

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE  
UNIVERSITE DJILLALI LIABES DE SIDI BEL ABBES  
FACULTE DE TECHNOLOGIE

## THESE de DOCTORAT

Présentée par : **Mr. Sahraoui Kamel**

Pour l'obtention de grade de : **Docteur en Electronique**

Option : **Caractérisation des Matériaux & Dispositifs Electroniques**

Intitulé de la thèse :

**Fabrication et Caractérisations Optique et Electrique  
de Couches Minces de Matériaux Composites de  
Type  $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_x - (\text{Ag}_2\text{S})_{(1-x)}$**

Soutenue le :

Devant le jury :

<b>Président</b>	: A. Tadjer	Professeur à l'université de SBA
<b>Rapporteur</b>	: N. Benramdane	Professeur à l'université de SBA
<b>Examineur 1:</b>	A. Kebab	Professeur à l'université d'Oran
<b>Examineur 2 :</b>	M. Sahnoun	Professeur à l'université de Mascara
<b>Examineur 3 :</b>	C. Mathieu	Professeur à l'université Lens, France

**ANNEE UNIVERSITAIRE 2016/2017**

## *Dédicaces*

*A la mémoire de mes parents*

*A tous ceux qui me sont chers*

*Je dédie ce travail*

## *Remerciements*

*Ce travail a été réalisé à la Faculté de Technologie de l'Université de Sidi-Bel-Abbès, dans le Laboratoire d'élaboration et de caractérisation des matériaux (LECM) dirigé par le Professeur Noureddine Benramdane. Il a été présent tout au long de ce travail et a fait tout son possible pour réussir cette thèse. Qu'il trouve ici le témoignage de ma profonde reconnaissance.*

*J'exprime ma vive gratitude à Monsieur Tadjer Abdelkader, Professeur à l'université de Sidi Bel Abbès pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail, en acceptant de présider le jury de ma soutenance.*

*J'adresse également mes sincères remerciements à Mr. Kebab Aissa, professeur à l'université d'Oran d'avoir accepté d'examiner le travail de cette thèse.*

*J'exprime ma sincère reconnaissance à Monsieur Mr. Sahnoun Mohamed, Professeur à l'université de Mascara d'avoir accepté de d'examiner ce travail*

*Je suis très particulièrement reconnaissant à monsieur Mathieu Christian professeur à l'université d'Artois de Lens pour sa participation au jury de soutenance.*

*Enfin j'adresse mes remerciements à tous mes collègues du laboratoire LECM.*

# SOMMAIRE

## **CHAPITRE I. Généralités sur les Composés $Bi_2S_3$ et $Ag_2S$**

Introduction .....	3
I.1 Généralités sur le Composé $Bi_2S_3$ .....	3
I.1.2 Propriétés Physiques.....	3
I.1.3 Propriétés Structurales.....	4
Coordonnées des atomes.....	5
I.1.4 Propriétés Optiques.....	6
I.1.5 Aspect Thermodynamique.....	6
I.1.6 Propriétés Electriques.....	8
I.2 Généralités sur le Composé $Ag_2S$ .....	8
I.2.1 Propriétés Physiques.....	8
I.2.3 Propriétés Structurales.....	9
I.2.4 Aspect Thermodynamique.....	11
I.2.5 Propriétés électriques.....	12
I.2.6 Propriétés électroniques .....	13
I.3 Matériaux composites à base de sulfure de bismuth déjà élaborés et étudiés.....	13
Conclusion.....	15
Références.....	16

## **CHAPITRE II. Préparation en couches minces des composés $Ag_2S$ , $Bi_2S_3$ et des composites $(Ag_2S)_x - (Bi_2S_3)_{1-x}$**

Introduction.....	17
II.1 Notion de couches minces.....	17
II.2 Mécanisme de croissance des couches minces.....	18
La nucléation.....	18

L'interface .....	19
La croissance.....	19
II.3 Méthodes de préparation des couches minces.....	19
II.4 Méthodes physiques.....	20
II.5 Méthode de dépôt par évaporation thermique.....	20
Méthode d'évaporation classique.....	20
Méthode d'évaporation flash.....	21
II.6 Méthode de dépôt par pulvérisation cathodique :.....	21
II.7 L'épitaxie par jet moléculaire.....	23
II.8 Méthodes chimiques.....	24
II.9 Méthode de dépôt en phase vapeur : (CVD : Chemical Vapor Deposition).....	24
II.10 Méthode de dépôt en phase liquide.....	25
Méthode de dépôt par électrolyse.....	25
II.11 Méthode de dépôt par pulvérisation de liquide :(Technique spray).....	26
Le sprayeur.....	27
II.12 Préparation en couches minces du composé Ag <sub>2</sub> S.....	29
Généralités sur la méthode spray.....	29
II.13 Préparation des solutions.....	30
II.14 Produits chimiques utilisés.....	32
II.15 Préparation du composé monphasé Ag <sub>2</sub> S.....	33
II.16 Préparation du composé monphasé Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub> .....	34
II.17 Préparation du matériau composite (Ag <sub>2</sub> S) <sub>x</sub> -(Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub> ) <sub>1-x</sub> .....	35
Mesure des épaisseurs.....	37
Références.....	38

**CHAPITRE III. Caractérisation structurale des couches minces Ag<sub>2</sub>S, Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> et des composites (Ag<sub>2</sub>S)<sub>x</sub> (Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>)<sub>1-x</sub>**

III.1	La diffraction cristalline.....	40
III.2	Nature des rayons X .....	41
III.3	Condition de Diffraction.....	41
III.4	Condition de BRAGG.....	42
III.5	Condition de LAUE .....	43
1.	Condition de LAUE exprimée dans le réseau direct.....	43
2.	Condition de LAUE exprimée dans le réseau réciproque.....	45
III.6	Les principaux éléments d'un montage de diffraction des rayons X .....	47
III.7	Sources de rayons X .....	48
III.8	Filtres, monochromateurs.....	49
III.9	Les filtres.....	49
III.10	Les détecteurs .....	50
III.11	Les écrans fluorescents.....	50
III.12	Les films photographiques.....	51
III.13	Les détecteurs à gaz.....	51
III.14	Les détecteurs solides.....	52
	détecteurs à scintillation.....	52
	détecteurs à semiconducteur.....	52
III.15	Les principaux montages de diffraction des rayons X .....	53
a.	Chambres de Debye-Scherrer.....	53
b.	Chambres de focalisation : (chambre de Seemann-Bohlin).....	54
III.16	Différents types de montage.....	55
	Emploi d'un monochromateur courbé (chambre de Guinier).....	55
a.	Montages Bragg-Brentano.....	56
b.	Diffractomètre $\theta$ , $2\theta$ .....	57
c.	Diffractomètre $\theta$ , $\theta$ .....	58
III.17	Microscope électronique à balayage M.E.B JEOL 5800 .....	59

III.18	Caractérisation structurale des couches minces élaborées.....	60
III.19	Caractérisation du composé monphasé Ag <sub>2</sub> S.....	60
1.	Identification du matériau.....	61
2.	Calcul et comparaison des paramètres de mailles.....	62
3.	Taille des grains.....	63
III.20	Caractérisation du composé monphasé Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub> .....	66
1.	Identification du matériau .....	67
2.	Calcul et comparaison des paramètres de mailles.....	68
3.	Taille des grains.....	69
	Caractérisation de l'échantillon S1: (Ag <sub>2</sub> S) <sub>0.2</sub> –(Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub> ) <sub>0.8</sub> .....	71
	Caractérisation de l'échantillon S3 : (Ag <sub>2</sub> S) <sub>0.4</sub> –(Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub> ) <sub>0.6</sub> .....	73
	Caractérisation de l'échantillon S5 : (Ag <sub>2</sub> S) <sub>0.6</sub> –(Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub> ) <sub>0.4</sub> .....	75
	Caractérisation de l'échantillon S7 : (Ag <sub>2</sub> S) <sub>0.8</sub> –(Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub> ) <sub>0.2</sub> .....	77
	Comparaison des diagrammes de diffraction des échantillons (Ag <sub>2</sub> S) <sub>x</sub> –(Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub> ) <sub>1-x</sub> .....	78
	Conclusion.....	79
	Références.....	81

**CHAPITRE IV. Caractérisation optique des couches minces Ag<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> et des composites (Ag<sub>2</sub>S)<sub>x</sub>-(Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>)<sub>1-x</sub>.**

VI.1.	Les Equations de Maxwell .....	82
IV.1.2	Propagation des Ondes Electromagnétiques dans le Vide .....	82
IV.1.3	Propagation des Ondes Electromagnétiques dans un Milieu Matériel.....	84
	Milieu transparent homogène et isotrope.....	85
	Milieu absorbant homogène et isotrope .....	85
IV.2.	Optique d'un Dioptré Plan, Relations de Fresnel .....	88
	Champ électrique incident normal au plan d'incidence (mode S) .....	89
	Champ électrique incident parallèle au plan d'incidence (mode P) .....	90

V.3. Optique des Couches Minces .....	93
IV.6. Différence de Marche et Déphasage .....	93
Différence de marche .....	93
déphasage .....	95
IV.3.2 Réflexion dans les Couches Minces .....	95
Coefficient de Réflexion .....	95
Réflectivité .....	97
Détermination des Paramètres $\rho_{ij}$ et $\theta_{ij}$ .....	97
IV.3.3. Transmission dans les couches minces.....	98
Coefficient de Transmission .....	98
Calcul de la Transmittance .....	99
IV.4. Coefficient d'Absorption .....	100
IV.4.1 Transitions Directes .....	103
Transitions directes permises .....	103
Transitions Directes Interdites .....	105
IV.4.2. Transitions Indirectes .....	106
Transitions Indirectes Permises .....	107
Transitions Indirectes Interdites .....	108
IV.5. Caractérisation Optique des Echantillons $\text{Ag}_2\text{S}$ Fabriqués .....	108
Source lumineuse .....	109
Monochromateur .....	109
Porte échantillon .....	109
1) Détecteur .....	110
IV.5.1 Transmittance et Réflectivité des couches $(\text{Ag}_2\text{S})_x-(\text{Bi}_2\text{S}_3)_{1-x}$ élaborées.....	110
les films minces $(\text{Ag}_2\text{S})_x - (\text{Bi}_2\text{S}_3)_{1-x}$ .....	124
IV.5.2.3 Indice de réfraction, coefficient d'extinction, et fonctions diélectriques .....	124



IV.5.3 Détermination du type de porteurs de charge des échantillons .....	129
Conclusion .....	130
Références.....	131
<b>Conclusion Générale</b> .....	<b>132</b>

## **Introduction Générale**

La terre est aujourd'hui en situation de surexploitation ses capacités et cette situation va conduire inéluctablement à un épuisement prochain des ressources naturelles. En effet les ressources primaires fossiles, massivement exploitées depuis deux siècles sont non renouvelables, et sont sources d'émissions gazeuses à effet de serre induisant des modifications climatiques potentiellement dommageables. Quant aux ressources fissiles, également épuisables, elles génèrent des déchets bien difficiles à confiner ou à recycler.

C'est dans ce contexte que l'électricité d'origine solaire photovoltaïque, est appelée à connaître un important essor qui devrait en faire l'une des sources majeures dans un bouquet énergétique nouveau au milieu du XXI<sup>e</sup> siècle. Elle a fortement contribué au développement des systèmes spatiaux depuis 50 ans et joue un rôle déterminant dans les télécommunications et les télémesures.

Actuellement, les cellules solaires commercialisées sont composées essentiellement de semiconducteurs monocristallins comme le silicium, dont la production nécessite une technologie avancée que seuls quelques pays du monde savent maîtriser, et une grande consommation énergétique pour la production des hautes températures nécessaires à sa fabrication. Ceci se traduit par un coût de production important et un impact environnemental conséquent, arguments non négligeables quand on parle d'énergie renouvelable.

Les semiconducteurs en couches minces à base de matériaux composés apportent une solution de premier choix à cette problématique. A partir des 92 éléments du tableau périodique (car certains éléments ne peuvent pas être utilisés tel que les gaz etc..), il est possible de les agencer pour fabriquer des matériaux ayant des propriétés adaptées à notre besoin. Ils sont obtenus très simplement, leur fabrication implique un faible coût financier et énergétique et permettent d'envisager de nombreuses applications. Les chercheurs espèrent améliorer très rapidement leurs rendements de conversion de quoi attirer les convoitises des industriels.

A l'heure où nous rédigeons cette thèse une course accrue, de part le monde, s'opère dans les laboratoires du monde pour améliorer le rendement de conversion des cellules photovoltaïques. Une voix prometteuse de l'amélioration du rendement conversion

photovoltaïque passe par l'utilisation de nouveaux matériaux semiconducteurs ou par l'utilisation de matériaux composites issus des mélanges des semiconducteurs connus.

Le sulfure de bismuth ( $\text{Bi}_2\text{S}_3$ ) est l'un de ces matériaux composés, il a attiré l'attention de beaucoup de chercheurs depuis plusieurs décennies et fait figure de candidat exemplaire dans cette quête aux semiconducteurs composés. Actuellement il est surtout utilisé comme couche photosensible et comme couche de revêtement sélective pour la conversion photovoltaïque. Un autre rôle important peut jouer ce matériau "comme matériau pivot" lorsqu'il est utilisé avec d'autres semiconducteurs pour réaliser des matériaux composites permettant ainsi l'amélioration du rendement de conversion des cellules photovoltaïques.

Le matériau choisi pour être combiné avec  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  est le sulfure d'argent  $\text{Ag}_2\text{S}$ . Il a été ciblé pour ses propriétés physiques importantes et surtout pour son gap direct dans la valeur est voisine de 1 eV. Ceci va permettre aux nouveau matériaux composites issus de ces deux matériaux de d'absorber le maximum d'énergie dans la partie la plus importante du spectre solaire.

Donc, notre objectif est de combiner ces deux matériaux dans la perspective de réaliser un matériau composite : le  $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_{1-x}-(\text{Ag}_2\text{S})_x$ . La technique de dépôt choisie pour réaliser ces matériaux est la technique spray pyrolysis.

Le travail de cette thèse s'organise autour de quatre chapitres principaux.

Le premier chapitre est consacré tout d'abord à une étude bibliographique sur ces deux matériaux l' $\text{Ag}_2\text{S}$  et le  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  en présentant leur propriétés physiques, thermodynamiques structurales, et électroniques. Le deuxième chapitre présente les techniques de préparation des couches minces en général et la technique spray pyrolysis en particulier. Cette technique a été effectivement utilisée pour la fabrication de ces composés ainsi que du composite  $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_x - (\text{Ag}_2\text{S})_{(1-x)}$ . Ce chapitre expose également la nouvelle méthode que nous avons mise en œuvre, pour la première fois, pour la préparation de ce composé en solution.

Le troisième chapitre est dédié à l'étude structurale et morphologique des couches minces monophasées et composites élaborées et à l'interprétation des résultats obtenus.

Les propriétés optiques sont ensuite développées dans le quatrième chapitre en exposant tout les résultats obtenus lors de l'étude optique de ces matériaux. La thèse est clôturée par une conclusion générale.

# Chapitre I

Généralités sur les Composés

$\text{Ag}_2\text{S}$  et  $\text{Bi}_2\text{S}_3$

## **Introduction :**

Les chalcogénures appartiennent à une riche catégorie de solides inorganiques ayant des propriétés physiques très importantes. Parmi eux, nous trouvons, le sulfure de bismuth ( $\text{Bi}_2\text{S}_3$ ) et le sulfure d'argent ( $\text{Ag}_2\text{S}$ ). Le but escompté de ce travail est de fabriquer un matériau composite de type  $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_x - (\text{Ag}_2\text{S})_{(1-x)}$  à partir de ces deux semiconducteurs. Ces deux matériaux ont été choisis essentiellement pour leurs gaps (1.6 eV pour le  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  et 1.0 eV pour l' $\text{Ag}_2\text{S}$ ) afin de permettre au nouveau matériau d'absorber une partie de la gamme du rayonnement du spectre solaire et par conséquent améliorer le rendement de conversion des futures cellules solaires à base de ce matériau composite. Mais avant de présenter la fabrication du matériau composite, sujet de cette thèse, une revue des différentes propriétés physiques des composés  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  et  $\text{Ag}_2\text{S}$  s'avère utile.

## **I.1 Généralités sur le Composé $\text{Bi}_2\text{S}_3$**

### **I.1.2 Propriétés Physiques**

La bismuthinite  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  ou le sulfure de bismuth, est un semiconducteur de structure orthorhombique avec un groupe d'espace  $Pbnm$ . Ce composé existe en cristaux allongés, il se présente aussi sous forme d'agrégats lamellaires ou en masse clivable. Sa couleur va du blanc d'argent au gris de plomb avec des reflets jaunâtres. Le composé nominal  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  est obtenu par fusion de deux éléments chimiques, le bismuth et le soufre, mais on n'a jamais obtenu par voie thermique, la forme intermédiaire  $\text{BiS}$  (phase très instable) [1,2].

Le sulfure de bismuth ( $\text{Bi}_2\text{S}_3$ ) ne forme pas de cristaux mixtes avec le bismuth, ni avec le soufre. Il est insoluble dans le soufre liquide et sa solubilité dans le bismuth paraît faible à température modérée. Il a une densité de l'ordre de  $6,8 \text{ g/cm}^3$  [3], et une température de fusion de l'ordre de  $620 \text{ }^\circ\text{C}$  [4,5,6]. Il est relativement bon conducteur de l'électricité, sa conductibilité dépend de la direction choisie dans le cristal. Ce composé possède des propriétés photoconductrices ainsi que des propriétés thermoélectriques [7].



**Photo 1.** Cristaux de 10 mm de  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  à l'état naturel

Formule brute :	<b><math>\text{Bi}_2\text{S}_3</math></b>
Masse atomique :	<b>514.155</b>
Couleur :	<b>Gris de plomb</b>
Clivage :	<b>[010], [100] et [110]</b>
Éclat:	<b>Métallique</b>
Système cristallin	<b>Orthorhombique</b>
Transparence:	<b>Opaque</b>
Point de fusion :	<b>620 °C</b>
Densité ( $\text{g/cm}^3$ ):	<b>6.78</b>
Magnétisme:	<b>Aucun</b>
Radioactivité:	<b>Aucune</b>

**Tableau 1.** Quelques propriétés physiques du  $\text{Bi}_2\text{S}_3$

### I.1.3 Propriétés Structurales

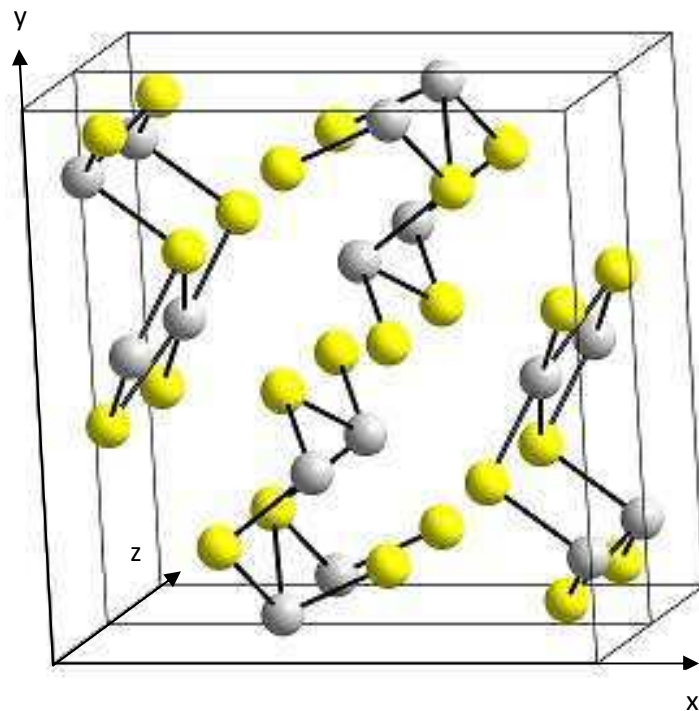
Le composé  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  est un semiconducteur de la famille V-VI, il cristallise dans la configuration orthorhombique (figure 1) de groupe spatial Pnma [8].

D'après les travaux de R.R. Ahire et al [9], la caractérisation structurale réalisée sur des couches minces de  $Bi_2S_3$  par la technique 'Modified chemical bath deposition' donne une phase orthorhombique avec les paramètres de mailles suivants :

$$a=11.149 \text{ \AA}$$

$$b=11.304 \text{ \AA}$$

$$c=3.981 \text{ \AA}$$



**Figure 1.** Structure cristallographique du  $Bi_2S_3$

**Coordonnées des atomes :**

L'étude structurale du cristal, sous pression, dans le système orthorhombique [10] conduit à une base constituée par cinq atomes Bi1, Bi2, S1, S2, et S3, illustrés dans le tableau ci dessous :

Atomes	x	y	z	$U_{\text{iso}}$
Bi1	-0.0004	0.25	0.6744	0.161
Bi2	0.3292	0.25	0.4668	0.182
S1	0.5223	0.25	0.599	0.14
S2	0.3754	0.25	0.599	0.15
S3	0.2207	0.25	0.783	0.12

**Tableau 2.** Coordonnées des atomes du  $\text{Bi}_2\text{S}_3$

( $a=10.758$ ,  $b=3.8833$   $c=10.650$ ,  $90\ 90\ 90$ ,  $Pnma$ ,  $P = 5.92\ \text{GPa}$ )

#### I.1.4 Propriétés Optiques

Le sulfure de Bismuth est un matériau dont l'indice de réfraction sous la forme massive est égal à 3.06 [11]. Sous forme de couches minces, son indice de réfraction et son coefficient d'absorption varient en fonction des conditions d'élaborations. L'indice de réfraction  $n$  des couches minces  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  obtenues par la technique spray, a une valeur moyenne de 1.6 pour les faibles énergies et une valeur proche de 2 pour les fortes énergies [12]. Des études sur le gap optique ont été effectuées par plusieurs auteurs. Tous les travaux réalisés sur le matériau  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  confirment l'existence d'un gap direct estimé entre 1.2 à 1.7 eV [13]. Dans une étude théorique faite par la méthode ab-initio sur la structure de bande du  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  [14], il a été montré que le gap optique est direct et se situe à 1.24 eV (figure 2).

#### I.1.5 Aspect Thermodynamique

Le diagramme de phase (figure 3) du Bi-S montre un point de transformation eutectique à 60% en atomes de soufre aux environs de 290 °C qui est la phase la plus stable. Nous remarquons aussi qu'au delà de 300° C et jusqu'à 800°C en plus du composé  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  il existe une phase liquide. A très haute température entre 800- 900 °C le composé se dissocie.



A haute température sa solubilité croît vite, aux environs de  $600\text{ }^\circ\text{C}$ , où elle est de l'ordre de 6,5 % en poids. A  $775\text{ }^\circ\text{C}$ , elle est de l'ordre de 19 %. A très hautes températures  $850\text{-}900\text{ }^\circ\text{C}$  environs, il se dissocie.

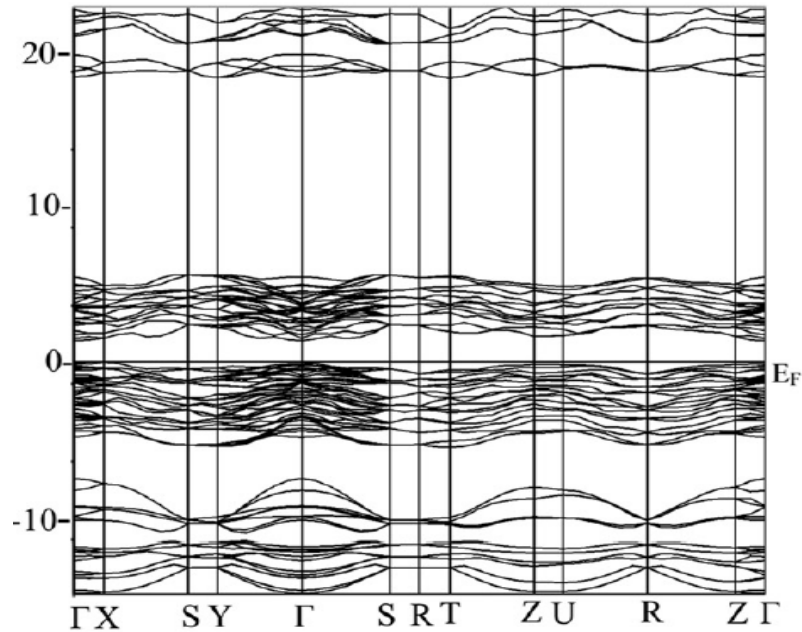


Figure 2. Structure de bande du matériau  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ .

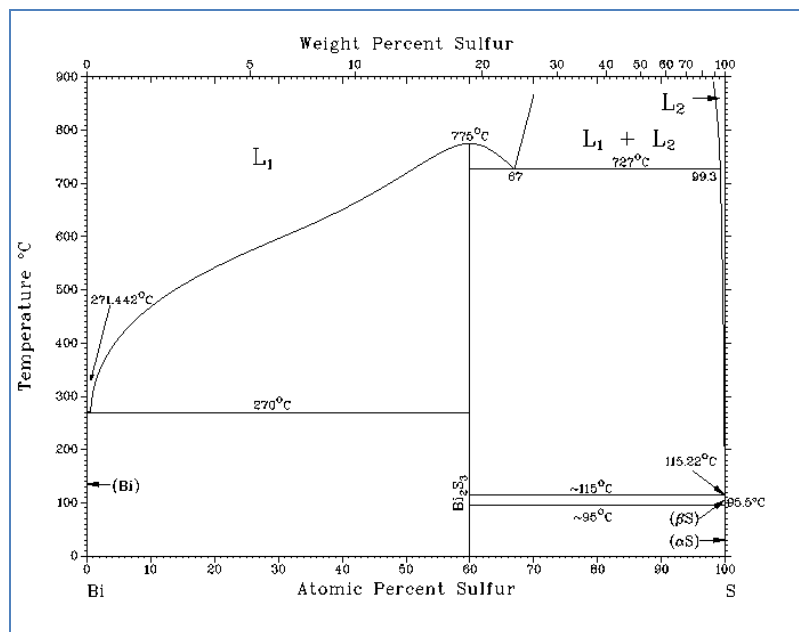


Figure 3. Diagramme de phase du  $\text{Bi}_2\text{S}_3$

### **I.1.6 Propriétés Electriques**

Les propriétés électriques des composés  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ , ont fait l'objet de nombreuses études. Parmi les travaux consacrés aux couches minces obtenues par la technique spray on peut citer les résultats de N. Benramdane et al [15]. La conductivité déterminée pour les couches élaborées était de l'ordre de  $1.08 \Omega\text{cm}^{-1}$  et une concentration de porteurs de type n de l'ordre de  $3.45 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ . D'autres auteurs ont abouti aux mêmes valeurs [12]. Les propriétés photoélectriques du matériau  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  ont été étudiées par Z. Kebbab et al [16] par le procédé de la photoconductivité. Une longueur de diffusion de porteurs de  $6.3 \mu\text{m}$  et une durée de vie de  $1.65 \text{ ms}$  ont été déterminées par les mesures à la température ambiante.

## **I.2 Généralités sur le Composé $\text{Ag}_2\text{S}$**

Le sulfure d'argent qui est un semiconducteur binaire du type I -VI. Ce matériau trouve de larges applications dans le domaine optoélectronique comme détecteur IR et comme couche photosensible [17,18], couche de revêtement sélective dans le domaine de la conversion photovoltaïque [19], et aussi comme élément principal dans les générateurs thermoélectriques [20]. Les études optiques faites sur le sulfure d'argent dans les domaines des films minces et des nanocristaux lui confèrent un gap optique voisin de  $1 \text{ eV}$  et un coefficient d'absorption relativement élevé ( $\alpha \approx 10^4 \text{ cm}^{-1}$ ) ce qui fait aussi de ce matériau un bon candidat pour la fabrication d'objets photographiques ou de détection de photons en proche infrarouge [21,22].

Le sulfure d'argent a pour formule brute  $\text{Ag}_2\text{S}$ , c'est un composé ionique formé par l'anion sulfure  $\text{S}^{2-}$  et par le cation métallique argent  $\text{Ag}^+$ . Il est responsable de la couleur noire qui se forme sur l'argenterie par réaction de celle ci avec le soufre contenu dans les aliments.

### **I.2.1 Propriétés Physiques**

La masse moléculaire du sulfure d'argent est de l'ordre de  $247.80 \text{ g}$  avec  $87.06 \%$  d'argent (Ag) et  $12.94 \%$  de Soufre (S). L'essentiel des propriétés physiques de ce chalcogénure est résumé dans le tableau ci-dessous (tableau 3) :

Formule brute :	<b>Ag<sub>2</sub>S</b>
Masse atomique (u):	<b>247.802</b>
Couleur :	<b>Gris de plomb noir</b>
Clivage :	<b>[001], [110]</b>
Éclat:	<b>Métallique</b>
Système cristallin	<b>Monoclinique</b>
Transparence:	<b>Opaque</b>
Point de fusion :	<b>825 °C</b>
Densité (g/cm <sup>3</sup> ):	<b>7,246</b>
Magnétisme:	<b>Aucun</b>
Radioactivité:	<b>Aucune</b>

**Tableau 3.** *Propriétés physiques du l'Ag<sub>2</sub>S*



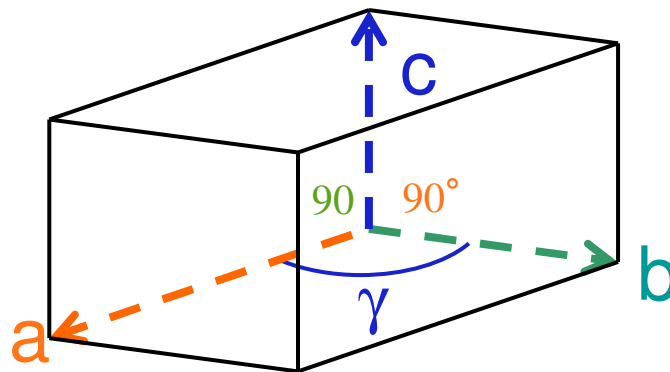
**Photo 2.** *Cristaux de sulfure d'argent (acanthite) à l'état naturel*

### I.2.3 Propriétés Structurales

Les travaux de Freuh [23], référence incontournable dans l'étude de la cristallographie de l'Ag<sub>2</sub>S, montrent qu'à basse température, le sulfure d'argent se présente sous la phase ( $\alpha$ -

$Ag_2S$ ) appelée acanthite. Cette phase semiconductrice est stable jusqu'à la température de 177 °C, à laquelle s'effectue une transition de phase pour former une phase  $\beta$ - $Ag_2S$  (argentite) métallique de structure cubique [24].

Notre étude s'intéresse à la phase semiconductrice  $\alpha$ - $Ag_2S$  (acanthite) qui cristallise dans la structure monoclinique. Certains auteurs utilisent la notation ( $\beta$ - $Ag_2S$ ) pour designer l'acanthite. Nous avons utilisé la notation la plus courante et celle qui correspond au diagramme de phase de ce matériau c'est-à-dire ( $\alpha$ - $Ag_2S$ ).



**Figure 4.** Le système monoclinique

$$a \neq b \neq c ; \alpha = \beta = 90^\circ \text{ et } \gamma > 90$$

Le groupe d'espace, les paramètres de maille et les coordonnées des atomes sont donnés par la Zeitschrift für Kristallographie [23]:

- Groupe d'espace :  $P2_1/n$ , lequel est un sous groupe  $P2_1/c$
- Paramètres de maille :  $a = 4.23 \text{ \AA}$   $b = 6.91 \text{ \AA}$   $c = 7.87 \text{ \AA}$   $\alpha = 90^\circ$   $\beta = 99.58^\circ$

et  $\gamma = 90^\circ$

#### Coordonnées des atomes :

La base atomique dans le système monoclinique est constituée par trois atomes  $Ag_1$ ,  $Ag_2$  et  $S$ , illustrés dans le tableau ci dessous :

atome	x	y	z
AgI	0.758	0.015	0.305
AgII	0.285	0.320	0.435
S	0.359	0.239	0.134

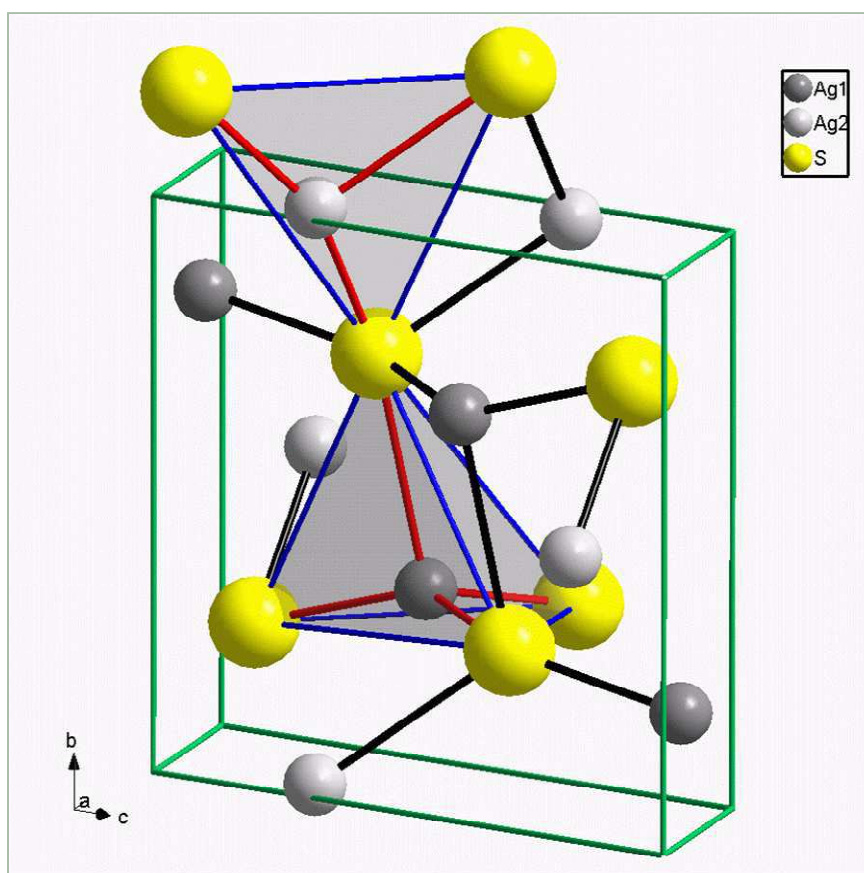
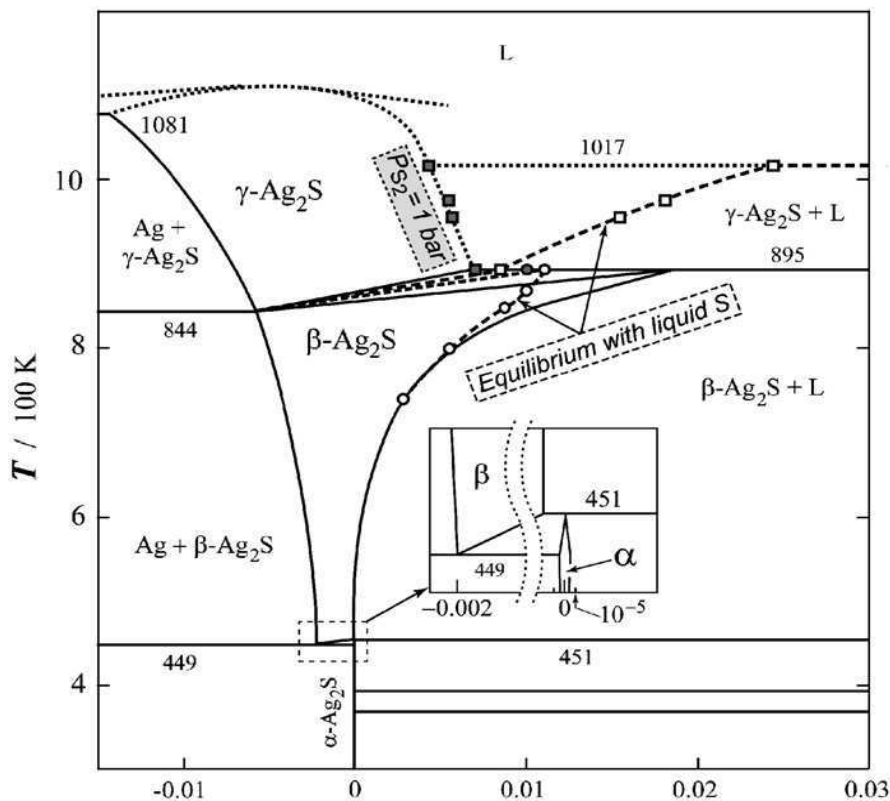


Figure 5. Structure cristallographique de l' $Ag_2S$

#### I.2.4 Aspect Thermodynamique

Le sulfure d'argent peut cristalliser dans trois structures cristallines différentes qui correspondent à trois phases thermodynamiques différentes, représentées par le diagramme de phase de la figure 6.

La phase passe de  $\alpha$  à  $\beta$  à  $\gamma$  en fonction de la température. La diffraction à neutron confirme la structure monoclinique de la phase basse température  $\alpha$ - $Ag_2S$  [25], les atomes d'argent occupent des sites tétra hydriques et octaédriques. La phase  $\beta$  est connue comme étant cubique centré, les atomes occupent des sites tétra hydriques. La phase  $\gamma$  est cubique à faces centrées avec des atomes d'argent logeant dans des cavités tétra hydriques et octaédriques. Il est à noter que le domaine d'existence de la phase  $\alpha$ - $Ag_2S$  représente une zone étroite du diagramme de phase comparativement aux phases  $\beta$  et  $\gamma$  dont le domaine d'existence est relativement large.



**Figure 6.** Diagramme de phase du sulfure d'argent

### I.2.5 Propriétés électriques

De nombreuses études sur les propriétés électriques de la phase  $\alpha$ - $Ag_2S$  ont été effectuées [26,27,28]. Ces travaux ont permis de montrer que la conduction s'effectue à la fois par les électrons et par les ions (conduction mixte, électronique et ionique) et que la propriété électronique varie avec la température et la composition [29].

