PbS, et agissent pour localiser les orbitales 6s de Pb en dessous du plus haut état de la bande de valence occupée, à 8.6 eV au-dessous de la plus haute orbitale moléculaire occupée [50],

(Voir la ligne rouge en pointillés dans la figure I.12). Cet état est chimiquement inactif et par conséquent, les composés IV-VI apparaissent comme de pseudo-composés II-VI, à savoir le sélénure de cadmium (CdSe) et le sulfure de cadmium (CdS), avec une orbitale p^2 active [51]. Néanmoins, il existe une différence dans les propriétés des deux systèmes. L'état s occupé dans la bande de valence joue un rôle important dans la formation de la largeur de bande, qui est au point L de la zone de Brillouin.

Bien qu'il existe plusieurs groupes pour le maximum de la bande de valence, l'état le plus élevé de la bande de valence (BV) L^+ , est la seule qui a une symétrie identique à celle du niveau s . Étant donné qu'il y a plusieurs niveaux de la même symétrie de répulsion (répulsion anticroisement), l'état L^+ est poussé vers le haut, pour former le maximum de bande de valence. En revanche, dans la bande de conduction, l'effet relativiste représenté par l'interaction spin-orbite, crée des niveaux d'énergie supérieurs avec des symétries égales à celle de l'état de bande de conduction L^- , provoquant un entraînement vers le bas, pour former le minimum de bande de conduction.

Tous les chalcogénures de plomb (PbX : PbSe, PbTe, PbS), ont une structure de bande très similaire [51]. Ceci est responsable de leurs propriétés inhabituelles. Par exemple, augmenter le nombre d'électrons dans les composés II-VI conduit à un rétrécissement monotone de la bande interdite, cela ne peut-être appliqué dans le cas de PbX. En outre, l'application d'une pression externe sur les composés II-VI ou III-V, augmente leur énergie de gap, alors que l'inverse a été observé dans PbX [51].

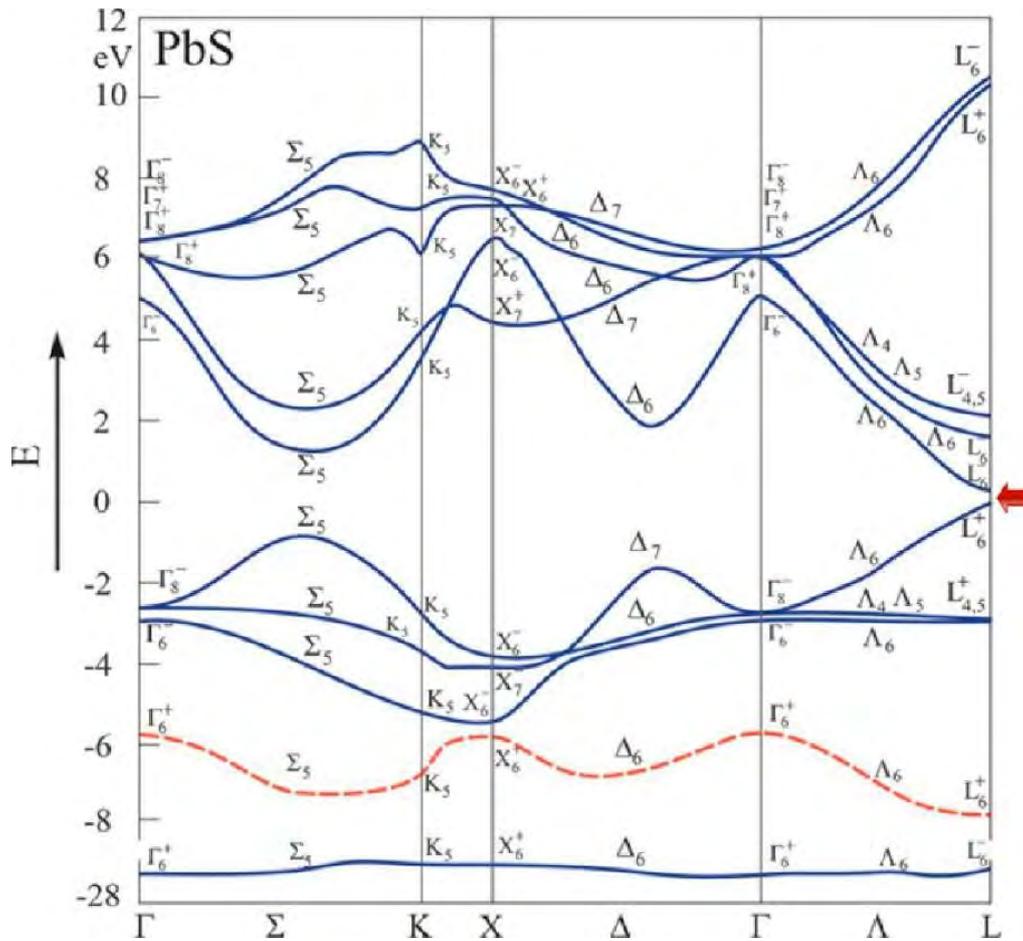


Figure I.12 : La structure de bande électronique calculée de PbS [53].

Les niveaux d'énergie du point L dans les chalcogénures de plomb massif, sont quatre fois dégénérés (huit, y compris le spin), résultant des quatre vallées équivalentes dans sa zone de Brillouin (cfc), Figure I.12, I.13.b. D'autres dégénérescences sont dues aux raisons suivantes :

- a - le couplage interbande
- b - l'interaction entre les bandes de conduction et de valence
- c - la nature anisotrope de la Band L ; la surface d'égale énergie pour les électrons et les trous est un sphéroïde allongé dont le grand axe est au point L, ce qui conduit à deux types de masses effectives : la masse transversale et la masse longitudinale [50,51,52].

Ces anomalies et certaines autres propriétés, sont dues principalement, au fait que le niveau 6s de Pb, se trouve en dessous du maximum de la bande de valence.

Les Chalcogénures de plomb, sont des semiconducteurs à bande interdite étroite, $E_g = 0,278, 0,311$ et $0,42$ eV à température ambiante et $E_g = 0,145, 0,18$ et $0,286$ eV à 4,2 K pour PbSe, PbTe et PbS, respectivement [53].

Le PbS est un composé qui a une structure de NaCl [54].(voir la figure I.13.a), avec une constante de réseau $a = 5,936 \text{ \AA}$. Il est disponible dans la nature sous forme cristallisée très symétrique. Il a une grande constante diélectrique $\epsilon_r(0) = 169$ et $\epsilon_r(\infty) = 17,2$ [53]. Les masses effectives des électrons et de trous sont comparables et relativement petites ($m_{e^*} \sim m_{h^*} \sim 0.08 m_0$), où m_0 est la masse d'électrons au repos. Ceci conduit à un grand rayon de l'exciton de Bohr ($R_{ex} = 20\text{nm}$) et un régime de fort confinement où les deux électrons et les trous sont confinés dans les points quantiques.

E_g (eV)	0.286 (4.2K) - 0.420 (300K)
dE / dT	+0.52 meV/K (100 - 400 K)
E_b (Energie de liaison)	3.968 meV (calculée)
m_{e^*} (électron)	0.080 m_0
m_{h^*} (trou)	0.075 m_0
R_{ex} (Rayon de Bohr)	20 nm
$\epsilon_r(0)$ (statique)	169
$\epsilon_r(\infty)$ (dynamique)	17

Tableau I.9 : Les principales propriétés électroniques de PbS.

Le réseau PbS est représenté sur la figure I.13.a. Le réseau de Bravais a une structure cfc, avec un ion Pb^{2+} à (0 0 0) et un ion de S^{2-} à (1/2, 1/2, 1/2). La figure I.13.b montre la première zone de Brillouin. Les points hautement symétriques du réseau sont notés dans le graphe par des cercles creux. Γ est le centre de la zone de Brillouin, tandis que L est le centre d'une face hexagonale. Les lignes pointillées et solides représentent les principales orientations des vecteurs d'onde dans l'espace réciproque. La structure 3D de la bande est représentée par le tracé des niveaux d'énergie dans l'espace k le long de ces directions (voir figure I.12)

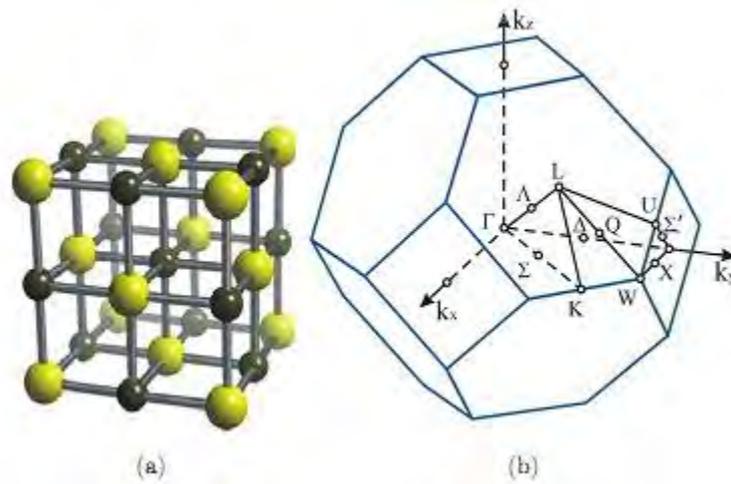


Figure I.13 : La structure de bande électronique calculée de PbS [53].

Le minimum de la bande de conduction (MBC) et le maximum de la bande de valence (MBV), sont situés aux Points L^\pm , qui font de PbS un semiconducteur à bande directe. L'énergie de gap est $E_g = 0,42$ eV à $T = 300$ K et à $T = 4,2$ K, l'écart d'énergie est réduit à $0,28$ eV. Ceci implique que dE/dT est positif. Il s'agit d'une propriété unique des chalcogénures de plomb, qui est déterminée par l'effet de la température sur la longueur de la liaison et du niveau de répulsion.

Chapitre II

Techniques expérimentales

Ce chapitre est consacré, aux différentes techniques expérimentales, utilisées pour le dépôt des couches minces de PbS, et la caractérisation de leurs propriétés physiques.

Dans le cadre de cette élaboration, nous allons nous intéresser particulièrement à une technique de dépôt, que les chercheurs ont souvent tendance à utiliser, c'est une technique simple et à faible coût, connue dans la littérature scientifique sous l'appellation de " méthode de dépôt chimique en solution " ou méthode de bain chimique.

Par ailleurs, nous essaierons de donner une description détaillée des diverses méthodes, adoptées pour la caractérisation de leurs propriétés : structurales, optiques, et électriques.

II.1 Procédé d'élaboration des couches minces de PbS par CBD :

II.1.1 Historique de la déposition par bain chimique :

La technique de déposition par bain chimique (CBD) des films n'est pas nouvelle. Dès 1835, Liebig a reporté le premier dépôt de l'argent pour la fabrication des miroirs argentés, en utilisant une technique chimique en solution [1]. Les premiers films de composés semi-conducteurs, ont été obtenus par CBD à partir de solutions de : thiosulfate, d'acétate de plomb, de sulfate de cuivre, et tartrate d'antimoine, sur divers substrats, en donnant des films de : PbS, CuS ou SbS [2]. Emerson et Reynolds ont reporté dans une communication en 1884, un dépôt de films de PbS, par la réaction entre la thiourea et le tartrate de plomb alcalin, où ils ont remarqué l'apparition d'un dépôt de sulfure métallique, sur les parois du bûcher, en formant une couche spéculaire [3], un grand nombre de substrats de nature divers, a été utilisée avec succès, pour la réalisation de ces dépôts tels que : la porcelaine, l'ébonite, le fer, l'acier et le laiton ..ect.

En 1919, un premier dépôt de couches minces de PbS, a été obtenu par bain chimique. Les principales idées de dépôt des couches minces conductrices par bain chimique, ainsi que les résultats des travaux de recherche dans ce domaine, ont été régulièrement publiés dans les revues scientifiques spécialisées. L'année 1982, était historiquement, un point de départ pour un regain d'intérêt spectaculaire pour les couches minces de PbS, où un grand nombre de chercheurs se sont reconvertis à ce domaine, et des progrès intéressants ont commencé à apparaître dans des revues spécialisées, dès l'année 1991.

Parmi les composés que l'on a réussi à élaborer, nous citons : CdS, CdSe, ZnS, SnS, PbS, Bi₂S₃, Sb₂S₃ et CuS [4].

Vu la simplicité de cette technique, le nombre éventuel des matériaux à déposer, est en voie de se multiplier durant les années à venir. Le CdS a été obtenu pour la première fois en 1961, et actuellement, il est le matériau le plus sollicité par cette technique [5]. Au début des années 1970-1980, les travaux sur les couches minces déposées par cette technique, étaient particulièrement motivés, par l'émergence des applications en énergie solaire.

II.1.2 Principe général du procédé CBD :

Le dépôt par bain chimique, signifie le fait de déposer des films sur un substrat solide, par une précipitation de nanoparticule, due à une réaction chimique lente, produite dans une solution aqueuse. A titre d'exemple, on peut obtenir une couche mince de PbS, en utilisant un sel de Pb en solution, dans laquelle, on ajoute des ions de sulfure tel que H_2S ou Na_2S . Le PbS se précipiterait alors instantanément, à moins que la solution ne soit très diluée.

La figure II.1 montre un schéma de montage simple, pour déposer des couches minces par bain chimique.

Par exemple dans le cas de PbS ; la solution au départ, est transparente, mais au bout de quelques minutes sa couleur devient marron grisâtre, indiquant le début de la réaction de précipitation ou de dépôt, et dans un but de mieux contrôler la vitesse de dépôt, la solution doit avoir un PH situé entre 9 et 11.

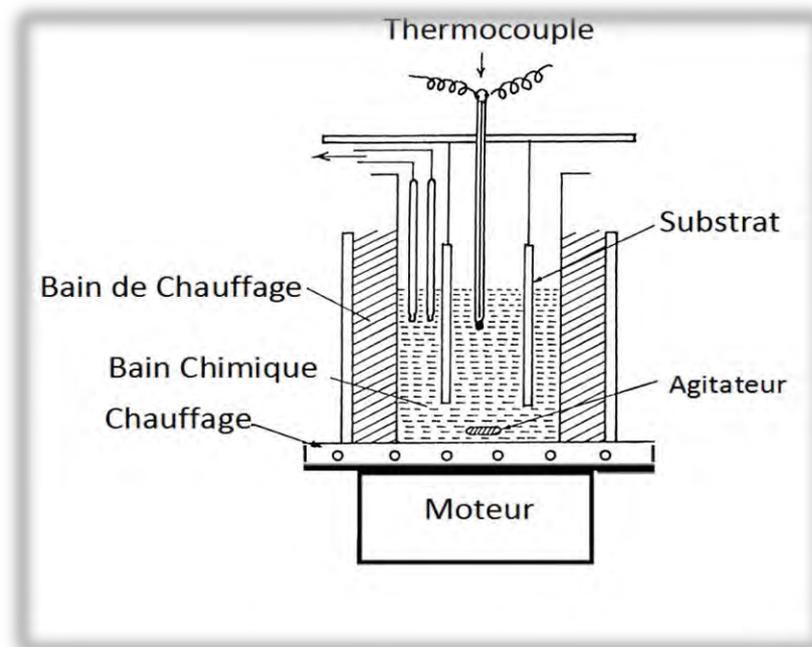


Figure II.1: Schéma de montage pour dépôt par bain chimique

Dans la méthode CBD, il est essentiel de contrôler la vitesse de la réaction ; car une cinétique assez lente, permet aux cristallites de se former graduellement sur le substrat, ce qui permet de contrôler leurs tailles, et d'obtenir des couches de meilleures qualités.

Cela peut se faire ; dans le cas de PbS, en produisant lentement du sulfure dans la solution. Le taux de génération de sulfure et la cinétique de la réaction peuvent être contrôlés par les paramètres de déposition. Il a été montré que ces paramètres, sont déterminés par : la proportion des réactifs, le PH de la solution, la température, et le temps de déposition [6, 7].

Il est possible de réaliser le dépôt CBD dans des solutions aqueuses, mais en général, on préfère que la solution soit alcaline.

Pour éviter la précipitation des hydroxydes métalliques dans la solution de dépôt, l'ion métallique doit être complexé, et pour ce faire, il existe un large éventail de complexant disponibles, les plus utilisés ont une force complexant intermédiaire, car une force trop faible précipite l'hydroxyde en volume, et une force trop forte empêche toute précipitation. Dans le cas qui nous intéresse, les complexant les plus utilisés sont : l'ammoniaque [8, 9], et la tri-éthanol-amine(TEA) [10].

II.2 Paramètres de dépôts :

La méthode CBD, est un processus chimique de dépôt qui peut être contrôlée par un ensemble de paramètres et conditions opératoires ; tels que :

- la nature des précurseurs et des solvants
- la concentration de la solution
- le temps de dépôts
- la température.

Néanmoins la température et le type de précurseurs, restent les principaux paramètres qui influent la qualité de la couche mince désirée.

II.2.1 Nature des précurseurs :

Le précurseur, est le composé chimique qui contient l'un des constituants de la couche (Pb,S). Pour préparer notre solution nous avons utilisé deux précurseurs dont les propriétés physico-chimiques sont représentées dans le tableau II.1, et qui sont :

- ✓ L'acétate de plomb comme un produit de source pour Pb.

- ✓ La thiourea a été employée comme une source de S.

Substance	Acétate de plomb	Thiourea
Apparence	Cristaux blancs	Cristaux blancs
Formule chimique	$C_4H_6O_4Pb.(3H_2O)$	$CS(NH_2)_2$
Etat physique	Solide (Poudre)	Solide (Poudre)
Masse molaire	379.33g	76.12g

Tableau II.1 : Quelques propriétés physico-chimiques des précurseurs utilisés

II.2.1.1 Montage expérimental utilisé dans notre étude :

Le dispositif utilisé, pour déposer les couches minces de PbS au niveau du laboratoire LCMI de l'université de Constantine, est illustré sur la figure II.2 suivante:

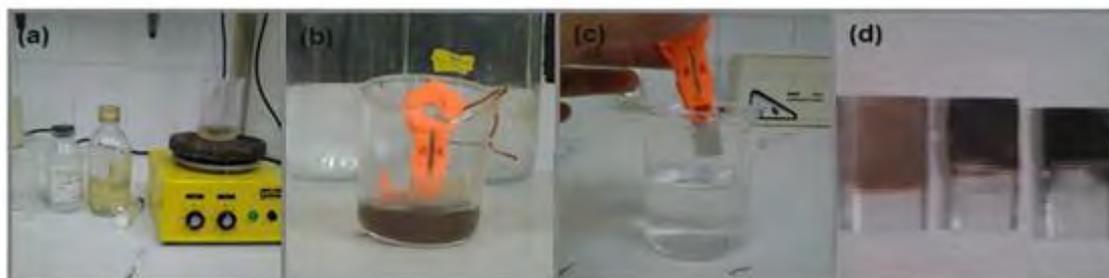


Figure II.2: Montage utilisé et échantillons déposés par la méthode CBD.

III.2.1.2 Réalisation expérimentale de dépôt :

La recette chimique utilisée pour le dépôt des couches minces de PbS, est décrite en détail dans le paragraphe suivant, les composés sources utilisés, sont :

- L'Acétate de Plomb pour Pb
- la Thiourea pour le soufre S

Leurs solutions respectives, ont été préparées à partir des poudres (réactifs solides) dissous dans l'eau distillée, selon les concentrations désirées, le déroulement de l'opération s'est effectuée, selon les étapes successives suivantes :

Etape 1 : Préparation des solutions

- ✓ **Le composé $(\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 + 3\text{H}_2\text{O})$** : qui a été utilisé comme matériau source pour le Plomb, est dissous dans un volume de 5 ml d'eau distillée .
- ✓ **Le composé $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$** : utilisé comme matériau source du Soufre, est aussi dissous dans un volume égal d'eau distillée.
- ✓ **Les composés NaOH ou KOH** : utilisés comme complexant, ont aussi été dissous dans des volumes équivalents d'eau distillée, avec différentes concentrations, puisque ces dernières, sont considérées comme paramètre de dépôt.

Etape 2: Préparation de substrats

A. Choix du substrat : L'élaboration des couches minces de PbS, sera effectuée sur des substrats en verre, ce choix a été motivé par les caractéristiques optiques et électriques de ces dernières.

B. Nettoyage des substrats : Les substrats en verre utilisés, sont des verres de microscope, découpés sous forme de rectangles de dimensions de $(3.8 \times 2.6 \text{ cm}^2)$ environ, à l'aide d'un stylo à pointe en diamant.

La qualité du dépôt et par suite celle de l'échantillon, dépend de la propreté et de l'état de surface du substrat. Les substrats devraient préalablement être bien nettoyés, car la saleté réduit considérablement l'adhérence des films élaborés. Leur nettoyage est donc une étape très importante : il faut éliminer toute trace de graisse ou de poussière (les contaminations

organiques et chimiques), et vérifier que la surface du substrat ne présente, ni rayures ni défaut de planéité. Ces conditions sont indispensables à la bonne adhérence du dépôt sur le substrat. Les substrats sont soumis successivement aux étapes de nettoyage suivantes :

- Dégraissage (nettoyage) pendant 10 min dans un bain d'acétone (pour débarrasser les traces de graisse et d'impuretés accrochés à la surface de substrat).
- Lavage par ultrasons, pendant 10 min dans l'eau distillée.
- Séchage des substrats à l'air libre.

C. Composition chimique : Dans ce travail, l'élaboration des couches minces de PbS sur des substrats en verre, a été réalisée à la température ambiante, les substrats sont préalablement traités comme déjà indiqué. Le tableau II.2, récapitule les différentes compositions des solutions de réactifs réalisées. Sachant que nous avons utilisé deux agents complexant, NaOH a été utilisé au début, et par la suite, il a été remplacé par KOH.

En général dans un travail de recherche, on ne s'intéresse pas seulement, à obtenir des films dans des durées optimales, mais aussi à avoir de bonnes homogénéité et adhérence de ces derniers, en parallèle aussi, il est nécessaire d'étudier l'impact des conditions expérimentales (comme : la molarité, les agents complexant, etc.) sur l'ensemble des propriétés physiques du matériau élaboré. Les couches minces de PbS élaborées, ont été réalisées à volume constant. Les solutions finales ont été constituées, en opérant comme suit :

- En premier lieu, et selon la concentration désirée, on verse dans un bécher contenant 5 ml d'eau distillée, une quantité bien déterminée d'acétate de plomb ($C_4H_6O_4Pb \cdot 3H_2O$) (poudre), puis on fait agiter l'ensemble jusqu'à dissolution totale.
- De la même manière, on fait dissoudre dans un autre bécher contenant 5 ml d'eau distillée, une quantité bien déterminée de thiourea en poudre $CS(NH_2)_2$.
- Ensuite, les deux solutions sont mélangées.
- On ajoute à la solution obtenue, les complexant suivant : NaOH [$Na^+ + HO^-$] (ou KOH), et tri-éthanol-amine [TEA : $(CH_2OHCH_2)_3N$] selon des concentrations bien déterminées.
- A chaque fois, l'homogénéisation de la solution est obtenue par une faible agitation (figure II.2.a : plus haut). Par la suite, la solution finale est chauffée et agitée, pendant quelques instants, à l'aide d'un agitateur magnétique, dans le but d'amorcer et accélérer la réaction.

Les différentes concentrations des précurseurs utilisées dans le bain chimique, sont présentées dans le tableau (II.2) ici-bas :

Echantillon	Concentration : (mol /L)				Température du bain
1^{ère} série	C₄H₆O₄Pb.3H₂O	CS(NH₂)₂	(CH₂OHCH₂)₃N (TEA)	NaOH	Température ambiante
Ech 061-066	0.5	0.5	0.5	0.1	
Ech 071-076	1	1	0.5	0.5	
Ech 081-086	1	1	0.5	0.1	
Ech 091-096	0.5	1	0.5	0.1	
Ech 101-106	0.3	1	0.5	0.1	
Ech 111-116	0.9	1	0.5	0.1	
Ech 121-126	0.7	1	0.5	0.1	
Ech 131-136	0.1	1	0.5	1	
Ech 141-146	0.9	0.5	0.5	0.1	
Ech 151-156	0.7	0.5	0.5	0.1	
Ech 161-166	0.9	0.5	0.5	1	
Ech 171-176	0.1	0.5	0.5	1	
2^{ème} serie	C₄H₆O₄Pb.3H₂O	CS(NH₂)₂	(CH₂OHCH₂)₃N	KOH	
Ech 201-206	1	0.5	0.5	1	
Ech 211-216	0.5	0.5	0.5	2	
Ech 221-226	0.7	0.5	0.5	1	
Ech 231-236	0.3	0.5	0.5	1	
Ech 241-246	0.1	0.5	0.5	1	

Tableau II.2 : Conditions expérimentales utilisées dans l'élaboration des couches minces PbS par CBD.

La figure II.3, illustre en détail les étapes expérimentales suivies, pour la préparation de la solution finale.

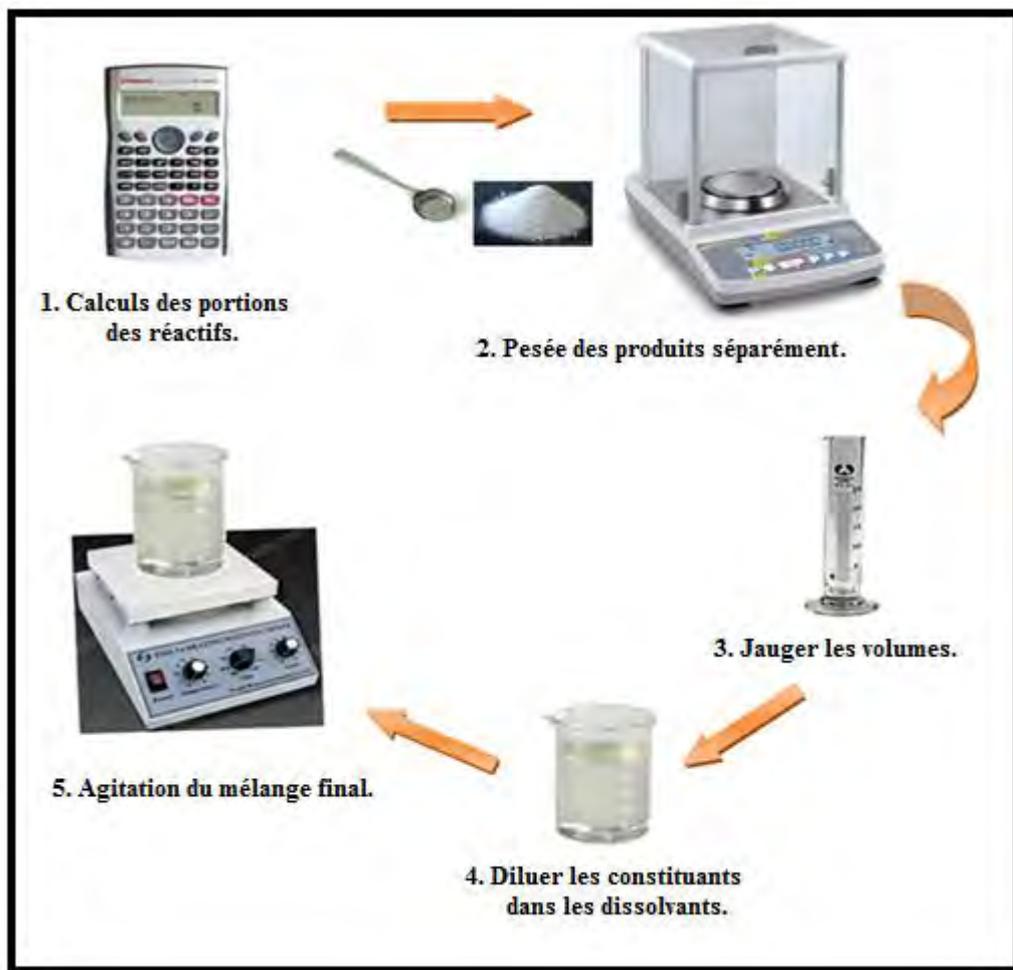


Figure II.3 : Etapes suivies pour préparer la solution à déposer.

Etape 3: Procédure de dépôt : La procédure de dépôt est réalisée selon les étapes suivantes :

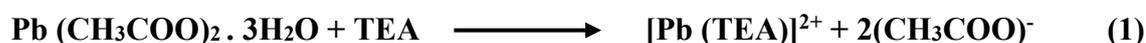
- Les substrats sont partiellement immergés dans la solution, tout en veillant à garder une partie non émergée, qui va servir comme témoin (figure II.2.b).
- Quand le dépôt désiré est atteint, les substrats sont retirés du bécher et rincés avec de l'eau distillée (figure II.2.c).
- Ensuite les échantillons sont laissés sécher à l'air libre (figure II.2.d).

