

N°d'ORDRE : 75/2012-M/pH

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET
DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE Q DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE
« HOUARI BOUMEDIENE »
FACULTE DE PHYSIQUE



MEMOIRE

Présenté pour l'obtention du diplôme de **MAGISTER**

En : **PHYSIQUE**

Spécialité : *Physique des Matériaux*

Par : **SEDIK ASMA**

Sujet

**DEPOSITION ET CARACTERISATION D'UN SEMICONDUCTEUR
BINAIRE DE LA FAMILLE III-VI**

Soutenu publiquement le : 14/07/12 , devant le jury composé de :

Mr- D.BRADAI, Professeur, à l'U.S.T.H.B

Président

Melle- L.DJELLAL, Maître de conférences/A, à l'U.S.T.H.B

Directrice de mémoire

Mr- A/H KELLOU, professeur à l'U.S.T.H.B

Examineur

Mr-GUERBOUS LAKHDER, Maître de recherche, au C.R.N.A.

Examineur

Remerciements

*Ce travail a été effectué au laboratoire « Solutions Solides » de la faculté de physique (USTHB). Il a été mené sous la direction de M^{elle} **L. DJELLAL** Maître de conférences à l'USTHB,*

*J'exprime mes chaleureux remerciements à la directrice de thèse M^{elle} **L. DJELLAL** qui a suivie avec excellence mes travaux, pour ses fructueuses remarques, ses encouragements et sa passion pour la recherche, qu'elle trouve ici le témoignage de ma profonde gratitude.*

*Je tiens tout d'abord à remercier Monsieur **D. BRADAI**, Professeur à l'USTHB, d'avoir accepté de présider le jury de ce mémoire.*

*J'adresse également mes remerciements à **L. GUERBOUS**, Maître de Recherche au CRNA*

*J'adresse mes plus vifs remerciements à Monsieur le Professeur **M. TRARI**, Directeur du laboratoire « Chimie Solaire » de la faculté de Chimie (USTHB) de m'avoir ouvert les portes de leurs laboratoires, Monsieur **B. BELLAL** Maître assistant à la faculté de Chimie pour son aide en tout ce qui concerne les problèmes chimiques et encore une fois Monsieur **L. GUERBOUS**, pour les caractérisations optiques par photoluminescence (PL),*

Je remercie également mes collègues du laboratoire « Solutions Solides », pour le soutien moral qu'ils ont su me témoigner et mes collègues du laboratoire « Chimie Solaire » pour l'aide qu'ils m'ont apporté pour l'achèvement de ce travail.

Je remercie en outre toute personne ayant contribué de près ou de loin à l'accomplissement de cette thèse.

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE I: COUCHES MINCES SEMI-CONDUCTRICES BINAIRES	3
I-1-INTERET ET EN JEUX ECONOMIQUE DES COUCHES MINCES BINAIRES.....	3
I-2-SEMI-CONDUCTEURS BINAIRES DE LA FAMILLE (III-VI).....	3
I-3- ETAT DE L'ART SUR LES COMPOSES DE LA FAMILLE : SULFURE-INDIUM...4	
I-3-1- PROPRIÉTÉS DU SYSTEM: IN-S.....	5
I-3-1-A-PROPRIETES STRUCTURELLES.....	5
I-3-1-B-PROPRIETES OPTIQUES.....	8
I-3-1-C-PROPRIETES ELECTRIQUES.....	10
I-3-2-PROPRIETES DES COUCHES MINCES DE TRISULFURE D'INDIUM DEPOSEES PAR DIFFERENTES TECHNIQUES DE DEPOSITION.....	11
CHAPITRE II: TECHNIQUE EXPERIMENTALES	
II-1- LA TECHNIQUE DE DEPOSITION DES COUCHES MINCES PAR ADSORPTION ET REACTION SUCCESSIVES D'IONS (SILAR).....	29
II-1-1-HISTORIQUE DE LA METHODE SILAR.....	29
II-1-2-ASPECT THEORIQUE DE LA METHODE SILAR.....	30
II-1-3-PRINCIPE DE LA TECHNIQUE SILAR.....	30
II-1-4-MECANISME DE LA METHODE SILAR ET CONCEPT DE SOLUBILITE...33	
II-1-4-A-MECANISME DE LA METHODE DE LA METHODE SILAR.....	33
II-1-4-B-CONCEPT DE SOLUBILITE.....	33
II-1-5-MATERIAUX DEPOSEES PAR LA METHODE SILAR.....	36
II-2- ELABORATION DES COUCHES MINCES D'IN ₂ S ₃ PAR SILAR.....	39
II-2-1-PREPARATION DE LA SOLUTION.....	39
II-2-2-PREPARATION DES SUBSTRATS.....	39
II-2-3-DEPOSITION DES COUCHES.....	40
II-2-4-PARAMETRES DE DEPOSITION.....	41

II-3-ANALYSE STRUCTURALE, MORPHOLOGIQUE ET COMPOSITIONNELLE...	43
II-3-1-DIFFRACTION DES RAYONS X.....	43
II-3-2-MICROSCOPE ELECTRONIQUE A BALAYAGE (MEB).....	45
II-3-3-SPECTROSCOPIE DE DISPERSION EN ENERGIE DES RAYONS X (EDX).	48
II-4-ANALYSE OPTIQUE.....	48
II-4-1-TRANSMISSION ET REFLEXION.....	48
II-4-2-PHOTOLUMINESCENCE.....	53
CHAPITRE III : RESULTATS ET INTERPRETATION	57
CONCLUSION.....	94

INTRODUCTION GENERALE

Les chalcogénures sont des composés du groupe (III-VI) obtenus à partir du groupe (II-VI) en remplaçant le métal du groupe (II) par l'un des éléments du groupe (III).

Les phases appartenant au système In-S en particulier, les sulfures d'indium avec des compositions proches de In_2S_3 sont très prometteurs. L'intérêt du trisulfure d'indium In_2S_3 réside dans ses propriétés remarquables telles que sa stabilité à l'air, sa transparence (70 % dans le visible et l'infrarouge, son gap optique (2,2 eV), sa résistivité électrique contrôlable par les traitements post-déposition, ainsi que la tendance d'orientation des grains suivant la direction (200). Ces différentes propriétés font du In_2S_3 un matériau de choix en vue de son utilisation comme fenêtre optique. Il est photosensible et luminescent dans la gamme du visible. De plus, en raison de sa structure à degré de défauts élevé, ce matériau trouve plusieurs applications dans la préparation des phosphores rouges et verts pour les tubes de télévision, les cellules sèches, et les cellules photochimiques.

Les méthodes de déposition du sulfure d'indium sont variées. La technique SILAR ou « successive ionic layer adsorption and reaction » est une nouvelle technique, variante de la méthode CVD. Elle est basée sur l'adsorption des ions cationiques et anioniques séparément par la surface du substrat puis la réaction de ces derniers pour donner une fine couche du matériau à déposer.

Le présent travail est composé de trois chapitres :

Le premier chapitre est consacré à l'état de l'art concernant les semi-conducteurs binaires en couches minces et principalement des composés de la famille des chalcogénures (III-VI). Nous donnerons les principales propriétés, notamment la structure cristalline, la structure de bandes électroniques, les caractéristiques électriques du sulfure d'indium et les différentes méthodes de déposition de ce matériau.

Le deuxième chapitre est constitué de deux parties :

- La première partie est consacrée à la description de la technique SILAR utilisée pour la déposition des couches de sulfure d'indium et les conditions expérimentales.

- La deuxième résume les techniques de caractérisations utilisées dans ce travail, accompagnées d'un rappel théorique sur le calcul des différents paramètres structuraux et optiques.

Dans le troisième chapitre, nous présentons les résultats des caractérisations effectuées, sur les couches déposées à différentes conditions expérimentales pour étudier l'influence des paramètres de déposition comme la concentration de la solution, le temps d'immersion et le nombre de cycles sur les propriétés des couches. Les résultats sont interprétés et discutés par comparaison à d'autres résultats publiés sur ce matériau.

Enfin, nous résumerons les plus importants résultats obtenus dans la conclusion générale avec des perspectives éventuels pour la poursuite des recherches pour l'amélioration des propriétés électriques du sulfure d'indium.

**CHAPITRE I: COUCHES MINCES
SEMI-CONDUCTRICES BINAIRES**

I-1-INTERET ET EN JEUX ECONOMIQUE DES COUCHES MINCES

La technologie des couches minces présente des avantages qui se résument principalement dans l'économie des matériaux utilisés et de l'énergie fournie lors de la fabrication industrielle ainsi que le dopage simple et la possibilité de produire des cellules solaires de grandes surfaces.

Les modules en couches minces sont construits par la déposition des couches extrêmement fines de matériaux photosensibles sur un substrat à bas prix tel que le verre, l'acier inoxydable ou le plastique. Par conséquent, les coûts de production s'en trouvent réduits par rapport à la technologie du silicium cristallin. Les panneaux en couches minces sont moins chers que les panneaux cristallins. Les couches minces génèrent rapidement une tension pour un faible éclairage, et les onduleurs démarrent dès lors plus rapidement et s'arrêtent de fonctionner plus tardivement. Cependant, cet avantage au niveau du prix est controversé actuellement par des rendements de ces modules au cours de leur vie.

De nombreux modules en couches minces sont aujourd'hui disponibles sur le marché. La différence entre eux réside au niveau des semi-conducteurs utilisés, de l'épaisseur des couches ainsi que du mode d'élaboration.

I-2-SEMI-CONDUCTEURS BINAIRES DE LA FAMILLE (III-VI)

Les semi-conducteurs III-VI sont des matériaux composés d'éléments de la colonne III (métaux ; Ga, In, T₁ Al) et de la colonne VI (chalcogènes ; S, Se, Te) du tableau périodique de Mendeleïev. La combinaison de ces éléments donne de nombreux matériaux de stœchiométries différentes.

Les stœchiométries les plus typiques dans cette famille sont M₂C₃ et MC (M= métal et C = chalcogène), qui sont rencontrées dans la majeure partie des systèmes : Ga-S, Ga-Se, Ga-Te, In-S, In-Se, T₁-S, T₁-Se, et T₁-Te à l'exception des systèmes T₁-S et T₁-Se qui ne contiennent pas la phase 2: 3. En revanche, tous les chalcogénures de l'aluminium ont la stœchiométrie 2:3. Les composés III-VI ont principalement une liaison covalente, avec un degré de liaison ionique ou métallique, en fonction du système. Le tableau suivant donne la liaison principale pour chaque famille :

Degré de la liaison ionique →		
Al_2Te_3	Al_2Se_3	Al_2S_3
$\text{GaTe}, \text{Ga}_3\text{Te}_4, \text{Ga}_2\text{Te}_3$	$\text{GaSe}, \text{Ga}_2\text{Se}_3$	$\text{GaS}, \text{Ga}_2\text{S}_3$
$\text{InTe}, \text{In}_3\text{Te}_4, \text{In}_2\text{Te}_3, \text{In}_2\text{Te}_5$	$\text{InSe}, \text{In}_3\text{Se}_4, \text{In}_2\text{Se}_3, \text{In}_2\text{Se}_5$	$\text{InS}, \text{In}_3\text{S}_4, \text{In}_2\text{S}_3, \text{In}_2\text{S}_5$
$\text{Ti}_2\text{Te}, \text{Ti}_3\text{Te}_2, \text{Ti}_5\text{Te}_3, \text{Ti}_2\text{Te}_3$	$\text{Ti}_2\text{Se}, \text{Ti}_3\text{Se}_2$	$\text{Ti}_2\text{S}, \text{Ti}_3\text{S}_2, \text{Ti}_4\text{S}_3, \text{Ti}_2\text{S}_5, \text{TiS}_2$
← Degré de la liaison métallique		

Tableau I-1 : Composés de la famille III-VI et la liaison prépondérante [1].

Pour ces composés, plusieurs types de structures sont observés notamment la structure wurtzite à défauts (ex. Ga_2C_3), la structure spinelle à défauts (ex. In_2C_3) et la structure cubique pour les stœchiométries MC. La majorité de ces chalcogénures sont des semi-conducteurs à gap direct avec des bandes interdites larges.

Notre choix s'est porté sur un composé appartenant à la famille In-S à cause de ses importantes propriétés lui permettant d'avoir beaucoup d'applications technologiques.

I- 3 Etat de l'art sur les composés de la famille : sulfure-indium

Introduction:

Les composés de la famille In-S sont des candidats prometteurs pour de nombreuses applications grâce à leur stabilité et leurs larges gaps optiques. Ces matériaux sont aussi très intéressants pour leurs propriétés photo luminescentes et donc trouvent de nombreuses applications dans des dispositifs optoélectroniques [2].

I-3-1- PROPRIÉTÉS DU SYSTEME: IN-S.

A-PROPRIÉTÉS STRUCTURELLES

Le diagramme de phase binaires du système In-S comporte plusieurs composés tels que l' In_6S_7 , le InS , le In_3S_4 , In_3S_5 , In_4S_5 , In_5S_6 , In_5S_4 et l' In_2S_3 [3].

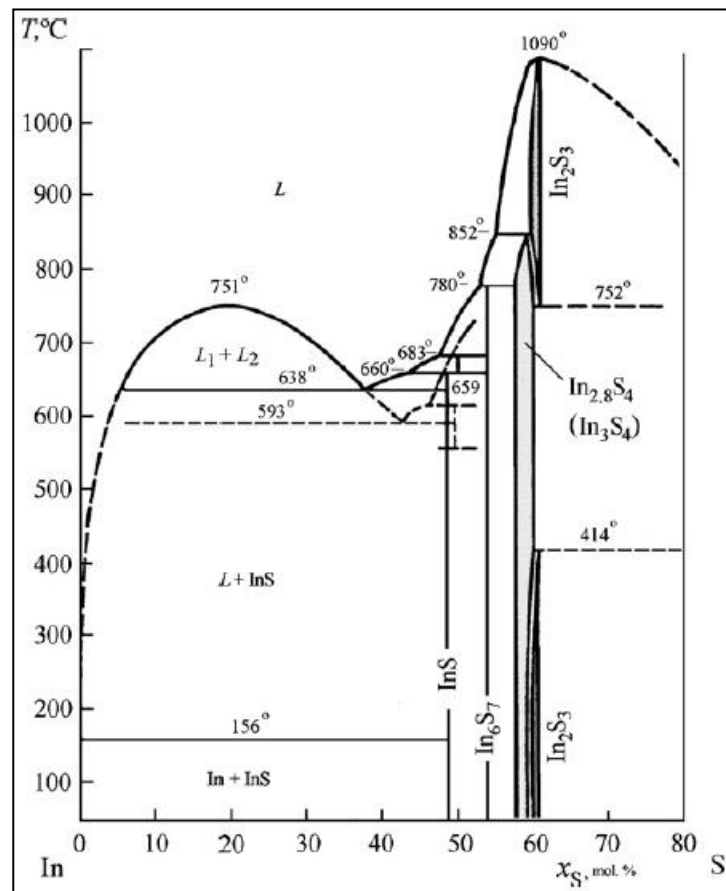


Figure I-1 : Diagramme de phase du système In-S [3].

Dans les cellules solaires, le sulfure d'indium est considéré comme un remplaçant non toxique du sulfure de cadmium (CdS). Il est plus efficace puisqu'il transmet dans la région des longueurs d'ondes bleues à cause de sa bande interdite plus large que celle du CdS .

Il est également suggéré comme un matériau photoconducteur surtout quand il est très résistif de plus, il a des applications médicales pour le diagnostic du cancer en raison de ses intéressantes propriétés optiques, électriques, et magnétiques.

La structure du sulfure d'indium a été déterminée par Hahn et Klinger [4] et a été raffiné par Rooymans [5] et King [6]. Ils lui ont attribué la structure spinelle cubique pour un déficit cationique désordonné (α - In_2S_3) et une structure spinelle tétragonale (β - In_2S_3) pour un déficit ordonné.

Habituellement, la structure spinelle idéale se présente avec la stœchiométrie AB_2X_4 avec les atomes A dans les sites de coordination tétraédrique, dans les positions de Wyckoff (8a) (1/8, 1/8, 1/8) et les atomes B dans les sites de coordination octaédrique, dans les positions de Wyckoff 16d (1/2, 1/2, 1/2) et les atomes X dans les sites positions (32e) (x, x, x) avec $x = 0.25$, respectivement.

La maille unitaire du trisulfure d'indium contient 32 atomes In et 48 atomes S avec l'indium occupant tous les sites octaédriques aussi bien que les 2/3 des positions tétraédriques et le soufre dans les sites X (x, x, x). Contrairement à la structure spinelle normale, un tiers des sites tétraédriques reste donc vide. Ces vacants cationiques dans les sites tétraédriques peuvent être distribués aléatoirement ou ordonnés le long de l'axe c.

Dans le cas où ils sont aléatoirement distribués, la phase α - In_2S_3 est formée de structure cubique de symétrie fcc avec un paramètre de maille $a_\alpha = 0.536$ nm. Par contre si les sites vacants sont ordonnés, la phase β - In_2S_3 est formée de structure décrite comme quasi-quaternaire $[\text{In}_{2/3}\square_{1/3}]_{\text{th}}[\text{In}_2]_{\text{oh}}\text{S}_4$ où oh, th et \square indiquent le site octaédrique, tétraédrique et vacant respectivement. La maille unitaire dans la structure tétragonale est formée par la superposition de trois mailles unitaires spinelles normales empilés le long de l'axe de c conduisant à un paramètre de maille $c_\beta = 3 a_\alpha = 3.2322$ nm. Le paramètre $a_\beta = a_\alpha / \sqrt{2} = 0.7319$ nm. Cependant le β - In_2S_3 a été décrit comme un ternaire de formule $\text{In}_6(\text{In}_2\square)\text{S}_{12}$ par Becker et al [7] contenant des atomes d'In, de S et des sites vides \square . Dans ce cas les douze sites tétraédriques sont occupés par l'In et les quatre restants sont ordonnés et vides (ce qui est entre parenthèses). Tous les sites octaédriques

sont occupés par l'In. Cependant, une petite fraction des atomes d'In peut quitter les sites ordonnés et occuper les sites vacants ordonnés [8].

En augmentant la teneur en indium jusqu'à ce qu'on obtient $\text{In}_{2.77}\text{S}_3$, on trouve la structure spinelle cubique normale avec 77% des sites tétraédriques occupés par l'indium aussi bien que les sites octaédriques complètement occupés et le soufre dans les sites (x, x, x) avec $x = 0.2574$ proche de la valeur 0.25 de la structure spinelle idéale.

Les modifications de la structure du sulfure d'indium ont été décrites dans la littérature. La phase cubique $\alpha\text{-In}_2\text{S}_3$ ($a_\alpha = 1.073\text{nm}$) est stable au-dessus de 693K. La phase $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$ est stable à température ambiante et la structure $\gamma\text{-In}_2\text{S}_3$ de symétrie trigonale est présente pour des températures supérieures à 1047K.

Le trisulfure d'indium (In_2S_3) existe donc sous quatre formes cristallines :

- * $\alpha\text{-In}_2\text{S}_3$ de structure cubique à défauts, stable au-dessus de 693 K.
- * $\varepsilon\text{-In}_2\text{S}_3$ de structure rhomboédrique, se forme à haute pression (35 kbar) et à 773 K.
- * $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$ de structure tétragonale spinelle à défauts, stable jusqu'à 1047 K.
- * $\gamma\text{-In}_2\text{S}_3$ de structure hexagonale, stable au delà de 1047 K.

Le tableau suivant donne les composés les plus connus de la famille In-S et leurs groupes spatiaux.

Composé	[In] : [S]	Paramètres de maille(A°)	Groupe spatial
InS	1.05		Pnnm
In_3S_4	-	$a = 10.76$	m3m
In_6S_7	0.86		$P2_1/m$
$\varepsilon\text{-In}_2\text{S}_3$	-	$a=6.56; =17.57$	$R\bar{3}c$
$\alpha\text{-In}_2\text{S}_3$	1.48	$a=5.36$	$F\bar{4}3m$
$\beta\text{-In}_2\text{S}_3$	1.63	$a=7.32; =32.33$	$I4_1/amd$
$\gamma\text{-In}_2\text{S}_3$	-	$a=7.13; =19.38$	P3m1

Tableau I-2 : Propriétés structurales des composés de la famille In-S [9].

La plupart d'entre eux présentent une orientation préférentielle suivant (100). La phase $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$ est jugée la plus stable à température ambiante. Sa structure est représentée sur la figure suivante.

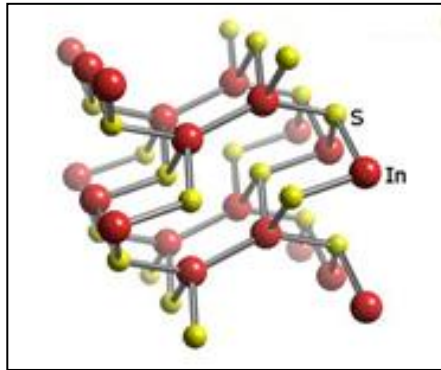


Figure I-2 : Structure spinelle de $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$ [10].

Les longueurs des liaisons varient entre 2.36 et 2.53 Å. Ceci est comparable à la somme des rayons covalents du In (1.44 Å) et S (1.02 Å). De même, les angles S-In-S sont aussi proches de l'angle tétraédrique idéal 109.5° [11].

B-PROPRIETES OPTIQUES

Le gap optique est le paramètre physique le plus important qui domine le comportement de l'absorption optique des semi-conducteurs. Pour un semi-conducteur spinelle à défauts, la compréhension expérimentale sur la nature de la bande optique du $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$ est actuellement indéterminée.

Le monocristal $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$ est un semi-conducteur de couleur rouge et transparent [12]. Il lui est attribué un gap optique indirect d'environ 1.935 eV à 300K [13].

La figure I-3 donne la structure de bande du matériau cristallin calculée pour le sulfure d'indium. L'analyse de la structure de bande calculée montre que le gap est indirect ce qui est en

accord avec les résultats expérimentaux pour le $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$ cristallin. Néanmoins, la différence entre les transitions direct et indirect est faible.

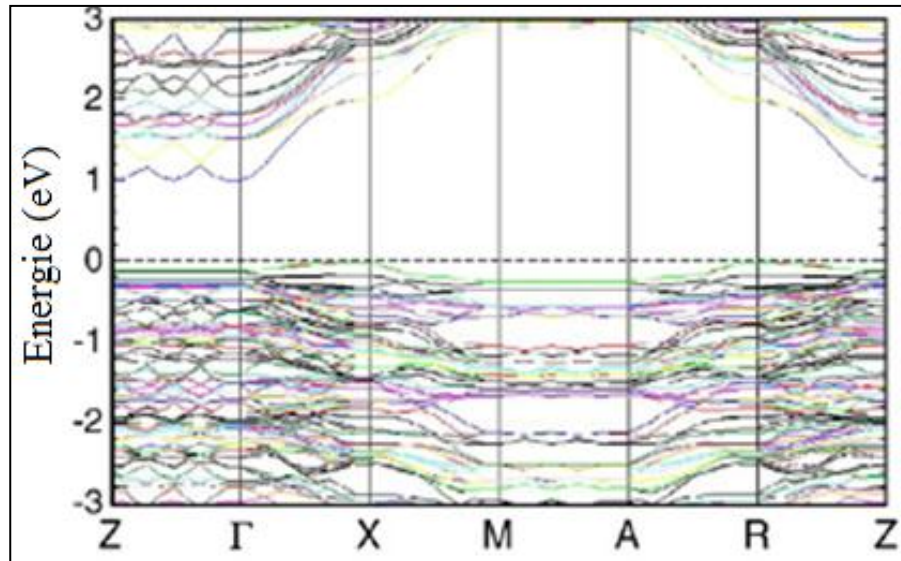


Figure I-2 : La structure de bande calculée [14].

Il apparaît que la bande de valence est principalement composée par les orbitales $s\text{-S}$ ce qui veut dire que la teneur en soufre influe énormément sur la nature et la largeur du gap optique. La bande de conduction est formée par le caractère $p\text{-S}$ et quelques états $s\text{-In}$ et $p\text{-In}$. Le maximum de la bande de valence est constituée des orbitales $p\text{-S}$ et $s\text{-In}$ et le minimum de la bande de conduction par les états $p\text{-S}$ et $p\text{-In}$.

Composé	$\beta\text{-In}_2\text{S}_3$ cristallin	$\gamma\text{-In}_2\text{S}_3$	$\alpha\text{-In}_2\text{S}_3$	$\beta\text{-In}_2\text{S}_3$	InS
Eg (eV)	1.9	1.8	2.0	2.2	2.9
Réf.	12	14	13	12	11

Tableau I-3 : Gaps optiques du sulfure d'Indium pour différentes stœchiométries.

A cause de l'existence des sites vacants du S et des interstitiels, le monocristal $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$ peut facilement former les états d'oxydation $\beta\text{-In}_2\text{S}_{3-3x}\text{O}_{3x}$ sur sa surface [14]. Les états d'oxydation de surface sont une série de niveaux d'énergie avec des énergies de transition plus hautes que la

bande interdite. Pour la conversion optoélectronique, la transition de défaut $V_{In} \rightarrow V_S$ aide l'absorption dans la région du proche infrarouge (NIR) tandis que les états de $\beta\text{-In}_2\text{S}_{3-3x}\text{O}_{3x}$ facilitent la conversion optique dans l'ultra-violet (UV) dans la gamme du visible. La caractérisation optique des états d'oxydation de surface dans le monocristal $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$ est par conséquent cruciale, essentielle et a besoin d'être exploré.

La structure de bande de $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$ contient naturellement un nombre élevé d'états de défauts. Les défauts intrinsèques dans le monocristal $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$ sont habituellement les sites vacants du soufre V_S (donneur) [15], Les sites vacants d'indium V_{In} (accepteur) [16] et les interstitiels d'indium I_{In} (donneur) [17].

Les propriétés optiques des couches du sulfure d'indium varient selon les travaux effectués. Les valeurs de la bande interdite directe pour le $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$ rapportées dans la littérature varient entre 2,0 et 3,7 eV en présence de l'oxygène [18]. Cependant, beaucoup de résultats affirment que $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$ est un semi-conducteur à gap indirect avec des valeurs entre 1.98 et 2 eV [19, 20]. Ces anomalies peuvent être dues aux méthodes expérimentales de déposition qui influent sur l'état structural (amorphe ou polycristallin), la contamination, et la qualité cristalline des couches déposées.

C-PROPRIETES ELECTRIQUES

Les propriétés électriques de la structure β du sulfure d'indium monocristallin ont été étudiées par Rehwald et Harbeke. Le $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$ est un semiconducteur de type n [22]. Le principal effet sur le signe des porteurs de charge provient de la carence en soufre, qui pourrait ne pas être complètement évitée pendant la croissance. Les sites de cations vacants sont considérés comme ordonnés dans le sulfure d'indium [23]. La conductivité dépend fortement de la concentration du soufre. Le défaut de ce dernier augmente la densité d'électrons, et donc augmente le caractère type n [24].

