

Elaboration et caractérisation des couches SnS

III.1. Introduction :

AU début de ce chapitre, nous présentons la méthode de préparation des solutions et dépôt utilisée pour élaborer les matériaux à base de sulfure d'étain (SnS), ensuite nous exposons les résultats de la caractérisation par l'UV-Visible de nos échantillons.

III.2. Dispositif expérimental du technique spray :

La technique de dépôt chimique par spray est caractérisée par un dispositif expérimental simple, il présenté par la figure suivante :

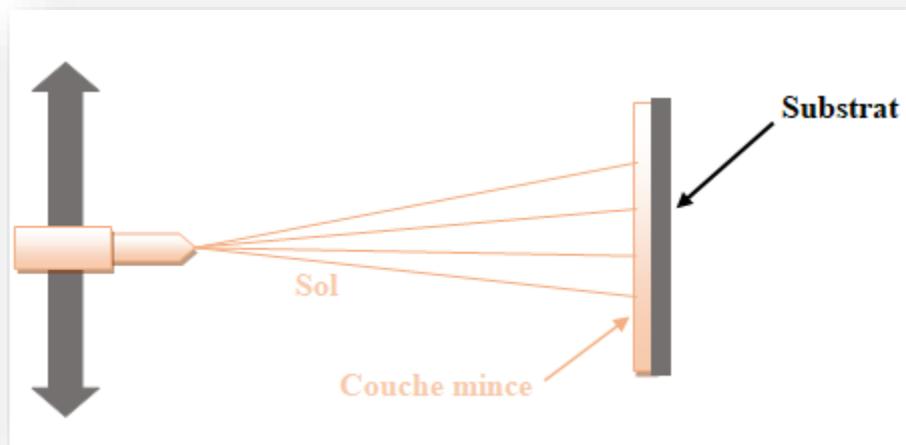


Figure.III.1 : Schéma représentant le principe de la méthode spray.

III.4.Eléments du montage expérimental :

Les principaux éléments du montage utilisé sont :

- Régulateur de température lié à un thermocouple pour contrôler la température.
- Atomiseur pour décomposer la solution en fines gouttelettes.
- Substrat.

III.5.Procédure expérimentale :

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

III.5.1.Préparation des substrats :

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



Figure. III.2 : substrats de verre utilisés dans cette étude.

La préparation du substrat est une étape très importante, car la qualité de dépôt et par suite celle de l'échantillon dépend de la propreté et de l'état du substrat. Pour cela le nettoyage des substrats doit être fait soigneusement afin d'éliminer toute trace de graisse et de poussière et vérifier, que la surface du substrat ne comporte, ni rayures ni défauts de planéité. Ces conditions sont indispensables à la bonne adhérence du dépôt sur le substrat, et à son uniformité.

Le traitement de ces substrats de verre est effectué comme suit :

1- On plonge les lames de verre dans l'eau distillé pendant cinq minutes afin d'éliminer les impuretés qui peuvent exister sur le substrat.

2- Dégraissage avec le méthanol durant cinq minutes. Puis rincés avec l'eau distillée pendant cinq minutes.

3- Les substrats sont placés dans l'acide acétique durant cinq minutes.

4- Enfin ces substrats sont rincés avec de l'eau distillée et séchées avec un papier optique.

III.5.2. La préparation de la solution pour l'élaboration des films de SnS :

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

- **Le chlorure (II) d'étain (SnCl_2) :**

Il ya deux sources de l'étain (Sn) le $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et le $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, nous avons opté pour le premier précurseur à cause de son faible cout et de grande concentration, il contient 52.9% Sn comparé aux 33.9% dans la deuxième source [1].

- **La thiourée ($\text{SC}(\text{NH}_2)_2$) :** On l'utilise comme matériau source du soufre (S).