II.2.1.3 Mécanismes de dépôt chimique les plus probables :

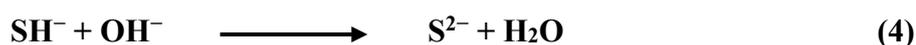
Le dépôt chimique en solution de la couche mince de PbS, est basé sur la précipitation contrôlée de cette molécule dans le bain. Le produit de solubilité de PbS dans le milieu aqueux est très petit [13]. Par conséquent, le contrôle de la précipitation peut être réalisé par le contrôle de la concentration des ions libres du Plomb métallique Pb^{2+} ou des ions libres S^{2-} . Généralement TEA est employée comme agent complexant pour réguler la concentration d'ions libres de Plomb, et NaOH pour contrôler la concentration d'ions libres du Soufre.

Selon la littérature, la réaction de formation du composé PbS, se produit selon les phases suivantes [14]:

- En première phase, la dissociation du complexe métallique initial qui produit lentement l'ion Pb^{2+} .



- En deuxième phase, en même temps, une autre réaction lente produit des ions S^{2-} , à partir de la thiourea. La décomposition de la thiourea se fait en deux étapes selon les réactions:



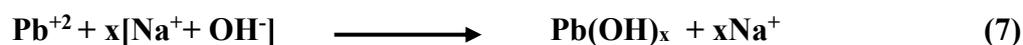
- En troisième phase, les ions de Pb^{2+} et de S^{2-} réagissent pour former la molécule de PbS, qui se dépose sur le substrat pour créer un film uniforme, selon la réaction :



Ces réactions ne donnent pas réellement une description détaillée des différents échanges entre les composés du bain. Selon certains auteurs, le mécanisme de dépôt PbS, n'est pas bien compris, bien que de nombreux articles aient été consacrés à ce sujet [15, 16]. Les principales réactions chimiques conduisant à la formation de PbS dans un milieu alcalin peuvent être représentés comme suit :

En premier lieu, l'addition de NaOH à la solution contenant Pb^{2+} sous la forme d'ion

$[\text{Pb}(\text{TEA})]^{2+}$, conduit à la précipitation de $\text{Pb}(\text{OH})_x$:



Simultanément, la réaction d'ions SH^- avec $\text{Pb}(\text{OH})_x$ est donne le dépôt PbS :



Ainsi, le dépôt comprend différents procédés physico-chimiques de limitation, qui détermine le comportement cinétique de l'épaisseur du film PbS . Selon beaucoup de chercheurs, il semble que le processus de dépôt, est régi par les principales étapes suivantes [18].

- **l'étape de nucléation** : Il s'agit de la première étape, exigeant une haute énergie d'activation dans laquelle, les centres réactifs (noyaux) sont formés sur la surface du substrat. Le taux de nucléation est assez faible, cependant, il augmente avec l'augmentation de la température du bain.
- **l'étape de croissance** : Il s'agit de la deuxième étape, qui est caractérisé par un taux bonifié de dépôt PbS . Le taux élevé de dépôt est associé à l'accélération de la croissance des noyaux, formés sur le substrat pendant l'étape de nucléation.
- **l'étape de dissolution** : Au cours de cette étape, la vitesse de dépôt ralentit progressivement. Ceci est probablement dû, à une diminution de la concentration des réactifs dans le mélange de déposition [15 ,18].

Une étape cruciale du mécanisme ci-dessus est la formation de noyaux de PbS sur le substrat. Le taux de nucléation est régi principalement par l'état physique et chimique de la surface, c'est à dire le nombre et l'orientation des liaisons pendantes et la concentration de défauts sur la surface, la contamination de la surface avec des dopants. Les surfaces de tous les échantillons, ont été traitées de la même manière, et donc étaient semblables à l'égard des défauts de contamination.

II.3 Techniques de caractérisations des couches minces PbS :

Il existe un grand nombre de techniques de caractérisation des couches minces de sulfure de plomb. Ces techniques permettent de remonter aux propriétés structurales, thermiques, chimiques, électriques, optiques et magnétiques.....etc. Elles permettent d'observer et d'optimiser l'influence des paramètres de dépôt, sur les propriétés physico-chimiques des couches élaborées.

Dans ce travail, nous nous limitons à décrire les méthodes utilisées, pour la caractérisation de nos échantillons. Ces techniques sont les suivantes :

- La spectrophotométrie UV-Visible pour l'étude des propriétés optiques et mesure de l'épaisseur.
- La diffraction rayon X (DRX) et la spectroscopie Raman pour la caractérisation structurale.
- La technique des deux pointes pour les mesures électriques.

II.3.1 Mesures des propriétés optiques :

Parmi les objectifs importants d'une caractérisation de couche mince, est l'étude de ses propriétés optiques (la transmittance, l'épaisseur, le gap optique, l'indice de réfraction ,).

II.3.1.1 Spectrophotométrie UV -Visible :

La Spectroscopie UV-Visible repose, sur l'interaction du rayonnement électromagnétique avec la matière dans le domaine électromagnétique, s'étendant du proche UV jusqu'au très proche IR ; soit entre 180 et 1100 nm. Cette partie du spectre est relativement pauvre en informations sur la structure des composés moléculaires. En revanche, l'absorbance des composés dans le proche UV et le visible, est exploitée en analyse quantitative par application de la loi de Beer-Lambert. La méthode s'applique non seulement aux composés présentant une absorption dans le visible, mais également aux composés dont les dérivés (obtenus par une réaction chimique) présentent une telle absorption.

Le domaine spectral de La spectrophotométrie UV-Visible, auquel nous nous intéressons, est subdivisé en plusieurs plages qui sont :

- Le proche UV entre : 185-400 nm
- Le visible entre : 400-800 nm
- Le très proche IR entre : 800-1100 nm
- Le proche IR et IR : 1100-2600 nm

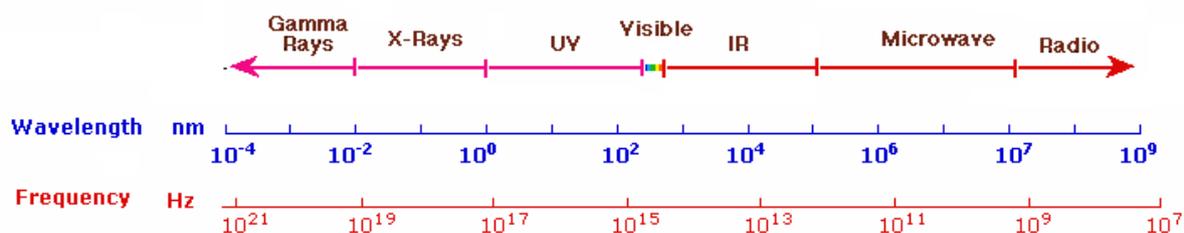


Figure II.4 : Le spectre électromagnétique de la lumière

L'absorption des rayonnements par les molécules, dans cette gamme de longueur d'onde, est due au passage du niveau fondamental à un niveau excité, sous l'effet de l'énergie photonique incidente ; plus précisément, aux sauts des électrons des niveaux électroniques bas, vers des niveaux électroniques supérieurs. Le spectre mesuré par le spectrophotomètre, correspond au tracé des variations de la transmittance en fonction de la longueur d'onde de la lumière incidente.

Remarque :

Les transitions dans le domaine UV-Visible, concernent les niveaux les plus énergétiques, c'est-à-dire, les électrons les moins liés de la molécule, par contre les transitions situées dans IR sont dues aux électrons les plus liés.

Les domaines de la spectroscopie, sont généralement distingués, selon l'intervalle de longueur d'onde dans lequel les mesures sont réalisées.

Les courbes de la transmittance, nous permettent d'estimer l'épaisseur du film, la détermination des caractéristiques optiques : gap (E_g), coefficient d'absorption, queues de bande, et l'indice de réfraction [19,20].

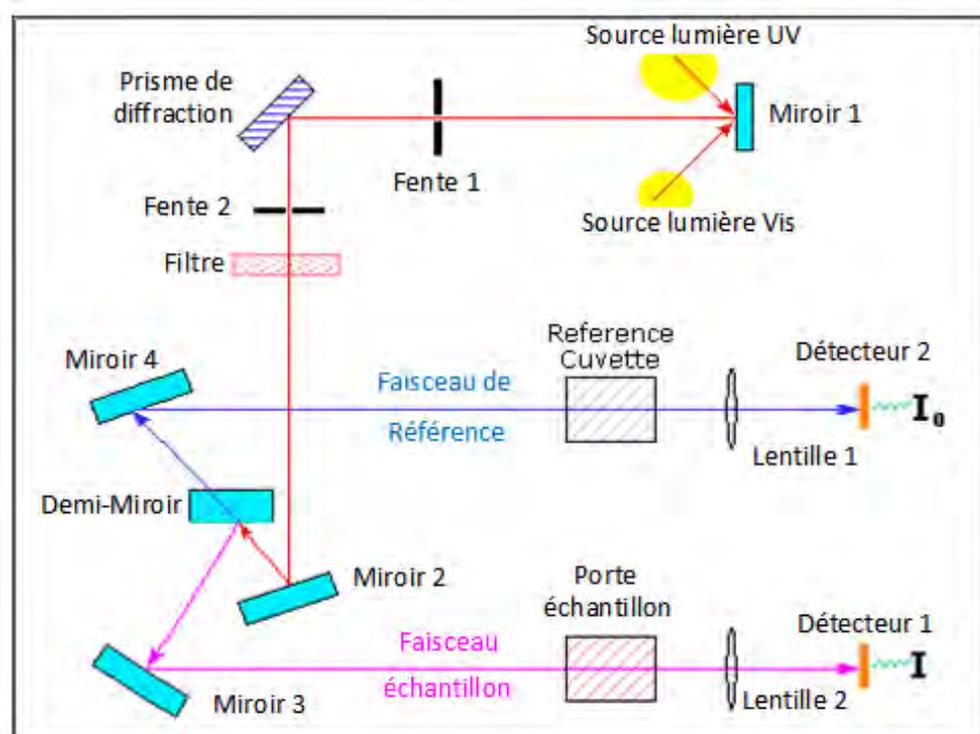


Figure II.5 : schéma représentatif de spectrophotomètre à double faisceau

II.3.1.2 Spectre de transmission :

Pour déterminer la transmittance de nos couches minces de PbS, nous avons utilisé un spectrophotomètre UV-Vis de type (UV-3101 PC-SHIMADZU) à double faisceau, l'un pour la référence (le verre : parce qu'il n'absorbe pas la lumière dans le domaine spectral), l'autre pour l'échantillon (le verre + la couche mince de Sulfure de Plomb); la gamme spectrale s'étend de la longueur d'onde $\lambda = 200$ à 3200 nm avec une résolution de 5 nm.

Les spectres obtenus, donnent la variation relative de la transmittance $T(\%)$ en fonction de la longueur d'onde λ (nm). Sur la figure II.6, nous avons rapporté une allure typique des spectres obtenus pour l'un de nos films :

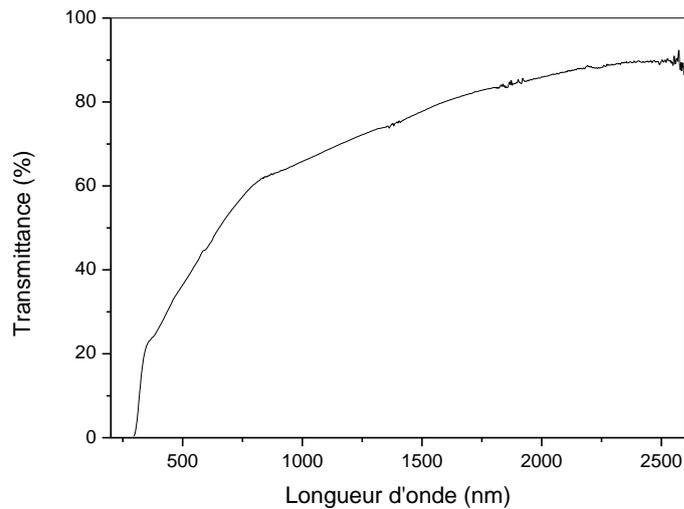


Figure II.6 : Spectre typique de transmittance UV- Visible d'une couche mince de PbS.

Les paramètres utilisés dans les mesures sont définis dans la figure II.7 :

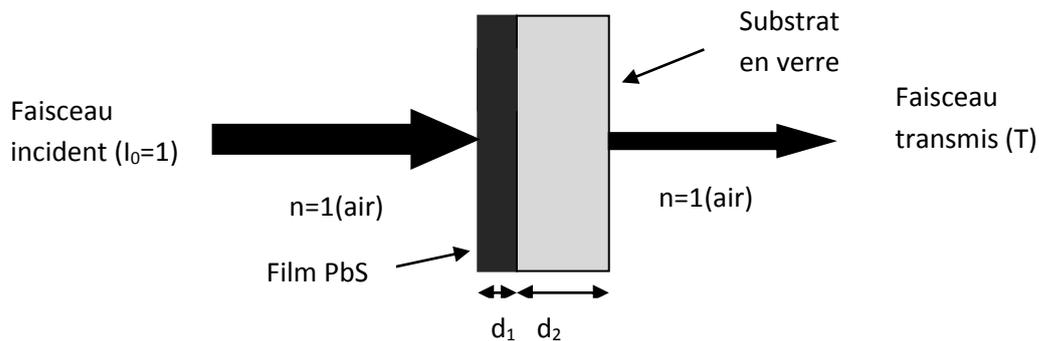


Figure II.7: Modèle de transmittance dans une couche mince absorbante sur un substrat transparent.

Le signal incident en traversant la couche, va être partiellement réfléchi et absorbé et ressort de l'autre côté de la couche, l'équation de conservation de l'énergie optique s'écrit :

$$I_0 = R + A + T \quad (\text{II.1})$$

Où :

I_0 : représente l'énergie incidente,

R (Réflectance) : représente l'énergie réfléchi,

A (l'absorbance) : représente l'énergie absorbée par la couche,

T (transmittance) : représente l'énergie transmise et qui ressort de l'autre face de la couche.

Le spectrophotomètre utilisé, est à double faisceau, ce qui permet d'éliminer la contribution du substrat en verre, et on collecte à la fin la contribution de la couche déposée seulement. Ce que nous pouvons récupérer à la fin de la mesure est :

- L'énergie transmise T .
- L'énergie réfléchie R .

Et à partir de l'équation de conservation, on détermine l'énergie absorbée par la couche A .

Toutefois pour les couches minces, la Réflectance peut être négligée pour diverses raisons, parmi lesquelles l'état de la surface. L'équation précédente se simplifie et devient :

$$I_0 = A + T \quad (\text{II.2})$$

Si l'on divise cette équation par I_0 , on obtient l'équation finale :

$$1 = \frac{A}{I_0} + \frac{T}{I_0} \quad (\text{II.3})$$

Où avec la notation relative, l'équation s'écrit:

$$1 = A_r + T_r \quad (\text{II.4})$$

Si l'on utilise la notation en (%), l'équation devient :

$$100 = A + T \quad (\text{II.5})$$

L'objectif de la mesure est de déterminer les propriétés optiques de la couche, telles que: le coefficient d'absorption, la largeur du gap optique, l'indice de réfraction, la largeur des queues de bande (E_{00} : bande d'Urbacht, le désordre dans la structure).

On commence tout d'abord par déterminer l'absorbance de la couche :

$$A = 100 - T \quad \text{ou} \quad A = 1 - T \quad (\text{II.6})$$

Le spectre de l'absorbance obtenu sera en fonction de la longueur d'onde λ (200 → 3000 nm)

Le coefficient d'absorption α du film, est déterminé à partir de l'équation de Beer [21].

$$T = 100 \cdot e^{-\alpha d} \quad \text{ou} \quad T = e^{-\alpha d} \quad (\text{II.7})$$

Et α s'écrit :

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left(\frac{100}{T} \right) \quad \text{ou} \quad \alpha = \frac{1}{d} \ln \left(\frac{1}{T} \right) \quad (\text{II.8})$$

L'indice de réfraction de la couche a été déterminé à partir d'une simulation numérique.

II.3.1.2.1 Détermination de l'épaisseur :

Pour déterminer l'épaisseur de nos couches minces de PbS, nous avons utilisé la simulation numérique, qui permet le calcul de l'épaisseur de la couche et de son indice de réfraction à partir du spectre de la transmittance optique.

Cette simulation fonctionne à partir d'une méthode de convergence itérative, utilisant des paramètres comme l'épaisseur de la couche, l'indice de réfraction, le coefficient d'absorption,....

On fait varier ces paramètres, jusqu'à ce que la transmittance calculée coïncide approximativement avec la transmittance mesurée. La figure I.8 représente les transmittance mesurée et calculée à la fin de convergence.

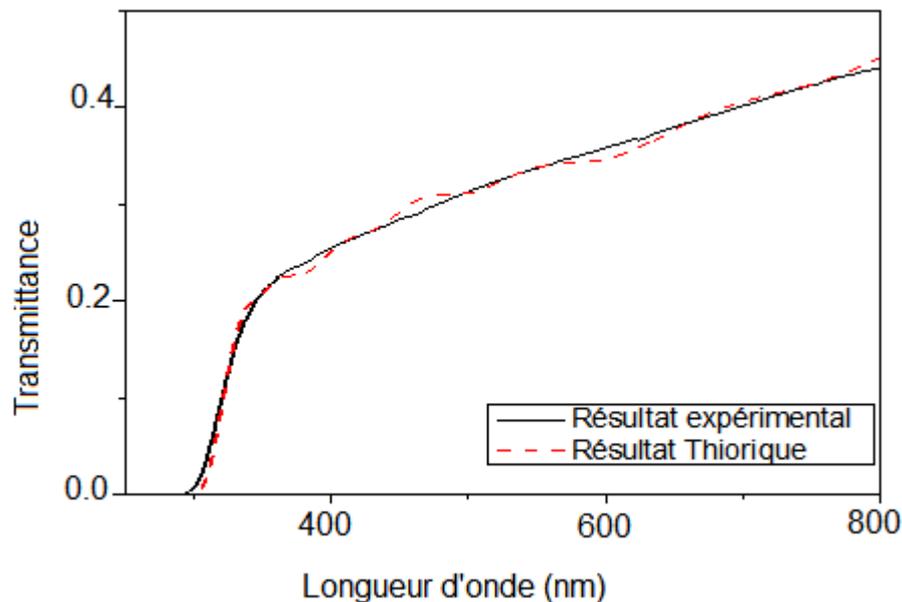


Figure II.8 : Détermination de l'épaisseur pour une couche mince de PbS.

II.3.1.2.2 Détermination du coefficient d'absorption optique :

Pour déterminer le coefficient d'absorption α , nous avons utilisé la relation de Bouguer-Lambert-Beer, souvent appelée la loi de Beer (II.8) [22].

Dans le cas où la transmittance T est exprimée en (%), le coefficient d'absorption est donné par la formule :

$$\alpha(\text{cm}^{-1}) = \frac{1}{d(\text{cm})} \ln\left(\frac{100}{T(\%)}\right) \quad (\text{II.9})$$

Où d (cm) est l'épaisseur du film et T la transmittance

Cette formule approximative est établie en négligeant la réflexion à toutes les interfaces (air-couche, couche-substrat, substrat-air) [23].

Connaissant l'épaisseur d de la couche, il est donc possible de déterminer le coefficient d'absorption en fonction de la longueur d'onde.

II.3.1.2.3 Détermination du gap optique :

Dans le domaine de forte absorption, coefficient α s'exprime en fonction du gap (E_g) selon la relation de Tauc suivante [24,25]:

$$(\alpha h\nu) = C(h\nu - E_g)^n \quad (\text{II.10})$$

Dans le cas d'un matériau à gap direct, comme pour le PbS, $n=1/2$, et la relation devient :

$$(\alpha h\nu)^2 = C(h\nu - E_g) \quad (\text{II.11})$$

Avec C une constante caractéristique de la couche, et E_g (eV) le gap optique, $h\nu$ (eV), est l'énergie du photon.

Le coefficient d'absorption est déduit de la transmittance, et sera donc fonction de la longueur d'onde, nous devons l'exprimer en fonction de l'énergie $h\nu$, en utilisant la relation de passage :

$$h\nu(\text{eV}) = \left(\frac{hc}{\lambda}\right) = \frac{12400}{\lambda(\text{Å})}$$

En traçant $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$, et en prolongeant la partie linéaire jusqu'à l'axe des abscisses (c'est-à-dire $(\alpha h\nu)^2=0$), à l'intersection on obtient alors la valeur de E_g , (figure II.9).

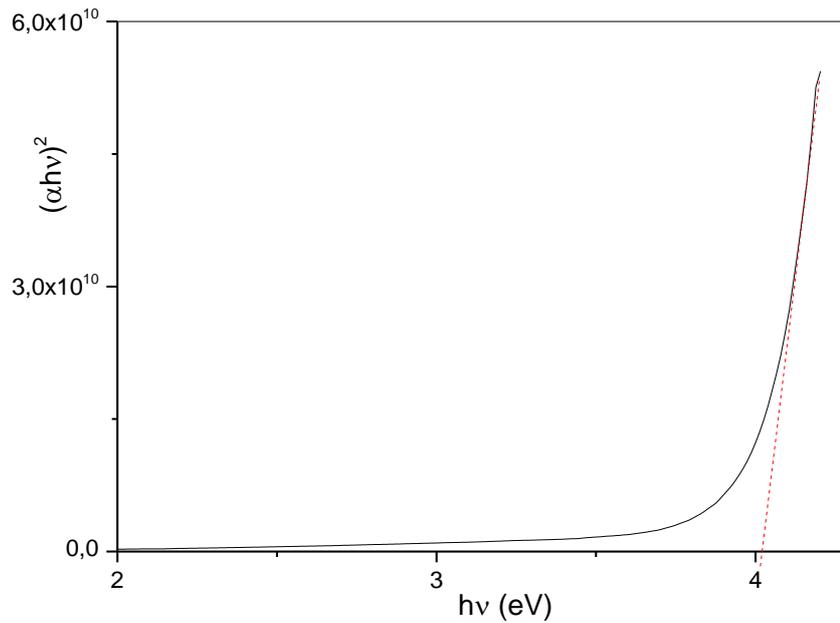


Figure II.9 : Détermination du gap optique par l'extrapolation à partir de la variation de $(\alpha hv)^2$ en fonction de (hv) pour une couche mince de PbS

II.3.1.2.4 Détermination de l'indice de réfraction :

Pour déterminer l'indice de réfraction des couches minces de PbS, le logiciel cité plus haut, utilise un ensemble d'équations et permis de tracer la courbe de variation de n en fonction de λ .

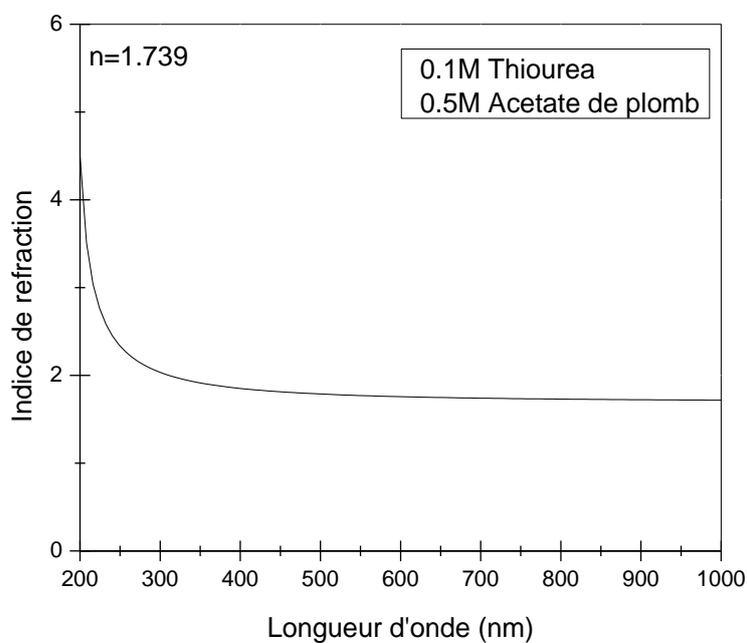


Figure II.10: Détermination de l'indice de réfraction pour une couche mince de PbS.

II.3.1.2.5 Détermination de la largeur des queues de bande (l'énergie d'Urbach) :

Le désordre dans la structure, fait apparaître des états induits au seuil de la bande interdite, connus sous le nom de queues de bande, ou état d'Urbach (Steepness).

Pour une énergie de photon $h\nu$ située dans ce domaine, le coefficient d'absorption peut s'écrire sous la forme approximative suivante [26].

$$\ln \alpha = \ln \alpha_0 + \frac{h\nu}{E_{00}} \quad (\text{II.12})$$

C'est l'allure d'une droite de pente $1/E_{00}$.

En traçant $\ln \alpha$ en fonction de $h\nu$ (fig. II.11), on obtient cette pente

Et par la suite on obtient :

$$\sigma_p = \frac{kT}{E_{00}} \quad (\text{II.13})$$

Où :

kT : l'énergie thermique.

E_{00} : l'énergie de queue de bande d'Urbach.

σ_p : steepness.

Sur la figure II.11, est représentée la variation de ($\ln \alpha = f(h\nu)$) (pour le même échantillon), et qui permet le calcul de E_{00} et σ_p .

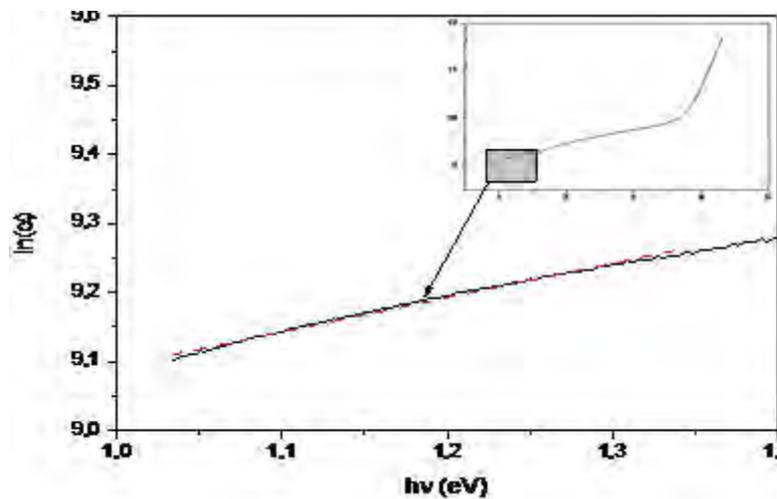


Figure II.11 : Détermination du désordre et steepness par l'extrapolation à partir de la variation de ($\ln \alpha$) en fonction de ($h\nu$) pour une couche mince de PbS.

II.3.2 Caractérisation structurale :

II.3.2.1 Diffraction des rayons X :

La diffraction des rayons X (DRX) est la technique essentielle utilisée dans l'étude des propriétés structurales des solides ordonnés (cristaux), ayant la propriété, lorsqu'ils sont irradiés par les rayons X, de provoquer un phénomène discontinu (contrairement aux gaz, aux liquides et aux solides amorphes), en ne renvoyant le faisceau X incident que dans certaines directions privilégiées (diffraction), comme il est illustré sur la figure II. 12.

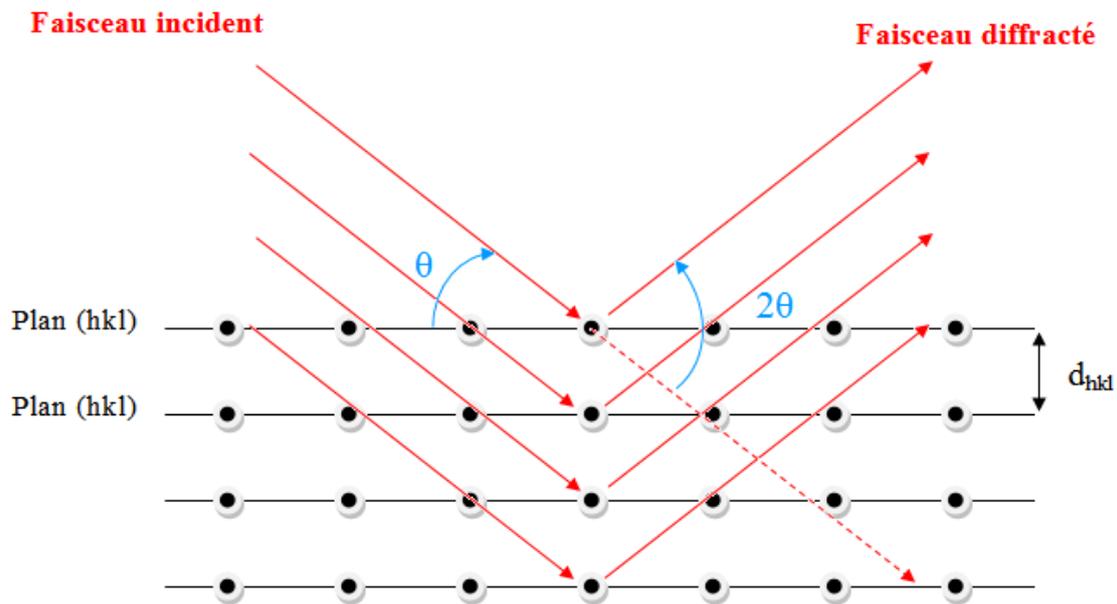


Figure II.12 : Schéma illustrant la diffraction des rayons X par Un réseau périodique (diffraction de Bragg)



Figure II.13: Modèle de goniomètre de type Brucker-AXS-D8

L'interaction des rayons X avec les atomes entraîne une diffraction cohérente [27,28]. Suivant des directions privilégiées obéissant à la loi de Bragg :

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (\text{II.14})$$

Où : λ est la longueur d'onde des rayons X utilisés, n l'ordre de diffraction, $d(hkl)$ la distance interréticulaire des plans cristallographiques correspondants, et θ l'angle du rayon diffracté par rapport au plan correspondant.