Comme cela a été déjà signalé dans les propriétés structurales du $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$, la conséquence de la structure spinelle consiste en un nombre de sites cationiques quasi-interstitiels et un nombre égal de sites vacants, de sorte que dans un cristal stœchiométrique un degré considérable de désordre est toujours présent [25]. Ces sites vacants agissent comme des sites hôtes aux éléments

étrangers, faisant du $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$ un composé approprié pour le dopage. Les cations désordonnés et de cations de sites vacants agissent comme donneurs et accepteurs et se compensent.

La gamme de résistivité électrique et le coefficient de Hall à température ambiante varient avec la température. Cependant, elle varie peu à basse température (température de l'azote liquide).

La dépendance quasi exponentielle de la mobilité de Hall mesurée en fonction de la température, observée dans les échantillons à haute résistivité a été expliquée par différents mécanismes de diffusion pour les électrons et les trous dans la même gamme de température [26].

I-3-2-PROPRIETES DES COUCHES MINCES DE TRISULFURE D'INDIUM DEPOSEES PAR DIFFERENTES TECHNIQUES DE DEPOSITION.

Plusieurs méthodes ont été utilisées pour déposer des couches minces de trisulfure d'indium. Certains sont des procédés physiques et d'autres chimiques.

Dans cette partie, nous allons donner un aperçu sur quelques méthodes de déposition qui ont été utilisées pour l'élaboration de ce matériau et les propriétés des couches déposées tout en insistant sur les méthodes chimiques.

A-PROCEDES PHYSIQUES

*** Evaporation sous vide**

Cette méthode consiste simplement à évaporer ou à sublimer le matériau à déposer dans un creuset sous vide en le chauffant à haute température, soit par un filament réfractaire par effet Joule, soit d'un faisceau d'électrons intense et énergétique (5 à 10 KeV) soit à l'aide d'un laser. Le matériau évaporé est déposé par condensation sur le substrat.

La vitesse de déposition qui varie de 1 $\eta\text{m} / \text{mn}$ à 10 $\mu\text{m} / \text{mn}$, dépend de la température de la source, de la distance entre le creuset et le substrat et du coefficient d'adhésion des espèces évaporées sur le substrat. Le schéma du montage est représenté sur la figure suivante:

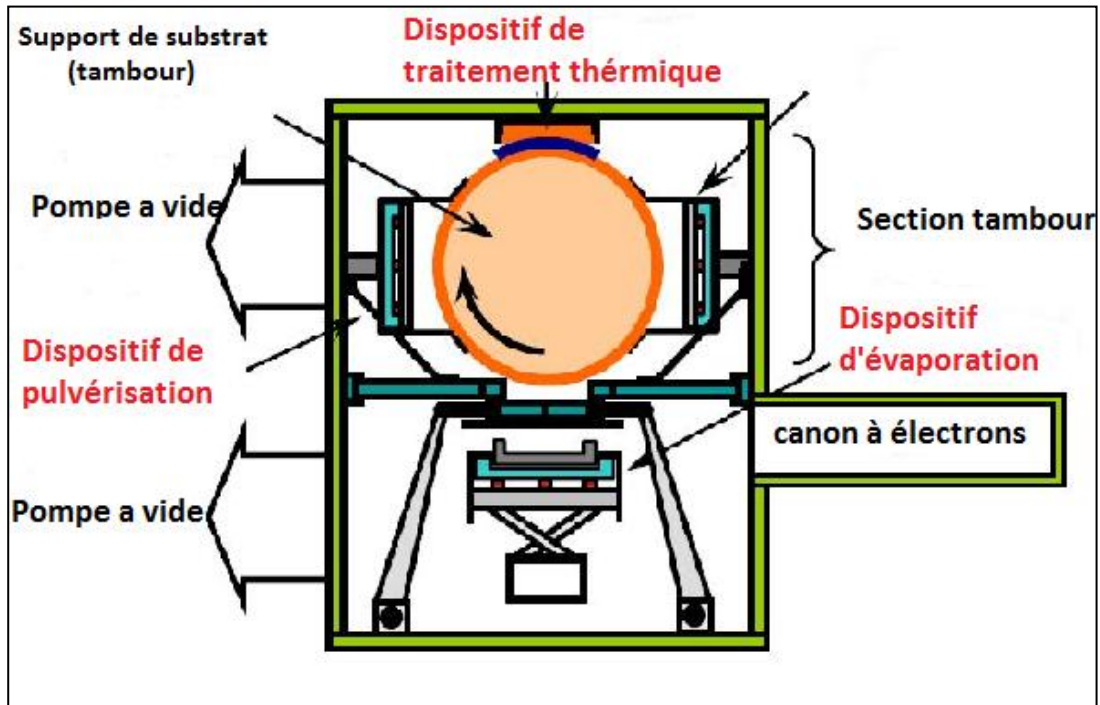


Figure I-4 : Montage de l'évaporation sous vide [27]

Les couches In-S déposées par Timoumi et al [28] sur des substrats de verre étaient amorphes. La transition dans la phase In_2S_3 cristallines s'est produite lors d'un recuit à l'air à 250 °C pendant 2 heures. Les couches recuites montrent une bonne homogénéité avec une transmission de 80 % et une transition directe avec un gap optique entre 2,0 et 2,2 eV.

* Ablation laser

L'ablation laser consiste à bombarder une cible massive (constituée du matériau à déposer) par des impulsions lumineuses intenses générées par un laser, généralement dans le domaine de l'ultraviolet (380-10nm). Le faisceau d'impulsion est focalisé sur la cible, placée dans une enceinte ultravide. Une quantité de matière est éjectée de la cible, et est collectée sur un substrat placé en face.

La nature et l'épaisseur du dépôt dépendent de nombreux paramètres en particulier l'énergie du laser, la nature et la pression du gaz résiduel dans l'enceinte et la température du substrat. Le dispositif est représenté sur la figure suivante:

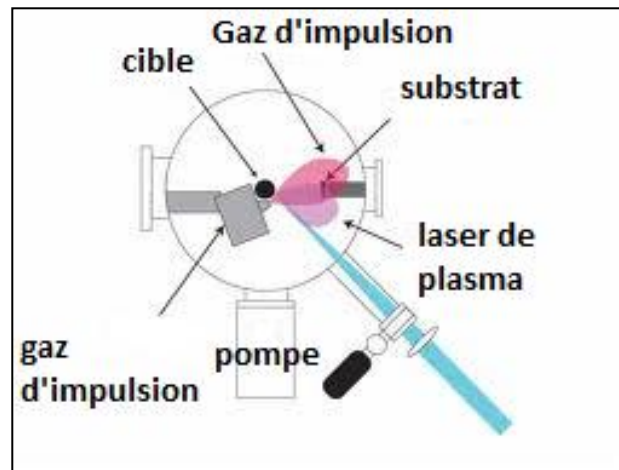


Figure I-5 : Dispositif de dépôt par ablation laser [29]

* Pulvérisation cathodique

La pulvérisation cathodique consiste à bombarder une cible par des ions d'Argon par exemple, les ions arrachés de la cible sont envoyés sur le substrat. L'application d'une différence de potentiel entre la cible et les parois du réacteur (sous vide) permet la création d'un plasma froid, composé d'électrons, d'ions, de photons et de particules neutres dans un état fondamental ou excité. Sous l'effet du champ électrique, les espèces positives du plasma se trouvent attirées par la cathode (cible) et entrent en collision avec cette dernière, en provoquant ainsi la pulvérisation des atomes sous forme de particules neutres qui se condensent sur le substrat.

La formation du film s'effectue selon plusieurs mécanismes qui dépendent des forces d'interactions entre le substrat et le film. La décharge est auto-entretenu par les électrons secondaires émis de la cible. En effet, ceux-ci, lors des collisions inélastiques, transfèrent une partie de leur énergie cinétique aux atomes d'argon qui peuvent s'ioniser. Le dépôt par

pulvérisation présente un avantage à cause de sa vitesse élevée qui a pour conséquence une incorporation moindre d'impuretés. Pour améliorer la stabilité du plasma, on peut ajouter un champ magnétique (Pulvérisation Magnétron) qui procure aux électrons des trajectoires hélicoïdales favorisant l'ionisation de l'Argon et permettant ainsi des dépôts à basse pression et avec des vitesses élevées. Une représentation simplifiée du dispositif est donné sur la figure suivante.

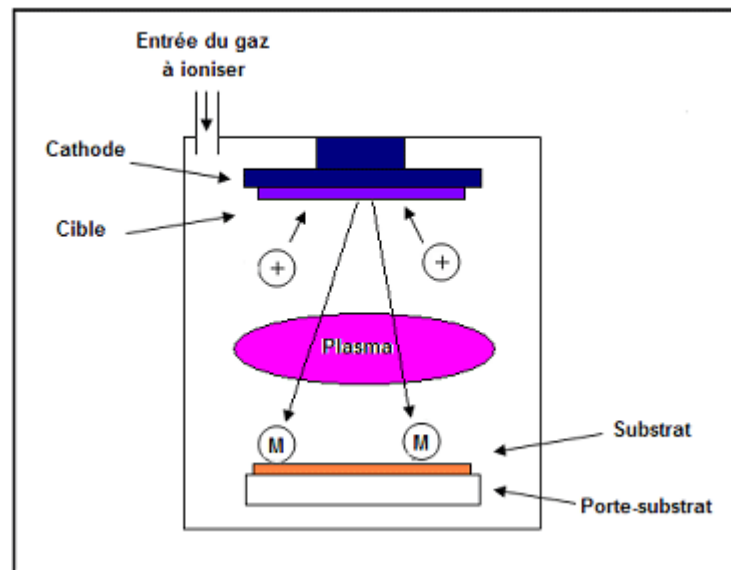


Figure I-6 : Schéma simplifiée du dispositif de dépôt par Pulvérisation cathodique [30]

B-PROCEDES CHIMIQUES

Les méthodes de dépôt chimiques qui ont été utilisées pour déposer des couches minces d' In_2S_3 sont variées. Nous allons citer quelques unes comme la dépôt en phase vapeur (CVD) et ses variantes (dépôt en phase vapeur à basse pression ou LPCVD, dépôt en phase vapeur du métal organique ou MOCVD, dépôt en phase vapeur assisté par plasma ou PECVD, dépôt par couches atomiques ou ALD), l'électrodépôt, dépôt de bain chimique et la spray pyrolyse.

*** Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)**

La déposition chimique en phase vapeur (CVD) s'effectue en général dans un four dans lequel on introduit les espèces réactants.

La qualité des couches dépend de la pression du gaz, de la température du substrat et de la solution.

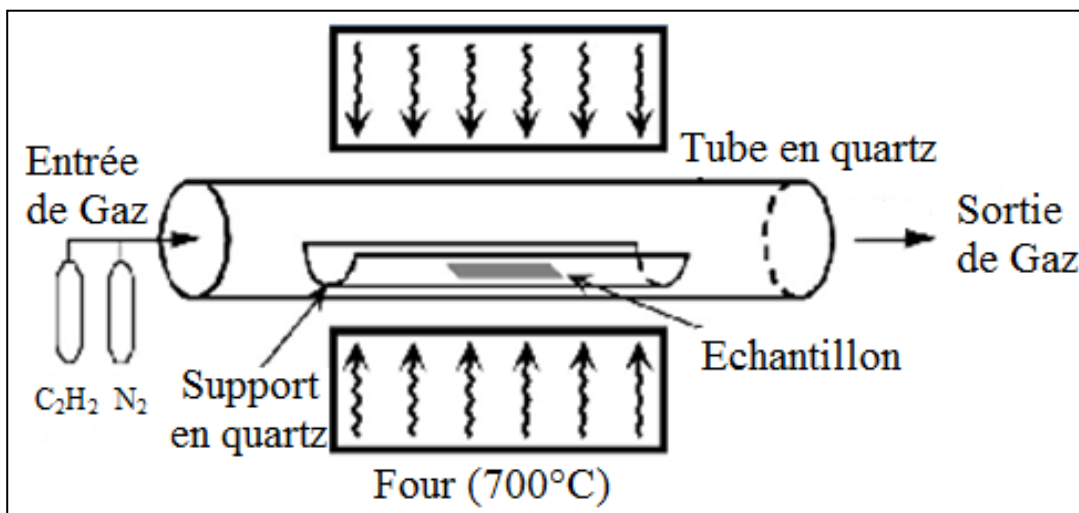


Figure I-7: Schéma d'un four de dépôt CVD [31]

La CVD a plusieurs variantes par modification de quelques paramètres:

*** Dépôt chimique en phase vapeur du métal organique (MOCVD)**

Le principe de la MOCVD est assez simple. Les atomes souhaités être dans le matériau sont combinés avec des molécules complexes de gaz organique et passés sur une plaquette de semi-conducteurs chaudes. En variant la composition du gaz, on peut modifier les propriétés du

matériau à une échelle quasi atomique. Cette technique offre des avantages par rapport aux autres procédés de déposition.

Les couches d' In_2S_3 ont été préparées par Barron [32] en utilisant la MOCVD à des températures entre 300°C et 400°C. Ces couches ont une structure tétragonale d'orientation préférentielle selon (103). Le gap a été trouvé entre 1.98 et 2 eV.

Andrew N. Mac Innes et al ont également étudié des couches de sulfure d'indium en utilisant la MOCVD [33]. Les couches déposées subissent un changement de structure à $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$ lors du recuit.

*** Déposition chimiques en phase vapeur à basse pression (PECVD)**

La déposition PECVD est fondée sur la création d'espèces ou d'éléments à déposer à basse température grâce à l'apport d'énergie sous forme électromagnétique (source radiofréquence en général). Toutefois, afin d'améliorer la qualité des couches déposées, il est nécessaire de chauffer "légèrement" les substrats (quelques centaines de degrés)

Pour ce type de dépôts les paramètres les plus importants sont la pression, la température du substrat et le type de gaz dopant utilisé. De ces paramètres, dépend la morphologie du matériau qui conditionne aussi les propriétés électriques et optique.

PO Brien et al ont rapporté une structure cubique des couches d' In_2S_3 déposés sur du verre, GaAs (100) et InP (111) [34]. La phase $\alpha\text{-In}_2\text{S}_3$ était prédominante dans toutes les couches étudiées indépendamment du substrat ou de la température de la croissance.

*** Déposition par couches atomiques (ALD)**

L'ALD appelée aussi épitaxie par couches atomiques (ALE) est une variante de la déposition chimique en phase vapeur (CVD) avec la particularité que la croissance du film se déroule de manière cyclique. Une technique de déposition successive permettant la formation d'une couche dense et homogène.

L'ALD est basée sur les réactions de surface suppléante saturées. Chaque précurseur est pulsé dans la chambre de réaction en alternance, un à la fois, et les impulsions sont séparés par des périodes de purgeage de gaz inerte

Avec des conditions de croissance bien choisis, les réactions sont saturées et la croissance de la couche est autolimitée. L'épaisseur de la couche déposée par cycle dépend de la température, la combinaison des précurseurs et les sites réactifs sur la surface. Il est donc rare qu'une monocouche complète puisse être obtenue par cycle. Les précurseurs volatiles sont chimiquement adsorbés sur la surface et réagissent rapidement avec les autres précurseurs

L' In_2S_3 a été déposé par l'ALD par Yousfi et al à des températures de déposition entre 150-160°C [35]. Ils ont relié la valeur élevée de la bande interdite à des effets de structure tels que l'effet de la taille quantique.

Asikainen et al ont décrit la croissance de couches minces d' In_2S_3 par épitaxie atomique (ALE) [36]. Les couches ont été déposés sur des substrats en verre à des températures entre 300°C et 400°C. Le taux de croissance le plus élevé était de 1,4 Å / cycle à 300 ° C. Les couches résultantes ont été poly cristallines et l'analyse de la composition par RBS a révélé la présence du chlore.

* Procédé sol-gel

Le procédé sol-gel est généralement utilisé pour déposer les matériaux inorganique par des réactions chimiques simples et à une température proche de la température ambiante (20 à 150 °C). Un des intérêts de ce procédé est que ces précurseurs existent pour un grand nombre de métaux et non-métaux. Ils sont soit liquides soit solides. Dans ce cas, ils sont pour la plupart solubles dans des solvants usuels.

Les réactions chimiques simples à la base du procédé sont déclenchées lorsque les précurseurs sont mis en présence d'eau : l'hydrolyse de certains radicaux intervient tout d'abord, puis la condensation des produits hydrolysés conduit à la gélification du matériau à déposer.

La compétition entre hydrolyse et condensation conditionne l'équilibre entre le grossissement de particules denses et leur collage ; elle détermine ainsi, à l'échelle du nanomètre, la géométrie des structures formées. Cette compétition est contrôlable chimiquement par le pH et

la salinité des solutions, lesquels modifient la vitesse des réactions et la charge superficielle des particules formées.

L'obtention d'un matériau, à partir du gel, passe par une étape de séchage qui consiste à évacuer le solvant en dehors du réseau polymérique. L'étape de séchage doit être conduite très lentement (augmentation progressive de la température) de manière à ce que le réseau s'accommode peu à peu des contraintes induites par les forces capillaires. Le séchage du gel se traduit par une densification au fur et à mesure que l'évaporation se fait et que la condensation se poursuit.

La souplesse du procédé sol-gel permet de mettre le matériau final sous diverses formes, parmi lesquelles des matériaux massifs de quelques mm³ à quelques dizaines de cm³ et les couches minces de quelques nanomètres à quelques dizaines de micromètres d'épaisseur.

* Le «trempage tirage» ou **dip-coating**

Cette méthode consiste simplement à immerger le substrat dans la solution contenant le « sol » et à le retirer dans des conditions très contrôlées et stables pour obtenir un film d'épaisseur régulière.

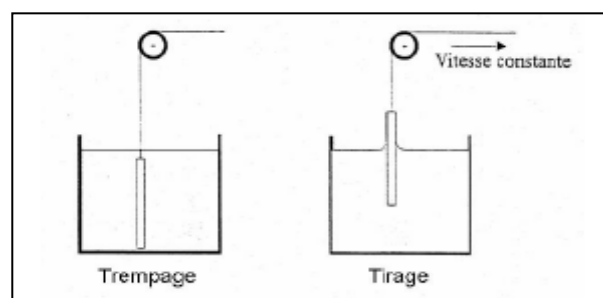


Figure I-8 : Dépôt de couches minces par *dip-coating* [37].

Lors de la remontée, le liquide va s'écouler sur le substrat. A la fin de l'écoulement, le substrat est recouvert d'un film uniforme et poreux.

Il est possible, en principe, d'ajuster certains paramètres pour obtenir l'épaisseur désirée (h). En présence d'un liquide *Newtonien* de viscosité (η) élevée et d'une vitesse de tirage du substrat

(v_0) importantes pour minimiser la courbure du ménisque, l'épaisseur (h) du film déposé est donnée par la relation :

$$h=0.8 \sqrt{\frac{\eta v_0}{\rho g}}$$

Où ρ est la densité, g l'accélération de la pesanteur.

Quand la vitesse de tirage du substrat et la viscosité sont faibles (ce qui est souvent le cas dans le procédé sol-gel), on tient classiquement compte de la tension de surface. Il suffit donc de diminuer la vitesse de tirage du substrat pour obtenir une plus faible épaisseur du film déposé. Cette variation de la vitesse peut être éventuellement couplée à une dilution de la solution pour diminuer la concentration et ainsi, abaisser la quantité de matière emportée par le liquide. Au laboratoire, des vitesses de remontée de l'ordre de 10 cm/min permettent.

* Centrifugation ou spin-coating

Cette méthode consiste à centrifuger une solution déposée en excès sur un substrat. Cette technique a l'avantage d'être facilement mise en œuvre, pour des investissements modérés. Elle donne d'excellents résultats sur les substrats plans de petites surfaces (quelques cm^2).

Cette méthode de déposition peut être décomposée en quatre phases schématisées sur la figure ci-dessous:

1-Déposition de la solution sur le substrat

2-Début de la rotation : la phase d'accélération provoque l'écoulement du liquide vers l'extérieur du support.

3- Rotation à vitesse constante permet l'éjection de l'excès de liquide sous forme de gouttelettes et la diminution de l'épaisseur du film de façon uniforme.

4-Evaporation des solvants les plus volatils qui accentue la diminution de l'épaisseur du film déposé.

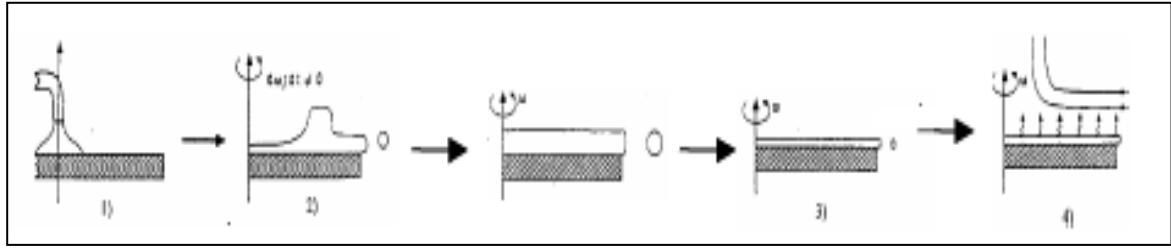


Figure I-9 : Dépôt de couches minces par Centrifugation ou spin-coating [38].

En contrôlant les paramètres de rotation, il est possible de calculer l'épaisseur du film déposé. L'épaisseur est alors donnée par la relation suivante : $h = [1 - \varphi^0 / \varphi] [3\eta m / 2\varphi^0 \omega^2]^{1/3}$ avec m la vitesse d'évaporation, η la viscosité de la solution, ω la vitesse de rotation et φ la masse du solvant par volume de solution (φ^0 représentant la masse initiale de solvant par volume de solution). Plus simplement, on peut dire que plus la vitesse de rotation (ω) est élevée moins l'épaisseur de la couche (h) sera grande ($h = \alpha \omega^{-2/3}$).

Les couches minces d' In_2S_3 ont été préparées par le procédé de centrifugation [39]. Dans ce travail, la bande interdite dépendait de l'épaisseur qui diminue avec le traitement thermique. Ceci a été expliqué avec l'effet quantique de taille.

* Dépôt par spray- pyrolyse

Une solution contenant les différents constituants du matériau à déposer est pulvérisée, en fines gouttelettes de quelques dizaines de micromètre de diamètre, soit par un système pneumatique classique ou par un atomiseur. Le jet arrive sur la surface du substrat chauffé, à une température suffisante pour permettre la décomposition des produits dissouts dans la solution et activer les réactions susceptibles de produire le matériau désiré. A ces températures, certains produits seront immédiatement éliminés (des éléments volatils), il ne reste donc que le composé à déposer sur le substrat.

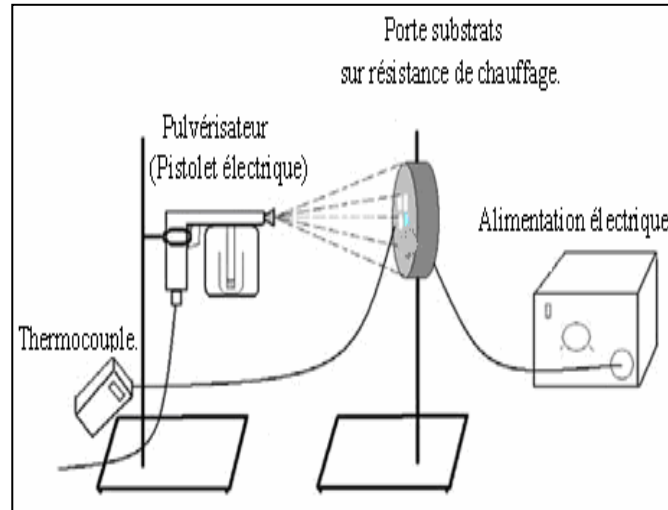


Figure I-10 : Pulvérisation par un système pneumatique classique [40].

Les couches de sulfure d'indium déposées sur des substrats en verre par la technique spray ont été étudiées par Bouguila et al [41]. La diffraction des rayons X a montré que la phase principale des couches est l' In_2S_3 . L'analyse des couches par microscope électronique à balayage a montré que la meilleure cristallinité et homogénéité ont été obtenues pour une température du substrat de 340°C .

Les couches minces d' In_2S_x ont été déposées et étudiées par Kim et al en variant la composition de solution de pulvérisation de $x = 2$ à $x = 3,9$ [42]. La phase $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$ est de structure tétragonale. La largeur de la bande interdite de $2,15$ eV augmente à $2,43$ eV avec l'augmentation de la composition x .

Bhira et al ont déposé des couches minces d' In_2S_3 en utilisant la spray pyrolyse [43]. Les couches ont été déposées sur des verres en pyrex. La température du substrat a été maintenue à 340°C . Les couches ont la phase $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$ avec l'orientation préférentielle le long de (400). La microanalyse des couches a montré un manque du soufre (46%) qui a été compensé par l'oxygène et des traces de chlore en volume.

*** déposition des couches ioniques et réaction à l'état gazeuse (ILGAR)**

La méthode est appropriée pour tous les chalcogénures insolubles. Pour la déposition de sulfure, le processus s'effectue en trois étapes, l'une dans un liquide et deux en phase gazeuse. La solution du composé précurseur contenant l'ion métallique est appliquée sur un substrat par trempage ou par pulvérisation. Le solvant s'évapore laissant une couche solide du précurseur. Cette étape est activée en chauffant dans un gaz « nitrogen ». Enfin, la couche de précurseur solide est sulfurée par un flux de sulfure d'hydrogène à une température convenable. Le cycle se répète jusqu'à ce que l'épaisseur finale de la couche soit obtenue.

La technique de pulvérisation-Ilgar est très simple, rapide et industriellement appropriée. Elle ressemble à la déposition en phase vapeur.

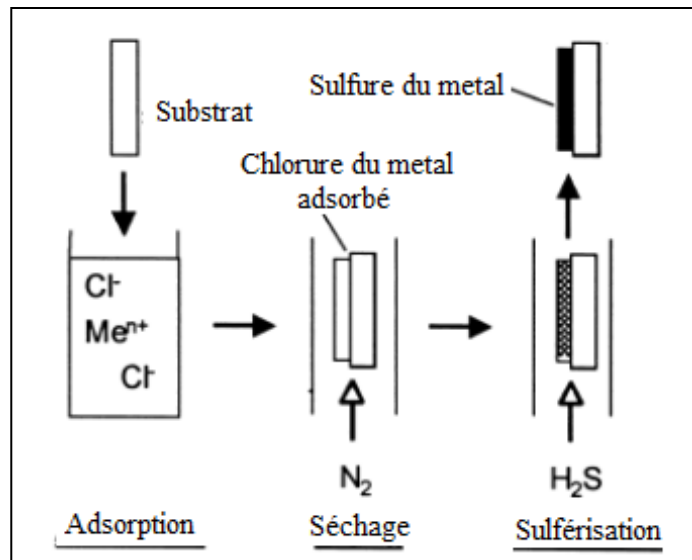


Figure I-11 : Schéma de principe ILGAR [44].

La technique de pulvérisation Ilgar a été utilisée pour déposer des couches minces de sulfure d'indium de structure β - In_2S_3 et de haute qualité. L'analyse de la composition a montré l'existence d'un taux élevé de chlore. Les couches ont une largeur de bande interdite indirecte de 2,2 eV.