Quelques propriétés physico-chimiques du chlorure d'étain et la thiourée sont présentés sur le tableau suivant :

Propriétés physicochimique	Apparence	La formule moléculaire	Etat physique	Masse molaire (mol/L)
Chlorure d'étain	Cristaux blancs	$[\text{SnCl}_2 ; 2\text{H}_2]$	Solide	225.63
La thiourée	Cristaux blancs	$[\text{SC}(\text{NH}_2)_2]$	Solide	76.12

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

III.5.3. La concentration de la solution :

Pour la préparation de la solution utilisée dans le dépôt des couches mince de SnS par la méthode de spray, nous avons utilisé des concentrations suivantes :

Matériaux	Solution1 (mol/l)	Solution2 (mol/l)	Solution3 (mol/l)	Solvant
[SnCl ₂ .2H ₂ O]	0.07	0.1	0.1	Méthanol
[SC(NH ₂) ₂]	0.05	0.1	0.15	Méthanol

Tab.III.2 : les valeurs des concentrations des matériaux utilisés.

Après avoir calculé les masses des matériaux mentionnés précédemment, nous avons effectué les pesées à l'aide d'une balance à grande précision. Pour bien dissoudre les quantités mesurées dans 30 ml de méthanol, les solutions ont été soumises à l'agitation à l'aide ensemble d'un agitateur magnétique pendant trois heures.

La figure suivante montre en détaille les étapes expérimentales suivie pour que la solution à déposer soit prête :

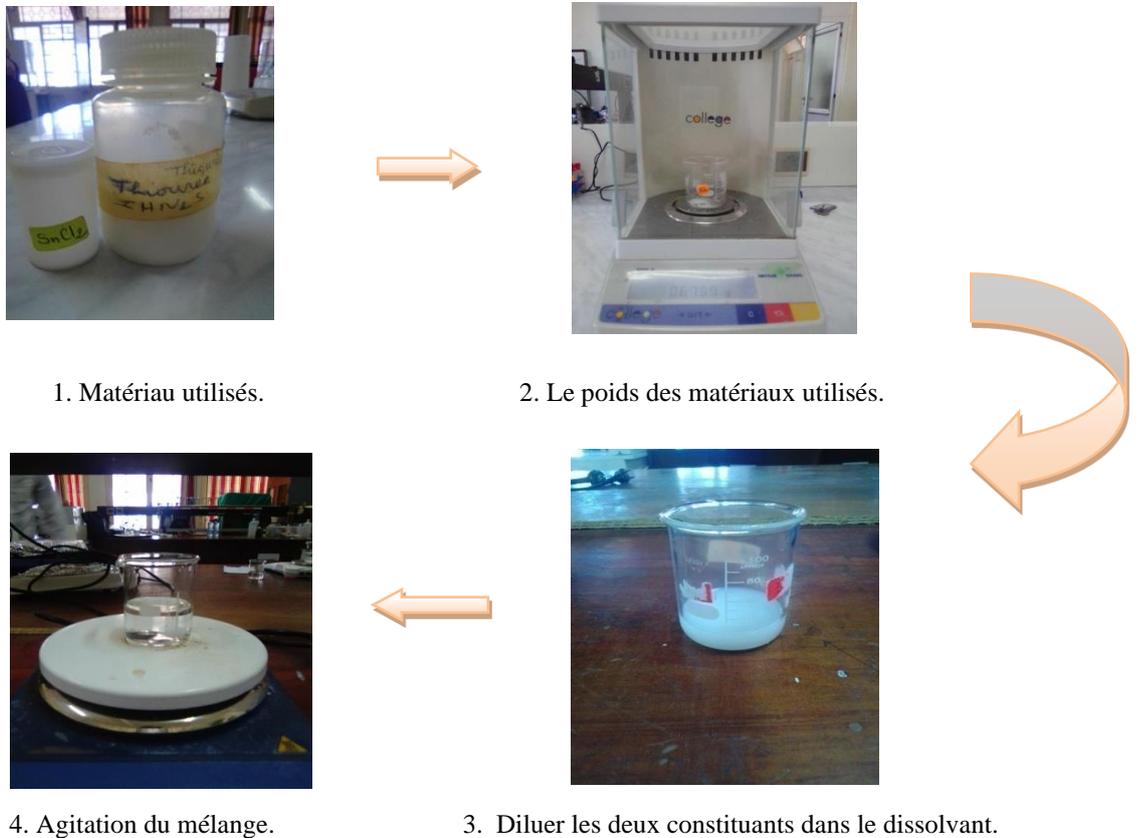


Figure. III.3 : Etapes suivies pour préparer la solution à déposer.