La conductivité ionique n'était connue qu'au dessus de  $110^\circ\text{C}$  [30], et les travaux de Weiss [31] ont permis de montrer que dans ce domaine la conduction s'effectue préférentiellement par les ions argent interstitiels. Cette conduction ionique peut destiner le matériau à une utilisation comme électrolyte.

### I.2.6 Propriétés électroniques

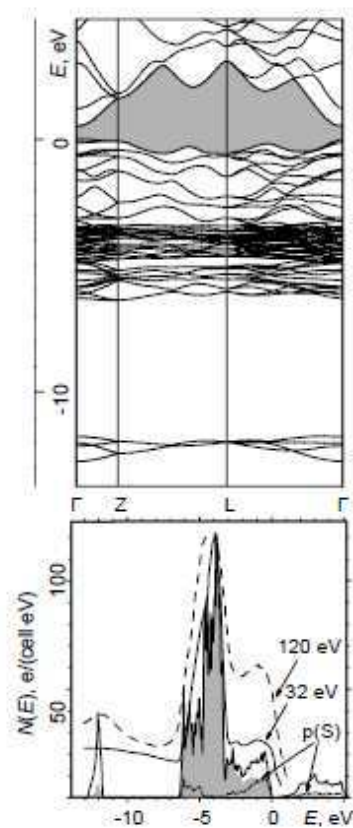
Les études théoriques [32,33] effectuées sur le sulfure d'argent de la phase  $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$ , lui attribuent un gap de 0.5 et 0.6 eV suivant l'étude. Il s'agit d'un gap direct, c'est-à-dire que le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction ont le même vecteur d'onde  $k$ , qui correspond ici au point  $\Gamma$  ( $k=0, 0, 0$ ) centre de la première zone de Brillouin.

La figure (7) montre la structure de bandes et la densité d'états  $N(E)$  de la phase  $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$ . On constate que la valeur du gap trouvée par des simulations numériques est inférieure à celle trouvée par les méthodes expérimentales, ceci est dû au fait que les méthodes ab-initio tendent souvent à sous estimer la valeur du gap [34].

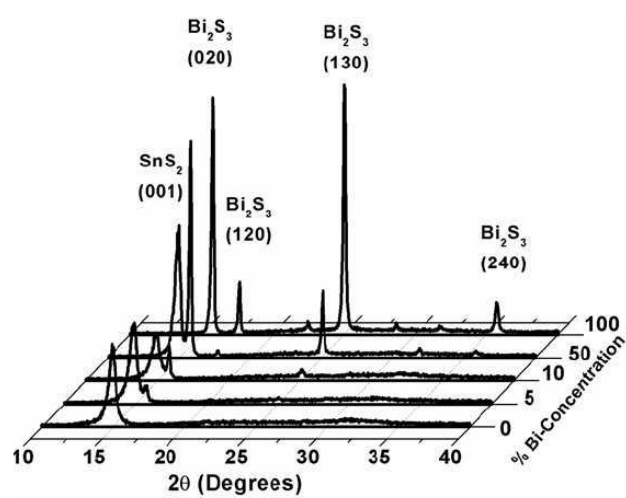
### I.3 Matériaux composites à base de sulfure de bismuth déjà élaborés et étudiés

La recherche de l'amélioration du rendement de conversion des cellules solaires photovoltaïques a mené beaucoup de laboratoires de part le monde à envisager la piste des mélanges des semiconducteurs pour optimiser les performances physiques des cellules solaires. Nous citons à titre indicatif les travaux sur les composites  $\text{Sn}_2\text{S}_3\text{-Bi}_2\text{S}_3$  de M. Khadraoui et al [35],  $\text{HgS-Bi}_2\text{S}_3$  de A.U. Ubale et al [36],  $\text{CdS-Bi}_2\text{S}_3$  de V. N. Semenov et al [37],  $\text{SnS}_2\text{-Bi}_2\text{S}_3$  de A. Dussan et al [38],  $\text{Bi}_2\text{S}_3\text{-PbS}$  de M. Boukhalfa et al [39].

La figure 8, présente le diffractogramme du matériau  $\text{SnS}_2\text{-Bi}_2\text{S}_3$ . On remarque que chaque matériau a bien gardé son identité structurale indépendante.



**Figure 7.** La structure de bande et la densité d'état  $N(E)$  de l' $\text{Ag}_2\text{S}$  avec le spectre des photoélectrons.



**Figure 8.** Spectre de diffraction du matériau composite  $\text{SnS}_2\text{-Bi}_2\text{S}_3$



## **Conclusion**

Dans le premier chapitre de cette thèse, nous avons présenté les principales propriétés physiques, optiques, thermodynamiques, et électriques des deux semiconducteurs candidats à la fabrication du composite  $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_x - (\text{Ag}_2\text{S})_{(1-x)}$ .

Dans le chapitre suivant nous allons préparer les solutions avec les précurseurs nécessaires et ensuite élaborer le matériau composite en choisissant une technique de dépôt appropriée.

## Références

- [1] P.pascal, Nouveau traité de chimie minérale, Edition masson 1958.
- [2] L.R. Pelabon, J. chim.phys (1903) 137-648.
- [3] V.V.Killedar, C.D.Lokhane, Thin Solid Films, 289 (1996)14-16.
- [4] C.R. Pelabon, (1901) 78-132.
- [5] Borgst, Fiston, Vet. Soc. Soiforh 57.24-1911.
- [6] Takahashi, Men. Cell. Science Kyoto 4-47-1919.
- [7] D.Avguie, Physique de la matière condensée. OPU 1993.
- [8] American Mineralogist Database.
- [9] R. R. Ahire, B.R. Sankapal and C. D. Lokhande, Mater. Res. Bull. 36 (2001) 1999.
- [10] Physics and Chemistry of Minerals 32 (2005) 578-584.
- [11] M. Anani, C. Mathieu, S. Labid, Y. Amar, Z. Chama, H. Abid, Computational Materials Science 14 (2008) 570-575.
- [12] M. Medles, N. Benramdane, A. Bouzidi, A. Nekralah, H. Tabet-Derraz, Z. Kebbab, B. Khelifa, R. Desfeux, Thin Solid Films 497 (2006) 58-67.
- [13] Tüba Oznülür and Ümit Demir, J. Electroanal.Chem. 529 (2002) 34.
- [14] P. Larson, V. A. Greanya, W. C. Tonjes, Rong Liu and S.D . Mahanti, Phys. Rev. B 65, (2002) 085108.
- [15] N. Benramdane, M. Latreche, H. Tabet, M. Boukhalfa, Z. Kebbab, A. Bouzidi, Materials Sciences & Engineering B. 64 (1999) 84-87.
- [16] Z. Kebbab, N. Benramdane, M. Medles, A.Bouzidi and H. Tabet-Derraz, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 71 (2002) 449.
- [17] Kamel Sahraoui, thèse de magister, université de Sidi bel abbès 2009.
- [18] Eneva J., Kitova S., Phranov A. and Haefke H., Vapor-deposited  $Ag_2S$  films as high resolution photoregistering materials in the infrared region. Gas-Phase and Surface Chemistry in Electronic Materials Processing, T-J- Mountziaris Ed. (Pittsburgh, 1994)pp. 265-270.
- [19] Kinoshita A., Jap. J. Appl. Phys. 1 (1974) 102
- [20] Abass A-K. Solar Energy Alater. 17 (1988) 375.
- [21] H.Meherzi- Maghraoui, Thin Solid Films 288 (1996) 217-223.
- [22] F.I. Ezema, P.U. Asogwa, Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy, 42, 2, 2007,217-222
- [23] Alfred J. Freuh, JR Zeitschrift für Kristallographie, Bd.110, S.136-144 (1958) .
- [24] M. Amlouk, N. Brunet. J. Phys III France 7 (1997) 1741-1753.

- [25] Minoru Arita, journal of physics and chemistry of solids 68 (2007) 1730-1744.
- [26] Tubandt C. et Reinhold hf., *Zeit. Phys. Chem.* B24, 22 (1934).
- [27] Hebb M. H., 1. *Chem. Phys.* 20, 185 (1952).
- [28] Miyatan S. Y., *J. Phys. Sot. Japan* 10,786 (1955).
- [29] Gaston Bonnacaze, Albert Lichanot. *J. phys.Chem.Solids*.1978, vol39, pp299-310
- [30] Miyatan S. Y., *J. Phys. Sot. Japan* 10786 (1955).
- [31] K.Weiss., *Naturforsch* 24a. 184 (1969).
- [32] A. B. Gordienko, Yu. N. Zhuravlev. *Russian Physics Journal*, Vol. 49, No. 8, 2006
- [33] S. Kashida, N. Watanabe. *Solid State Ionics* 158 (2003) 167– 175.
- [34] S.R. Barman, N. Shanthi, *Phys.Rev, B* 53 (1996) 3746.7.
- [35] M. Khadraoui, R. Miloua, N. Benramdane, A. Bouzidi, K. Sahraoui, *Material Chemistry and physics*, (2016) vol 169, 40-46.
- [36] U. Ubale, S.C. Shirbhate, *Journal of Alloys and Compounds* 497 (2010) 228–233
- [37] V. N. Semenov, O. V. Ostapenko, A. N. Lukin, E. I. Zavalishin, and A. Yu. Zavrazhnov, *Inorganic Materials*, Vol. 36, 12, (2000) 1197–1199.
- [38] A Dussan, F Mesa, M Botero and G Gordillo, *Journal of Physics: Conference Series* **167** (2009) 012018.
- [39] M. Boukhalfa, N. Benramdane, M. Medles, A. Outzourhit, H. Tabet-Derraz Hind, *Results in Physics* 3 (2013) 30–37.

# Chapitre II

Préparation en Couches  
Minces des Composés  $\text{Ag}_2\text{S}$ ,  
 $\text{Bi}_2\text{S}_3$  et des Composites  
 $(\text{Ag}_2\text{S})_x - (\text{Bi}_2\text{S}_3)_{1-x}$

## **Introduction**

La fabrication par certaines méthodes d'un matériau en couches minces avec des propriétés physiques satisfaisantes exige une bonne maîtrise des conditions de préparation des solutions chimiques. Dans ce qui suit, nous allons décrire la procédures de préparation des solutions initiales qui nous ont permis d'obtenir les composés monophasés  $Ag_2S$  et  $Bi_2S_3$  dans un premier temps et les matériaux composites  $(Ag_2S)_x-(Bi_2S_3)_{1-x}2S$  dans une seconde étape . Mais avant de commencer il est préférable de donner la définition des termes utilisés et de passer en revue les différentes techniques de dépôt utilisées dans les laboratoires de recherches.

### **II.1 Notion de couches minces**

Une couche mince d'un matériau donné est un élément de ce matériau dont l'épaisseur, a été fortement réduite, de telle sorte qu'elle s'exprimera habituellement en nanomètres ou en micromètre. Cette très faible distance entre les deux surfaces limites (cette quasi bidimensionnalité) entraîne une perturbation voir une modification de la majorité des propriétés physiques.

La différence essentielle entre le matériau à l'état massif et à l'état de couche mince est en effet liée au fait que, dans l'état massif, on néglige, généralement avec raison, le rôle des limites dans les propriétés, tandis que, dans une couche mince, ce sont au contraire les effets liés aux surfaces limites qui peuvent être prépondérants. Il est assez évident que plus l'épaisseur sera faible et plus cet effet de bidimensionnalité sera accentué, et, qu'inversement, lorsque l'épaisseur d'une couche mince dépassera un certain seuil, l'effet d'épaisseur deviendra minime et le matériau retrouvera les propriétés bien connues du matériau massif.

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

Il faut aussi noter, qu'en égard au procédé de fabrication employé, une couche mince est souvent fortement **polluée** lors de sa fabrication par les molécules gazeuses environnantes, à tel point que sa structure juste après formation s'apparente sensiblement à celle d'une éponge, et que cela va évidemment avoir aussi une influence sur les propriétés physiques. On sera généralement amené à faire subir à une couche mince un traitement post-déposition destiné à en améliorer la cristallisation, c'est à dire à éliminer au mieux les gaz occlus qui, sauf exception, n'apportent aucune amélioration au matériau. On imagine aisément que selon la procédure employée le résultat obtenu pourra donc être sensiblement différent.

## **II.2 Mécanisme de croissance des couches minces :**

Tous les procédés de films minces se font en trois étapes :

- La production des espèces ioniques, moléculaires, atomiques appropriées.
- Le transport de ces espèces vers le substrat.
- La condensation sur ce même substrat soit directement soit par l'intermédiaire d'une réaction chimique ou électrochimique afin de former le dépôt solide.

### **▪ La nucléation :**

La nucléation est le phénomène qui accompagne les changements d'états de la matière et qui consiste en l'apparition, au sein d'un milieu donné, de points de transformation à partir desquels se développe une nouvelle structure physique ou chimique.

Les espèces pulvérisées arrivant sur le substrat perdent leurs composantes normales au substrat de leur vitesse et sont physiquement adsorbées par la surface du substrat.

Ces espèces ne sont pas thermodynamiquement en équilibre avec le substrat et se meuvent sur toute la surface de celui-ci. Dans cet état, elles interagissent entre elles et forment ce que l'on appelle les "clusters".

Ces "clusters" appelés également nuclei, sont instables et tendent à quitter leurs sites. Sous certaines conditions de dépôt, ils entrent en collision avec d'autres espèces adsorbées et

commencent à croître. Après avoir atteint une taille critique, ces clusters deviennent thermodynamiquement stables et la barrière de nucléation est franchie.

▪ **L'interface :**

Les nuclei croissent en taille mais aussi en nombre jusqu'à atteindre une densité maximale de nucléation. Celle-ci ainsi que la taille moyenne de ces nuclei aussi appelés îlots dépendent d'un certain nombre de paramètres tels que l'énergie des espèces pulvérisées, le taux de pulvérisation, l'énergie d'activation, d'adsorption, de désorption, de la diffusion thermique, de la température, de la topographie et de la nature chimique des substrats.

Un noyau peut croître à la fois parallèlement au substrat par un phénomène de diffusion surfacique des espèces pulvérisées. Il peut également croître perpendiculairement au substrat par apport d'espèces pulvérisées. En général la croissance latérale dans cette étape est beaucoup plus importante que la croissance perpendiculaire.

▪ **La croissance :**

La dernière étape dans le procédé de fabrication du film est l'étape de coalescence dans laquelle les îlots commencent à se regrouper. Cette tendance à former des îlots plus grands, (agglomération) et est améliorée par la croissance de la mobilité de surface des espèces adsorbées. Cette amélioration est obtenue en augmentant la température du substrat. Ces plus grands îlots croissent encore, en laissant parfois des canaux et des trous sur le substrat. La structure du film dans cette étape change passant d'un type d'îlots discontinus en un type de réseaux poreux. Un film continu est formé en remplissant les canaux et les trous.

### **II.3 Méthodes de préparation des couches minces :**

Les méthodes de préparation de couches minces sont extrêmement nombreuses. Nous ne citerons ici que les plus couramment employées dans le domaine de l'électronique. Le choix de la technique est surtout dicté par les possibilités financières et les objectifs fixés.

Ces techniques se divisent en deux grandes catégories : les techniques de dépôt chimiques et les techniques de dépôt physiques [1]. Les méthodes physiques sont en général utilisées en recherche, alors que les méthodes chimiques sont utilisées en industrie [2].

#### **II.4 Méthodes physiques :**

Les méthodes physiques étant nombreuses, nous allons citer uniquement celle qui sont les plus classiques, les plus appréciées, et surtout les plus utilisées :

- Méthode de dépôt par évaporation thermique.
- Méthode de dépôt par pulvérisation cathodique.
- L'épitaxie par jet moléculaire

#### **II.5 Méthode de dépôt par évaporation thermique :**

Cette technique consiste à évaporer le matériau à déposer par chauffage sous vide. Les atomes de la phase vapeur vont ensuite se condenser sur le substrat placé en regard de la source d'évaporation. Selon le type de matériau à déposer, la source d'évaporation peut être principalement un chauffage par :

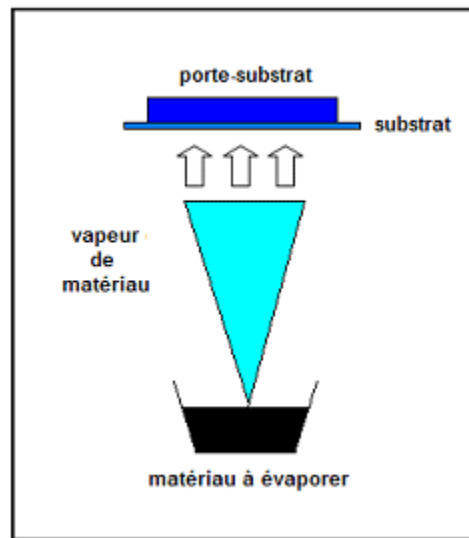
- **Effet Joule** : le matériau à évaporer est placé dans une nacelle parcourue par un courant électrique provoquant ainsi l'échauffement du matériau.
- **Bombardement électronique** : Un filament de tungstène chauffé à haute température émet des électrons qui sont accélérés par un champ électrique et focalisés par un champ magnétique. Ils vont aller bombarder le matériau à déposer, placé dans un creuset provoquant ainsi l'échauffement du matériau.

Les couches peuvent être contaminées par réaction avec le creuset ou avec le filament. Le dégazage des parois induit par l'échauffement influe aussi sur le matériau fabriqué si aucune précaution n'est prise à ce sujet. Cela peut être à l'origine des défauts cristallins [3]. Deux techniques d'évaporation par effet Joule sont souvent utilisées :

##### **a) Méthode d'évaporation classique :**



C'est l'une des méthodes les plus anciennes. Le matériau à évaporer est placé dans une enceinte sous vide où il sera porté à une température supérieure à celle de sa fusion. La vitesse de dépôt est fonction de cette température. Dans le cas d'un alliage où la source est constituée d'espèces différentes, les uns étant plus volatiles que les autres, il est naturel que la source change de composition en cours d'évaporation. Auquel cas, il est nécessaire de renoncer à la méthode au profit de sa version améliorée : l'évaporation flash.



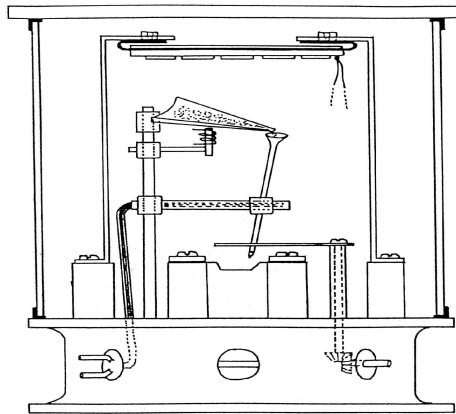
*Figure 1. Schéma de principe de l'évaporation thermique*

#### **b) Méthode d'évaporation flash [4]:**

L'élément chauffant et le creuset sont identiques à ceux utilisés dans la méthode précédente, mais la poudre est stockée hors de l'élément chauffant dans un récipient en inox muni d'un dispositif vibrant. Le vibreur fonctionne dès que la température choisie est atteinte. La poudre tombe dans le creuset à travers un entonnoir métallique où les grains seront chauffés à la température du creuset et sublimés. Cette technique permet de réduire les écarts de composition entre la couche en formation et la source. Elle est très appréciée dans la mesure où elle conduit à l'élaboration de matériaux purs. La qualité obtenue est d'autant meilleure que la pression pendant le dépôt est faible. La pression dans ces systèmes d'évaporation demeure dans le domaine du vide secondaire, soit de l'ordre de  $10^{-6}$  torr.

#### **II.6 Méthode de dépôt par pulvérisation cathodique :**

L'établissement d'une décharge électrique entre deux électrodes conductrices placées dans une enceinte où règne une pression réduite de gaz inerte, entraîne l'apparition à l'anode d'une couche mince du composé constituant l'électrode antagoniste. Ce phénomène, longtemps perçu comme l'effet limitatif de la durée de vie des tubes à gaz, ne fut repris que cent ans plus tard pour être étudié et développé pour la production des films. Les premiers circuits intégrés ont beaucoup contribué à ce renouveau en raison notamment des excellentes qualités mécaniques des films obtenus par ce qui a été appelé la pulvérisation cathodique.



**Figure 2.** *Dispositif d'évaporation flash*

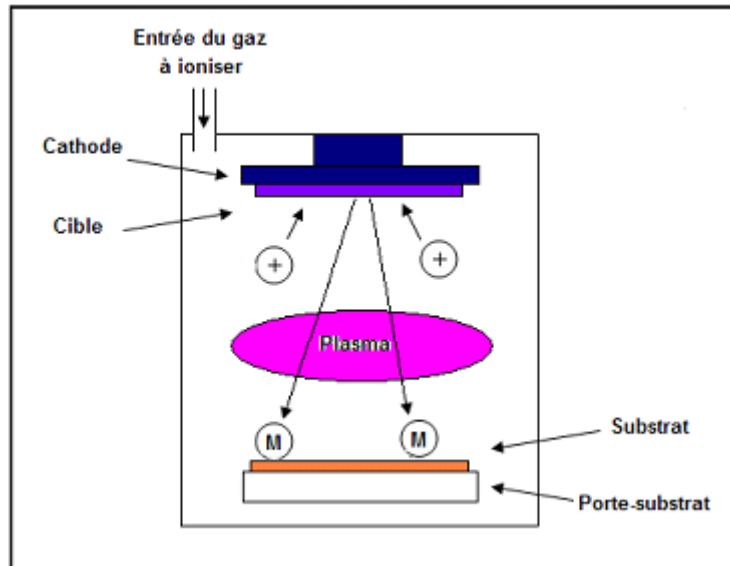
Le matériau à déposer appelé matériau cible est introduit dans l'enceinte à vide, sous forme d'une plaque de quelques millimètres d'épaisseur et de dimensions sensiblement égale à celle de la pièce à recouvrir. Cette cible est fixée sur une électrode refroidie (la cathode) qu'on porte à une tension négative de 3 à 5 kV. Une deuxième électrode (l'anode) est disposée parallèlement à la cible, à une distance de quelques millimètres. Dans de nombreux cas l'anode sert de porte substrat, elle est généralement maintenue à la masse, ce qui facilite cette utilisation.

Si la pression résiduelle dans l'enceinte est comprise entre  $75.10^{-4}$  torr et  $75.10^{-2}$  torr, le champ électrique créé entre les deux électrodes provoque l'ionisation du gaz résiduel. Cette ionisation apparaît sous forme d'un nuage luminescent, localisé entre les deux électrodes. C'est ce phénomène que l'on observe dans les tubes fluorescents. Au même moment, un courant électrique s'établit entre les deux électrodes : le gaz résiduel est devenu conducteur, il contient alors :

- Des électrons, qui sont attirés par l'anode,
- Des ions positifs qui sont attirés par la cible (cathode).

Si on place une pièce devant la cible, on observe que cette pièce se recouvre progressivement d'une couche du même matériau que celui de la plaque constituant la cible. Le dépôt est dû à la condensation d'atomes provenant de la cible, expulsés de celle-ci sous l'effet de l'impact d'ions positifs contenus dans le gaz luminescent, et attirés par la cible du fait de sa polarisation négative.

La pulvérisation cathodique connaît un grand succès dans le domaine de l'élaboration des matériaux et des diélectriques [5].



**Figure 3.** Schéma de principe de la technique de la Pulvérisation cathodique

## II.7 L'épitaxie par jet moléculaire

Cette technique consiste à envoyer des molécules à la surface d'un substrat dans un vide très poussé afin d'éviter tout choc ou contamination sur le parcours. Le principe de la source est l'évaporation sous vide (cellule de Knudsen) par chauffage. Les sources d'évaporation peuvent être de nature et de dopage différents, pour chaque élément évaporé, il faut adapter la puissance de chauffe de cellules mais aussi du porte-substrat. Par le contrôle des cellules d'évaporation, on crée un jet de molécules en direction du substrat. On peut ainsi réaliser

monocouche par monocouche des structures très complexes telles que les super réseaux, les diodes laser, les transistors à forte mobilité d'électron (HEMT). On obtient ainsi une très grande précision de croissance, des jonctions très abruptes, mais cette opération est très lente et ne concerne qu'un seul substrat à la fois. La vitesse de croissance est de l'ordre de 1nm par minute. Cette technique est donc très coûteuse et ne concerne que des dispositifs à très forte valeur ajoutée.

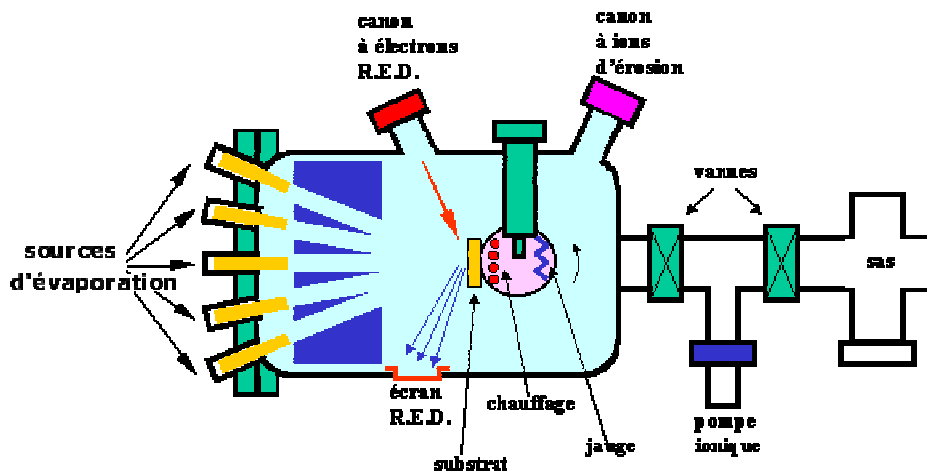


Figure 4. Bâti d'épitaxie par jet moléculaire, EJM, ou Molecular Beam Epitaxy, MBE (d'après D.V Morgan et K. Board ).

Ce système à ultravide,  $10^{-10}$  Torr permet tous les contrôles et les caractérisations *in-situ* dont les principes nécessitent un vide poussé : diffraction d'électrons, spectroscopie Auger, ESCA (XPS ou UPS), diffraction des rayons X, etc. On peut ainsi, en permanence, vérifier la cristallinité du cristal en cours de croissance.

## II.8 Méthodes chimiques :

De la même façon que pour les méthodes physiques, nous allons citer uniquement celle qui sont les plus classiques, les plus appréciées, et surtout les plus utilisées

- Méthode de dépôt en phase vapeur.
- Méthode de dépôt en phase liquide.

➤ Méthode de dépôt par pulvérisation de liquide (technique spray).

## II.9 Méthode de dépôt en phase vapeur : (CVD : Chemical Vapor Deposition)

Le dépôt chimique en phase vapeur permet la réalisation de couches minces par réactions chimiques de gaz réactifs stimulées à la surface de ce substrat. Ce procédé utilise une chambre de réaction, généralement constituée d'un tube de quartz ou d'une cloche en pyrex. Un porte échantillon chauffant fixe ou rotatif reçoit le substrat. Le dispositif est équipé d'un système de tubes, vannes et débitmètres autorisant ainsi l'arrivée des gaz correctement dosés dans la chambre.

La technique CVD est un procédé aux applications très générales et très diverses. L'opération d'épitaxie en phase vapeur par exemple en fait partie. Avec l'avènement des semiconducteurs composés, le développement de la méthode a progressé. On distingue généralement deux variantes de réacteurs: réacteur à paroi chaude et celui à paroi froide.

Dans le premier cas, le réacteur est chauffé simultanément avec le substrat. Cela permet des opérations à faible pression ( $75 \cdot 10^{-3}$  Torr), c'est la technique dite LPCVD (Low-Pressure Chemical Vapor Deposition). Des dépôts se produisent alors sur les substrats mais aussi sur les parois [5].

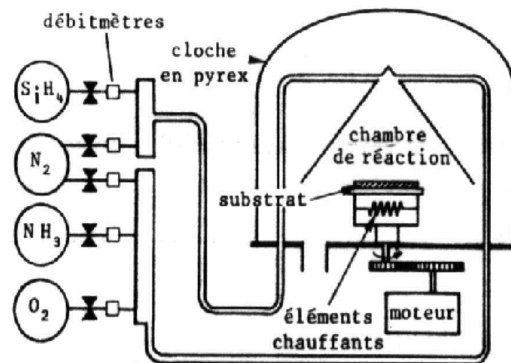


Figure 5. Installation de dépôt (LTCVD) [5]

Dans le deuxième cas, seul le substrat est chauffé, cela autorise des manipulations à faible température (200 à  $\pm 250^\circ\text{C}$ ), c'est la technique dite LTCVD (Low-temperature Chemical Vapor Deposition). On évite ainsi d'avoir des dépôts sur les parois. La figure 4 illustre le schéma de principe d'une installation à basse température.

## II.10 Méthode de dépôt en phase liquide :

### 1. Méthode de dépôt par électrolyse :

Une variété de techniques utilise le principe du dépôt en phase liquide. La méthode électrolytique en fait partie. Elle utilise une solution ionique (électrolyte) en conformité avec des électrodes servant de substrat. Un courant continu est alors nécessaire à l'opération d'électrolyse. Lorsque le dépôt s'effectue à la cathode, la couche est dite cathodique, elle est dite anodique lorsque le dépôt s'effectue à l'anode. La méthode compte parmi les plus anciennes. Elle est simple, s'utilise souvent dans des revêtements métalliques.

Au niveau des électrodes jouant le rôle de substrats, on assiste à une action de neutralisation des ions. Il s'ensuit une formation de matière donnant lieu à un dépôt sur ces substrats. L'épaisseur dépend nécessairement de l'intensité du courant choisie et du temps alloué à l'opération de dépôt. La figure II-6 montre le schéma de principe de cette technique.

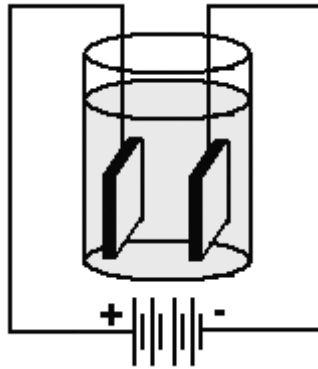


Figure 6. Schéma de principe du dépôt par électrolyse

Notons en outre l'existence d'autres méthodes similaires au dépôt par électrolyse. Certaines utilisent des solutions bien choisies, l'opération de dépôt s'effectue alors par simple trempage du substrat préalablement chauffé dans la solution. C'est le cas du dépôt par bain chimique où l'inconvénient est le choc thermique que peut subir le substrat. La méthode dite sol-gel est un autre exemple de technique opérant en phase liquide. Elle permet d'éviter le choc thermique, mais la solution convenable est difficile à obtenir. Elle consiste à préparer à basse température (généralement  $<100^{\circ}C$ ) une solution du produit final à déposer (sol), puis d'y tremper les

substrats. L'évaporation des solvants et la condensation se produisent alors simultanément et entraînent la gélification du dépôt sur le substrat (gel). Un traitement thermique est nécessaire pour améliorer la qualité cristalline du matériau déposé et pour s'affranchir des phases d'origine purement organique.

### **II.11 Méthode de dépôt par pulvérisation de liquide :(Technique spray).**

A l'instar des méthodes chimiques opérant en phase liquide, la technique spray compte parmi les procédés les plus économiques et les plus simples. Elle n'utilise pas de moyens lourds et onéreux, mais se contente d'un matériel relativement modeste et de surcroît bon marché. Elle ne nécessite pas de vide ni de plasma ni de précaution spéciale. Une opération de dépôt, même à l'air libre, est pratiquement réalisable. Elle a le grand privilège d'autoriser la couverture de grandes surfaces. C'est pour ces raisons que nous avons optées pour cette technique.

Certes, la méthode offre beaucoup d'avantages, mais comme tout procédé technologique, elle présente aussi des inconvénients. Actuellement, telle qu'elle existe, son handicap majeur se résume pour l'instant dans l'incapacité d'élaborer des matériaux autres que des oxydes ou des sulfures.

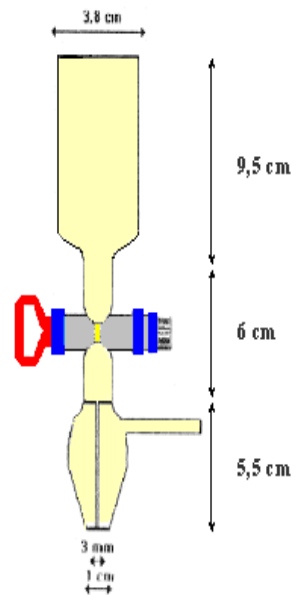
Il est important de souligner que la réussite du dépôt repose sur un certain nombre de facteurs (conditions de dépôt), mais le choix de la solution liquide utilisée et du sprayeur employé conditionnent également les résultats de l'opération. Dans ce qui suit, nous allons donner quelques indications à suivre pour ce choix, puis donner une description détaillée du montage expérimental usité.

#### **a) Le sprayeur :**

- b)** Le sprayeur (figure.7) constitue la pièce maîtresse dans le montage expérimental. C'est de lui dont dépend la qualité du dépôt du point de vue homogénéité des surfaces et en terme d'uniformité en épaisseur. Il doit produire un jet de gouttelettes symétrique par rapport à son axe naturellement vertical, de façon à distribuer uniformément la matière sur le substrat. Par ailleurs, vu son contact permanent avec des produits chimiques souvent corrosifs, sa réalisation avec des matériaux résistants aux attaques chimiques est fortement indiquée. **Montage expérimental utilisé :**

La figure.7 donne un schéma de principe du montage. Il se compose des équipements énumérés ci- dessous.

- Une enceinte *SIBM Plastec type HPV 760*, munie de deux extracteurs réglables servant à retirer les gaz nocifs résultant du processus de dépôt.
- Un sprayeur en verre pyrex, maintenu par un bras métallique, logé à l'intérieur de l'enceinte.



**Figure 7.** Schéma du sprayeur "Spray Nozzle"

- Un compresseur *SIDERIS modèle 25/190*, placé à côté de l'enceinte délivre un gaz porteur (air comprimé) à une pression maximale de 8 bar.
- Une plaque chauffante sur laquelle sont disposés des substrats en verre préalablement chauffés.
- Un autotransformateur *LEYBOLD-HERAEUS* permet l'alimentation de la plaque chauffante à la tension désirée correspondant à la température souhaitée.



- Un thermomètre à affichage numérique model *LEHRMITTELBAU MAEY* muni d'un thermocouple (Ni.Cr — Ni) opérant dans la plage  $[-50^{\circ}C : +1200^{\circ}C]$ , permet le contrôle de la température.

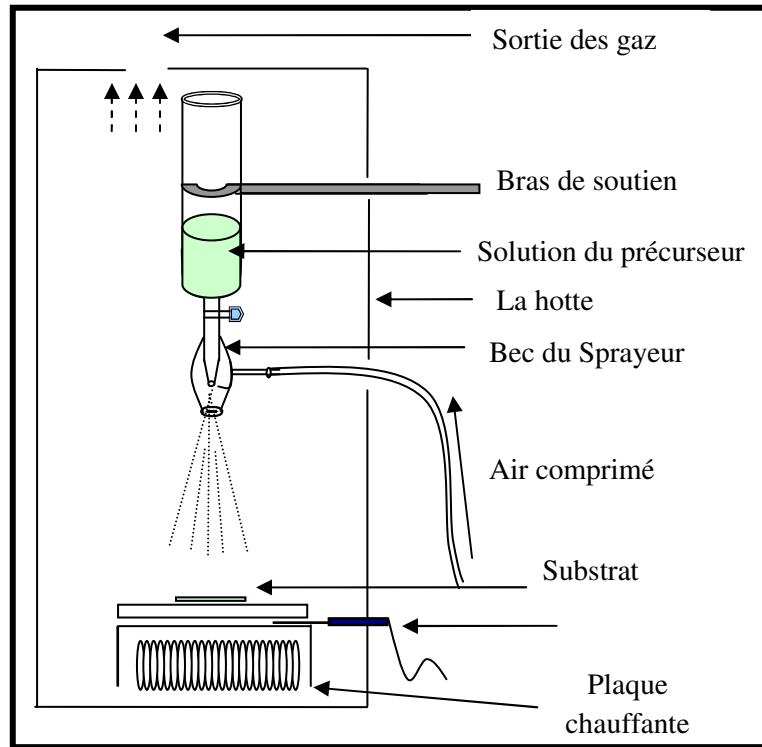


Figure 8. Schéma de principe du dispositif spray

## II.12 Préparation en couches minces du composé $Ag_2S$

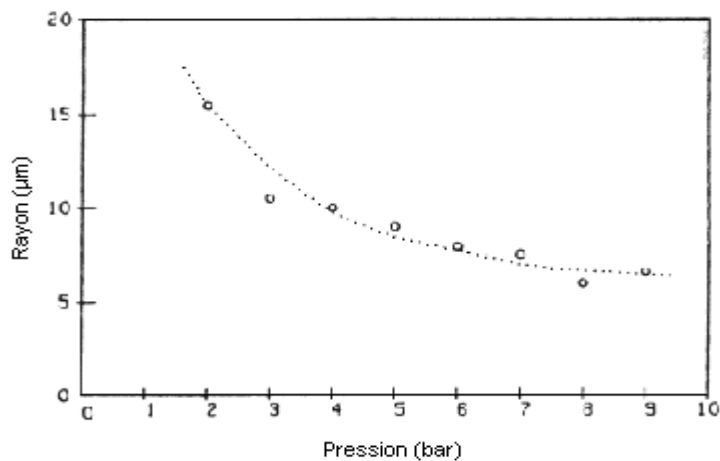
### Généralités sur la méthode spray :

La technique spray consiste donc à pulvériser une solution chimique en fines gouttelettes sur un substrat porté à une certaine température. Au contact du substrat, une réaction chimique se produit et un dépôt solide résultat de l'opération se forme.