* La déposition en bain chimique (CBD)

La méthode de déposition en bain chimique (CBD) est l'une des méthodes les moins coûteuses utilisées pour déposer des couches minces.

Cette méthode est une technique facilement adaptable à différentes configurations géométriques. Elle peut être utilisée pour la déposition en série de grandes surfaces. La déposition en bain chimique est réalisée à partir d'une réaction chimique produite dans une solution aqueuse qui aboutit à la précipitation d'une couche mince sur un substrat.

Le seul inconvénient de cette méthode est le gaspillage de la solution et le temps de déposition relativement élevé par rapport à la CVD ou la spray.

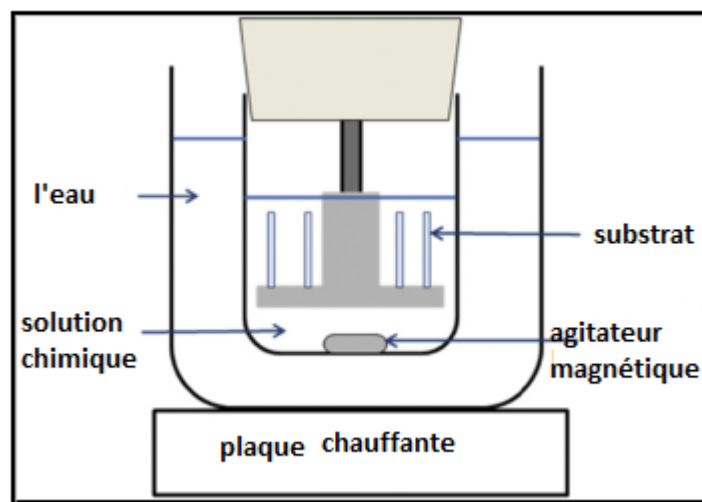


Figure I-12 : Déposition en bain chimique (CBD) [45].

Les couches minces de sulfure d'indium ont été déposées en utilisant la technique CBD à partir d'une solution aqueuse contenant InCl_3 et thioacétamide [46]. Le pH de la solution a été de 3,1, la température du bain entre 50 et 90 °C. et le temps de réaction entre 5 et 600 min pour atteindre l'épaisseur requise. La taille des grains de $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$ est de l'ordre du nanomètre. L'analyse EDAX et XPS a révélé la présence d'un excès de soufre dans les couches.

Yamaguchi et al ont déposé de couche mince en bain chimique du sulfure d'indium à partir d'un mélange aqueux contenant du chlorure d'indium et de la thioacétamide à des températures du

bain 30° et 70° [47]. Les couches déposées à 30 °c ont une morphologie comparable à des fleurs alors que ceux déposée à 70°C ont une structure fibreuse.

L'effet du recuit thermique sous atmosphère d'Argon à 200° et 400° sur les couches d' In_2S_3 déposés par la CBD sur des substrats en verre, a été présenté par M. G. Les couches déposées étaient composées d'un mélange des deux phases cristallines α et β , avec une certaine fraction de la phase tétragonale [48]. Le changement de la phase cubique en phase tétragonale se fait avec le recuit sous l'azote à 400 °C pendant 1 h [49]. Toutes les couches présentaient deux gaps, l'un direct et l'autre indirect.

* L'électrodéposition

L'électrodéposition se réalise dans une cuve contenant un bain électrolytique dans lequel sont plongés deux électrodes reliées aux bornes d'un générateur de courant. Le bain électrolytique est une solution chimique contenant des ions métalliques de charge positive M^{n+} . L'échantillon sur lequel doit s'effectuer le dépôt est fixé sur la cathode. La polarisation des électrodes va provoquer une migration des ions métalliques vers la cathode, c'est-à-dire vers l'échantillon. Les ions métalliques sont neutralisés par les électrons (e^-) fournis par la cathode et se déposent sur celle-ci sous forme de métal M.

Le processus d'électrodéposition est bien adapté pour faire des couches de métaux comme le cuivre, l'or et de nickel. Le dépôt est mieux contrôlé lorsqu'il est utilisé avec un potentiel électrique externe.

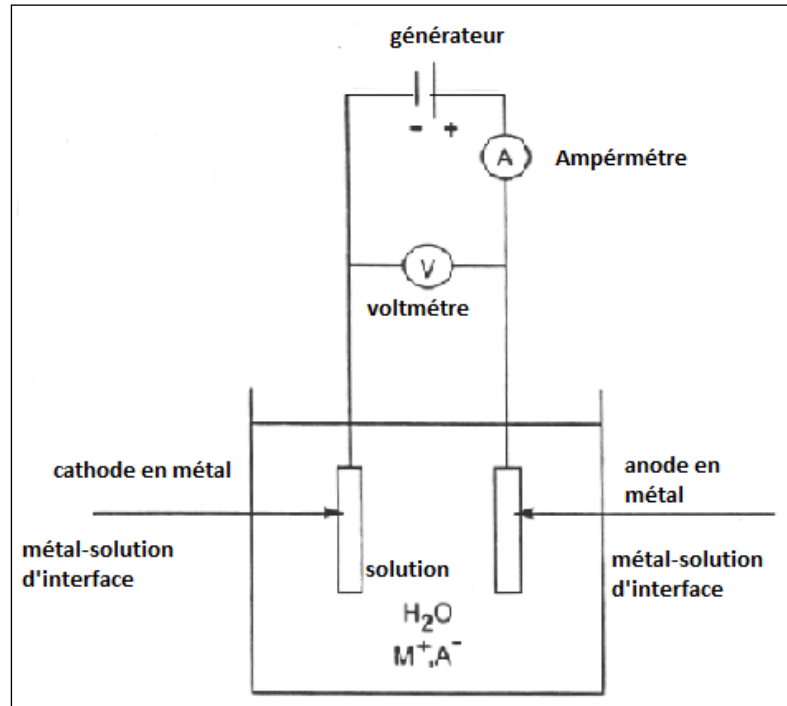


Figure I-13 : Montage du processus d'électrodéposition

La déposition électrochimique d' In_2S_3 à partir d'une solution aqueuse de $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$ et Na_2SO_3 a été rapporté par B. Asenjo et al. [51]. Les couches d' In_2S_3 présentaient une bonne adhérence et uniformité. Une deuxième phase de In_2O_3 a été détectée, résultant de la réduction de l'oxygène résiduel en solution et / ou par précipitation de la réaction induite électrochimiquement.

* Déposition photochimique (PCD)

La déposition Photochimique PCD est une nouvelle technique de déposition de composés semi-conducteurs. Un substrat est maintenu dans une solution aqueuse contenant des ions thiosulfate et des ions métalliques et est irradié avec la lumière UV. Un film semi-conducteur de sulfure est ainsi déposé dans la région irradiée du substrat.

Les ions thiosulfate absorbent la lumière UV et libèrent les électrons solvates et les atomes de soufre, qui réagissent avec les ions métalliques pour former un sulfure.

Le processus PCD peut être facilement contrôlé en basculant entre l'illumination et l'obscurité de la lumière ou/et changement de l'intensité de la lumière. Ainsi, dans cette technique PCD, la couche peut être contrôlée mieux que dans l'électrodéposition ou la CBD.

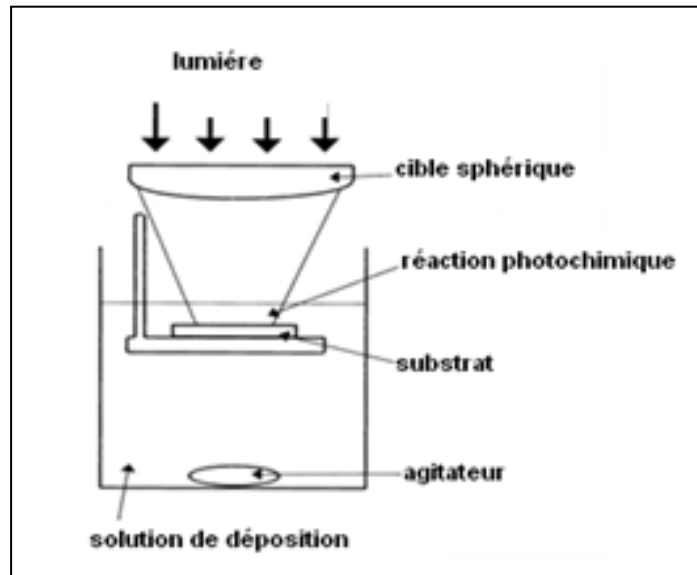


Figure I-14: Illustration schématique de l'appareil de la CPD [52].

Kumaresan et al ont déposé des couches minces de sulfure d'indium par la technique de dépôt photochimique [53]. Les ions $S_2O_3^{2-}$ présents dans la solution absorbent les rayons UV et libèrent le soufre S. Les couches déposées d'In-S étaient amorphes et la transition de phase à In_2S_3 cristallin s'est produite lors du recuit à $500^\circ C$. Les couches déposées pendant 90 minutes avaient une épaisseur de $3 \mu m$ mais après un recuit à 500° , elle est devenue de $1 \mu m$.

L'analyse optique sur les couches amorphes n'a pas pu être effectuée, par contre les couches recuites présentaient une bande directe de 2,1 eV.

Le tableau I-4 résume les propriétés du sulfure d'indium déposé par différentes techniques.

	Structure et paramètres de maille (Å°)	Gap optique (eV)	Recuit thermique (°C)	Remarques	Réf.
Evaporation sous vide	Les couches In-S est amorphe	2 à 2.2	250	une bonne homogénéité avec une transmission de 80 %	28
Spray-Ilgar	γ -In ₂ S ₃	2 à 2.3	300	Changement de structure lors recuit	29
Déposition chimique en phase vapeur et ses variantes	MOCVD structure tétragonale	1.98 à 2	/	Changement de structure à β -In ₂ S ₃ lors du recuit.	33
	PECVD α -In ₂ S ₃	3	400	Présence de chlore	34
	ALD tétragonale	3.3	300	la présence du chlore.	36
Sol-gel et ses variantes	Dip coating	2.1	300	Bonne homogénéité	40
	Spin coating	2.7	500	Présence de chlore	45
Spray- pyrolyse	β -In ₂ S ₃	2.15 à 2.43	300 à 500	*Manque de soufre *des traces de chlore en volume	43
Déposition en bain chimique	β -In ₂ S ₃	Gap direct Gap indirect	200 à 400	* Couches amorphes * Transition de phase à T=400 K	49
Electro-déposition	ε -In ₂ S ₃	Gap indirect	300	Changement de phase lors de recuit	52
Déposition photochimique	amorphe	2.1	500	Présence de chlore	50

Tableau I-4 : Propriétés du sulfure d'indium déposé par différentes techniques.

CHAPITRE II:
TECHNIQUE EXPERIMENTALES

Introduction

Ce chapitre décrit la méthode de déposition choisie et les techniques expérimentales de caractérisation de nos couches que nous avons utilisées.

II-1-LA TECHNIQUE DE DEPOSITION DES COUCHES MINCES PAR L'ADSORPTION ET LA REACTION SUCCESSIVE D'IONS (SILAR)

Parmi les méthodes de dépositions chimiques les plus récentes, on trouve la déposition des couches par adsorption et réaction des ions (SILAR) qui est une version modifiée de la déposition en bain chimique.

II-1-1-HISTORIQUE DE LA METHODE SILAR

La déposition des couches minces par adsorption et réaction successives des ions (SILAR) est relativement une nouvelle méthode qui n'est pas encore connue, elle a été rapportée en 1985 par Ristov [53] mais le nom SILAR lui a été attribué par Nicolau et discutée en journal de Nicolau en 1988 [53]. Elle est considérée comme une variante de la déposition en bain chimique (CBD).

Dans la CBD, la formation de précipité dans la solution est inévitable, ce qui constitue une perte de la solution. Afin d'éviter une telle précipitation inutile, la CBD a été modifiée par la séparation des constituants de la solution.

Dans ce cas, les couches minces sont obtenues en immergeant le substrat dans des précurseurs cationiques et anioniques séparément placés avec rinçage entre chaque immersion par l'eau désionisée. Le temps de rinçage est critique pour la formation ionique des couches.

La méthode SILAR est utile pour la déposition des couches minces de chalcogénures des groupes binaires: I –VI, II –VI, III –VI, V –VI, VIII –VI, ternaires: I –III –VI, II –II –VI, II –III –VI, II –VI –VI et des couches composites.

II-1-2-ASPECT THEORIQUE DE LA METHODE SILAR

La déposition par la SILAR est principalement basée sur l'adsorption et la réaction des ions des solutions et le rinçage entre chaque immersion avec de l'eau distillée pour éviter la précipitation homogène dans la solution.

L'adsorption peut être prévue quand deux phases hétérogènes sont mises en contact comme des systèmes gaz – solide, liquide –solide et gaz –liquide. Dans la méthode SILAR, l'adsorption dans le système liquide-solide est considérée sur l'interface du substrat .c'est un processus exothermique.

L'adsorption est donc un phénomène de surface entre les ions et la surface du substrat et est possible grâce aux forces de Van-der Waals ou forces attractives qui sont fondamentalement dues aux forces résiduelles ou non équilibrées existants dans le substrat.

Les atomes ou les molécules du même type formant la surface du substrat ne sont pas entourés par des atomes ou des molécules dans tous les cotés, par conséquent, ils ne sont pas équilibrés et l'atome adsorbé peut se tenir sur la surface du substrat.

Le processus d'adsorption peut être affecté par la température de la solution, la pression, la nature du substrat et la concentration de la solution.

La réaction entre les atomes pré-adsorbés et les anions nouvellement adsorbés forment la couche mince du matériau.

II-1-3-PRINCIPE DE LA TECHNIQUE SILAR

La méthode SILAR est basée sur la réaction successive au niveau de la surface du substrat. Le rinçage après chaque réaction permet une réaction hétérogène entre la phase solide et les ions solvates dans la solution. Le processus SILAR consiste à déposer les couches minces de type ionique insoluble dans l'eau ou de composés covalents d'ions du type $KpAa$ par réaction chimique hétérogène à l'interface de la solution solide, entre les cations adsorbés, pKa^+ et les anions, aAp^- , suivant la réaction :



Avec $ap = bq = b'q'$

Où, K représente le cation (Cd^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{3+} , Cu^+ , In etc), p le nombre de cations, a la valeur numérique de la charge sur le cation, X l'ion de précurseur cationique ayant une charge négative ($\text{X} = \text{SO}_4^{-2}$, Cl^- , NO^{-3} etc), q le nombre de X dans la solution cationique, b la valeur numérique de charges dans X, b' le nombre de Y dans la solution anionique, q' la valeur numérique de la charge dans Y, Y l'ion attache à l'ion chalcogène, A représente l'anion (O, S, Se and Te), a' le nombre d'anions et A est l'ion chalcogène. En présence de l'agent complexant, la réaction ci-dessus peut être écrite comme :



Où C est l'agent complexant.

La technique SILAR se fait en quatre étapes: l'adsorption, le premier rinçage, la réaction et le dernier rinçage.

Adsorption : Dans cette première étape du processus SILAR, les cations présents dans la solution du précurseur sont adsorbés au dessus de la surface du substrat et forment la double couche Helmholtz. Cette couche se compose de deux sous couches : une couche interne positivement chargée et une couche externe négativement chargé. la couche positive est formé de cations, la couche négative forme les ions entourant les cations.

Rinçage (I) : Dans cette étape, l'excès des ions adsorbés, $p\text{K}^{a+}$ et A^{p-} , sont rincés loin de la couche de diffusion. Ceci conduit à une double couche saturée.

Réaction : Dans cette étape de réaction, les anions de la solution de précurseur anionique sont introduits dans le système. En raison de la faible stabilité du matériau, $\text{K}^p\text{A}'_s\text{A}'_s$, une substance solide est formée sur l'interface. Ce processus implique la réaction des espèces extérieure $p\text{K}^{a+}$ avec le précurseur anionique, $a\text{A}^{p-}$.

Rinçage (II): dans cette dernière étape du cycle SILAR, les espèces en excès ou les espèces n'ayant pas réagi $a\text{A}^{p-}$, X, Y et les produits de la réaction de la couche de diffusion sont enlevés.

En répétant ces cycles, et en suivant les étapes mentionnées ci-dessus l'augmentation de l'épaisseur de la couche par cycle est théoriquement une monocouche. Il en résulte une couche solide k_pAa . Le taux de croissance peut être déterminé en divisant la valeur mesurée de l'épaisseur totale de la couche par le nombre de cycles. Si le taux de croissance est supérieur à la constante du réseau du matériau, une précipitation homogène dans la solution pourrait avoir lieu.

Pratiquement, l'augmentation de l'épaisseur est généralement inférieure ou supérieure à une monocouche. Ainsi, le procédé implique une immersion alternée du substrat dans une solution contenant un sel soluble du cation du composé qu'on veut déposer.

Les paramètres qui affectent la croissance sont la qualité de solution précurseur, leurs pH, les concentrations et le temps de rinçage et de trempage. De plus, il a été démontré que l'agent complexant et le prétraitement des substrats affectent aussi la croissance.

La figure II-1 ci dessous, représente les étapes du processus SILAR

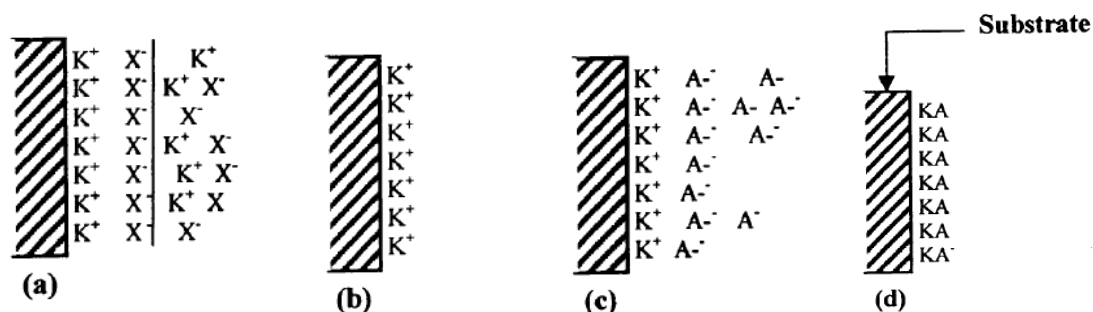


Figure II-1 : Les étapes du processus SILAR ; a : Adsorption de K^+X^- et formation de la double couche électrique. b : Rinçage (I) éliminant l'excès de, K^+ et X^- non absorbée. c : Réaction d' A^- avec ions K^+ pré-adsorbés pour former la solution solide KA . d : Rinçage (II) éliminant les espèces en excès et formant la solution solide KA sur la surface du substrat [54].

II-1-4-MECANISME DE LA METHODE SILAR ET CONCEPT DE SOLUBILITE

II-1-4-A-MECANISME DE LA METHODE DE LA METHODE SILAR

Le mécanisme de croissance par la méthode SILAR comporte trois importantes étapes :

1-Adsorption spécifique des ions fortement adsorbés du composé à déposer par immersion du substrat dans la solution qui contient des précurseurs cationiques.

2-Rinçage excessive à l'eau.

3-Réaction chimique entre la plupart des cations fortement adsorbés et des anions moins fortement adsorbés par l'immersion suivante du substrat dans la solution anionique.

II-1-4-B-CONCEPT DE SOLUBILITE

Lorsqu'on place un sel AB peu soluble dans l'eau, une solution saturée contenant les ions A^+ et B^- est obtenue avec le solide AB non dissous et un équilibre est établi entre la phase solide et les ions dans la solution comme :



L'application de la loi d'action de masse

$$K = [C_A^+ \cdot C_B^-] / C_{AB} \quad \text{II-4}$$

Où C_A^+ , C_B^- et le C_{AB} sont les concentrations de A^+ , B^- et AB dans la solution, respectivement

La concentration du solide pur est un nombre constant :

$$C_{AB} (S) = \text{constant} = K'$$

$$K = [C_A^+ \cdot C_B^-] / K' \quad \text{II-5}$$

$$KK' = C_A^+ \cdot C_B^- \quad \text{II-6}$$

Comme K et K' sont constants, le produit de KK' est également constant, et Ks devient :

$$Ks = C_A^+ \cdot C_B^- \quad \text{II-7}$$

La constante Ks, est appelée, produit de solubilité (SP) et $(C_A^+ \times C_B^-)$ est appelé produit ionique (IP). Lorsque la solution est saturée, le produit ionique est égal au produit de solubilité. Mais lorsque le produit ionique est supérieur au produit de solubilité : $IP/SP = S > 1$

La solution est sursaturée ($S =$ degré de sursaturation), la précipitation se produit et les ions combinent sur le substrat et dans la solution pour former des noyaux de nucléation. La température, le solvant et la taille des particules affectent sur le produit de solubilité [53].

Pour toute déposition des couches minces, il ya un certain nombre minimum d'ions ou de molécules qui produisent une phase statique en contact avec la solution, appelé nucléon. La nucléation sur la surface du substrat débute au niveau d'homogénéité locale. Le taux de formation des nucléons sur la surface du substrat, dépend du degré de sursaturation.

On suppose que la formation des centres de croissance stables sur la surface $N(t)$, peut être exprimée en fonction du nombre total de sites actifs sur la surface N_0 , par la loi :

$$N(t) = N_0 [1 - \exp(-At)] \quad \text{II-8}$$

Où A est le taux de nucléation.

A partir de ses centres stables stable de croissance, on a proposé divers modèles pour décrire la croissance bidimensionnelle (monocouche) ou tridimensionnelle [53].

La croissance des particules, déjà présente dans la solution a lieu dans une seconde étape, quand les noyaux ou d'autres particules sont présents. En cas de solides ioniques, le processus implique déposition de cation et d'anion sur les sites appropriés :



Où n est le nombre minimum A^+ et B^- exigé pour donner la phase stable, $(AB)_n$. Le taux de croissance est directement proportionnel à la sursaturation.

$$\text{Taux de croissance} = K_0' a (Q-S) \quad \text{II-11}$$

Où a est la superficie du solide exposé et K_0' la constante qui est une caractéristique du précipité particulier.

Si la sursaturation maintenue à niveau bas dans la précipitation, relativement peu de noyaux sont formés. Ceci augmenté pour donner un nombre limité de grosses particules avec une sursaturation élevée. Beaucoup plus de noyaux sont formés au départ et la nucléation peut se produire par processus de précipitation. En conséquence, il y a un grand nombre des centres sur lesquels le processus de croissance peut avoir lieu, aucune des particules ne se développe largement et une suspension colloïdale est formée. La suspension colloïdale se compose de particules fines dans une phase liquide avec un diamètre entre 0.01 - 0.1 nm

Dans certaines circonstances, les particules colloïdales peuvent venir ensembles et adhèrent à une autre. Le solide résultant est appelé précipité colloïdal et le processus par lequel il est formé

est appelé précipitation. Les particules colloïdales agglomérées ont des propriétés très différentes d'un solide cristallin puisque les particules sont disposées irrégulièrement.

La cinétique de croissance d'un processus de déposition de couches minces est de deux types:

1- Croissance ion par ion d'où le processus de déposition implique la déposition ions par ion au niveau des sites de croissance sur les surfaces immergées.

2- Nucléation qui a lieu par adsorption des particules colloïdales et la croissance a lieu à la suite de la précipitation des particules, donnant une couche mince adhérente. Ceci est connu sous le nom de la croissance cluster par cluster de la couche [54].

II-1-5-MATERIAUX DEPOSEES PAR LA METHODE SILAR

Un grand nombre des couches minces de chalcogénure ont été déposés par la technique SILAR. Dans la littérature, cette méthode a été utilisée pour la dépositions des couches minces d'oxydes. Le travail sur des couches minces métalliques d'oxydes est relativement nouveau. Par conséquent, le nombre d'oxydes qui ont été produits est beaucoup plus faible et la compréhension de la relation entre le traitement et les propriétés est moins avancée, que dans le cas des couches de sulfure et de séléniure.

En conclusion la méthode SILAR a beaucoup d'avantages :

* La déposition est effectuée à température ambiante ce qui évite l'oxydation des substrats métalliques et ne nécessite pas des substrats spéciaux.

* Elle n'exige par le vide ce qui est un grand avantage pour les applications industrielles

* Les paramètres de dépositions sont facilement contrôlables et la stœchiométrie est facilement obtenue.

* La construction des couches se fait par des ions au lieu des atomes et la structure du grain et son orientation sont améliorées.

* La vitesse de déposition et l'épaisseur de la couche peuvent être choisies en contrôlant le nombre de cycles et le temps d'immersion.

* Elle offre une manière extrêmement facile pour le dopage avec pratiquement n'importe quel élément.

Nous avons choisi la méthode SILAR pour déposer nos couches de sulfure d'indium. Il est à signaler que cette technique n'est pas connue en Algérie et est utilisée pour la première fois à l'USTHB.

Sur le tableau II-1, nous avons groupé quelques matériaux déposés par la SILAR.

	Précurseurs		Substrat	t_a (s)	t_{r1} (s)	t_R (s)	t_{r2} (s)	Nbre de cycle	T (K)	Réf.
	cationique	Anionique								
TiO ₂	0.06M (NH ₄) ₂ TiO (C ₂ O ₄) 2H ₂ O (pH~3.76)	0.06M NaOH (pH~12.69)	n-Si	1.8	3.6	1.8	3.6	20-700	300	[55]
ZnO	0.5M ZnCl ₂ + NH ₄ OH+ 0.1M Na ₂ SnO ₂ + 0.5M MnCl ₂	Eau chaud	Verre	20	30	40	30	160	300	[56]
CdO	0.1 M CdCl ₂ +NH ₃ (pH~9)	Eau chaud	ITO	5	10	5	10	20	300	[57]
CdS	0.1 M CdCl ₂ (pH~5.9)	0.05M Na ₂ S (pH~11.5)	verre	40	50	40	50	100	300	[58]
CdSe	0.2 M Cd(CH ₃ COO) ₂ + tartaric acid+ triethanolamine (pH~8)	0.13 M Na ₂ SeSO ₃ (pH~12)	verre	50	25	20	25	150	300	[59]
ZnS	0.1 M ZnCl ₂ (pH~5.5)	0.05M Na ₂ S (pH~12)	verre	20	40	20	40	100	300	[60]
ZnSe	0.25 M Zn(CH ₃ COO) ₂ +tartaric acid (pH~5)	0.13 M Na ₂ SeSO ₃ (pH~12)	verre	50	25	20	25	150	300	[61]
HgS	0.1M (CH ₃ COO) ₂ +TEA +NH ₃ (pH~8)	0.1M Na ₂ S (pH~12)	verre	20	20	20	20	100	300	[62]
Bi ₂ S ₃	0.06 M Bi(NO ₃) ₃ +0.06 M EDTA (pH~2)	0.07M C ₂ H ₅ NS+N ₃ (pH~11)	verre	20	40	20	40	>150	300	[63]
SnS	0.1M SnSO ₄ (pH~1.8)	0.1 M Na ₂ S (pH~12.5)	Verre, ITO	25	25	15	25	125	300	[64]
SnS ₂	0.2M SnCl ₂ +TEA (pH~2)	0.1 M Na ₂ S (pH~9)	Verre	20	10	20	10	60	300	[65]
PbS	0.2M Pb(CH ₃ CO ₂) ₂ + 0.4 M TEA (pH~5.7-6.1)	0.4M CS(CH ₃ - NH ₂) (pH~4.7-5.8)	n-Si	20	70	20	70	80	300	[66]
Bi ₂ Se ₃	0.05M Bi(NO ₃) ₂	0.1M Na ₂ SeSO ₃	FTO	50	30	50	30	150	300	[67]

Tableau II-1 : Matériaux déposés par la SILAR

II-2- ELABORATION DES COUCHES MINCES D' In_2S_3 PAR SILAR

Pour la déposition des couches minces binaires de chalcogénures par la SILAR, il faut quatre béchers. Deux contenant les solutions cationique et anionique et deux autres contenant l'eau distillée pour le rinçage. Les béchers de rinçage sont intercalés entre les béchers contenant les solutions.