En faisant varier l'orientation du cristal par rapport au faisceau incident, on obtient un enregistrement appelé le diffractogramme en fonction de l'angle 2θ (figure II.14). L'étude de ce dernier, permet de remonter à un grand nombre d'informations sur les caractéristiques structurales et microstructurales de l'échantillon, telles que la structure cristalline, la taille des cristallites, les défauts structuraux.

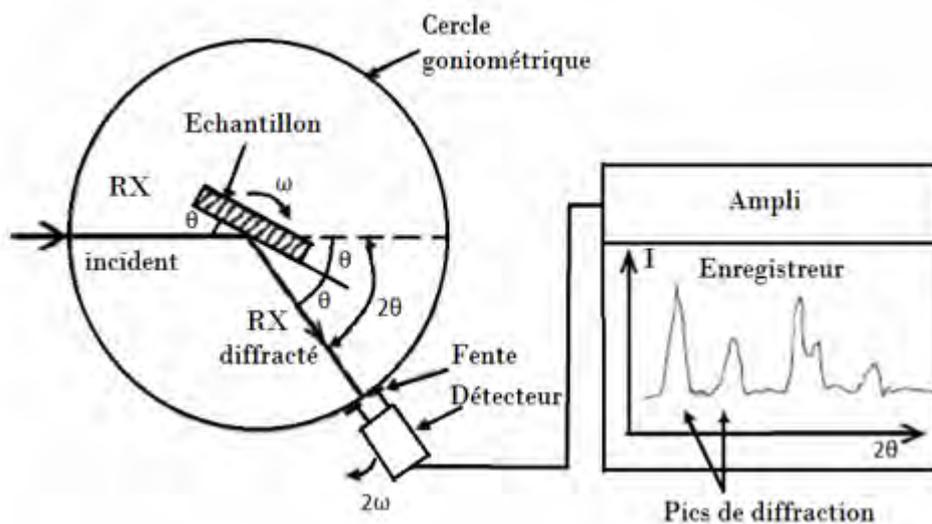


Figure II.14 : Principe de la diffraction à deux cercles [29].

Quand l'angle d'incidence coïncide avec la position des plans réticulaires, l'intensité diffractée est très importante et donne naissance à un pic d'intensité remarquable, l'ensemble des positions angulaires des raies de diffraction est caractéristique des paramètres du réseau cristallin de la structure, on peut remonter alors à la structure cristalline de l'échantillon.

A partir des positions angulaires des raies on peut déterminer les distances interréticulaires des plans atomiques diffractant et accéder aux paramètres de la maille.

Les positions et les intensités des raies de diffraction de la plupart des matériaux connus ont été étudiées et elles sont répertoriées dans des bases de données (fiches ASTM). La comparaison d'un diffractogramme expérimental avec ces données permet de retrouver la nature de chaque phase constitutive de l'échantillon [30].

II.3.2.1.1 Application aux couches minces :

L'exploitation des spectres de diffraction des rayons X, donne beaucoup d'informations, en particulier :

- La largeur de la raie renseigne sur la qualité cristalline
- La position des pics permet d'évaluer les contraintes
- Le nombre de raies donne des indications sur le caractère mono ou polycristallin,
- La largeur à mi-hauteur des raies permet de mesurer la taille des grains, etc. [31].

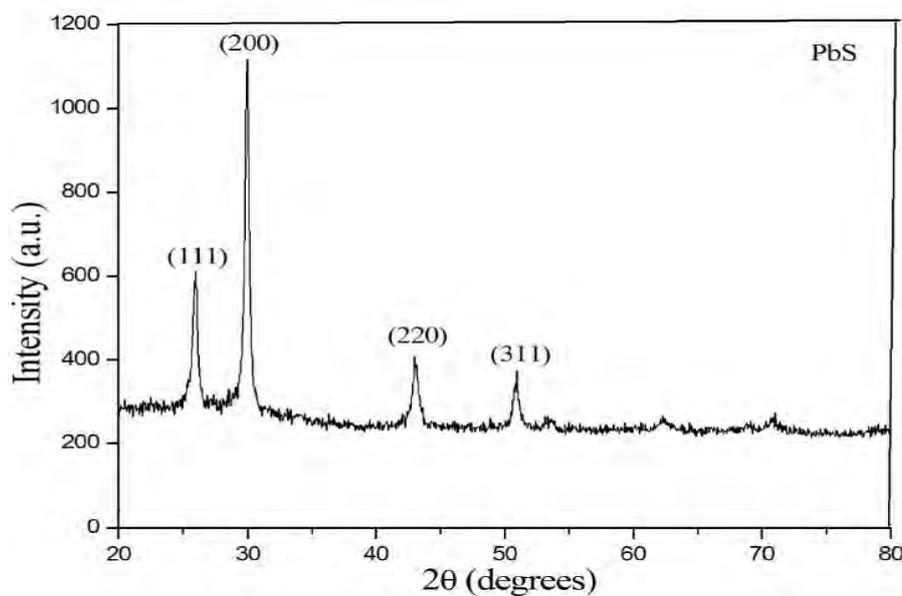


Figure II.15 : Spectre de diffraction des rayons X (DRX) de couche mince de PbS.

II.3.2.1.2 Détermination des contraintes et de la taille des grains :

L'effet des contraintes se traduit sur les diffractogramme par un déplacement des pics de diffraction. La comparaison entre les fiches et les spectres des échantillons, nous permettra de déterminer les paramètres de mailles.

En effet à chaque angle de diffraction correspond un plan réticulaire (*hkl*) et une distance *d* que l'on peut calculer à partir la formule de Bragg. Or nous savons que pour une maille, il

existe une relation reliant les plans (hkl) et la distance interréticulaire d_{hkl} , qui fait intervenir les paramètres de la maille de l'échantillon.

La taille des grains des différents échantillons a été déterminée tout d'abord à partir des spectres de diffraction. Afin de s'assurer de ces valeurs de taille de grains de nos films, nous avons utilisé la relation de Scherrer [31,32] :

$$D = \frac{(0,9,\lambda)}{\Delta(2\theta).\cos\theta_{hkl}} \quad (\text{II.15})$$

Où : D est le diamètre moyen des grains ($[D] = nm$), λ est la longueur d'onde du faisceau de rayons X incident, $\Delta(2\theta) = \beta$ est la largeur à mi-hauteur de la raie de diffraction en radian et θ_{hkl} est la position angulaire du pic de diffraction considéré.

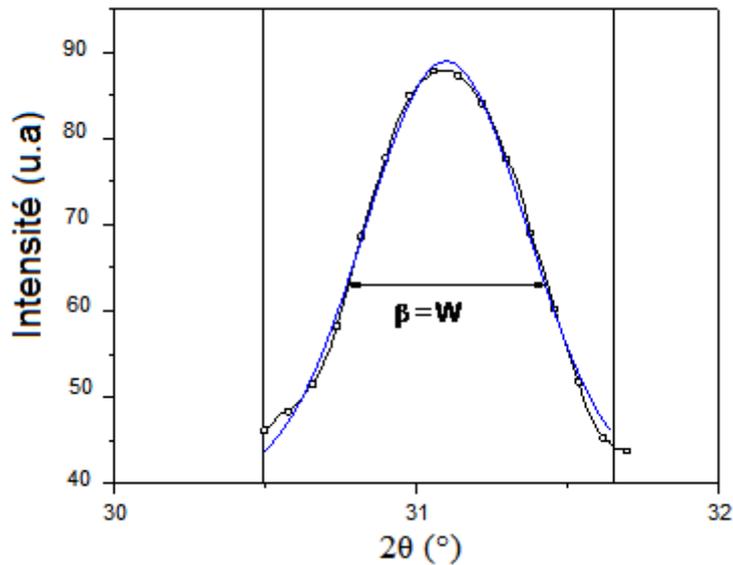


Figure II.16 : Illustration montrant la définition de β à partir de la courbe de diffraction des rayons X

Les contraintes ont été calculées à partir de la relation connue suivante:

$$\varepsilon = \frac{\Delta(2\theta).\cos\theta}{4}$$

Un spectre de diffraction des rayons X (DRX) des couches minces de PbS [33,34], est présenté sur la figure II.15, où les différents pics ont été identifiés par rapport aux plans de diffraction correspondants : (111), (200), (220), (311).

II.3.3 Technique vibrationnelle : spectroscopie Raman

Cette technique permet d'obtenir des informations structurales complémentaires à celles fournies par la DRX, principalement lorsque l'échantillon n'est pas bien cristallisé. De plus, elle est non destructive et ne demande aucune préparation de l'échantillon. Réalisée sous microscope optique, la spectroscopie micro-Raman peut atteindre une résolution spatiale de l'ordre de micromètre. Ceci permet de travailler sur des microéchantillons ou d'analyser différentes zones d'un échantillon hétérogène en focalisant le faisceau laser sur une zone choisie et observée au microscope optique.

II.3.3.1 Principe de la spectroscopie Raman :

Lors de l'interaction de la lumière avec la matière, différents phénomènes peuvent se produire comme : l'absorption, la réflexion, la transmission, et la diffusion ou la luminescence (suite à un phénomène d'absorption).

La spectroscopie Raman utilise le principe de la diffusion inélastique de la lumière par la matière. Ce phénomène de diffusion correspond à la création, par l'onde électromagnétique excitatrice, d'un dipôle induit qui rayonne. Ce dipôle induit est lié à la polarisabilité de la molécule et correspond à une déformation de son nuage électronique. Pour qu'il y ait diffusion Raman, il faut qu'il y ait une variation de la polarisabilité de la molécule (en quelque sorte, que le nuage électronique de l'édifice moléculaire se déforme) lors de la vibration.

En diffusion Raman, l'excitation est monochromatique, et possède donc une énergie fixe, supérieure en ordre de grandeur à celle des vibrations moléculaires. Lors de l'interaction, la molécule est portée dans un état énergétique élevé et de courte durée de vie : il est appelé « état virtuel » (Figure II.17). Lors de la désexcitation la molécule, trois cas peuvent être envisagés [Barbillat et al., 1999] [35]:

- La désexcitation se fait à la même fréquence que l'excitation : c'est la diffusion Rayleigh élastique.
- La désexcitation se fait à une fréquence inférieure à celle de l'excitation : c'est la diffusion Raman inélastique Stokes.
- La désexcitation se fait à une fréquence supérieure à celle de l'excitation : c'est la diffusion Raman inélastique anti-Stokes.

Pour les deux derniers cas, la différence énergétique correspond à un écart d'énergie vibrationnelle.

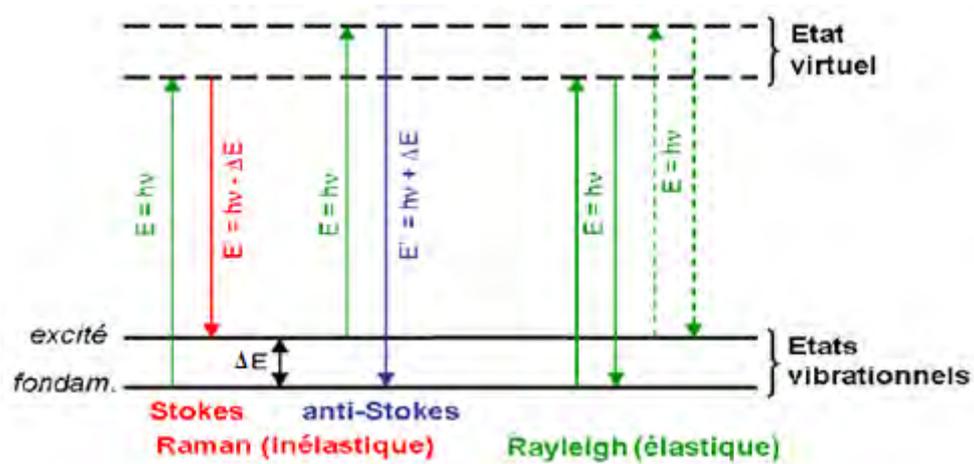


Figure II.17 : Schéma de principe pour la diffusion Rayleigh et la diffusion Raman

Ceci se traduit, sur le spectre Raman par la présence d'une bande dominante Rayleigh à la même fréquence que le rayonnement incident, des bandes à plus faible fréquence ; les bandes Stokes, et d'autres à plus forte fréquence ; les bandes anti-Stokes. Comme les fréquences Stokes et anti-Stokes dépendent de la fréquence d'excitation, la convention est donc, de travailler en « déplacement Raman », qui correspond directement à la fréquence de vibration. L'intensité d'une raie de diffusion Raman, est proportionnelle à :

- ✓ l'intensité de la radiation excitatrice
- ✓ $(1/\lambda^4)$
- ✓ le carré de la variation de polarisabilité lors de la vibration

Ainsi elle dépend du nombre de molécules présentes dans l'état initial. Comme le montre la figure II-17, l'excitation dans le cas de la diffusion anti-Stokes, se fait à partir d'un niveau énergétique supérieur à celui de la diffusion Stokes. Etant donné la répartition des molécules suivant la loi de Boltzmann, la probabilité d'avoir des molécules dans un état vibrationnel excité, est plus faible que celle de les avoir dans un état stable, les bandes Stokes sont donc plus intenses que les anti-Stokes, et sont préférentiellement enregistrées [Long, 1977] [35].

La figure II.18 schématise les phénomènes de diffusion Raman (inélastique) dans une description quantique de la matière, dans laquelle le niveau électronique fondamental est éclaté dans un ensemble de niveau vibrationnels correspondant à un mode de vibration donné. Lorsque les niveau vibrationnels initial et final sont différents, les photons incidents et diffusés ont des énergies différentes, inférieure ou supérieure selon les niveaux impliqués, et cet écart

correspond à la différence d'énergie entre deux niveaux vibrationnels consécutifs. Les deux processus possibles sont les suivants :

- **Diffusion Raman Stokes** : l'énergie du photon diffusé est inférieure à celle du photon incident ; elle correspond à la différence d'énergie entre l'état électronique excité virtuel (atteint par l'interaction avec le photon incident) et le premier niveau vibrationnel excité $E_1(\nu=1)$ du niveau fondamental électronique. La perte d'énergie du photon incident correspond à une excitation de la vibration, autrement dit à la création d'un phonon (quantum d'énergie associée à un mode de vibration).



- **Diffusion Raman anti-Stokes** : l'énergie du photon diffusé est supérieure à celle du photon incident ; elle correspond à la différence d'énergie entre l'état électronique excité virtuel, atteint par l'action du photon incident sur l'état fondamental électronique, et le niveau vibrationnel fondamental $E_0(\nu=0)$ du niveau fondamental électronique. Le gain d'énergie par rapport au incident correspond à l'annihilation d'un phonon.

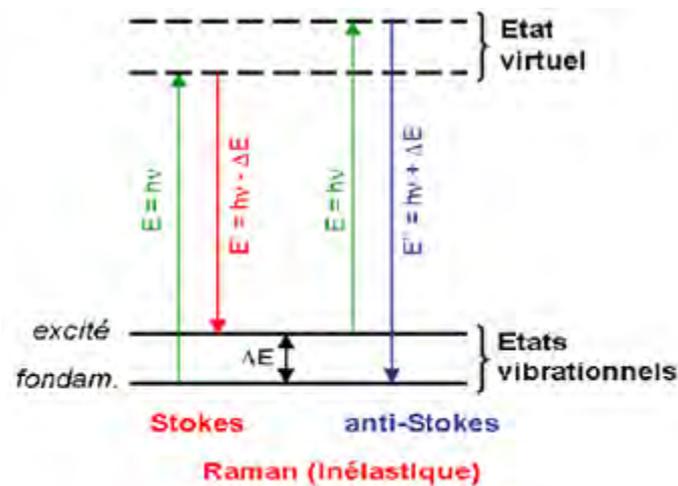


Figure II.18: Illustration de la diffusion de la lumière et des échanges d'énergie en diffusion Raman.

La spectroscopie Raman peut être considérée comme totalement non destructive car elle ne nécessite aucun prélèvement, et même aucun contact avec l'échantillon [Vandenabeele *et al*, 2007]. Cependant, un critère d'analyse est essentiel : la puissance du laser. En effet, une

puissance trop élevée pourrait chauffer et dégrader l'échantillon. Cette dégradation n'est pas toujours visible à l'œil et peut correspondre à des modifications structurales du matériau : le spectre résultant peut alors être celui des produits transformés. Une attention particulière est donc systématiquement portée aux spectres obtenus par rapport aux puissances du laser utilisées [35].

II.3.3.1.1 Structure d'un spectromètre Raman :

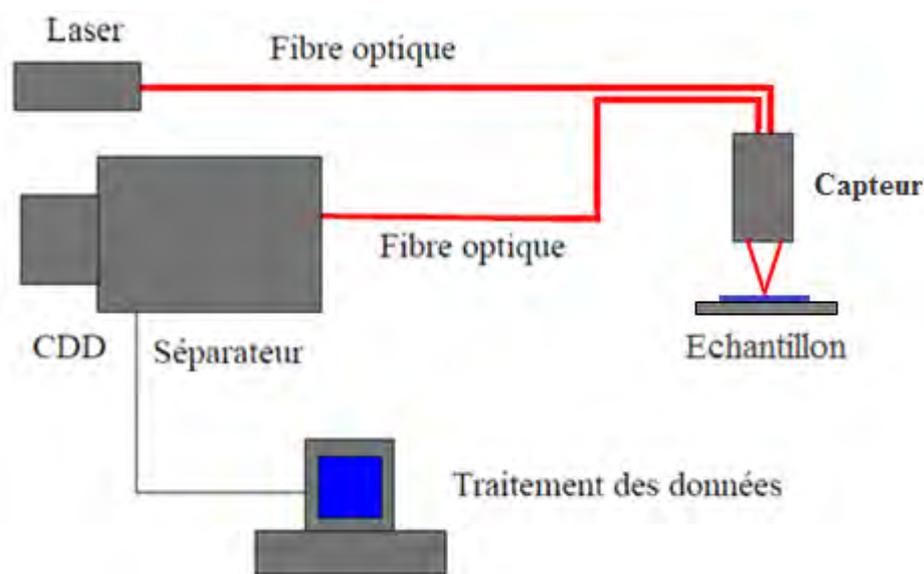


Figure II.19: Schéma de principe d'un spectromètre Raman.

Le spectromètre Raman est constitué suivant le schéma précédent (figure.II.19), les radiations d'une source laser puissante sont conduites par une fibre optique jusqu'à l'échantillon à analyser, et provoquent son excitation. La lumière produite est recueillie par un capteur, puis acheminée par une autre fibre optique jusqu'au séparateur. Couplé à un détecteur celui-ci fournit alors des données sur l'échantillon qui n'ont plus qu'à être traitées informatiquement [36].

II.3.3.1.2 Equipements :

L'enregistrement des spectres Raman s'est fait, en fonction des longueurs d'onde disponibles: des excitations dans le domaine du visible (488, 514, 633 et 785 nm).

Une représentation schématique d'un microspectromètre Raman est montrée sur la figure II.20. L'analyse dispersive se fait par un réseau, des filtres servent à éliminer la raie Rayleigh et un détecteur CCD refroidi par effet Peltier, récolte le signal.

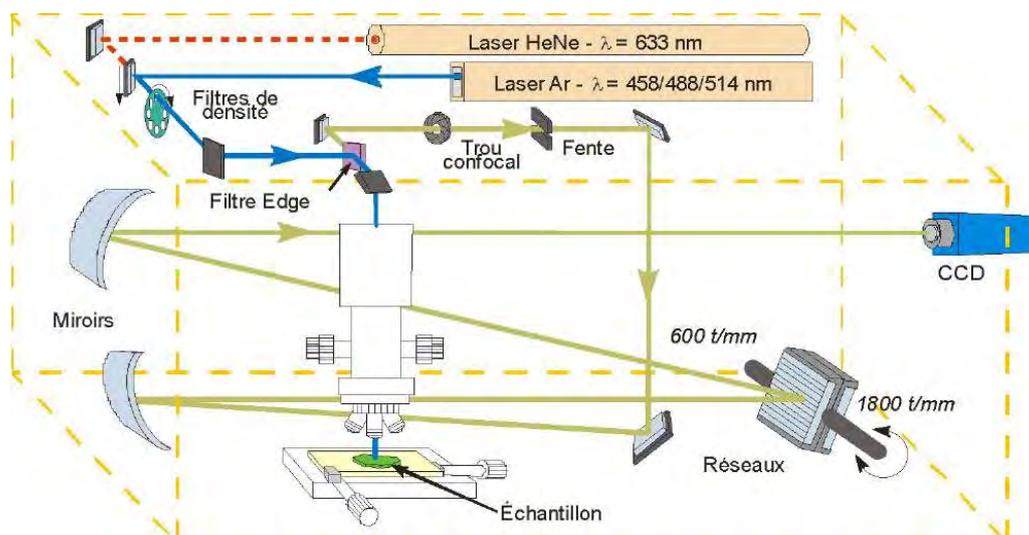


Figure II. 20 : Schéma de montage du microspectromètre HR800 (HORIBA - Jobin Yvon).

II.3.3.1.3 Données recueillies par la spectrométrie Raman :

Les analyses par spectroscopie Raman avec des longueurs d'onde d'excitation dans le domaine du visible ont été faites à l'aide d'un micro-spectromètre disponible au niveau du laboratoire.

Les informations apportées par la spectrométrie Raman sont relativement nombreuses, on peut citer par exemple :

- Caractérisation des matériaux
- Etude des systèmes cristallins et amorphes en même temps
- Identification de phases ou de composés chimiques
- Détermination de la structure moléculaire

La spectrométrie Raman fournit en effet des informations de nature diverse. Elle permet de caractériser aussi bien l'ordre à courte, qu'à moyenne ou grande distance. Le spectre Raman d'un composé indique donc, aussi bien le type de liaison d'un composé que sa structure cristalline.

Ses performances sont particulièrement remarquables. Il s'agit de la méthode spectroscopique dotée de la meilleure résolution (un micron), pour l'identification et la caractérisation de composés ou de phases. Sa capacité à identifier les systèmes amorphes est également, inégalée.

II.3.3.1.4 Les avantages de la spectrométrie Raman :

Nous pouvons citer les caractéristiques les plus importantes de la spectrométrie Raman [36]:

- L'échantillon n'est pas dégradé. La méthode est non-destructive et non intrusive, ce qui permet de l'appliquer à des systèmes réels.
- Facile à mettre en œuvre. Le temps de préparation est nul ou quasi nul. La nature des échantillons solide, liquide, ou gazeuse n'intervient pas. Elle ne requiert de plus qu'une faible quantité d'échantillon (1 mg).
- Peut être utilisée dans un grand nombre de cas (matériaux hétérogènes, échantillons dont la structure peut être orientée ou non).
- Elle peut être couplée avec d'autres méthodes analytiques, et offre la possibilité de mesures in situ.
- Applicable aux solides atomiques
- Utilisable sur des échantillons de très petite taille (jusqu'à 10^{-18} nm³)
- Permet de travailler en milieu 'hostile', notamment à haute température, en présence de phénomènes radioactifs ou sous atmosphère contrôlée.
- Elle est sensible aux petites structures (identification des systèmes amorphes, analyses des films très fins pour lesquels les méthodes de diffraction sont parfois difficiles à réaliser).

Dans la plupart des cas, la spectrométrie Raman permet d'obtenir à peu près le même type de résultats que la spectrométrie infrarouge, bien que le principe de la méthode soit différent. Moins utilisée en raison de son coût, elle présente toutefois un certain nombre d'avantages [36] :

- l'effet Raman est indépendant de la longueur d'onde excitatrice utilisée, ce qui permet de supprimer certains phénomènes indésirables (fluorescence, décomposition des substances colorées...) en choisissant une longueur d'onde adéquate
- aucune polarisation permanente des molécules n'est nécessaire (méthode efficace sur les molécules diatomiques homo-nucléaires)
- la présence de l'eau n'est pas gênante, car l'eau diffuse très peu en Raman (l'eau peut ainsi être utilisée comme solvant)
- l'utilisation de cellules en verre est possible, car le verre est transparent dans les domaines spectraux concernés, et son spectre Raman est très faible

- les échantillons peuvent être utilisés sous n'importe quelle forme, sans être dilués ni altérés.

Ces avantages sont toutefois contrebalancés par la gêne provoquée par quelques phénomènes tels que :

- l'émission du corps noir (par échauffement de l'échantillon)
- la fluorescence (elle est beaucoup plus intense que l'effet Raman lorsqu'elle se produit mais elle peut être évitée en changeant de longueur d'onde)
- les réactions photochimiques (décomposition des substances colorées...)
- les réactions multi-photoniques
- la décomposition des échantillons par échauffement

De plus les progrès technologiques tendent à réduire le surcoût de la spectrométrie Raman, et accroissent ses performances. Ainsi, le spectromètre Raman à Transformées de Fourier, présente des avantages supplémentaires [36]:

- le problème de fluorescence ne se pose plus grâce à l'utilisation d'une raie excitatrice peu énergétique (radiation à 1064 nm du laser Nd:YAG dans le proche infrarouge)
- les substances colorées ne risquent pas de se décomposer pour la même raison
- l'analyse est plus rapide, car tous les éléments spectraux sont mesurés simultanément
- la sensibilité est meilleure, car une plus grande quantité de photons est détectée dans le même temps
- les fréquences sont déterminées avec précision grâce à un laser qui mesure la position du miroir mobile de l'interféromètre.

La figure II.21 montre un exemple de spectre Raman, d'une couche mince de PbS pour un échantillon de concentration (S=0.1 mol/l, Pb=0.5 mol/l), où l'on remarque la présence de quelques pics identifiés comme correspondant à ce matériau, il est aussi important de signaler l'existence d'autres pics qui n'apparaissent pas dans ce cas, du fait de la longueur d'onde excitatrice utilisée ($\lambda=633$ nm)

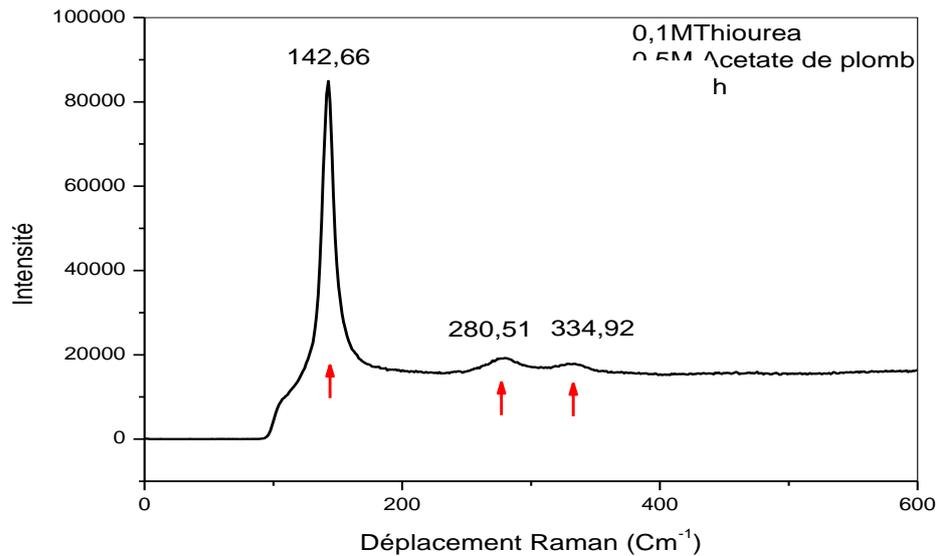


Figure II.21: Spectre Raman d'une couche mince de PbS

II.3.4 Mesures des propriétés électriques :

Toutes les mesures électriques, commencent par la caractéristique $I(V)$ ce qui permet de déduire la résistance et la résistivité électrique (où la conductivité électrique) des échantillons, nous avons utilisé la méthode des deux pointes. Cette méthode basée sur la loi d'Ohm, utilise la mesure d'un courant électrique traversant la couche PbS, en appliquant une différence de potentiel que l'on peut varier, aux bornes de l'échantillon.

II.3.4.1 Technique des deux pointes :

La caractérisation électrique de la couche, nécessite deux électrodes métalliques entre lesquelles un champ électrique externe oriente les porteurs de charges vers une direction bien déterminée, en utilisant un substrat résistif (isolant). Le résultat est un courant de conduction qui varie en fonction de la tension de polarisation appliquée entre les électrodes.

Sur une couche PbS déposée sur un substrat en verre, nous avons déposé, par pulvérisation (à l'aide d'un pulvérisateur Edward sputtercoater S150B), deux électrodes métalliques en Au (l'or), séparées par une distance inter-électrodes de l'ordre du millimètre (voir figure II.22).