La solution appropriée, préalablement préparée est mise dans le sprayeur pour être vaporisée à l'aide du compresseur *SIDERIS modèle 25/190* réglé à 2 bars. Ce réglage permet de produire des gouttelettes suffisamment fines, leur rayon dépendant de la pression (*figure 9*). On assure de la sorte une distribution uniforme de la matière sur le substrat. Des lames de verre de forme parallélépipédique ( $71 \times 26 \times 1 \text{mm}^3$ ) sont utilisées en guise de substrats. Avant toute opération

de dépôt, elles subissent une étape de nettoyage (5 à 10mn) dans un bain à ultrason (type *BANDELIN SONOREX RK52*), suivi d'un rinçage à l'eau désionisée puis séchées. Cette opération de nettoyage a pour but d'éliminer toute trace de graisse ou d'impureté susceptible de contaminer la couche mince déposée.

Certes, la qualité des films dépend de la solution, mais aussi elle est fonction de la température du substrat, de la distance sprayeur-plaque chauffante, de la durée du dépôt et de la taille des gouttelettes vaporisées. Tous ces paramètres influent sur le résultat de l'opération. Un compromis est à trouver afin de réunir les meilleures conditions et par suite avoir toutes les chances de réussir le dépôt de bonnes couches polycristallines. A noter que la vaporisation commence dès que la température choisie du substrat est atteinte. Elle se fait par intermittence, 10 à 20 secondes de marche suivie d'un temps d'arrêt. Le temps de repos permet au substrat de revenir à sa température initiale.



*Figure 8. Rayon moyen des gouttelettes en fonction de la pression [6,7]*

### **II.13 Préparation des solutions :**

Plusieurs essais ont été menés pour finalement aboutir à des résultats satisfaisants. Diverses tentatives donc ont été entreprises pour déterminer les conditions de dépôt. Le choix de la solution prend une place de premier rang dans la réussite de l'opération. Dans ce qui suit, nous allons exposer la conduite à suivre pour préparer une solution.

Par définition, une solution de molarité  $M$  est obtenue par la dissolution de  $M$  moles du produit chimique considéré dans un litre de solvant (généralement de l'eau bidistillée). Autrement dit, en raisonnant en termes de masse mise en jeu plutôt que de mole, nous pouvons tenir le raisonnement qui suit :

- a) A une molarité  $M_0=1$  (cas d'une solution normale), correspond le rapport  $m_0/V_0$  où  $m_0$  est la masse molaire et  $V_0=1$  litre de solvant.

$$M_0 \rightarrow m_0/V_0 \quad (\text{II, 1})$$

- b) A une molarité  $M$  quelconque correspond donc le rapport  $m/V$  où  $m$  est la masse du produit à dissoudre dans un volume  $V$  du solvant.

$$M \rightarrow m/V \quad (\text{II, 2})$$

En formant le rapport (II,2)/(II,1) et avec  $M_0=1$ , l'on aura :

$$M=mV_0/m_0V \quad m=m_0.M.V/V_0 \quad (\text{II, 3})$$

Rappelons que, dans l'égalité (II,3) ainsi obtenue, les paramètres signifient :

$M$  : Molarité retenue pour le dépôt.

$V$  : Volume choisi pour la solution à préparer.

$V_0$  : 1 litre de solvant (soit 1000 ml).

$m$  : Masse calculée, à dissoudre dans le volume  $V$  afin d'avoir la molarité  $M$

$m_0$  : Masse molaire du produit chimique initial utilisé.

Compte tenu des faibles quantités de solution consommées lors des dépôts, pour limiter les pertes inutiles en produits chimiques, nous avons opté pour un volume standard pour toute préparation, soit des fioles de 100 ml de volume.

Une fois les masses des produits déterminées, on procède à leur pesée par une balance électronique de précision (*type SCALTEC, précision  $\pm 1mg$* ). Ces quantités sont dissoutes dans une eau bidistillée pour obtenir les solutions désirées. S'agissant de préparer une

nouvelle solution de molarité  $M_f$  à partir d'une solution déjà existante de molarité connue  $M_i$  nous pouvons utiliser l'égalité suivante bien connue en chimie :

$$M_i \cdot V_i = M_f \cdot V_f \quad V_f = M_i / M_f \cdot V_i \quad (II,4)$$

Dans cette égalité  $V_i$  représente le volume prélevé de la solution initiale et  $V_f$  le volume global à utiliser pour avoir la solution finale. Notons que cette dernière démarche ne s'applique que dans le cas d'une dilution ( $M_f < M_i$ ). À propos des masses molaires intervenant dans nos calculs, nous avons utilisé celles avancées par les fabricants des produits chimiques en notre possession.

#### **II.14 Produits chimiques utilisés :**

- Chlorure d'Argent :
  - Formule chimique :  $AgCl$
  - Masse molaire : 143.32 g /mole
  - Pureté : 99.99%
  
- Thiourée :
  - Formule chimique :  $CS(NH_2)_2$
  - Masse molaire : 76.12 g /mole
  - Pureté : 99.99%
  
- Chlorure de Bismuth :
  - Formule chimique :  $BiCl_3$
  - Masse molaire : 315.34 g/mole

**Masses à dissoudre:**

**Pour le sulfure d'argent :**

- 1) Préparation d'une solution de 100 ml d'AgCl pour une molarité de 0.01 M:

$$m = 0.01 \times 143.32 \times \frac{100}{1000} = 0.14332 \text{ g}$$

- 2) Préparation d'une solution de 100 ml de  $CS(NH_2)_2$  pour une molarité de 0.05 M :

$$m = 0.05 \times 76.12 \times \frac{100}{1000} = 0.3806 \text{ g}$$

### **Pour le sulfure de Bismuth :**

- 1) Préparation d'une solution de 100 ml de  $BiCl_3$  pour une molarité de 0.01 M:

$$m = 0.01 \times 315.34 \times \frac{100}{1000} = 0.3154 \text{ g}$$

- 2) Préparation d'une solution de 100 ml de  $CS(NH_2)_2$  pour une molarité de 0.05 M

$$m = 0.05 \times 76.12 \times \frac{100}{1000} = 0.3806 \text{ g}$$

### **II.15 Préparation du composé monophasé $Ag_2S$**

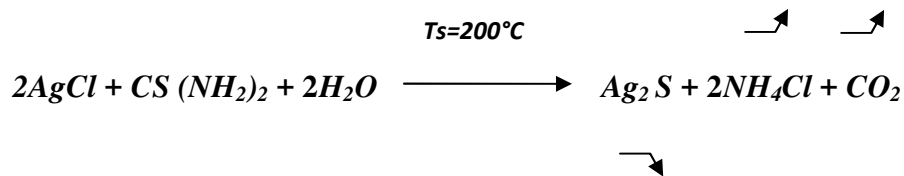
La fabrication du composé monophasé  $Ag_2S$  à partir de l'AgCl a posé certains problèmes pendant la préparation de la solution initiale. En effet, la faible solubilité du chlorure d'argent dans l'eau étant l'obstacle majeur pour mener à bout notre expérience de synthèse de l' $Ag_2S$ , pour cela plusieurs tentatives ont été menées dans le but d'obtenir ce matériau.

Dans un premier temps nous avons cherché un solvant organique pour dissoudre le chlorure d'argent. Notre investigation nous a conduit à l'ammoniac de formule chimique  $NH_3$ . On ajoutant quelques gouttes de cette base dans une fiole contenant 100 ml d'eau bidistillée la dissolution du chlorure d'argent était complète. Le problème se posait en mélangeant les deux solutions de chlorure d'argent et celle de la Thiourée, une réaction se passait dans la solution et non pas sur le substrat et un précipité noir se déposait au fond de la fiole. La nature de ce précipité n'a pas été étudiée.

La bonne méthode qui nous a permis d'aboutir à notre résultat, consistait à mélanger les deux poudres, du chlorure d'argent et de la Thiourée à des proportions appropriées. Dans un Becher

les deux poudres sont malaxées et remuées avec une baguette en verre, de l'eau bidistillée est ajoutée graduellement au mélange, le tout est chauffé pendant quelques minutes à une température proche de 80°C pour une bonne dissolution du chlorure d'argent. La thiourée s'est avéré un bon solvant solide de l'AgCl à des faibles molarités de ce dernier. En fait au delà de 0.01 M la dissolution du chlorure d'argent n'était pas complète. Aucun additif organique n'a été ajouté à la solution ce qui simplifiée la réaction avec la technique spray. Ceci nous a conduit à faire varier uniquement molarité de la thiourée avec les valeurs de 0.05M, 0.07M, et 0.09M.

Les solutions obtenues sont pulvérisées sur des substrats en verre préchauffés préalablement à la température de 200 °C. Dans ce procédé, la matière une fois pulvérisée sur le substrat chauffé, donne naissance à un matériau en couches minces sur ce substrat. La formation obéit à la réaction chimique dont la forme très probable est comme suit :



Les couches minces ainsi obtenues, sont de qualité satisfaisante, elles sont uniformes, adhérentes aux substrats, bien cristallisées, et de couleur gris noire. Les meilleures couches de sulfure d'argent obtenues pendant cette phase, correspondaient à la molarité de 0.01 M pour le chlorure de bismuth et 0.05 M pour la thiourée [6]. C'est cette molarité qui va être utilisée par la suite, pour réaliser le matériau  $(Ag_2S)_x-(Bi_2S_3)_{1-x}$ .

C'est la première fois que le sulfure d'argent est obtenu à partir d'un chlorure ( $BiCl_3$ ). Le travail de cette partie de la thèse a été accepté et publié dans le journal "Sensor and Transducers Journal" [8].

## **II.16 Préparation du composé monophasé $Bi_2S_3$ :**

Pour rester dans les mêmes conditions de préparation que le sulfure d'argent, le sulfure de bismuth doit être préparé lui aussi à partir d'une solution de chlorure de bismuth avec une molarité de 0.01M. Au laboratoire "d'élaboration et de caractérisation des matériaux" le

sulfure de bismuth a été préparé aux fortes molarités (0.1M et 0.2M) mais pas aux faibles molarités [ 8,9,10,11,12].

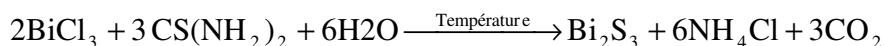
Pour préparer une solution de chlorure de bismuth à 0.01 M on a besoin de 0.3154g de  $BiCl_3$ . Pour préparer une solution de thiourée à 0.01 M on a besoin de 0,07612 g de  $CS(NH_2)_2$ . Pour préparer une solution de thiourée à 0.05 M on a besoin de 0,3806 g  $CS(NH_2)_2$ . Pour dissoudre complètement le chlorure de bismuth 10ml d'acide chlorhydrique sont nécessaires.

Deux méthodes vont être essayées pour synthétiser le sulfure de bismuth. La première est identique à celle utilisée pour l' $Ag_2S$  c'est-à-dire 0.05M de thiourée et 0.01M de  $BiCl_3$ . Elle consiste donc à mélanger les deux poudres de chlorure de bismuth et de thiourée avec adjonction de 50ml de méthanol et 50ml d'eau bidistillée avec 10ml d'HCl. La deuxième méthode consiste à préparer deux solutions de 100ml chacune. La première est faite de  $BiCl_3$  et de l'eau distillée à 0.01M. La deuxième est obtenue à partir de thiourée  $CS(NH_2)_2$  et l'eau distillée à 0.01M également. La solution qui va servir pour le dépôt est obtenue par le mélange 1/3 de la première et de 2/3 de la deuxième suivant la formule  $Bi_2S_3$ . La solution obtenue à partir de la première méthode est de couleur jaune foncée. La deuxième solution est de couleur jaune clair. Les deux solutions sont stables et parfaitement liquides, il n'y a ni particules en suspension ni précipité. Les deux fioles sont étiquetées puis conservées dans un endroit à l'abri de la lumière.

Dans un deuxième temps nous avons procédé à la préparation du matériel pour la réalisation de nos dépôts. L'enceinte qui va accueillir les équipements est bien nettoyée, toutes ses parois sont revêtis de papier aluminium pour éviter toute contamination. La hauteur du bec du tube à Spray par rapport à la plaque chauffante est d'environ 28 cm.

Nous avons réalisé les dépôts de la solution issue de la première méthode. Les substrats complètement nettoyés sont préchauffés à 100 °C. Ils sont déposés sur la plaque chauffante qui est portée à la température de 200 °C.

Le débit de la solution est réglé à environ 5 ml/min et le flux du gaz porteur qui est l'air comprimé, à 2 bars. La pulvérisation dure 15 secondes environ pour éviter le refroidissement excessif des substrats en verre, suivi de 3 minutes d'attente pour permettre à la température. D'atteindre sa valeur initiale. Les films sont formés de particules pulvérisées de la solution par décomposition pyrolytique à la surface du substrat. La formation obéit à la réaction chimique dont la forme probable est comme suit :



### II.17 Préparation du matériau composite $(Ag_2S)_x-(Bi_2S_3)_{1-x}$ :

Les deux composés monophasés  $Bi_2S_3$  et  $Ag_2S$  étant fabriqués séparément avec succès. Notre prochain objectif est de combiner ces deux matériaux dans la perspective de réaliser un matériau composite : le  $(Bi_2S_3)_{1-x}-(Ag_2S)_x$ . La technique de dépôt choisie pour réaliser ces matériaux est la technique spray pyrolysis.

La diffraction des rayons X a confirmé que nous avons bien fabriqué du sulfure d'argent ( $Ag_2S$ ) et du sulfure du bismuth ( $Bi_2S_3$ ) avec leurs phases souhaitées (voir le chapitre III). Suite à cela, nous avons commencé la préparation du matériau composites  $(Ag_2S)_x-(Bi_2S_3)_{(1-x)}$  objet de notre recherche. Pour trouver la stœchiométrie adéquate, nous avons fait varier x, de x=0, x=0.2, x=0.4, x=0.6, x=0.8, à 1. Pendant la préparation des solutions nous avons constaté que le mélange de la solution donnant l' $Ag_2S$  avec la solution donnant le  $Bi_2S_3$  produisait un précipité après une vingtaine de minutes environ. Ces précipités n'ont pas été analysés. Les solutions étant préparées, nous avons procédé au dépôt des échantillons du matériau composite  $(Ag_2S)_x-(Bi_2S_3)_{(1-x)}$ . Ainsi, six échantillons correspondant aux différentes stœchiométries ont pu être déposés par la technique spray pyrolysis à la température de 200°C. Pour remédier au problème de précipité qui se déposait après mélange de la solution donnant l' $Ag_2S$  et la solution donnant le  $Bi_2S_3$ , nous avons réalisé les dépôts immédiatement après le mélange des deux solutions. Les couches minces ainsi obtenues, ont un aspect satisfaisant, elles sont uniformes, adhérentes aux substrats, et de couleur marron foncé. Le tableau. 1 donne une récapitulation des conditions dans lesquelles nous avons élaboré notre matériau de type  $(Ag_2S)_x-(Bi_2S_3)_{(1-x)}$ .

	Produits initiaux utilisés	Masse molaire (g/mole)	Masses à dissoudre pour 100ml	Molarité de la solution	Température de substrat en degré Celsius (°C)	Observation
$Ag_2S$	AgCl	143.32	0.1433	0.01	200	
	$CS(NH_2)_2$	76.12	0.3806	0.05		
$Bi_2S_3$	$BiCl_3$	315.34	0.3153	0.01	200	
	$CS(NH_2)_2$	76.12	0.3805	0.05		

**Tableau 1.** Récapitulation des conditions de dépôt



Echantillon	Composition
<b>S1</b>	$Ag_2S_{(0.2)}-Bi_2S_{3(0.8)}$
<b>S3</b>	$Ag_2S_{(0.4)}-Bi_2S_{3(0.6)}$
<b>S5</b>	$Ag_2S_{(0.6)}-Bi_2S_{3(0.4)}$
<b>S7</b>	$Ag_2S_{(0.8)}-Bi_2S_{3(0.2)}$
<b>S9</b>	$Bi_2S_3$
<b>S11</b>	$Ag_2S$

**Tableau 2.** Numérotation des échantillons

## II.5 Mesure des épaisseurs :

Pour les mesures des épaisseurs, plusieurs méthodes peuvent être utilisées (profilographe, méthode optique se basant sur le principe d'interférence de la lumière etc...). Mais, à cause de la non disponibilité du matériel, nous avons utilisé une méthode assez simple pour la détermination de l'épaisseur, elle se base sur le principe de la double pesée.

### Description :

Cette méthode consiste à relever la différence du poids qui existe pour l'échantillon avant déposition de la couche et après le dépôt. Ensuite, en connaissant la masse volumique du matériau déposé (pour le  $Ag_2S$  :  $\rho_m \cong 7.246 \text{ g.cm}^{-3}$ ), nous pouvons déduire la valeur de l'épaisseur de la couche, et cela en faisant une approximation moyenne de la répartition d'épaisseur homogène dans ce film.

$$e = \frac{\Delta m}{\rho_m \cdot l \cdot L}$$

avec :

$$\Delta m = m_2 - m_1$$

$m_2$  : masse de l'échantillon après le dépôt ;

$m_1$  : masse de l'échantillon avant le dépôt.

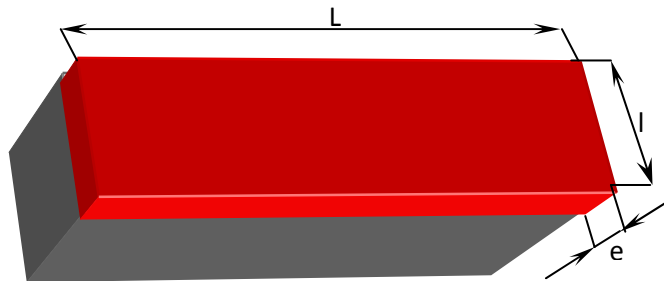
Les couches minces réalisées dans ce travail présentent une épaisseur qui varie entre 108 nm et 252 nm, ces valeurs sont très dépendantes des conditions expérimentales et plus précisément de la durée de dépôt.

Les résultats ci-dessous du tableau II.3 résument les différentes valeurs des épaisseurs trouvées.

Poids initial (g)	Poids final (g)	différence	Surface (cm <sup>2</sup> )	Epaisseur (nano)
S1	1.4541	<b>0.0003</b>	<b>3.8</b>	<b>108</b>
S3	1.4310	<b>0.0007</b>	<b>4</b>	<b>235</b>
S5	1.5262	<b>0.0004</b>	<b>4.14</b>	<b>133</b>
S7	1.6276	<b>0.0007</b>	<b>5</b>	<b>193</b>
S11	1.6238	<b>0.001</b>	<b>5.46</b>	<b>252</b>

*Tableau 3. Estimation des épaisseurs de nos échantillons*

La géométrie de la couche comprend une longueur, une largeur et une épaisseur, illustrée dans la figure 9, ci-dessous.



*Figure 9. Représentation d'un échantillon*

## Références

- [1] Z. Kebbab. Préparation et Caractérisation Structurale et Optique des Matériaux CdO, CdS, ZnO et PbS en couches Minces par la Technique Spray .Thèse d'état (2004).
- [2] J.L. Vossen, W.Kern, Thin film processes Edition Academic press (1978).
- [3] C. Gledel, Couches minces amorphes déposées par évaporation flash de composés ternaires du type  $Li_xV_2O_5$  et  $MPS_3$ , thèse de Docteur en Sciences, université d'Orsay Paris sud (1988).
- [4] N. Benramdane, Réalisation et caractérisation des couches minces amorphes et polycristallines du composé InSe obtenus par évaporation flash, Thèse d'état 1991
- [5] Yan Mei JIANG' Pulvérisation cathodique assistée par ordinateur, Thèse de doctorat (1992) Université Paris Sud - PARIS XI.
- [6] K. Sahraoui. Préparation et caractérisation de couches minces de sulfure d'argent de la phase ( $\alpha$ -Ag<sub>2</sub>S). Mémoire de magister. Université Djillali Liabes (2009).
- [7] Han Haitjema, Spectrally Selective Tin oxide and Indium oxide coating. Document de la bibliothèque technique de l'université d'Delft. Allemagne
- [8] K. Sahraoui, N. Benramdane, M. Khadraoui, R. Miloua, C. Mathieu, Sensors & Transducers, 27 (2014) 319-325.
- [9] N. Benramdane, M. Latrech, Materials Science and Engineering, 64 (1999) 84-87
- [10] M. Medles, N. Benramdane, Thin Solid Films, 497 (2006) 58-64
- [11] M. Boukhalfa, N. Benramdane, M. Medles, A. Outzourhit, H. Tabet-Derraz Hind, Results in Physics 3 (2013) 30-37.
- [12] M. khadraoui, Préparation et caractérisation de matériaux purs Sn<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> et composites  $(Sn_2S_3)_x-(Bi_2S_3)$  en couches minces. Thèse de doctorat. Université Djillali Liabes de Sidi bel abbès.

# Chapitre III

Caractérisation Structurale  
des Couches Minces  $\text{Ag}_2\text{S}$ ,  
 $\text{Bi}_2\text{S}_3$  et des Composites  
 $(\text{Ag}_2\text{S})_x (\text{Bi}_2\text{S}_3)_{1-x}$

Découverts en 1895 par le physicien allemand Röntgen, les rayons X sont à la base de différentes techniques d'analyse comme la radiographie, la spectroscopie et la diffractométrie. Ces radiations électromagnétiques ont une longueur d'onde de l'ordre de l'Angström ( $1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$ ).

Un cristal est un agencement d'atomes, d'ions ou de molécules, avec un motif se répétant périodiquement dans les trois dimensions. Les distances interatomiques dans le cristal sont de l'ordre de l'Angström, du même ordre de grandeur que les longueurs d'onde des rayons X : un cristal constitue donc un réseau 3D qui peut diffracter les rayons X.

En 1913, William Lawrence Bragg et son père Sir William Henri Bragg utilisèrent ce rayonnement pour déterminer la structure cristalline de NaCl puis celles de nombreux autres sels métalliques. Ils reçurent conjointement le prix Nobel de Physique en 1915 pour leurs contributions à « l'analyse de la structure cristalline au moyen des rayons X ».

Les techniques de diffraction des rayons X sont des outils destinés pour l'analyse des structures cristallographiques des matériaux cristallins. Elles ont pris leur essor à partir de 1912, date à laquelle on a réussi à obtenir le premier diagramme de diffraction des rayons X par un cristal. La technique a évolué très rapidement, cependant il a fallu attendre les récents progrès informatiques pour que la technique de diffraction se généralise et puisse être appliquée de façon usuelle à la résolution de structures cristallines complexes. Dans ce troisième chapitre nous allons utiliser cet outil de caractérisation pour déterminer les paramètres structuraux des couches minces des matériaux élaborées. Mais, pour une bonne interprétation des résultats obtenus, il est préférable de commencer par un rappel sur les propriétés de l'état solide, et le phénomène de diffraction des rayons X par la matière.

### **III.1 La diffraction cristalline**

Elle consiste à faire interagir un rayonnement X incident (de longueur d'onde  $\lambda$  connue) avec la matière, puis à étudier les rayonnements diffusés par cette matière. On considère la partie élastique de l'interaction avec la matière, c'est-à-dire qu'il y a conservation de l'énergie du rayonnement. Dans le cas d'un objet diffusant périodique (par exemple un cristal), on observe une diffusion intense dans des directions discrètes : cette forme de diffusion est appelée diffraction. On peut observer des phénomènes de diffraction si la longueur d'onde du rayonnement est de l'ordre de grandeur des distances interatomiques (quelques angströms).

Dans les cristaux ces paramètres sont de quelques angströms, ce qui est compatible avec la longueur d'onde des rayons X.

Les méthodes de diffraction telles que nous les utilisons donnent essentiellement deux types d'informations :

- **Structurales** : paramètres de maille, distribution des atomes,...
- **Microstructurales** : taille de grains, contraintes, texture,...

### **III.2 Nature des rayons X :**

Les rayons X sont des radiations électromagnétiques comprises entre 0.01 et 5 nm. Ces limites ne sont pas précises et, en fait, c'est plutôt leur mode de production qui définit les rayons X. Ils sont émis par le bombardement de la surface d'un solide par des rayons cathodiques, ou faisceaux d'électrons accélérés par des tensions variant de 1000 et 1000000 volts. Le domaine des rayons x recouvre celui des rayons gamma, qui sont des radiations électromagnétiques émises par certains noyaux radioactifs. Les expériences du physicien Von Laue ont permis d'établir la nature ondulatoire des rayons x. Celui-ci a montré que les rayons x subissent une diffraction. En effet, les distances dans le cristal sont du même ordre de grandeur que leur longueur d'onde (les figures obtenues permettant de déterminer la structure du cristal); la nature ondulatoire des rayons x était alors démontrée .Plus tard, on a mis en évidence la réflexion totale des rayons X, leurs déviations et leurs dispersions par un prisme et on a montré que leurs vitesses étaient égales à la vitesse de la lumière  $c$ .

Ces radiations obéissent au principe de dualité de la mécanique ondulatoire sous le double aspect :

- Un aspect ondulatoire : celui d'une onde caractérisée par sa longueur  $\lambda$  et sa fréquence  $\nu$ .
- Un aspect corpusculaire : celui des photons X d'énergie  $E$  et de célérité  $c$ .
- 

### **III.3 Condition de Diffraction**

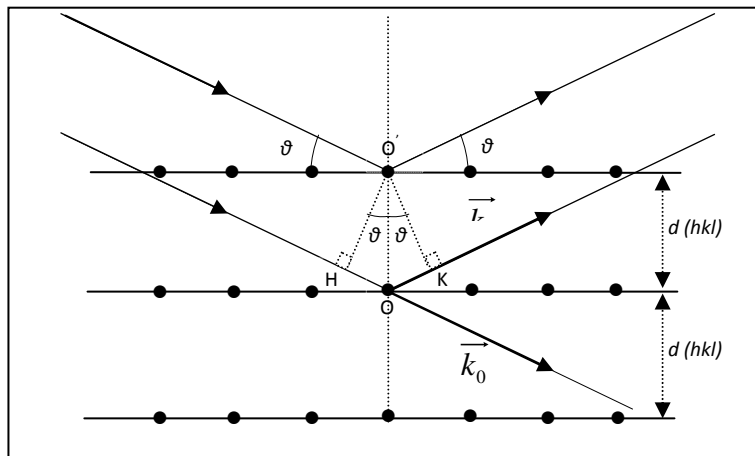
La condition de diffraction s'exprime de trois manières équivalentes :

- La condition de *BRAGG*, la plus classique, considère des familles de plans  $(hkl)$  du réseau direct ;
- La condition de *LAUE*, similaire à la précédente, tient compte des rangées  $[uvw]$  du réseau direct ;
- La condition d'*EWALD*, ou encore construction d'*EWALD*, est une version géométrique très élégante de la condition précédente (condition de *LAUE*), elle utilise des rangées  $[hkl]^*$  du réseau réciproque.

#### III.4 Condition de *BRAGG* [1-6] :

En supposant que les plans réticulaires se comportent comme des miroirs vis-à-vis des rayons X, il est possible d'établir aisément la condition de diffraction énoncée par cet *BRAGG* (voir *figure 1*). Comme le montre la figure ci-dessus, la différence de marche optique entre deux plans consécutifs distants d'une longueur  $d_{hkl}$  s'exprime par :

$$\delta = HO + OK = 2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin \theta \quad (\text{III. 1})$$



**Figure 1.** Réflexion sur une famille de plans  $(hkl)$   
(Etablissement de la condition de diffraction de *BRAGG*). [1]

Si la différence de marche est un multiple entier de la longueur d'onde  $\lambda$  du rayonnement X utilisé, la condition de diffraction énoncée par *BRAGG* est respectée. Cette même condition s'exprime par l'équation :

$$\delta = 2.d_{hkl} \cdot \sin \theta = n \cdot \lambda \quad (\text{III.2})$$

( $n$  entier représente l'ordre de diffraction).

Cette loi est une conséquence de la périodicité du réseau. Elle ne tient pas compte de l'arrangement des atomes associés à un nœud. La composition de la base détermine l'intensité relative des différents ordres  $n$  de la diffraction par une famille de plans parallèles donnée. Par ailleurs, la réflexion de *BRAGG* nécessite des longueurs d'ondes  $\lambda \leq 2d$ . Ceci explique pourquoi on ne peut utiliser la lumière visible, et justifie l'emploi du rayonnement X.

### III.5 Condition de *LAUE* :

#### 1. Condition de *LAUE* exprimée dans le réseau direct :

Un réseau donné peut être parfaitement défini par ses trois rangées de base  $[100]$ ,  $[010]$  et  $[001]$  ; pour avoir une interférence constructive et par suite pouvoir observer une diffraction dans une direction donnée, il suffit de déterminer la condition pour que les nœuds de ces trois rangées soient en phase : par suite de la périodicité du cristal supposé parfait, tous les nœuds du réseau seront en phase. Prenons pour exemple la rangée  $[100]$  (*figure-2*) ; cette figure montre que la différence de marche  $\delta$  entre les rayons diffusés par deux nœuds consécutifs (nœud O et A) est donnée par :

$$\delta = \overline{HO} + \overline{OK} = a [\cos \alpha - \cos \alpha_0] = \vec{a} (\lambda \vec{k} - \lambda \vec{k}_0) = \lambda \vec{a} \vec{R} \quad (\text{III.3})$$



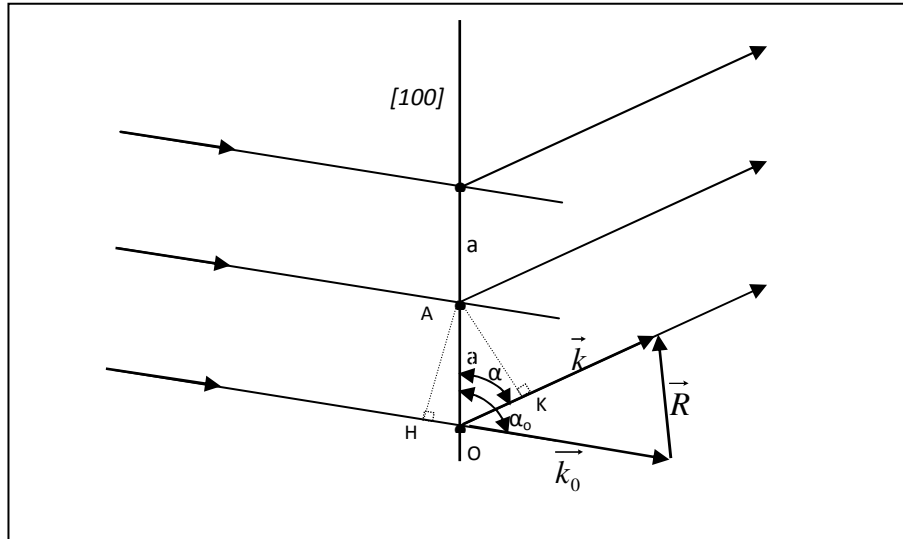


Figure 2. Diffraction par un réseau à une dimension. [1]

$$\delta = h.\lambda \quad (h \text{ entier}) \quad (\text{III.4})$$

La diffraction a lieu quand la différence de marche  $\delta$  est un multiple entier de la longueur d'onde  $\lambda$ . De ce fait, la condition de diffraction peut s'exprimer par :

Cette même condition s'écrit aussi sous la forme :

$$\vec{a} \cdot \vec{R} = h \quad (\text{III.5})$$

Avec  $h$  un entier,

On obtient des relations similaires pour les rangées  $[010]$  et  $[001]$ . Ainsi, la condition de diffraction pour les trois rangées de base, appelée condition de LAUE, s'écrit :

$$\begin{aligned} \vec{a} \cdot \vec{R} &= h \\ \vec{b} \cdot \vec{R} &= k \quad (hkl \text{ entiers}) \\ \vec{c} \cdot \vec{R} &= l \end{aligned} \quad (\text{III.6})$$

Plus généralement encore, si la condition de diffraction est vérifiée pour les trois rangées de base, elle le sera pour une rangée quelconque  $[uvw]$  ; En effet, soit  $\vec{r}_n$  un vecteur de cette rangée ; d'après les équations (III,3) et (III,6) l'on a :

$$\vec{r}_n \cdot \vec{R} = u\vec{a} \cdot \vec{R} + v\vec{b} \cdot \vec{R} + w\vec{c} \cdot \vec{R} = uh + vk + wl = m \text{ (entier)} \quad (\text{III.7})$$

La condition de *LAUE* se résumera alors en une seule équation exprimant la condition pour qu'une rangée  $[uvw]$  quelconque ait tous ses nœuds en phase dans la direction définie par le vecteur de diffusion  $\vec{R}$  :

$$\vec{r}_n \cdot \vec{R} = m \text{ (} m \text{ entier)} \quad (\text{III.8})$$

## 2. Condition de *LAUE* exprimée dans le réseau réciproque :

Dans le réseau réciproque, un nœud  $G$  est naturellement repéré par un système d'axes réciproques d'origine  $O$  par un vecteur  $\vec{r}_g^*$  tel que :

$$\vec{OG} = \vec{r}_g^* = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^* \quad (\text{III.9})$$

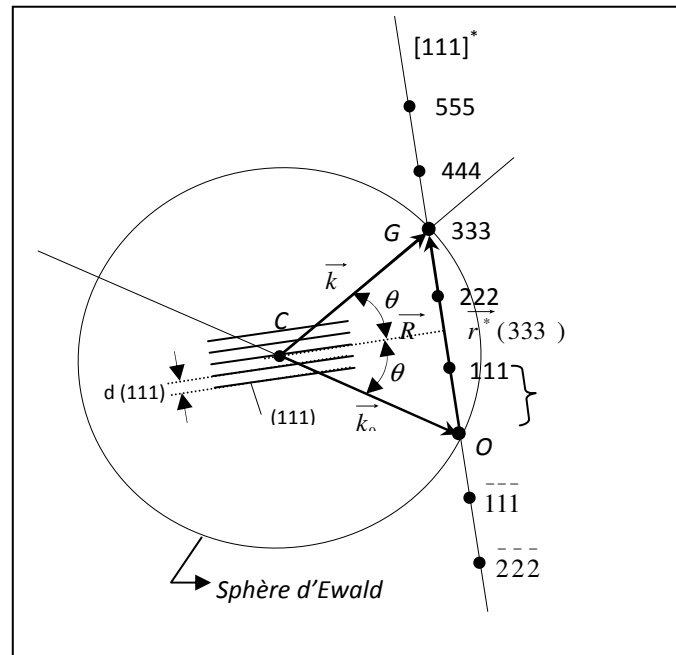
où  $\vec{a}^*$ ,  $\vec{b}^*$  et  $\vec{c}^*$  sont les vecteurs de base du réseau réciproque,  $h$ ,  $k$  et  $l$  sont des nombres entiers, coordonnées du nœud  $G$ . D'après les relations de définition du réseau réciproque, le produit scalaire  $\vec{r}_n \cdot \vec{r}_g^*$  s'écrit :

$$\vec{r}_n \cdot \vec{r}_g^* = uh + vk + lw = m \text{ (} m \text{ entier)} \quad (\text{III.10})$$

Par comparaison avec l'équation (III,8), il s'ensuit que :

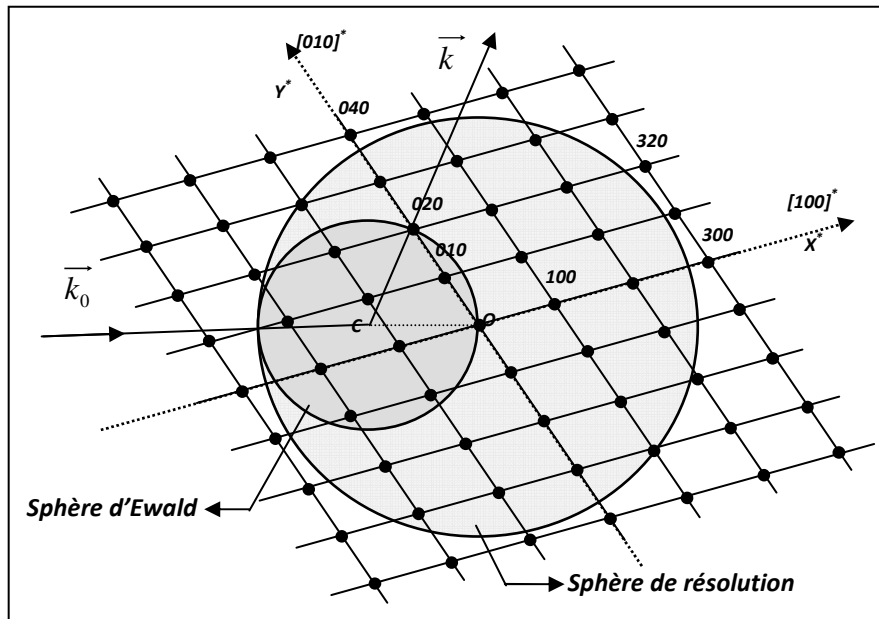
$$\vec{R} = \vec{r}_g^* \quad (\text{III.11})$$

La condition de *LAUE* s'énoncera donc de la façon suivante : Le phénomène de diffraction a lieu quand le vecteur de diffusion  $\vec{R}$  est un vecteur du réseau réciproque ; les extrémités des vecteurs d'onde  $\vec{k}_0$  et  $\vec{k}$  doivent être des nœuds du réseau réciproque. La *figure -3* montre bien ce propos.



**Figure 3.** Condition de diffraction exprimée dans le réseau réciproque. [2] (Cas d'une rangée  $[111]^*$  et  $n=3$ ).

La condition de diffraction énoncée par LAUE dans le réseau réciproque vue précédemment peut aussi être présentée sous une forme géométrique plus élégante et d'un emploi plus pratique. En effet, considérons une sphère centrée en  $C$ , origine des vecteurs d'onde et ayant comme rayon  $1/\lambda$ , elle est dite Sphère d'Ewald ou sphère de réflexion ( $S.E$ ). Comme vu précédemment, les extrémités des vecteurs  $\vec{k}_0$  et  $\vec{k}$  se trouvent nécessairement sur cette sphère (voir figure -3). En choisissant comme origine du réseau réciproque l'extrémité  $O$  du vecteur  $\vec{k}_0$ , point où le rayon incident quitte la  $S.E$  (voir figure -4), la même condition de diffraction de LAUE s'énoncera comme suit :



**Figure 4.** Condition d'EWALD et condition de résolution dans l'espace réciproque [I] Le cristal est en position de réflexion sélective 020.