III.6. Protocole expérimental :

- La première solution :

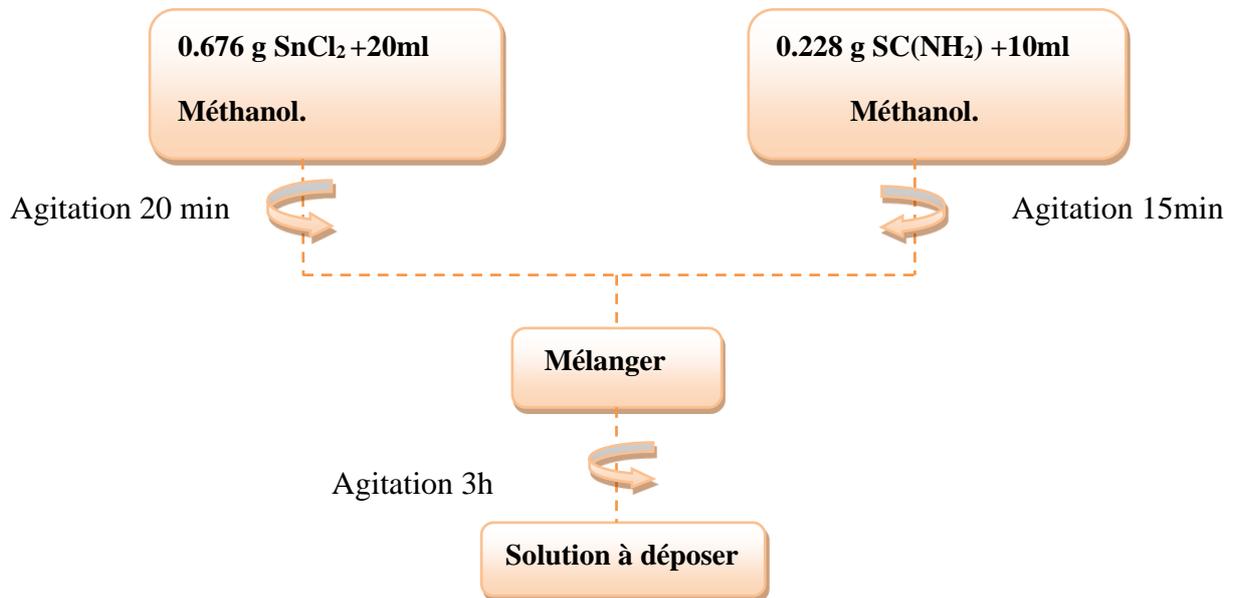


Figure.III.4 : Protocole expérimental pour préparer la première solution à déposer.

- De la même manière que le premier protocole, nous avons préparé les autres solutions.

III.7. Dépôt des couches :

La procédure de dépôt vient tout après la préparation de la solution et est formée de plusieurs étapes.

On commence par la mise en place des substrats bien nettoyés sur le porte substrat. Ensuite on commence à chauffer progressivement le porte substrat de la température ambiante jusqu'à 360°C environ afin d'éviter le choc thermique qui risque de casser les substrats, des gouttelettes très fines sont pulvérisées à l'aide d'un vaporisateur de parfum sur les substrats chauffés, ceci provoquera l'activation de la réaction chimique formant la couche tandis que les autres éléments se volatilisent après réaction. A la fin du dépôt, on arrête le chauffage et on laisse les substrats refroidir jusqu'à ce qu'ils atteignent la température ambiante.



Figure.III.5 : Dépôt des couches mince de SnS.

III.8. Résultats et discussion :

- L'échantillon SnS 1 :

Le spectre UV-Visible, du premier échantillon élaboré à partir d'une solution contenant 0.07 mol/l SnCl_2 et 0.05 mol/l thiourée, le volume de la solution était 30 ml est représenté sur la figure ci-dessous. La couche de cet échantillon était presque invisible et discontinue et, nous n'avons rien pu déduire de ce spectre.