Une tension variable (U) est appliquée sur l'échantillon, créant ainsi un courant (I) mesuré à l'aide d'un multimètre KEITHLEY 617 (permet de mesurer de très faibles courants). À partir de la loi d'Ohm ($U=R.I$), on peut déduire la résistance de l'échantillon. Si le matériau est du type résistif (Ohmique) la variation du courant en fonction de la tension est linéaire.

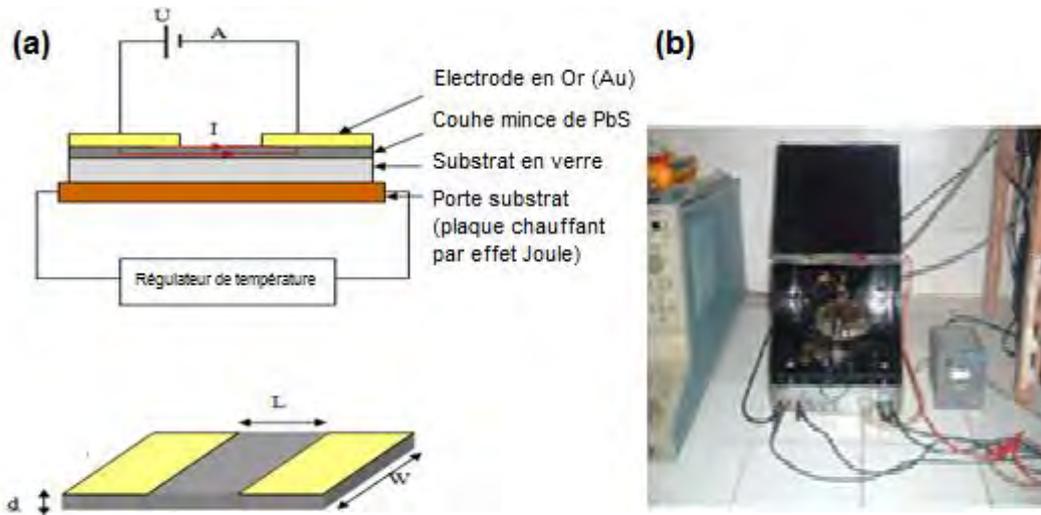


Figure II.22 : (a) Montage électrique à deux points.
(b) principe de mesure électrique par cette technique.

II.3.4.1.1 Détermination des caractéristiques électriques :

II.3.4.1.2 Mesure de la conductivité électrique :

La conductivité électrique est une grandeur clé pour les matériaux semi-conducteurs, qui peut varier de plusieurs dizaines d'ordre de grandeur, selon le niveau de dopage et la température. A température ambiante, les semi-conducteurs ont typiquement une conductivité de l'ordre de 10^{-8} à 10^4 $(\Omega \cdot m)^{-1}$, plus élevée que celle des isolants (10^{-16} pour le verre) et plus faible que celle des métaux (10^8 pour le cuivre).

Les mesures électriques que nous avons effectuées, sont principalement des caractéristiques courant-tension ($I = f(U)$). En variant la tension de polarisation de 0 à 20 V, le courant qui circule dans l'échantillon est mesuré à l'aide d'un multimètre (KEITHLEY 617) qui a une sensibilité de l'ordre de 10^{-17} A.

La mesure de la pente de la caractéristique courant-tension, conduit à la valeur de la résistance de l'échantillon. Tenant compte de la géométrie (distance inter-électrodes L , Epaisseur d , largeur de la couche W , et section de la couche conductrice $S=W \cdot d$), La résistance de l'échantillon est donnée par :

$$R = \rho \frac{L}{S} = \rho \frac{L}{Wd} = \left(\frac{1}{\sigma}\right) \left(\frac{L}{Wd}\right) \quad (\text{II.16})$$

Donc, à partir de la caractéristique $I = f(U)$, on peut déduire la conductivité de l'échantillon (figure II.23).

La conductivité peut s'écrire sous la forme:

$$\sigma = \left(\frac{L}{Wd}\right) \left(\frac{1}{R}\right) \quad (\text{II.17})$$

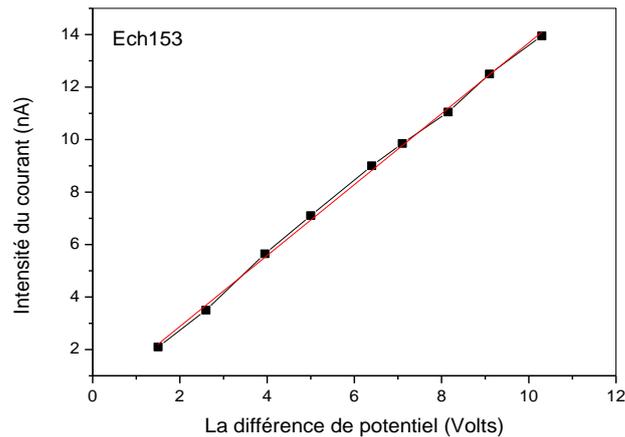


Figure II.23 : Exemple d'une caractéristique courant-tension, pour la détermination de la résistance électrique du film PbS.

Chapitre III

Résultats et discussion

III.1 Introduction :

Ce chapitre est consacré à la présentation des résultats du travail effectué sur l'élaboration et la caractérisation des couches minces de sulfure de plomb (PbS) par la technique de dépôt par bain chimique (CBD : Chemical Bath Deposition), qui est une méthode simple et bon marché.

Dans ce cadre, nous avons étudié l'effet de trois paramètres de dépôt qui sont :

- la concentration des constituants
- L'alcalinité de la solution : NaOH, ou KOH
- La température du recuit à $T=200^{\circ}\text{C}$

Ayant comme objectif, l'optimisation des conditions d'élaboration, en vue d'avoir des couches de meilleure qualité, pour des applications photovoltaïques.

Une fois les couches élaborées, nous avons procédé à leurs caractérisations suivantes :

- Mesure de l'épaisseur
- Propriétés structurales : DRX et Diffusion Raman
- Propriétés optiques : Transmittance, coefficient d'absorption, Gap optique.
- Propriétés électriques : $I(V)$, Résistivité et conductivité électrique.

L'ensemble des caractérisations que nous avons effectuées, sont groupées en deux parties distinctes, un premier groupe avant l'opération de recuit, et un deuxième groupe après le recuit

III.2 Caractérisations physiques des couches élaborées :

III.2.1 Mesure de l'épaisseur des couches :

Le premier paramètre caractéristique d'une couche mince est son épaisseur, ce paramètre a une influence considérable sur l'ensemble des propriétés de la couche, c'est un révélateur des processus physiques et chimiques au cours de la croissance des films.

Nous avons reporté dans le tableau III.1, l'ensemble des résultats de mesure de l'épaisseur et de l'indice de réfraction pour des échantillons bien sélectionnés :

Ech	073	082	095	114	124	132	134	151	166
n	2.95	3.41	3.508	3.419	2.65	1.45	2.95	2.91	5.336
d(Å)	19744	14854	3182	3304	23448	15434	23139	23448	9794

Tableau III.1: Valeurs de l'épaisseur et de l'indice de réfraction.

III.2.2 Propriétés structurales :

Pour la caractérisation de la structure des couches, nous avons utilisé deux techniques complémentaires, qui sont en l'occurrence la diffraction RX et la diffusion Raman.

III.2.2.1 La diffraction des rayons X (DRX) :

III.2.2.1.1 La diffraction des rayons X avant recuit :

Dans cette partie, nous n'avons pu réaliser que dix (10) spectres pour les échantillons reportés dans le tableau (III.2) :

Echantillon	Concentration : (mol /L)			
	$C_4H_6O_4Pb.3H_2O$	$CS(NH_2)_2$	$(CH_2OHCH_2)_3N$ (TEA)	NaOH
Ech 071-076	1	1	0.5	0.5
Ech 081-086	1	1	0.5	0.1
Ech 091-096	0.5	1	0.5	0.1
Ech 111-116	0.9	1	0.5	0.1
Ech 121-126	0.7	1	0.5	0.1
Ech 131-136	0.1	1	0.5	1
Ech 141-146	0.9	0.5	0.5	0.1
Ech 151-156	0.7	0.5	0.5	0.1
Ech 161-166	0.9	0.5	0.5	1
2eme serie	$C_4H_6O_4Pb.3H_2O$	$CS(NH_2)_2$	$(CH_2OHCH_2)_3N$	KOH
Ech 211-216	0.5	0.5	0.5	2
Ech 221-226	0.7	0.5	0.5	1

Tableau III.2 : Conditions expérimentales utilisées dans l'élaboration des couches minces PbS par CBD.

Sur la figure III.1, nous avons reporté, les spectres de diffraction des rayons X des films PbS, obtenus avec différentes concentrations.

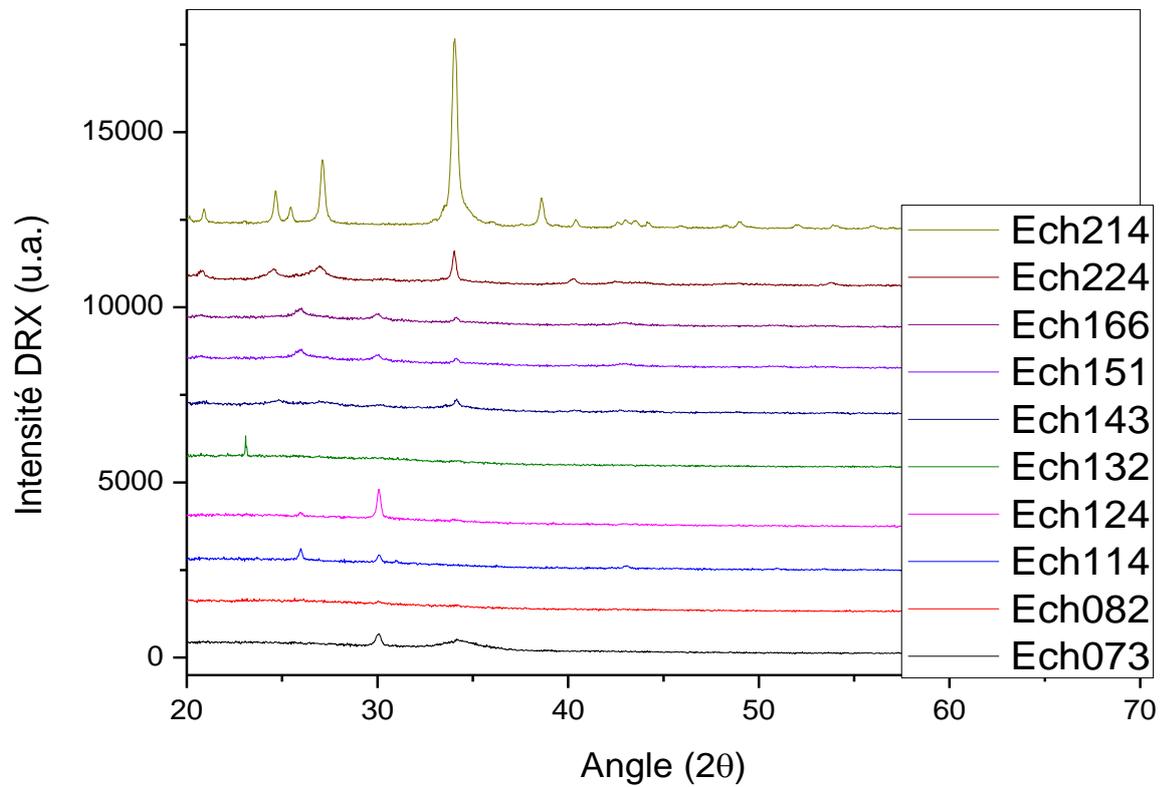


Figure III.1: Spectres de Rayon X des couches minces de PbS élaborées avec différentes concentrations.

Le dépouillement des spectres représentés plus haut sur la figure III.1 a été résumé dans le tableau III.3 suivant :

	2 θ ₁	2 θ ₂	2 θ ₃	2 θ ₄	2 θ ₅	2 θ ₆	2 θ ₇	2 θ ₈	2 θ ₉	2 θ ₁₀	2 θ ₁₁	2 θ ₁₂
Plan hkl	110	202	111	101	200	120	020+300	220	220	311	400	420
Phase	PbS ₂	PbO	PbS	PbO	PbS	PbO	PbO	PbS	PbS	PbS	PbS	PbS
Pic	20.6	24.9	26	27.2	30	34	38.8	40.8	43.5	51	62.5	71
Ech073	-	-		-	30.9	34.3	-	-	-	-	-	-
Ech082	-	-	26	27.6	30-31.5	34	-	-	-	-	-	-
Ech114	-	-	26	-	30	-	-	-	43	-	-	-
Ech124	-	-	26	-	30	34	-	-	-	-	62.6	-
Ech132	-	23		-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ech143	20.9	25	27	-	30.2	34	-	40.4	42.8	-	-	-
Ech151	20.9	-	26	-	30.2	34.2	-	40.3	43	51	-	-
Ech166	20.7	-	26	-	30	34	-	-	43	50.8	-	-
Ech214	20.9	24.7	25.5	27	-	34	38.6	40.4	43	-	-	71.7
Ech224	20.8	24.6	-	27	-	34	-	40	43	49	-	-

Tableau III.3: Dépouillement des spectres de DRX : l'angle de diffraction et plan (hkl) correspondant, ainsi que la phase sont représentés.

D'après les résultats de dépouillement, nous constatons les points suivants :

- Certains spectres mentionnés contiennent un ensemble de pics intenses et étroits et d'autres spectres ne contiennent aucun pic
- La majorité des pics sont identifiés comme caractéristiques de PbS
- Quelques pics présents sont dus à la présence d'autres phases telles que : PbS₂, PbO (Pb₂O₃ et Pb₃O₄)

Le dépouillement a permis de remarquer les faits suivants :

- 1- Pour les films préparés avec KOH comme agent complexant (Ech214, Ech 224), on constate l'émergence des pics de diffraction correspondants aux angles :

$$2\theta : 20,9^{\circ} - 24,6^{\circ} - 25,45^{\circ} - 27,12^{\circ} - 34,05^{\circ}$$

Ces angles sont dus aux phases PbS et PbO

Ils correspondent aux orientations préférentielles des plans cristallographiques :

- (110) pour PbS₂
- (202) pour Pb₂O₃
- (101) pour Pb₃O₄
- (120) pour PbO₂

2- Pour les autres films préparé avec NaOH on remarque que :

- les spectres des échantillons **Ech82**, **Ech143**, **Ech132** sont amorphes (absence de pics ou la présence d'un pic très large sous forme de bosse)
- les spectres des échantillons **Ech166**, **Ech151**, **Ech114** contiennent les pics de diffraction situés à :

$$2\theta = 25,93^{\circ} - 30^{\circ} - 43^{\circ}$$

Qui correspondent aux plans cristallographiques de PbS ; (111), (200) et (220).

La différence dans la structure des films obtenus, peut avoir pour origine, les différences dans les réactions mises en jeu lors de croissance des films d'une part, et dans les concentrations de chaque solution d'autre part.

On remarque enfin que certains pics deviennent plus intenses quand on utilise KOH comme agent complexant.

Les pics les plus intenses observés correspondent aux directions (111) et (120). Ces pics sont dus aux diffractions des plans (hkl) d'orientation dominante dans les films.

a. Taille des grains et contraintes :

La taille des grains des différents échantillons a été déterminée à partir des pics les plus intenses dans les spectres de diffractions des rayons X, obtenus auparavant.

La taille D des cristallites est calculée en utilisant la formule de Sherrer :

$$D = \frac{(0.9\lambda)}{\Delta(2\theta)\cos\theta_{hkl}}$$

Où : D est la taille des grains (nm), $\lambda = 1.5405\text{\AA}$, est la longueur d'onde du faisceau de rayons X incident, $\Delta(2\theta) = \beta$ est la largeur à mi-hauteur de la raie de diffraction et θ_{hkl}

est la position du pic de diffraction considéré. Le paramètre de la maille est exprimé en (Å) et les angles en radian.

Normalement le pic le plus intense, avec la plus grande surface, correspond à la taille des grains majoritairement présents dans la couche. Dans ce cas nous avons pris le pic situé à 31°, une déconvolution de ce pic est représentée sur la figure III.2, cela nous permet de déduire la largeur à mi-hauteur du pic et calculer la taille des grains ainsi que la contrainte.

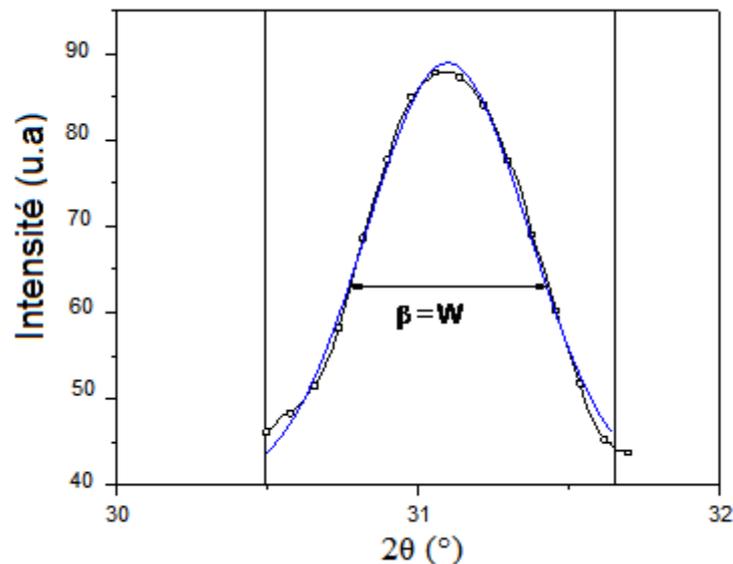


Figure III.2 : Détermination de la taille des grains à partir de la mesure de la largeur à mi-hauteur (β) d'une raie DRX selon la relation de Scherrer.

Les contraintes ont été calculées à partir de la relation connue suivante:

$$\varepsilon = \frac{\Delta(2\theta) \cdot \cos \theta}{4}$$

En réalité la contrainte ε calculée est une grandeur sans unité, qui est proportionnelle aux contraintes structurales bien connues causées par la distorsion du réseau.

Pour calculer la taille des grains et les contraintes à l'intérieur de la couche, nous avons choisi pour chaque spectre, le pic le plus intense, et à partir des relations connues, nous avons pu estimer ces deux paramètres, les résultats sont résumés selon chaque échantillon, dans les tableaux III.4 ci-dessous :

Ech 073	Pic2 Θ	30.88	34.25
	A	113.54	254.8
	W	0.3345	1.49
	I	319.2	160.35
	%	100	50

Ech 082	Pic2 Θ	26	27.5	30.06	31.5	34.06
	A	49.96	1.14	34.88	132.61	8.01
	W	0.41	0.004	0.28	0.57	0.15
	I	114.31	267.17	114.76	219.02	50.52
	%	42.7	100	42.9	81.9	18.9

Ech 114	Pic2 Θ	25.97	30.08	43.05
	A	59.67	48.93	28.60
	W	0.20	0.231	0.35
	I	275.02	199.52	77.72
	%	100	72.55	28.25

Ech 124	Pic2 Θ	25.96	30.07	33.97	62.55
	A	21.66	176.64	5.04	10.15
	W	0.230	0.223	0.163	0.203
	I	88.22	740.02	29.38	46.92
	%	11.92	100	3.97	6.34

Ech132	Pic2 Θ	23.1
	A	39.69
	W	0.09
	I	401.82
	%	100

Ech 143	Pic2 Θ	20.87	24.82	27.01	30.20	34.143	40.38	42.76
	A	16.89	11.98	113.20	17.62	44.106	48.58	44.13
	W	0.3999	0.2168	0.7659	0.353	0.2427	0.7076	0.4208
	I	39.64	51.921	138.93	46.98	170.464	64.48	98.46
	%	23.25	30.46	81.50	27.56	100	37.83	57.76

Ech 151	Pic2 θ	20.90	25.94	30.1	34.15	40.32	42.99	50.94
	A	236.6	103.51	163.5	117.71	17.02	55.72	19.23
	W	1.7282	0.49	0.464	0.4545	0.6421	0.787	0.5556
	I	128.5	195.3	331.36	243.25	24.91	66.43	32.52
	%	39	58.94	100	74	7.5	20.05	9.81

Ech166	Pic2 θ	20.71	25.94	29.98	34.13	42.93	50.80
	A	40.70	115.59	56.21	33.46	46.44	55.91
	W	0.75	0.58	0.40	0.28	0.83	1.44
	I	50.67	184.34	130.06	112.84	52.31	36.35
	%	27.49	100	70.55	61.21	28.37	19.72

Ech214	Pic2 θ	20.90	24.66	25.45	27.13	34.05	38.613	40.41	43.19	71.71
	A	58.44	192.15	80.75	499.75	1881.9	193.9	47.74	133.66	73.66
	W	0.16	0.22	0.20	0.42	0.36	0.26	0.23	1.0497	0.46
	I	331.6	798.64	375.49	1678	4907	693.22	197.88	119.73	147.89
	%	6.75	16.27	7.65	34.20	100	14.13	4.03	2.44	3

Ech224	Pic2 θ	20.8	24.6	27	34	40	43	49	53.9
	A	36.99	198.46	163.03	198.92	55.97	27.92	48.26	22.1
	W	0.2166	0.8142	0.6951	0.2468	0.3928	0.59	1.45	0.3329
	I	160.43	229	220.6	756.06	134.13	217.13	31.08	62.4
	I%	21	30	29	100	17.7	28.7	4	8

Tableau III.4 : Valeurs de l'intensité, surface et largeur des pics à mi-hauteur pour les différents échantillons avant recuit.

Les spectres de diffraction des rayons X et les tableaux plus hauts ont été exploités pour déterminer la taille des grains " D " et les contraintes " ϵ " dans les films de PbS.

Les résultats sont représentés dans le tableau III.5 en bas :

Ech	Pb-S-TEA-NaOH		Pic(111)	Pic(200)	Pic(220)
Ech 073	1 - 1 - 0.5 - 0.5	a (Å)		5.79	
		D(nm)		28.33	
		$\epsilon \times 10^{-4}$		12.46	
Ech 082	1 -1 - 0.5- 0.1		5.93	5.94	
			21.62	33.06	
			5.48	10.56	
Ech 114	0.9-1 - 0.5-0.1		5.93	5.94	5.9
			44.3	40.35	23.36
			7.77	8,67	11.16
Ech 124	0.7- 1 - 0.5-0.1		5.92	5.94	
			38.52	41,8	
			4.54	8.3	
Ech 143	0.9-0.5-0.5-0.1			5.914	5.91
				26,34	25.8
				13.9	13.45
Ech 151	0.7-0.5-0.5-0.1		5.91	5.92	5.92
			18.09	20.08	13.78
			19.2	17.35	25.2
Ech166	0.9-0.5- 0.5 -1		5.9	5.96	5.92
			15.28	23	13.12
			22.73	21.52	26.33
Ech	Pb-S-TEA-KOH		Pic(111)	Pic(200)	Pic(220)
Ech214	0.5- 0.5 - 0.5-2		6.057		
			41.3		
			7.87		
Ech224	0.7- 0.5 - 0.5-1				5.948
					17.6
					19.71

Tableau III.5 : paramètre de la maille, taille des grains et contraintes déduites des pics les plus intenses.

b. L'effet de la concentration :

Sur les figures III.3 : nous avons représenté la variation des tailles des grains et les contraintes en fonction des concentrations respectives de Pb et S, on constate lorsqu'on fixe la concentration de soufre, et on fait varier la concentration de plomb, la taille des grains D diminue et la contrainte augmente. Le même effet apparaît lorsqu'on fait varier la concentration du soufre et en fixant la concentration du plomb.

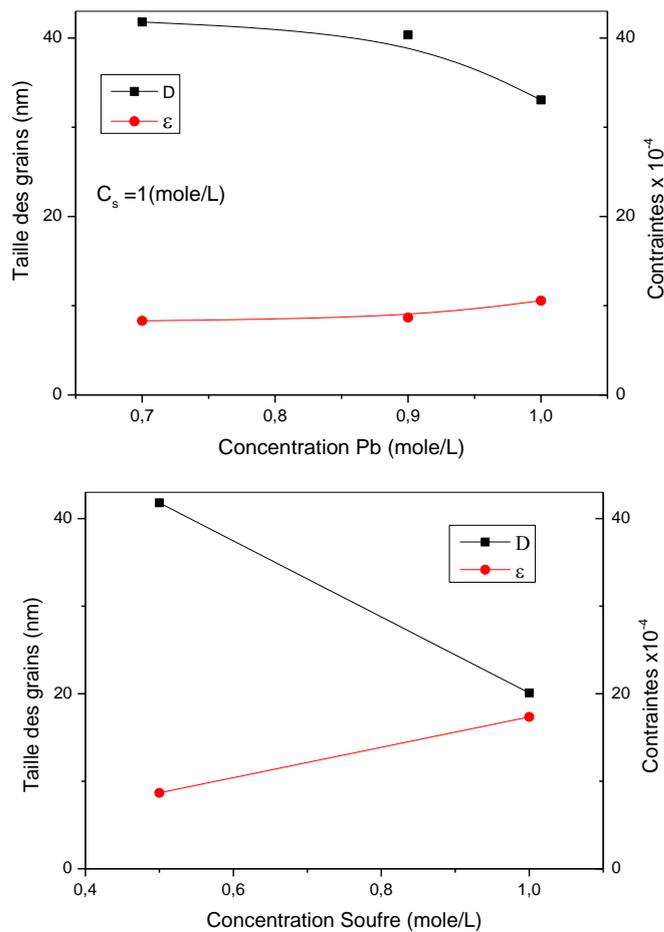


Figure III.3 : Influence des concentrations de Pb et S sur la taille des grains et les contraintes.

Il a été remarqué, que l'augmentation de la taille de cristallite dans les échantillons, s'accompagne d'une amélioration dans leurs propriétés optiques et électriques.

c. L'effet de l'alcalinité :

Dans le tableau III.6, nous avons reporté la variation des tailles des grains et les contraintes en fonction de la concentration des différents constituants :

Concentration				Taille D (nm)	Contrainte $\varepsilon \cdot 10^{-4}$
Pb	S	NaOH	KOH		
0.9	0.5	0.1		26.34	13.9
0.7	0.5	0.1		20.8	17.35
0.9	0.5	1		23	21.52
0.7	0.5		1	17.6	19.71
0.5	0.5		2	41.3	7.87

Tableau III.6 : taille des grains et contraintes déduites en fonction de la concentration et l'alcalinité.

Nous constatons que l'augmentation de la concentration de NaOH, fait diminuer la taille des grains et en même temps augmenter les contraintes, tout au contraire, le KOH fait augmenter la taille des grains et diminue les contraintes, donc on peut considérer que le KOH, contribue à l'amélioration de la qualité des couches.

III.2.2.1.2 La diffraction des rayons X après recuit :

Afin d'étudier l'influence thermique sur la structure cristalline sur les films, nous avons fait subir aux échantillons, un recuit à l'air libre à une température $T_r = 200$ °C. Sur la figure III.4 nous avons reporté l'ensemble des spectres de DRX enregistrés.

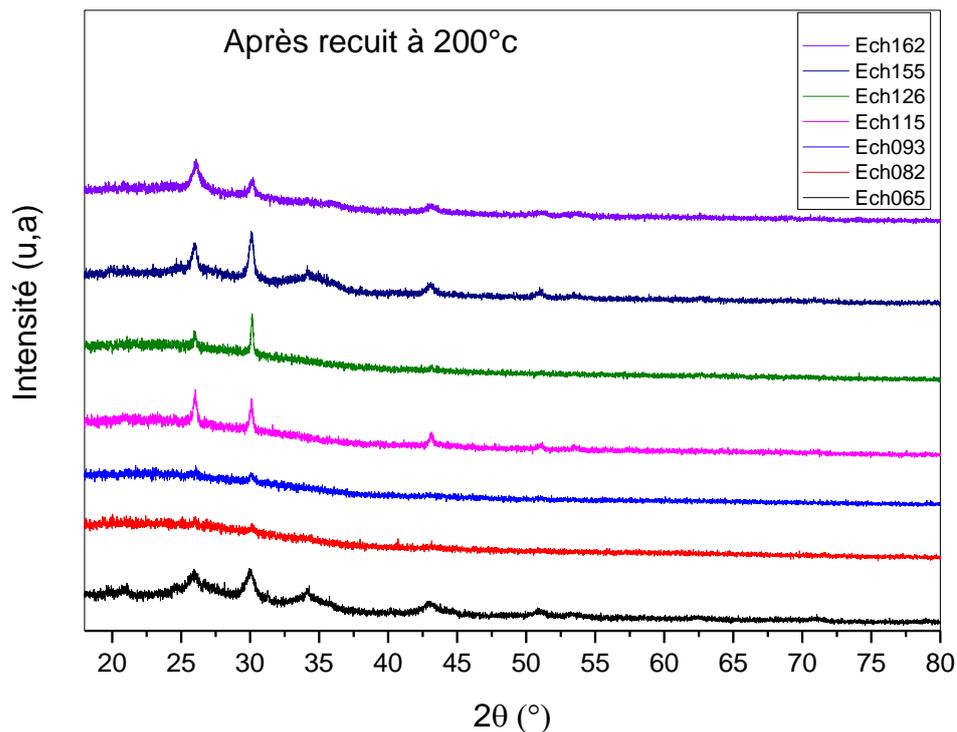


Figure III.4 : Spectres de DRX des couches minces de PbS élaborées avec différentes concentrations, après recuit à 200°C.