Pour qu'une réflexion sélective d'ordre ( $n$ ) puisse avoir lieu sur une famille de plans réticulaires ( $hkl$ ), il faut que le nœud ( $n$ ) de la rangée  $[hkl]^*$  du réseau réciproque se trouve sur la  $S.E$  ; le rayon diffracté correspondant passe nécessairement par ce nœud (*c'est la condition d'EWALD*).

La condition de résolution peut s'exprimer à son tour dans le réseau réciproque de la manière suivante : pour qu'une réflexion puisse avoir lieu, il faut que le nœud correspondant du réseau réciproque soit en mesure de couper la  $S.E$  lorsque le cristal prend toutes les orientations dans l'espace par rapport au faisceau incident. Le nœud doit donc être à l'intérieur d'une sphère de rayon  $2/\lambda$ , dite sphère de résolution ( $S.R$ ), centrée en  $O$ , origine du réseau réciproque ;

Cette dernière condition (*ou condition de résolution*) s'exprime par :

$$r^*(hkl) = n \quad n^*(hkl) \leq 2/\lambda \quad (\text{III.12})$$

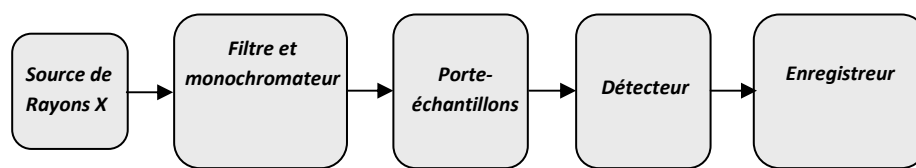
### III.6 Les principaux éléments d'un montage de diffraction des rayons X :

Parmi toutes les conditions de diffraction ci-dessus énumérées, le choix pratique d'une condition ou d'une autre est dicté essentiellement par la simplicité de l'expérimentation et par

les besoins et éléments recherchés. Deux grandes familles de méthodes expérimentales sont habituellement utilisées :

- $\lambda$  fixé,  $\theta$  variable, c'est la méthode des poudres ou encore méthode du cristal tournant.
- $\lambda$  variable,  $\theta$  fixé, c'est la méthode dite de *LAUE*.

Mais quelle que soit la méthode choisie, il est évident qu'un montage expérimental de type diffraction X est exigé. Un tel montage est habituellement constitué des éléments énumérés dans le schéma de principe représenté dans la figure suivante (*figure -5*) :



**Figure 5.** Schéma de principe d'un montage de diffraction X. [3]

Dans ce qui suit, nous allons décrire succinctement chacun de ces éléments constitutifs, puis dans une deuxième étape, il sera donné un aperçu sur certains montages expérimentaux habituellement utilisés en pratique.

### **III.7 Sources de rayons X :**

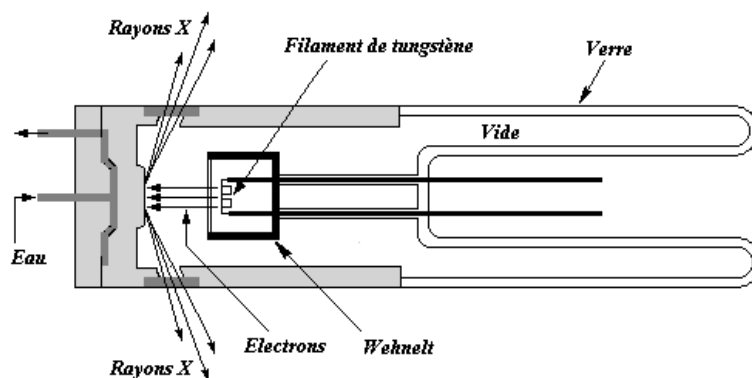
Quel que soit le type de sources utilisées dans un montage à diffraction X, le processus de production de ce rayonnement résulte du bombardement par des électrons d'une cible, laquelle va émettre des photons X sous l'effet de ce bombardement. Les électrons transmettent leur énergie aux atomes de la cible et induisent des transitions électroniques. Les atomes sont alors dans un état excité. Le retour à un état stable se fait par émission d'un photon X d'énergie  $E=hf$  caractéristique de l'atome concerné. La longueur d'onde ( $\lambda=c/v$ ) des rayons émis est donc directement liée à la nature chimique de la cible employée.

Les sources habituellement utilisées sont très nombreuses, citons à titre informatif les plus classiques :

- tubes de *Crookes* (1896).

- Tubes de *Coolidge scellés* (1913)
- Tubes de Coolidge démontables.
- Tubes à haute intensité.
- Tubes à microfoyer.

Les tubes modernes souvent utilisés dans la pratique peuvent être décrits par le schéma de principe suivant : (*figure 6*)



**Figure 6.** Exemple de tube moderne utilisé dans la pratique. [2]

### **III.8 Filtres, monochromateurs :**

Le faisceau de rayon X issu du tube est polychromatique, il contient les raies d'émission caractéristiques superposées à un spectre continu dans une large plage de longueurs d'onde. Chacune de ces longueurs d'onde donne, selon la loi de *BRAGG*, un pic de diffraction pour chacune des familles de plans caractérisés par leur distance réticulaire. Il est donc impératif, dans toute caractérisation structurale d'un matériau donné, d'avoir une source monochromatique de rayonnement X. Ce procédé permettra d'associer un pic de diffraction et un seul à une famille de plans cristallins donnée. De ce fait, il s'avère nécessaire de sélectionner une raie unique parmi toutes celles émises par le tube, le bon choix porte naturellement sur la plus intense. Pour y parvenir, et par suite avoir les conditions expérimentales requises, on fait habituellement appel à l'usage des filtres ou des monochromateurs.

### **III.9 Les filtres :**

Cette technique consiste à utiliser une lame mince d'un matériau convenablement choisi, capable d'absorber les radiations de longueurs d'ondes inférieures à celles que l'on veut sélectionner. Le principe de fonctionnement de tels filtres repose sur le pouvoir d'absorption des matériaux employés. L'absorption suit la loi de *Lambert-Bouguer*, Elle varie selon l'expression  $exp(-\mu\rho x)$  où  $\mu$  représente le coefficient d'absorption linéaire,  $\rho$  la densité et  $x$  la distance parcourue par le rayonnement dans le matériau servant de filtre. Evidemment le coefficient d'absorption varie avec la longueur d'onde.

Les filtres doivent donc jouer deux rôles importants ; ils doivent absorber la plus grande intensité possible des raies indésirables, être suffisamment épais d'une part, et être le plus transparent possible pour la longueur d'onde sélectionnée (la raie  $K_\alpha$  dans la pratique), c'est à dire être suffisamment mince d'autre part. A cet effet, il est fort indiqué de choisir un matériau dont le spectre d'absorption présente une forte discontinuité au voisinage de la longueur d'onde  $K_\alpha$  de l'anticathode. Dans la pratique, le matériau convenable est constitué par un élément très proche, dans le tableau de *Mendeleïv*, de celui dont est réalisée l'anticathode. La *figure 7* montre un exemple de filtre en zirconium utilisé pour une anticathode de molybdène.

### **III.10 Les détecteurs :**

Ils sont très variés et très nombreux, nous donnerons ci-après les plus utilisés :

### **III.11 Les écrans fluorescents :**

Les rayons X ne sont pas naturellement visibles à l'œil nu, cependant ils produisent un effet de fluorescence dans le domaine du visible lorsqu'ils bombardent certains matériaux. On observe notamment cet effet dans le cas du sulfure de zinc  $ZnS$  actuellement très utilisé et parfaitement réalisable par la méthode spray. Des écrans recouverts par ce produit ne s'utilisent pas comme détecteurs (au sens capteurs) mais servent exclusivement à visualiser le faisceau lors des réglages géométriques des montages de diffraction.

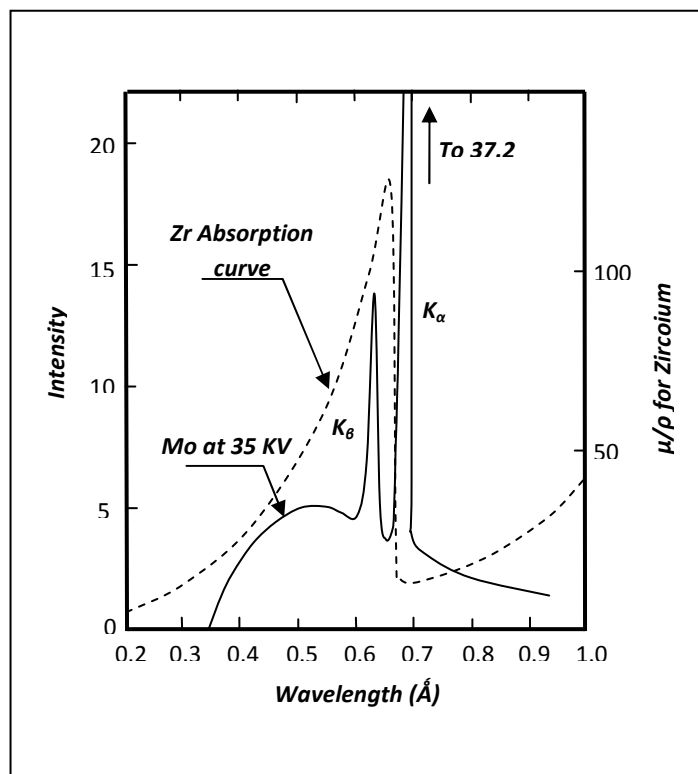


Figure 7. Exemple d'un filtre en zirconium pour une anticathode en molybdène. [3]

### III.12 Les films photographiques :

Les rayons X au même titre que la lumière réduisent les halogénures d'argent et peuvent parfaitement impressionner des films photographiques. A noter que ces films ont joué le premier rôle de détecteur des rayons X. C'est en effet par leur emploi tout à fait accidentel que *Röntgen* a mis en évidence l'existence de ces rayons (appelés pour la circonstance *rayons X*). De nos jours, vu leur simplicité d'emploi, ces anciens détecteurs continuent à être très utilisés.

### III.13 Les détecteurs à gaz :

Les photons X, véhiculant chacun une énergie  $E=h\nu$ , ionisent les atomes d'un gaz contenu dans une enceinte. Il s'ensuit un courant électrique résultant du processus d'ionisation. Par la mesure de l'intensité du courant produit. On mesure l'intensité du faisceau diffracté qui est naturellement proportionnelle à ce courant. On réalise de la sorte un détecteur à gaz. Une



étude plus approfondie du mode de fonctionnement de ces détecteurs permet de les classer en trois rubriques :

- les chambres d'ionisation.
- Les compteurs Geiger-Muller.
- Les compteurs proportionnels.

### **III.14 Les détecteurs solides :**

Deux types de détecteurs solides sont actuellement disponibles :

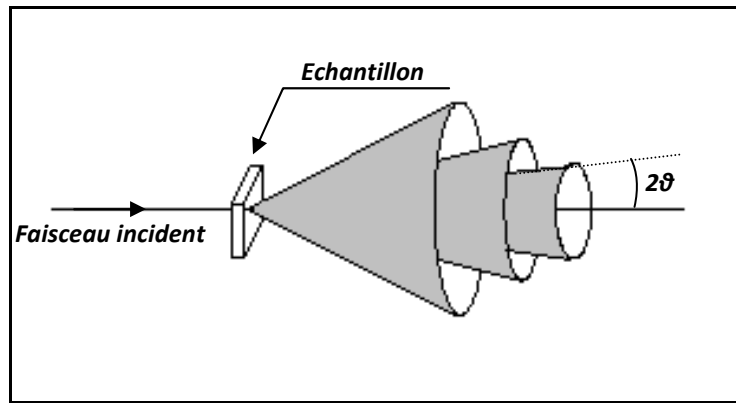
#### **a) détecteurs à scintillation :**

Dans ce type de détecteurs, les photons X sont transformés en photons lumineux par un scintillateur à base de  $ZnS$  dopé à l'argent par exemple. La mesure est ensuite réalisée par transformation de ces photons lumineux en signal électrique par l'intermédiaire d'un photomultiplicateur.

#### **b) détecteurs à semiconducteur :**

Les rayons X sont absorbés par une diode réalisée à partir d'un monocristal semiconducteur de silicium ou de germanium dopé au lithium. Les photons X produisent des électrons qui induisent des transitions électroniques entre les bandes de valence et les bandes de conduction du semiconducteur utilisé. Une tension appliquée entre les deux faces du semiconducteur permet de mesurer le courant électrique qui est proportionnel à l'énergie des photons X incidents.

Remarquons que, quel que soit le montage utilisé, la diffraction consiste à enregistrer pour un matériau donné, soit une section cylindrique des cônes de diffraction matérialisée par le montage (*Debye-Sherrer*), soit une section plane de ces mêmes cônes obtenue dans le cas d'un montage *goniométrique*. La figure suivante (*figure -8*) illustre ces propos.



**Figure 8.** Diffraction des rayons X par un échantillon en poudre.  
(Cônes de diffraction correspondants)

Afin de concrétiser pratiquement une chaîne de mesure de diffraction des rayons X, divers montages sont à l'occasion mis au point. Citons à titre d'exemples ceux communément usités :

- Chambres de *Debye-Scherrer*.
- Chambres de *focalisation*.
- Montages *Bragg-Brentano*.

### III.15 Les principaux montages de diffraction des rayons X :

#### a. Chambres de *Debye-Scherrer* :

Les rayons X, émis par un tube, pénètrent dans une chambre cylindrique sur l'axe de laquelle est placé l'échantillon polycristallin. On enregistre alors la trace des faisceaux diffractés grâce à un film placé sur la paroi interne de la chambre. L'intersection des cônes de diffraction et du cylindre donne des arcs de diffraction dont la courbure varie avec l'angle  $\theta$ . La *figure- 9* montre le schéma de principe d'un tel montage et la *figure-10* donne un exemple d'enregistrement sur film habituellement obtenu.

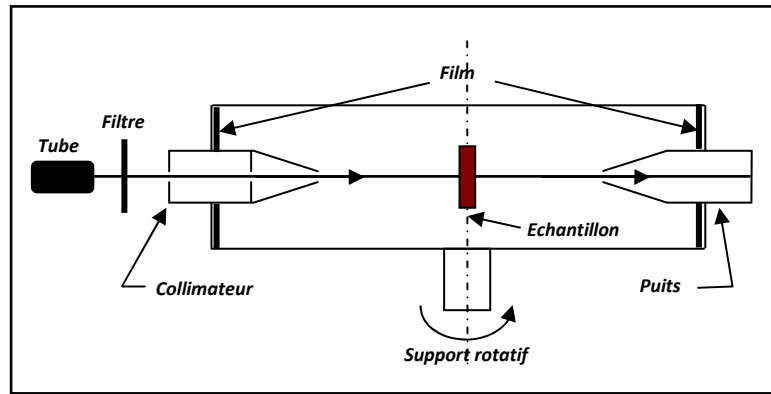


Figure 9. Schéma de principe d'une chambre de Debye-Scherrer. [4]

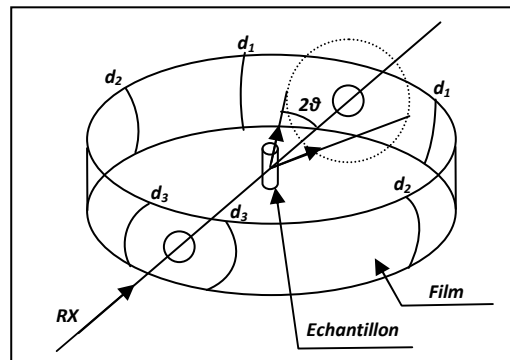
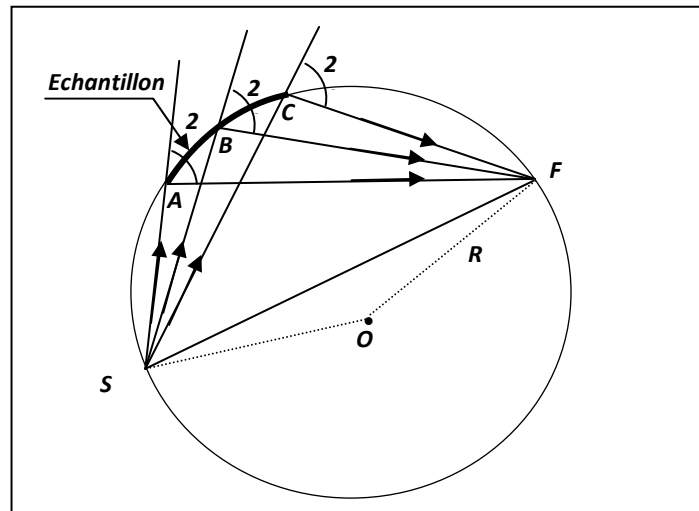


Figure 10. Exemple de trace enregistrée sur un film dans une chambre de Debye-Scherrer. [5]

**b. Chambres de focalisation : (chambre de Seemann-Bohlin)**

Une telle chambre consiste à agencer d'une manière spéciale la source, le film (ou le détecteur) et l'échantillon. Ces éléments sont géométriquement disposés de façon que les faisceaux diffractés par une famille de plans donnée, pour différents grains situés en une portion quelconque de l'échantillon, convergent tous en un même point. La figure- 11 montre d'une façon schématique le principe de cette chambre.



**Figure 11.** Schéma de principe d'une chambre de focalisation (Chambre de Seemann-Bohlin) [5]

La figure précédente montre une projection plane du montage. Les rayons X émergent de la source S, sont divergents. Ils viennent bombarder un échantillon courbé. Si l'on considère une famille de plans donnée, en position de diffraction de *BRAGG*, tous les faisceaux diffractés par ce type d'échantillon convergent en un point F, situé sur le cercle passant par S et auquel est tangent l'échantillon. En réalité, le montage est à trois dimensions. Dans ce cas, l'ensemble des rayons diffractés ne convergeront en F que si l'échantillon est placé sur une section de tore engendrée par la rotation de l'arc AC autour de l'axe SF et si en outre la source est ponctuelle.

Dans la pratique, ces conditions sont loin d'être satisfaites. De ce fait, le lieu de convergence est une section de droite parallèle à la source plutôt qu'un seul point situé en F.

### III.16 Différents types de montage :

#### a. Emploi d'un monochromateur courbé (*chambre de Guinier*) :

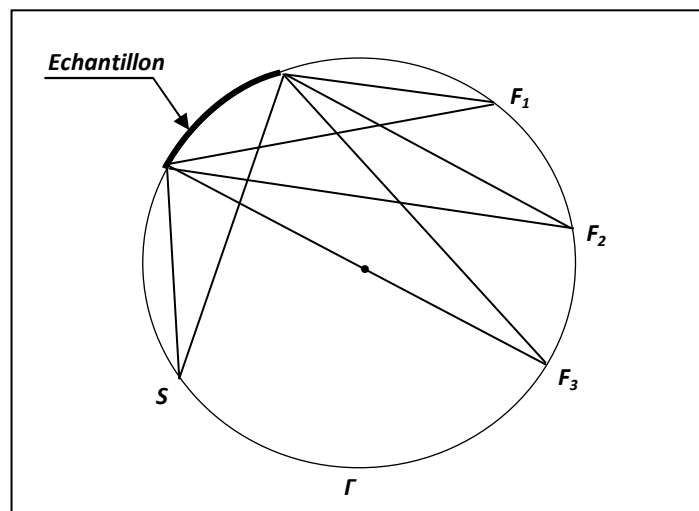
Dans le cas où l'usage d'un faisceau parfaitement monochromatique s'impose, les chambres Seemann-Bohlin sont souvent associées à un monochromateur de type *Johanson* ou encore de type *Guinier*.

L'utilisation d'un tel monochromateur permet de résoudre le doublet  $K_{\alpha 1}$ - $K_{\alpha 2}$ . A cette fin plusieurs configurations ont été développées notamment par *Guinier*. Citons à titre informatif les plus classiques : [6]

- montage en "**S**" (*soustraction*).
- montage en "**O**" (*addition*).
- Montage en "**transmission**" symétrique et dissymétrique.
- Montage en "**reflexion**" symétrique et dissymétrique.

### **b. Montages Bragg-Brentano**

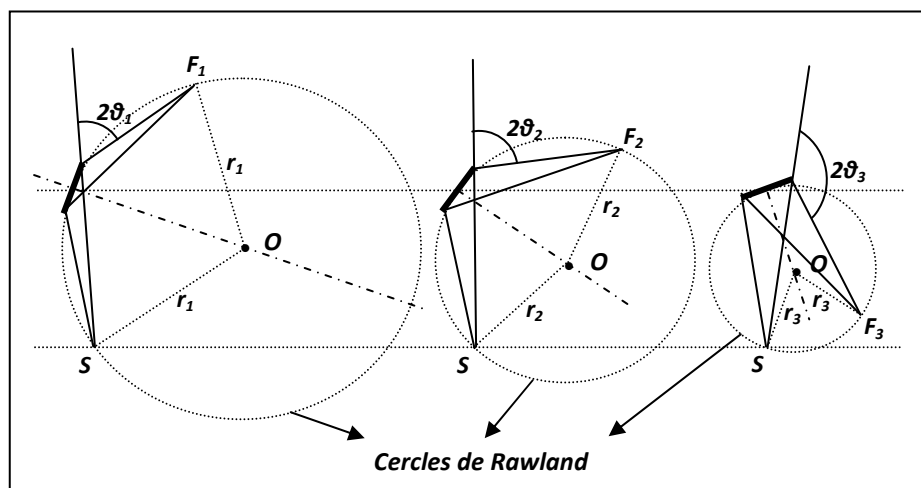
Les montages du type *Seeman-bohlin*, dont le principe est déjà vu auparavant et qu'on reproduit à nouveau sur la figure suivante (*figure 12*), sont conçus de manière que chaque raie de diffraction converge sur un cercle de focalisation  $\Gamma$  de rayon  $R$  constant. Cela implique que les distances échantillon-détecteur sont variables avec l'angle de diffraction. Par contre, les diffractomètres sont des montages à focalisation approchée. Ce sont des montages où la distance échantillon-détecteur est maintenue constante quelque soit l'angle  $\theta$ .



**Figure 12.** Schéma d'une chambre de Seemann-Bohlin [5] (Distance "échantillon-détecteur" variable)

Garder constante la distance échantillon-détecteur implique que le lieu des points de focalisation soit un cercle centré sur la droite médiane à l'échantillon et passant par S.

Remarquons en outre que le diamètre du cercle de focalisation est différent pour chaque  $\theta$  ; il s'ensuit donc l'existence d'une infinité de cercles de focalisation encore appelés "*cercles de Rowland*". D'autre part, l'échantillon est toujours tangent au cercle de focalisation, il est donc appelé à tourner autour de son centre de façon à faire toujours un angle  $\theta$  avec le faisceau des rayons X incident. La figure suivante (*figure 13*) présente cette configuration.



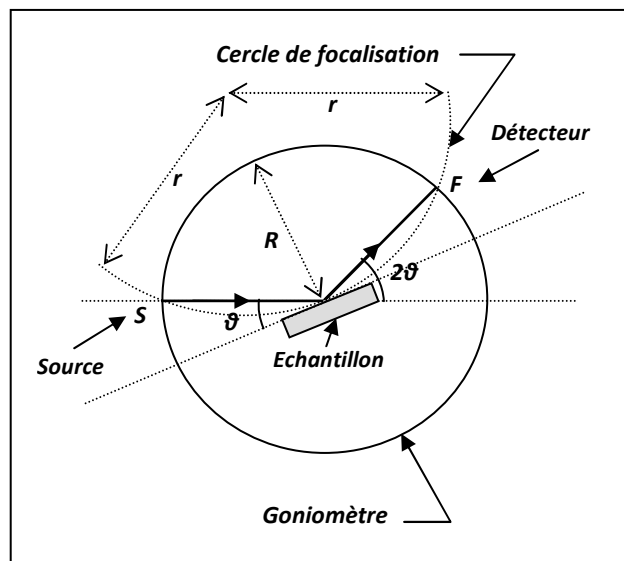
**Figure 13.** Configuration requise pour avoir la distance "échantillon-détecteur" constante.

Deux types d'appareils satisfaisant à ce principe sont mis à la disposition des cristallographes. Ils sont connus sous la dénomination "*diffractomètres  $\theta, 2\theta$* " et "*diffractomètres  $\theta, \theta$* ". Certains diffractomètres récents associent les deux configurations en même temps et sur le même équipement, le mode de fonctionnement est habituellement choisi par software.

### c. Diffractomètre $\theta, 2\theta$ :

Dans cette configuration, la source relativement lourde et par suite difficilement commandée est gardée dans une position fixe, l'échantillon tourne sur lui-même d'un angle  $\theta$  pendant que le détecteur tourne d'un angle  $2\theta$  sur un cercle centré sur l'échantillon, appelé *cercle goniométrique* (voir *figure-14*). Le détecteur disposé dans cette position, enregistre à tout instant les raies de diffraction correspondant à l'angle  $\theta$ .

Ce type de montage est fréquemment rencontré, mais il présente dans certains cas un inconvénient majeur. En effet, lorsque l'angle de rotation devient important, l'échantillon peut tomber de son support notamment si celui-ci est pulvérulent. De même, et pour les mêmes raisons précédemment évoquées, l'utilisation de cet appareil avec un porte-échantillon chauffant s'avère délicate. En vu de contourner les difficultés inhérentes à l'usage d'un échantillon en mouvement, cause de nombreux problèmes, on préfère l'emploi du diffractomètre  $\theta, \theta$  dans lequel l'échantillon est maintenu fixe [6].



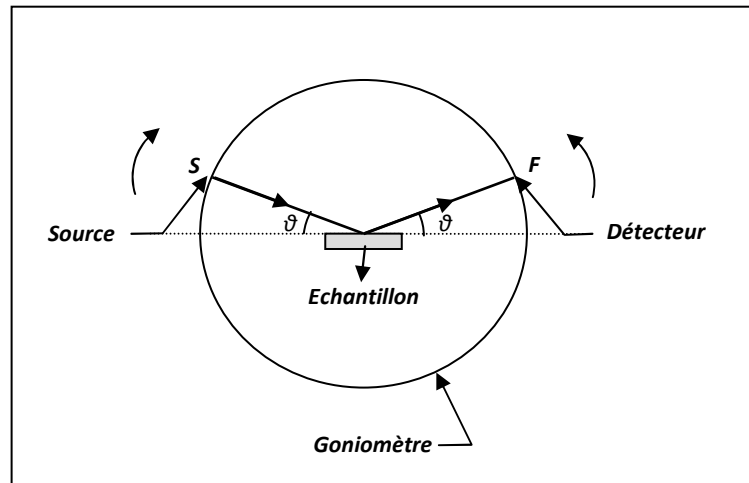
**Figure 14.** Schéma de principe du diffractomètre  $\theta, 2\theta$ .

Comme le montre la figure précédente, la source placée en S est fixe, l'échantillon est en rotation autour de lui-même d'un angle  $\theta$ , quant au détecteur disposé en F, il se meut d'un angle  $2\theta$  sur le cercle goniométrique.

#### **d. Diffractomètre $\theta, \theta$ :**

Ce type d'appareil résout le problème posé par un échantillon en mouvement. Dans ce cas, l'échantillon est maintenu dans une position fixe, la source et le détecteur se déplacent simultanément mais en sens inverse d'un angle  $\theta$  sur le cercle goniométrique, la figure suivante (figure -15) montre le principe du montage. Ces diffractomètres sont généralement

plus coûteux que les précédents. Le déplacement bien contrôlé de la source à rayon X, relativement lourde, est difficile à réaliser.



**Figure 15.** Schéma de principe du diffractomètre  $\theta, \theta$ .

Comme le montre la figure précédente, l'échantillon est maintenu dans une position fixe, la source placée en S et le détecteur disposé en F, se meuvent simultanément mais en sens inverse d'un angle  $\theta$  sur le cercle goniométrique.

A noter que dans les deux modèles précédemment décrits, les mouvements des éléments mobiles dans ces appareils peuvent être continus ou pas à pas.

### **III.17 Microscope électronique à balayage M.E.B JEOL 5800 :**

Le microscope électronique utilisé pour l'observation de la morphologie des couches minces élaborées et de type M.E.B-JSM 5800 de JEOL 1. Cet appareil est équipé d'un filament en tungstène qui délivre un faisceau d'électrons d'énergie comprise entre 0 et 30 KV balayant la surface des films minces. Les images de nos couches ont été obtenues avec une tension d'accélération de 11 KV et un grossissement de 4000 fois.

Dans le mode d'observation en électrons secondaires la présence de couches isolantes donne des images de mauvaises qualités à cause de l'accumulation des charges électriques dues aux électrons issus du bombardement et qui doivent être évacués pour ne pas perturber le faisceau incident. En général pour remédier à ce problème, on recouvre les échantillons avec une fine



couche métallique ( $\sim 100 \text{ \AA}$ ). Le contact avec le support des couches est assuré par la laque d'argent.

### III.18 Caractérisation structurale des couches minces élaborées :

La diffraction cristalline de nos échantillons a été réalisée au Centre de Développement des Technologies avancées (CDTA) d'Alger. Les spectres de diffractions sont illustrés par les diffractogramme suivants :

### III.19 Caractérisation du composé monphasé $Ag_2S$

La figure 16, représente le spectre expérimental de diffraction du matériau de  $Ag_2S$  obtenu sur un substrat amorphe porté à une température de  $200 \text{ }^\circ\text{C}$ . L'échantillon présente une multitude de pics avec différentes positions et différentes intensités démontrant la nature polycristallines du matériau élaboré.

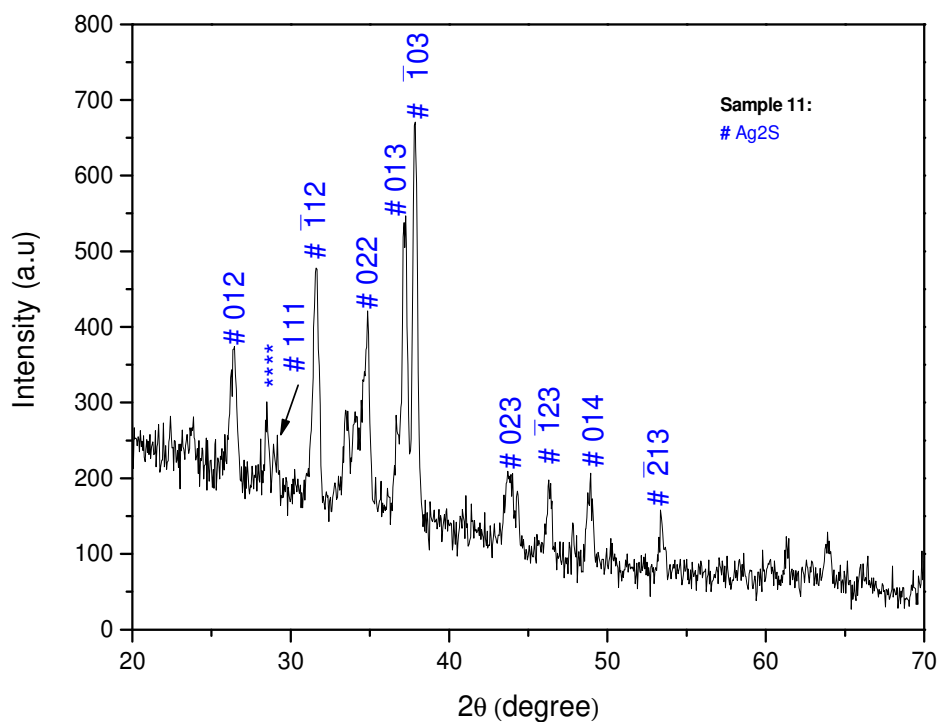


Figure 16. Diagramme indexé pour l'échantillon  $Ag_2S$  (S11)

### 1. Identification du matériau :

Le premier travail sur nos couches minces fabriquées consiste à leur identification afin d'être sûr que nous avons élaboré la phase souhaitée. Donc une identification avec les fiches standard s'impose. Tous nos échantillons vont être identifiés par rapport à la base de données de diffraction ICDD. Pour le composé  $Ag_2S$  il a été identifié par rapport à la carte standard **ICDD 14-0072**.

L'identification des paramètres de diffraction de nos couches minces de sulfure d'argent fabriquées dans le laboratoire LECM, avec ceux des cartes standard (poudre) est illustrée par les tableaux suivants :

Ag <sub>2</sub> S Couche fabriquée		Ag <sub>2</sub> S (carte ICDD 14-0072)	
2θ (Degré)	d (Å) Experimentale	d (Å) Standard	hkl
26,429	3,369	3.383	012
29.150	3,061	3.080	111
31,614	2,827	2.836	$\bar{1}12$
34,856	2,571	2.583	022
37,252	2,411	2.421	013
37,832	2,376	2.383	$\bar{1}03$
43,705	2,069	2.072	023
46,289	1,959	1.963	$\bar{1}23$
48,934	1,859	1.866	014
53,367	1,715	1.718	$\bar{2}13$

**Tableau 1.** Identification du matériau  $Ag_2S$

Une lecture attentive des résultats de l'identification confirme la phase semiconductrice du sulfure d'argent ( $\alpha$ - $Ag_2S$ ) désirée. En effet, les distances inter-réticulaires des couches fabriquées et ceux de la carte standard (poudre) sont très proches.

## 2. Calcul et comparaison des paramètres de mailles :

Les paramètres de maille sont calculés à partir de la distance inter-réticulaire de la structure monoclinique donnée par la relation quadratique :

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\left(\frac{h^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} - \frac{2hl}{ac} \cos\beta\right) \frac{1}{\sin^2\beta} + \frac{k^2}{b^2}}} \quad (\text{III.13})$$

La détermination est faite à partir de la relation de Bragg en utilisant la position angulaire du pic de diffraction pour calculer la distance inter-réticulaire. Comme nous avons quatre inconnues à déterminer (a, b, c et  $\beta$ ), il ne faut en conséquence quatre équations. La présence d'un nombre de pics important dans le spectre de diffraction nous permet de calculer ses paramètres de maille. Le calcul la résolution d'un système d'équations non linéaires par les méthodes itératives (Newton-Raphson). Les résultats obtenus sont exposés dans le tableau ci dessous.

<i>l</i>	Nos résultats	Ref [7]	CDD 14-0072
<b>a</b> (Å)	<b>4.204</b>	<b>4.23</b>	<b>4.229</b>
<b>b</b> (Å)	<b>6.889</b>	<b>6.91</b>	<b>6.931</b>
<b>c</b> (Å)	<b>7.838</b>	<b>7.87</b>	<b>7.862</b>
<b><math>\beta</math></b> (degré)	<b>98.789</b>	<b>99.35</b>	<b>99.610</b>

**Tableau 2.** Paramètres de maille de l' $Ag_2S$

Une lecture comparative des paramètres de maille permet d'affirmer, que le diagramme de diffraction enregistré représente bien le spectres DRX du matériau  $Ag_2S$  dont la cristallisation s'est faite dans la structure *monoclinique*.

### 3. Taille des grains

L'estimation de la taille moyenne des cristallites constituant la couche est rendue possible par l'utilisation de la formule de *Scherrer* [7] et qui s'écrit :

$$G = \frac{k\lambda}{D \cdot \cos(\theta)} \quad (\text{III. 14})$$

Dans cette relation, les différents paramètres signifient :

- $G$  : taille moyenne des grains ( $\text{\AA}$ ).
- $k$  : facteur de forme dépendant de la taille des grains, (il est compris entre 0.7 et 1.7).
- $\lambda$  : longueur d'onde du faisceau RX utilisé ( $\text{\AA}$ ).
- $D$  : largeur à mi-hauteur du pic considéré (*radian*).
- $\theta$  : angle de *BRAGG* du pic considéré (*radian*).

La largeur à mi-hauteur, paramètre intervenant dans la formule de *Scherrer*, est habituellement obtenue par ajustage du pic le plus intense ( $\bar{1}03$ ) à la loi de *Lorentz* donnée par l'expression suivante :

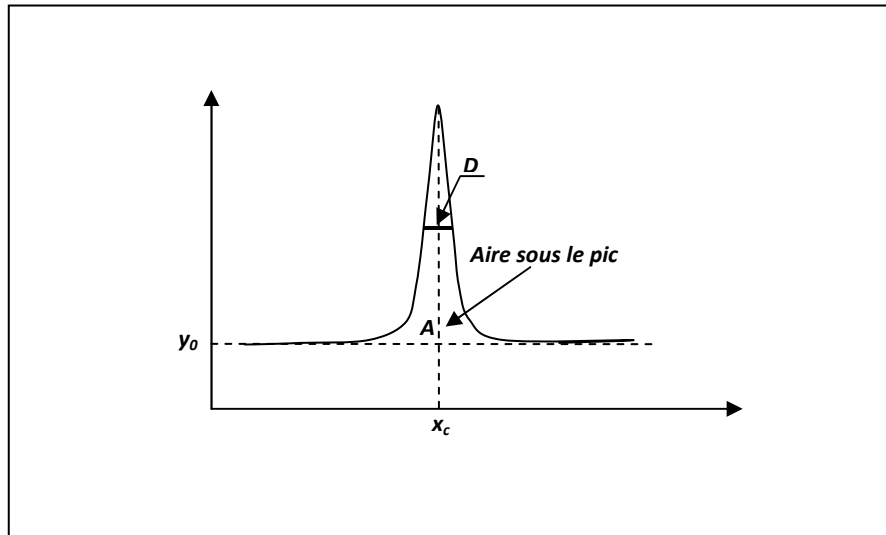
$$y = y_0 + \frac{2A}{\pi} \frac{D}{4(x - x_c)^2 + D^2} \quad (\text{III. 15})$$

Dans cette expression, et comme le montre la *figure-17*, les paramètres qui la composent signifient :

- $y_0$  : ordonnée initiale ou "offset".

- $A$  : aire sous le pic.
- $x_c$  : abscisse centrale.
- $D$  : largeur à mi-hauteur.