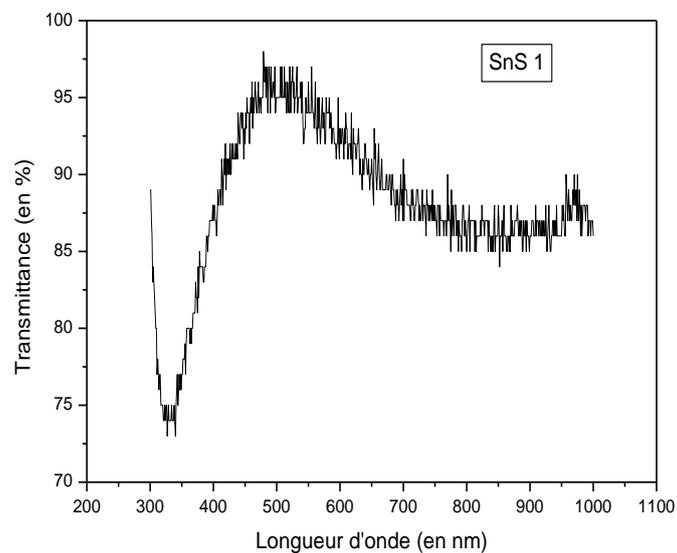


Figure. III.6 : spectre UV-Visible (transmittance en fonction de la longueur d'onde) de l'échantillon SnS1.

- **L'échantillon SnS II :**

SnS II a été élaboré en vaporisant 30 ml d'une solution 0.1 mol/l SnCl_2 et 0.1 mol/l thiourée sur les substrats à une température avoisinant les 350°C . Sur le spectre de la figure ci-dessous, on voit bien l'absorption des photons dont la longueur d'onde est inférieure à 400nm. La dérivée de ce spectre.

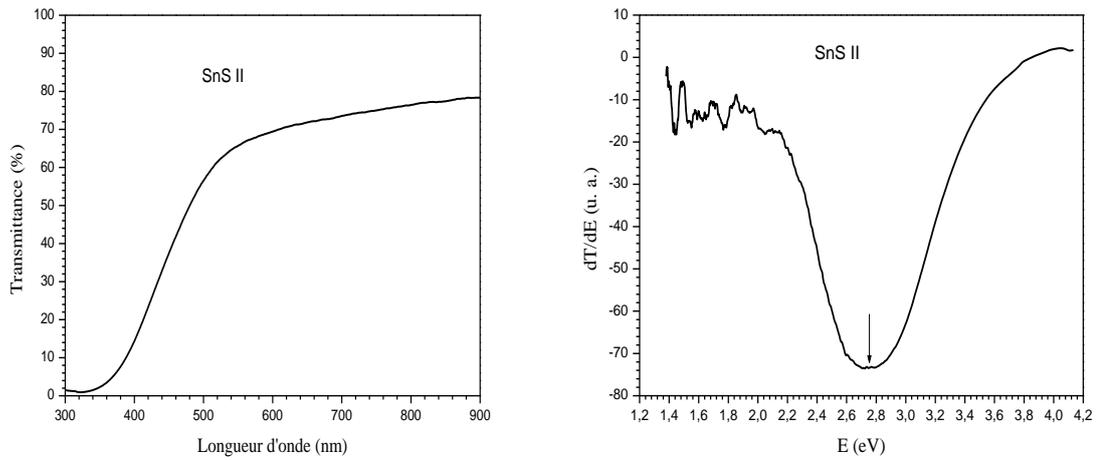


Figure .III.7 : droite) spectre de transmittance de l'échantillon SnSII, la gauche) dérivée de la transmittance de l'échantillon SnSII.

qui est la dérivée de la transmittance par rapport à l'énergie, nous donne un gap d'environ 2.7 eV.

Cette valeur du gap est proche des valeurs de gap attribuées au disulfure de l'étain.

- **L'échantillon SnS III :**

L'échantillon SnS III a été élaboré en vaporisant 60 ml d'une solution 0.1 mol/l SnCl_2 et 0.1 mol/l thiourée sur les substrats à une température avoisinant les 350°C . C'est-à-dire les mêmes conditions d'élaboration de l'échantillon SnS II, mais en vaporisant plus de solution pour avoir une plus épaisse et continue.