Le dépouillement des spectres a permis d'identifier un ensemble de pics (tableau III.7)

	Plan hkl	Phase	Pic	Ech065	Ech093	Ech115	Ech126	Ech155	Ech162
2θ ₁	110	PbS ₂	20.6	20.9	22.7	20.9	-	20.2	-
2θ ₂	202	PbO	24.9	-	-	23.5	-	-	-
2θ ₃	111	PbS	26	26	26	26	26	26	26
2θ ₄	200	PbS	30	30	30	30	30	30	30
2θ ₅	120	PbO	34	34	-	-	-	34.3	34
2θ ₆	220	PbS+PbO	40.8	-	-	-	-	-	-
2θ ₇	220	PbS	43.5	43	43.2	43	43.2	43	43
2θ ₈	311	PbS	51	50.8	-	51	-	51	51
2θ ₉	400	PbS	62.5	62.3	-	-	-	62.8	-
2θ ₁₀	420	PbS	71	71	-	71	-	70.8	-

Tableau III.7: Dépouillement des spectres DRX après recuit; l'angle de diffraction et plan hkl correspondant, ainsi que la phase sont reportés.

Deux pics dominants et très étroits sont observés : (111) et (200). Cela nous amène à conclure que le recuit a fait de telle sorte que, les cristallites deviennent plus grandes.

Pour les échantillons déposés, les pics les plus intenses sont dans les directions (111) (200). La figure III.1 montre que les échantillons sont moins cristallins. Par contre après recuit, les pics de diffraction sont plus intenses, et par conséquent, la cristallinité des échantillons s'est beaucoup améliorée, on constate aussi l'apparition d'autres pics qui ne sont pas caractéristiques de la phase PbS, c'est peut-être l'oxydation de la surface des couches qui en est la cause. (Voir figure III.4)

A partir de ces spectres, nous avons reporté dans le tableau III.8 en bas, les paramètres du pic situé à $2\theta = 30^\circ$ (le plus intense) :

Echantillon	Pic (2θ)	A	W	I
Ech 065	30	137.78	0.81	180.95
Ech 093	30	17.58	0.35	159.9
Ech 115	30	45.43	0.27	178.89
Ech 126	30	44.51	0.17	182.96
Ech 155	30	107.6	0.38	185.12
Ech 162	30	57.17	0.57	177.43

Tableau III.8 : Valeurs de l'intensité, surface des pics et largeur à mi-hauteur obtenus après recuit à partir du pic à 30° , pour les différents échantillons.

Les données tirées de ce pic, permettent de déduire la taille des grains et les contraintes pour ces échantillons, le résultat est reporté dans le tableau III.9 :

Echantillon	Ech065	Ech093	Ech115	Ech126	Ech151	Ech166
D (nm)	11.35	26.28	34.077	54.122	24.21	16.14
$\varepsilon \cdot 10^{-4}$	30.59	13.21	10.19	6.42	14.35	21.52

Tableau III.9 : Taille des grains et contraintes après recuit, déduites à partir des pics les plus intenses.

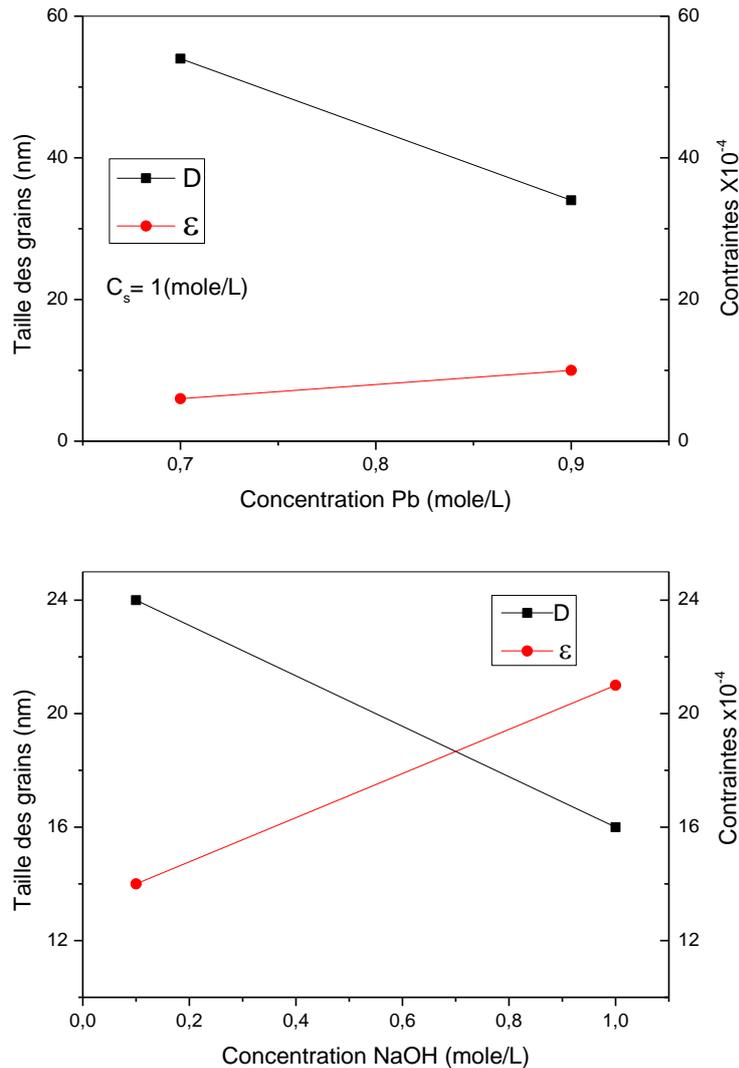


Figure III.5 : Influence de la concentration de Pb et NaOH sur la taille des grains et les contraintes.

Le même effet a été remarqué, pour la taille des grains et les contraintes avant recuit. Pour quelques échantillons, on a observé le contraire, il se peut que la variation de la concentration du soufre, soit à l'origine de ce comportement singulier.

III.2.2.2 La diffusion Raman :

La diffusion Raman est une méthode complémentaire de la diffraction des rayons X, elle peut nous aider à identifier les différents constituants de la couche, leurs phases, et leurs proportions. Il est à remarquer que les modes de vibration ne sont actifs que s'ils sont convenablement excités, et cela donc dépend, de la longueur d'onde du faisceau laser utilisé [1].

Le tableau (III.10), représente les différents modes de vibration observés par différents chercheurs, dans le spectre de diffusion Raman, en utilisant des longueurs d'onde différentes [2].

Phase	Mode de vibration (cm ⁻¹)	λ_{exc} laser (nm)	Références
PbS	141	-	[2]
	203, 151, 443, 1221.2 , 1494.9	514	[3]
	286.5, 33,412, 632,1289.6	514	[4]
	70, 174, 270, 212, 430, 636	476.5	[5, 6]
	251.8, 310.3, 344, 410.4, 555.6, 582.7	-	[7, 8]
	96,203, 292, 336,40, 80,190	514	[9, 10, 11,12]

Tableau III.10 : Positions des pics observés dans la diffusion Raman pour le PbS, selon la littérature.

La constatation que l'on peut faire ici, c'est que ces modes de vibration sont influencés, par les paramètres de dépôt (concentration de dépôt) d'une part, et par la longueur d'onde du faisceau laser utilisé d'une autre part.

III.2.2.2.1 Diffusion Raman avant recuit :

La figure III.6 en bas, montre deux spectres de diffusion Raman choisis parmi l'ensemble des échantillons, la longueur d'onde laser utilisée dans ce cas est de 633 nm, nous remarquons en général quatre (04) modes toujours présents dans les spectres, ces pics sont tous caractéristiques des modes de vibrations de la liaison Pb-S.

Ces modes sont caractéristiques de PbS et localisés à :

- Un pic principal très intense situé à 135.01 cm⁻¹
- Un pic d'intensité moyenne situé à 272.47 cm⁻¹
- Un pic de faibles intensités situés à 367 cm⁻¹
- Un pic d'intensité faible situé à 964 cm⁻¹

Nous pensons que la très forte intensité du pic principal est due à un phénomène de résonance entre le faisceau incident et un mode de vibration particulier du réseau.

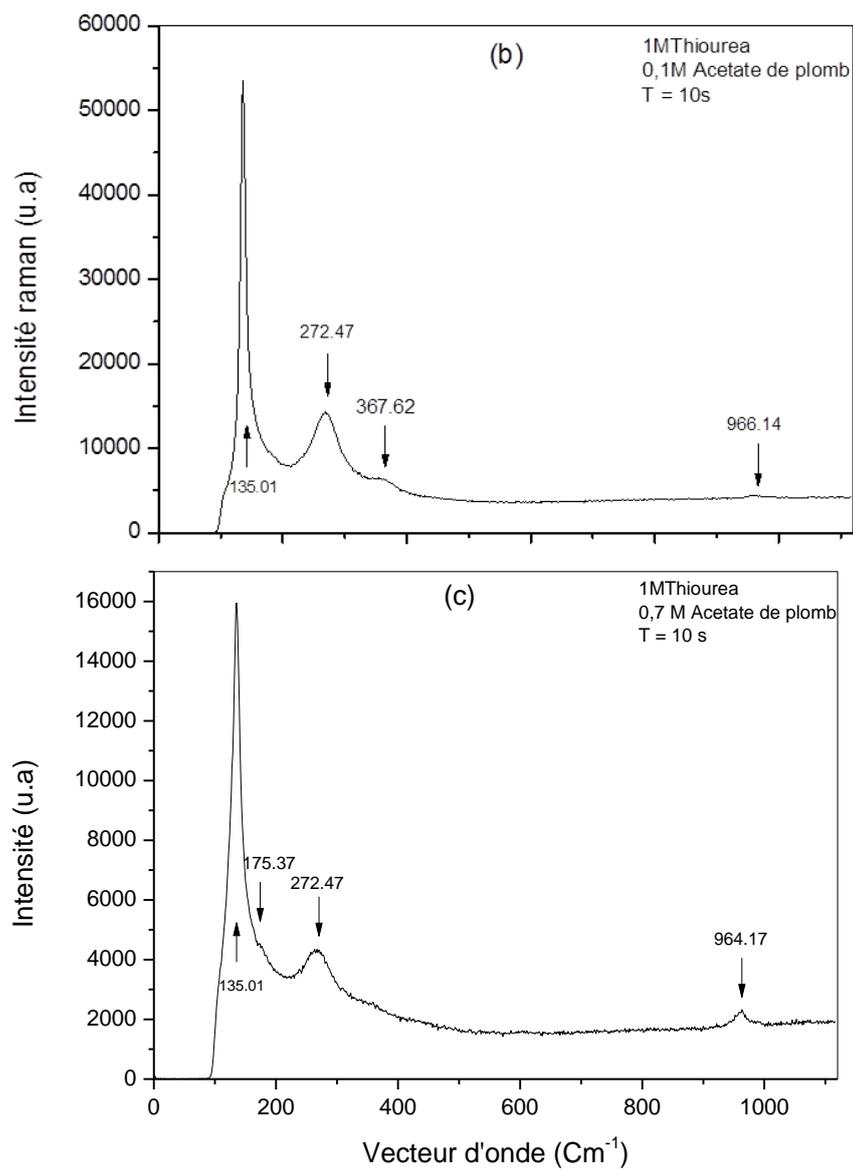


Figure III.6 : Spectres Raman des films PbS élaborés par CBD avant recuit.

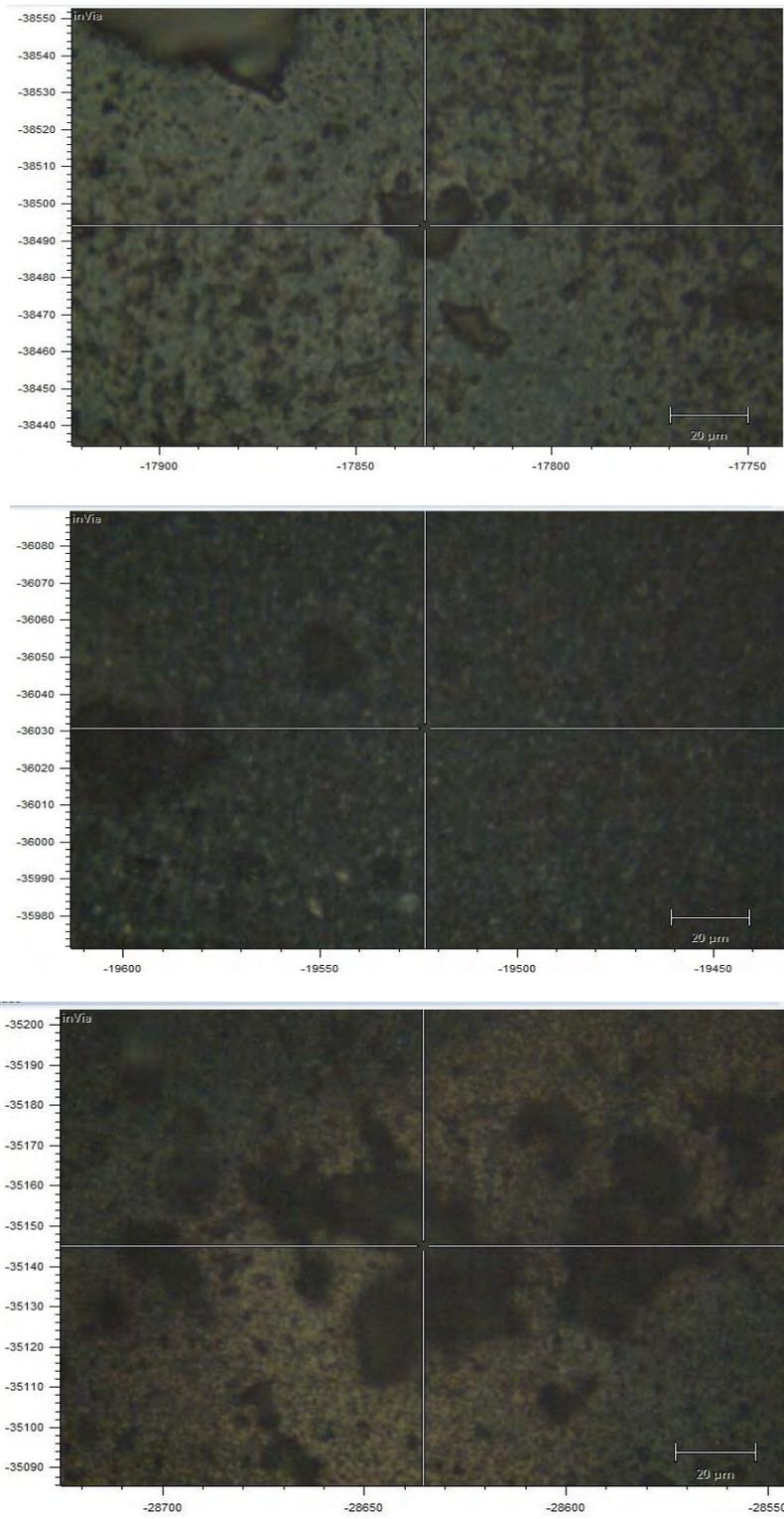


Figure III.7 : Images de la surface des films PbS par Raman.

Les différents modes caractéristiques de PbS, observés dans l'ensemble de nos échantillons, sont classés en fonction des modes observés dans la littérature et reportés dans le tableau III.11 suivant :

Echantillon	Mode de vibration (cm ⁻¹)							
	96	141	174-190	203	270-292	333-344	410-443	583
1^{ère} série (NaOH)								
Ech 114	-	137-145	197-181	-	-	-	405-424	464-517
Ech 124	106	135-141	-	202-204	265-270	-	452	-
Ech132	-	145-154	-	202-206	271	-	-	-
Ech 143	-	140-142	179	208	270-273	330	-	579
Ech 151	-	136-142	174-192	-	271-280	-	-	-
Ech 166	-	136-144	192	-	268	-	463	-

Tableau III.11 : Les différents modes caractéristiques de PbS observés avant recuit.

III.2.2.2.2 Diffusion Raman après recuit :

L'ensemble des modes de vibration recensés dans les différents spectres Raman après recuit, sont représentés dans le tableau III.12

Echantillon	Mode de vibration (cm ⁻¹)								
References	96	141	174- 190	203	270- 292	333- 344	410- 443	583	960
(NaOH)									
Ech 065	-	130- 136	173	-	272	-	430- 431	-	-
Ech 082	-	136- 142	-	203	272- 273	-	-	-	-
Ech 093	-	136- 140	195	202- 206	270- 274	-	433- 449	-	964- 970
Ech 115	-	138- 143	195	201	-	-	435- 477	-	970- 972
Ech 126	-	132- 138	185	-	272	-	455	-	954- 964
Ech 155	-	124- 138	189- 197	-	-	-	455- 465	-	964- 968
Ech 162	-	136- 142	185- 191	-	-	-	463- 465	-	960- 968

Tableau III.12 : Les différents modes observés caractéristiques de PbS après recuit.

Après le recuit, les mêmes pics sont présents, mais se déplacent légèrement par fois vers les grands nombre d'onde et par fois vers les petits nombre d'onde, on constate aussi l'émergence d'un très faible pic situé à 969 cm⁻¹, le pic situé à 96 cm⁻¹ est largement masqué (voir figure III.7) :

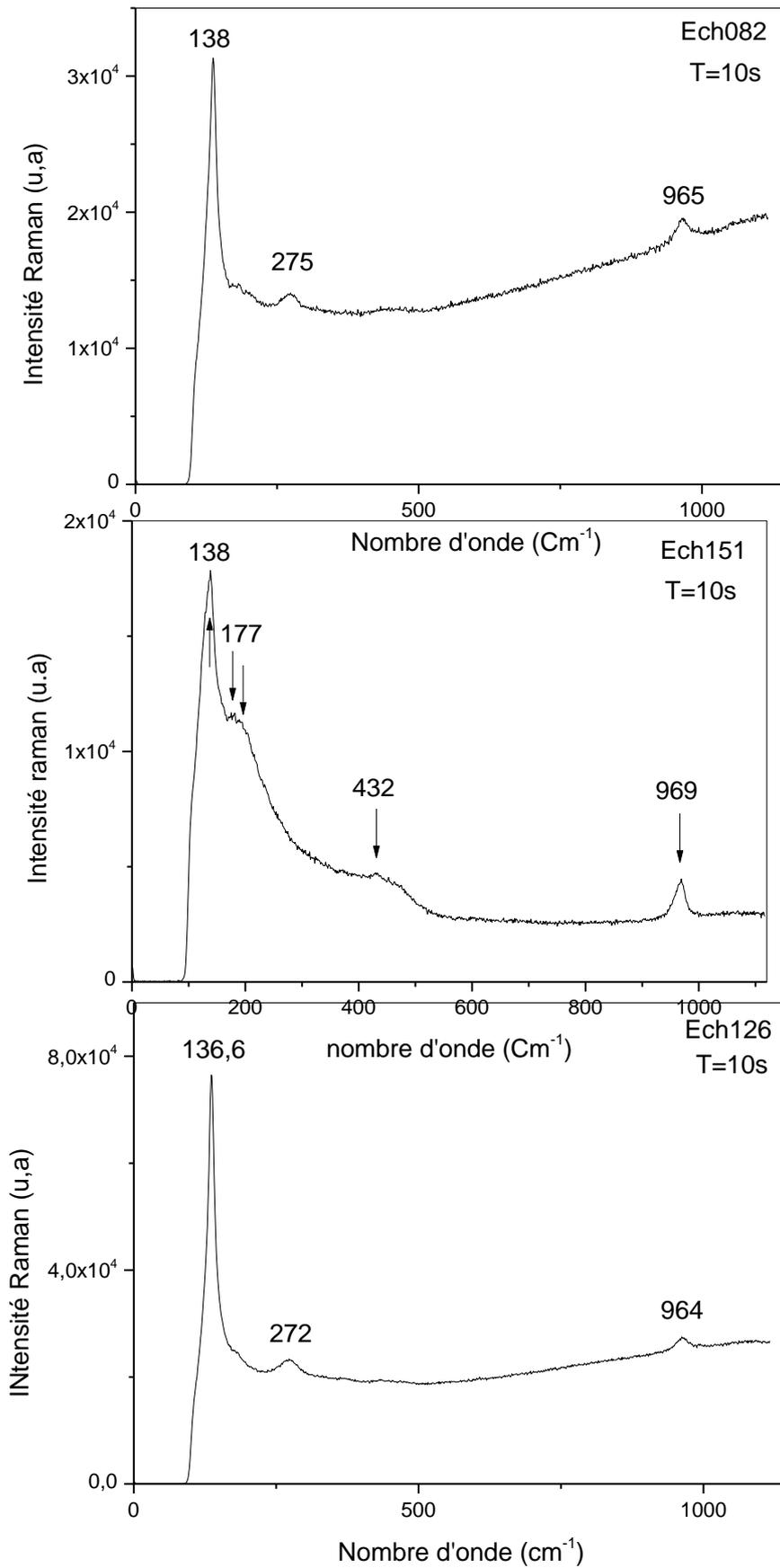


Figure III.8 : Spectre Diffusion Raman de couches PbS réalisés après recuit.

On peut dire que le recuit provoque par fois, un léger déplacement des modes de vibration vers les grands nombre d'onde (déplacement vers le bleu), et d'autre fois des déplacement vers les petits nombre d'onde (déplacement vers le rouge), sans pour autant les faire disparaître ou faire apparaître d'autres. C'est aussi le même effet, que celui provoqué par l'augmentation de concentrations de Pb ou de S, remarqué auparavant.

On constate aussi que l'intensité des pics augmente remarquablement avec l'épaisseur, ce qui est logique car le nombre de liaisons, participant dans le mode de vibration, augmente en fonction de la quantité de matière du film. Aussi il est remarquable de signaler l'intensité spectaculaire du pic à 136 cm^{-1} , cela est dû fort probablement à un phénomène de résonance entre l'onde Laser excitatrice et le mode de vibration de la liaison PbS correspondant. Enfin est-il nécessaire de remarquer l'augmentation non négligeable du petit pic situé à 966 cm^{-1} , et qui apparemment n'est pas dû à PbS, peut-être cela vient du substrat en verre.

III.2.2.3 Etudes des propriétés optiques :

Le point le plus important dans une caractérisation de couche mince, est l'étude de ses propriétés optiques (la transmittance, le coefficient d'absorption et le gap optique). Pour cela, nous avons réalisé cette caractérisation, en utilisant un spectrophotomètre à transmission Uv-Visible-Nir.

III.2.2.3.1 propriétés optiques avant recuit :

a. La transmittance :

Pour la mesure de la transmittance des couches minces de PbS, nous avons utilisé un Spectrophotomètre UV-Vis de type (UV-3101 PC-SHIMADZU) à double faisceau, l'un sert pour la référence (le substrat en verre : parce qu'il est transparent dans le domaine spectral utilisé), et l'autre pour l'échantillon (le substrat + la couche mince de Sulfure de Plomb). La gamme spectrale s'étend sur l'intervalle : $\lambda = 190$ à 3400 nm .

Les propriétés optiques en l'occurrence la transmittance et le coefficient d'absorption dans le visible, sont des propriétés importantes. La transmittance sera exploitée pour déduire un ensemble de paramètres parmi les quels, le gap optique, comme il a été détaillé dans le chapitre II.

Les spectres obtenus donnent la variation relative de la transmittance $T(\%)$ en fonction de la longueur d'onde λ (nm), pour les échantillons préparés, avec différentes concentrations.

Ces échantillons sont groupés en deux séries : une première série utilisant le NaOH comme complexant, et une deuxième série utilisant le KOH.

Le dépouillement de ces spectres a permis de constater les faits suivants :

- Tout d'abord, nous constatons l'absence de franges d'interférence dans la région de grande longueur d'onde. Ces derniers sont dus aux réflexions multiples aux niveaux des interfaces film/substrat et film/air. Il faut rappeler que ces franges d'interférence n'apparaissent que lorsque l'interface film/air est parfaitement lisse. En présence de rugosité en surface, la lumière sera diffusée au lieu qu'elle y soit réfléchi. Par conséquent nous concluons que la surface de nos films est rugueuse.
- une région de faible absorption ($\lambda > 900$ nm) : la valeur de la transmittance est de l'ordre de 60 à 100%. Ce qui confère aux couches minces de PbS, le caractère de films transparents. Cette région correspond en général à l'absorption fondamentale, et elle est exploitée pour la détermination du gap (l'extrapolation linéaire de la courbe $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$, permet de déterminer la valeur de la largeur de la bande interdite), c'est la raison pour laquelle, le PbS est utilisé dans les dispositifs à détection infrarouge.
- Une région de forte absorption : cette région correspond à l'absorption secondaire ($\lambda < 900$ nm), comme il a été expliqué dans les chapitres précédents, elle correspond aux transitions électroniques inter-bande. Avec ce genre de faible transmittance, les films indiquent qu'ils sont de bons absorbants de rayonnement, et peuvent être employés comme des couches absorbantes dans des dispositifs optoélectroniques.

Sur la figure III.9- III.10, nous avons reporté les différents spectres obtenus selon la gamme de longueur d'onde choisie, pour les deux séries (NaOH ou KOH).

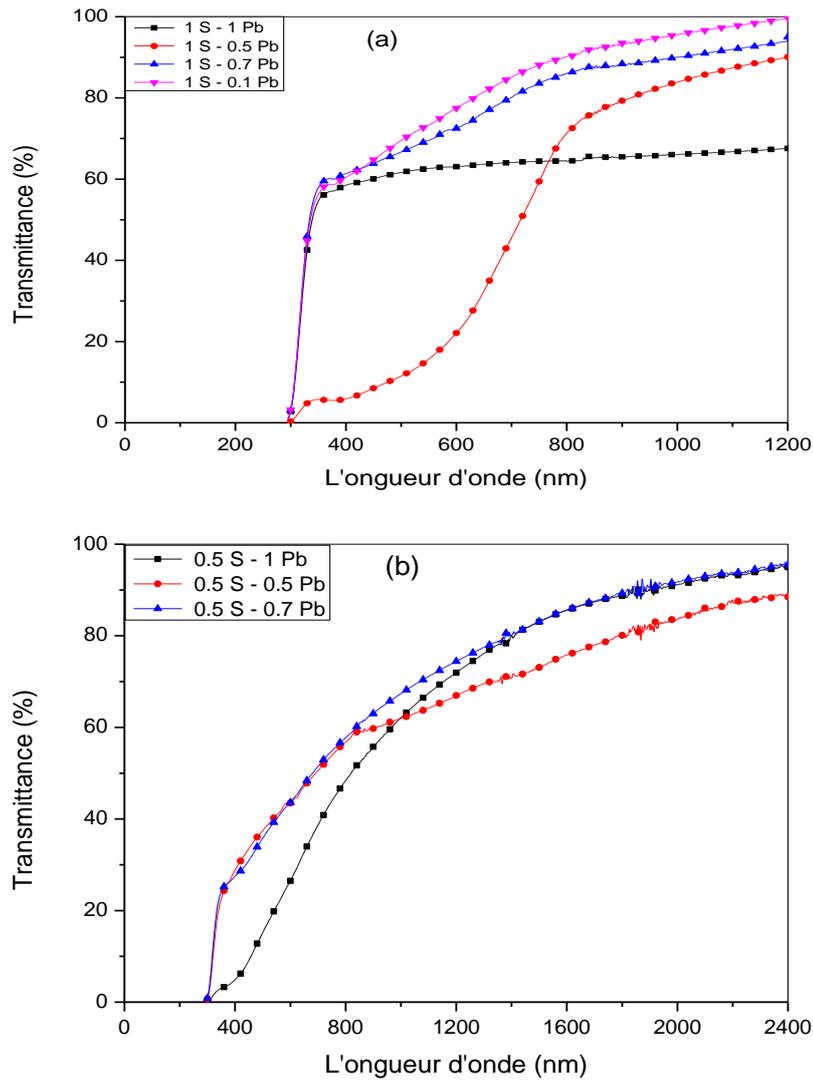


Figure III.9 : Spectre de transmittance Uv-Visible de PbS obtenu avec NaOH (a) la gamme 200-1200nm, et (b) la gamme 200-2400nm.