Pour simplifier le calcul et accéder à une estimation de la taille des grains on suppose que ces derniers ont une forme sphérique [8], ce qui permet d'affecter la valeur unité au facteur de forme ( $k=1$ ). La taille des cristallites calculée est de l'ordre de **246 Å**



**Figure 17.** Définition des paramètres intervenant dans la loi de Lorentz

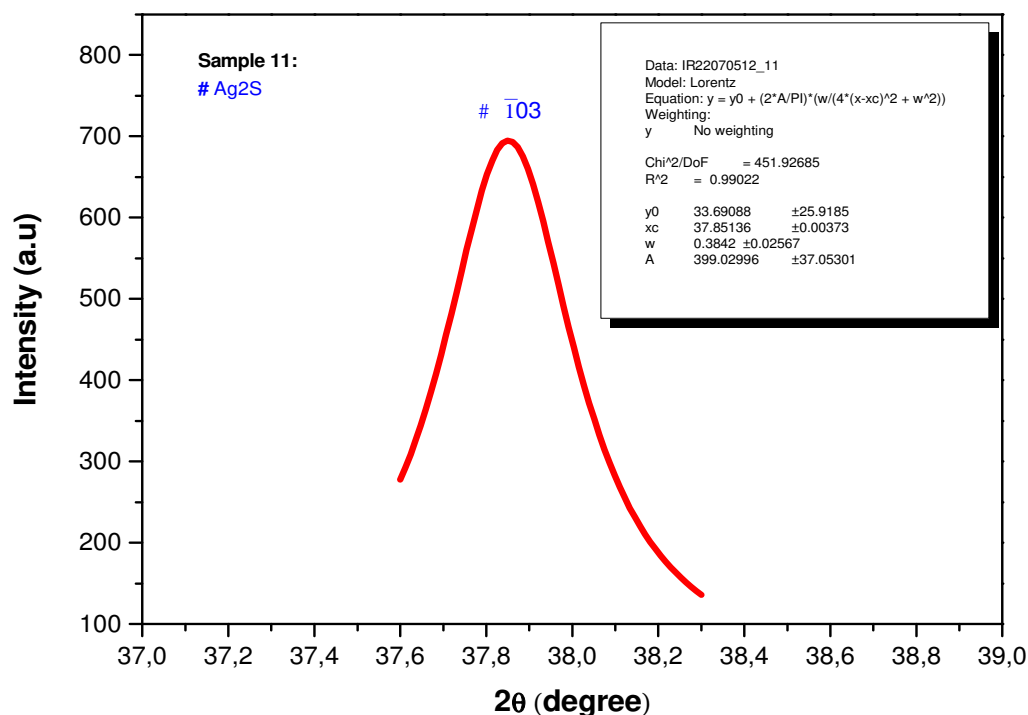


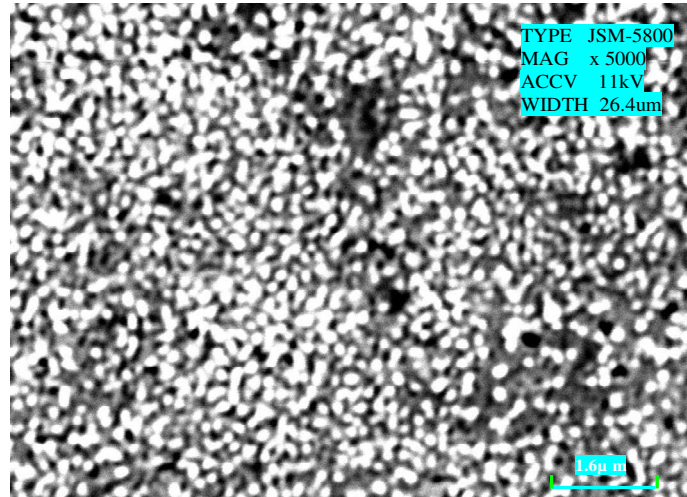
Figure 18. Spectre de diffraction de l'Ag<sub>2</sub>S au voisinage du pic ( $\bar{1}03$ )

L'observation de la morphologie des couches minces Ag<sub>2</sub>S élaborées a été faite à l'aide d'un microscope électronique SEM – JSM 5800. Les images obtenues sont réalisés à partir de la mesure de l'intensité du courant du faisceau d'électrons secondaire généré par un faisceau d'électrons à la surface de l'échantillon.

Les couches isolantes donnent des images de mauvaise qualité à cause de l'accumulation des charges électriques au dessus de l'échantillon produits par des électrons et qui doivent êtres évacués par un circuit fermé. En général pour remédier à ce problème, on métallise les échantillons avec des couches de très faibles épaisseurs. Nos couches minces sont conductrices, il est donc pas nécessaire de métalliser leurs surface.

L'échantillon S11 (figure 19) montre clairement une texture polycristalline avec un relief granulaire, les grains ont des formes arrondies en surface et de taille à peu près équivalente. On remarque l'absence des défauts du type fractures et joints de grains entre cristallites qui sont dus généralement à la différence des propriétés thermiques des couches et du substrat. Ceci témoigne dépôt

A noter qu'un aspect de surface similaire (grains arrondis) a été observé par différents auteurs [9,10,11,12,13] qui ont élaborés des couches minces de sulfure d'argent avec différentes techniques de dépôt.



**Figure 19.** Image MEB d'un 'échantillon  $Ag_2S$  (S11)

### **III.20 Caractérisation du composé monphasé $Bi_2S_3$**

La figure 20 représente le spectre de diffraction de l'échantillon de  $Bi_2S_3$  (S9) fabriqué par la technique spray pyrolysis. Comme pour le composé précédent, il faut procéder tout d'abord à son identification par comparaison avec les fiches standard. Cet échantillon a été identifié par rapport à la carte standard **ICDD 17-0320**. La aussi, la présence d'une multitude de pics dans différentes positions et avec différentes intensités démontre la nature polycristalline de ce film.

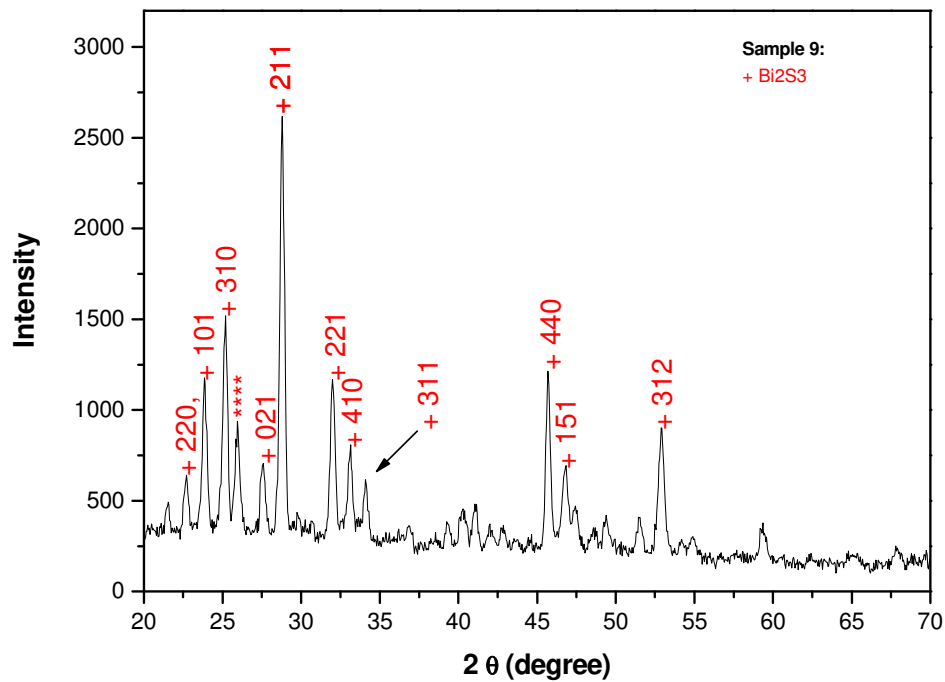


Figure 20. Diagramme indexé de l'échantillon S9 ( $Bi_2S_3$ )

### 1. Identification du matériau :

L'identification des paramètres de diffraction de nos couches minces de sulfure de bismuth préparé au laboratoire LECM, avec ceux des cartes standard est illustrée par le tableau III.3

L'identification confirme la phase semiconductrice du  $Bi_2S_3$  désirée. Un bon accord est observé entre les résultats expérimentaux et les données de la fiche de référence.



Bi2S3 Couche fabriquée		Bi2S3 (carte ICDD 17-0320)	
2θ (Degré)	d (Å) Expérimentale	d (Å) Standard	hkl
22,705	3,913	3.967	220
23,866	3,725	3.748	101
25,195	3,531	3.530	310
27,584	3,231	3.253	021
28,801	3,097	3.118	211
32,002	2,794	2.812	221
33,142	2,700	2.709	410
34,110	2,626	2.641	311
45,706	1,983	1.985	440
46,830	1,938	1.937	151
52,924	1,728	1.734	312

**Tableau 3.** Identification du matériau Bi2S3

## 2. Calcul et comparaison des paramètres de mailles :

Les paramètres de maille du composé Bi2S3 sont calculés à partir de la distance inter-réticulaire de la structure orthorhombique donnée par la relation suivante :

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}}} \quad (\text{III-16})$$

Suite aux résultats de l'identification, on peut déjà prédire que ce matériau peut cristalliser dans deux phases différentes monoclinique et orthorhombique.

L'analyse grâce à la loi de Bragg à partir de la position angulaire ( $2\theta$ ) du pic de diffraction on peut déduire la distance inter-réticulaire. Comme nous avons trois inconnues à déterminer (a, b, et c), il ne faut en conséquence trois équations. Le calcul des paramètres de maille passe par la résolution d'un système simple à trois équations avec trois inconnues. Les résultats du calcul sont exposés dans le tableau ci-dessous :

	Notre résultat	Ref [14 ]	ICDD(17-0320)
<b>a</b> (Å)	<b>11.180</b>	<b>11.175</b>	<b>11.149</b>
<b>b</b> (Å)	<b>11.2509</b>	<b>11.236</b>	<b>11.304</b>
<b>c</b> (Å)	<b>3.9467</b>	<b>3.979</b>	<b>3.981</b>

**Tableau 4.** Paramètres de maille du matériau  $Bi_2S_3$

La comparaison des paramètres de maille du matériau élaboré avec la littérature ainsi qu'avec les cartes standard permet d'affirmer, que le diagramme de diffraction enregistré représente bien le spectre RDX du matériau **Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>** dont la cristallisation s'est faite dans la structure *orthorhombique*.

### 3. Taille des grains

Le calcul de la taille des grains est fait à partir de la relation de Scherrer en supposant que les grains composant le film ont une forme sphérique ( $k=1$ ). La taille des grains calculée est de l'ordre de **239 Å**.

La taille des grains calculée des deux composés élaborés  $Ag_2S$  et  $Bi_2S_3$  est à peu près du même ordre de grandeur (239 et 246 Å) ceci est du probablement aux conditions similaires de préparation et de dépôt.

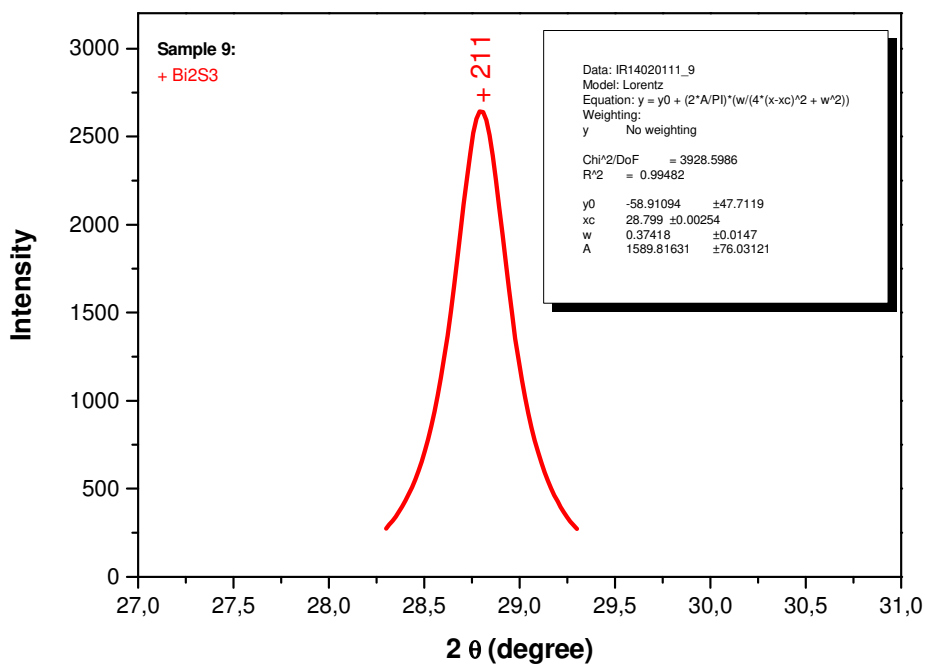


Figure 21. Spectre de diffraction du  $Bi_2S_3$  au voisinage du pic (211)

La morphologie des cristallites de la couche mince  $Bi_2S_3$  a été également analysée par Microscopie Electronique à Balayage dans les mêmes conditions que celles utilisées précédemment. La photo de la figure 22, révèle clairement l'aspect polycristallin de la couche et la présence en surface d'aiguilles nanométriques entrelacées. On peut aussi remarquer l'homogénéité de la surface de la couche et l'absence des fractures causées par la différence des propriétés thermiques entre la couche déposée et le substrat.

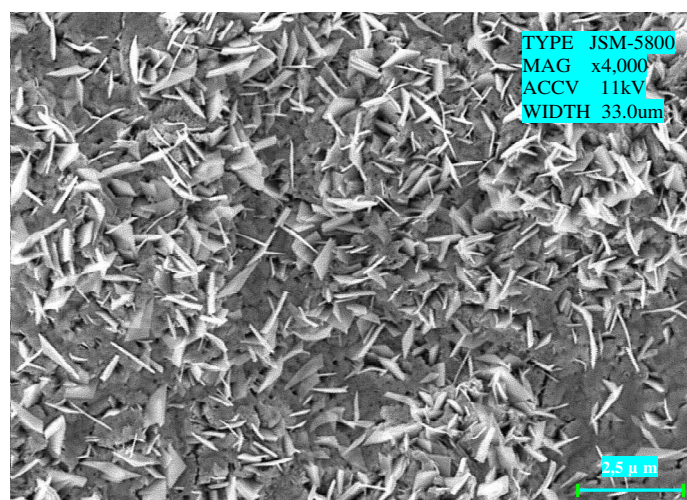


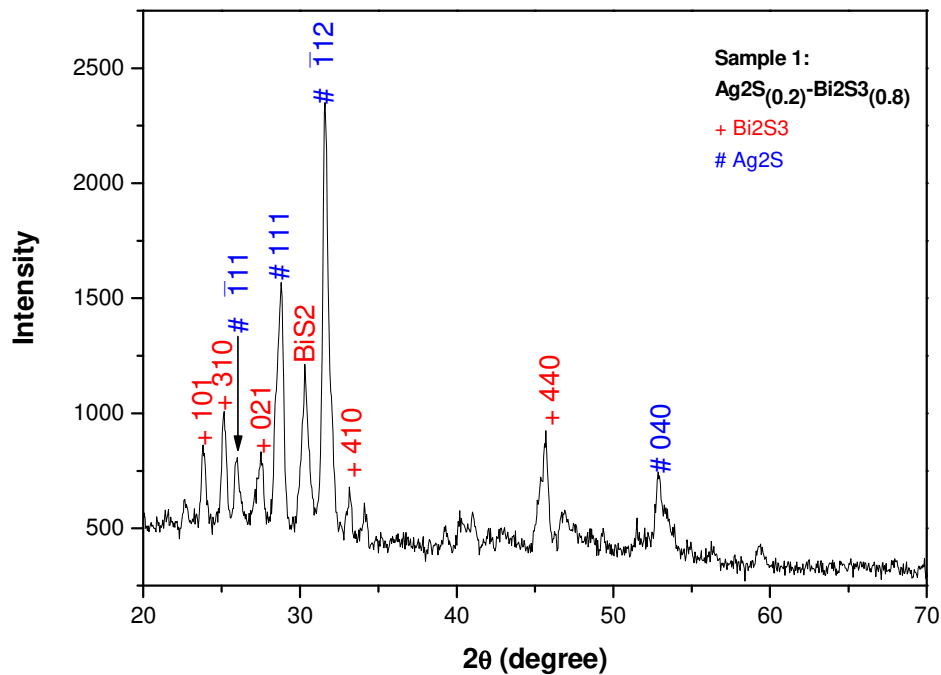
Figure 22. Image du MEB du  $Bi_2S_3$  (Echantillon S9)

### III.21 Caractérisation de l'échantillon S1: $(Ag_2S)_{0.2}-(Bi_2S_3)_{0.8}$

L'échantillon S1  $(Ag_2S)_{0.2}-(Bi_2S_3)_{0.8}$ , a été élaboré à partir d'une solution de 80% en volume de :  $Bi_2S_3-H_2O+Thiourée$  et 20% de :  $Ag_2S+Thiourée$  à la température de 200 °C. Son diagramme de diffraction en géométrie Bragg-Brentano ( $\theta-2\theta$ ) est montré par la figure 19. Les pics de diffraction obtenus sont indexés en comparant les données expérimentales avec les cartes standard ICDD (tableau 5). On observe un bon accord entre les distances inter-réticulaires des composés  $Bi_2S_3$  et l' $Ag_2S$  présent dans l'échantillon et leurs cartes respectives. Ceci nous indique que chacun des matériaux a gardé ses propriétés cristallographiques dans le matériau qu'on peut nommer **composite**.

A partir du spectre on observe très nettement la présence de la phase  $Ag_2S$  caractérisée par ses pics : (-111) à  $2\theta = 52.85^\circ$ , (111) à  $2\theta = 28.80^\circ$ , (040) à  $2\theta = 31.58^\circ$ , et (-112) à  $2\theta = 25.98^\circ$ . De même pour le  $Bi_2S_3$  qui est aussi présent dans le matériau par ses pics caractéristiques (440) à  $2\theta = 23.80^\circ$ , (310) à  $2\theta = 25.13^\circ$ , (021) à  $2\theta = 27.50^\circ$ , (410) à  $2\theta = 33.15^\circ$ , et (101) à  $2\theta = 45.69^\circ$ .

L'intensité des pics ainsi que leur finesse atteste d'une bonne cristallisation et d'une taille des grains moyenne et nous permet de conclure que la texture de la couche obtenue à la concentration  $x=0.2$  est biphasée (absence des phases résiduelles).



**Figure 23.** Diagramme indexé de l'échantillon S1  $(Ag_2S)_{0.2}-(Bi_2S_3)_{0.8}$

Mais le fait le plus marquant pour cet échantillon est le fait que les pics les plus importants sont ceux attribués à l' $Ag_2S$  malgré son faible volume dans la solution ( $x=0.2$ ) par rapport au  $Bi_2S_3$  ( $x=0.8$ ). Il ressort de ce résultat qu'il y a probablement une influence du matériau  $Ag_2S$  sur la croissance cristalline du  $Bi_2S_3$  à cette concentration.

Cela est probablement dû à la nature chimique des atomes dans chacun des composés ( $Ag_2S$ ,  $Bi_2S_3$ ) et leurs réponses à l'excitation des rayons X.

Echantillon S1 ( $Ag_2S$ ) <sub>0.2</sub> –( $Bi_2S_3$ ) <sub>0.8</sub>		Ag <sub>2</sub> S (Carte ICDD 14-0072)		Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub> (Carte ICDD 17-0320)	
$\theta$ (degré)	d (Å)	d (Å)	hkl	d (Å)	hkl
23,801	3,735	/	/	3.748	101
25,139	3,539	/	/	3.530	310
25,988	3,425	3.437	$\bar{1}11$	/	/
27,501	3,240	/	/	3.253	021
28,804	3,096	3.080	111	/	/
31,588	2,830	2.836	$\bar{1}12$	/	/
33,158	2,699	/	/	2.709	410
45,695	1,983	/	/	1.985	440
52,852	1,73084	1.733	040	/	/

**Tableau 5.** Comparaison des distances inter-réticulaires de l'échantillon S1 ( $Ag_2S$ )<sub>0.2</sub>–( $Bi_2S_3$ )<sub>0.8</sub> avec les cartes standard

### III.22 Caractérisation de l'échantillon S3 : ( $Ag_2S$ )<sub>0.4</sub>–( $Bi_2S_3$ )<sub>0.6</sub>

La figure 24 présente le spectre de diffraction de l'échantillon S3 obtenu à partir de la synthèse ( $Ag_2S$ )<sub>0.4</sub>–( $Bi_2S_3$ )<sub>0.6</sub> sur un substrat à  $T_s = 200\text{ C}^\circ$ . Pour cette concentration on observe également la présence d'un bon nombre de pics de diffraction attribuables à la présence des deux phases  $Bi_2S_3$  et  $Ag_2S$  mais le diagramme de diffraction est moins riche en raies que l'échantillon S1. On remarque une diminution des intensités des pics de diffraction comparativement aux pics de la concentration  $x=0.2$ . La cristallisation du film est également de moindre qualité par rapport à celle de l'échantillon précédent parce que la largeur à mi-hauteur est inversement proportionnelle à la taille des cristallites d'après la relation Scherrer.

En plus nous remarquons que l'intensité des pics de la phase  $Bi_2S_3$  dans le composite est plus importante que celle attribuée à l' $Ag_2S$ . Il ressort de ce résultat qu'il y a probablement une influence du matériau  $Bi_2S_3$  sur la croissance cristalline de l' $Ag_2S$  à cette concentration.

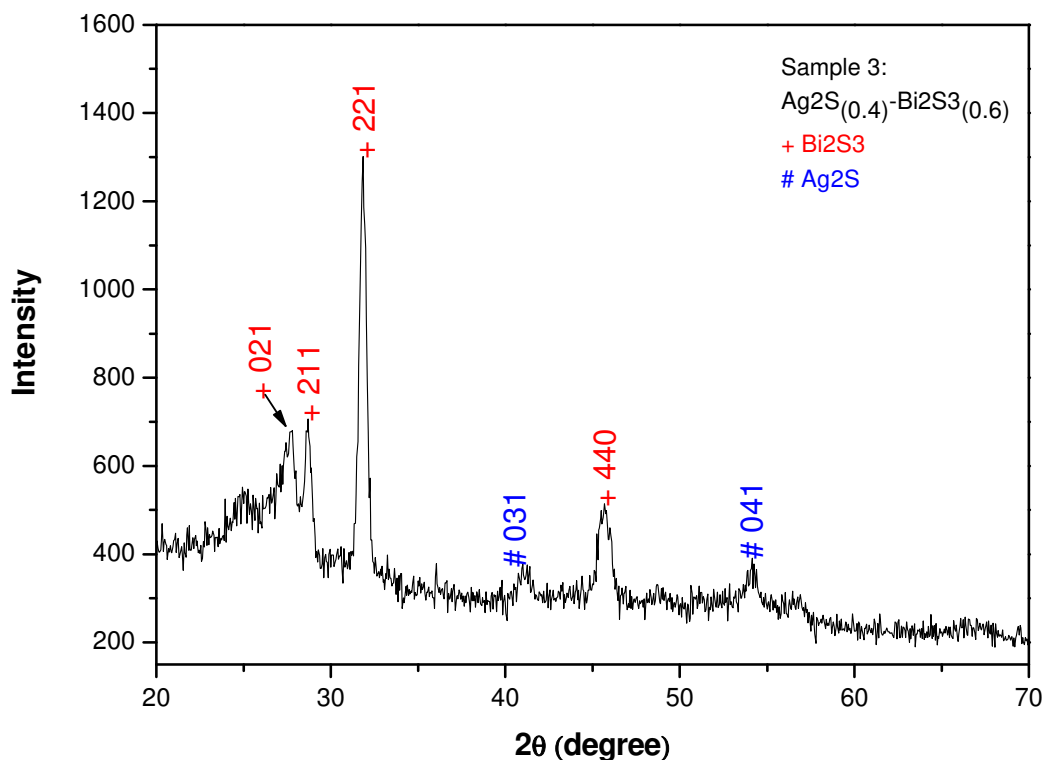


Figure 24. Spectre de diffraction de l'échantillon S1  $(Ag_2S)_{0.4}-(Bi_2S_3)_{0.6}$

Les valeurs des distances inter-réticulaires des composés  $Bi_2S_3$  et l' $Ag_2S$  présent dans l'échantillon S3 sont en bon accord avec les cartes standard comme indiqué dans le tableau 6 Ceci nous permet d'affirmer que la aussi il s'agit d'un matériau composite puisque chaque composés a bien garder ses propriétés cristallographiques inchangés.

Echantillon S3 ( $Ag_2S$ ) <sub>0.4</sub> -( $Bi_2S_3$ ) <sub>0.6</sub>		Ag <sub>2</sub> S (Carte ICDD 14-0072)		Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub> (Carte ICDD 17-0320)	
$\theta$ (degré)	d (Å)	d (Å)	hkl	d (Å)	hkl
27,778	3,209	/	/	3.253	021
28,696	3,108	/	/	3.118	211
31,842	2,808	/	/	2.812	221
40,989	2,200	2.213	031	/	/
45,697	1,983	/	/	1.985	440
54,138	1,692	1.691	041	/	/

**Tableau 6.** Comparaison des distances inter réticulaires de l'échantillon S3 ( $Ag_2S$ )<sub>0.4</sub>-( $Bi_2S_3$ )<sub>0.6</sub> avec les cartes standard

### III.23 Caractérisation de l'échantillon S5 : ( $Ag_2S$ )<sub>0.6</sub>-( $Bi_2S_3$ )<sub>0.4</sub>

Le spectre de diffraction de l'échantillon S5 est exposé à la figure 25. L'intensité des pics ainsi que leur finesse indiquent une meilleure cristallisation de ce film par rapport aux deux échantillons précédents. A cette proportion du mélange on assiste à l'apparition d'un pic de diffraction à la position  $2\theta=24.7^\circ$  ( $\bar{2}04$ ) n'appartenant à aucun des deux composés. Il peut être attribué au ternaire  $AgBi_3S_5$  (la Pavonite). Un autre pic non attribué apparaît à la position  $2\theta=56.31^\circ$ . Malgré la suprématie volumétrique du sulfure d'argent dans la solution initiale, le sulfure du bismuth est plus présent dans cet échantillon par le nombre et l'intensité de ses pics. Cela peut être dû aux propriétés des atomes qui constituent la structure et à l'orientation. La comparaison des distances inter-réticulaires des deux composés présents dans l'échantillon S5 avec les cartes standard est montrée dans le tableau 6. Il ressort de cette comparaison aussi qu'un bon accord est observé entre les valeurs trouvées et les valeurs de référence.



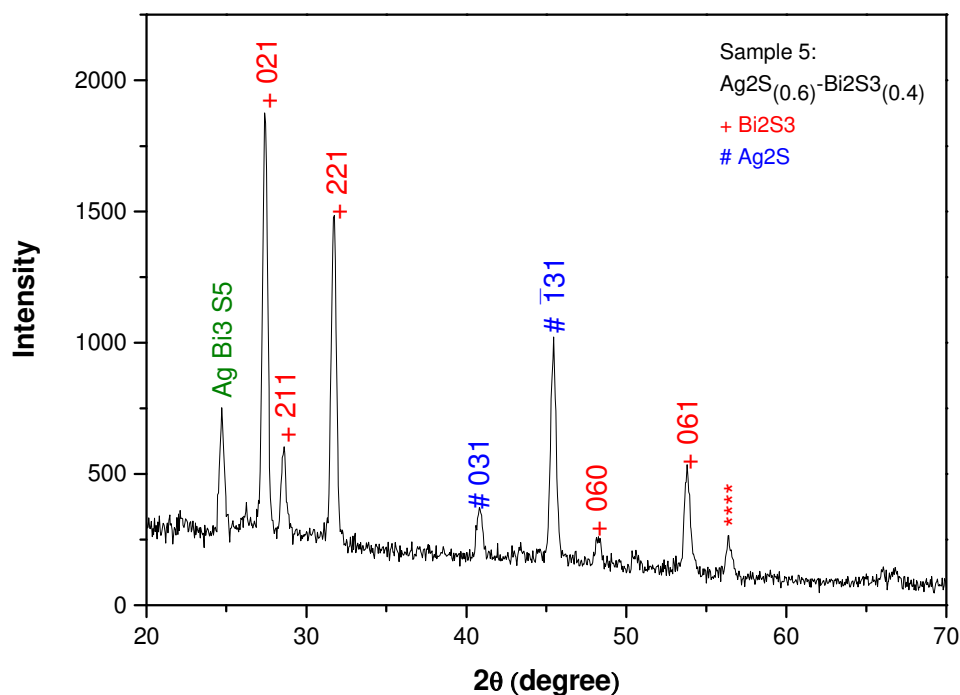


Figure 25. Diagramme indexé de l'échantillon S5  $(Ag_2S)_{0.6}-(Bi_2S_3)_{0.4}$

Echantillon S5 $(Ag_2S)_{0.6}-(Bi_2S_3)_{0.4}$		Ag <sub>2</sub> S (Carte ICDD 14-0072)		Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub> (Carte ICDD 17-0320)	
θ(degré)	d (Å)	d (Å)	hkl	d (Å)	hkl
27,410	3,251	/	/	3.253	021
28,603	3,118	/	/	3.118	211
31,728	2,817	/	/	2.812	221
40,816	2,209	2.213	031	/	/
45,448	1,994	1.995	$\bar{1}31$	/	/
48,251	1,884	/	/	1.884	060
53,803	1,702	/		1.703	061

Tableau 7. Comparaison des distances inter réticulaires de l'échantillon S5  $(Ag_2S)_{0.6}-(Bi_2S_3)_{0.4}$  avec les cartes standard

### III.24 Caractérisation de l'échantillon S7 : $(Ag_2S)_{0.8}-(Bi_2S_3)_{0.2}$

Le diffractogramme de la figure 26 représente le spectre de diffraction de l'échantillon  $(Ag_2S)_{0.8}-(Bi_2S_3)_{0.2}$ . Nous retrouvons toujours des raies qui ont été déjà identifiées comme étant ceux de la phase  $Bi_2S_3$  avec l'apparition nouveau plan (040) avec le pic le plus intense du diagramme indexé.

En plus de ces raies le diagramme présente plusieurs pics dus à différents plans attribuables à la phase  $Ag_2S$  indiquant en plus de la nature polycristalline de la phase un désordre dans l'orientation des cristallites.

On remarque également que les pics du matériau  $Bi_2S_3$  dans le composite ont perdu en intensité et en nombre par rapport à l'échantillon S5, indiquant que la qualité des cristallites s'est nettement détériorée. Ceci peut être expliqué par la différence de la densité volumique entre les deux matériaux (Bismuth et argent). L'autre fait notable est l'absence des raies caractéristiques des phases résiduelles déjà observées.

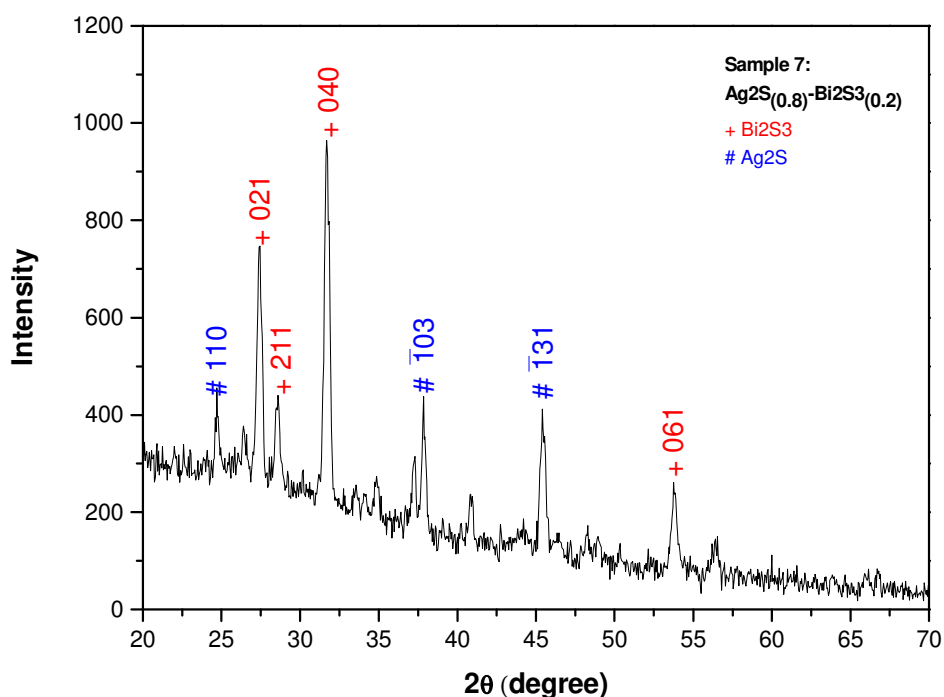


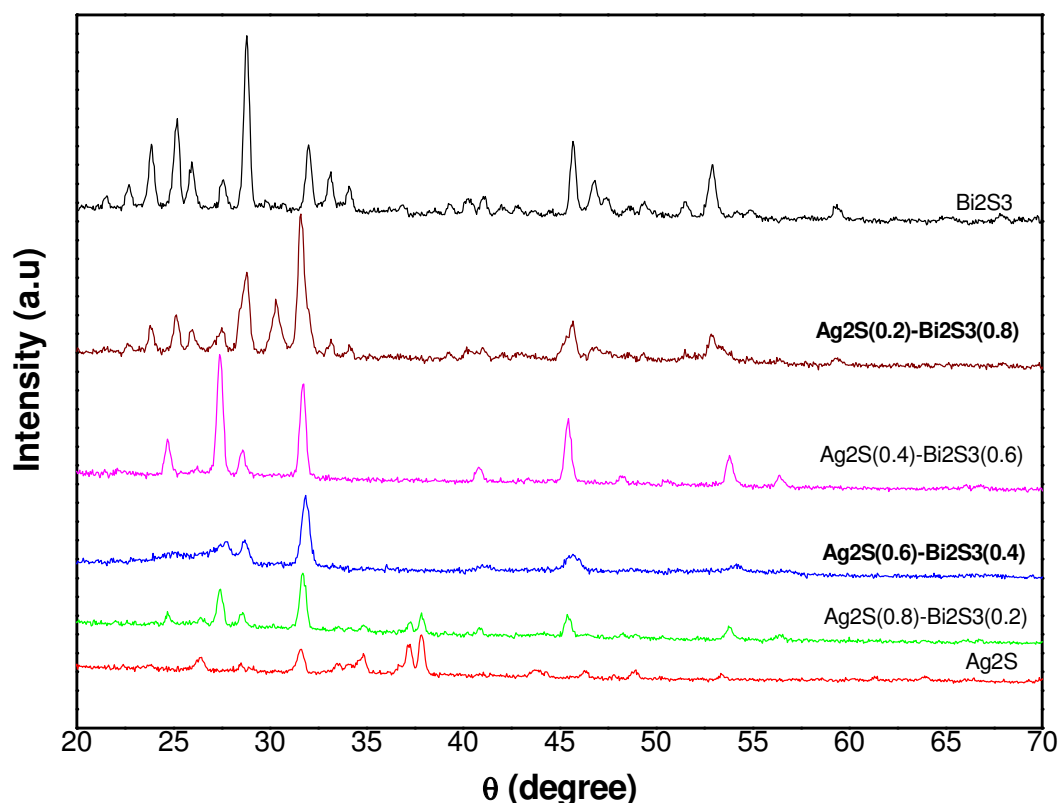
Figure 26. Spectre de diffraction de l'échantillon S7  $(Ag_2S)_{0.8}-(Bi_2S_3)_{0.2}$

Echantillon S7 ( $Ag_2S$ ) <sub>0.8</sub> –( $Bi_2S_3$ ) <sub>0.2</sub>		Ag <sub>2</sub> S (Carte ICDD 14-0072)		Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub> (Carte ICDD 17-0320)	
$\theta$ (degré)	d (Å)	d (Å)	hkl	d (Å)	hkl
24,705	3,600	3.571	110	/	/
27,426	3,249	/	/	3.253	021
28,601	3,118	/	/	3.118	211
31,700	2,820	/	/	3.824	040
37,842	2,375	2.383	$\bar{1}03$	/	/
45,406	1,995	1.995	$\bar{1}31$	/	/
53,759	1,703	/	/	1.703	061

**Tableau 8.** Comparaison des distances inter réticulaires de l'échantillon S7 ( $Ag_2S$ )<sub>0.8</sub>– ( $Bi_2S_3$ )<sub>0.2</sub> avec les cartes standard

### III.25 Comparaison des diagrammes de diffraction des échantillons $(Ag_2S)_x$ –( $Bi_2S_3$ )<sub>1-x</sub>

La figure 27, représente les spectres de diffractions de l'ensemble des échantillons  $(Ag_2S)_x$ –( $Bi_2S_3$ )<sub>1-x</sub> fabriqués au laboratoire. Ces diffractogrammes ont été relevés à température ambiante et dans des conditions similaires. Les échantillons n'ont subi aucun traitement thermique (recuit) au préalable. La présence d'un grand nombre de pics dans les différents diagrammes de diffraction enregistrés, confirme la nature polycristallines de tous ces films. Plus important encore : les phases des composés  $Bi_2S_3$  et de l' $Ag_2S$  coexistent dans les quatre échantillons ou on a réalisé des mélanges (S1, S3, S5, S7) donnant un matériau composite dans ces échantillons. Un très bon accord est observé entre les distances inter-réticulaires des échantillons déposés et celles des cartes de référence.



**Figure 27.** Spectres de diffraction des différents échantillons élaborés  $(Ag_2S)_x-(Bi_2S_3)_{1-x}$

## Conclusion

Dans ce chapitre nous avons d'abord identifié nos deux matériaux de base candidats à la préparation d'un matériau composite  $(Ag_2S)_x-(Bi_2S_3)_{1-x}$ . Il ressort de cette identification que les phases souhaitées des deux composés élaborés ont été bien obtenues. Les distances-inter réticulaires calculées des deux composés élaborés et ceux des cartes de référence sont en bon accord. Une confirmation de plus consistée à déterminer les paramètres de maille et de les comparer à ceux des fiche standard. Il ressort de cette comparaison une bonne adéquation de nos résultats avec ces dernières. Dans une deuxième étape nous avons procédé à l'analyse structurale des échantillons issus des mélanges à différents volumes des deux composés. De cette analyse on constate que les matériaux de base sont présents pour différentes

stœchiométries dans le composite. Selon la composition, il y'a des effets de la cristallisation qui certainement sont à l'origine de la modification des diagrammes RX. La différence des intensités de diffraction prend son origine aussi dans la différence de facteurs atomiques qui changent avec le numéro atomique, c'est t'a dire avec la densité du nuage électronique.