II-2-1-PREPARATION DE LA SOLUTION

Notre travail est basé surtout sur les solutions chimiques qui étaient préparées au laboratoire " chimie solaire " à la faculté de chimie. Deux solutions; l'une cationique et l'autre anionique sont préparées :

La solution cationique : C'est la source d'Indium, elle est préparée à partir du chlorure d'indium InCl_3 et de citrate du sodium CitNa dilués dans 50 ml d'eau distillée. Les concentrations utilisées sont 0.01 M et 0.02 M. Le pH de la solution est ajusté avec du HCl et de l'ammoniac. La valeur du pH qui nous a permis d'avoir de bons dépôts est $\text{pH} \sim 3.4$.

La solution anionique : C'est la source de soufre, elle est préparée à partir du sulfure de sodium Na_2S dilué dans 50ml d'eau distillée. Les concentrations utilisées sont les mêmes que celles de la solution cationique. Le pH de la solution est ajusté à ~ 12 par la même méthode.

II-2-2-PREPARATION DES SUBSTRATS

Nous avons choisi des substrats en verre en raison de leur transparence nécessaire pour les caractérisations optiques de la couche.

Le nettoyage est effectué selon les étapes suivant :

- * Lavage avec l'eau distillée
- * Trempage dans le méthanol pendant quelques minutes.
- * Rinçage avec de l'acétone.

II-2-3-DEPOSITION DES COUCHES

La déposition par la technique SILAR d'une couche épaisse nécessite plusieurs heures puisque l'immersion et le rinçage des substrats sont effectués manuellement.

* Les Substrats en verre sont immergés pendant n secondes dans le précurseur cationique. Il en résulte une adsorption des ions In^{3+} à la surface du substrat.

* Ensuite il est plongé dans l'eau distillée pendant n_0 secondes afin d'éliminer les ions en excès.

* Le substrat est à nouveau plongé dans le précurseur anionique pendant n secondes conduisant à l'adsorption et la réaction des ions anioniques S^{2-} avec les ions In^{3+} .

* Les ions d'anion qui n'ont pas réagi sont éliminés par le rinçage dans l'eau distillée.

Un cycle SILAR est terminé après ces quatre opérations. La répétition du cycle SILAR plusieurs fois conduit à la déposition d'une couche mince sur le substrat.

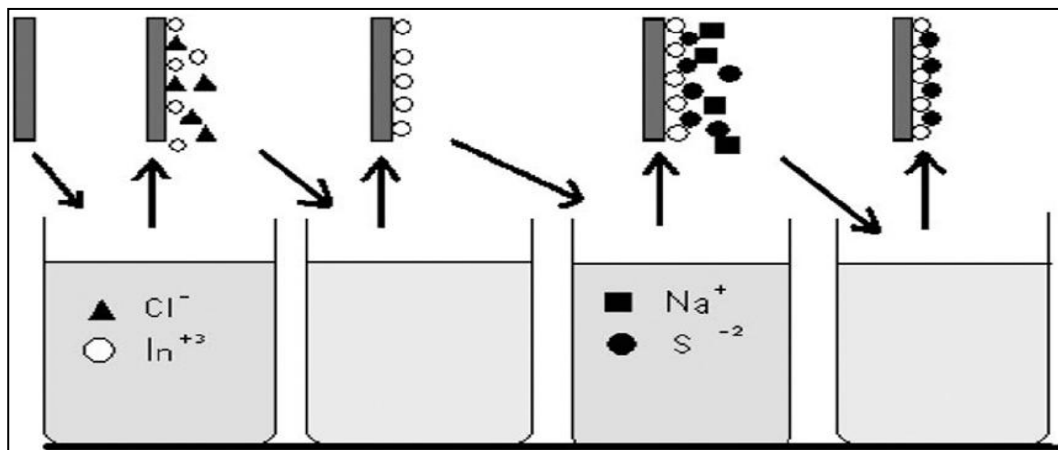


Figure II-2 : Représentation schématique de la méthode SILAR [68]

La formation d' In_2S_3 comporte les étapes suivantes:

Le précurseur cationique agit comme une source d'ions sulfure dans un milieu basique :



Les ions In^{3+} sont libérés du InCl_3 complexé comme suit :



La réaction suivante, entre les ions anioniques S^{2-} et les ions In^{3+} s'effectue sur la surface du substrat suivant l'équation :



Au début de notre travail, nous avons rencontré beaucoup de difficultés à cerner les conditions appropriées qui nous permettent d'avoir de bons dépôts surtout le pH de la solution.

II-2-4-PARAMETRES DE DEPOSITION

Comme nous avons mentionné auparavant, les paramètres les plus importants dans cette technique, sont le pH de la solution et sa concentration, le temps de trempage ou d'immersion et le nombre de cycles.

Nous avons commencé d'abord par faire varier les pH des solutions. En ce qui concerne la solution anionique, elle devait être basique avec un pH égal à 12. Ce choix est pour des raisons préventives pour éviter le dégagement du H_2S qui est gaz très toxique et aussi pour piéger le soufre dans la solution.

Par contre la solution cationique devrait être acide avec un pH de 3.4 pour la formation de l'hydroxyde d'indium qui empêche la formation du trisulfure d'indium.

Les concentrations des solutions cationique et anionique ont été fixées à 0.01 M et 0.02 M et ce pour voir leurs effets sur les propriétés des couches déposées.

Les paramètres qui ont été étudiés en détails sont le temps d'immersion et le nombre de cycles. Nous avons commencé par faire des essais pour avoir une idée sur les gammes des valeurs de chaque paramètre qui permet d'avoir des couches.

Nous avons constaté que pour un nombre de cycles inférieur à 15, la couche est trop fine et devient granuleuse après 60 cycles.

Le temps d'immersion était aussi important que le nombre de cycles. Nous avons remarqué que pour un temps d'immersion inférieur à 5s, la couche obtenue est trop fine. Elle devenait blanchâtre (laiteuse) après un temps de 15s.

Pour étudier l'influence de chaque paramètre, nous avons choisi un temps d'immersion de 10s et un nombre de cycles de 45 suivant le schéma suivant :

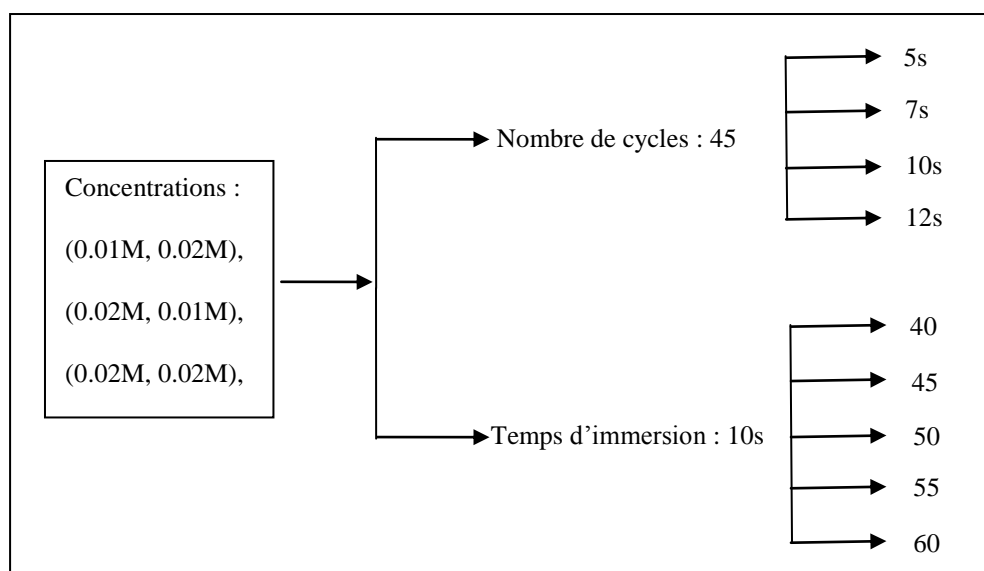


Figure II-3 : Schéma donnant la variation des paramètres de dépôt

Les couches obtenues sont soumises à différentes analyses. Dans la suite, nous donnerons de brèves descriptions de ces techniques d'analyses et les conditions utilisées dans chacune.

II-3-ANALYSE STRUCTURALE, MORPHOLOGIQUE ET COMPOSITIONNELLE

II-3-1-DIFFRACTION DES RAYONS X

La diffraction des rayons X est une analyse principale pour la détermination de la cristallinité des matériaux.

Lorsqu'un faisceau de rayons X frappe un cristal sous un angle θ , des interférences constructives et un pic dans l'intensité de réflexion sont observés si la loi de Bragg est vérifiée.

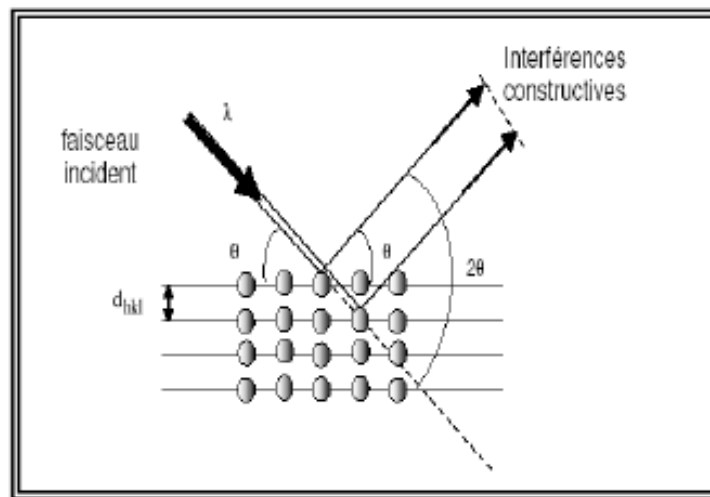


Figure II-4 : Principe de la diffraction des rayons X [69].

Cette loi relie la distance d entre les plans cristallins parallèles, la longueur d'onde λ des rayons X et l'angle θ par :

$$2d \sin\theta = n\lambda$$

II-14

$n = 1, 2, \dots$ ordre de la diffraction

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

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

*** la taille des grains :**

La taille des grains est déterminée à partir des spectres de diffraction en utilisant la formule de Scherrer :

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad \text{II-15}$$

Avec :

λ : la longueur d'onde de rayonnement utilisé.

β la largeur à mi-hauteur exprimée en radian (FWHM).

θ angle de diffraction.

k constante adimensionnelle qui vaut 0.94.

*** Paramètres de maille et contraintes :**

Dans le cas d'une structure tétragonale, la distance inter réticulaire est reliée aux paramètres de maille et aux indices de Miller par l'expression suivante :

$$d_{hkl} = \frac{a.c}{\sqrt{c^2(h^2+k^2) + a^2l^2}} \quad \text{II-16}$$

De cette formule, on peut déterminer les paramètres de maille a et c .

Cette caractérisation a été effectuée au Centre de Développement des Techniques Avancées (CDTA). Le diffractomètre utilisé est de type D8 Advance Bruker équipé d'un tube à RX à anticathode de cuivre de longueur d'onde $\lambda_0 = 1.5406 \text{ \AA}$ et un goniomètre θ - 2θ .

II-3-2-MICROSCOPE ELECTRONIQUE A BALAYAGE (MEB)

Le microscope électronique à balayage (MEB) permet d'obtenir des images de surfaces de pratiquement tous les matériaux solides, à des échelles allant de celle de la loupe ($\times 10$) à celle du microscope électronique en transmission ($\times 500.000$ ou plus).

Le MEB est constitué d'une source d'électrons qui sera focalisé sur un diaphragme par un jeu de lentilles. Une deuxième lentille "objectif" refocalise ce faisceau sur l'échantillon en un spot très fin (< 15 à 200 \AA). Un jeu de bobines de déflexion permet de déplacer le faisceau et donc de balayer l'échantillon. Ceci forme la sonde.

Sous l'impact du faisceau d'électrons, il y a essentiellement :

- * Rétrodiffusion d'électrons du faisceau incident avec plus ou moins de perte d'énergie.
- * Emission d'électrons secondaires de faible énergie, provenant des couches externes des atomes de l'échantillon.
- * Emission de rayons X, en concurrence avec les électrons Auger.
- * Emission de photons UV-visible.
- * Ecoulement d'un courant vers la masse.

Tous ces signaux peuvent servir à former une image. Le détecteur de base du MEB récupère un mélange en proportion variable d'électrons secondaires et d'électrons rétrodiffusés, proportion dépendant de l'énergie primaire, de la distance échantillon-objectif et de l'angle d'incidence du faisceau primaire, du matériau observé. D'autres détecteurs permettent de discriminer les électrons secondaires des électrons rétrodiffusés.

Suite à l'interaction entre les électrons incidents et l'échantillon, les atomes présents dans le matériau sont excités. Le processus de désexcitation donne naissance à divers radiations (cathodoluminescence, électrons Auger, électrons transmis, électrons secondaires, électrons rétrodiffusés, et rayons X). Les électrons secondaires et rétro diffusés sont à l'origine de la formation de l'image.

Les analyses par MEB ont été réalisées sur un Philips XL 30, couplé à un système d'analyse d'images de marque EDAX que nous décrirons ultérieurement.

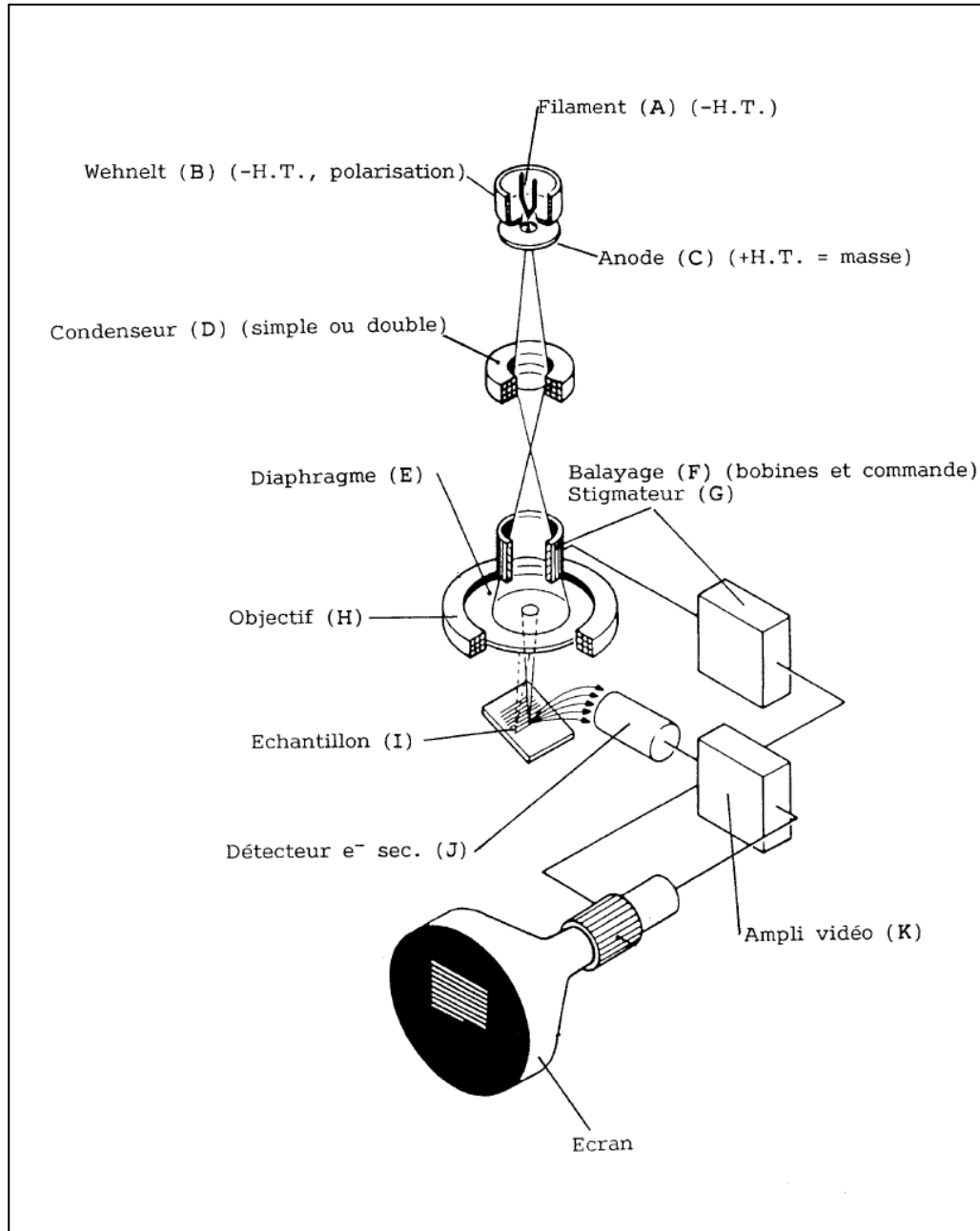


Figure II-5 : Schémas de principe du Microscope électronique à balayage [70].

II-3-3-SPECTROSCOPIE DE DISPERSION EN ENERGIE DES RAYONS X (EDX)

L'analyse EDX permet de connaître la composition élémentaire qualitative et/ou quantitative d'un échantillon à partir de la mesure par un détecteur Si (Li) des énergies des photons X émis par la région de l'échantillon bombardée par le faisceau d'électrons

Au cours de l'analyse EDX, l'échantillon est bombardé par un faisceau d'électrons à l'intérieur du microscope électronique à balayage. Les électrons bombardés entrent en collision avec les électrons des atomes propres de l'échantillon.

L'analyse de la composition de nos couches est faite par le MEB précédent muni d'une microsonde CAMECA SX 100 comprenant un spectromètre EDX. Lors de nos analyses, le faisceau d'électrons est accéléré par une tension de 25 kV et générant un courant de 30 mA au niveau de l'échantillon. Pendant l'analyse, la pression dans la chambre est de l'ordre de 10^{-3} Pa.

II-4-ANALYSE OPTIQUE

II-4-1-TRANSMISSION ET REFLEXION

L'analyse des spectres de transmission obtenus permet d'atteindre l'épaisseur de la couche, le coefficient d'absorption et la largeur de bande interdite ainsi l'indice de réfraction et le coefficient d'extinction.

Pour effectuer le calcul de ces constantes, nous avons considéré le cas de la transmission d'une couche homogène à faces parallèles d'épaisseur d et d'indice complexe ($n_1 - ik_1$), déposée sur un substrat non absorbant d'indice ($n_2 - ik_2$). Le taux de réflexion $R(\lambda)$ au niveau de la surface

supérieure et celui de la transmission $T(\lambda)$ à travers la couche son données par les expressions de HEAVENS :

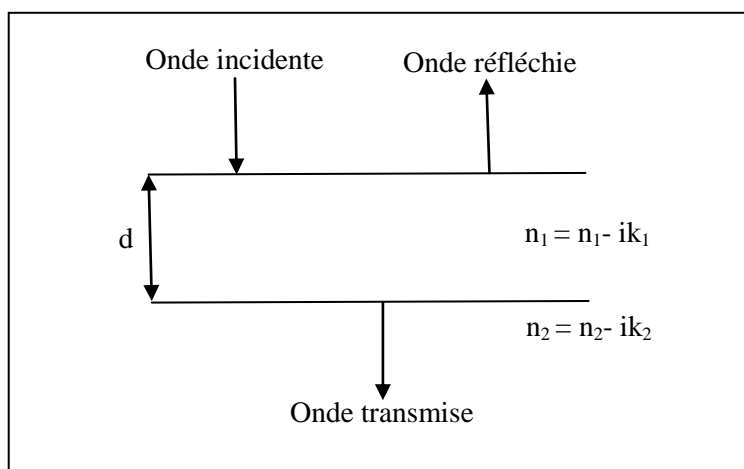


Figure II-6 : Transmission et réflexion d’une couche à faces parallèles.

La méthode de calcul proposée par Manifacier [71] est basée sur l’utilisation des enveloppes $T_M(\lambda)$ et $T_m(\lambda)$ représentant respectivement les minima et les maxima de transmission.

Dans le cas d’une couche déposé sur un substrat transparent et d’épaisseur infinie, la transmission est donnée par :

$$T = \frac{16 n_0 n_2^2 (n_1^2 + k_1)x}{A + Bx^2 + 2x(C \cos(\frac{4\pi n_1 t}{\lambda}) + D \sin(\frac{4\pi n_1 t}{\lambda}))} \tag{II-17}$$

Avec :

$$A = [(n_1 + n_0)^2 + k_1^2] [(n_1 + n_2)^2 + k_1^2]$$

$$B = [(n_1 - n_0)^2 + k_1^2] [(n_1 - n_2)^2 + k_1^2]$$

$$C = -(n_1^2 - n_0^2 + k_1^2) (n_1^2 - n_2^2 + k_1^2) + 4k_1^2 n_0 n_2$$

$$D=2k_1n_2 (n_1^2-n_0^2+k_1^2) +2k_1n_0 (n_1^2-n_2^2+k_1^2)$$

$$x =\text{Exp} (-4\pi k_1 d/\lambda)=\text{Exp}(-\alpha d)$$

Si la couche est peu absorbante et que son indice de réfraction n_1 est supérieur à celui du substrat n_2 et du milieu n_0 , on peut faire les approximations suivantes :

$$K_1^2 \ll (n_1-n_0)^2 \quad \text{et} \quad k_1^2 \ll (n_1-n_2)^2$$

D'où :

$$D \ll C \quad \text{et} \quad C \text{ est négligeable.}$$

Dans la plus part des cas, $n_1 > n_0$ et $n_1 > n_2$, ce qui conduit à une forme plus simple de l'expression précédente du taux de transmission :

$$T = \frac{16n_0 n_s n^2 x}{C_1^2 + C_2^2 x^2 + 2C_1 C_2 x \cos\left(\frac{4\pi n d}{\lambda}\right)} \quad \text{II-18}$$

Avec :

$$C_1 = (n+n_0) (n_s+n)^2$$

$$C_2 = (n-n_0) (n_s-n)$$

$$n = n_1 \quad \text{et} \quad n_s = n_2$$

Le spectre de transmission peut être partagé en trois régions principales comme nous l'avons déjà noté précédemment :

* Région de forte transparence :

Dans cette région, l'absorbance est pratiquement négligeable ($\alpha \sim 0$), et la transmission s'écrit :

$$T = \frac{4n^2 n_s}{n^4 + n^2(n_s^2 + 1) + n_s^2} \quad \text{II-19}$$

Où n_s est l'indice de réfraction du substrat, donné par :

$$n_s = \frac{1}{T_s} + \left[\frac{1}{T_s} - 1 \right]^{1/2} \quad \text{II-20}$$

Où T_s est la transmission du substrat seul.

L'indice de réfraction se calcule par :

$$n = [M + (M^2 - n_s^2)^{1/2}]^{1/2} \quad \text{II-21}$$

Avec :

$$M = \frac{2n_s}{T} - \frac{n_s^2 + 1}{2}$$

* Région d'absorbance moyenne :

Dans ce cas l'adsorption est non nulle ($\alpha \neq 0$), la relation donnant n est alors la suivante :

$$n = [N + (N^2 - n_s^2)^{1/2}]^{1/2} \quad \text{II-22}$$

Où :

$$N = 2n_s \frac{T_M - T_m}{T_M T_m} + \frac{n_s + 1}{2}$$

Ayant n on calcule x en utilisant l'expression :

$$x = \frac{F - [F^2 - (n^2 - 1)^3 (n^2 - n_s^4)]^{1/2}}{(n - 1)^3 (n - n^2)} \quad \text{II-23}$$

Où :

$$F = \frac{8n^2n_s}{T_i} \quad \text{et} \quad T_i = \frac{2T_M T_m}{T_M + T_m}$$

L'épaisseur d de la couche peut être calculé pour deux minima ou deux maxima en utilisant l'expression :

$$d = \frac{M\lambda_1\lambda_2}{2\{n(\lambda_1)\lambda_2 - n(\lambda_2)\lambda_1\}} \quad \text{II-24}$$

Où M est le nombre d'oscillation entre deux extrema.

Le coefficient d'adsorption s'obtient par :

$$\alpha = \frac{1}{d} \log \left(\frac{1}{x} \right) \quad \text{II-25}$$

Et le coefficient d'extinction par :

$$K = \alpha \lambda / 4\pi \quad \text{II-26}$$

* Région de forte absorbance :

Dans cette région, l'effet des interférences est ignoré. La transmission s'écrit :

$$T_0 \approx Ax / B \quad \text{II-27}$$

Avec :

$$x \approx \frac{(n+1)(n+n_s)}{16n^2n_s} T_0$$

La valeur de l'indice de réfraction n , utilisée dans cette expression, est obtenue par extrapolation de $n(\lambda)$ relevé dans la zone d'adsorption moyenne.

Cette caractérisation a été réalisée à l'Unité de développement de la technologie du silicium (UDTS), en utilisant un spectrophotomètre "CARY WIN" à double faisceau, il permet les mesures de réflexion totale et spéculaire, la transmission et l'absorption. Les spectres de transmission et de réflexion optiques sont relevés à température ambiante dans la gamme des longueurs d'onde λ comprises entre 0.25 μm et 2.5 μm , domaine spectral correspondant à la transparence du verre. Le verre, utilisé comme substrat pour nos couches est pris comme référence pour la transmission.

II-4-2-PHOTOLUMINESCENCE

La photoluminescence est une technique utilisée pour l'étude des propriétés intrinsèques et extrinsèques d'un semi-conducteur. Elle présente l'avantage d'être l'une des méthodes d'analyses sensibles et non destructives. Elle est très efficace pour la détermination des défauts natifs dans les semi-conducteurs mais ne quantifie pas leurs concentrations à cause de la compétition des processus radiatifs et non radiatifs existants.

Son principe se résume par l'excitation d'un semi-conducteur par un rayonnement monochromatique d'énergie supérieure à celle de la bande interdite et permet, après absorption par le semi-conducteur, la création de paires électron-trou hors équilibre. La recombinaison de ces paires produit une émission de lumière (photons) de longueur d'onde inférieure ou égale au gap. Ces photons sont sélectionnés suivant λ par un monochromateur et détectés par un détecteur en Ge refroidi à l'azote liquide.