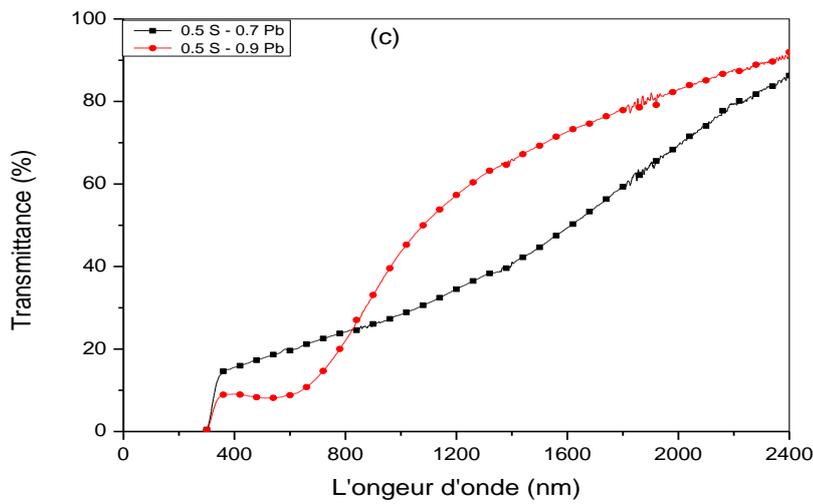


Figure III.10 : Spectre obtenu avec KOH pour la gamme 200-2400nm.

On remarque une certaine différence entre la première série et la deuxième, dans cette dernière, le premier seuil d'absorption n'est pas très visible, en comparaison avec la première, et la région de forte transparence est située au delà de 900 nm. Et on peut constater aussi, que la transmittance augmente avec la concentration du plomb et l'alcalinité (NaOH ou KOH).

Des résultats semblables ont été rapportés par Valenzuela et al.(2003) et Seghaier et al.(2005), avec une transmittance inférieure à 50%[13].

b. L'absorbance:

A partir des courbes de transmittance, nous avons déduit les courbes d'absorbance en fonction de la longueur d'onde, et ensuite en fonction de l'énergie des photons.

Sur les figures III.11 et III.12, nous avons reporté les spectres d'absorbance de couches de PbS pour différentes concentrations et pour différentes gammes de longueur d'onde :

- (a) : NaOH et 200-1200nm
- (b) : NaOH et 200-2400nm
- (c) : KOH et 200-2400nm

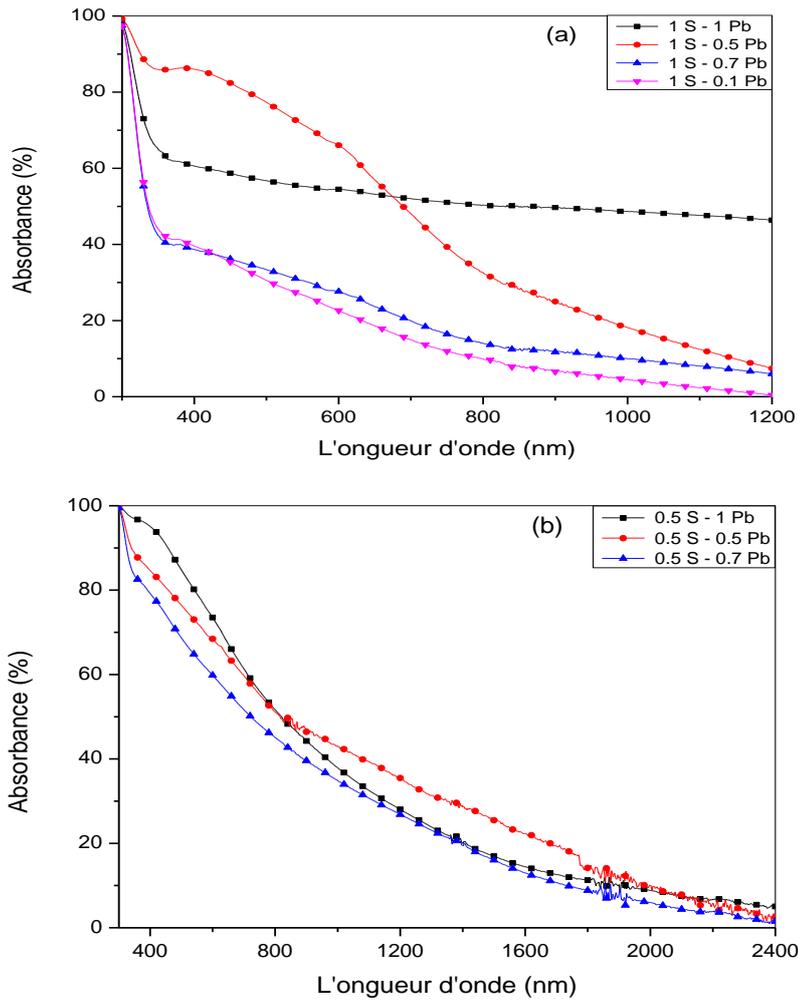


Figure III.11 : Spectre d'absorbance Uv-Visible de PbS Obtenu avec NaOH
 (a) la gamme 200-1200 et (b) la gamme 200-2400nm

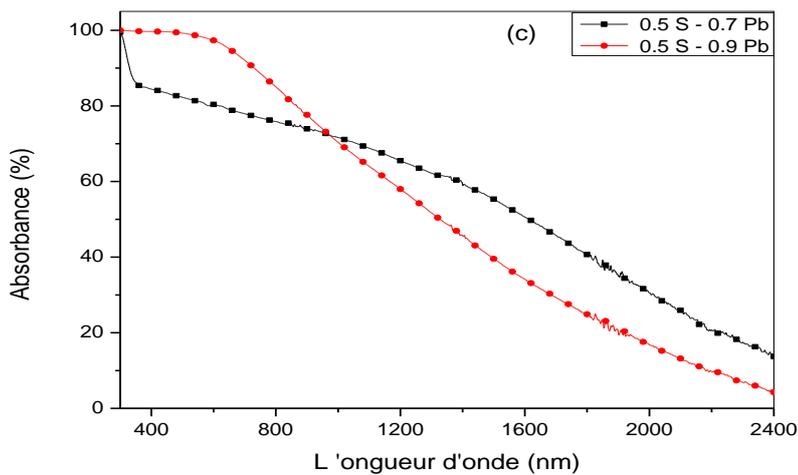


Figure III.12 : Spectre d'absorbance Uv-Visible de PbS obtenu avec KOH, pour la gamme 200-2400nm.

À partir des spectres d'absorbance précédents, nous avons déduit les spectres équivalents, en fonction de l'énergie des photons incidents (voir figure III.13-III.14) :

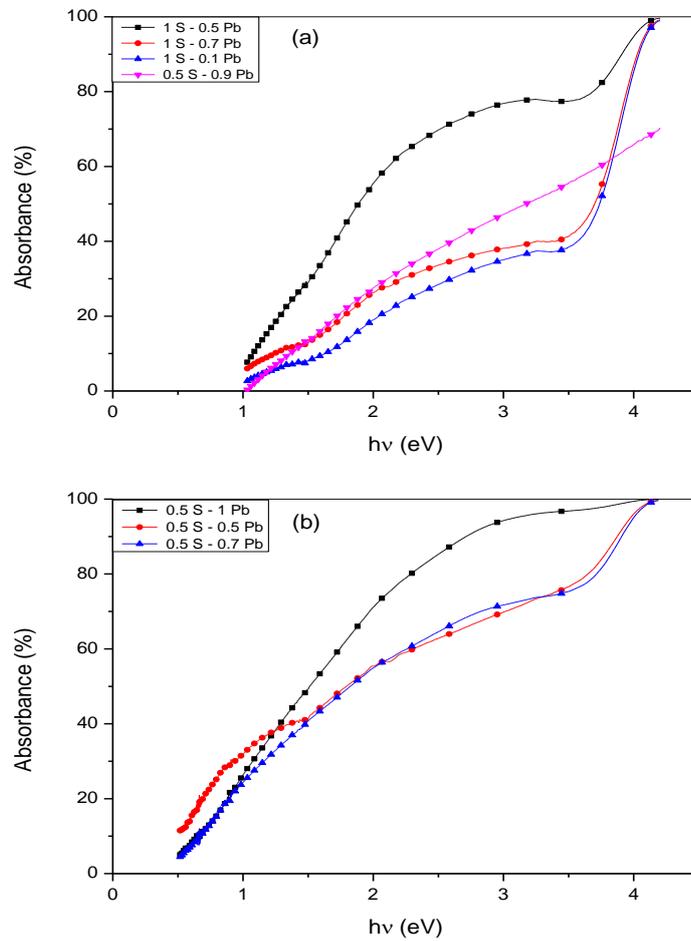


Figure III.13 : Spectre d'absorbance Uv-Visible de PbS obtenu avec NaOH en fonction de $h\nu$ pour : (a)200-1200nm, (b) 200-2400nm.

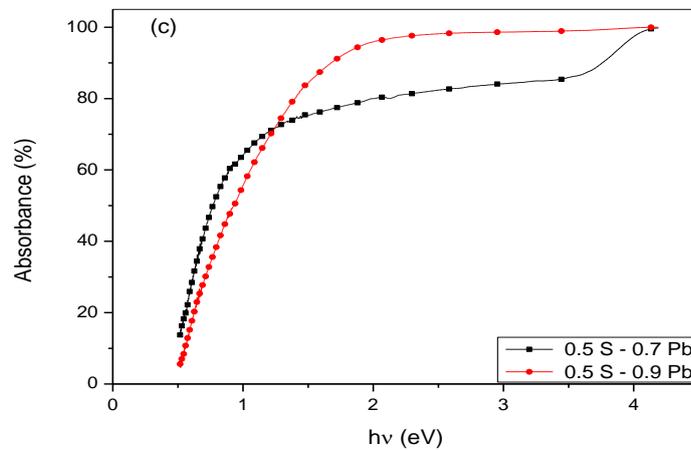


Figure III.14 : Spectre d'absorbance Uv-Visible de PbS obtenu avec KOH en fonction de $h\nu$ pour la gamme 200-2400nm.

On constate le même comportement que soit par rapport à NaOH ou KOH, par contre pour les spectres (200- 2400nm), obtenus avec NaOH, on remarque que le second seuil d'absorption possède une pente beaucoup plus raide.

c. Le coefficient d'absorption :

À partir des courbes de transmittance précédentes, nous avons déterminé les coefficients d'absorption en utilisant, les relations développées plus haut, pour différentes gammes de longueur d'onde, les résultats sont représentés sur l'ensemble des figures III.15-III.16 et III.17 :

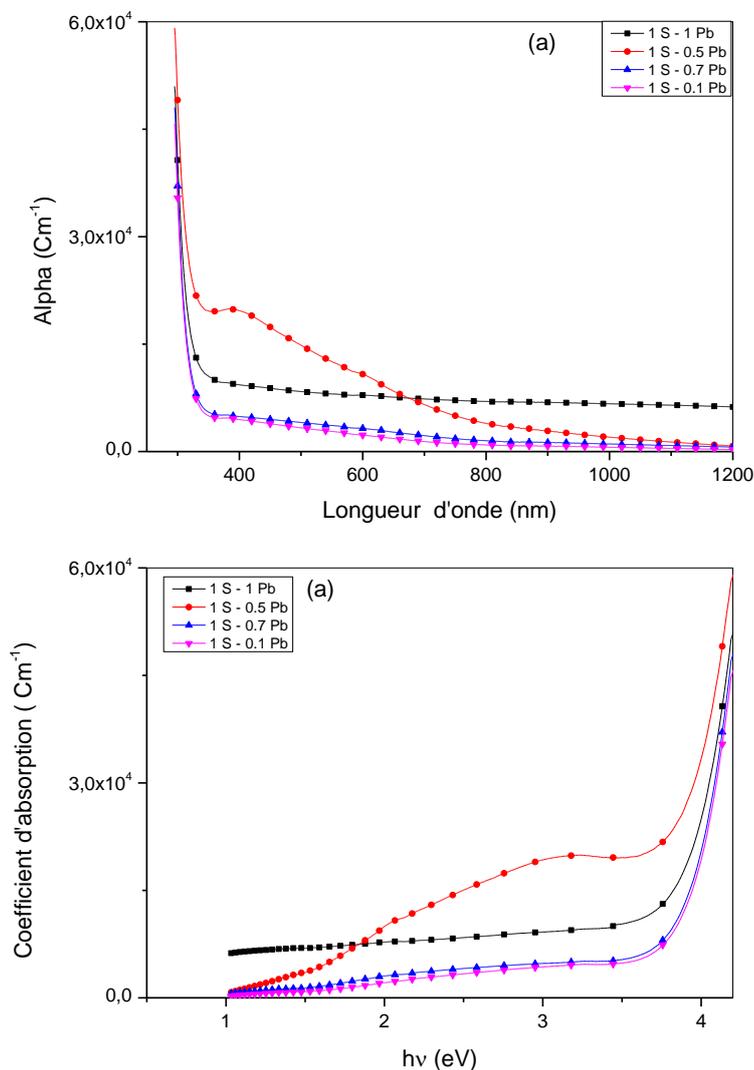


Figure III.15: Le coefficient d'absorption de PbS obtenu avec NaOH en fonction de la longueur d'onde et $h\nu$ pour la gamme (200-1200nm).

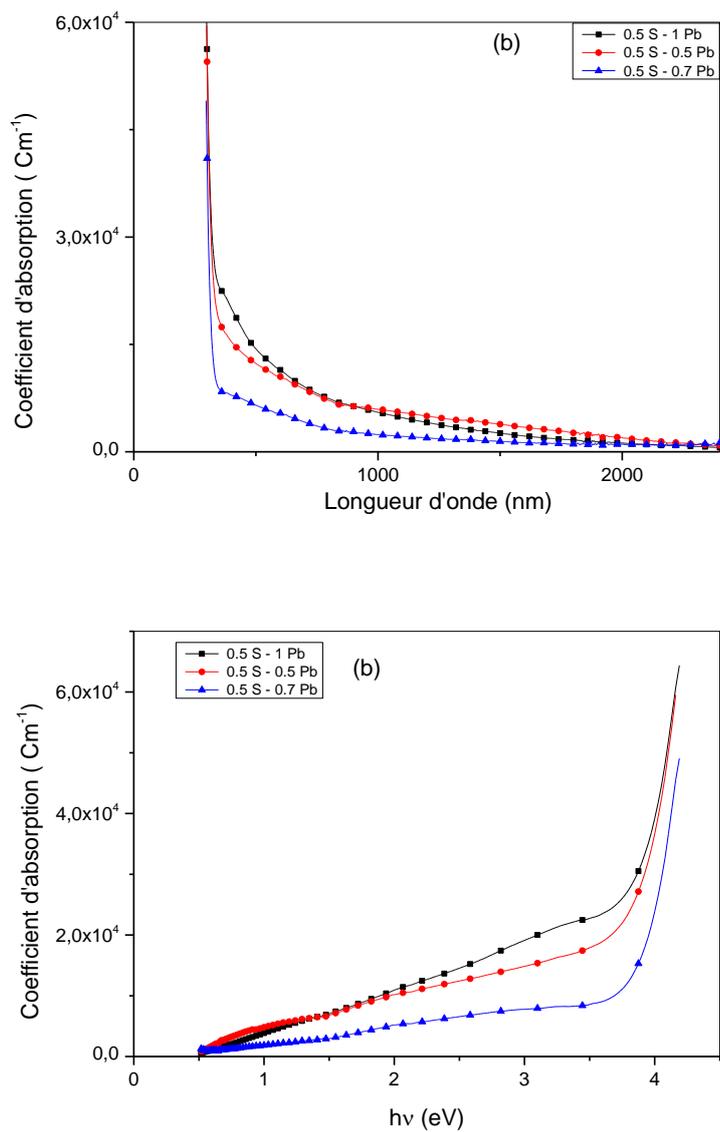


Figure III.16: Le coefficient d'absorption de PbS obtenu avec NaOH en fonction de la longueur d'onde et $h\nu$ pour la gamme (200-2400nm).

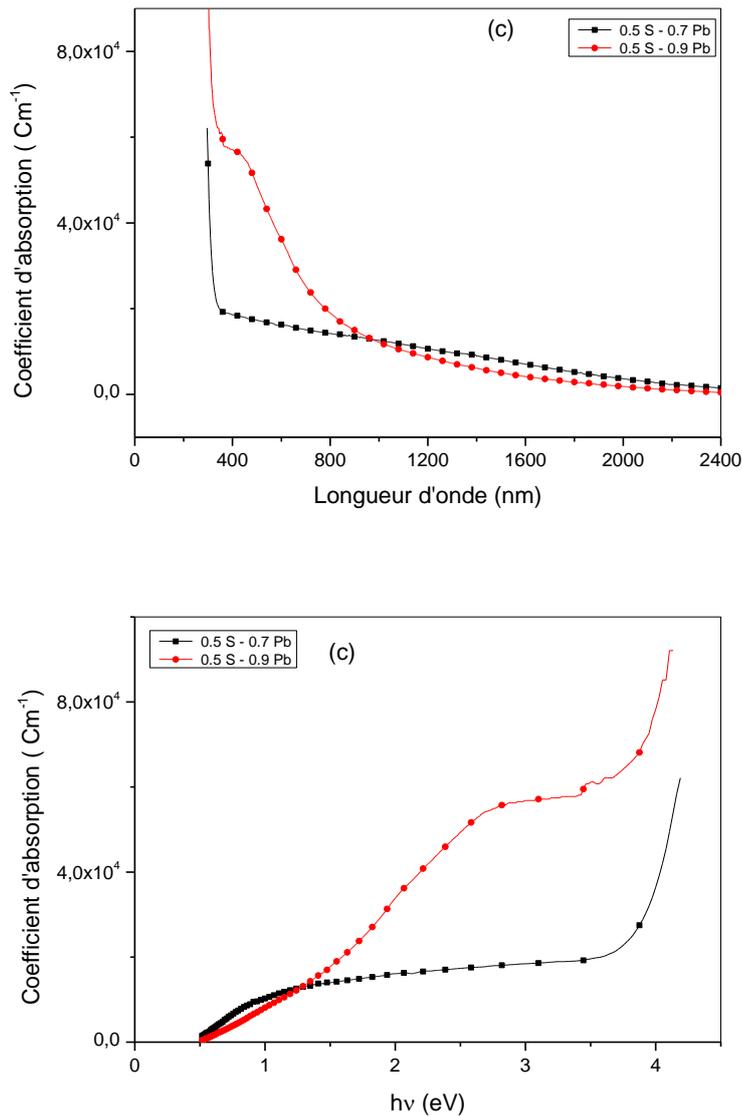


Figure III.17: Le coefficient d'absorption de PbS obtenu avec KOH en fonction de la longueur d'onde et $h\nu$ pour la gamme (200-2400nm).

On remarque sur l'ensemble des spectres la présence, au moins de deux seuils d'absorption, le premier situé autour de 4 eV, et le second se trouve autour de 1.5 eV.

Il est bien admis qu'un matériau peut être qualifié d'un bon absorbeur optique, si son coefficient d'absorption est supérieur à 10^4 cm^{-1} . Dans notre cas, et pour l'ensemble des couches déposées, nous avons trouvé une valeur de l'ordre de $10^4 (\text{cm}^{-1})$ et plus, ce qui montre le bon caractère d'absorbeur optique pour ce matériau.

Enfin pour terminer cette partie, et pour déterminer les seuils d'absorption et le gap optique, nous avons représenté pour l'ensemble des échantillons, La variation de $(ah\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ (voir les figures III.18, III.19) :

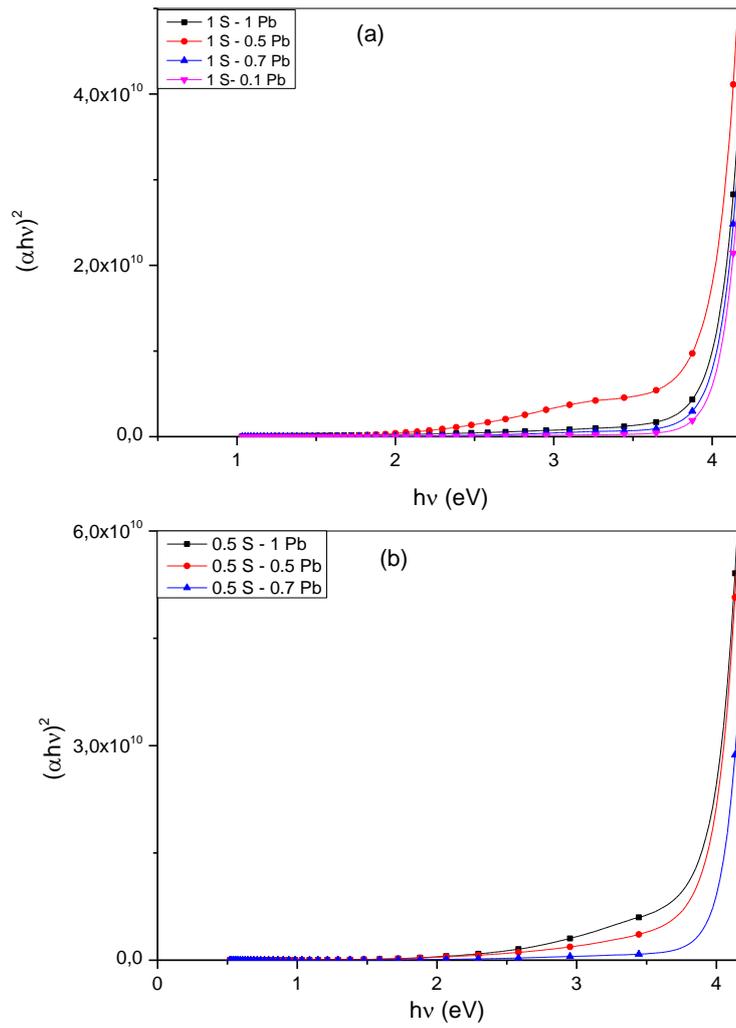


Figure III.18: $(\alpha hv)^2$ de PbS, obtenu avec NaOH en fonction de hv (a) la gammes 200-1200 et (b) la gamme 200-2400nm.

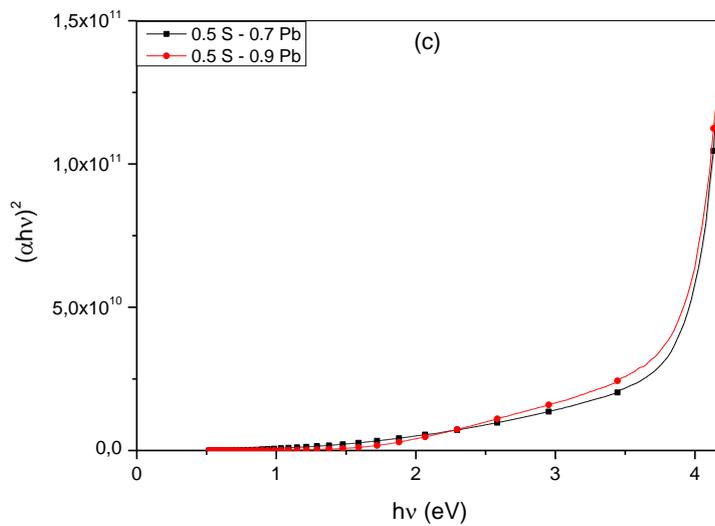


Figure III.19: $(\alpha hv)^2$ de PbS, obtenu avec KOH en fonction de hv pour la gamme 200-2400nm.

En général l'ensemble des courbes, ont pratiquement la même allure, à part un ou deux, qui méritent des investigations plus poussées.

d. Gap optique et désordre :

A partir des spectres de la fonction $(\alpha h\nu)^2$, nous avons déduit les gaps optiques E_g et le désordre E_{00} , selon la méthode décrite dans le chapitre précédent. Le désordre traduit la déformation de la structure : variations des longueurs de liaison Pb-S et angles de liaisons S-Pb-S et Pb-S-Pb, de leurs valeurs idéales dans le réseau cristallin. Nous rappelons que le dépôt par bain chimique est une technique dans laquelle la croissance du film se fait par réaction chimique en surface entre ions anioniques (S^{2-}) et cationiques (Pb^{2+}) ou par précipitation contrôlée des nanomatériaux PbS, selon les mécanismes de croissance mis en jeu. Dans cette situation les ions arrivant sur le substrat peuvent se coller au point de leur atterrissage, et par conséquent, les atomes dans le réseau du film formé, ne seront pas généralement dans leurs positions idéales, d'où l'apparition des écarts dans les longueurs ou les angles de la liaison Pb-S. Ces écarts, qui sont considérés comme défauts de structure, se manifestent au niveau électronique, par l'apparition des états d'énergie continus près des bords de bande interdite. Ces états sont aussi appelés états localisés de queue de bande, dont la largeur est désignée par E_{00} , connu aussi sous le nom d'énergie d'Urbach, caractéristique due désordre.

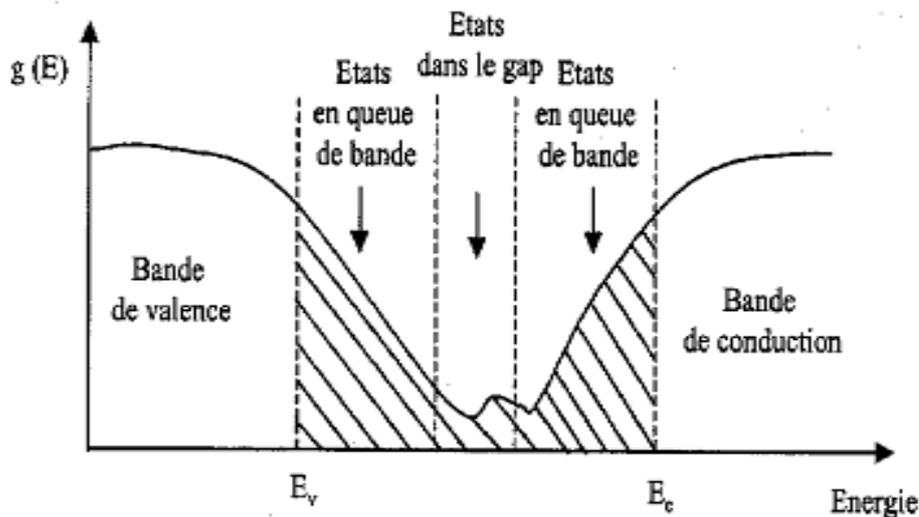


Figure III.20 : Structure de bandes électroniques dans l'état amorphe d'un matériau semiconducteur.

Sur la figure III.21 en bas, nous avons représenté les domaines, qui peuvent être utilisés pour la détermination du gap optique, dans ce cas de figure, le spectre présente deux (2) seuils d'absorption, le premier est situé autour 2.5 eV, et le deuxième se trouve au environ de 4 eV, il est possible de trouver plusieurs seuils, surtout quand il s'agit d'un matériau comme le PbS, connu pour ces différentes transitions électroniques.

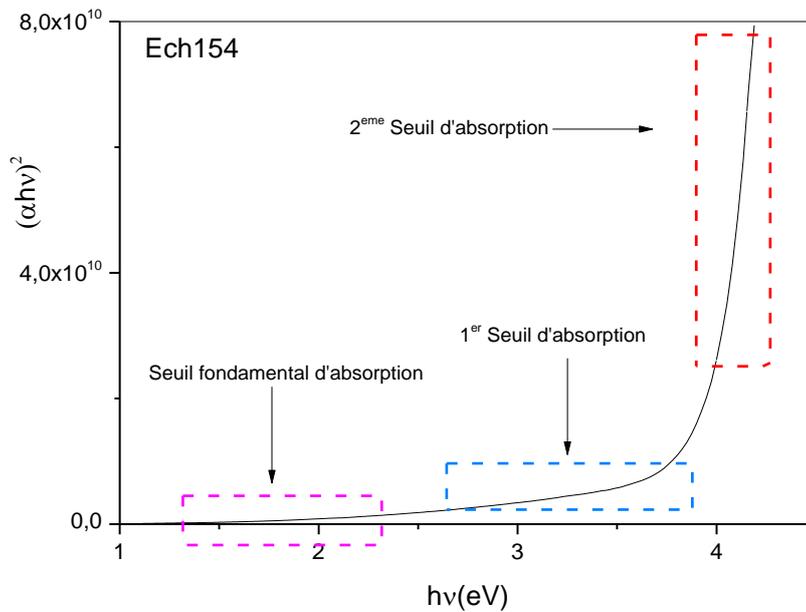


Figure III.21 : domaines convenables pour la détermination du gap optique E_g et les autres transitions.