## Références

- [1]. Méthodes physiques d'étude des minéraux et des matériaux solides par J.-P. Eberhardt, doina éditeurs (1976).
- [2]. Théorie et technique de la radiocristallographie par A. Guinier, 3<sup>ème</sup> édition, Dunod Paris (1964).
- [3]. Eléments de radiocristallographie par R. Ouates, 2<sup>ème</sup> édition, Office des Publications Universitaires (réimpression 1995).
- [4]. Physique de l'état solide par Charles Kiel, 5<sup>ème</sup> édition, Dunod Université Paris (1983).
- [5]. Radiocristallographie expérimentale sur échantillon poly cristallins. Cours photocopié de 1<sup>ère</sup> année, dispensé à l'Ecole Nationale Supérieure de Céramique Industrielle, par R. Guinebrière, (1994-95).
- [6]. Structure et nanostructure, étude en diffraction des rayons X. Cours photocopié de 2<sup>ème</sup> année, dispensé à l'Ecole Nationale Supérieure de Céramique Industrielle, par R. Guinebrière, (1995).
- [7]. M.M. El-Nahass, A.A.M. Farag, Vacuum 72 (2004) 453-460.
- [8]. Wayne T. Sproull, in "X-Rays in practice", Edition New York, London (1946).
- [9]. M. Amlouk, N. Brunet.. J. Phys. III France 7 (1997) 1741-1753.
- [10]. H.Meherzi- Maghraoui. Thin Solid Films 288 (1996) 217-223.
- [11]. T.Ben Nasrallah, H. Dlala, Synthetic Metals 151 (2005) 225-230.
- [12]. H.Dlala.. Phys.stat.sol (a) 181, 405 (2000).
- [13]. S.Dhumure.. Solar energy material and solar cell (1992).
- [14]. M. Medeles, N. Benramdane, A. Bouzidi, A. Nekrela, H. Tabet. Derraz, Z. Kebbab, C. Mathieu, B. Khelifa and R. Defeux, Thin solid films 497 (2006) 58.

# Chapitre IV

Caractérisation Optique des  
Couches Minces  $\text{Ag}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{S}_3$   
& des Composites

$(\text{Ag}_2\text{S})_x - (\text{Bi}_2\text{S}_3)_{1-x}$

Les méthodes optiques permettent de caractériser un bon nombre de paramètres tels que l'indice de réfraction, le coefficient d'extinction et d'absorption, le gap optique... etc.

Elles présentent l'avantage par rapport aux autres méthodes, d'être non destructives et de ne pas exiger la réalisation toujours délicate de contacts électriques.

Pour une bonne interprétation de nos résultats, nous jugeons utile de faire un rappel théorique des principaux résultats relatifs à l'optique des couches minces.

### **VI.1. Les Equations de Maxwell : [1-3]**

La propagation de la lumière est régie par les équations Maxwell, le champ électromagnétique dans l'espace est décrit par les vecteurs de champ électrique ( $\vec{E}$ ) et magnétique ( $\vec{B}$ ) dont les expressions sont dans le cas le plus général :

$$\overrightarrow{rot(\vec{E})} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad (IV-1)$$

$$\overrightarrow{rot(\vec{B})} = \mu(\vec{j} + \varepsilon \frac{\partial \vec{E}}{\partial t}) \quad (IV-2)$$

$$div(\vec{E}) = \frac{\rho}{\varepsilon} \quad (IV-3)$$

$$div(\vec{B}) = 0 \quad (IV-4)$$

#### **IV.1.2 Propagation des Ondes Electromagnétiques dans le Vide :**

Dans le vide et en absence de charges et de courant électrique ( $\varepsilon=\varepsilon_0$ ,  $\mu=\mu_0$ ,  $\rho=0$  et  $j=0$ ) les équations de *Maxwell* deviennent :

$$div(\vec{B}) = 0 \quad (IV-4)$$



$$\overrightarrow{rot(\vec{E})} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad (IV-5)$$

$$\overrightarrow{rot(\vec{B})} = \varepsilon_0 \mu_0 \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \quad (IV-6)$$

$$div(\vec{E}) = \frac{\rho}{\varepsilon} \quad (IV-7)$$

$$div(\vec{B}) = 0 \quad (IV-8)$$

Par élimination du vecteur  $\vec{B}$  entre les équations (IV-5) et (IV-6) et après transformation, l'on obtient :

$$\frac{\partial}{\partial t} \left( \overrightarrow{rot(\vec{B})} \right) = \overrightarrow{rot\left(\frac{\partial \vec{B}}{\partial t}\right)} = -\overrightarrow{rot(rot(\vec{E}))} = \Delta \vec{E} - \overrightarrow{grad(div(\vec{E}))} = \varepsilon_0 \mu_0 \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2}$$

Il s'ensuit :

$$\Delta \vec{E} - \varepsilon_0 \mu_0 \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} = 0 \quad (IV-9)$$

De la même façon que précédemment, et par élimination de  $\vec{E}$ , on est en mesure d'établir une équation similaire au champ magnétique  $\vec{B}$  :

$$\Delta \vec{B} - \varepsilon_0 \mu_0 \frac{\partial^2 \vec{B}}{\partial t^2} = 0 \quad (IV-10)$$

Par analogie avec l'équation de propagation d'une onde classique dont l'expression est donnée par :

$$\frac{\partial^2 \psi(\vec{r})}{\partial \vec{r}^2} - \frac{1}{v^2} \frac{\partial^2 \psi(\vec{r})}{\partial t^2} = 0 \quad (IV-11)$$

Les deux dernières équations (équations (IV-9) et (IV-10)) sont appelées équations de propagation de l'onde électromagnétique se mouvant à la vitesse  $v=(\epsilon_0\mu_0)^{-1/2}$ . Ces équations ainsi formées ont naturellement pour solution :

$$\vec{E} = \vec{E}_0 e^{-i\omega(t-\frac{\vec{r}}{v})} \quad (IV-12,a)$$

$$\vec{B} = \vec{B}_0 e^{-i\omega(t-\frac{\vec{r}}{v})} \quad (IV-12,b)$$

Ou encore :

$$\vec{E} = \vec{E}_0 e^{-i(\omega t - \vec{k}_0 \vec{r})} \quad (IV-12,c)$$

$$\vec{B} = \vec{B}_0 e^{-i(\omega t - \vec{k}_0 \vec{r})} \quad (IV-12,d)$$

Dans ces différentes expressions qui sont évidemment similaires, les paramètres qui y interviennent signifient :

- $\omega$  : pulsation de l'onde monochromatique.
- $v$  : vitesse de propagation ( $v=c=(\epsilon_0\mu_0)^{-1/2}=3.10^8$  m/s dans le vide).
- $\vec{r}$  : direction de propagation.
- $\omega=2\pi/T$  : pulsation et  $\lambda_0$  la longueur d'onde de l'onde considérée

(ici  $T$  représente la période).

- $k_0=2\pi/\lambda_0=2\pi/cT$  : vecteur d'onde dans le vide.

### **IV.1.3 Propagation des Ondes Electromagnétiques dans un Milieu Matériel :**

Dans un milieu matériel, l'onde électromagnétique qui s'y propage garde une forme identique à celle que l'on observe dans le vide. Le seul paramètre sujet au changement est sa vitesse de propagation. De ce fait, on distingue deux catégories de milieu matériel où une onde lumineuse puisse généralement se mouvoir :

- réflectivité milieu transparent.
- milieu absorbant.

**a) Milieu transparent homogène et isotrope :**

Un milieu matériel non magnétique est caractérisé par sa permittivité ( $\epsilon = \epsilon_0 \epsilon_r$ ) et par sa perméabilité ( $\mu = \mu_0$ ). Pour un tel milieu, et en tenant compte des résultats obtenus dans le vide, la vitesse de propagation de l'onde s'exprime par :

$$v = \frac{1}{\sqrt{\epsilon_0 \epsilon_r \mu_0}} = \frac{1}{\sqrt{\epsilon_0 \mu_0}} \frac{1}{\sqrt{\epsilon_r}} = \frac{c}{\sqrt{\epsilon_r}} \quad (IV-13)$$

L'indice de réfraction d'un milieu étant défini comme étant le rapport de la vitesse de la lumière dans le vide à sa vitesse dans ce milieu, l'on peut écrire donc :

$$n = \frac{c}{v} \quad (IV-14)$$

En tenant compte des expressions (IV-13) et (IV-14), il s'ensuit :

$$n = \frac{c}{v} = \sqrt{\epsilon_r} \quad \text{Ou encore} \quad n^2 = \epsilon_r \quad (IV-15)$$

Par ailleurs, vu que  $\omega = k_0 c$  d'une part et  $\omega = k v$  d'autre part, il s'ensuit que :

$$k = k_0 \frac{c}{v} = k_0 n \Rightarrow \lambda = \frac{\lambda_0}{n} \quad (IV-16)$$

**b) Milieu absorbant homogène et isotrope :**

Dans le cas d'un milieu absorbant, l'indice de réfraction est complexe. Il prend alors la forme :

$$\tilde{n} = \frac{c}{v} = n + ik \quad (IV-17)$$

$n$  : est la partie réelle de l'indice de réfraction.

$k$  : est le coefficient d'extinction.

Si l'on considère une onde monochromatique se propageant à la vitesse  $v$  dans la direction  $\vec{r}$ ,

elle s'écrit évidemment :  $\vec{E} = \vec{E}_0 e^{-i\omega(t-\frac{\vec{r}}{v})}$

En utilisant la définition donnée par la relation (IV-17), il vient que :  $\frac{1}{v} = \frac{n}{c} + i\frac{k}{c}$

Il s'ensuit :

$$\vec{E} = \vec{E}_0 . e^{-\omega\frac{k}{c}\vec{r}} . e^{-i\omega(t-\frac{n\vec{r}}{c})} \quad (IV-18)$$

Remarquons d'après la relation qui précède que :

- *A propos de l'indice de réfraction "n", on constate qu'il affecte la phase de l'onde qui se propage à la vitesse  $v=c/n$ .*
- *Concernant le coefficient d'extinction "k", on voit bien qu'il agit sur l'amplitude de l'onde par une atténuation exponentielle ( $e^{-\omega\frac{k}{c}\vec{r}}$ ) ou encore terme d'amortissement.*

Les milieux absorbants peuvent se caractériser encore par le coefficient d'absorption  $\alpha$  défini de la manière suivante :

Il est bien établi que l'intensité  $I$  des radiations est reliée au coefficient d'absorption  $\alpha$  par la loi de *Lambert-Bouguer*, dont l'expression est :

$$I = I_0 e^{-\alpha r} \quad (IV-19)$$

D'autre part, on sait en outre que l'intensité lumineuse est proportionnelle au carré du module du champ électrique  $E$ , soit :

$$I \propto E_0^2 . e^{-2\omega \frac{k}{c} r} \quad (IV-20)$$

Par comparaison des expressions (IV-19) et (IV-20), l'on obtient :

$$\alpha = 2\omega \frac{k}{c} = 2 \cdot \frac{2\pi}{T} \frac{k}{c} \Rightarrow \alpha = \frac{4\pi k}{\lambda} \quad (IV-21)$$

Le milieu est d'autant plus transparent que le coefficient d'absorption  $\alpha$  est petit.

Si on a affaire à un milieu conducteur homogène et isotrope (*nécessairement absorbant*), et en tenant compte de la loi d'Ohm ( $j = \sigma E$ ), les équations de *Maxwell* s'écrivent dans ce cas :

$$\overrightarrow{\text{rot}(\vec{E})} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t}$$

$$\overrightarrow{\text{rot}(\vec{B})} = \mu_0 \sigma \vec{E} + \epsilon \mu_0 \frac{\partial \vec{E}}{\partial t}$$

$$\text{div}(\vec{E}) = 0 \quad (\text{Milieu globalement neutre})$$

$$\text{div}(\vec{B}) = 0$$

Compte tenu de l'égalité :  $\overrightarrow{\text{rot}(\overrightarrow{\text{rot}(\vec{E})})} = \overrightarrow{\text{grad}(\text{div}(\vec{E}))} - \Delta \vec{E}$ , l'on aura :

$$\overrightarrow{\text{rot}(\overrightarrow{\text{rot}(\vec{E})})} = \overrightarrow{\text{rot}\left(-\frac{\partial \vec{B}}{\partial t}\right)} = -\frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial r^2}$$

$$\Rightarrow -\frac{\partial(\overrightarrow{\text{rot}(\vec{B}))}}{\partial t} = -\frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial r^2} \Rightarrow -\epsilon \mu_0 \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} - \mu_0 \sigma \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} = -\frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial r^2}$$

Soit:

$$\frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} + \frac{\sigma}{\epsilon} \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} = \frac{1}{\mu_0 \epsilon} \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial r^2} \quad (IV-22)$$

En remplaçant  $\vec{E} = \vec{E}_0 e^{-i\omega(t-\frac{\vec{r}}{v})}$  dans l'équation précédente, il s'ensuit :

$$-\omega^2 \vec{E} + \frac{\sigma}{\epsilon} (-i\omega) \vec{E} = -\frac{1}{\mu_0 \epsilon} \frac{\omega^2}{v^2} \vec{E}$$

$$\omega + i \frac{\sigma}{\epsilon} = \frac{\omega}{\epsilon_r} \frac{\tilde{n}^2}{\mu_0 \epsilon_0 c^2} = \frac{\omega}{\epsilon_r} (n + ik)^2 = \frac{\omega}{\epsilon_r} [(n^2 - k^2) + 2ink]$$

Il en résulte donc :

$$\epsilon_1 = \epsilon_r = n^2 - k^2 \tag{IV-23}$$

$$\epsilon_2 = 2nk = \frac{\sigma}{\epsilon_0 \omega} \tag{IV-24}$$

La résolution de ce système permet d'aboutir aux résultats suivants :

$$n = \left( \frac{[\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2]^{1/2} + \epsilon_1}{2} \right)^{1/2} \tag{IV-25}$$

$$k = \left( \frac{[\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2]^{1/2} - \epsilon_1}{2} \right)^{1/2} \tag{IV-26}$$

## IV.2. Optique d'un Dioptré Plan, Relations de Fresnel : [4,5]

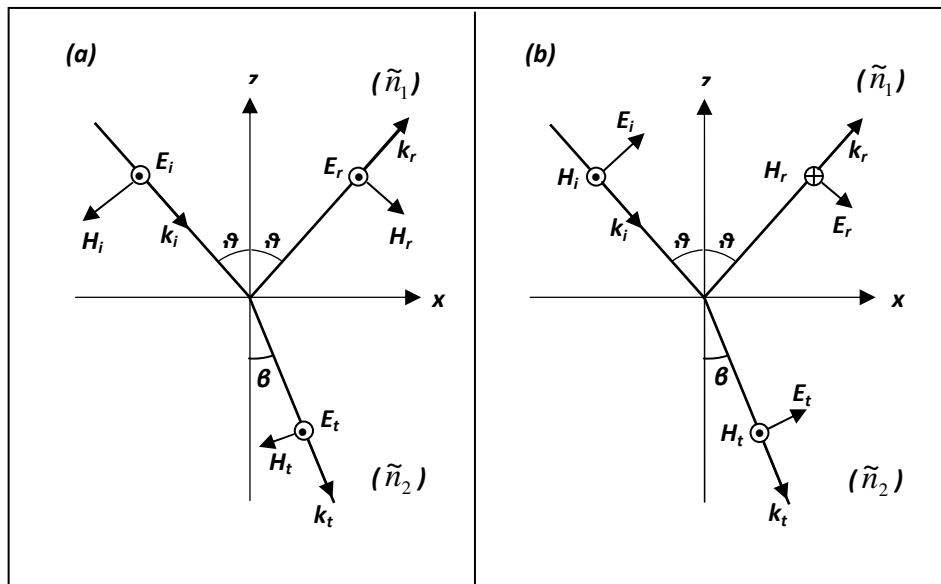
Au niveau d'une surface plane, matérialisée par deux milieux différents semi infinis d'indice de réfraction  $n_1$  et  $n_2$  et qu'on appelle *dioptré plan*, on observe traditionnellement les phénomènes de réflexion et de réfraction de la lumière dès le contact du faisceau avec ce dioptré. On définit alors deux coefficients permettant l'évaluation du champ électrique réfléchi  $E_r$  ou transmis  $E_t$  en fonction du champ électrique  $E_i$  de l'onde électromagnétique incidente :

$$r = \frac{E_r}{E_i} \quad t = \frac{E_t}{E_i} \tag{IV-27}$$

$r$  et  $t$  sont dits respectivement coefficient de réflexion et de transmission.

Dans le cas d'une lumière polarisée perpendiculairement ou parallèlement au plan d'incidence, la condition de continuité relative aux composantes des champs électrique et magnétique nous autorise à distinguer deux variantes schématisées sur la *figure IV-1-(a) et IV-1-(b)*. Il s'agit de toute évidence des cas suivants :

- Champ électrique incident normal au plan d'incidence (*mode S*)
- Champ électrique incident parallèle au plan d'incidence (*mode P*)



**Figure .1 :** (a) Champ électrique incident  $E_i$  normal au plan d'incidence (*mode S*).

(b) Champ électrique incident  $E_i$  parallèle au plan d'incidence (*mode P*)

**a) Champ électrique incident normal au plan d'incidence (*mode S*) :**

La *figure IV-1-(a)* schématise le cas du *mode S*. Le principe de la continuité des champs nous conduit à établir les relations suivantes :

$$E_{is} + E_{rs} = E_{ts} \tag{IV-28}$$

$$-H_{is} \cos \theta + H_{rs} \cos \theta = -H_{ts} \cos \beta \quad (IV-29)$$

Dans ces relations, l'indice "s" est exclusivement réservé au mode S exposé ci-dessus.

D'autre part, il est bien établi que  $H = \frac{n}{\mu \cdot c} E$ , et par suite l'équation (IV-29) devient donc :

$$-\tilde{n}_1 E_{is} \cos \theta + \tilde{n}_1 E_{rs} \cos \theta = -\tilde{n}_2 E_{ts} \cos \beta \quad (IV-30)$$

En divisant par  $E_{is}$  tous les membres des équations (IV-26) et (IV-27), l'on obtient le système d'équations suivant :

$$\begin{cases} 1 + r_s = t_s & (IV-31) \\ (1 - r_s) \cdot \tilde{n}_1 \cdot \cos \theta = t_s \cdot \tilde{n}_2 \cdot \cos \beta & (IV-32) \end{cases}$$

La résolution de ce système nous permet d'établir des relations importantes pour les coefficients de réflexion et de transmission dans le *mode S* objet de cette étude :

$$t_s = \frac{2 \cdot \tilde{n}_1 \cdot \cos \theta}{\tilde{n}_1 \cdot \cos \theta + \tilde{n}_2 \cdot \cos \beta} \quad (IV-33)$$

$$r_s = \frac{\tilde{n}_1 \cos \theta - \tilde{n}_2 \cos \beta}{\tilde{n}_1 \cos \theta + \tilde{n}_2 \cos \beta} \quad (IV-34)$$

### b) Champ électrique incident parallèle au plan d'incidence (*mode P*)

La *figure IV-1-(b)* schématise le cas du *mode P*. Là encore, une étude attentive nous permet d'établir les relations suivantes :

$$E_{ip} \cdot \cos \theta + E_{rp} \cdot \cos \theta = E_{tp} \cdot \cos \beta \quad (IV-35)$$



$$H_{ip} - H_{rp} = H_{tp} \quad (IV-36)$$

Dans ces relations, l'indice "p" est actuellement réservé au mode P exposé auparavant.

D'autre part, en utilisant la relation  $H = \frac{n}{\mu.c} E$  l'équation (IV-36) devient :

$$\tilde{n}_1.E_{ip} - \tilde{n}_1.E_{rp} = \tilde{n}_2.E_{tp} \quad (IV-37)$$

En divisant par  $E_{ip}$  tous les membres des équations (IV-35) et (IV-37), on est en mesure d'établir le système d'équations suivant :

$$\left\{ \begin{array}{l} (1 + r_p). \cos \theta = t_p. \cos \beta \\ (1 - r_p). \tilde{n}_1 = t_p. \tilde{n}_2 \end{array} \right. \quad (IV-38)$$

$$(IV-39)$$

Après résolution de ce système, on obtient, là encore, des relations importantes pour les coefficients de réflexion et de transmission dans le *mode P* ordre du jour de cette étude :

$$t_p = \frac{2.\tilde{n}_1 \cos \theta}{\tilde{n}_1 \cos \beta + \tilde{n}_2 \cos \theta} \quad (IV-40)$$

$$r_p = \frac{\tilde{n}_1 \cos \beta - \tilde{n}_2 \cos \theta}{\tilde{n}_1 \cos \beta + \tilde{n}_2 \cos \theta} \quad (IV-41)$$

Une remarque très importante correspondant à une incidence normale mérite d'être citée. Dans ce cas les angles  $\theta$  et  $\beta$  sont nuls ( $\theta=\beta=0$ ) et par suite les *modes S* et *P* sont indiscernables. L'expression de chacun des coefficients de transmission et de réflexion est alors donnée par :

$$t = t_s = t_p = \frac{2.\tilde{n}_1}{\tilde{n}_1 + \tilde{n}_2} \quad (IV-42)$$

$$r = r_s = r_p = \frac{\tilde{n}_1 - \tilde{n}_2}{\tilde{n}_1 + \tilde{n}_2} \quad (IV-43)$$

Par ailleurs, les coefficients de transmission  $t$  et de réflexion  $r$  n'étant pas accessibles expérimentalement, l'usage d'un spectrophotomètre par exemple permet de mesurer la transmittance  $T$  et la réflectance  $R$ , grandeur définie respectivement de la manière suivante :

$$T = \frac{\text{Intensité transmise}}{\text{Intensité incidente}} = \frac{\Re(\tilde{n}_2 \cos \beta)}{\Re(\tilde{n}_1 \cos \theta)} \tilde{t}_{p,s} \tilde{t}_{p,s}^* \quad (IV-44)$$

$$R = \frac{\text{Intensité réfléchie}}{\text{Intensité incidente}} = \tilde{r}_{p,s} \tilde{r}_{p,s}^* \quad (IV-45)$$

Dans la relation (IV-44), les termes  $\Re(\tilde{n}_2 \cos \beta)$  et  $\Re(\tilde{n}_1 \cos \theta)$  représentent respectivement la partie réelle de chacun des nombres complexes  $\tilde{n}_2 \cos \beta$  et  $\tilde{n}_1 \cos \theta$ . Le quotient des parties réelles est introduit pour tenir compte de l'influence des deux milieux sur la vitesse de propagation [4,5].

Dans les conditions d'une incidence normale ( $\theta = \beta = 0$ ), on peut établir aisément les relations :

$$R = R_{p,s} = \frac{(n_1 - n_2)^2 + (k_1 - k_2)^2}{(n_1 + n_2)^2 + (k_1 + k_2)^2} \quad (IV-46)$$

$$T = T_{p,s} = 4 \frac{n_2}{n_1} \frac{(n_1^2 + k_1^2)}{(n_1 + n_2)^2 + (k_1 + k_2)^2} \quad (IV-47)$$

Dans la situation classique où l'un des milieux est de l'air ( $n_1 = 1,00029$  et  $k_1 = 0$ ), cas d'un dioptre air-matériau souvent rencontré en pratique, l'expression de la réflectance et de la transmittance devient alors :

$$R = \frac{(1 - n_2)^2 + k_2^2}{(1 + n_2)^2 + k_2^2} \quad (IV-48)$$

$$T = \frac{4n_2}{(1+n_2)^2 + k_2^2} \quad (IV-49)$$

A noter qu'un tel cas s'applique exclusivement à un matériau massif. Par ailleurs, à partir de la relation (IV-48), il est fort d'établir la relation suivante :

$$n = \frac{1+R}{1-R} + \sqrt{\frac{4R}{(1-R)^2} - k^2} \quad (IV-50)$$

### V.3. Optique des Couches Minces : [4,5]

Une couche mince est généralement obtenue sur un support physique appelé substrat. L'existence inéluctable de ce support et la présence d'une couche de faible épaisseur complique l'étude optique d'un tel système. On assiste alors à l'apparition d'un phénomène de réflexions multiples des rayons incidents qui donnent souvent lieu à un phénomène d'interférence.

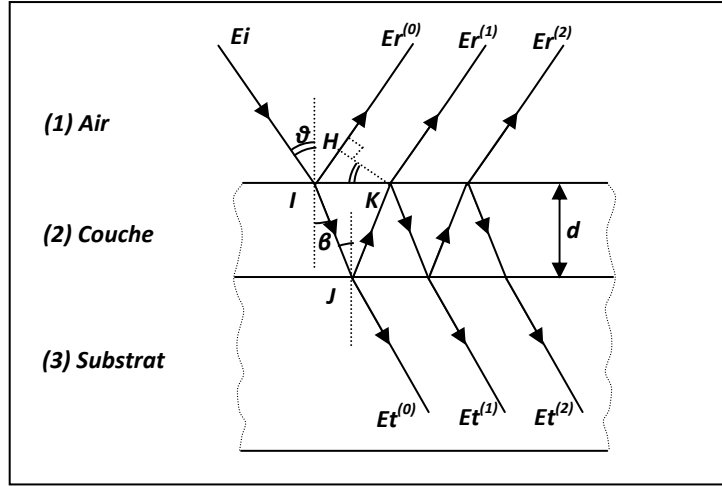
La *figure IV-2* illustre ce phénomène dans l'hypothèse simplificatrice d'une couche mince d'épaisseur ( $d$ ) déposée sur un substrat transparent, peu absorbant et semi infini. Dans le cas général, l'étude théorique se complique et mène à des résultats inexploitable. Dans cette figure, on distingue trois milieux : l'air (1), la couche (2) et le substrat (3), d'indice respectif  $\tilde{n}_1$ ,  $\tilde{n}_2$  et  $\tilde{n}_3$ . L'onde incidente (champ  $E_i$ ), après réflexions multiples, donne naissance à différents champs réfléchies ( $E_r^{(i)}$ ) et transmis ( $E_t^{(i)}$ ). Le calcul du coefficient de transmission et de réflexion se fera en deux étapes :

- Vu le chemin optique emprunté par chacun des rayons, on constate l'existence d'une différence de marche constante entre deux rayons consécutifs. Une première étape consistera donc à déterminer cette différence de marche due à la présence de la couche mince.
- Dans la deuxième étape, le calcul du coefficient de réflexion et de transmission sera entrepris en tenant compte de la contribution de tous les rayons réfléchis ou transmis.

### IV.6. Différence de Marche et Déphasage :

#### a) Différence de marche :

En présence de deux chemins optiques différents empruntés par deux rayons réfléchis consécutifs (voir *figure IV-2*), il existe une différence de marche  $\delta$  laquelle introduit un déphasage entre ces rayons lumineux.



**Figure 2.** Phénomène de réflexions multiples dans une couche mince.

Conformément à la figure précédente (*figure IV-2*), la différence de marche  $\delta$  est donnée par :

$$\delta = n(IJ + JK) - IH \quad (IV-51)$$

Dans cette égalité, les paramètres  $IJ$ ,  $JK$  et  $IH$  sont déterminés ci-après :

$$IJ = JK = \frac{d}{\cos \beta} \quad (IV-52)$$

$$IH = IK \cdot \sin \theta \quad \text{et} \quad IK = 2d \cdot \text{tg} \beta \Rightarrow IH = 2d \cdot \text{tg} \beta \cdot \sin \theta \quad (IV-53)$$

$$\delta = \frac{2nd}{\cos \beta} \left[ 1 - \frac{\sin \beta \cdot \sin \theta}{n} \right] \quad (IV-54)$$

La loi de Snell-Descartes ( $n_1 \cdot \sin \theta = n_2 \cdot \sin \beta$ ), appliquée au présent cas, nous autorise à écrire :

$$\sin \theta = n \sin \beta \Rightarrow \sin \beta = \frac{\sin \theta}{n} \quad (IV-55)$$

Cela conduit à écrire :

$$\delta = \frac{2nd}{\cos \beta} [1 - \sin^2 \beta] = \frac{2nd}{\cos \beta} \cdot \cos^2 \beta \quad (IV-56)$$

En définitive :

$$\delta = 2nd \cos \beta \quad (IV-57)$$

### b) déphasage :

Toute différence de marche a pour effet d'introduire un déphasage  $\varphi$  qui s'exprime dans le cas général par :

$$\varphi = \omega t \quad \text{Avec} \quad \omega = \frac{2\pi}{T} \quad (IV-58)$$

Où  $T$  représente la période du signal.

Pour parcourir une distance  $\delta$  s'identifiant à la différence de marche, l'onde se mouvant à la vitesse  $v$  doit disposer d'un temps égal à :

$$t = \frac{\delta}{v} \quad (IV-59)$$

Dans le cas d'une onde électromagnétique, la vitesse  $v$  s'identifie évidemment à la vitesse de la lumière  $c$ , il s'ensuit donc :

$$\varphi = \omega t = \frac{2\pi}{T} \frac{\delta}{c} \quad \text{or} \quad \lambda = cT \Rightarrow \varphi = \frac{2\pi}{\lambda} \delta \quad (IV-60)$$

### IV.3.2 Réflexion dans les Couches Minces :

#### a) Coefficient de Réflexion :

En matière de champs électriques intervenant dans la réflexion (voir *figure IV-2*), il nous est possible d'établir les relations :

$$E_r^{(0)} = r_{12} \cdot E_i$$

$$E_r^{(1)} = t_{12} \cdot t_{21} \cdot r_{23} \cdot e^{-2j\varphi} \cdot E_i$$

$$E_r^{(2)} = t_{12} \cdot t_{21} \cdot r_{21} \cdot r_{23}^2 \cdot e^{-4j\varphi} \cdot E_i \quad (IV-61)$$

Le coefficient de réflexion  $r$ , résultat de la contribution de tous les champs réfléchis s'évalue donc à :

$$r = \frac{E_r^{(0)} + E_r^{(1)} + E_r^{(2)} + \dots}{E_i}$$

$$r = r_{12} + t_{12} \cdot t_{21} \cdot r_{23} \cdot e^{-2j\varphi} + t_{12} \cdot t_{21} \cdot r_{21} \cdot r_{23}^2 \cdot e^{-4j\varphi} + \dots$$

$$r = r_{12} + t_{12} \cdot t_{21} \cdot r_{23} \cdot e^{-2j\varphi} [1 + r_{21} \cdot r_{23} \cdot e^{-2j\varphi} + r_{21}^2 \cdot r_{23}^2 \cdot e^{-4j\varphi} + \dots]$$

$$r = r_{12} + \frac{t_{12} \cdot t_{21} \cdot r_{23} \cdot e^{-2j\varphi}}{1 - r_{21} \cdot r_{23} \cdot e^{-2j\varphi}} \quad (IV-62)$$

En tenant compte des égalités suivantes :

$$r_{12} = \frac{\tilde{n}_1 - \tilde{n}_2}{\tilde{n}_1 + \tilde{n}_2} \quad (IV-63)$$

$$t_{12} = \frac{2\tilde{n}_1}{\tilde{n}_1 + \tilde{n}_2} \quad (IV-64)$$

Il est aisé d'établir les relations :

$$r_{12} = -r_{21} \quad (IV-65)$$

$$r_{12}^2 + t_{12} \cdot t_{21} = 1 \quad (IV-66)$$

En reportant les relations (IV-65) et (IV-66) dans (IV-62), le coefficient de réflexion devient en définitive :

$$r = \frac{r_{12} + r_{23} \cdot e^{-2j\varphi}}{1 + r_{12} \cdot r_{23} \cdot e^{-2j\varphi}} \quad (IV-67)$$

### b) Réflectivité :

Il est bien connu que la réflectivité s'identifie au carré du module du coefficient de réflexion (c'est-à-dire  $R = r \cdot r^* = |r|^2$ ). D'autre part, si l'on considère en outre l'absorption de la lumière qui a lieu dans la couche d'épaisseur  $d$ , le coefficient de réflexion déterminé auparavant et donné par la relation (IV-67) devient :

$$r = \frac{r_{12} + r_{23} \cdot e^{-2i\varphi} \cdot e^{2\left(\frac{-\alpha}{2}d\right)}}{1 + r_{12} \cdot r_{23} \cdot e^{-2i\varphi} \cdot e^{2\left(\frac{-\alpha}{2}d\right)}} = \frac{r_{12} + r_{23} \cdot e^{-2i\varphi} \cdot e^{-\alpha d}}{1 + r_{12} \cdot r_{23} \cdot e^{-2i\varphi} \cdot e^{-\alpha d}} \quad (IV-68)$$

En écrivant les coefficients de réflectivité  $r_{12}$  et  $r_{23}$  respectivement sous la forme  $r_{12} = \rho_{12} \cdot e^{i\theta_{12}}$  et  $r_{23} = \rho_{23} \cdot e^{i\theta_{23}}$ , le coefficient de réflectivité  $r$  devient :

$$r = \frac{\rho_{12} \cdot e^{i\theta_{12}} + \rho_{23} \cdot e^{i(\theta_{23}-2\varphi)} \cdot e^{-\alpha d}}{1 + \rho_{12} \cdot \rho_{23} \cdot e^{i(\theta_{12}-\theta_{23}-2\varphi)} \cdot e^{-\alpha d}} \quad (IV-69)$$

La réflectivité s'obtient naturellement en calculant  $R = |r|^2$ , et par suite on obtient :

$$R = |r|^2 = \frac{\rho_{12}^2 + \rho_{23}^2 \cdot e^{-2\alpha d} + 2\rho_{12} \cdot \rho_{23} \cdot e^{-\alpha d} \cdot \cos(\theta_{12} + \theta_{23} - 2\varphi)}{1 + \rho_{12}^2 \cdot \rho_{23}^2 \cdot e^{-2\alpha d} + 2\rho_{12} \cdot \rho_{23} \cdot e^{-\alpha d} \cdot \cos(\theta_{12} + \theta_{23} - 2\varphi)} \quad (IV-70)$$

**c) Détermination des Paramètres  $\rho_{ij}$  et  $\theta_{ij}$  :**

Connaissant l'expression de l'indice de réfraction complexe  $\tilde{n} = n + ik$  et celle du coefficient de réflexion  $r_{ij} = \rho_{ij} \cdot e^{i\theta_{ij}}$ , on peut facilement déterminer les paramètres cités auparavant :

$$r_{ij} = \frac{\tilde{n}_i - \tilde{n}_j}{\tilde{n}_i + \tilde{n}_j} = \frac{(n_i - n_j) + i(k_i - k_j)}{(n_i + n_j) + i(k_i + k_j)}$$

Il s'ensuit donc :

$$\rho_{ij} = \sqrt{\frac{(n_i - n_j)^2 + (k_i - k_j)^2}{(n_i + n_j)^2 + (k_i + k_j)^2}} \quad (IV-71)$$

$$\theta_{ij} = \arctg \frac{(n_i + n_j)(k_i - k_j) - (n_i - n_j)(k_i + k_j)}{(n_i + n_j)(n_i - n_j) + (k_i + k_j)(k_i - k_j)} \quad (IV-72)$$

**IV.3.3. Transmission dans les couches minces**

**a) Coefficient de Transmission :**

Dans le cas des rayons transmis (voir *figure IV-2*), il nous est possible d'établir les relations :

$$E_t^{(0)} = t_{12} \cdot t_{23} \cdot e^{-j\varphi} \cdot E_i$$

$$E_t^{(1)} = t_{12} \cdot t_{23} \cdot r_{21} \cdot r_{23} \cdot e^{-3j\varphi} \cdot E_i$$

$$E_t^{(2)} = t_{12} \cdot t_{23} \cdot r_{21}^2 \cdot r_{23}^2 \cdot e^{-5j\varphi} \cdot E_i \quad (IV-73)$$

Le coefficient de transmission  $t$ , résultat de la contribution de tous les champs transmis s'obtient donc par :



$$t = \frac{E_t^{(0)} + E_t^{(1)} + E_t^{(3)} + \dots}{E_i}$$

$$t = t_{12} \cdot t_{23} \cdot e^{-j\varphi} + t_{12} \cdot t_{23} \cdot r_{21} \cdot r_{23} \cdot e^{-3j\varphi} + t_{12} \cdot t_{23} \cdot r_{21}^2 \cdot r_{23}^2 \cdot e^{-5j\varphi} + \dots$$

$$t = t_{12} \cdot t_{23} \cdot e^{-j\varphi} [1 + r_{21} \cdot r_{23} \cdot e^{-2j\varphi} + r_{21}^2 \cdot r_{23}^2 \cdot e^{-4j\varphi} + \dots]$$

$$t = \frac{t_{12} \cdot t_{23} \cdot e^{-j\varphi}}{1 - r_{21} \cdot r_{23} \cdot e^{-2j\varphi}} \quad (IV-74)$$

Compte tenu de la relation (IV-65), il s'ensuit :

$$t = \frac{t_{12} \cdot t_{23} \cdot e^{-j\varphi}}{1 + r_{12} \cdot r_{23} \cdot e^{-2j\varphi}} \quad (IV-75)$$

### Calcul de la Transmittance :

La transmittance obéit à la loi (IV-44) déjà vue auparavant et qu'on rappelle ci-après :

$$T = \frac{n_3}{n_1} |t|^2$$

D'autre part, si en outre on tient compte de l'absorption de la lumière qui a lieu dans la couche d'épaisseur  $d$ , le coefficient de transmission déterminé auparavant et donné par la relation (IV-75) devient :

$$t = \frac{t_{12} \cdot t_{23} \cdot e^{-j\varphi} \cdot e^{-\frac{\alpha}{2}d}}{1 + r_{12} \cdot r_{23} \cdot e^{-2j\varphi} \cdot e^{-\alpha d}} \quad (IV-76)$$

$$T = \frac{n_3}{n_1} |t|^2 = \frac{A \cdot e^{-\alpha d}}{1 + \rho_{12}^2 \cdot \rho_{23}^2 \cdot e^{-2\alpha d} + 2 \cdot \rho_{12} \cdot \rho_{23} \cdot e^{-\alpha d} \cdot \cos(\theta_{12} + \theta_{23} - 2\varphi)} \quad (IV-77)$$

Donc

Dans le résultat précédent, le paramètre  $A$  représente :

$$A = \frac{n_3}{n_1} |t_{12}|^2 |t_{23}|^2$$

Et par suite :

$$A = \frac{n_3}{n_1} \frac{16.(n_1^2 + k_1^2).(n_2^2 + k_2^2)}{[(n_1 + n_2)^2 + (k_1 + k_2)^2].[(n_2 + n_3)^2 + (k_2 + k_3)^2]} \quad (IV-78)$$

Si le milieu (1) est matérialisé par l'air ( $n_1 = 1, k_1 = 0$ ) et le milieu (3) est un substrat en verre ( $n_3 \neq 0, k_3 \approx 0$ ) "milieu peu absorbant", le paramètre A devient alors :

$$A = \frac{16.(n_2^2 + k_2^2).n_3}{[(1 + n_2)^2 + k_2^2].[(n_2 + n_3)^2 + k_2^2]} \quad (IV-79)$$

Remarquons que ce dernier cas correspond à celui rencontré en pratique dans notre réalisation. Le support utilisé pour l'élaboration de nos couches est effectivement un substrat en verre peu absorbant.