Le montage expérimental est représenté sur la figure II-7. La source d'excitation est en He-Ne de puissance 30 mV et de longueur d'onde 632.8 nm. L'intensité de la lumière émise par le

semi-conducteur est souvent faible, donc il est nécessaire d'utiliser un laser comme source d'excitation et un système de détection performant.

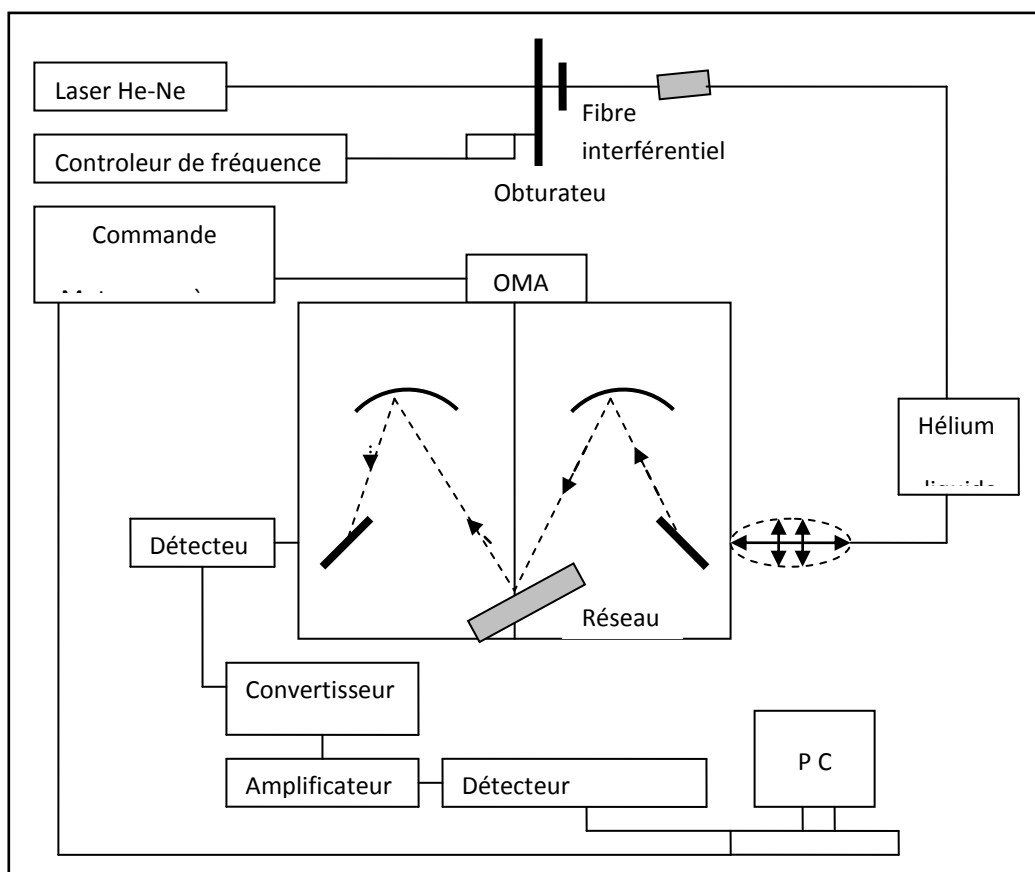


Figure II.7 Banc de mesure de photoluminescence (PL).

Les mesures PL sont faites à la température de l'Hélium liquide pour éviter l'ionisation des atomes impurifiés et pour réduire les vibrations du réseau qui sont à l'origine des transitions non radiatives, ce qui cause l'élargissement des raies sur le spectre. Ainsi, les niveaux excitoniques ne sont pas noyés.

Tous les semi-conducteurs peuvent produire des processus de recombinaisons radiatives particulièrement à basses T.

Le type de recombinaison est défini par l'énergie et la forme des raies observées. Cette recombinaison peut être de deux types:

- * recombinaisons intrinsèques; bande à bande, observée à haute température permet d'obtenir le gap optique.
- * recombinaisons extrinsèques dues aux impuretés et aux défauts.

Les recombinaisons extrinsèques dues aux impuretés peuvent être entre bandes (BC ou BV) et niveaux impuretés ou entre niveaux impuretés c'est-à-dire entre donneurs et accepteurs.

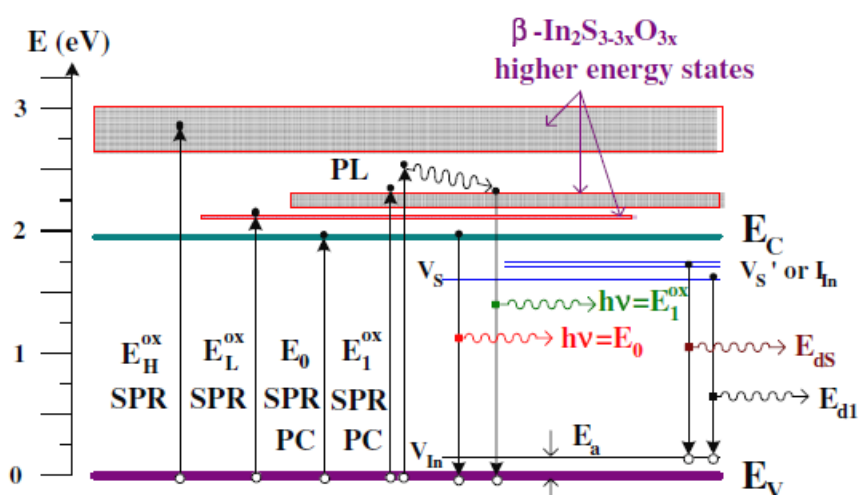


Figure II-8 : Les différentes transitions dans le ($\beta\text{-In}_2\text{S}_3$).

La PL montre ses limites dès qu'il s'agit des niveaux profonds (deep level), car ces derniers ne fournissent pas des transitions radiatives. Elle est donc particulièrement adaptée à la détection des impuretés de niveaux peu profonds.

Le spectre de la photoluminescence représente l'intensité de la lumière émise par le semi-conducteur en fonction de la longueur d'onde. C'est le résultat des deux recombinaisons radiatives et non radiatives.

La photoluminescence dépend de deux facteurs, la longueur d'onde excitatrice et la température de mesure qui domine le processus de recombinaison.

Les mesures de photoluminescence ont été effectuées au niveau du « laboratoire de luminescence » au CRNA. Les spectres d'émission et d'excitation ont été mesurés à l'aide d'un spectromètre de luminescence Perkin Elmer LS 55. La source lumineuse utilisée pour l'excitation des échantillons est une lampe à Xénon de puissance 150 W.

CHAPITRE III :
RESULTATS ET INTERPRETATIONS

Introduction :

Dans cette partie, nous présentons les principaux résultats obtenus. Ces derniers sont interprétés par confrontation à ceux disponibles dans la littérature et (DRX, optiques et PL).

III-3-ANALYSE STRUCTURALE**III-3-1-DIFFRACTION DES RAYONS X**

L'identification de la phase est faite par la diffraction des rayons X. Les données des spectres obtenus sont comparées aux fiches JCPDS (Joint Council Powder Diffraction data for Standards).

La diffraction des rayons X effectuée sur des couches déposées montre que juste après déposition, les couches sont amorphes. Un diffractogramme typique des couches In_2S_3 déposées à température ambiante par SILAR est représenté sur la figure 1.

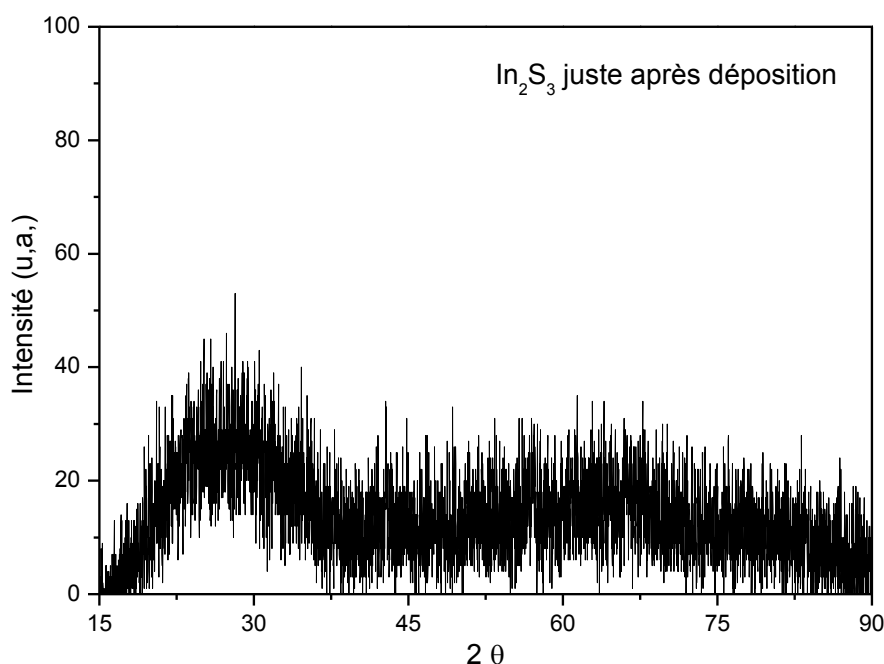


Figure III-2 : Diffractogramme typique des couches In_2S_3 déposées par SILAR.

Les couches déposées sont alors soumises à des recuits thermiques à différentes températures. Les résultats obtenus après traitement thermique montrent que les recuits à des températures inférieures à 200°C n'ont aucun effet sur la structure des couches. La cristallinité commence à s'améliorer au dessus de 200°C. Un spectre typique est donné sur la figure 2.

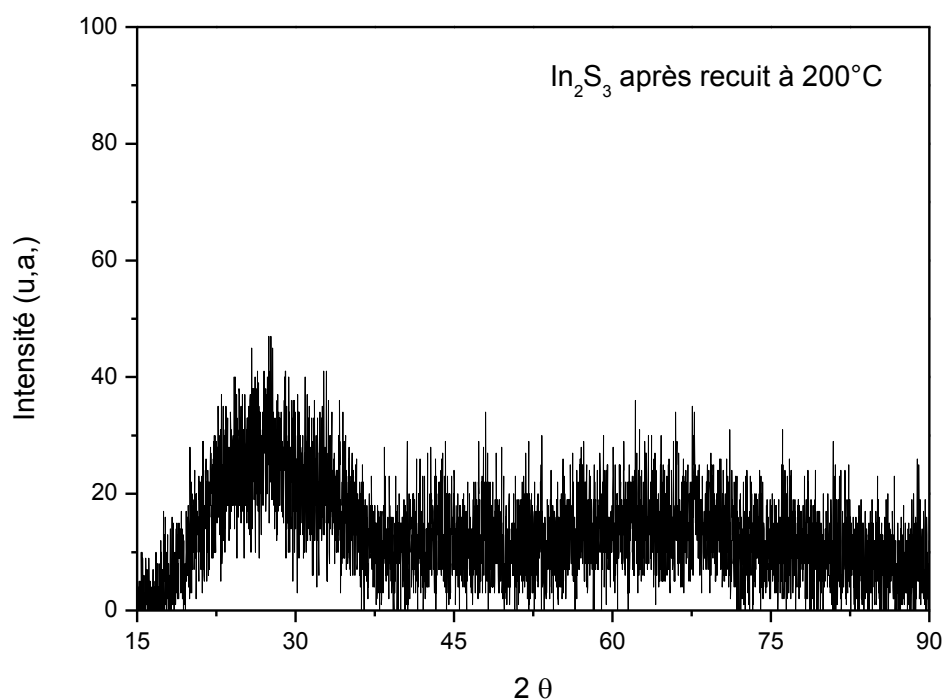


Figure III-2 : Diffractogramme typique des couches In_2S_3 après un recuit à $T_r = 200^\circ\text{C}$

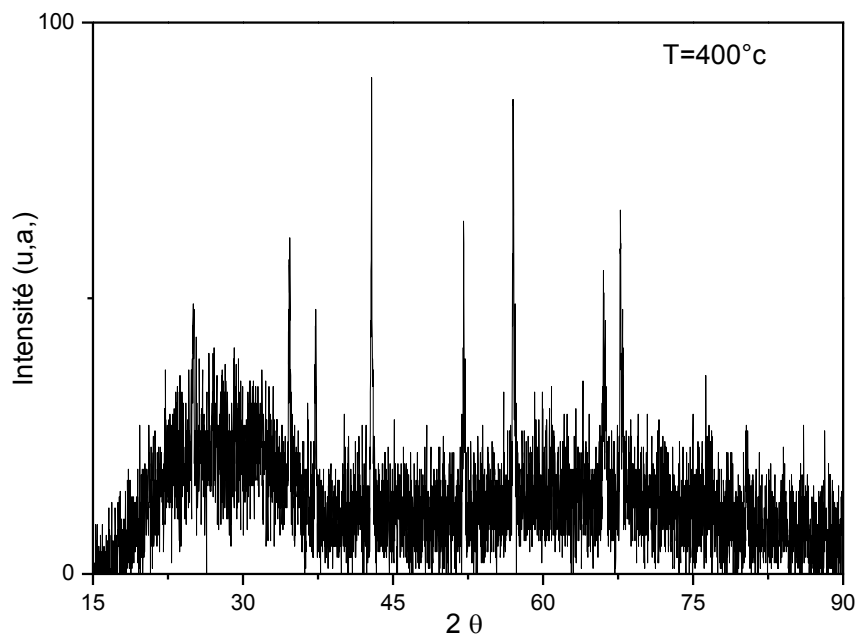


Figure III -3 : Diffractogramme typique des couches In_2S_3 après recuit 400°C

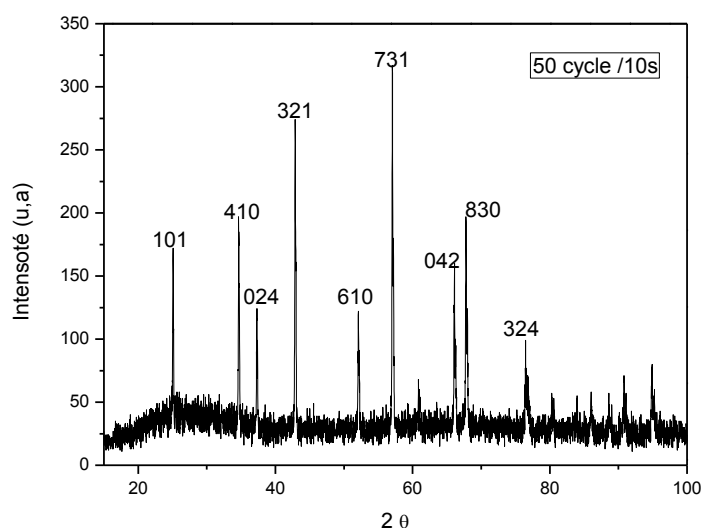
Une nette amélioration est obtenue pour une température de recuit $T_r = 400^\circ\text{C}$. Le nombre de pics est important ce qui permet de dire que nos couches sont poly-cristallin.

Les distances réticulaires coïncident avec ceux des fiches JCPDS (ASTM) à notre disposition. Les plans de réflexion sont alors identifiés et les pics sont indexés (h k l).

• L'INFLUENCE DES PARAMETRES DE DEPOSITION

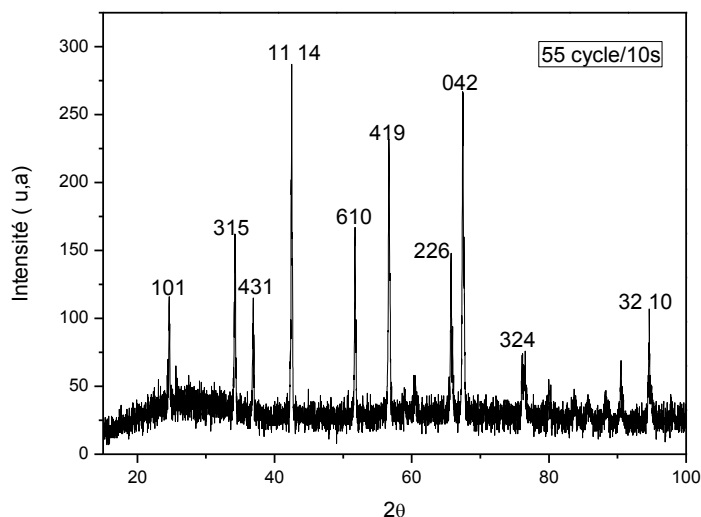
L'intensité et la largeur des pics ou les différents paramètres de la structure cristalline sont influencés par les conditions de déposition. Dans ce qui suit nous reportons l'étude de l'effet de ces paramètres séparément

1 - L'INFLUENCE DE NOMBRE DE CYCLE

Figure III-4 : Diffractogramme typique des couches In_2S_3 après 50 cycles pour 10s

2θ (°)	Intensité	d (Å)	h k l	phase
25.14	170	3.53	1 0 5	In_6S_7
34.54	195	2.59	4 1 0	In_2S_3
42.98	272	2.10	3 2 1	In_2S_3
57.2	314	1.60	7 3 1	In_5S_4
66.36	160	1.40	0 4 2	$\varepsilon\text{-In}_2\text{S}_3$
67.81	195	1.38	8 3 0	In_2S_3
76.49	98	1.24	3 2 4	$\varepsilon\text{-In}_2\text{S}_3$

Tableau 1 : Les paramètres du réseau In_2S_3 après 50 cycles pour 10 s

Figure III-5 : Diffractogramme typique des couches In_2S_3 après 55 cycles pour 10s

2θ (°)	Intensité	d (Å)	h k l	phase
24.56	114	3.62	1 0 1	In_2S_2
34.08	161	2.62	3 0 5	In_6S_7
42.42	287	2.12	1 1 14	In_6S_7
51.95	166	1.75	6 1 0	$\beta\text{-In}_2\text{S}_3$
56.64	231	1.62	4 1 9	In_2S_3
65.83	146	1.41	2 2 6	$\varepsilon\text{-In}_2\text{S}_3$
67.40	266	1.38	0 4 2	$\varepsilon\text{-In}_2\text{S}_3$
76.75	73	1.24	3 2 4	$\varepsilon\text{-In}_2\text{S}_3$
94.62	105	1.04	3 2 10	$\varepsilon\text{-In}_2\text{S}_3$

Tableau 2 : paramètres de réseau de la couche InS après 55 cycles pour 10 s

D'après ces deux diffractogrammes en remarque un nombre important de pics qui signifie une grande cristallinité dans les couches étudié

Un décalage de l'angle $2\theta=66.36$ pour la première couche avec une intensité $I=160$ u.a qui devient $2\theta=67.40$ avec une intensité plus élevée $I=266$ u.a sa peut être due à l'augmentation du temps qui

s'exprime ici par le cycle , aussi l'apparition remarquante de la phase ϵ -In₂S₃ dans la couche de 55 cycle/10s par rapport a la couche 50 cycle/10s aussi une apparition de pique

β -In₂S₃ à l'angle $2\theta=51.95$

2 - L'INFLUENCE DE LA SOLUTION

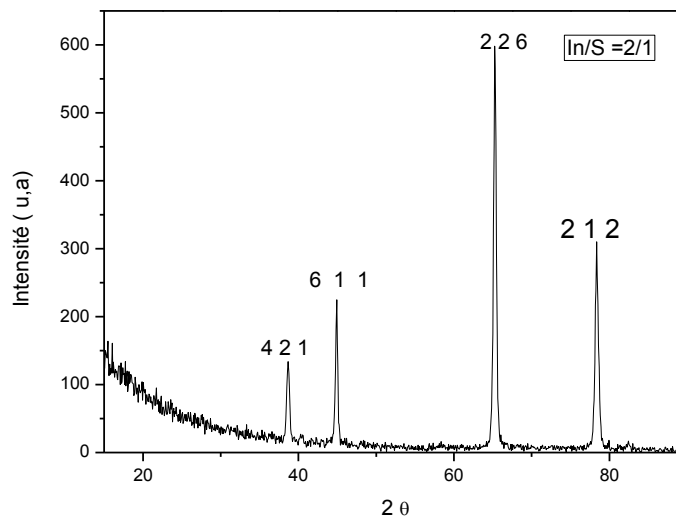


Figure III-6 : Diffractogramme typique des couches In₂S₃ de 45 cycle/10s (Indium double Soufre)

2θ (°)	Intensité	d (Å°)	h k l	phase
38,644	134	2.328	4 2 1	β -In ₂ S ₃
44,879	225	2.017	6 1 1	In ₅ S ₄
65,312	598	1.427	2 2 6	ϵ -In ₂ S ₃
78,41	310	1.218	2 1 2	γ -In ₂ S ₃

Tableau 3 : paramètre du réseau de couche mince InS de 45 cycle/10s (Indium double Soufre)

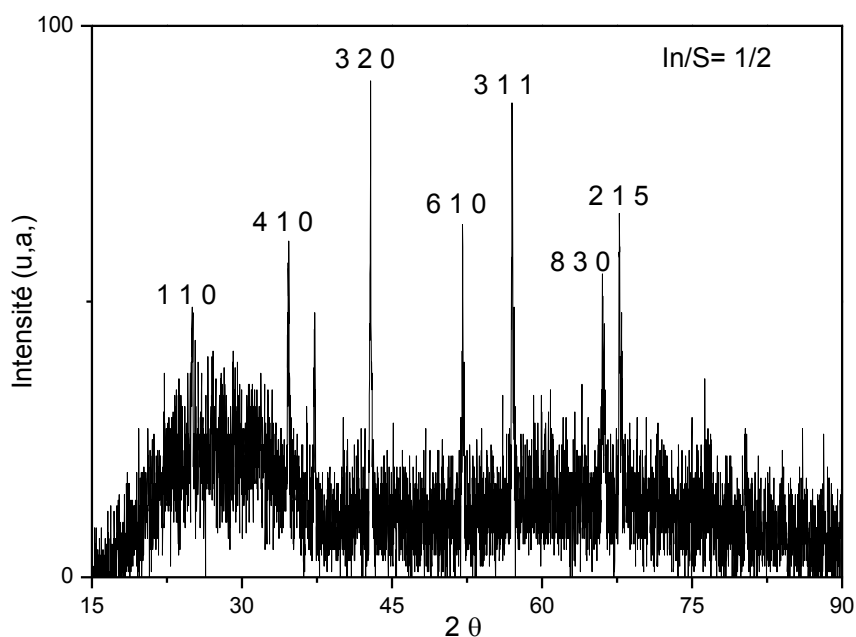


Figure III-7 : Diffractogramme typique des couches In_2S_3 de 45 cycle/10s (Soufre double Indium)

2θ (°)	intensité	d (Å)	h k l	phase
25.01	48	3.556	1 1 0	In_6S_7
34.70	60	2.582	4 1 0	$\beta\text{-In}_2\text{S}_3$
42.88	90	2.106	3 2 1	In_2S_3
51.98	63	1.757	6 1 0	$\beta\text{-In}_2\text{S}_3$
57.12	85	1.610	3 1 1	$\alpha\text{-In}_2\text{S}_3$
65.90	53	1.415	8 3 0	InS
67.41	66	1.387	2 1 5	InS

Tableau 3 : paramètre de réseau de la couche InS de 45 cycle/10s (Soufre double Indium)

D'après ses deux diffractogramme en remarque une très grande augmentation d'intensités pour la couche ($\text{In/S}=2/1$) par rapport a la couche ($\text{In/S}=1/2$), ainsi le nombre de piques de la solution ($\text{In/S}=1/2$) est plus grand que le nombre de piques de la solution ($\text{In/S}=2/1$) avec l'apparition de deuxième pique de $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$ à l'angle $2\theta=51.98^\circ$

• CALCUL PARAMETRES DU RESEAU

L'exploitation de la relation donnant les distances interréticulaires en fonction des indices de Miller (hkl), nous a permis le calcul des constantes a et c du réseau. Les valeurs obtenues sont sur le tableau N°1. Ces valeurs sont comparables à ceux trouvées dans la littérature.

Le rapport c/a est presque constant pour toutes les couches.