Sur les figures suivantes III.22, nous avons montré comment déterminer, les différents seuils d'absorption, pour cela il est important d'isoler sur la courbe la partie correspondant à un seul seuil, et par la suite chercher l'extrapolation linéaire de la courbe, qui va couper l'axe des hv, juste à la valeur du gap. La figure illustre la manière pratique de cette opération :

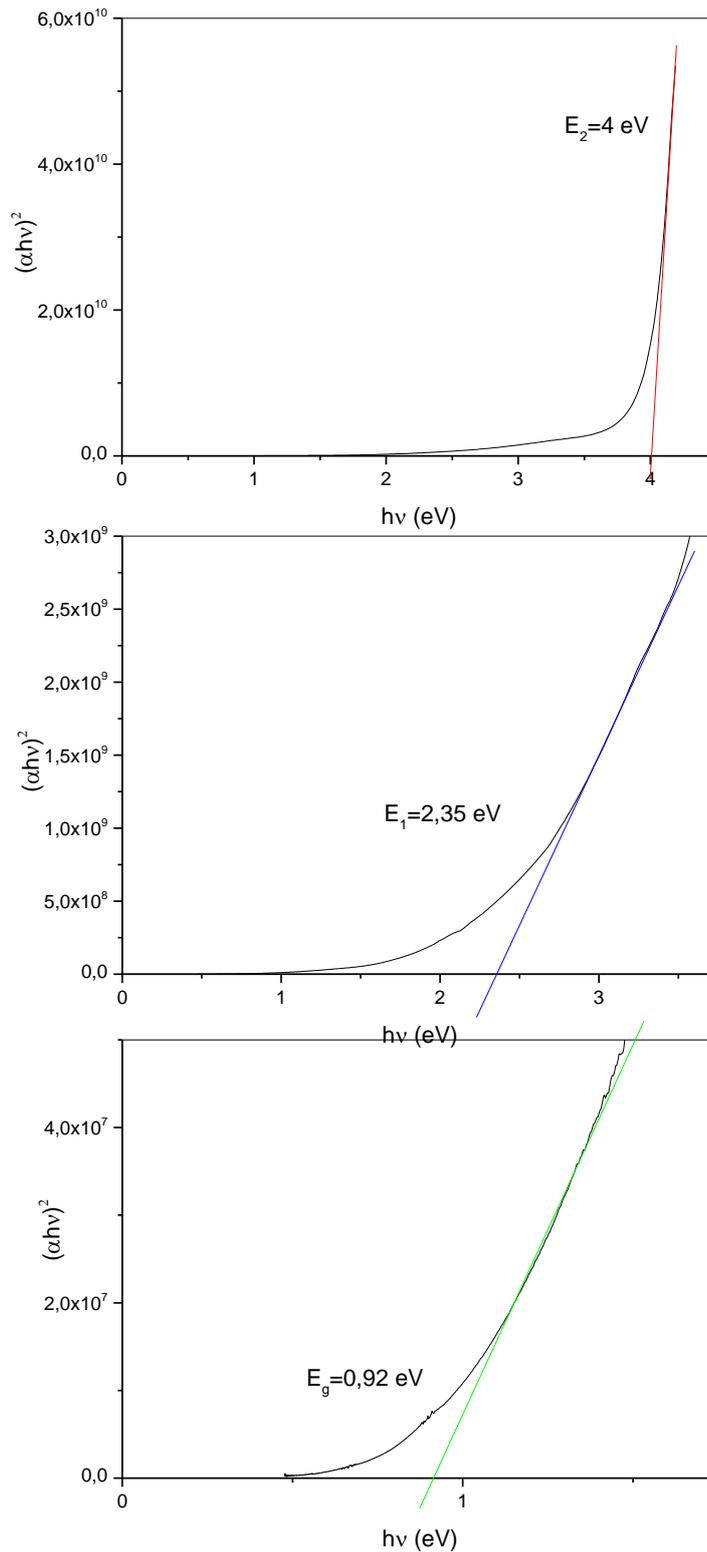


Figure III.22 : Méthode graphique utilisée pour la détermination du gap optique E_g et les transitions secondaires.

Enfin pour terminer cette partie, nous avons reporté dans le tableau III.13, l'ensemble des résultats, pour le gap et les autres transitions :

	Echantillon	E_g (eV)	E_1 (eV)	E_2 (eV)
1ere série (NAOH)	Ech071-076	0.71 – 1.16	1.88 – 2.46	4 – 4.06
	Ech091-096	0.9 – 1.48	2.08 – 2.5	3.90 – 3.98
	Ech121-126	0.8 – 1.7	1.81 – 2.44	2.15 – 3.86
	Ech131-136	0.95 – 1.66	2 – 2.3	3.84 – 4.06
	Ech141-146	1.26 – 1.84	2.23 – 2.76	3.46 – 3.94
	Ech151-156	0.67 – 0.9	1.16 – 1.70	3.17 – 3.97
2eme série (KOH)	Ech201-206	0.72 – 1.33	1.6 – 2.97	3.22 – 3.91
	Ech211-216	0.9 – 1.37	1.7 – 2.36	3.31 – 3.89
	Ech221-226	0.84 – 1.8	1.74 – 2.77	3.42 – 3.74

Tableau III.13 : Valeurs du gap et autres transitions observées pour l'ensemble des échantillons avant recuit.

Les valeurs que nous avons trouvées pour le gap et le désordre sont comparables à celles trouvées dans littérature [14].

Pour l'ensemble des films, le gap varie dans la gamme de 0.67 à 1.8 eV, ces valeurs sont proches des valeurs théoriques rapportées dans la littérature. D'après le tableau on peut déduire que la concentration de la solution influe très peu sur la variation du gap.

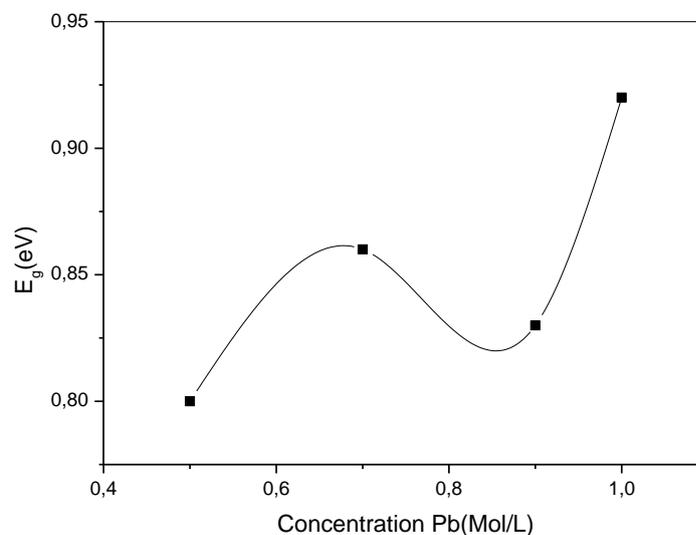


Figure III.23 : L'influence de la concentration de Pb sur le gap optique E_g .

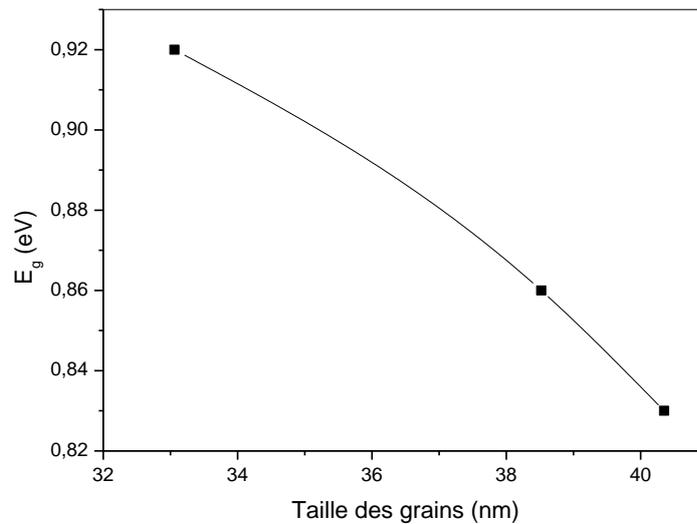


Figure III.24 : Variation du gap optique en fonction de la taille des grains.

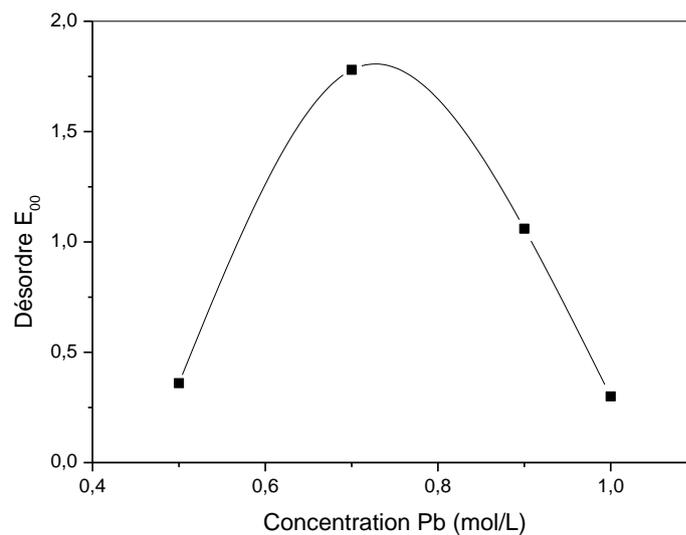


Figure III.25 : Influence de la concentration de Pb sur le désordre E_{00} .

III.2.2.3.2 Propriétés optiques après recuit :

Dans cette étude, nous avons mesuré les fonctions optiques essentielles, telles ; la transmittance, le coefficient d'absorption et le gap optique :

Sur la figure III.26, nous avons reporté la transmittance des couches en fonction de la longueur d'onde, on remarque une tendance particulière de l'échantillon Ech155, les autres spectres ont généralement la même allure.

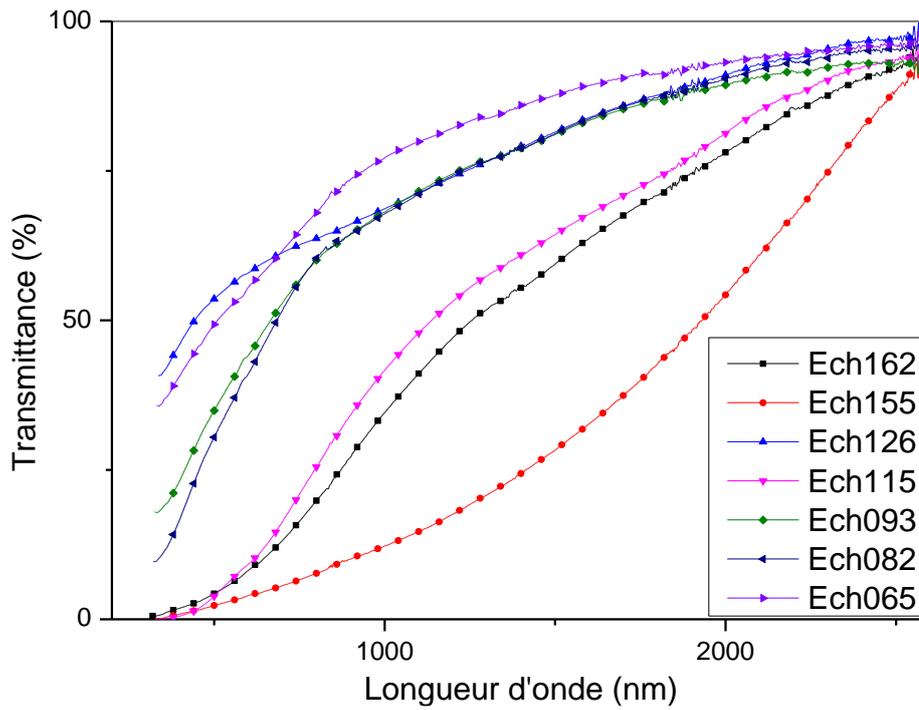


Figure III.26 : Spectres de transmittance pour l'ensemble des échantillons après recuits en fonction de la longueur d'onde.

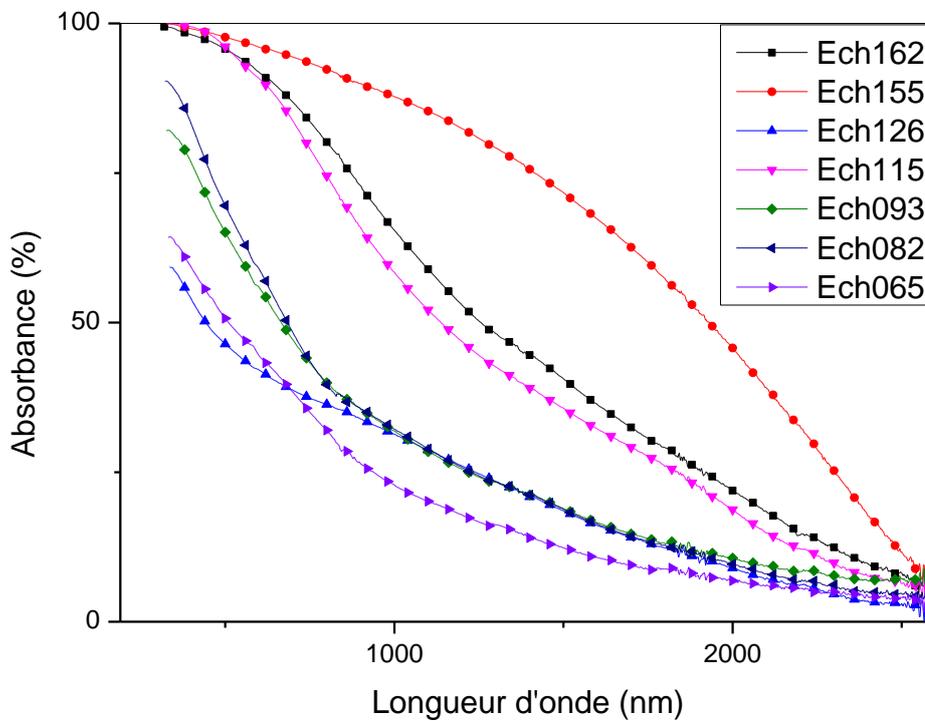


Figure III.27 : Spectres d'absorbance pour l'ensemble des échantillons après recuits en fonction de la longueur d'onde.

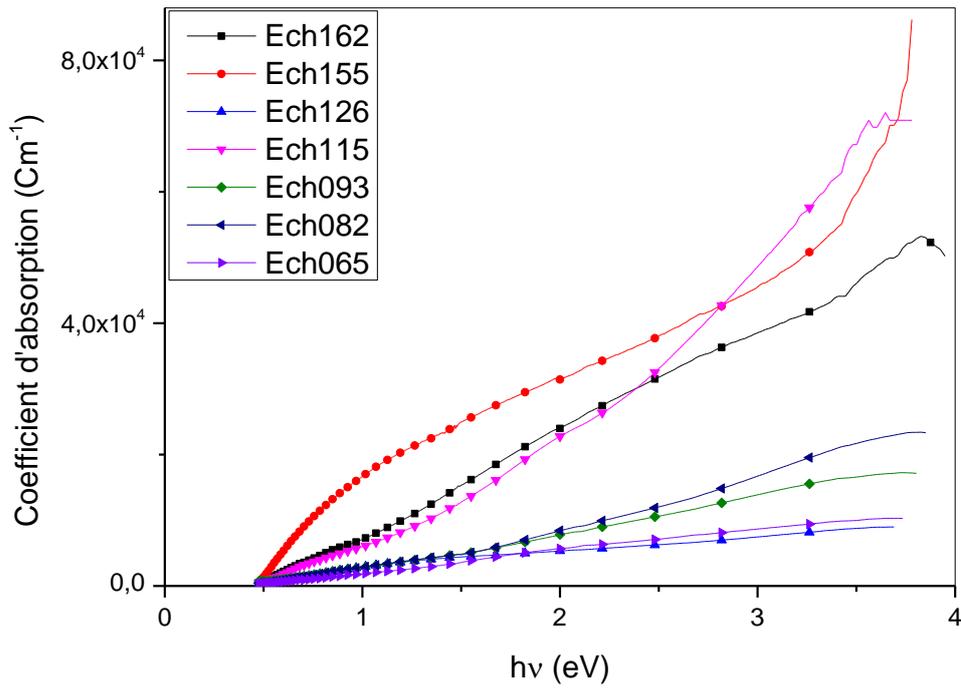


Figure III.28 : Coefficient d'absorption pour l'ensemble des échantillons après recuits, en fonction de $h\nu$.

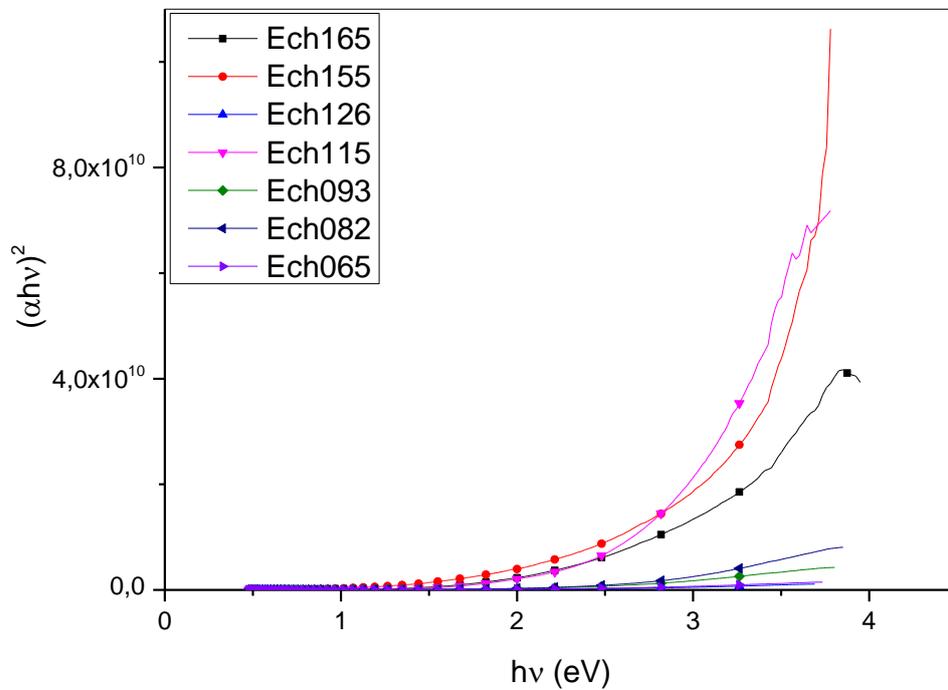


Figure III.29 : Spectres de $(\alpha h\nu)^2$ pour l'ensemble des échantillons après recuits en fonction de $h\nu$.

en faisant les mêmes calculs que pour la gamme avant recuit, nous avons pu déterminer les différents seuils d'absorption, l'ensemble des résultats est reporté dans le tableau III.14 ci-dessous :

Echantillon	E_g (eV)		E_1 (eV)		E_2 (eV)	
	Av.recuit	Ap.recuit	Av.recuit	Ap.recuit	Av.recuit	Ap.recuit
Ech065	1.33	1.24	2.48	2.12	3.81	2.61
Ech082	0.92	0.75	2.28	2.04	3.99	2.74
Ech093	0.8	0.74	2.34	2.12	4	2.5
Ech115	0.83	0.63	2.42	2.19	3.92	3.04
Ech126	0.86	0.64	2.28	1.78	4	2.47
Ech155	0.82	0.6	1.94	2.53	3.93	3.15
Ech162	0.8	0.76	1.85	2.02	3.97	2.96

Tableau III.14 : Valeurs du gap et autres transitions observées pour l'ensemble des échantillons, avant recuit et après recuit.

L'énergie de bande interdite obtenue, était du même ordre de grandeur que celle rapportée par Oriuku et al.(2009) [0.65 - 1.10 eV] et Popa et al. (2006)[0.41 - 2.7 eV]. Cette valeur de gap montre que les couches minces de PbS obtenues, sont aussi de bons absorbeurs de rayonnement infrarouge que de lumière visible [15].

Nous constatons que la molarité de la solution de dépôt, n'a apparemment pas d'influence sur la largeur de la bande interdite.

On remarque aussi que la valeur du gap optique diminue légèrement après le recuit, ceci peut être dû à la réduction de la densité des niveaux piège dans la région interdite.

Il est admis que le recuit guérit les défauts de la structure, et cause une redistribution des pièges, et par conséquent réduit la taille de la bande interdite [16].

Il faut signaler que la largeur du gap d'une structure nanocristalline de PbS, augmente quand la taille de cette dernière diminue.

Sur les figures III.30 et III.31, nous avons reporté la variation du gap et du désordre en fonction de la concentration du Plomb, nous constatons que ces deux grandeurs passent par un minimum pour une concentration de 0.8 mole/litre, normalement cela doit correspondre à une meilleure cristallisation des couches avec des tailles de grains remarquablement grandes.

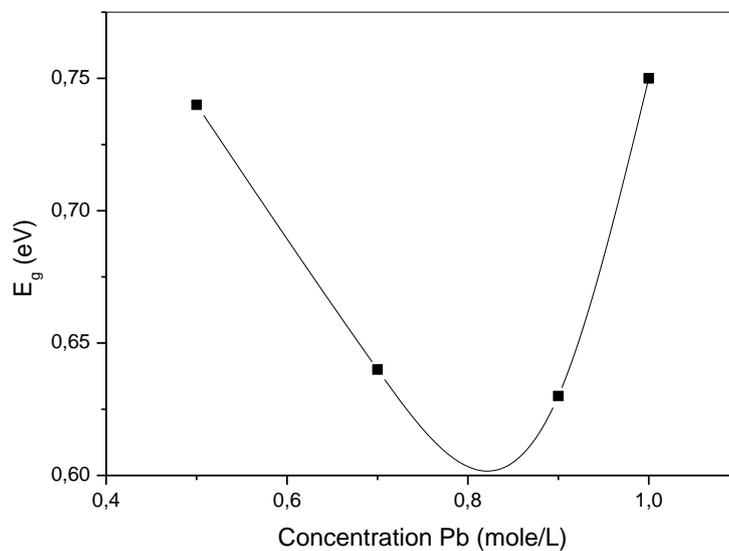


Figure III.30 : L'influence de la concentration de Pb sur le gap optique E_g .

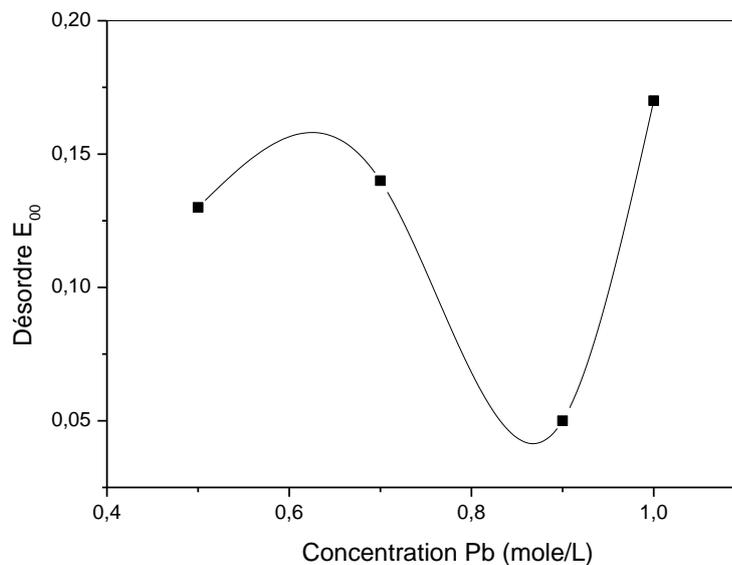


Figure III.31: L'influence de la concentration de Pb sur le désordre E_{00} .

III.2.2.4 Etudes des propriétés électriques :

III.2.2.4.1 Propriétés électriques avant recuit :

Les mesures électriques, ont été faites sur des structures coplanaires. Nous avons utilisé des contacts en or (Au) déposés par pulvérisation.

L'ensemble des caractéristiques courant-tension obtenues, sont ohmiques comme le justifie la linéarité de la caractéristique I(V) typique obtenu pour l'échantillon PbS déposé (la figure III.32). Cela confirme aussi la propriété d'absorbeur de PbS.

La conductivité électrique σ des films a été déduite à partir de la pente de la courbe I(V) et de la géométrie de l'échantillon.

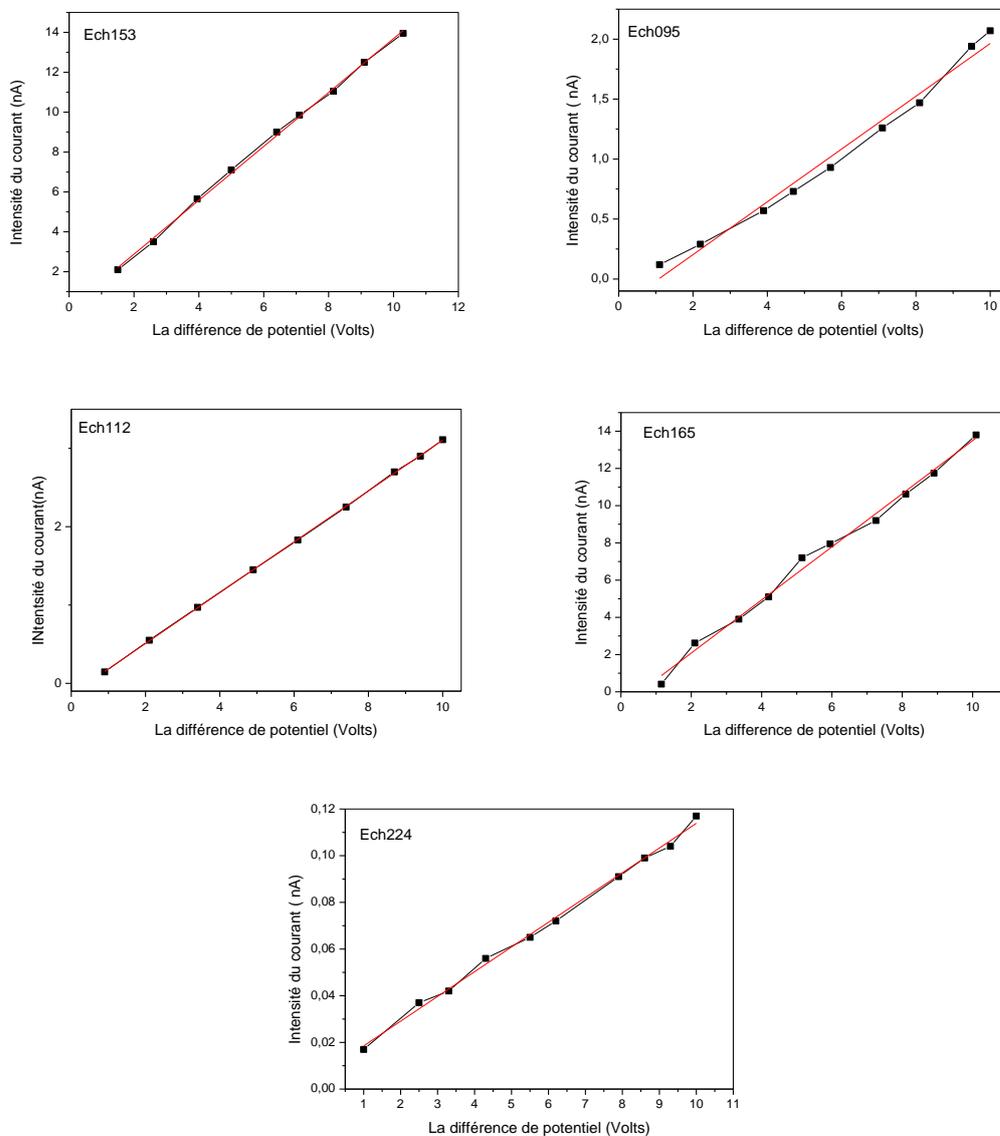


Figure III.32: Caractéristiques I(V) des échantillons PbS avant recuit .

Dans le tableau en bas, nous avons reporté les valeurs de la conductivité et résistivité déduites à partir des courbes précédentes, en utilisant les relations suivantes :

La distance entre les deux électrodes $L = 3mm$

L'épaisseur du film à caractériser : d

La largeur de l'électrode : $w = 5 mm$

La section de la couche conductrice $S = 5 \cdot 10^{-9} m^2$

La résistance R :
$$R = \rho \frac{L}{S} = \rho \frac{L}{wd} = \left(\frac{1}{\sigma}\right) \left(\frac{L}{wd}\right)$$

La conductivité électrique du film σ .
$$\sigma = \left(\frac{L}{wd}\right) \left(\frac{1}{R}\right).$$

Echantillon	$\sigma \times 10^{-6} (\Omega \text{ cm})^{-1}$	$\rho \times 10^{+5} (\Omega \text{ cm})$	$R \times 10^9 (\Omega)$
Ech 095	1.31	7.6	4.56
Ech 112	1.96	5.1	3.06
Ech 153	41.6	0.24	0.74
Ech 165	9	1.1	0.67
Ech 224	6.7×10^{-2}	148	89.3

Tableau III.15 : Les valeurs de la conductivité et la résistivité des échantillons PbS avant recuit.

Il faut noter que la conductivité du PbS est contrôlée essentiellement par deux types de défauts, les lacunes de Pb et les sites vacants du soufre. Tous les deux responsables de l'augmentation des porteurs libres dans le réseau des films. Par conséquent la conductivité augmente ou diminue selon que la concentration de ces défauts augmente ou diminue.

Il est à remarquer que, la conductivité de PbS, est très faible devant les bons semiconducteurs, et c'est la raison pour laquelle, il est surtout utilisé comme couche absorbante dans les dispositifs photovoltaïque.

III.2.2.4.2 Propriétés après recuit :

Le but du recuit est de guérir les défauts et lacunes présents dans la couche, ce qui signifie que dans le cas de ces films, l'augmentation ou la diminution de la conductivité, est due principalement à l'augmentation ou la diminution de la mobilité des électrons à cause de l'augmentation ou la diminution de la taille des grains. On ne peut pas

imaginer que le recuit, peut augmenter la concentration des porteurs de charge, étant donné le caractère résistif de PbS

Les mesures de résistivité à différentes concentrations, indiquent que la nature et le degré d'amorphisation des films, dépendent considérablement de la concentration.