#### **IV.4. Coefficient d'Absorption :**

La transition d'un état électronique à un autre ne peut avoir lieu que si l'énergie communiquée à l'électron le permet. Dans un processus d'absorption optique, une partie de l'énergie lumineuse est utilisée pour satisfaire aux besoins énergétiques nécessaires à ces transitions. Dans un matériau semiconducteur par exemple, le passage d'un électron de la bande de valence à la bande de conduction ne s'effectue qu'au prix d'une consommation d'énergie égale (au moins) à celle du gap  $E_g$ . Puisque l'absorption d'un photon d'énergie convenable provoque la transition inéluctable d'un électron, la probabilité de transition dépend aussi de la probabilité d'absorption des photons.

Le coefficient d'absorption  $\alpha$  est défini en terme de grain de lumière par le rapport :

$$\alpha = \frac{\delta q}{q} \quad (IV-80)$$

Dans cette expression,  $\delta q$  signifie le nombre de photons absorbés par unité de temps et  $q$  désigne le flux des photons irradiant le matériau.

La densité moyenne de l'énergie des radiations  $D$  et le flux d'énergie  $F$  sont respectivement donnés par : [6]

$$D = \frac{\epsilon E_0^2}{8\pi} \quad \text{et} \quad F = \frac{c}{n} D = \frac{c \epsilon E_0^2}{n 8\pi} \quad (\text{IV-81})$$

La division du flux d'énergie  $F$  par l'énergie d'un grain de lumière ( $\hbar\omega$ ) permet d'obtenir la valeur du flux des photons ( $q$ ). Cette valeur est donnée par :

$$q = \frac{F}{\hbar\omega} = \frac{c \epsilon E_0^2}{\hbar\omega n 8\pi} \quad (\text{IV-82})$$

En utilisant la relation  $E = -\frac{1}{c} \frac{\partial A}{\partial t}$ , il est aisé de voir que :

$$E_0 = \frac{\omega}{c} A_0 \quad (\text{IV-83})$$

Et par suite, la relation (IV-112) devient :

$$q = \frac{\epsilon A_0^2 \omega}{8\pi \hbar n c} \Rightarrow A_0^2 = \frac{8\pi \hbar n c}{\epsilon \omega} q \quad (\text{IV-84})$$

Pour pouvoir évaluer le coefficient d'absorption  $\alpha$ , il nous reste à déterminer la quantité  $\delta q$  préalablement définie. A cette fin, une hypothèse simplificatrice s'impose. On se placera dans le cas d'une bande de valence complètement remplie d'une part et d'une bande de conduction entièrement vide d'autre part. De cette manière, les fonctions de distribution de *Fermi-Dirac* s'écriront, selon le cas, comme suit :

$$\begin{aligned} f_1(\vec{k}_1) &= \frac{1}{1 + e^{\frac{E_1 - E_F}{kT}}} \approx 1 & f_2(\vec{k}_2) &\approx 0 \\ f_{p_1}(\vec{k}_1) &= \frac{1}{1 + e^{\frac{E_F - E_1}{kT}}} \approx 0 & f_{p_2}(\vec{k}_2) &\approx 1 \end{aligned} \quad (IV-85)$$

Comme les probabilités de transitions directes et inverses sont égales, on devra tenir compte des deux types de transitions provoquées par l'irradiation du semiconducteur. Cependant, nous négligeons les transitions spontanées donnant lieu à la recombinaison des porteurs de charge. Au prix de ces hypothèses, le nombre de photons absorbés par unité de temps  $\delta q$  s'écrit :

$$\delta q = \iint \left[ f_1(\vec{k}_1) f_{p_2}(\vec{k}_2) w(\vec{k}_1, \vec{k}_2) - f_2(\vec{k}_2) f_{p_1}(\vec{k}_1) w(\vec{k}_2, \vec{k}_1) \right] \frac{d\tau_{\vec{k}_1}}{4\pi^3} \frac{d\tau_{\vec{k}_2}}{4\pi^3} \quad (IV-86)$$

Dans l'égalité précédente (IV-115), le premier terme du second membre indique le nombre de photons absorbés, le deuxième terme indique celui des photons émis. Mais dans l'hypothèse où les fonctions de distribution (IV-115) s'appliquent,  $\delta q$  s'écrira donc :

$$\delta q = \iint f_1(\vec{k}_1) f_{p_2}(\vec{k}_2) w(\vec{k}_1, \vec{k}_2) \frac{d\tau_{\vec{k}_1}}{4\pi^3} \frac{d\tau_{\vec{k}_2}}{4\pi^3} \quad (IV-87)$$

Des relations (IV-110), (IV-114) et (IV-116), il est aisé d'établir la relation :

$$\alpha = \frac{\delta q}{q} = \frac{1}{q} \iint w(\vec{k}_1, \vec{k}_2) \frac{d\tau_{\vec{k}_1}}{4\pi^3} \frac{d\tau_{\vec{k}_2}}{4\pi^3} \quad (IV-88)$$

En remplaçant  $w(\vec{k}_1, \vec{k}_2)$  par son expression et en tenant compte des égalités ( $n = \sqrt{\epsilon}$ ,  $\mu = 1$ ), on peut écrire :

$$\begin{aligned} \alpha &= \frac{e^2}{\pi^4 c m^2 \omega n} \iint |P_{mn}(\vec{k}_1)|^2 \delta_{\vec{k}_1 + \vec{g}, \vec{k}_2} \delta[E_m^0(\vec{k}_2) - E_n^0(\vec{k}_1) - \hbar\omega] d\tau_{\vec{k}_1} d\tau_{\vec{k}_2} \\ \alpha &= \frac{e^2}{\pi^4 c m^2 \omega n} \iint |P_{mn}(\vec{k}_1)|^2 \delta[E_m^0(\vec{k}_2) - E_n^0(\vec{k}_1) - \hbar\omega] d\tau_{\vec{k}_1} \end{aligned} \quad (IV-89)$$

Une étude du coefficient d'absorption montre que ce paramètre suit des lois mathématiques bien particulières selon le mécanisme de cette absorption. Chaque loi évoque un processus de transition bien déterminé, on peut alors recenser deux grandes catégories bien établies à savoir :

- Transitions directes (*permises ou interdites*).
- Transitions indirectes (*permises ou interdites*).

Remarquons que dans le cas d'une transition indirecte, l'opération ne peut avoir lieu sans l'assistance de phonons.

#### IV.4.1 Transitions Directes :

Si on admet que la transition a généralement lieu au point  $\Gamma$  de la zone de Brillouin, l'extremum de l'énergie se situe au point  $\vec{k} = 0$ ,  $P_{mn}(\vec{k}_1)$  peut être alors développé en série au voisinage de ce point et l'on aura :

$$P_{mn}(\vec{k}_1) = P_{mn}(0) + \frac{dP_{mn}(0)}{d\vec{k}_1} \vec{k}_1 + \dots \quad (IV-90)$$

De ce développement, et selon la valeur de  $P_{mn}(0)$  on distingue deux cas :

$P_{mn}(0) \neq 0$  . La transition est directe et en outre permise.

$P_{mn}(0) = 0$  La transition est directe mais interdite.

##### a) Transitions directes permises :

Dans ce cas  $P_{mn}(0) \neq 0$  . Pour calculer le coefficient d'absorption  $\alpha$ , on remplace  $|P_{mn}(\vec{k}_1)|^2$  par  $|P_{mn}(0)|^2$  dans l'expression (IV-118), on aura :

$$\alpha = \frac{e^2}{\pi^4 c m^2} \frac{|P_{mn}(0)|^2}{\omega n} \int \delta[E_m^0(\vec{k}_2) - E_n^0(\vec{k}_1) - \hbar\omega] d\tau_{\vec{k}_1} \quad (IV-91)$$

Si on se place dans le cas simple des bandes isotropes et paraboliques, on est autorisé à écrire :

$$E_n(\vec{k}) = E_v(\vec{k}) = E_v(0) - \frac{\hbar^2 k^2}{2m_v} \quad (IV-92)$$

Et

$$E_m(\vec{k}) = E_c(\vec{k}) = E_c(0) + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_c} \quad (IV-93)$$

Dans les expressions précédentes,  $m_c$  et  $m_v$  représentent respectivement les masses effectives des électrons et des trous.

$$E_m(\vec{k}) - E_n(\vec{k}) = E_c(0) - E_v(0) + \left( \frac{1}{m_c} + \frac{1}{m_v} \right) \frac{\hbar^2 k^2}{2} \quad (IV-94)$$

$$E_m(\vec{k}) - E_n(\vec{k}) = E_g + \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*}$$

Avec 
$$m^* = \frac{m_c m_v}{m_c + m_v}$$

En remplaçant dans la relation (IV-120), l'expression du coefficient d'absorption  $\alpha$  devient :

$$\alpha = \frac{e^2}{\pi^4 c m^2} \frac{|P_{mn}(0)|^2}{\omega n} \int \delta \left[ E_g - \hbar\omega + \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} \right] 4\pi k^2 dk \quad (IV-95)$$

En posant  $x = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*}$ , on aura :

$$\alpha = \frac{2e^2}{\pi^3 c m^2 \omega n} \left( \frac{2m^*}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} |P_{mn}(0)|^2 \int \delta[E_g - \hbar\omega + x] x^{\frac{1}{2}} dx \quad (IV-96)$$

Compte tenu des propriétés mathématiques de la fonction de Dirac  $\int f(x).\delta(x-a) = f(a)$ , on obtient :

$$\alpha = \frac{2e^2}{\pi^3 c m^2 \omega n} \left( \frac{2m^*}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} |P_{mn}(0)|^2 (\hbar\omega - E_g)^{\frac{1}{2}} \quad (IV-97)$$

$$\alpha = A.(\hbar\omega - E_g)^{\frac{1}{2}} \quad (IV-98)$$

Avec

$$A = \frac{2e^2}{\pi^3 c m^2 \omega n} \left( \frac{2m^*}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} |P_{mn}(0)|^2 \quad (IV-99)$$

### b) Transitions Directes Interdites :

Ce cas intervient lorsque  $P_{mn}(0) = 0$ . La détermination du coefficient d'absorption  $\alpha$  s'effectue en tenant compte du terme linéaire du développement en série intervenant dans la

relation (IV-119). Il suffit donc de remplacer  $|P_{mn}(\vec{k}_1)|^2$  par  $\left| \frac{dP_{mn}(0)}{d\vec{k}} \right|^2 k^2$  dans l'expression (IV-118), on aura :

$$\alpha = \frac{e^2}{\pi^4 c m^2 \omega n} \left| \frac{\partial P_{mn}(0)}{\partial k} \right|^2 \int k^2 \delta[E_n^0(\vec{k}_2) - E_m^0(\vec{k}_1) - \hbar\omega] d\tau_{\vec{k}} \quad (IV-100)$$

Et on a :

$$\alpha = B [E_g - \hbar\omega]^{\frac{3}{2}} \quad (IV-101)$$

D'après la relation (IV-101) qui traduit le produit scalaire entre le vecteur de polarisation de la lumière  $(\vec{u})$  et le vecteur  $(\hbar\vec{k}_1 - i\hbar\vec{\nabla})$ , seule la direction de  $(\vec{u})$  intervient lors de la dérivation

par rapport à  $\vec{k}$ . Cela implique l'usage d'une seule composante de  $\vec{k}$ . Choisissons  $\vec{u}$  dans la direction de l'axe des  $x$ ,  $P_{mn}(\vec{k})$  s'identifie alors à  $P_{mn}(\vec{k}_x)$ . Si en plus le réseau réciproque est isotrope suivant  $\vec{k}$ , l'on aura :

$$k_x^2 = \frac{1}{3} |\vec{k}|^2 = \frac{1}{3} k^2 \quad (IV-102)$$

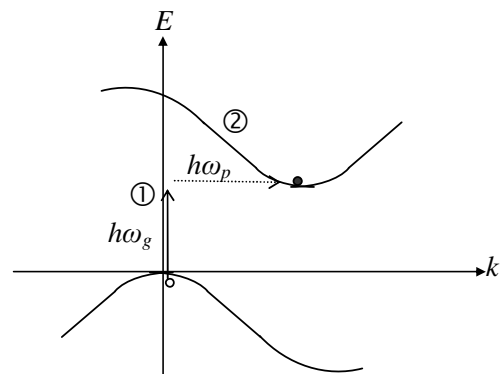
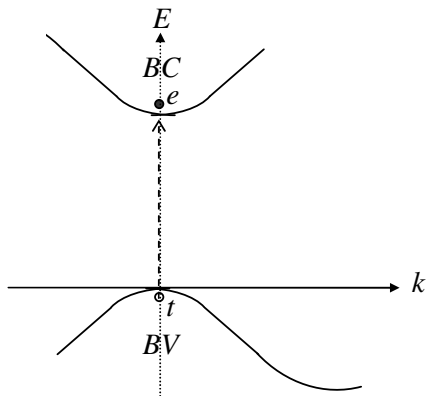
De ce fait, l'équation (IV-129) devient :

$$\alpha = \frac{e^2}{3\pi^4 c m^2 \omega n} \left| \frac{\partial P_{mn}(0)}{\partial k} \right|^2 \int 4\pi k^4 \delta \left[ E_g - \hbar\omega + \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} \right] dk \quad (IV-103)$$

Le calcul étant identique à celui adopté dans le cas des transitions directes permises, il nous est possible d'aboutir au résultat suivant :

$$\alpha = \frac{2}{3} \frac{e^2}{\pi^4 c m^2 \omega n} \left( \frac{2m^*}{\hbar^2} \right)^{\frac{5}{2}} \left| \frac{dP_{mn}(0)}{dk} \right|^2 [E_g - \hbar\omega]^{\frac{3}{2}} \quad (IV-104)$$

Avec 
$$B = \frac{2}{3} \frac{e^2}{\pi^4 c m^2 \omega n} \left( \frac{2m^*}{\hbar^2} \right)^{\frac{5}{2}} \left| \frac{dP_{mn}(0)}{dk} \right|^2$$





a)

b)

**Figure 3.** Transitions interbandes dans un semiconducteur

a) transition directe

b) transition indirecte

#### IV.4.2. Transitions Indirectes : [6,7]

Dans une transition directe, le processus met en jeu exclusivement des photons et des électrons. Le vecteur d'onde  $y$  est conservé. Dans une transition indirecte, trois types de particules (*électron, photon et phonon*) participent au processus pour donner lieu à une transition indirecte. Dans ce cas, les lois de conservation du vecteur d'onde et de l'énergie s'expriment respectivement par :

$$\vec{k}_2 = \vec{k}_1 \pm \vec{k}_{phon} \quad (IV-105)$$

$$E_2(\vec{k}_2) = E_1(\vec{k}_1) + \hbar\omega \pm \hbar\omega_{phon} \quad (IV-106)$$

$\vec{k}_{phon}$  et  $\omega_{phon}$  représentent respectivement le vecteur d'onde et la pulsation du *phonon* mis en jeu dans le processus de transition (*phonon évidemment émis ou absorbé dans ce processus*).

##### a) Transitions Indirectes Permisses :

La probabilité de transition électronique est déterminée d'une part par l'élément matriciel de la perturbation due au champ électromagnétique, et d'autre part, par l'élément matriciel de la perturbation due au réseau. Dans ce cas, le coefficient d'absorption est proportionnel à la probabilité d'interaction des phonons absorbés dont le nombre  $N_{abs}$  est, à son tour, proportionnel à la statistique de *Bose-Einstein* :

$$N_{abs} \propto \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega_{phon}}{KT}} - 1} \quad (IV-107)$$

Dans le cas d'une transition indirecte s'accompagnant de l'absorption de phonons, le coefficient d'absorption ( $\alpha_{abs}$ ) peut s'écrire : [6]

$$\alpha_{abs} = \frac{A(\hbar\omega - E_g + \hbar\omega_{phon})^2}{e^{\frac{\hbar\omega_{phon}}{KT}} - 1} \quad (IV-108)$$

Le nombre de phonons émis  $N_{émis}$  est proportionnel à la fonction suivante :

$$1 - \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega_{phon}}{KT}} - 1} = \frac{1}{1 - e^{-\frac{\hbar\omega_{phon}}{KT}}}$$

$$N_{émis} \propto \frac{1}{1 - e^{-\frac{\hbar\omega_{phon}}{KT}}} \quad (IV-109)$$

Dans une transition indirecte s'accompagnant des émissions de phonons, le coefficient d'absorption ( $\alpha_{émis}$ ) s'écrit : [6]

$$\alpha_{émis} = \frac{B(\hbar\omega - E_g - \hbar\omega_{phon})^2}{1 - e^{-\frac{\hbar\omega_{phon}}{KT}}} \quad (IV-110)$$

Dans la mesure où les deux phénomènes d'absorption et d'émission coexistent, le coefficient d'absorption s'écrira :

$$\alpha = \alpha_{abs} + \alpha_{émis} \quad (IV-111)$$

Dans une transition indirecte permise, on retiendra en définitive :

$$\alpha = C(\hbar\omega - E_g \pm \hbar\omega_{phon})^2 \quad (IV-112)$$

#### **b) Transitions Indirectes Interdites :**

Le cas des transitions indirectes interdites est similaire à leurs homologues indirects permis [8]. La différence primordiale se situe au niveau de l'exposant présent dans la relation (IV-141). Ici, l'exposant est d'une unité plus grande et par suite, le coefficient d'absorption s'exprime par :

$$\alpha = K (\hbar\omega - E_g \pm \hbar\omega_{phon})^3 \quad (IV-113)$$

#### IV.5. Caractérisation Optique des Echantillons $Ag_2S$ Fabriqués :

Les mesures optiques ont été réalisées par l'utilisation d'un spectrophotomètre de marque JASCO (UV, Visible, Proche Infra Rouge "PIR", modèle : V-570), à double faisceau, couvrant la plage (200-2500 nm) et dont le schéma de principe est donné dans la figure IV-4 suivante :

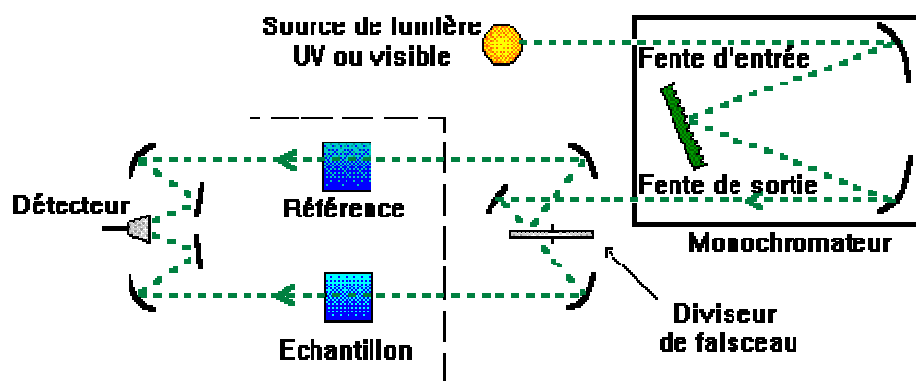


Figure 4. Schéma de principe du spectrophotomètre utilisé

On y distingue quatre pièces maîtresses, à savoir :

##### 1) Source lumineuse :

Afin de permettre la couverture de toute la gamme des longueurs d'onde spécifiées (200-2500 nm), l'appareil est doté d'une source lumineuse à deux lampes. L'une est constituée d'un tube à décharge au deutérium couvrant la plage 190-350 nm, l'autre consiste en une lampe à filament de tungstène œuvrant dans une atmosphère d'iode, laquelle autorise la couverture de la plage 330-2500 nm.

## **2) Monochromateur :**

Le système optique comporte deux réseaux plans différents. Le premier, constitué de 1200 traits/mm, permet le travail dans la plage UV-Visible. Le deuxième doté de 300 traits/mm, autorise des mesures dans la région du proche infrarouge PIR.

A noter que toute longueur d'onde désirée est conjointement sélectionnée par le choix de la lampe et du réseau adéquat par software.

## **3) Porte échantillon :**

L'appareil est doté de trois portes échantillons différents :

- a) Porte échantillon autorisant la manipulation des produits liquides, il est conçu pour des mesures en transmission ou en absorption.
- b) Dispositif optique permettant la manipulation des produits solides. Là encore, seules des mesures dans le mode transmission ou absorption sont possibles.
- c) Montage expérimental de réflectivité. Ce type de montage autorise la mesure des spectres de réflectivité diffuse.

## **4) Détecteur :**

Le détecteur mis en service consiste en une cellule photoconductrice à base du composé PbS.

D'autre part, tout le système est piloté par ordinateur grâce au logiciel (*V-500 for Windows, 1996*) mis au point par *JASCO corporation*.

Par ailleurs, et dans la mesure où une couche mince est indissociable de son support, toute mesure de spectrophotométrie optique mène inéluctablement à un résultat composé à la fois du signal émanant de la couche et celui provenant du substrat.

Les spectres de transmittance et de réflectivité optiques des couches minces de sulfure d'argent  $Ag_2S$  sont enregistrés dans la gamme UV visible (200 – 2500) nm, pour différentes molarités et températures.

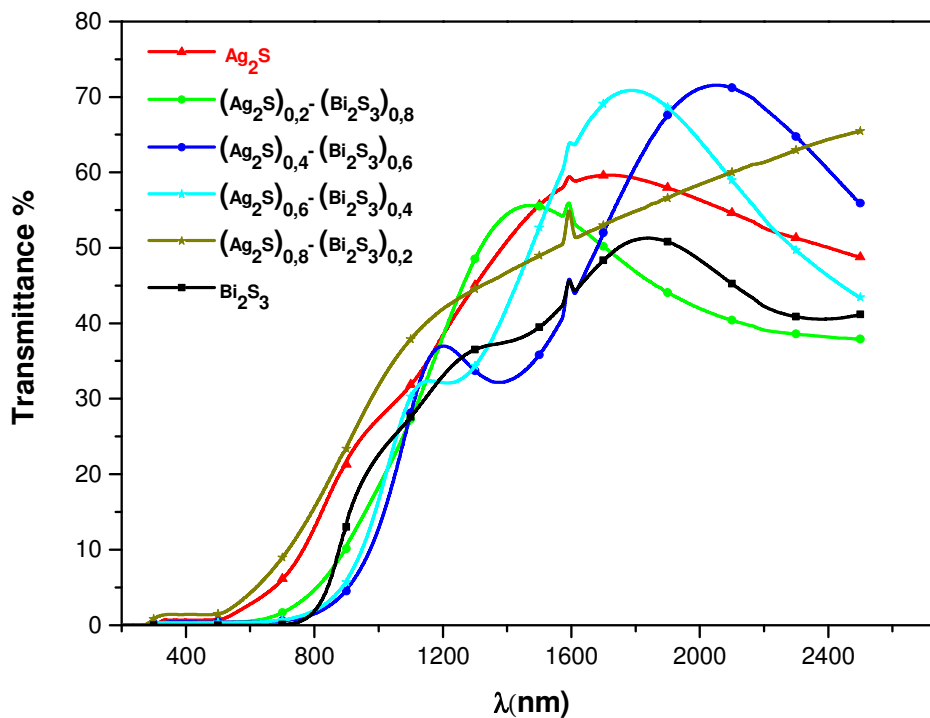
### **IV.5.1 Transmittance et Réflectivité des couches $(Ag_2S)_x-(Bi_2S_3)_{1-x}$ élaborées:**

L'enregistrement des spectres de transmission et de réflectivité a été réalisé sur des couches déposées sur des substrats en verre. Ce type de matériau est utile dans la mesure où il est

complètement transparent dans le domaine spectral étudié. On remarque la présence de franges d'interférences sur les courbes de transmittances et de réflectivité de tous nos échantillons dans la région des grandes longueurs d'onde. Ces franges sont dues au phénomène de réflexions multiples, ils apparaissent lors que l'interface film/substrat est lisse.

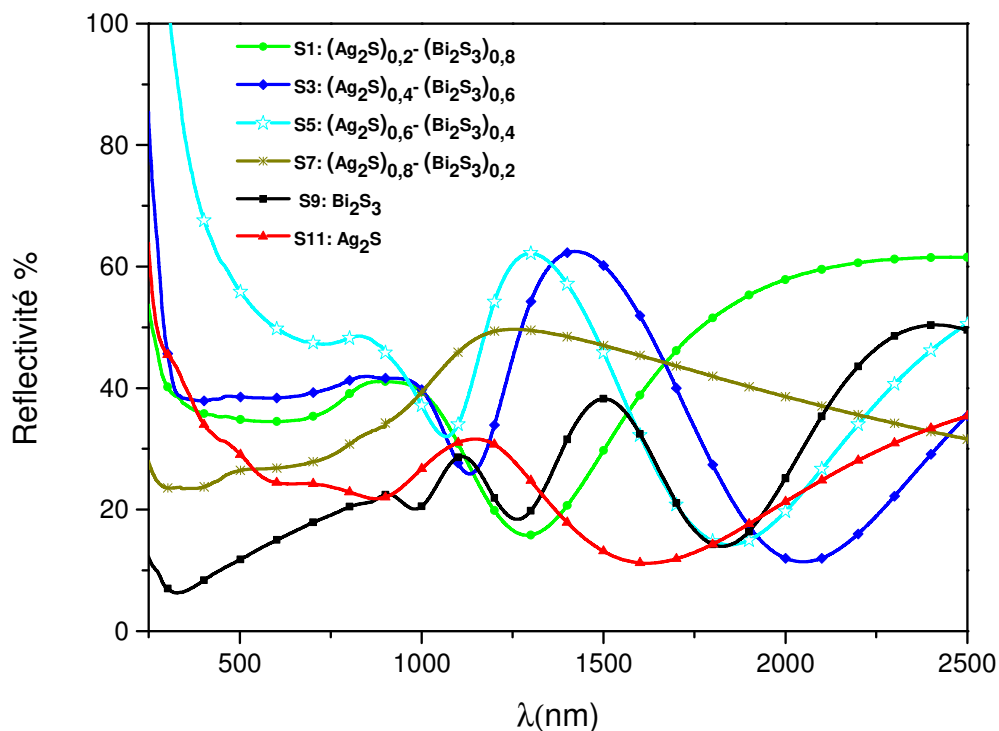
Les spectres de transmission (figure 5) des couches  $(Ag_2S)_x-(Bi_2S_3)_{1-x}$  présentent trois domaines distincts :

- Domaine de faible transmission: caractérisé par une forte absorption, ce domaine se situe entre 200 nm et 900 nm.
- Domaine de transmission croissante: couvrant une gamme de longueurs d'ondes entre 900 nm et 2000 nm.
- Domaine de transmission décroissante aux alentours de  $\lambda = 2000$  nm, la valeur de la transmission des couches  $(Ag_2S)_x-(Bi_2S_3)_{1-x}$ , commence à diminuer indiquant une perte de transparence des échantillons.



**Figure .5** Spectres de transmittance des couches minces  $(Ag_2S)_x-(Bi_2S_3)_{1-x}$ , pour Différentes valeurs de  $x$  ( $x=0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ , et  $1$ )

Les spectres de réflectivité des échantillons composites (S1, S3, S5, S7, S9, S11) élaborés à différentes proportions du mélange sont présentés à la figure 6. Ces spectres présentent pratiquement tous des allures semblables pour les différentes stœchiométries. Les spectres montrent une bande d'absorption assez large dans la région des courtes longueurs d'onde qui se décale vers la région des grandes longueurs d'onde à mesure que  $x$  augmente.



**Figure .6** Spectres de réflectivité des couches minces  $(Ag_2S)_x-(Bi_2S_3)_{1-x}$ , pour différentes valeurs de  $x$  ( $x=0.2, 0.4, 0.6, 0.8, \text{ et } 1$ )

Comme annoncé précédemment, pour la plus part de nos spectres de transmittance et de réflectance (sauf pour l'échantillon S7) on remarque l'existence d'ondulations dues au phénomène d'interférence (figure 7). Les extremums sont disposés de manière complémentaire (figure 8). Le minimum de la transmittance correspond au maximum de la réflectance et vis-versa. Donc on ne peut pas utiliser ces résultats dans leurs états initiaux. La solution du problème passe par la détermination de la moyenne de chacune des réponses. Pour cela on utilise la méthode des enveloppes [9] pour aboutir à la transmittance moyenne  $T_m$  et la réflectance moyenne  $R_m$  (figure 9).

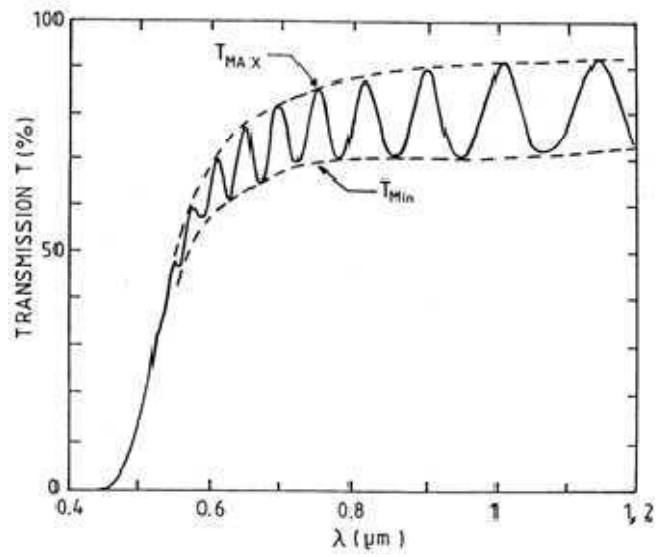


Figure .7 Spectre de transmission typique d'une couche mince absorbante

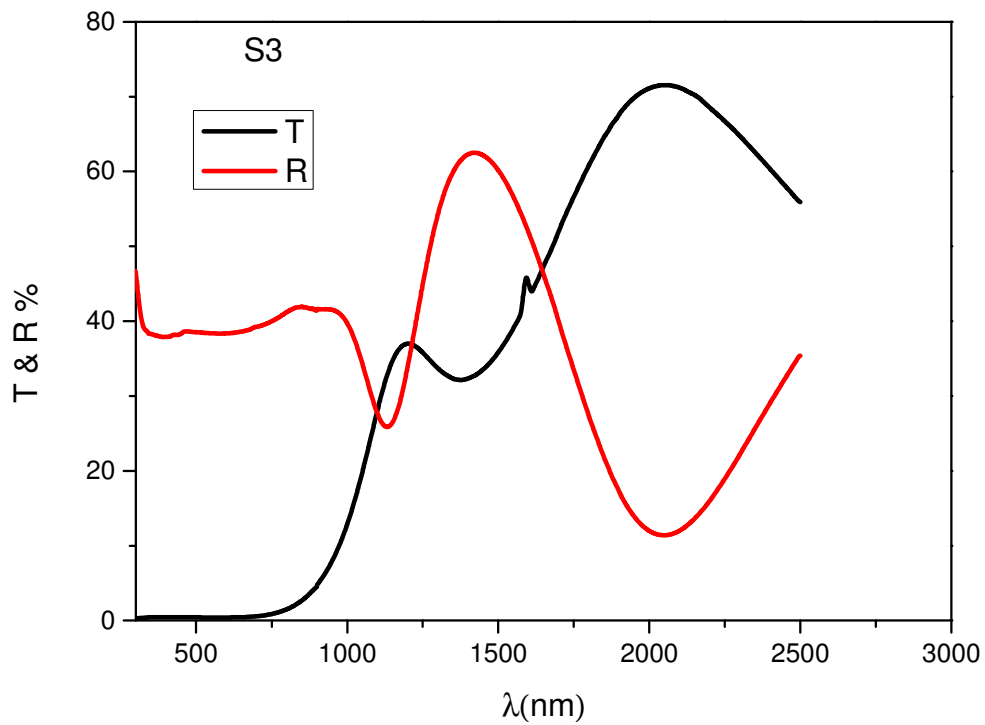
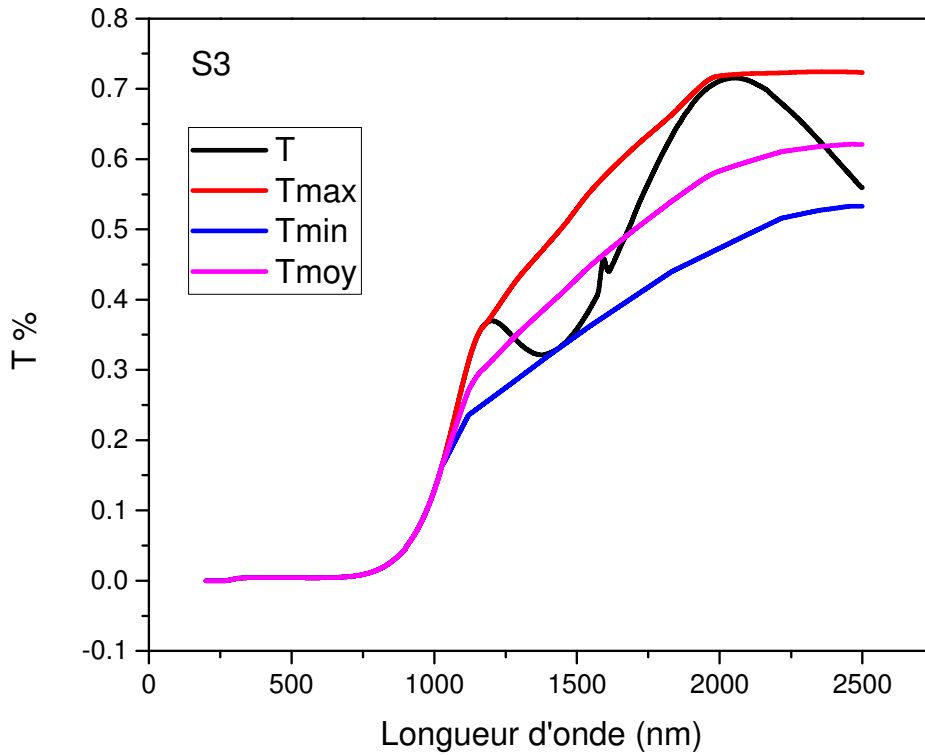


Figure .8 Spectres de transmittance et de réflectivité de l'échantillon S3



**Figure 9.** Transmittance moyenne (exemple échantillons S3)

Bien qu'il soit gênant dans une étude optique, le phénomène d'interférence peut être bénéfique dans l'estimation de l'épaisseur. Cela est possible si toutefois l'indice de réfraction du matériau est connu au moins à deux extremums. En effet, à partir de deux maximums consécutifs, il est aisé de montrer : [9]

$$d = \frac{\lambda_i^M \cdot \lambda_{i+1}^M}{2(n_{i+1}^M \cdot \lambda_i^M - n_i^M \cdot \lambda_{i+1}^M)} \quad (\text{IV-113})$$

Par contre, entre un maximum et un minimum qui le succède, on peut établir : [18]

$$d = \frac{\lambda_i^M \cdot \lambda_{i+1}^m}{2 \cdot n_{i+1}^m \cdot \lambda_i^M - n_i^M \cdot \lambda_{i+1}^m} \quad (\text{IV-114})$$



Dans les deux expressions qui précèdent, les paramètres signifient :

- $d$  épaisseur estimée de la couche.
- $\lambda_i^M, \lambda_{i+1}^M$  Longueur d'onde respectivement au maximum  $i$  et  $i+1$ .
- $\lambda_i^m, \lambda_{i+1}^m$  Longueur d'onde respectivement au minimum  $i$  et  $i+1$ .
- $n_i^M, n_{i+1}^M$  Indice de réfraction respectivement au maximum  $i$  et  $i+1$ .
- $n_i^m, n_{i+1}^m$  Indice de réfraction respectivement au minimum  $i$  et  $i+1$ .

Cependant, puisque la moyenne de la transmittance est disponible, on peut tout aussi bien accéder à l'épaisseur de la couche autrement.

En effet, reprenons l'expression relative à la transmittance d'une couche mince sur un substrat peu absorbant et semi infini. Compte tenu de cette relation, et en posant  $X = e^{-\alpha d}$ , la transmittance d'une lame à face parallèle prendra la forme :

$$Tf = \frac{A.X}{1 + B.X^2 + C.X \cdot \cos(\phi)} \quad (IV-115)$$

Dans cette expression, le paramètre  $\phi$  représente le déphasage:

$$\phi = \frac{2\pi}{\lambda} \delta = \frac{4\pi n d}{\lambda} \quad (IV-116)$$

La moyenne  $Tm$  s'obtient évidemment en l'absence de toute interférence, soit lorsque le terme  $\cos(\phi)$  est nul, auquel cas l'on aura :

$$Tm = \frac{A.X}{1 + B.X^2} \quad (IV-117)$$

Compte tenu des relations (IV-116) et (IV-117), il est aisé d'établir la relation :

$$\frac{1}{Tf} = \frac{1}{Tm} + K \cdot \cos\left(\frac{4\pi n d}{\lambda}\right) \Rightarrow Tf = \frac{Tm}{1 + K \cdot Tm \cdot \cos\left(\frac{4\pi n d}{\lambda}\right)} \quad (IV-118)$$

où  $K$  est une constante.