1 -CALCUL DE LA TAILLE DES GRAINS

A partir des spectres de diffraction effectués sur des couches déposées et après un traitement thermique à $T_r = 400^\circ\text{C}$, nous avons déterminé la taille des grains en utilisant la relation de Scherrer (chapitre II), sont résumé dans le tableau 4

Les couches	2θ ($^\circ$)	d (A°)	D (nm)
50 cycle/10s	67.81	1.38	87.15
55cycle/10s	67.41	1.38	108.98

Le tableau 4 : résume les paramètres structuraux pour les couches In-S à différente cycle

D'après les résultats obtenus en remarque l'élargissement des grains en fonction du nombre de cycles et en constat une influence importante de se dernier

Les couches	2θ ($^\circ$)	d (A°)	D (nm)
In/S=1/2	65.90	1.41	56.45
In/S=2/1	65.31	1.42	57.29

Tableau 5 : résume les paramètres structuraux pour les couches In-S à différente solution

D'après les résultats obtenue en remarque un léger élargissement des grains de (In/S=2/1) par rapport a la couche (In/S=1/2)

III-3-2-MICROSCOPE ELECTRONIQUE A BALAYAGE (MEB)

1 - L'INFLUENCE DE NOMBRE DE CYCLE

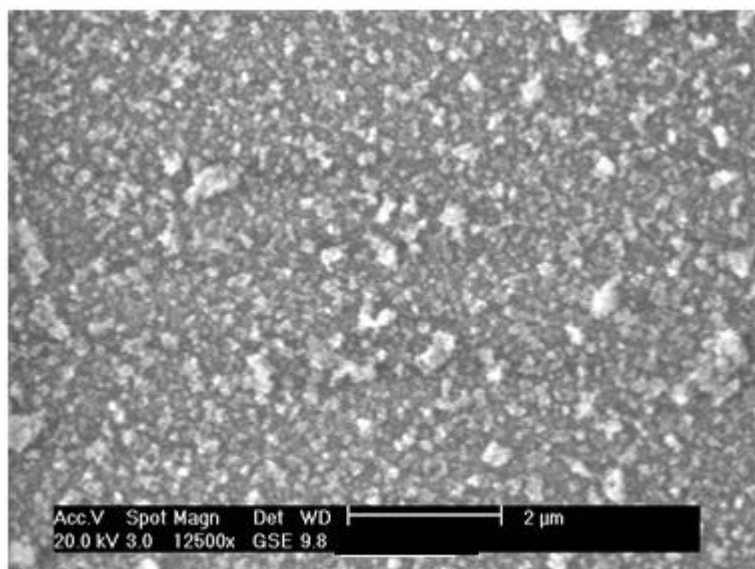


Figure III-8 : Micrographie MEB de la surface d'une couche mince d'In₂S₃ après 50 cycles pour 10s

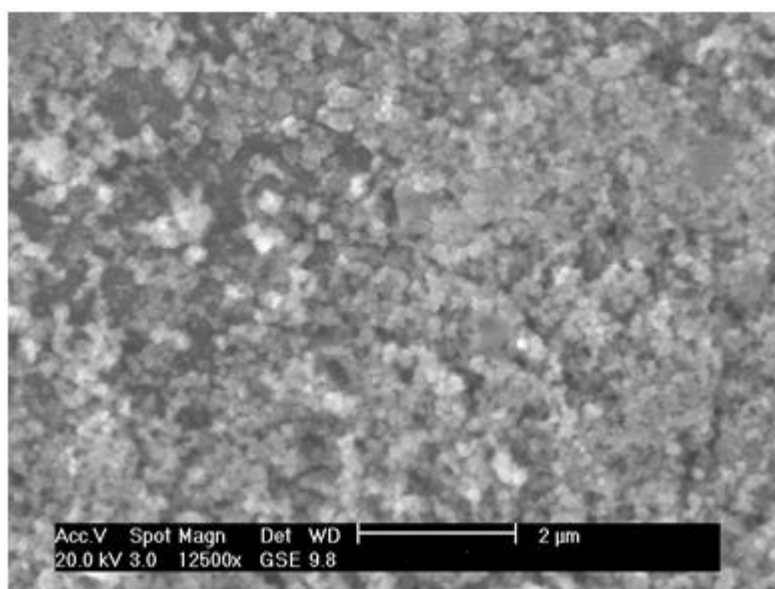


Figure III-9 : Micrographie MEB de la surface d'une couche mince d'In₂S₃ après 55 cycles pour 10s

En observant ces deux figures en remarque l'agrandissement des particules de la couche In₂S₃ après 55 cycles pour 10 s par rapport à la couche 50 cycle pour 10s

2 - L'INFLUENCE DE RECUIT

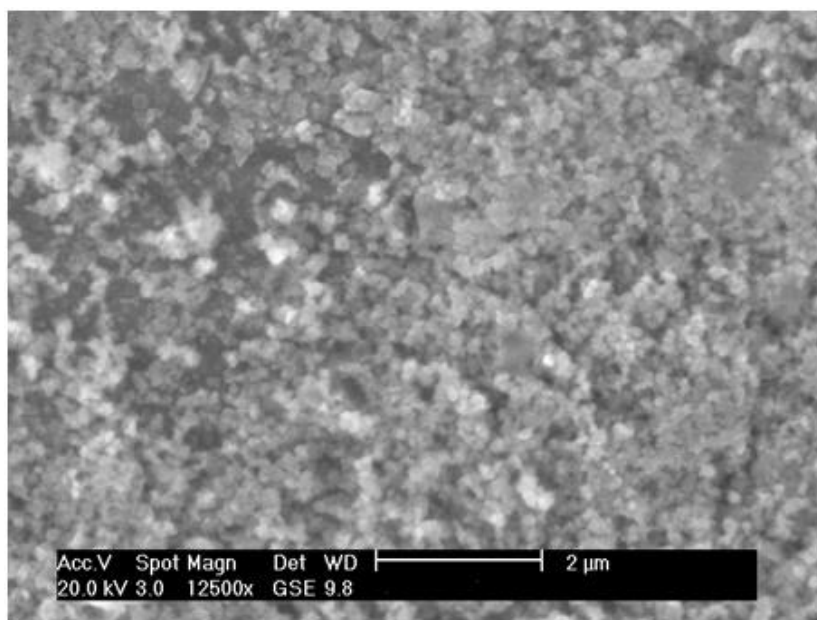


Figure III-10 : Micrographie MEB de la surface d'une couche mince d'In₂S₃ avant recuit

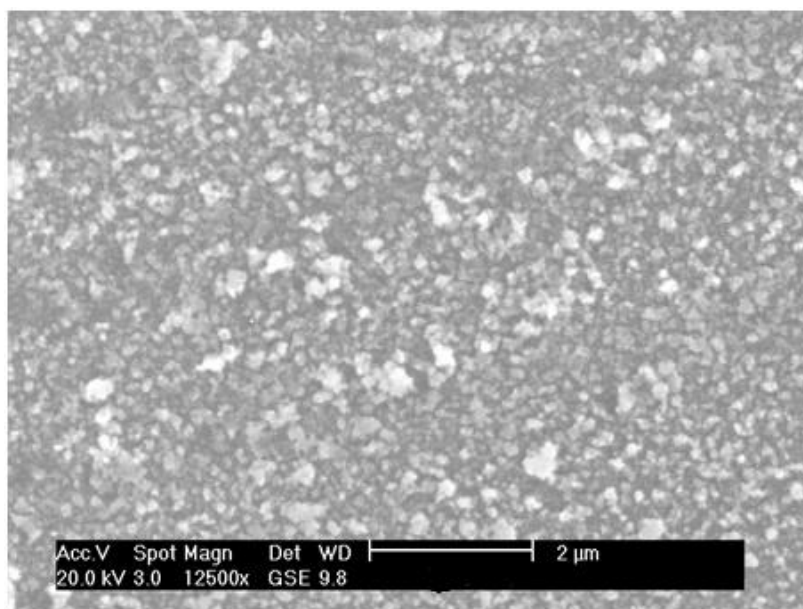


Figure III-11 : Micrographie MEB de la surface d'une couche mince d'In₂S₃ après recuit à 400°C

III-4-ANALYSE OPTIQUE

III-4-1-TRANSMISSION ET REFLEXION DES COUCHES JUSTE APRES DEPOSITION

Les spectres de transmission effectués sur plusieurs couches, déposées sur du verre ordinaire montrent que la transparence est généralement bonne dans le visible. Elle varie entre 80% et 90% à cause de la rugosité de la surface. La réflexion est faible et elle est comprise entre 10% et 20%.

Les paramètres de déposition, notamment le temps d'immersion, le nombre de cycles et la concentration de la solution influent sur la transmission et la réflexion des couches. Dans la suite, nous allons montrer l'impact de ces paramètres sur les spectres et par la suite sur le gap optique et l'épaisseur.

Sur les spectres obtenus dont un spectre typique est représenté sur la figure III-4, on peut délimiter trois régions importantes.

Au dessus de 635 nm, la transmission est élevée et l'absorption est négligeable alors qu'au dessous de 300 nm, la transparence est nulle. Entre ces deux limites, il y'a une forte absorption.

L'absence des franges d'interférence peuvent être due à la faible épaisseur ou l'inhomogénéité des couches. Cette dernière est attendue pour toutes les couches déposées par des procédés physiques.

La transmission et la réflexion dépendent des paramètres de déposition. Dans la suite, nous allons étudier l'influence de chaque paramètre.

1 -INFLUENCE DU TEMPS D'IMMERSION

Les spectres obtenus pour des temps d'immersion différents, montrent que dans le visible, la transparence diminue (Fig.III-13) alors que la réflexion (Fig.III-14) augmente avec l'augmentation du temps d'immersion. Ceci est probablement du à l'augmentation de l'épaisseur.

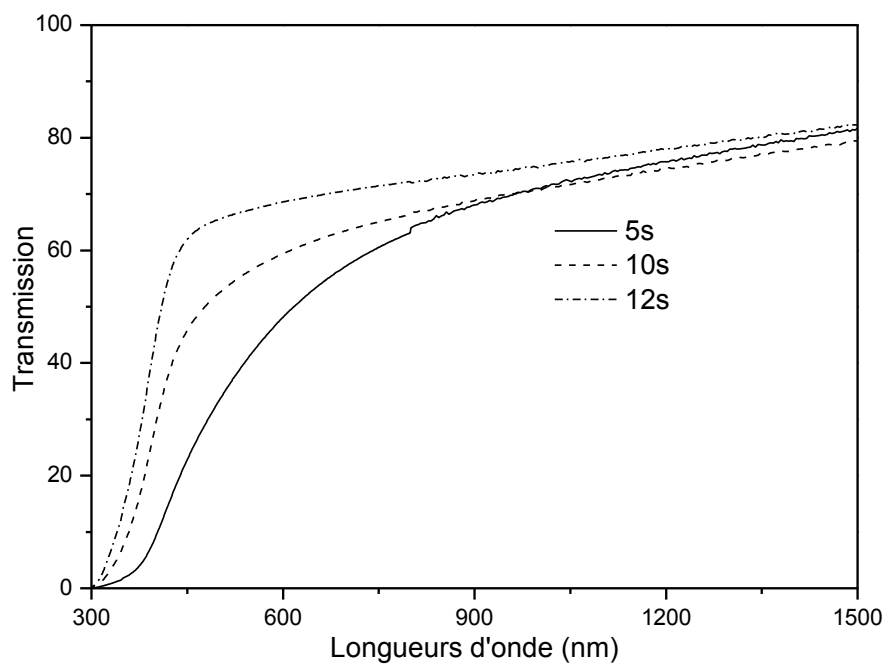


Figure III-13 : Influence du temps d’immersion sur les spectres de transmission des couches déposées à température ambiante pour 45 cycles.

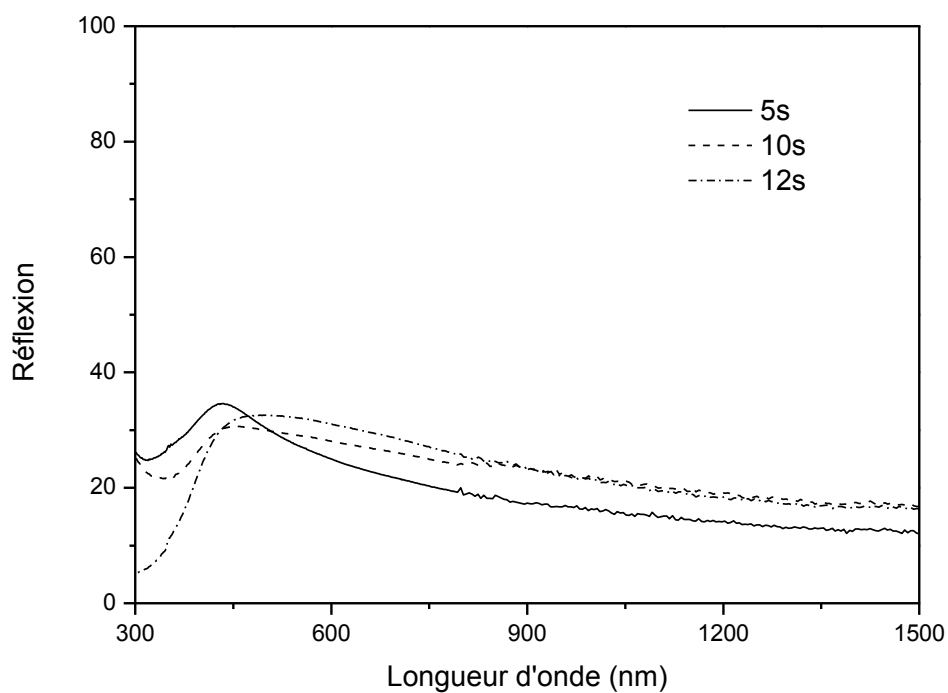


Figure III-14 : Influence du temps d'immersion sur les spectres de réflexion des couches déposées à température ambiante pour 45 cycles.

2 -INFLUENCE DU NOMBRE DE CYCLES

Pour le nombre de cycles, nous avons constaté qu'il a le même effet que le temps d'immersion c'est-à-dire la transparence diminue (Fig.III-7) et la réflexion augmente (Fig.III-8) avec l'augmentation du nombre de cycles pour les mêmes raisons c'est-à-dire l'augmentation de l'épaisseur.

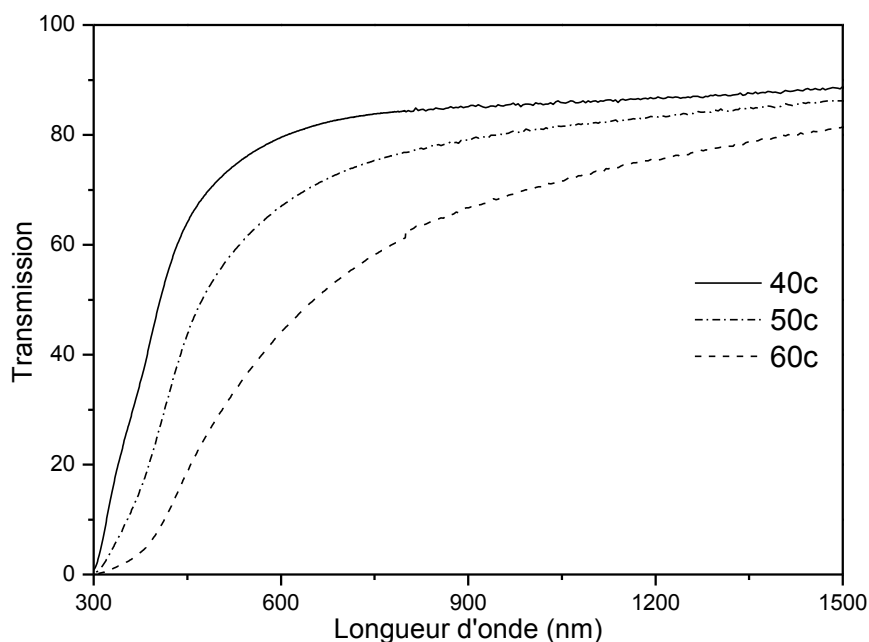


Figure III-15 : Influence du nombre de cycles sur les spectres de transmission des couches déposées à température ambiante pour un temps d'immersion de 10 s.

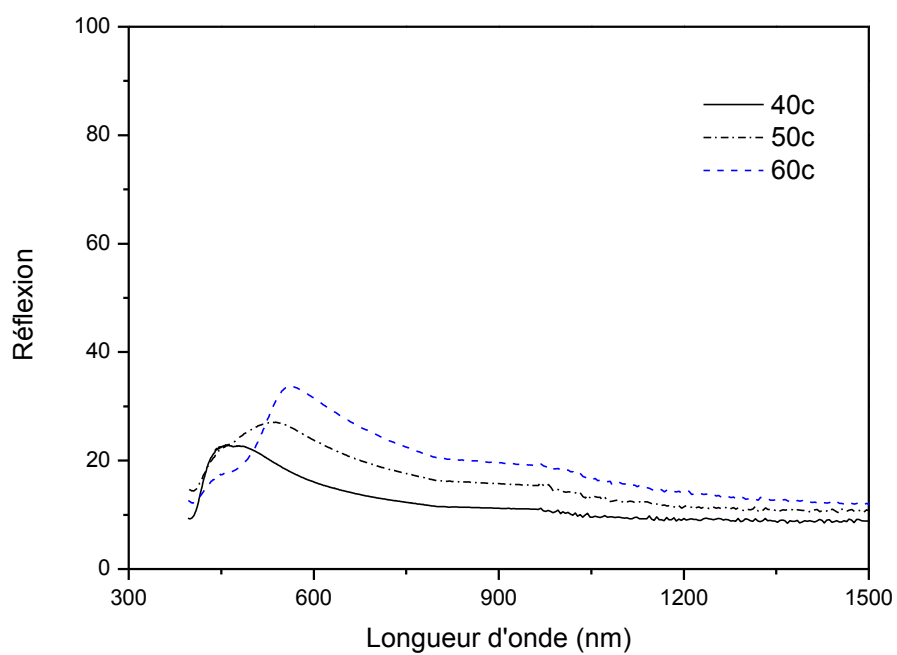


Figure III-16 : Influence du nombre de cycles sur les spectres de réflexion des couches déposées à température ambiante pour un temps d'immersion de 10 s.

3 -INFLUENCE DE LA SOLUTION

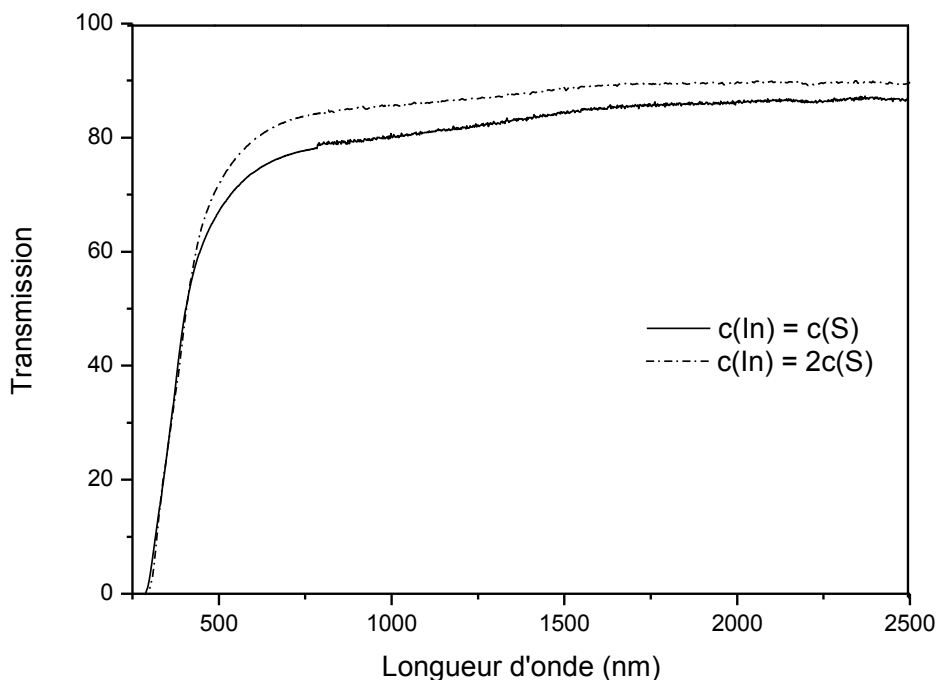


Figure III-17 : Influence de solution sur les spectres de transmission des couches déposées à température ambiante pour un temps d'immersion de 10 s.

III-4-2-TRANSMISSION ET REFLEXION DES COUCHES APRES RECUIT THERMIQUE

Les couches déposées sont soumis à un recuit thermique à $T_r = 200^\circ\text{C}$ et $T_r = 400^\circ\text{C}$ pour voir l'impact de ce dernier sur la transparence des couches ainsi que sur la réflexion.

1 -INFLUENCE DU RECUIT SUR DES COUCHES DEPOSEES PENDANT DES TEMPS D'IMMERSION DIFFERENTS

Le recuit à 200°C améliore la transparence ($> 80\%$) des couches déposées avec 45 cycles et pour des temps d'immersion entre 5s et 15 s. Cependant, la réflexion est diminuée ce qui prouve que le recuit améliore la cristallinité des couches.

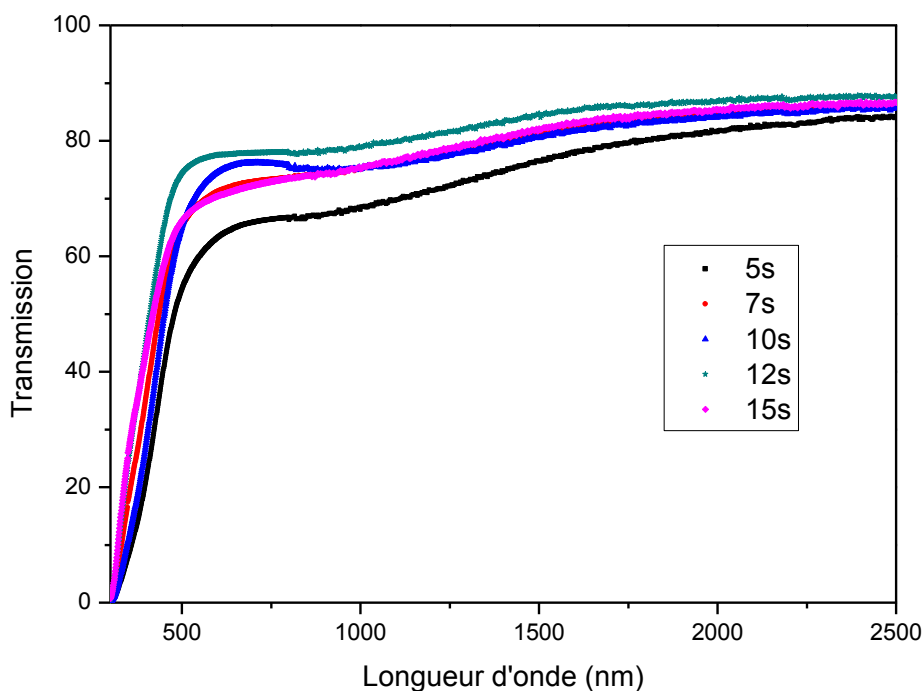


Figure III-18 : Influence du recuit thermique ($T_r=200^{\circ}\text{C}$) sur la transparence des couches déposées à température ambiante pendant 45 cycles.

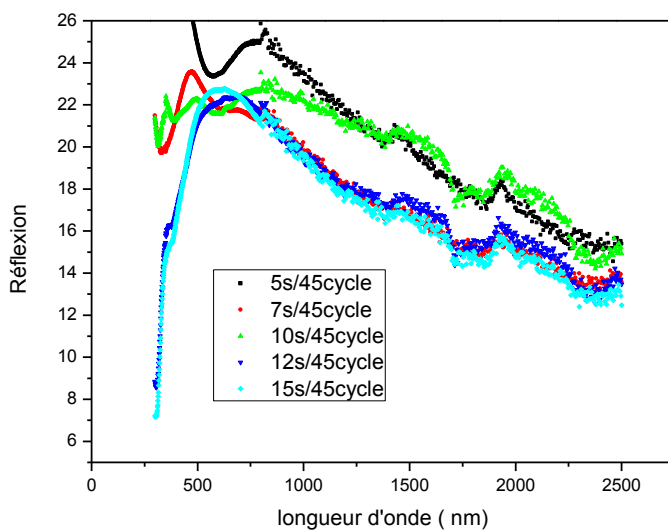


Figure III-19 : Influence du recuit thermique ($T_r=200^{\circ}\text{C}$) sur la réflexion des couches déposées à température ambiante pendant 45 cycles

Le recuit à 400°C améliore nettement la transparence puisqu'elle atteint 90% et la réflexion diminue jusqu'à 10%. La cristallinité des couches est meilleure.

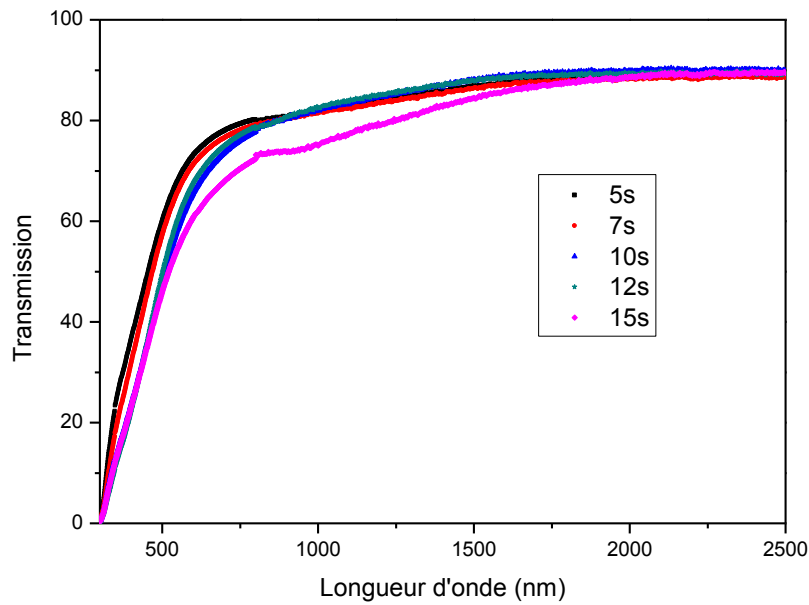


Figure III-20 : Influence du recuit thermique ($T_r=400^\circ\text{C}$) sur la transmission des couches déposées à température ambiante pendant 45 cycles

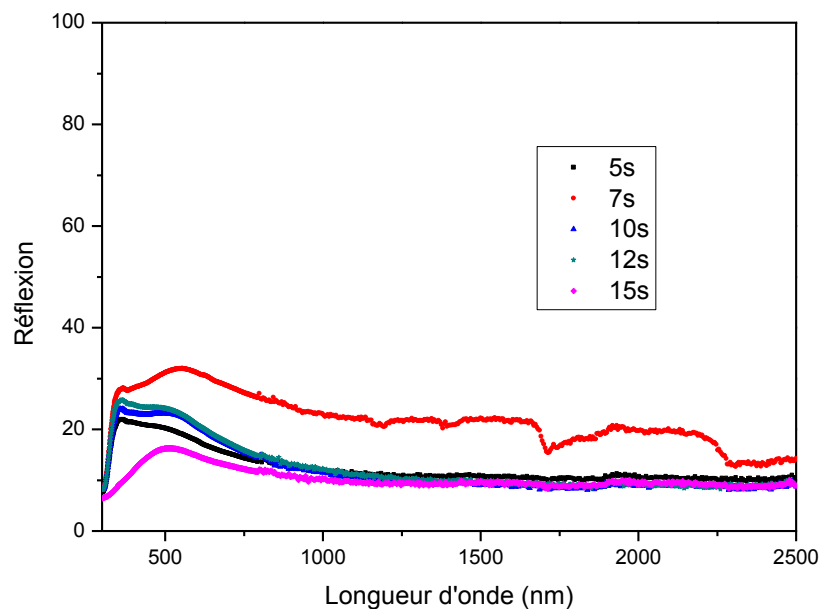


Figure III-21 : Influence du recuit thermique ($T_r=400^\circ\text{C}$) sur la réflexion des couches déposées à température ambiante pendant 45 cycles

2- INFLUENCE DU RECUIT SUR DES COUCHES DEPOSEES POUR DES NOMBRES DE CYCLES DIFFERENTS

Nous avons observé le même effet du recuit sur les couches déposées pour des cycles différents.

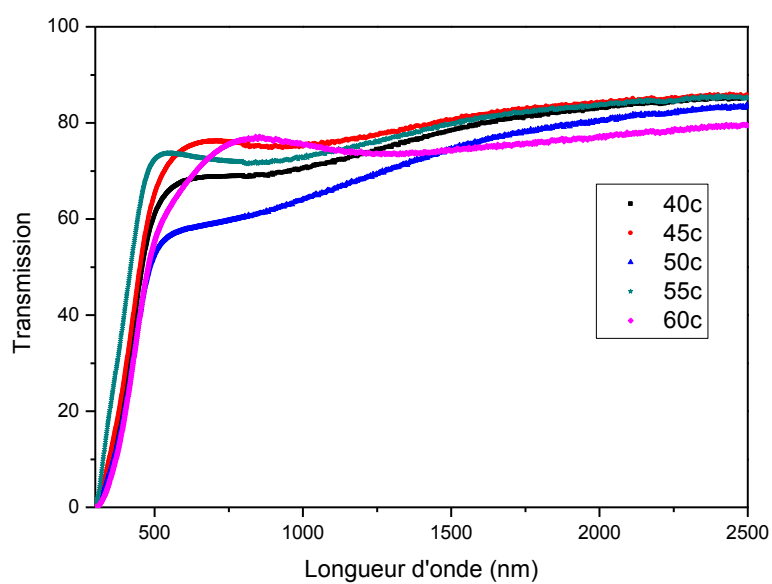


Figure III-22 : Influence du nombre de cycle sur la transmission des couches déposées à température ambiante pendant 45 cycles (recuit 200°C).