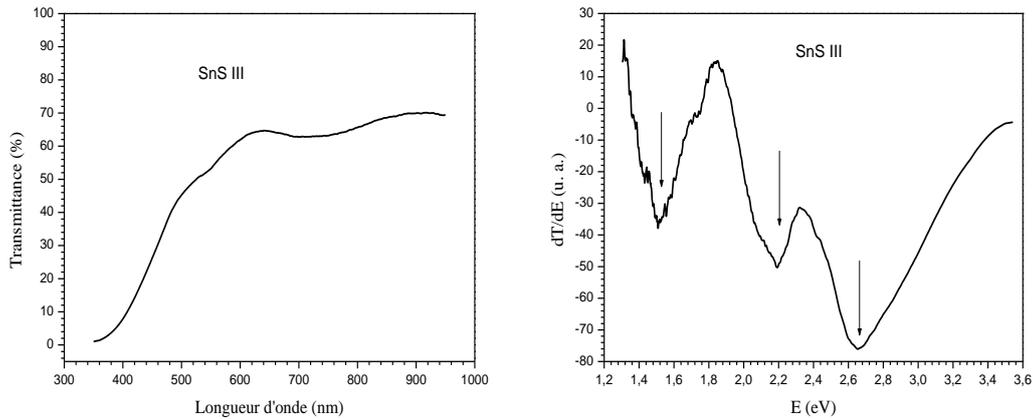


Figure. III.8 : Droite) spectre de transmittance de l'échantillon SnS III, la gauche) dérivée de la transmittance de l'échantillon SnS III.

On remarque la présence du gap situé à 2.65 eV. Les bosses sur la courbe UV-Visibles aux franges d'interférences.

- **L'échantillon SnS IV :**

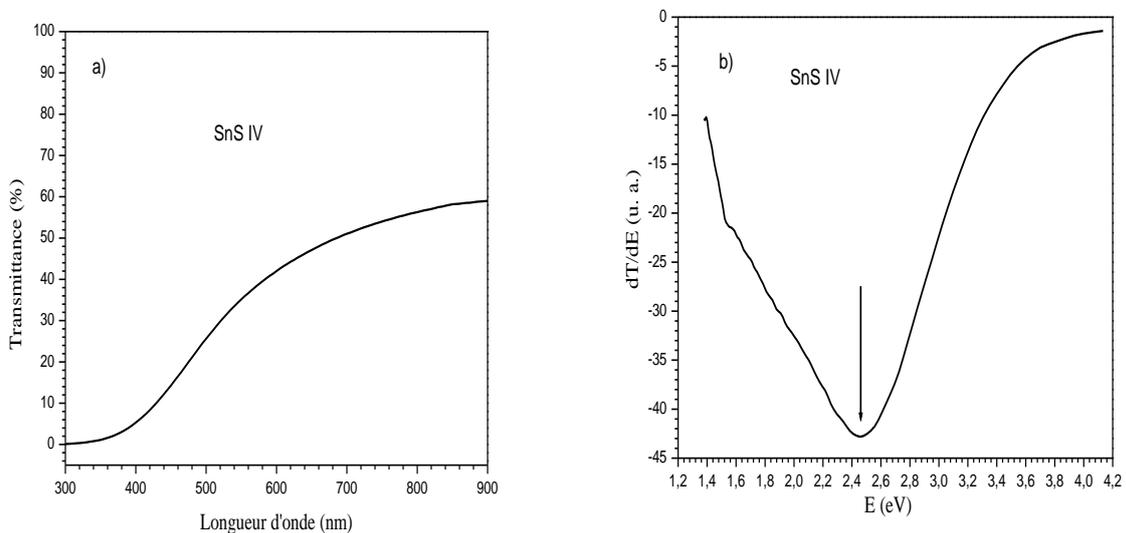


Figure.III.9 : a) spectre de transmittance de l'échantillon SnS IV, b) dérivée de la transmittance de l'échantillon SnS IV.

L'échantillon SnS IV a été élaboré en vaporisant 60 ml d'une solution 0.1 mol/l SnCl_2 et 0.15 mol/l thiourée sur les substrats à une température avoisinant les 350°C . On remarque que le

gap relatif au disulfure d'étain est inférieur aux valeurs des échantillons précédents. Le gap est égal à 2.64eV.