Sur la figure III.33, nous avons rapporté la caractéristique I(V) pour deux échantillons seulement, l'intensité du courant était très faible de l'ordre 10^{-12} ampère.

Sur la figure nous remarquons le caractère ohmique dominant avec une augmentation remarquable de la résistivité après recuit.

Sur le tableau III.16, nous avons reporté les valeurs de la résistivité et conductivité des échantillons étudiés, où l'on constate la diminution de la conductivité après le recuit.

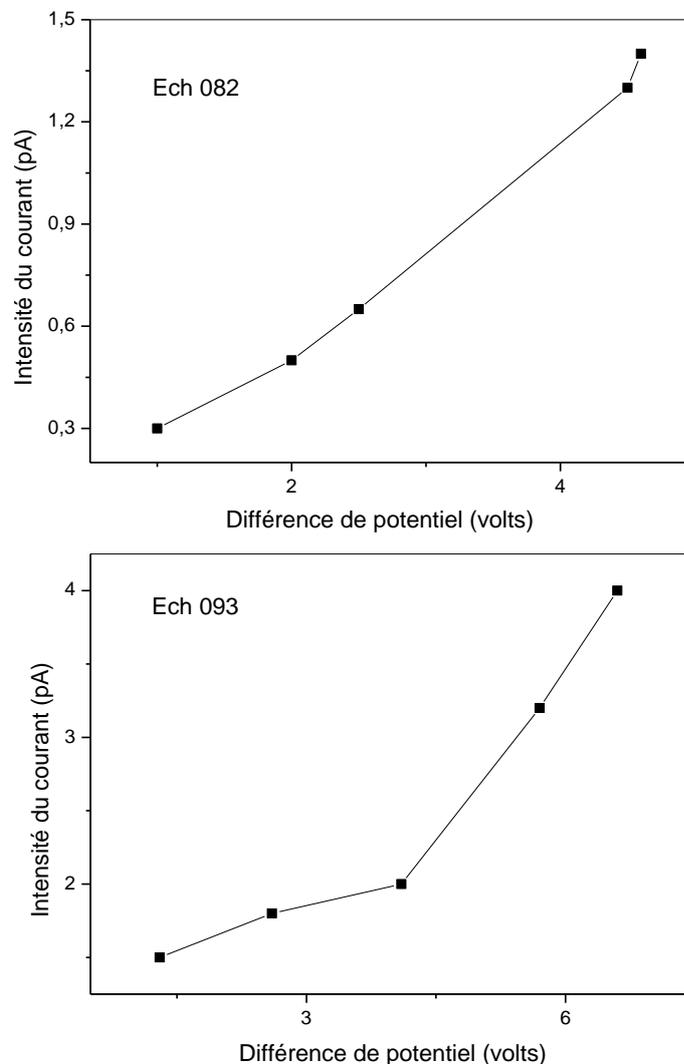


Figure III.33 : caractéristiques I(V) des échantillons PbS.

Echantillon	$\sigma \times 10^{-9} (\Omega \text{ cm})^{-1}$	$\rho \times 10^{+8} (\Omega \text{ cm})$
Ech 082	1.22	8.18
Ech 093	2.83	3.53

Tableau III.16 : Valeurs de la conductivité et de la résistivité des échantillons PbS après recuit.

Conclusion générale

Conclusion générale

Le travail effectué, est constitué de deux étapes :

- Elaboration et caractérisation de couches minces de sulfure de Plomb, déposées par bain chimique, à température ambiante.
- Recuit des couches minces élaborées à l'air libre à la température $T_r=200^\circ\text{c}$

C'est le prolongement d'une série de travaux réalisés ces deux dernières années au sein de notre équipe ; et qui concerne les couches minces des matériaux semi-conducteurs de la classe III-VI, tel que : PbS, PbSe et PbTe. Pour le moment, ce travail se limite au PbS seulement.

Ces couches minces ont été élaborées par la voie de bain chimique, une méthode facile à réaliser, et plus souvent utilisée par un grand nombre de chercheurs, elle s'adapte facilement à ce genre de matériau, facile à maitre au point, très économique, elle ne nécessite que peu d'outils simples, permet un contrôle facile des paramètres de dépôt. Elle donne des couches homogènes, de bonnes qualités physiques. Historiquement les premiers films PbS ont été déposés par cette méthode.

Ce travail, est constitué de deux étapes qui étudient de l'effet de deux paramètres :

- La concentration des différents constituants dans la solution, et l'alcalinité du bain (utilisation des réactifs : NaOH ou KOH)
- La température de recuit $T_r (=200^\circ\text{c})$.

Les composés sources utilisés sont :

- L'acétate de Plomb [$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4\text{Pb} \cdot (3\text{H}_2\text{O})$] source de Plomb.
- La Thiourea [$\text{CS}(\text{NH}_2)_2$] comme source de soufre.

En faisant varier les concentrations de ces composés de la façon suivante:

- Première série (NaOH)

Echantillon	$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4\text{Pb} \cdot 3\text{H}_2\text{O}(\text{mol/l})$	$\text{CS}(\text{NH}_2)_2(\text{mol/l})$
Ech071-076	1.0	1.0
Ech081-086	1.0	1.0
Ech091-096	0.5	1.0
Ech101-106	0.3	1.0
Ech121-126	0.7	1.0
Ech131-136	0.1	1.0
Ech141-146	0.9	0.5
Ech151-156	0.7	0.5
Ech161-166	0.9	0.5
Ech171-176	0.1	0.5

Conclusion générale

➤ Deuxième série (KOH)

Echantillon	C ₄ H ₆ O ₄ Pb.3H ₂ O(mol /l)	CS(NH ₂) ₂ (mol/l)
Ech201-206	1.0	0.5
Ech211-216	0.5	0.5
Ech221-226	0.7	0.5
Ech231-236	0.3	0.5
Ech241-246	0.1	0.5

Le temps de dépôt a été fixé pour l'ensemble des deux séries à 24 Heures

La caractérisation structurale :

Pour cela deux techniques complémentaires ont été utilisées, la diffraction de rayon X, et la spectrométrie Raman.

La diffraction de rayon X :

Sur l'ensemble des échantillons ; nous avons réalisé une dizaine de spectres, avec une plage de [10° - 90°], sachant que les diffractions de PbS, sont situées entre 20° et 70°,

Le dépouillement de ces spectres a mis en évidence les faits suivants :

- L'ensemble des spectres présente des pics intenses et très étroits
- la majorité des pics ont été identifiés comme étant ceux de PbS.
- Les pics attribués à PbS, coïncident convenablement avec les pics standards, ce qui confirme la nature PbS des dépôts.
- Certains pics ne sont pas présents dans les fiches ASTM de PbS, ce qui a permis l'identification des phases :
 - PbS₂ et Pb₂S₃
 - PbO, PbO₂, et Pb₂O₃

La présence de la phase PbO est due, d'un côté à la présence de l'oxygène dans la constitution du bain, et d'un autre côté à cause de l'atmosphère dans lequel les dépôts ont été réalisés.

- L'estimation de la taille moyenne des cristallites à partir du pic principal, donne une valeur de l'ordre de [17 - 40]nm, ce qui est un résultat positif en vue des données bibliographiques.

La diffusion Raman :

Nous avons utilisé les spectres Raman réalisés dans un but qualitatif, pour vérifier la les résultats de DRX.

Conclusion générale

La caractérisation par diffusion Raman, a permis, de recenser et reconstituer les différents modes de vibration présents dans la structure, et leurs activation par des longueurs d'ondes bien déterminées, ces modes n'apparaissent pas tous en même temps, la longueur d'onde laser utilisée, active certains d'entre eux, les autres modes restent inactifs.

Tous les modes de vibration recueillis dans nos spectres, ont été identifiés au matériau PbS, l'intensité des pics révèle la structure microcristalline des couches.

La spectroscopie Uv-Visible :

Nous avons effectué des mesures de la Transmittance optique, dans les intervalles de longueur d'onde : [200-1200], [200-2400] et [200-2700] nm, à l'aide d'un Spectrophotomètre UV-Visible.

L'étude des spectres nous a permis de remarquer les faits suivants :

- L'existence de plusieurs seuils d'absorption :
 - Le premier est situé entre 250-300 nm pour l'ensemble des échantillons
 - Le deuxième est situé entre 900-1300 nm, il apparaît dans certains spectres seulement, il représente un résultat nouveau pour nous cette année.
 - Le troisième qui se situe autour de 2400 nm, n'apparaît que partiellement dans le troisième intervalle, et des fois des phénomènes de saturation le rendent invisible, par exemple on remarque dans cette partie du spectre une bosse qui dépasse 160%, ce qui reste à expliquer. Il se peut le substrat en verre y est pour quelque chose.

Le coefficient d'absorption déterminé, est toujours supérieur à 10^4 cm^{-1} , ce qui confirme que ces échantillons sont des absorbeurs, comme on le remarque dans les publications scientifiques.

Le tracé de la fonction $(ah\nu)^2$ en fonction $(h\nu)$; a permis d'estimer la largeur du gap optique et les différentes transitions électroniques, les seuils observés plus haut nous donnent les estimations :

- Transition fondamentale : $E_g [0.65 - 1.24] \text{ eV}$
- Deuxième transition : $E_I [1.5 - 2.1] \text{ eV}$
- Troisième transition : $E_2 [3.5 - 4.1] \text{ eV}$

Ces résultats sont en accord avec la littérature sur le PbS, cela est dû peut-être à la bonne qualité des films (moins de désordre et grande taille des cristallites), à la différence de l'année passé où les résultats étaient moins bons.

Conclusion générale

La caractérisation électrique :

A partir des courbes $I=f(V)$, nous avons calculé la valeur de la conductivité électrique, en utilisant la technique à deux pointes, on constate le même ordre de grandeur pour l'ensemble des échantillons caractérisés, elle est située dans l'intervalle :

$$[1.31 - 41.6] 10^{-6}(\Omega.cm^{-1})$$

Ce qui montre le caractère résistif de PbS, et justifie son utilisation comme absorbeur. Pour conclure nous pensons que, nous avons pu mettre à nu quelques aspects, mais il reste beaucoup à faire, surtout en ce qui concerne les conditions optimales de dépôt et l'exploration dans le domaine infrarouge, espérons que cela pourra-être fait au cours de l'année prochaine et les années à venir.

La caractérisation après recuit :

En général, nous pouvons dire que ce recuit n'a pas donné l'effet escompté, du fait de la température $T_r = 200^\circ C$, qui assez faible pour provoquer les arrangements nécessaires sur les caractéristiques des couches.

En vérité, nous avons été prudents de ne pas endommager la composition des couches, plusieurs craintes, ont motivé notre démarche :

- Le risque d'oxydation au moment du recuit car celui-ci a été fait à l'air libre.
- L'oxydation et la libération des molécules SO_2 , et donc changement important de la composition de la couche.
- L'évaporation de soufre qui a une température $T_e = 446^\circ C$

Pour conclure, nous pensons que nous avons un travail de recherche assez original, nous avons mis en évidence pas mal de phénomènes, peut-être dans un autre projet nous améliorons plus la suite de cette étude.

Références

Références

Références de l'introduction générale

- [1] Richard Dalven. Infrared Physic, Pergamon Press. Great Britain 1969, Vol. 9, pp. 141-184.
- [2] E. Hoffman and P. Entel. hoffmann: submitted to World Scientific on November 2, 1999
- [3] R. S. Patil ,H. M. Pathan, P. Gujar and C. D. Lokhande J Mater Sci (2006) 41:5723–5725
- [4] Harumi Moreno-García, M.T.S. Nair, P.K. Nair Thin Solid Films 519 (2011) 2287–2295
- [5] C.I. Oriaku and J.C. Osuwa. The Pacific Journal of Science and Technology Volume 9. N°2. Nov 2008(Fall)

Références 1^{er} chapitre

- [1] S. Boudjadar. Cours Magister. Techniques de dépôt des couches minces .chap 2.
- [2] K. Zine Ali, Thèse de magister, Université Houari Boumediene Alger, (2003).
- [3] V. K. Lamer, R. H. Dinegar, J. Am. Chem. Soc., 1950, **72**, 4847.
- [4] K. D. Kim, H. T. Kim, Mater.lett. 2003, **57**, 3211.
- [5] S. Hariech, « Elaboration et caractérisation des couches minces de sulfure de cadmium (CdS) préparées par bain chimique (CBD) », Mémoire de Magister, Université Mentouri Constantine, 2009.
- [6] Javeed Akhtar. « Structural and Optoelectronic Studies of Lead Chalcogenide Thin Films and Nanocrystals» Thèse de Doctorat , School of Chemistry, The University of Manchester, Oxford Road.2010 .
- [7] O. Daranfad, « Elaboration et caractérisation des couches minces de Sulfure de Zinc préparées par spray ultrasonique », Mémoire de Magister, Université Mentouri- Constantine.
- [8] [http //michel.Hebin .pagesperso-orange.fr/physique/ couche/chap_ac1](http://michel.Hebin.pagesperso-orange.fr/physique/couche/chap_ac1).

- [9] T. Lindgren, M. Larsson, S. Lindquist, *Sol. Energy Mater. Sol Cells*, 73 (2002) 377389.
- [10] K. Kamli «Elaboration et caractérisations physico chimique des couches minces de sulfure d'étain par Spray ultra sonique» .Thèse de magister. Université Mohamed Khider-Biskra, 2013.
- [11] S. Hariech, « Elaboration et caractérisation des couches minces de sulfure de cadmium (CdS) préparées par bain chimique (CBD) », Mémoire de Magister, Université Mentouri Constantine, 2009.
- [12] T. Chattopadhyay, A. Werner, H. G. von Schnering, *Revue Phys. Appl.*, 19 (1984) 807-813.
- [13] L. Salmi,«Caractérisation des états d'interfaces des joints de grains dans CdTe », Mémoire de Magister, Université Mentouri Constantine, 2006.
- [14] H. Wiedemeier, H. G. Von Schnering, *Z. Krist.* 148 (1978) 295.
- [15] R. W. G. Wyckoff, *Crystal Structure* (John Wiley), 1 (1963) 89.
- [16] T. Kikegawa, H. Iwasaki, *Acta Crystallogr. B* 39 (1983) 158.
- [17] <http://fr.wikipedia.org>.
- [18] J. Singh, John Wiley & Sons Ltd. *Optical properties of condensed matter and applications*, 2006.
- [19] K. T. Ramesh, *Nanomaterials*, Springer Science, London, 2009.
- [20] J. Z. Zhang, *Acc. Chem. Res.* 1997, **30**, 423.
- [21] C. B. Murray, C.R. Kagan, M.G. Bawendi, *Annu. Rev.Mater. Sci.* 2000, **30**, 545.
- [22] P. Alivisatos, *J. Phys. Chem.* 1996, **100**, 13226.
- [23] M. Brumer, M.Sirota, A. Kigel, A. Sashchiuk, E. Galun, Z. Burshtein, E. Lifshitz, *Appl. Optics*, 2006, **45**, 7488.
- [24] (a) D. Khoklov, *Lead Chalcogenides: Physics and Applications Optoelectronic Properties of Semiconductors and Superlattices*, Taylor & Francis, 2003, **18**,
 (b) M.J. Bruchez, M. Moronne, P. Gin, S. Weiss, A.P. Alivisatos, *Science*. 1998, **281**, 2013
 (c) D. Pantarotto, C.D. Partidos, J. Hoebeke, F. Brown, E. Kramer, J. P. Briand, S. Muller, M. Prato, A. Bianco, *Chem. Biol.* 2003, **10**, 961
 (d) J. Ma, H. Wong, L.B. Kong, K.W. Peng, *Nanotech.* 2003, **14**, 619.

- [25] S. Mukherjee, Z. Shi, State-of-the-art IV-VI Semiconductor Light-Emitting Devices in Mid-Infrared Opto-Electronic Applications. IETE Tech. Rev. 2009, **6**, 236.
- [26] L. Bakueva, Gorelikov S. Musikhin, X. S. Zhao, E. H. Sargent, E. Kumacheva, Adv. Mater. 2004, **16**, 926.
- [27] B. Yu, G. Yin, C. Zhu, F. Gan, Opt. Mater. 1998, **11**, 17.
- [28] R. J. Ellingson, M. C. Beard, J. C. Johnson, P. Yu, O. I. Micic, A. J. Nozik, A. Shabaev, A. L. Efros, Nano Lett. 2005, **5**, 865.
- [29] J. E. Murphy, M. C. Beard, A. G. Norman, S. P. Ahrenkiel J. C. Johnson, P. Yu, O. I. Micic, R. J. Ellingson, A. J. Nozik, J. Am. Chem. Soc., 2006, **128**, 3241.
- [30] Y. K. Jung, J. Kim, J. Lee, J. Am. Chem. Soc. 2010, **132**, 178.
- [31] T. Trindade, P. O'Brien, P. Zhang, X. Chem. Mater. 1997, **9**, 523.
- [32] David R. Lide, Handbook of chemistry and physics, CRC, 16 juin 2008.
- [33] F. W. Wise, Acc. Chem. Res. 2000, **33**, 773.
- [34] J. L. Machol, F. W. Wise, R. Patel, D. Tanner, Phys. Rev. B 48, 2819 (1993).
- [35] Konstantatos G, Howard I, Fischer A, Hoogland S, Clifford J, Klem E, et al.
- [36] X. Lui, M. Zhang, International Journal of Infrared and Millimeter Waves 21 (2000) 1697–1701.
- [37] D.E. Bode, in: G. Hass, R.E. Thun (Eds.), Physics of Thin Films, vol. 3, Academic .
- [38] Dullweber T, Hanna G, Rau U, Schock HW.. Solar Energy Materials& Solar Cells 2001; 67:145et50.
- [39] J. L. Machol, F. Wise, R. Patel, D. B. Tanner, Phys. Rev. B 48, 2819 (1993).
- [40] E. H. Sargent, Adv. Mater. 2005, **17**, 515.
- [41] P. Gademne, Y. Yagil, G. Deutscher, J. Appl. Phys. 66 (1989) 3019.
- [42] P.K. Nair, O. Gomezdaza, M.T.S. Nair, Adv. Mater. Opt. Electron. 1 (1992) 139.
- [43] S. Espevik, C. Wu, R.H. Bube, J. Appl. Phys. 42, 3513 (1971).
- [44] A. A. Averkin and P. G. Dermenzhi, Fizikatverd. Tela 8, 103 (1966).
- [45] w1x T.H. Johnson, Proc. SPIE (1983) 60.
- [46] E. Rabinovich, E. Wachtel, G. Hodes, Thin Solid Films 517 (2008) 737.
- [47] S. RABII, Phys. Rev. 167, 801 (1968).
- [48] C. Kittel, Quantum Theory of Solids, p. 213. John Wiley(1963).

- [49] P. J. Lin and L. Klenman, Phys. Rev. 142, 478 (1966).
- [50] An, J. M., Franceschetti, A., Dudy, S. V., and Zunger, A. Nano Letters 6(12), 2728-2735 (2006).
- [51] Wei, S. H. and Zunger, A. Physical Review B 55(20), 13605-13610 (1997).
- [52] J. F., Calawa, A. R., and Rediker, R. H. IEEE Journal of Quantum Electronics QE 1(1), 4-7 (1965).
- [53] Madelung, O. Semiconductors: Data Handbook. Springer, 3rd edition, (2004).
- [54] Kittel, C. John Wiley and Sons Inc. Introduction to Solid State Physics. , 8th edition, (2005).
- [55] Rogach, A. L., Eychmuller, A., Hickey, S. G., and Kershaw, S. V. Small 3(4), 536-557 (2007).

Références 2^{ème} chapitre

- [1] R. S. Mane, C. D. Lokhande, Mater. Chem. Phys., 65 (2000) 1.
- [2] T. P. Niesen, M. R. De Guire, Solid State Ionics, 151 (2002) 61.
- [3] M. Izaki, T. Saito, M. Chigane, M. Ishikawa, J-I. Katayama, M. Inoue, M. Yamashita, J.Mater. Chem., 11 (2001) 1972.
- [4] T.P.Niesen, H. Calwer, W. Stetter, V. Probst, Proceedings of The Electrochemical Society 203rd Meeting, Paris (France), 2003-32 (2003) 14.
- [5] D. Lincot, G. Hodes, Proceedings of The Electrochemical Society 203rd Meeting, Paris(France), 2003-32 (2003) 1.
- [6] J. Liebig, Anpharmaz. 14: 134, 1835.
- [7] C. Pusher. Dingl. J. 190: 421, 1869.
- [8] J. Emerson- Reynolds. J. Chem. Soc. 45: 162. 1884.
- [9] P. K. Nair, M. T. S. Nair, V. M. Garcia, O. L. Arenas, Y. Perra, A. Castillo, I. T. Ayala, O. Gomez- Daza, A. Sanchez, J. Campos, H. Hu. R. Suarez, M. E. Rincon. Solar Energy Materials and Solar Cells 52 (1998) 313.
- [10] S. G. Mokrushin, y. V. Tkacher, Kolloiduzh 23, (1961) 438.
- [11] Charles S. Williams and Orvillea. Becklund 'A short course for Engineers and Scientists', John Wiley et sons (1972).
- [12] S. Sonndeswaran, O. Senthil Kumar, R. Dhanasekaran, Materials Letters. 58 (2004) 2381-2385.
- [13] S. Prabahar, M. Dhanam, Journal of Crysyal growth. 285 (2005) 41-48.

- [14] <http://www.mecanisme/croissance/couche/mince/cds.html>.
- [15] K.L. Chopra, R.C. Kainthla, D.K. Pandya, A.P. Thakoor, *Phys. Thin Films* 12 (1982) 167.
- [16] P.K. Nair, M.T.S. Nair, *Semicond. Sci. Technol.* 4 (1989) 807.
- [17] A.A. Frost, R.G. Pearson, Wiley, Chichester, *Kinetics and Mechanism*, 2nd edn., p. 19.1965.
- [18] P. O'Brien, J. McAleese, *J. Mater. Chem.* 8 (1998) 2309.
- [19] P. O. Brien, J. Mc. Aleese, *J. Mater. Chem* 8 (1998) 2309.
- [20] Kitaev, A. Uritskaya, S. Mokrushin *Russ. J. Phys. Chem.* 39, (1965) 1101.
- [21] C. Voss, Y. Chang, S. Subramanian, S. Ryu, T. Lee, C. Chang, *J. Electrochem.Soc* 151 (2004) C 655.
- [22] Nair, J. Campos, M. Nair, *Semiconduc. Sci. Technol*, 3 (1988) 134.
- [23] Ndukwe, I.C . *Nigerian Journal of physics.* 10:1. 1998.
- [24] w1x T.H. Johnson, *Proc. SPIE* (1983) 60.
- [25] E. Rabinovich, E. Wachtel, G. Hodes, *Thin Solid Films* 517 (2008).
- [26] G. Mokrushin, y. V. Tkacher, *Kolloiduzh* 23, (1961) 438.
- [27] A. Bougrine, A. El Hichou, M. Addou, J. Ebothé, A. Kachouna, M. Troyon, *Material Chemistry and Physics.* 80 (2003) 438-445.
- [28] Emmanuel DEFAY, Thèse de doctorat; Institut national des sciences appliquées de Lyon.
- [29] F. Ng-Cheng-Chin, M. Roslin, Z. H. Gu. T. Z. Fahidy, *J.Phys.D Appl.Phys.* 31(1998).
- [30] Saliha Ilicana, Yasemin Caglara, Mujdat Caglara, Fahrettin Yakuphanoglu, *Physica E* 35 (2006) 131-138.
- [31] L. A. Goodman, *RCA Rev .* 35 (1974).
- [32] C.M.Lamper .*Sol. Energy Mater.*(1981) 6-11.
- [33] Avellaneda D, Nair MTS, Nair PK. *Thin Solid Films* 2009;517:2500–2.
- [34] Masse molaire calculée d'après Atomic weights of the elements 2007 [archive].
- [35] C. Daher. *Analyse par spectroscopies Raman et infrarouge de matériaux naturels organiques. These de Doctorat .*2012.
- [36] Dullweber T, Hanna G, Rau U, Schock HW.. *Solar Energy Materials& Solar Cells* 2001;67:145e50.

Références 3^{ème} chapitre

- [1] Sushil Kumara, Sharmaa, M. Zulfequarb, M. Husainb. *Physica B* 325 (2003) 8-16.
- [2] I. Grozdanov, *Semicond. Sci. Technol.*, 9 (1994) 1234.
- [3] G. Smith, S. Firth, R.H Clark, and M. Cardona, *J. Appl. Phys.* 92, 4375(2002).
- [4] G. Smith, S. Firth, R.H. Clark, M. Cardona, *J-Appl-Phys.* 92 (2002) 4375-4380.
- [5] P. G. Etchegoin et al., *Phys. Stat. Sol. (b)* 245(6), 1125 (2008).
- [6] A. H. Romero et al., *Phys. Rev. B* 78, 224302 (2008).
- [7] M. M. ELCOMBE, *Proc. R. Sot.* A300,210 (1967).
- [8] W. COCHRAN, R. A. COWLEY, G. DOLLING and M. M. ELCOMBE, *Proc. R. Sot.* A293,433 (1966).
- [9] M. Hangyo, S. Nakashima, Y. Hamada, T. Nishio, Y. Ohno, *Phys. Rev. B* 48 (1993) 11291–11297.
- [10] K.S. Upadhyaya, M. Yadav, G.K. Upadhyaya, *Phys. Stat. Sol. (b)* 229 (2002) 1129–1138.
- [11] S.V. Ovsyannikov, V.V. Shchennikov, Y.S. Ponosov, S.V. Gudina, V.G. Guk, E.P. Skipetrov, , *J. Phys. D: Appl. Phys.* 37 (2004) 1151–1157.
- [12] S.V. Ovsyannikov, Y.S. Ponosov, V.V. Shchennikov, V.E. Mogilenskikh, *Phys. Stat. Sol. (c)* 1 (2004) 3110–3113.
- [13] M, Cliff Orori. *Electrical and optical Characterization of Cd_xZn_{1-x}S and PbS Thin For Photovoltaic Applications.* reg.No.156.12236.2009.
- [14] V. Leonid. AzarofT, University of Connecticut, *Introduction to solids*, 367.
- [15] M.Iype. *Electrical, optical and structural studies on sulphide thin films of copper .lead and cadmium and multilayer films with copper phthalocyamine. Thèse de Doctorat .2003*
- [16] A. Epstein, B. S. Wildi, *J. Chem. Phys.*, 32 (1960) 324.

Effet de la température de recuit sur les propriétés physiques des couches minces de sulfure de plomb (PbS) élaborées par bain chimique

Résumé :

L'objectif de ce travail porte sur l'élaboration et la caractérisation des couches minces de PbS par une technique simple et bon marché en l'occurrence la méthode de dépôt par bain chimique CBD (Chemical Bath Deposition).

Dans la première partie de ce travail nous avons présenté une généralité sur le matériau PbS . La deuxième partie, nous avons élaboré une série de films avec différentes conditions de dépôt, en vue d'une optimisation du procédé dans le but d'obtenir de films de bonne qualité en vue de leur utilisation en énergie solaire.

Les paramètres étudiés sont :

- La concentration des différents constituants.
- L'alcalinité de bain (NaOH,KOH).
- La température de recuit à 200⁰ C.

La caractérisation structurale des films a révélé que ces derniers ont une structure cubique cristalline. Les caractérisations optiques et électriques ont montré que les films PbS déposés par CBD jouissent de bonnes propriétés optoélectroniques, une conductivité bonne et une très bonne transparence à la lumière. Ce qui nous a permis de conclure que les films PbS, élaborés par une technique simple telle que le CBD, peuvent trouver des applications potentielles dans la réalisation des cellules solaires en couche minces en particulier et des composants optoélectroniques en général.

Mots Clés : Couches minces, PbS, Bain chimique, Cellules solaires.

Effect of the temperature of annealing on the physical properties of the film

PbS prepared by chemical bath deposition

Abstract:

The objective of this work concerns the development and the characterization of the thin layers of PbS by a simple technique and good market in fact the method of deposit per chemical bath CBD (Chemical Bath Deposition).

In the first part of this work to us presented general information on the PbS material. The second part, we worked out a series of films with various conditions of deposit, for an optimization of the process with an aim of obtaining films of good quality for their use in solar energy.

The studied parameters are:

- Concentration of deferent the components.
- The alkalinity of bath (NaOH, KOH).
- The temperature of Annealing at 200° C.

The structural characterization of films revealed that the latter have a crystalline cubic structure. The optical and electric characterizations showed that the PbS films deposited by CBD enjoy good properties optoelectronics, good conductivity and a very good transparency with the light. What enabled us to conclude that the PbS films, worked out by a simple technique such as the CBD, can find applications potential in the realization of the solar cells in layer thin in particular and of the optoelectronic components in general.

Key word: Thin films, PbS, chemical Bath, Solar cells.