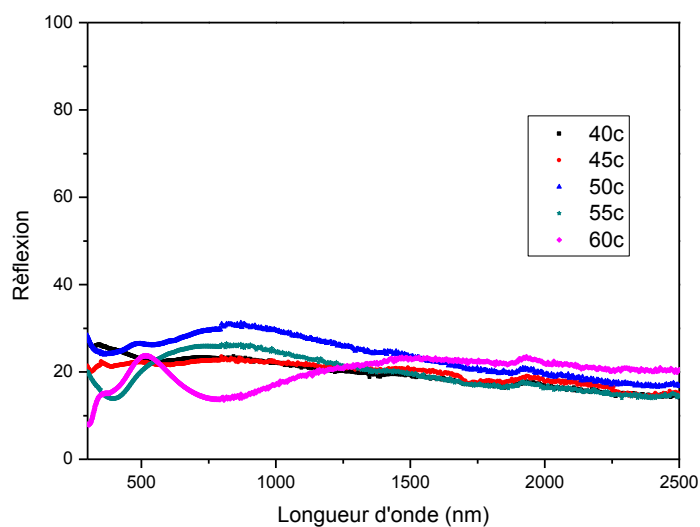


Figure III-23 : Influence du nombre de cycle sur la réflexion des couches déposées à température ambiante pendant 10 seconde (recuit 200°C)

Le recuit à 200°C améliore la transparence (> 80%), les couches déposées avec 10 secondes et pour des nombre de cycles entre 40 et 60 cycles. Cependant, la réflexion est diminuée (>30%) ce qui prouve que le recuit améliore la cristallinité des couches.

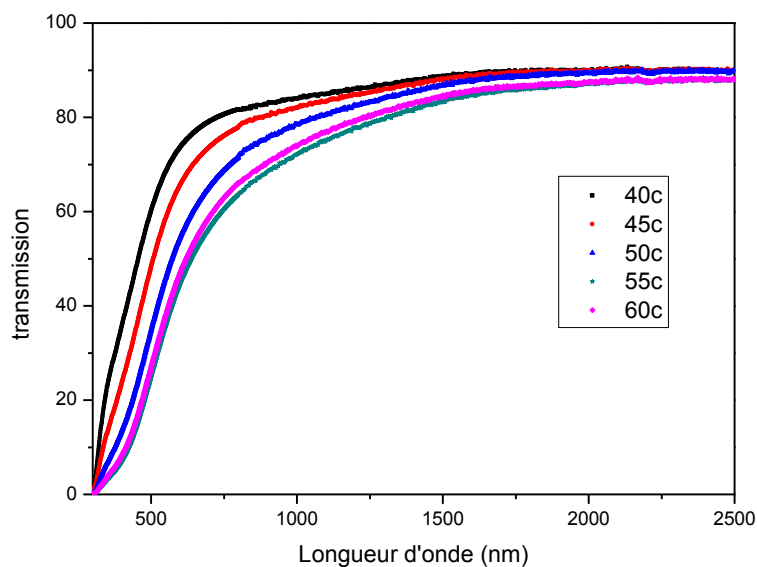


Figure III-24 : Influence du nombre de cycle sur la transmission des couches déposées à température ambiante pendant 10 seconde (recuit 400°C)

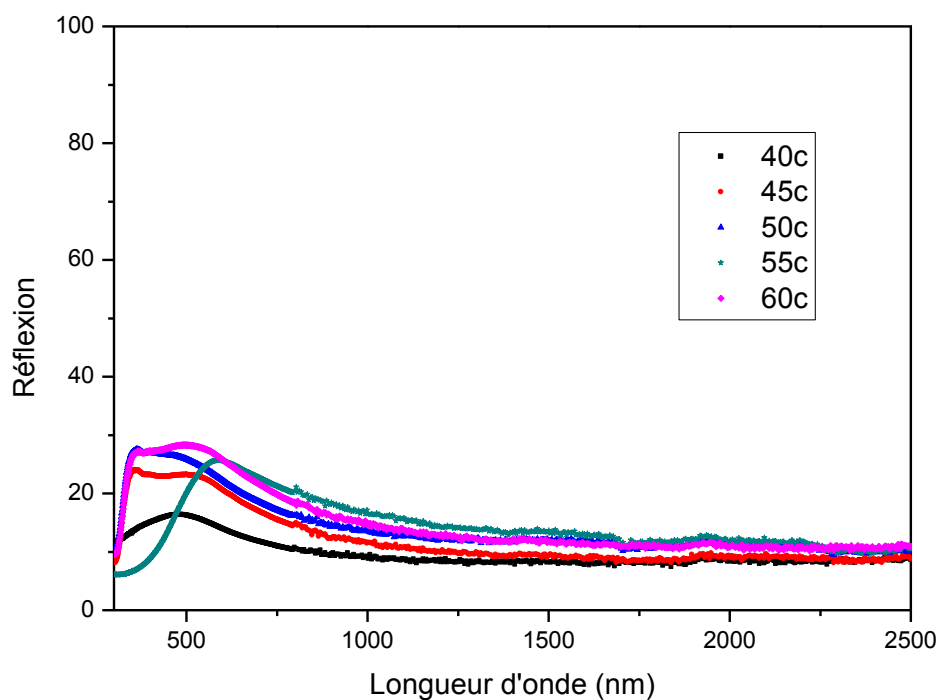


Figure III-25 : Influence du nombre de cycle sur la réflexion des couches déposées à température ambiante pendant 10 seconde (recuit 400°C)

Le recuit à 400°C améliore nettement la transparence puisqu'elle atteint 90% et la réflexion diminue jusqu'à 20%. La cristallinité des couches est meilleure

3-INFLUENCE DE LA SOLUTION

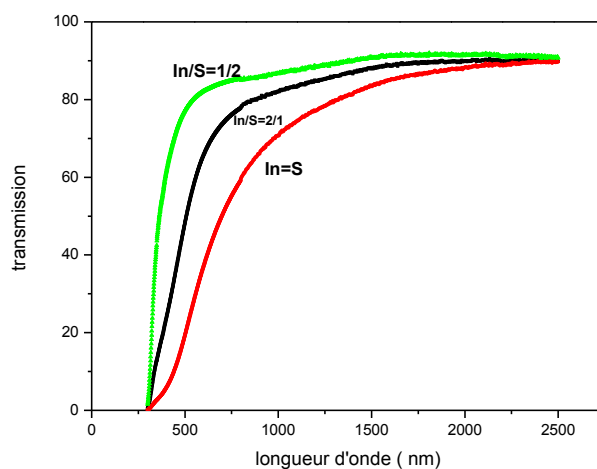


Figure III-26 : Influence de la solution sur transmission des couches déposées à température ambiante (45 cycle /10s recuit 400°C)

III-4-3-VARIATION DU GAP OPTIQUE AVANT ET APRES RECUIT

Des théories contradictoires concernant la nature du gap optique (direct ou indirect) de $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$ sont disponibles dans la littérature. Barreau et al. [4] Ont montré à partir des données expérimentales et des calculs par la théorie de densité fonctionnelle ont conclu que le $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$ a un gap indirect de 2.01 eV fonction de la concentration du soufre de même que Sterner et al [5] et Allsop et al. [6]. Cependant, les auteurs du plus récent travail publié et ce en Mai 2012, affirment que le gap est direct [7].

L'augmentation du temps d'immersion fait déplacer le front d'absorption vers les courtes longueurs d'ondes dans le domaine de l'ultra violet (Fig III-24) ce qui veut dire une augmentation du gap optique.

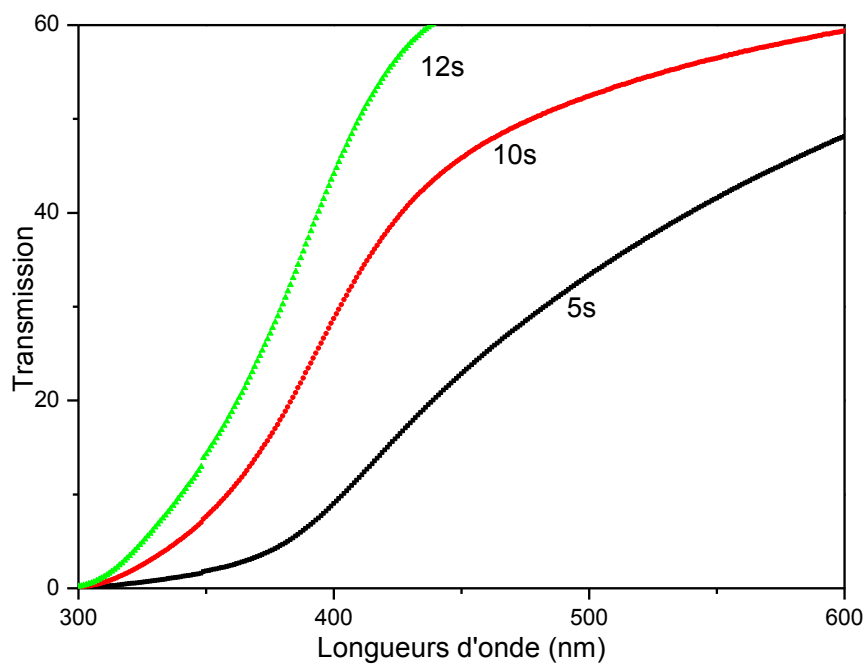


Figure III-27 : Déplacement du front d'absorption vers les courtes longueurs d'onde pour différents temps d'immersion.

L'augmentation du nombre de cycles (Fig.III-25) provoque le déplacement du front d'absorption vers les longues longueurs d'ondes dans le domaine de l'ultra violet ce qui implique une diminution du gap optique. Ce ci est probablement du à la diminution de la taille des grains. Cette constatation a été faite aussi par [8]. Cependant, Kaufmann et al fait état d'un gap de 2.2 eV bien que la taille est de 2-4 nm.

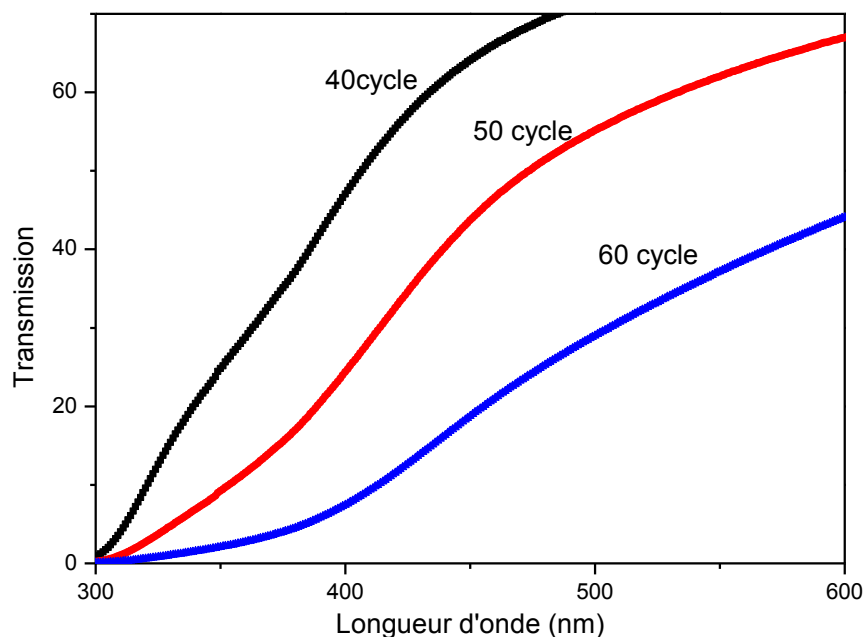


Figure III-28 : Déplacement du front d’absorption vers les longues longueurs d’onde pour différents nombre de cycles.

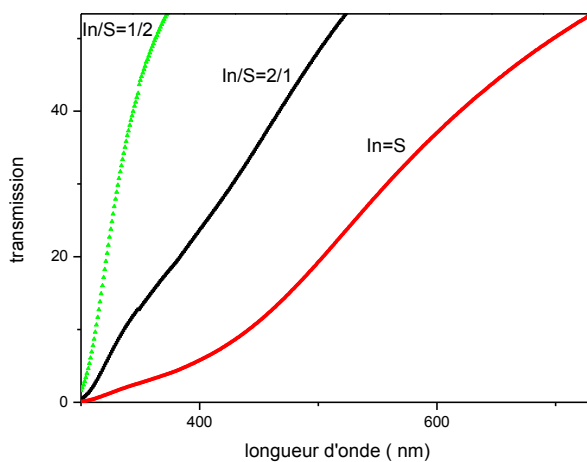


Figure III-29 : Déplacement du front d’absorption de longueurs d’onde pour trois solutions différentes.

Avec l’approximation des bandes électroniques paraboliques, il est possible de déterminer la bande interdite (E_g) en traçant $(\alpha hv)^n$ en fonction de l’énergie hv avec $n = 2$ pour un gap direct et $n = 1/2$ pour un

gap indirect. α étant le coefficient d'absorption, Dans notre étude nous avons utilisé l'exposant $1/2$, car avec ce dernier nous avons trouvé des valeurs du gap E_g acceptables et proches de la littérature

Les gaps optiques obtenus à partir de ces spectres varient entre 1.8 et 2.49 eV (Tableau N° 2) indiquant que les valeurs correspondants aux différentes températures de recuits sont presque les mêmes. La petite différence dans les valeurs des bandes est peut être dû à la variation de la teneur en soufre.

1- INFLUENCE DU TEMPS D'IMMERSION SUR LE GAP OPTIQUE AVANT ET APRES RECUIT

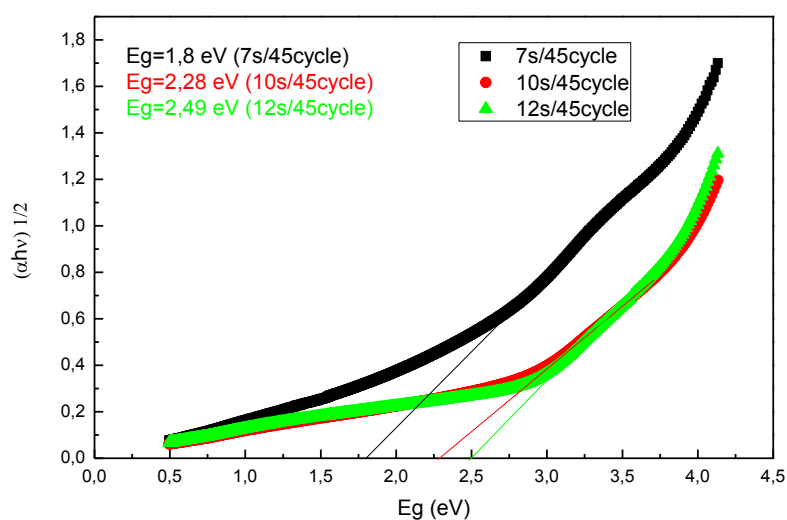


Figure III-30 : Variation du gap optique en fonction du temps d'immersion avant le recuit

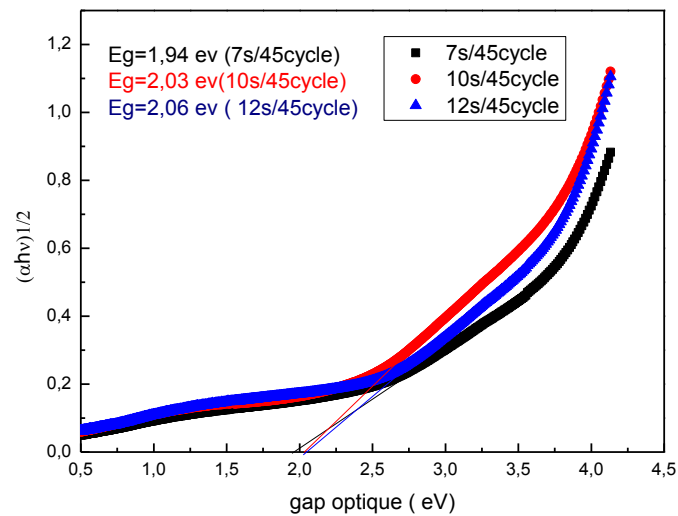


Figure III-31 : Variation du gap en fonction du temps d'immersion après recuit de 200°C

D'après ses courbes on remarque que à chaque fois que le temps d'immersion augmente, la valeur du gap augmente ce qui pourrait être dû à la présence de l'oxygène. Barreau et al ont rapporté des résultats similaires dans le cas des échantillons à l'aide de la CBD lorsque le substrat est plongé pour plus de temps dans l'eau [72]

2-INFLUENCE DU NOMBRE DE CYCLES SUR LE GAP OPTIQUE AVANT ET APRES RECUIT

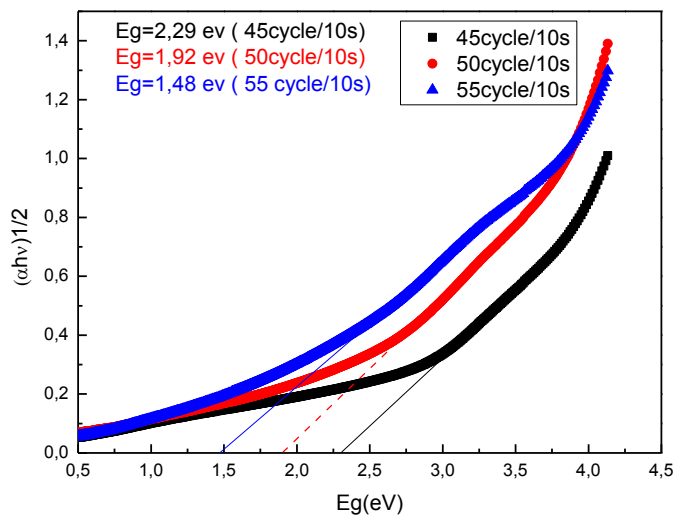


Figure III-32 : Variation du gap optique en fonction de nombre de cycle avant recuit

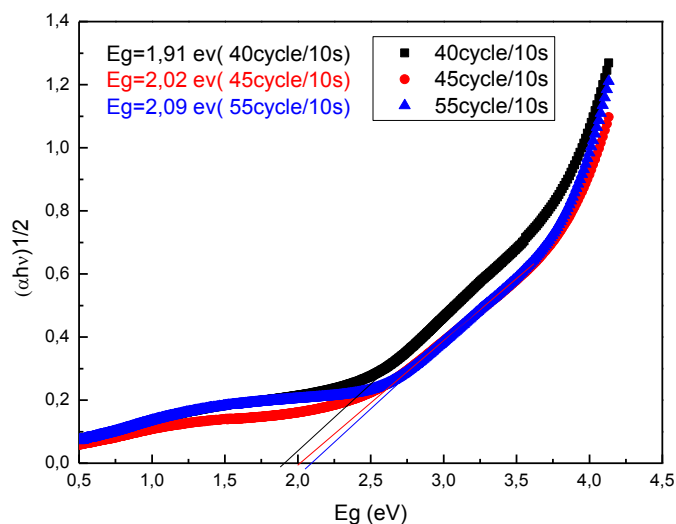


Figure III-33 : Variation du gap optique en fonction de nombre de cycle après recuit de 200 °C

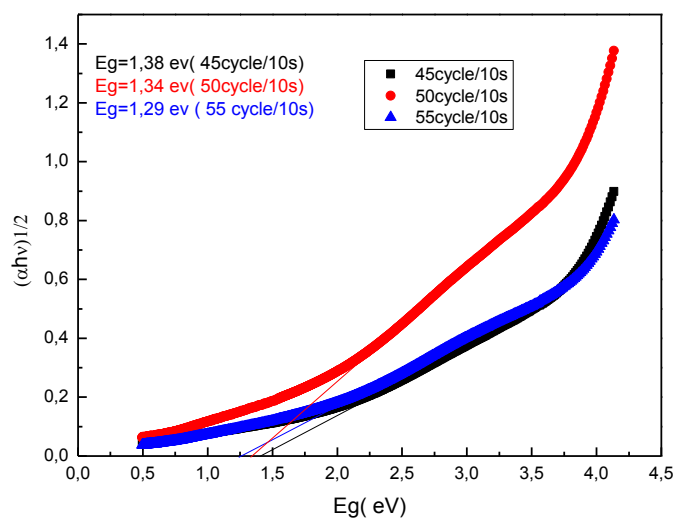


Figure III-34 : Variation du gap optique en fonction de nombre de cycle après recuit de 400 °C

D’après les résultats obtenus, on voit bien l’effet de nombre de cycle au gap optique pour plusieurs températures de recuit (qui est étudiée à la suite), il est observé que la largeur de bande interdite diminue avec l’augmentation de nombre de cycle, cet effet peut être dû à l’influence de divers facteurs tels que la taille des grains, les paramètres structuraux, la concentration de porteurs, la présence d’impuretés, de la composition de la couche et treillis

3-L’INFLUENCE DE RECUI T SUR LE GAP OPTIQUE

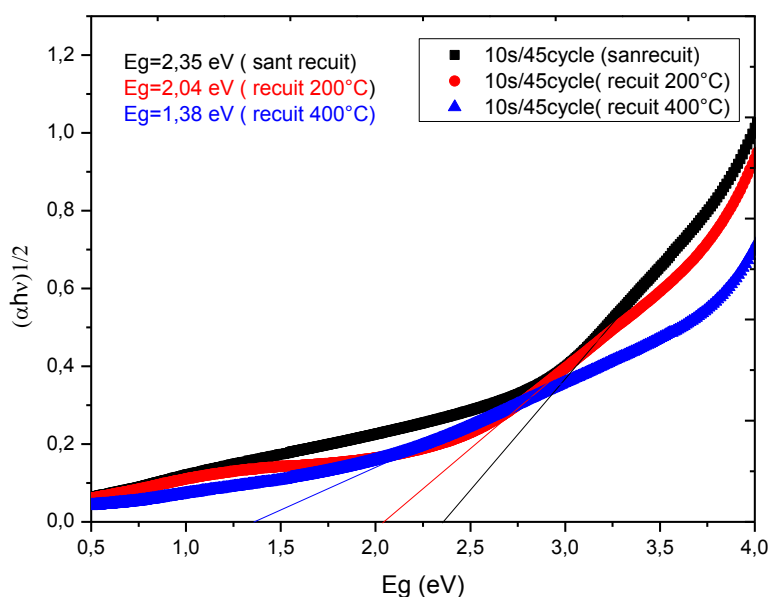


Figure III-35 : influence de recuit sur le gap optique de couche In2S3 (45 cycle/10s)

D'après ses résultats, on remarque bien qu'à chaque fois que la température de recuit augmente, le gap optique diminue.

La réduction de la largeur de gap optique peut être due à une meilleure cristallinité des échantillons après recuit. Une autre raison peut être la formation de phases secondaires comme l'InS et In₆S₇ ayant moins de bande d'énergie interdite. L'écart de la bande interdite est plus grand avant le recuit, peut-être dû à l'état amorphe de la couche ou à une forte teneur en soufre dans l'échantillon. Il y a des rapports antérieurs sur la nature amorphe d'échantillons ayant un excès de soufre.

III-4-4- VARIATION DE L'ÉPAISSEUR AVANT ET APRÈS RECUIT

1 - VARIATION D'ÉPAISSEUR EN FONCTION DE TEMPS D'IMMERSION

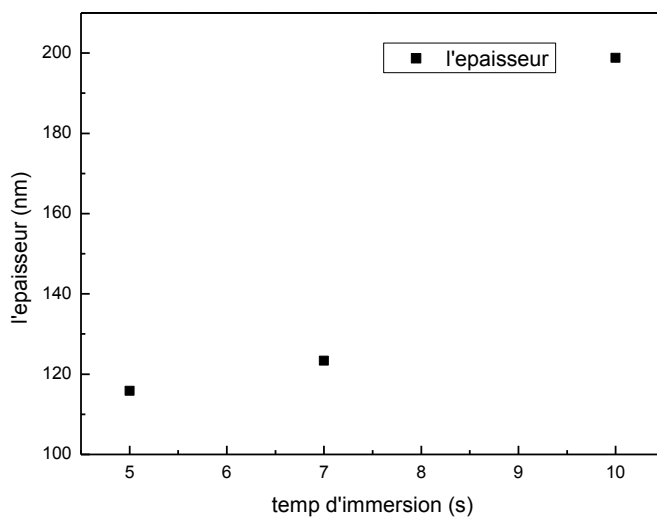


Figure III-36 : Influence de temps d'immersion sur l'épaisseur avant recuit

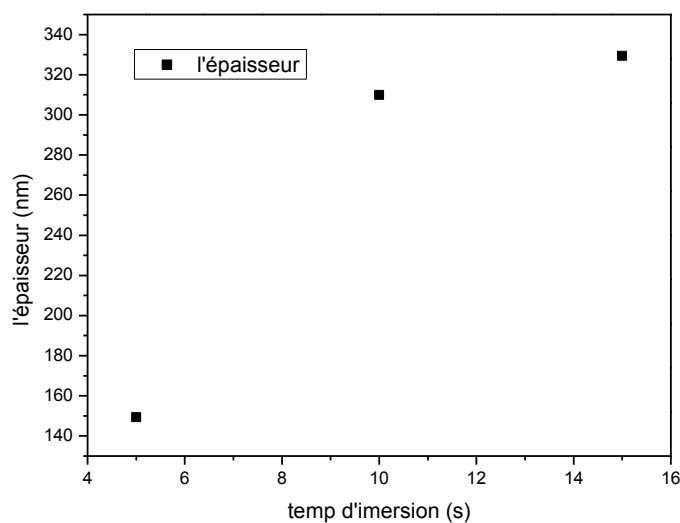


Figure III-37 : Influence de temps d'immersion sur l'épaisseur après recuit 400°C

D'après les résultats obtenus ses dessus en remarque l'augmentation de l'épaisseur avec l'augmentation du temps d'immersion

2 -L'INFLUENCE DE NOMBRE DE CYCLE SUR L'ÉPAISSEUR

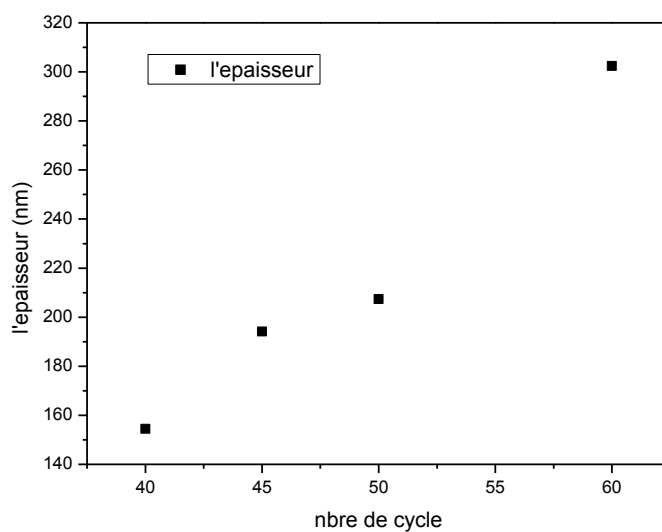


Figure III-38 : variation d'épaisseur en fonction du nombre de cycle avant recuit