Références du chapitre III

- [1] Tom Markvart et Luis Castaner, “Solar Cells Material, Manufacture and Opération” (partie II, chapitre 4: Cu (Ga,In)(S,Se)₂Thin-Films Solar Cells) 305, 312, 322, First Edition (2005).
- [2] Imane Bouhafkherkhachi « Etude des couches minces de sulfure d’étain (SnS) élaborée par moyens chimiques pour applications technologiques », mémoire de doctorat, université Md khider de biskra, 2016-2017.
- [3] Kenza Kamli « Etude et élaboration des composés binaires ternaires destinés à des applications photovoltaïques », mémoire de doctorat en sciences, université badjimokhtar-annaba, 2017.
- [4] Meriem Messaoudi « Elaboration et caractérisation de couches minces SnS », mémoire de doctorat LMD, université des frères mentouri-constantine, 2016.
- [5] M^{lle}Rafiaa Kihal, « Préparation par électrodéposition de semi-conducteurs en couches minces à base d’étain pour des cellules photovoltaïques », mémoire de doctorat en science, université 8 mai 1945 guelma, 2018.

Conclusion générale

Les travaux présentés dans cette thèse portent sur l'élaboration et l'étude des propriétés des couches minces de sulfure d'étain à (300-350° C) sur des substrats en verre. Pour réaliser les dépôts, nous avons utilisé une technique de spray pyrolyse. Nous avons utilisé des solutions de différentes concentrations en chlorure d'étain et de thiourée pour réaliser nos dépôts.

Pour étudier les propriétés optiques des couches de sulfure d'étain obtenues, nous avons utilisé la méthode de spectroscopie UV-visible.

Les spectres UV-Visibles obtenus ont montré que les couches élaborées absorbent les photons dont la longueur d'onde est inférieure à environ 400nm. Le spectre dérivé de la transmittance par rapport à l'énergie mettent en évidence un gap optique aux environ de 2,6ev. Ce gap est attribué au disulfure d'étain SnS_2 . La transmittance est toujours importante pour les longueurs d'onde comprises entre 600 et 1000 nm ce qui prouve l'absence du gap correspondant au mono sulfure d'étain. Nous pensons que l'absence du mono sulfure d'étain dans nos couches est à l'incapacité de fixer la température à 350°C à cause de la quantité de la solution vaporisée qui abaisse la température.

ملخص:

قمنا في هذا العمل بتحضير الشرائح الرقيقة لكبريتيد القصدير باستخدام طريقة الرش. لتحضير المحلول الكيميائي، قمنا باستعمال ثاني كلوريد القصدير والتيتوريا كمصدر لكل من القصدير والكبريت على التوالي. قمنا بتحضير العينات بتهيئة درجة حرارة المسند عند 350°C التي ينتج عندها أحادي كبريتيد القصدير حسب المراجع.

بعد تحضير العينات قمنا بدراسة خصائصها البصرية باستخدام تقنية مطياف الأشعة فوق البنفسجية-المرئية، حيث بينت النتائج وجود فجوة بصرية قيمتها حوالي 2.6eV والتي تدل على تشكل ثنائي كبريتيد القصدير SnS_2 .

الكلمات المفتاحية: كبريتيد القصدير، الرش، الشرائح الرقيقة، الخصائص البصرية.

Résumé :

Dans ce travail, nous avons préparé des couches minces de sulfure d'étain en utilisant la méthode se Spray. Pour préparer la solution chimique, nous avons utilisé du chlorure d'étain et de la thiourée comme source d'étain et de soufre respectivement. Nous avons préparé les échantillons en fixant la température du substrat à 350°C à laquelle le mono sulfure d'étain peut se former selon la littérature.

Après avoir préparé les échantillons, nous avons étudié leurs propriétés optiques en utilisant la technique du spectrophotomètre UV-visible. Les résultats ont montré un gap optique d'environ 2.6eV , ce qui indique la formation de SnS_2 .

Mot clés : Sulfure d'étain, spray, couches minces, propriétés optiques.

Summary :

In this work, we prepared thin films of tin sulfide using the spray method. To prepare the chemical solution, we used tin chloride and thiourea as the source of tin and sulfur respectively. We prepared the samples by setting the temperature of the substrate at 350°C at which monotin sulfide can form according to the literature.

After preparing the samples, we studied their optical properties using the UV-visible spectrophotometer technique. The results showed an optical gap of around 2.6eV , indicating the formation of SnS_2 .

Keywords : Tin sulphide, spray, thin films, optical properties.