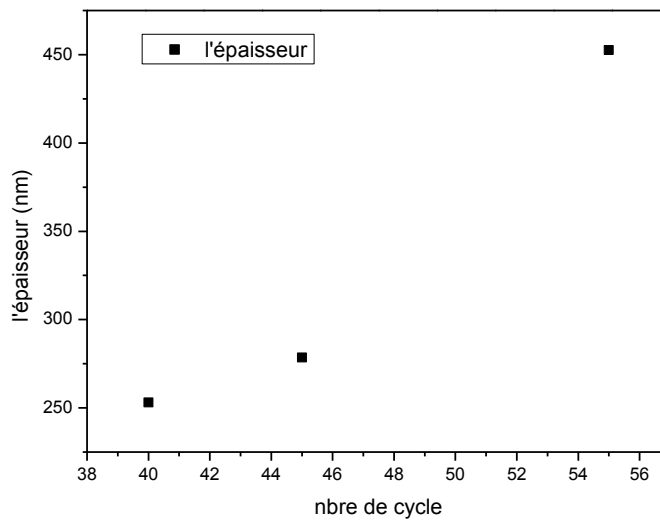


Figure III-39 : variation d'épaisseur en fonction du nombre de cycle après recuit 400°C

III-3-5 VARIATION D'INDICE DE REFRACTION AVANT ET APRES RECUI

1 -INFLUENCE DU TEMPS D'IMMERSION

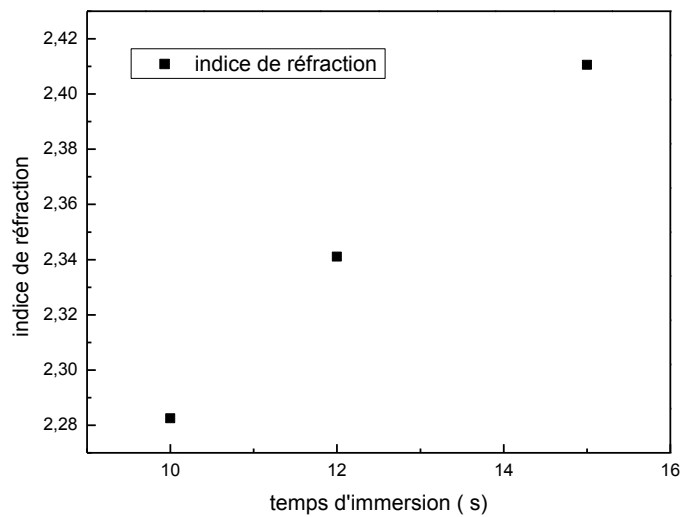


Figure III-40 : Variation d'indice de réfraction en fonction de temps d'immersion avant recuit

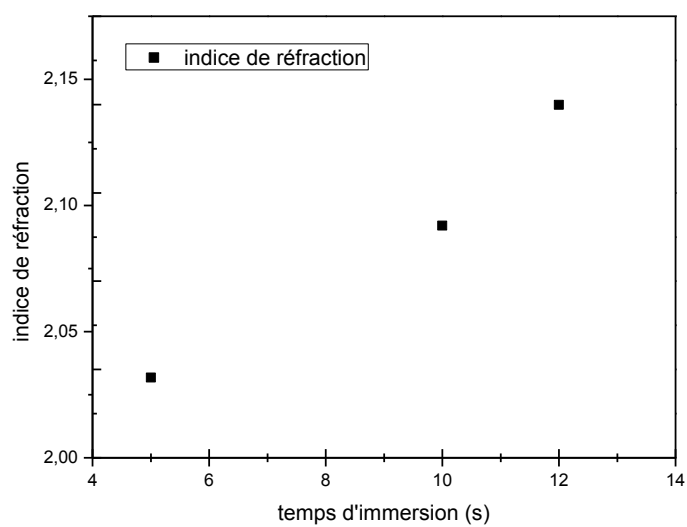


Figure III-41 : Variation d'indice de réfraction en fonction de temps d'immersion après recuit 400°C

2 -INFLUENCE DU NOMBRE DE CYCLE

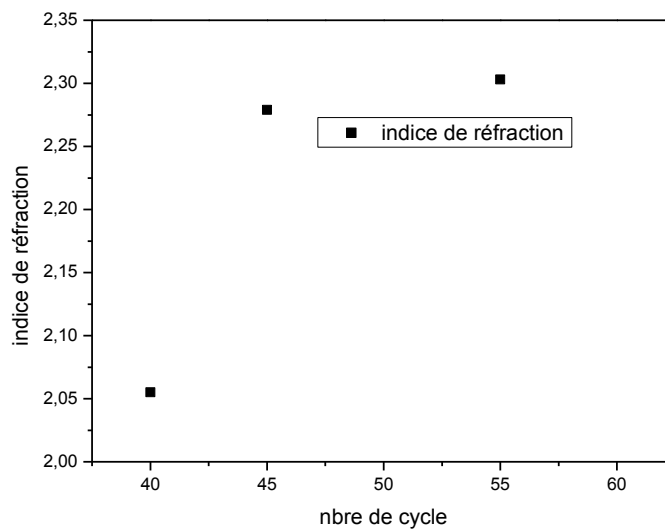


Figure III-42 : Variation d'indice de réfraction en fonction de nombre de cycle avant recuit

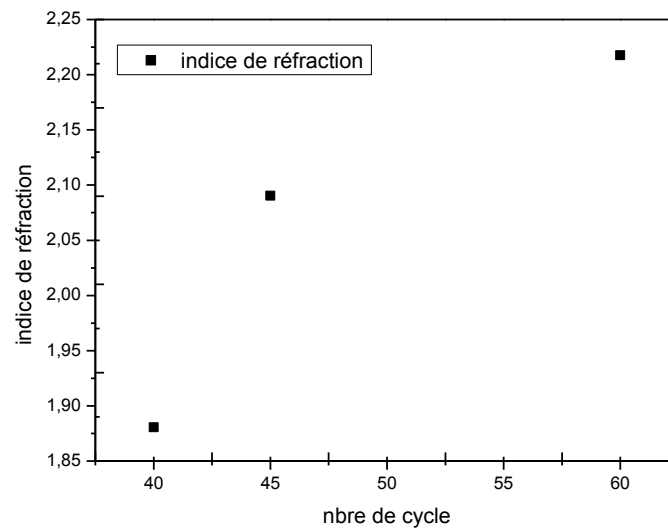


Figure III-43 : Variation d'indice de réfraction en fonction de nombre de cycle après recuit 400°C

Pour toutes les figures précédentes de variation de l'indice de réfraction en fonction de nombre de cycle et de temps d'immersion en remarque clairement l'augmentation de ses paramètres

3 -INFLUENCE DE SOLUTION

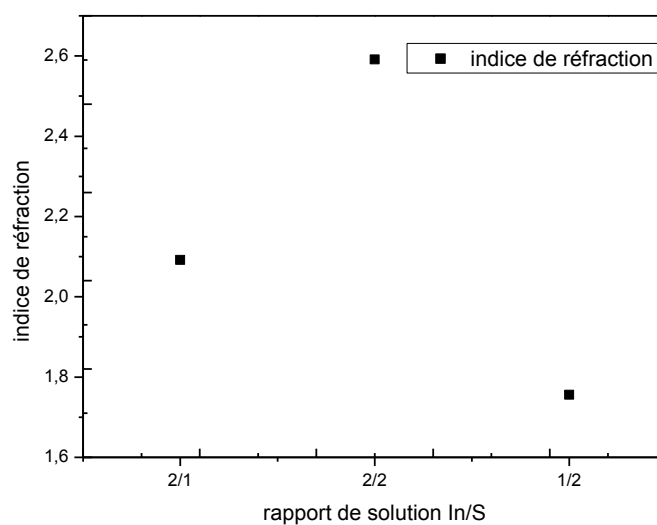


Figure III - 44 : Variation d'indice de réfraction en fonction de solution

D'après le résultat obtenu, on remarque la valeur maximale d'indice de réfraction pour le rapport de concentration de la solution d'Indium et de Soufre

4-INFLUENCE DE TEMPERATURE

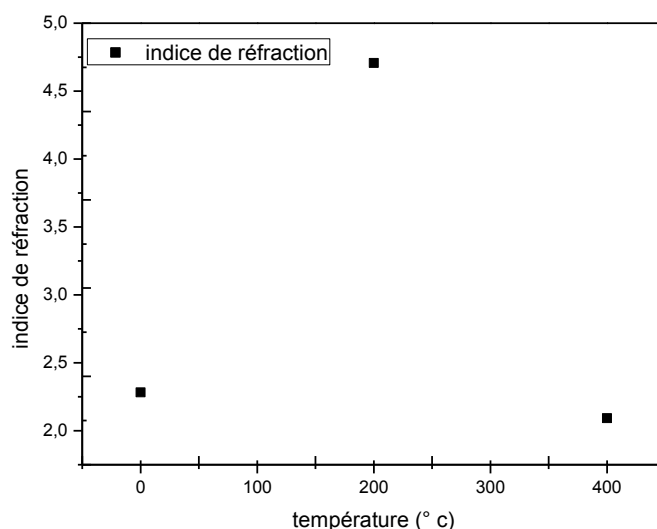


Figure III - 45 : Variation d'indice de réfraction en fonction de la température

On remarque bien que la valeur d'indice de réfraction est maximale pour la température de recuit 200°C

III-4-5-PHOTOLUMINESCENCE

La photoluminescence (PL) est particulièrement appropriée pour la détection des niveaux peu profonds d'impuretés. L'identification des impuretés est facile avec le PL ; mais les mesures de la concentration des impuretés est plus difficile. La PL peut fournir des informations simultanées sur différents types d'impuretés.

1 -INFLUENCE DU TEMPS D'IMMERSION

Les figures III- 46 et III-47 montrent les spectres de photoluminescence (PL) effectués à température ambiante sur des couches déposées avec une concentration d'indium double de celle du soufre, pour 45 cycles mais à différents temps d'immersion et ayant subi un recuit thermique à $T_r = 200^\circ\text{C}$ et $T_r = 400^\circ\text{C}$.

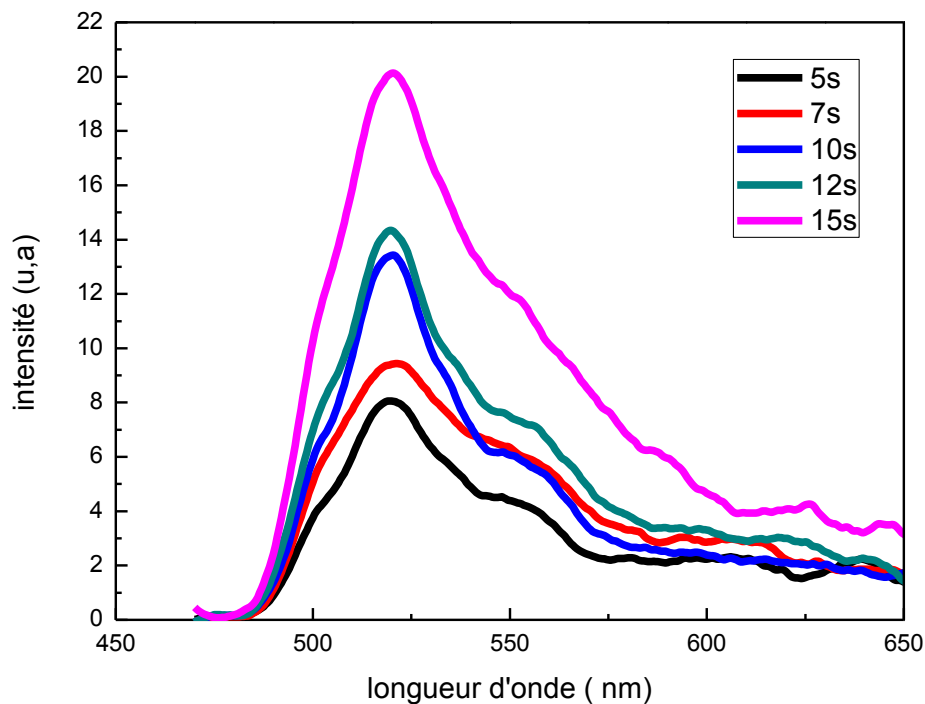


Figure III-46 : Spectres PL effectués sur des couches déposées pour 45 cycles et pendant des temps d'immersion différents.

Un large pic gaussien asymétrique et centré à 2.4 eV, est observé pour tous les échantillons à la température ambiante. L'intensité du pic augmente avec l'augmentation du temps d'immersion.

Le pic correspondant à l'oxygène a diminué et il y avait un déplacement dans la position maximale, indiquant la présence de l'oxyde de métal La concentration en oxygène augmente avec le recuit.

Les sites vacants de soufre peuvent jouer un rôle important dans le piégeage des électrons trap/donor et les sites vacants d'indium (V_{In}) peuvent dominer le comportement des niveaux pièges des trous trap/acceptor.

Une transition à haute énergie à 2.19 eV à 300 K a été détectée par PL en raison de la transition entre bandes à partir du bord de la bande de valence E_V à un état au-dessus de la bande de conduction E_C provoquée par les états de surface d' $In_2S_3 \cdot 3xO_3x$.

2 -INFLUENCE DU NOMBRE DE CYCLES

Quoique l'intensité ait diminué avec l'augmentation de nombre de cycles, il est clair que l'intensité de tous les pics n'est pas importante. Cependant, le pic pour 40 cycles est très intense comparé aux autres pics.

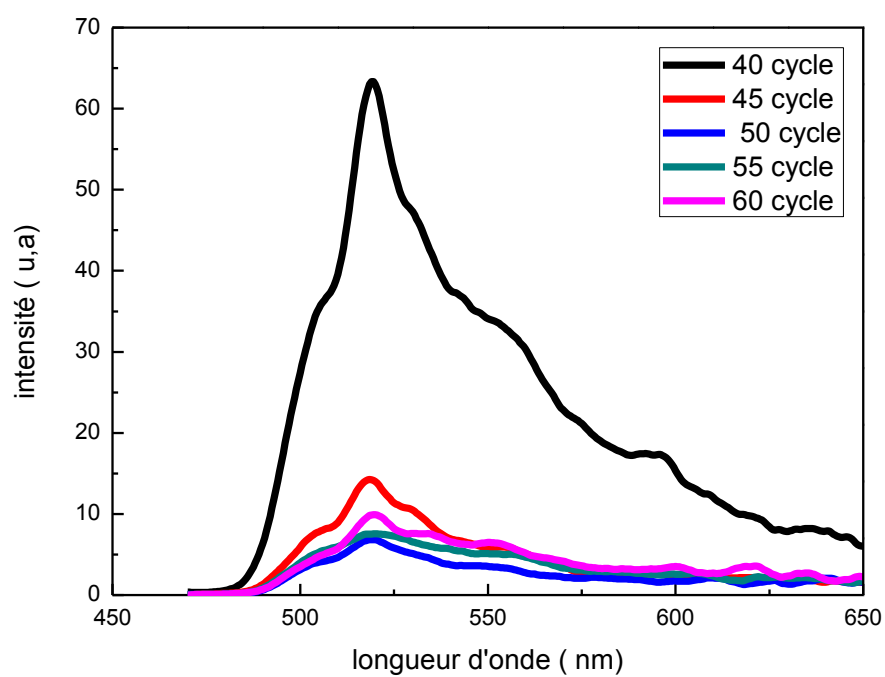


Figure III-47 : Spectres PL effectués sur des couches déposées pendant 10s pour différents nombres de cycles

CONCLUSION

L'objectif principal de ce travail est l'élaboration et la caractérisation des couches minces de sulfure d'indium par une méthode très peu connue notamment la SILAR. Les couches sont déposées sur du verre ordinaire. Les paramètres de déposition les plus importants sont variés pour connaître leurs influences sur les propriétés des couches.

La caractérisation structurale est faite par la diffraction des rayons X et le Microscope électronique à balayage (MEB). Les résultats que nous avons montrés que justes après déposition, les couches sont amorphes. Un recuit thermique est nécessaire pour améliorer la cristallinité. Après un recuit à des températures supérieures à 200°C, ces couches deviennent poly-cristallines avec beaucoup de pics. La structure du sulfure d'indium est alors confirmée par comparaison aux fiches JCPDS. Les paramètres du réseau ont été ainsi que la taille des grains sont calculés, les valeurs obtenues sont proches de ceux publiés.

Les propriétés optiques sont étudiées en fonction des paramètres de déposition par plusieurs techniques notamment la transmission, la réflexion et la photoluminescence. L'analyse des spectres de transmission et de réflexion montre une bonne transparence dans le visible avec une réflexion faible. Le front d'absorption se trouve varié en fonction du nombre de cycles et du temps d'immersion. Le gap optique augmente avec le temps d'immersion et diminue avec le nombre de cycles. La valeur de la bande interdite varie entre 1.98 et 2.49 eV. Les spectres de photoluminescence ont permis de confirmer l'ordre de grandeur du gap optique qui paraît constant avec les paramètres de déposition. Tous les spectres obtenus ne présentent aucun pic secondaire à côté du pic principal ce qui prouve que les couches ne contiennent pas d'impuretés ou que leurs concentrations sont faibles.

En conclusion, nous pouvons dire que les couches de sulfure d'indium déposées sont très résistives mais en revanche, elles présentent des propriétés optiques très intéressantes, en particulier le gap optique de 2.38 eV qui lui permet d'être utilisé comme une couche tampon dans les cellules solaires en plus de sa sensibilité à la lumière. Cette dernière propriété offre au sulfure d'indium la possibilité d'être utilisé dans les cellules photoélectrochimiques.

REFERENCES

Références

- [1] : V. P. Vasil'ev « Correlations between the Thermodynamic Properties of II–VI and III–VI Phases» ISSN 0020-1685, Inorganic Materials, 2007, Vol. 43, No. 2, pp. 115–124.
- [2]: S. Marsillac , N.S. Mangale , V. Gade , S.V. Khare« Structural and electronic properties of β -In₂X₃ (X=O, S, Se, Te) using ab initio calculations» Thin Solid Films 519 (2011) 5679–5683
- [3] : Bandgap properties of the indium sulfide thin-films grown by co-evaporation
- [4] : H. Hahn and W. Klinger Z, Inorg. Chem. **260** (1949)97.
- [5] : C. J. X. Rooymans J. Inorg, Nucl. Chem. **260** (1959)78.
- [6] : C G.D.S. King, Acta Cryst. 15, 512 (1962).
- [7,8] : J. Goodyear and G. A. Steigmann, Proc. PHYS.SOC. **78** (1961) 491.)
- [9] : (Bouguila, N.; Bouzouita, H.; Lacaze, E.; Belhadj Amara, A.; Bouchriha, H.; Dhouib, A. August 1997 « Influence de la tempdrature de fabrication sur les propriétés structurales et morphologiques des couches épaisses de In₂S₃ "spray"»
- [10] : Bayon R., Herrero J., Thin Solid Films. 387 (2001) 111.
- [11] : Barreua N, Bern`ede J C, Marsillac S and Mokrani A 2002 *J. Cryst. Growth* **235** 439
- [12, 13] : Wang, Yi-Ping; Ho, Ching-Hwa; Huang, Ying-Sheng (2010-11-02)
- «The study of surface photoconductive response in indium sulfide crystals»
- [14] : (S. Marsillac , N.S. Mangale , V. Gade , S.V. Khare (2011)) «Structural and electronic properties of β -In₂X₃ (X=O, S, Se, Te) using ab initio calculations »
- [15] : Barreua N, Bern`ede J C, Marsillac S and Mokrani A 2002 *J. Cryst. Growth* 235 439
- [16,17,18] : Teny Theresa John, S. Bini, Y. Kashiwaba, T. Abe, Y. Yasuhiro, C. Sudha Kartha, K. P. Vijayakumar, Semicond. Sci. and Tech. **18**, (2003)491.
- [19]: Teny Theresa John, C. Sudha Kartha, K.P. Vijayakumar , T. Abe and Y. Kashiwaba, Applied Surface Science, **252(5)** (2005) 1360.
- [20,21] : M. Calixto-Rodriguez, A. Tiburcio-Silver , A. Ortiz and A. Sanchez-Juarez,

Thin Solid Films, **480-481** (2005) 133.

[22,23,24] : M. Rehwald and G. Harbeke, *J. Phys. Chem. Solids* **26** (1965))

[25] : Jeoung Ju Lee, Jong Duk Lee, Byeong Yeol Ahn and Kun Ho Kim - *Journal of the Korean Physical Society*, Vol. 53, No. 6, December 2008

[26]: D. J.Norris, N.Yao, F. T.Charnock, T. A. Kennedy, *Nano Lett.* **1** (2001) 3-7.

[27]: Stéphane ANDRIEU *Magnétisme des systèmes nanoscopiques et structures hybrides - Brasov*, 2003

[28]: Timoumi, H. Bouzouita, M. Kanzari and B. Rezig, *Thin Solid Films*, 480- 481 (2005) 124-128)

[29, 30, 31]: Stéphane ANDRIEU *Magnétisme des systèmes nanoscopiques et structures hybrides - Brasov*, 2003

[32] : A. R. Barron, *Adv. Mat. Opt. Elec.* **5** (1995) 245)

[33] : **449(1-2)** (1993) 95. (A. N. MacInnes, M. B. Power, A. F. Hepp and A. R. Barron,) *Journal of Organometallic Chemistry*

[34]: T. Negami, T. Aoyagi, T. Satoh, S. Shimakawa, S. Hayashi, Y. Hashimoto, *Proc. 29th IEEE Photovoltaic Specialist Conference, New Orleans, USA, 2002*, p. 656.

[35]: N. Naghavi, R. Henriquez, V. Latev and D. Lincot, *Appl. Surf. Sci.* **222** (2004) 65.

[36] : T. Asikainen, M. Ritala and M. Leskelä, *Appl. Surf. Sci.* **82-83** (1994) 122

[37, 38, 39]: (R.P. Spiers, C.V. Subbaraman, W. L. Wilkinson, *Ch. Eng. Sciences* **29**, 389 (1974))

[40]: le Professeur Abdelhakim MAHDJOUR -Techniques d'élaboration de couches minces (Elaboration des couches minces et techniques expérimentales

[41] : *Phys. III* **7** (1997) 1647 (N. Bouguila, H. Bouzouita, E. Lecaze, A. B. Amara)

[42]:]: *Phys.* **60(7)** (1986) 2631 (W. T. Kim and C.D. Kim, *J. Appl.*)

[43]: *Phys. Status Solidi A.* **181**(2000) 427(L. Bhira, H. Essaidi, S. Belgacem, G. Couturier)

[44]: N.A. Allsop , A. Schönmann, A. Belaidi, H.-J. Muffler, B. Mertesacker, W. Bohne, E. Strub, J. Röhrich, M.C. Lux-Steiner, Ch.-H. Fischer- *Thin Solid Films* **513** (2006) 52–56

[45]: Hyesun Yoo, JunHo Kim- *Current Applied Physics* **11** (2011) S81eS87

[46] : *Electrochem. Soc.* **PV 97-20** (1997) 37. (T. Yoshida, K. Yamaguchi, H. Toyoda, K. Akao)

[47]: (K. Yamaguchi, T. Yoshida and A. Minoura)- *Thin Solid Films* **431-432** (2003) 354

[48]: (M. G. Sandoval-Paz, M. Sotelo-Lerma, J. J.) *Thin Solid Films* **472(1-2)** (2005)

[49]: (B. Yahmadi, N. Kamoun, R. Bennaceur, M. Mnari, M. Dachraoui) *Thin Solid Films*, **473(2)** (2005) 201

- [50]: le Professeur Abdelhakim MAHDJOUR - Techniques d'élaboration de couches minces (Elaboration des couches minces et techniques expérimentales)
- [51] :B. Asenjo, A.M. Chaparro, M.T. Gutiérrez, J. Herrero - Thin Solid Films, **480 481** (2005) 151
- [52]: Masaya Ichimura, Kazuki Takeuchi, Atsushi Nakamura, Eisuke Arai Thin Solid Films 384Ž2001.157_159
- [53] : H M PATHAN and C D LOKHANDE, Bull. Mater. Sci., Vol. 27, No. 2, April 2004, pp. 85–111.
- [54] :H M PATHAN and C D LOKHANDE, Bull. Mater. Sci., Vol. 27, No. 2, April 2004, pp. 85–111 page 88
- [55] : H M PATHAN and C D LOKHANDE, Bull. Mater. Sci., Vol. 27, No. 2, April 2004, pp. 85–111 page (86,87)
- [56] : H M PATHAN and C D LOKHANDE, Bull. Mater. Sci., Vol. 27, No. 2, April 2004, pp. 85–111 page (85)
- [57] : M. Saglam, A. Ates, B. Guzeldir, M.A. Yıldırım, A. Astam, Microelectron. Eng. 85 (2008) 1831.
- [58] : A. Ates, M.A. Yıldırım, M. Kundakcı, A. Astam, Mater. Sci. Semicond. Process. 10 (2007) 281.
- [59] : R.S. Patil, C.D. Lokhande, R.S. Mane, H.M. Pathan, O.S. Joo, S.H. Han, Mater. Sci. Eng., B 129 (2006) 59.
- [60] : A.U. Ubale, A.S. Daryapurkar, R.B. Mankar, R.R. Raut, V.S. Sangawar, C.H. Bhosale, Mater. Chem. Phys. 110 (2008) 180.
- [61] : B. Ghosh, M. Das, P. Banerjee, S. Das, Appl. Surf. Sci. 254 (2008) 6436.
- [62] : N.G. Deshpande, A.A. Sagade, Y.G. Gudage, C.D. Lokhande, R. Sharma, J. Alloys Compd. 436 (2007) 421.
- [63] : J. Puiso, S. Lindroos, S. Tamulevicius, M. Leskela, V. Snitka, Thin Solid Films 428 (2003) 223.
- [64] : J. Puiso, S. Tamulevicius, G. Laukaitis, S. Lindroos, M. Leskela, V. Snitka, Thin Solid Films 403e404 (2002) 457.
- [65] : H.M. Pathan, B.R. Sankapal, J.D. Desai, C.D. Lokhande, Mater. Chem. Phys. 78 (2002) 11.
- [66] : R.B. Kale, S.D. Sartale, B.K. Chougule, C.D. Lokhande, Semicond. Sci. Technol. 19 (2004) 980.
- [67] : R.B. Kale, C.D. Lokhande, Mater. Res. Bull. 39 (2004) 1829.
- .
- [68] : E. Turana*, M. Zora, M. Kula, A.S. Aybeka and T. Taskopruab , Vol. 92, No. 13, 1 May 2012, 1716–1726
- [69] : Pr. Lounis CHEKOUR - ELEMENTS DE DIFFRACTION - DES RAYONS x& Travaux Pratiques (D.E.S Physique - 4ème année)
- [70] : Proceed to Page 2 - EDX Analysis Guidelines; WDX Analysis Basic
- [71] :Bill Baloukas et StephaneLarouche- Ecole polytechnique de Montréal – Hiver 2012
- [72] : N. Barreau, J. C. Bernède, H. E. Maliki, S. Marsillac, X. Castel and J. Pinel, Solid State Commun. **110** (1999) 231