Notons que cette dernière équation a été adoptée pour la détermination de l'épaisseur et cela par ajustage du résultat expérimental à l'équation (IV-118). L'épaisseur obtenue s'évalue à **300nm**.

#### IV.5.2 Détermination des paramètres optiques

Les paramètres optiques des couches déposées sont calculés en exploitant les données de réflexion et de transmission présentées précédemment. Les expressions théoriques des facteurs de réflexion et de transmission en incidence normale d'une couche mince déposée sur un substrat semi infini sont données par les équations (IV-70) et (IV-77).

##### VI.5.2.1 Coefficient d'absorption de l'Ag<sub>2</sub>S

La détermination du coefficient d'absorption, nous permet d'étudier les différentes transitions qui peuvent exister dans le matériau. Ces transitions sont dues soit à l'interaction électron-photon ou à l'interaction électron-phonon-photon, le premier est lié à la transition directe (permise ou interdite) et l'autre à la transition indirecte (permise ou interdite).

Les couches minces réalisées dans ce travail présentent une épaisseur de l'ordre de 300 nm ces valeurs sont très dépendantes des conditions expérimentales et plus précisément de la durée de dépôt.

Le coefficient d'absorption optique est donné par de la relation suivante [10]:

$$\alpha = \frac{1}{d} \log\left(\frac{(1-R)}{T}\right) \quad (IV-119)$$

Cependant ce coefficient dépend de l'état de surface des couches minces, plus la rugosité de la couche est importante et plus l'erreur sur le calcul du coefficient d'absorption est importante.

En effet la diffusion de la lumière par les rugosités implique une réflexion non spéculaire sur les faces du matériau non planes.

La figure 10, présente la variation du coefficient d'absorption d'une couches minces  $Ag_2S$  (S11) réalisée par la technique spray pour une température du substrat  $T_s=200^\circ C$ . On observe sur ce spectre trois régions distinctes :

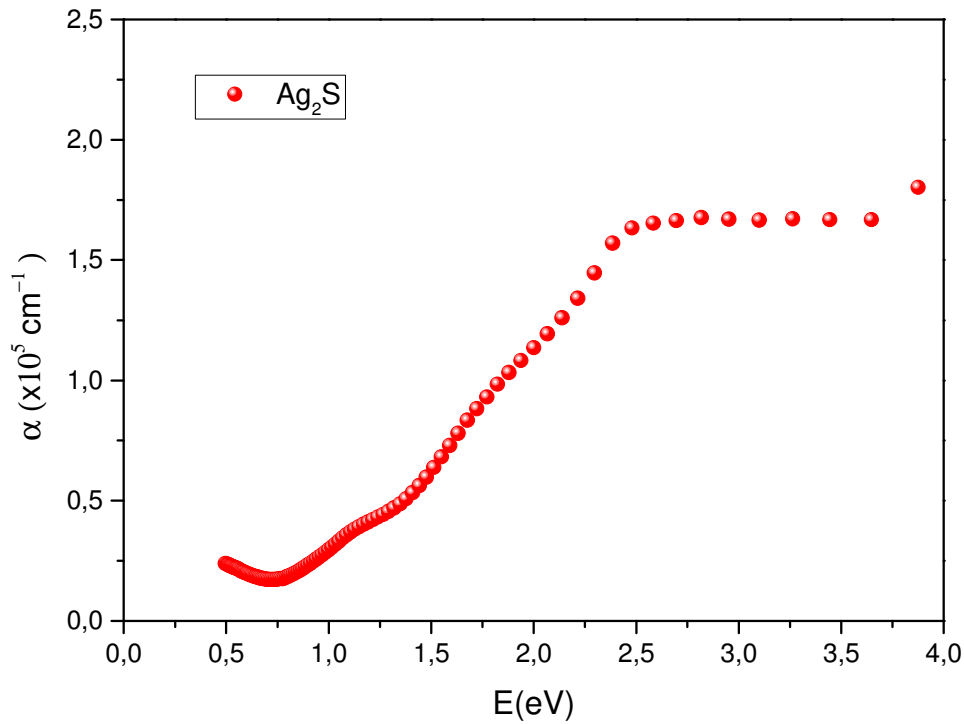
**Région 1 :** domaine de la transparence, cette région correspond aux faibles énergies. Le spectre présente une absorption résiduelle de l'ordre de  $2.5 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$ .

**Région 2 :** le front d'absorption apparaît dans la région du gap fondamental  $E \approx 1.18 \text{ eV}$ .

**Région 3 :** c'est la région de la forte absorption ( $\alpha \approx 1.75 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$ ), elle apparaît aux énergies supérieures à  $E_g$ .

Dans la région de forte absorption, les variations de  $\alpha$  sont reliées au gap optique par la relation [11].

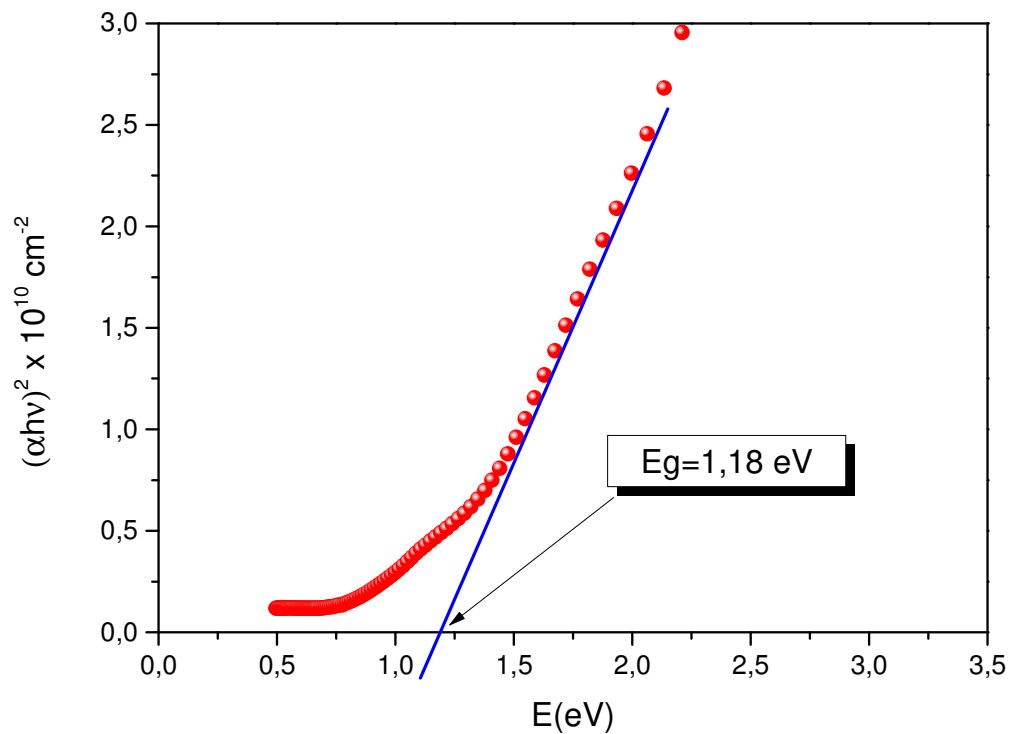
$$(\alpha h\nu)^m = A_n \cdot (\hbar\nu - E_g) \quad (\text{IV-120})$$



**Figure 10.** Coefficient d'absorption du sulfure d'argent (E11)

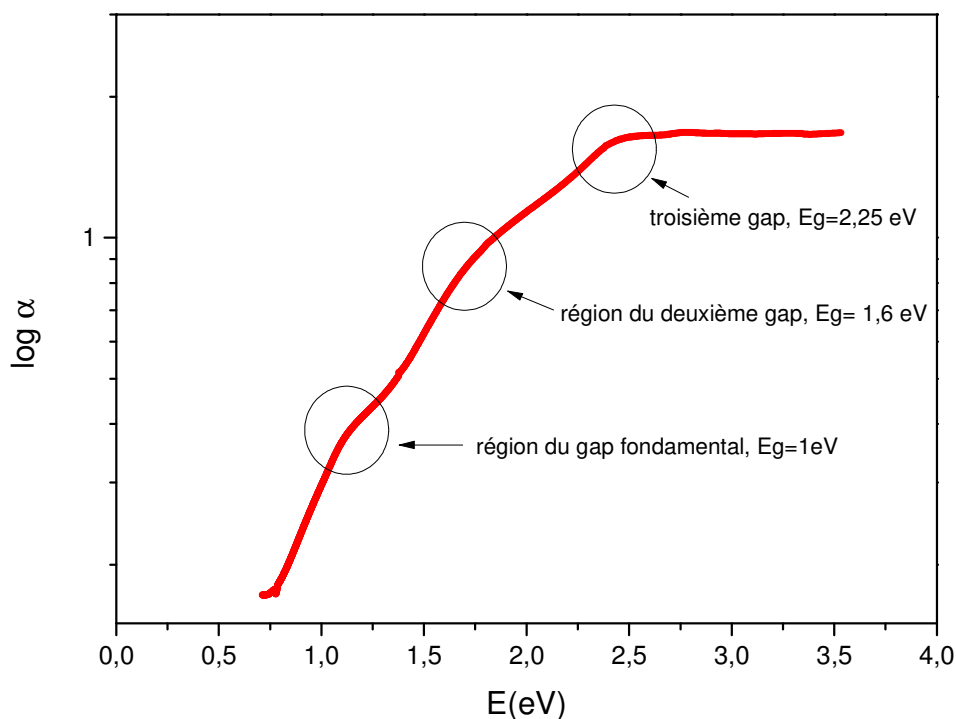
Dans cette formule,  $A_n$  est une constante et  $m$  est un coefficient qui dépend du type de transition entre la bande de valence et la bande de conduction. Les valeurs de  $m$  permises sont 2 pour une transition directe autorisée, 1/2 pour une transition indirecte autorisée, 2/3 pour une transition directe interdite et 1/3 pour une transition interdite- interdite. Le tracé des courbes de variation de  $(\alpha h \nu)^2$  en fonction de l'énergie est donné dans la figure 11.

La valeur du gap fondamental est déterminée par l'intersection de l'extrapolation de la partie linéaire de  $(\alpha h \nu)^2$  avec l'axe des énergies. La valeur du gap fondamental obtenue est  $E_g \approx 1.18 \text{ eV}$ . Cette valeur est par ailleurs similaire à celle reportée dans la littérature pour des couches de  $Ag_2S$  préparée par spray pyrolysis [11,15].



**Figure 11.** Variation de  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de l'énergie du photon de l' $Ag_2S$

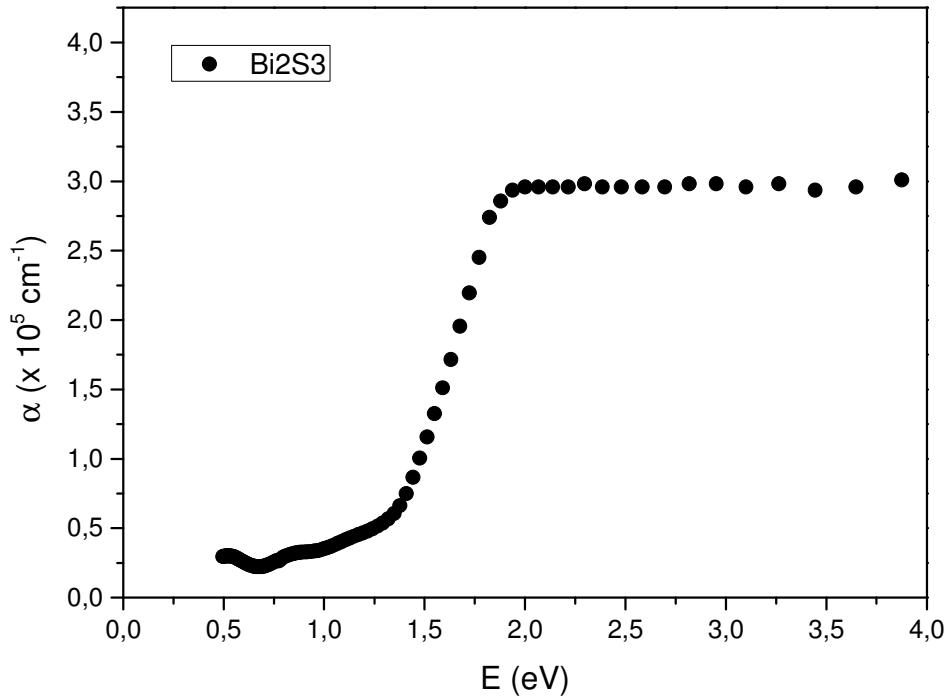
L'analyse optique du coefficient d'absorption du sulfure d'argent a mis en évidence en plus du gap fondamental deux autres transitions non fondamentales ayant des valeurs de 1.6 eV et 2.25 eV (figure 9). Les valeur de ses gaps ont été relevé par d'autres auteurs [12,16,17,18,19,20]



**Figure 12.** Coefficient d'absorption du sulfure d'argent en coordonnées Semi-logarithmiques, mise en évidence d'un 2<sup>ème</sup> et d'un 3<sup>ème</sup> gap.

#### IV.5.2.2 Coefficient d'absorption du $Bi_2S_3$

La variation du coefficient d'absorption des couches minces de  $Bi_2S_3$  S(9) préparées par la technique spray pyrolysis en fonction de l'énergie du photon est présentée sur la figure 13. Une absorption résiduelle de l'ordre de  $2.510^{-4} \text{ cm}^{-1}$  est observée dans le domaine de la transparence. Nous notons aussi l'accélération de l'absorption aux alentours de 1.5 eV. Cette accélération est due probablement aux transitions directes de la bande de valence vers la bande de conduction.



**Figure 13.** Coefficient d'absorption du sulfure de bismuth (E11)

Comme pour le matériau précédent, la valeur du gap est déterminée par l'intersection de l'extrapolation de la partie linéaire de  $(\alpha h\nu)^2$  avec l'axe des énergies. La valeur du gap obtenue est  $E_g \approx 1.46 \text{ eV}$ . Cette valeur est par ailleurs similaire à celle reportée dans la littérature pour des couches de  $Bi_2S_3$  préparées par spray pyrolysis [21].

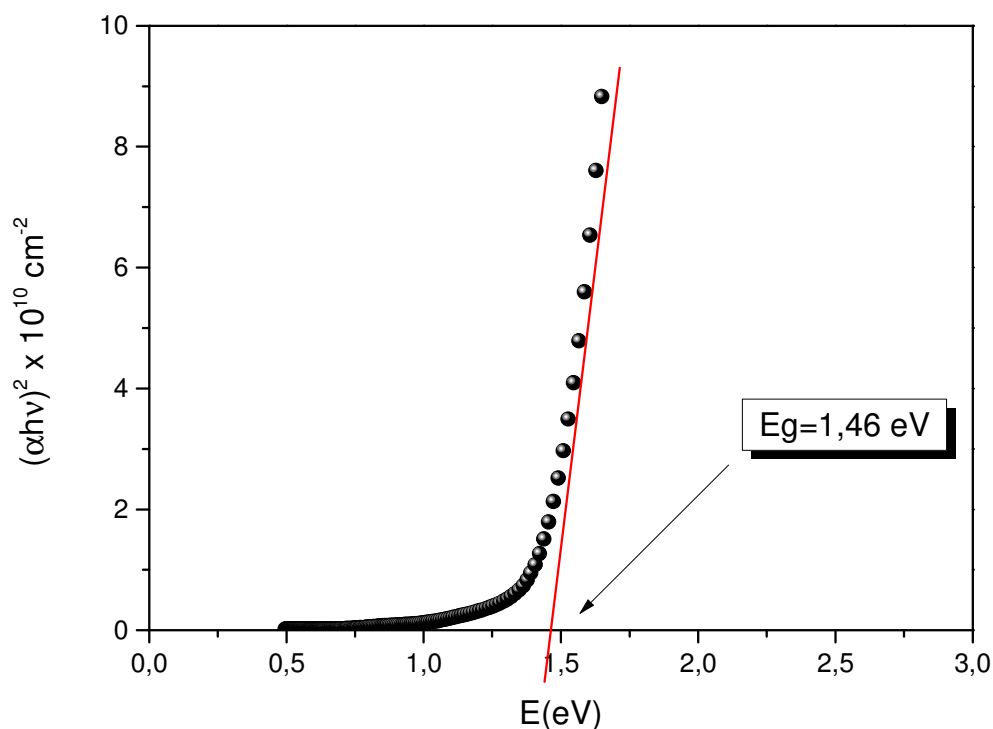


Figure 14. Variation de  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de l'énergie du photon du  $Bi_2S_3$

#### IV.5.2.2 Coefficient d'absorption des couches composites $(Ag_2S)_x - (Bi_2S_3)_{1-x}$ :

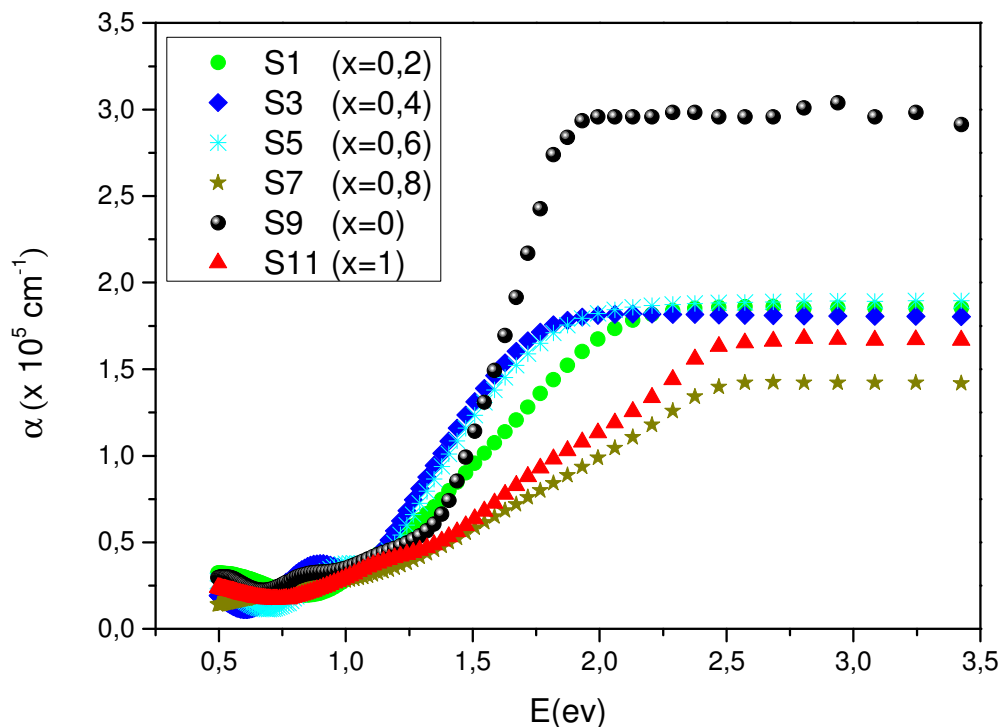
La variation des coefficients d'absorption  $\alpha$  en fonction de l'énergie du photon des couches minces composites est présentée à la figure 15. Les caractéristiques optiques de nos échantillons composites sont prometteuses en termes d'absorption avec un coefficient d'absorption dépassant la valeur de  $1.5 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ .

On remarque que la région de croissance du coefficient l'absorption des couches composites préparées à différentes stœchiométries continue jusqu'à la valeur 2.5 eV contre 1.8 eV pour le  $Bi_2S_3$  pur. On constate aussi que la modulation de la valeur du coefficient d'absorption des couches composites s'effectue plus autour du coefficient d'absorption de l' $Ag_2S$  que pour le  $Bi_2S_3$ . Les couches minces préparées dans ce travail n'ont subi aucun traitement thermique.

Sur les courbes de nos échantillons, on constate la présence des régions quadratiques au-delà des seuils d'absorption. Ces régions quadratiques sont précédées par des régions appelées queues d'Urbach [22] (région à variation exponentielle). Enfin la queue d'Urbach,



caractéristique de l'absorption dans matériaux, peut donner des informations relatives au désordre structural du matériau.



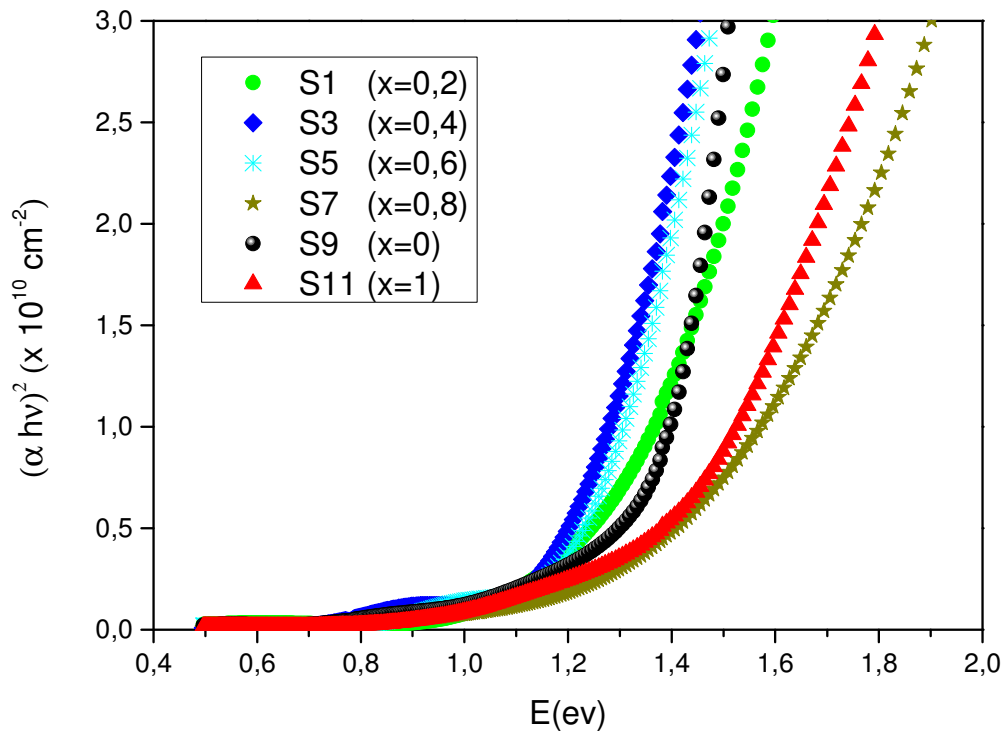
**Figure 15.** Spectres des coefficients d'absorption des couches minces Composites  $(Ag_2S)_x - (Bi_2S_3)_{1-x}$

#### IV.5.2.3 Gap optique des échantillons composites $(Ag_2S)_x - (Bi_2S_3)_{1-x}$ :

L'évolution du gap optique en fonction de l'énergie pour les films minces  $(Ag_2S)_x - (Bi_2S_3)_{1-x}$  est représenté à la figure 16. Pour nos échantillons composites, il est intéressant de remarquer une dispersion du gap optique des échantillons composites autour des gaps fondamentaux des deux matériaux de départ le sulfure de bismuth et le sulfure d'argent. Cette possibilité de moduler le gap optique par ajustage de la stœchiométrie des échantillons constitue un bon élément de contrôle du matériau pendant sa fabrication est permet de l'adapter aux besoins spécifiques.

La présence d'une pente abrupte et unique dans le domaine spectral étudié, dans toutes les courbes  $(\alpha h\nu)^2$ , confirme que tous nos films sont des semiconducteurs à gap direct. Il faut

rappeler que dans ce type de semi-conducteurs les transitions électroniques inter-bandes se produisent avec conservation du vecteur d'onde sans avoir recours aux phonons.



**Figure 16.** Evolution du gap optique en fonction de l'énergie pour les films minces  $(Ag_2S)_x - (Bi_2S_3)_{1-x}$

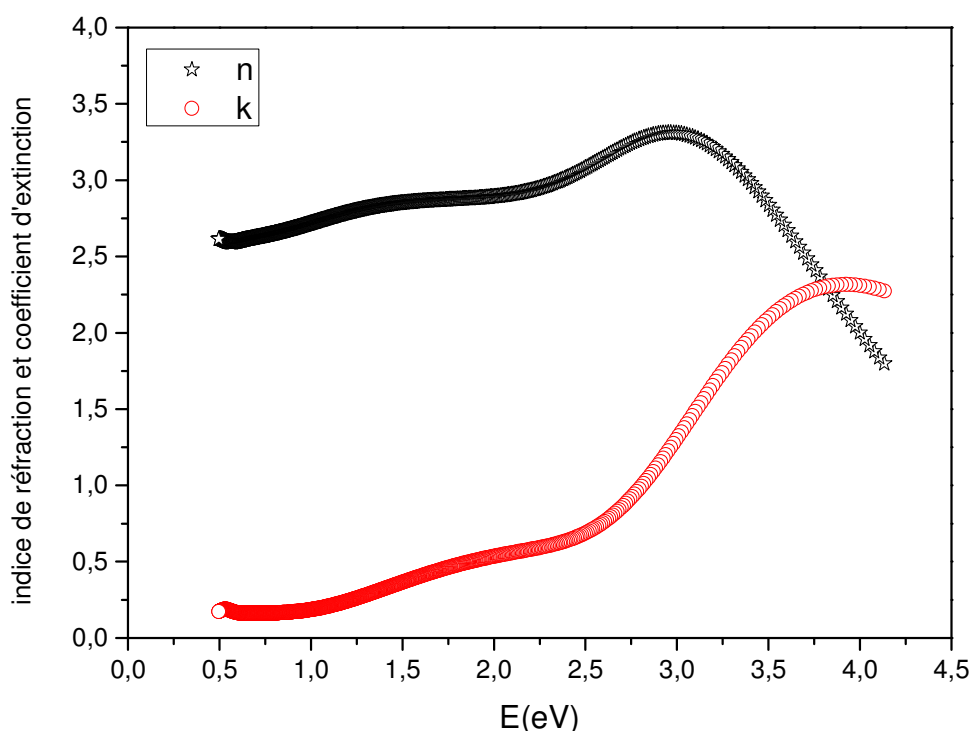
#### IV.5.2.3 Indice de réfraction, coefficient d'extinction, et fonctions diélectriques des échantillons $(Ag_2S)_x - (Bi_2S_3)_{1-x}$

L'indice de réfraction ( $n$ ) est un paramètre physique important caractéristique de chaque matériau. Dans un milieu absorbant cet indice optique, est défini par sa partie réelle  $n$  et sa partie imaginaire  $k$ , respectivement appelées indice de réfraction et coefficient d'extinction (équation IV-17). L'indice de réfraction des couches déposées a été déterminé grâce à l'exploitation des données de transmission et de réflexion.

La figure 17 représente l'indice de réfraction et le coefficient d'extinction de l' $Ag_2S$ . Dans la plage des énergies située entre 0.5eV et 3 eV on constate une légère croissance de l'indice de

réfraction (de 2.5 à 3). Au delà de 3 eV (fortes énergies) l'indice de réfraction entame une décroissance progressive après passage par un pic maximum au voisinage de 3 eV.

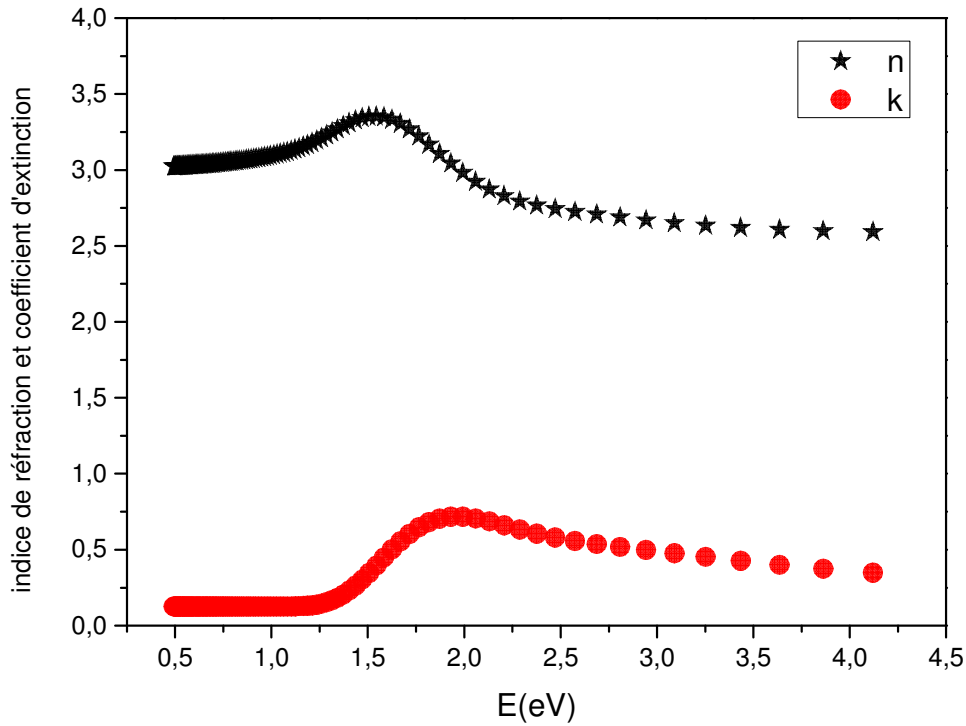
Pour le coefficient d'extinction  $k$  une croissance de 0 à 2.4 est observée dans la gamme des énergies située entre 0.5 eV et 4 eV. Ceci est dû au fait que le coefficient  $k$  est proportionnel à  $\alpha$  par la relation (IV-21). La valeur de  $n$  et  $k$  pour l' $Ag_2S$  sont à peu près du même ordre de grandeur que ceux trouvés dans la littérature [11,13,14].



**Figure 17.** Indice de réfraction et coefficient d'extinction de l' $Ag_2S$

La figure 18 montre les variations des constantes  $n$  et  $k$  en fonction de l'énergie des couches  $Bi_2S_3$  préparées par la technique spray. Nous remarquons que les valeurs de l'indice de réfraction sont comprises entre 2.5 et 3.5. La dispersion commence à partir de la valeur de l'énergie égale 1.5 eV qui correspond à la valeur du gap fondamental du  $Bi_2S_3$ .

Pour le coefficient d'extinction on observe une croissance progressive à partir de l'énergie  $E= 1.5$  eV. Les valeurs de  $k$  sont comprises entre 0.10 et 0.60. Ces valeurs sont proches de celles trouvées par M. Medles et al [21].



**Figure 18.** Indices de réfraction et coefficient d'extinction du  $Bi_2S_3$

La figure 19 représente la dispersion de l'indice de réfraction pour les différentes stoechiométries. On remarque sur la courbe de chaque matériau l'existence de deux épaulements. Le premier se situant à environ 1.0 eV et le second à 1.6 eV. Le premier épaulement est attribué à des transitions directes entre le haut de la bande de valence et le bas de bande de conduction alors que le second peut être attribué à des transitions (directes ou indirectes) se situant loin du centre de la zone de Brillouin. Cette explication a été relatée par El-Douri et al [23]. La valeur la plus importante de l'indice de réfraction  $n \approx 5$  est observée pour l'échantillon S5.

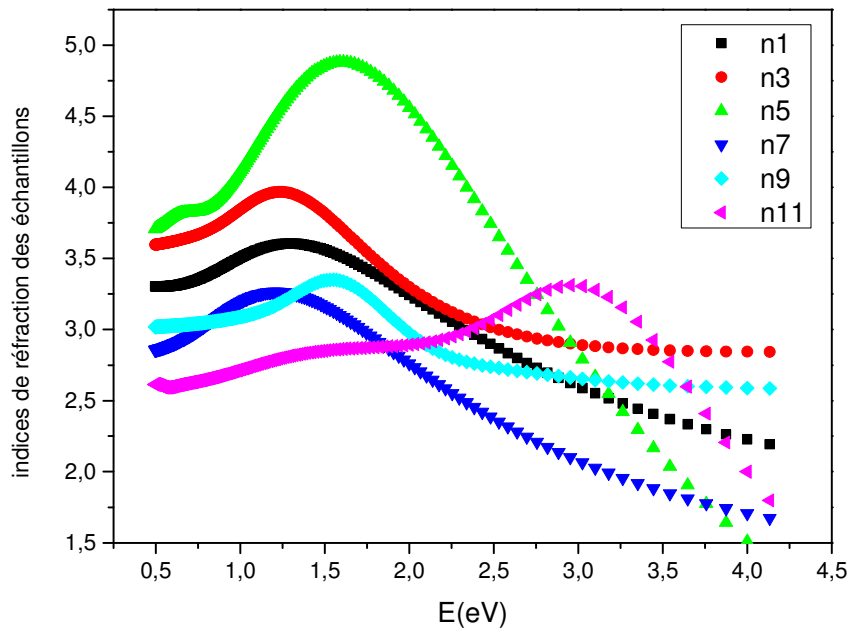


Figure 19. Indices de réfraction des échantillons

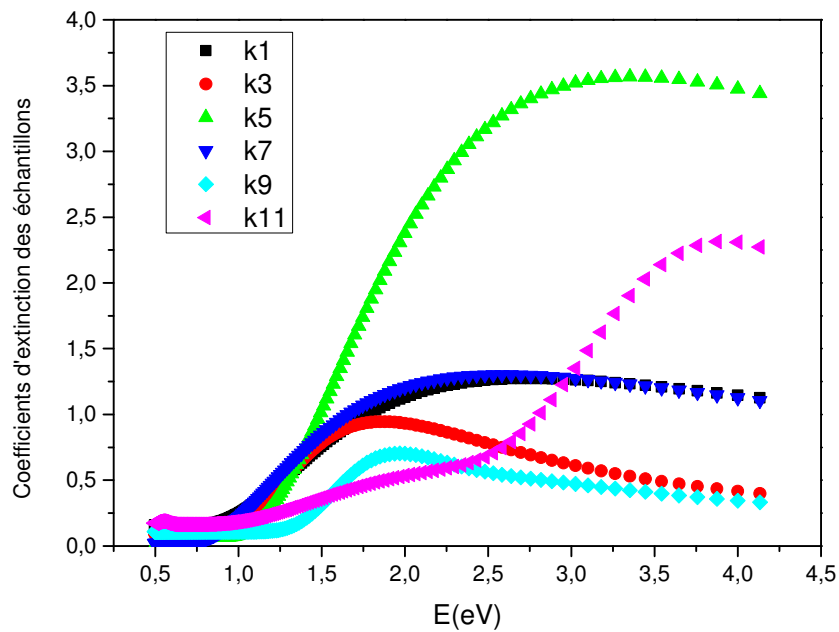


Figure 20. Coefficients d'extinction des échantillons

La figure 21, 22 montrent la variation de la partie imaginaire et réelle de la fonction diélectrique des films  $(Ag_2S)_x (Bi_2S_3)_{1-x}$  pour les différentes proportions du mélange en

fonction de l'énergie du photon incident. L'analyse des spectres expérimentaux de la fonction diélectrique des semiconducteurs montre certaines caractéristiques en termes de position et de la forme des pics d'absorption. Ces courbes sont révélatrices des comportements optiques des matériaux semiconducteurs. En effet, à la différence des matériaux conducteurs, la dispersion énergétique dans les semiconducteurs présente une bande interdite aux électrons caractérisée par l'énergie du gap. Les électrons ne peuvent se mouvoir dans le cristal que si leurs énergies sont supérieures ou égales à cette énergie. Par conséquent, le matériau reste transparent à toutes les excitations inférieures au gap. Ceci peut être visible sur la courbe 19 représentant  $\epsilon_2$  des échantillons. Dans la partie inférieure au gap optique une faible absorption est observée. Au delà de cette valeur, on constate une forte et rapide absorption, résultat des transitions électroniques entre BV et BC au sein des différentes couches.

Quant à la partie réelle  $\epsilon_1$  de la fonction diélectrique (figures 21) un comportement similaire à celui de l'indice de réfraction  $n$  est observé.

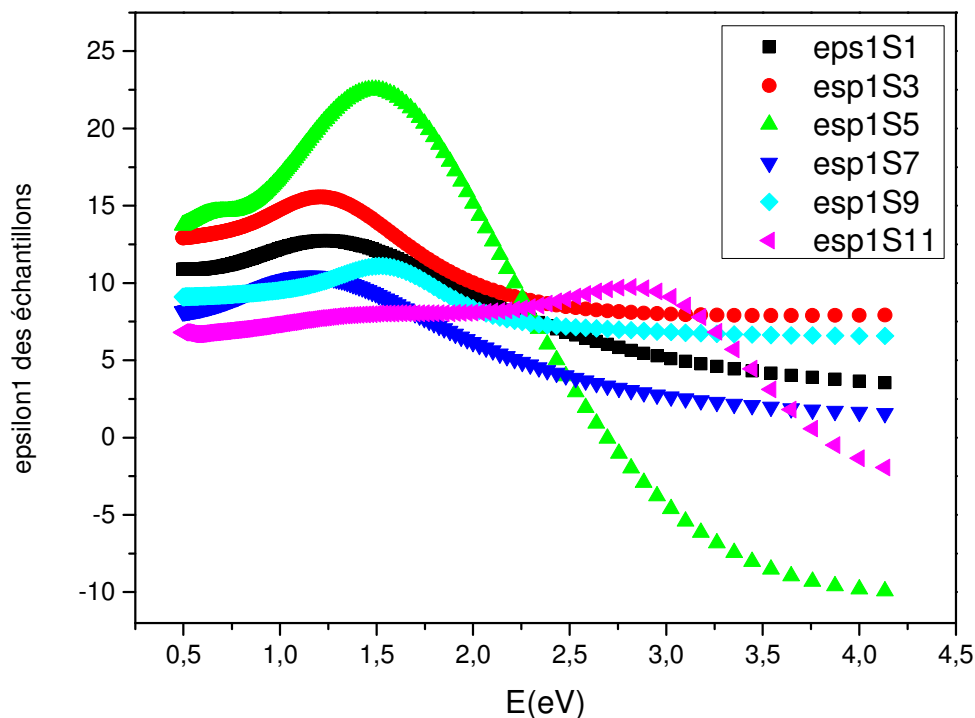


Figure 21. Fonctions diélectriques  $\epsilon_1$  des échantillons

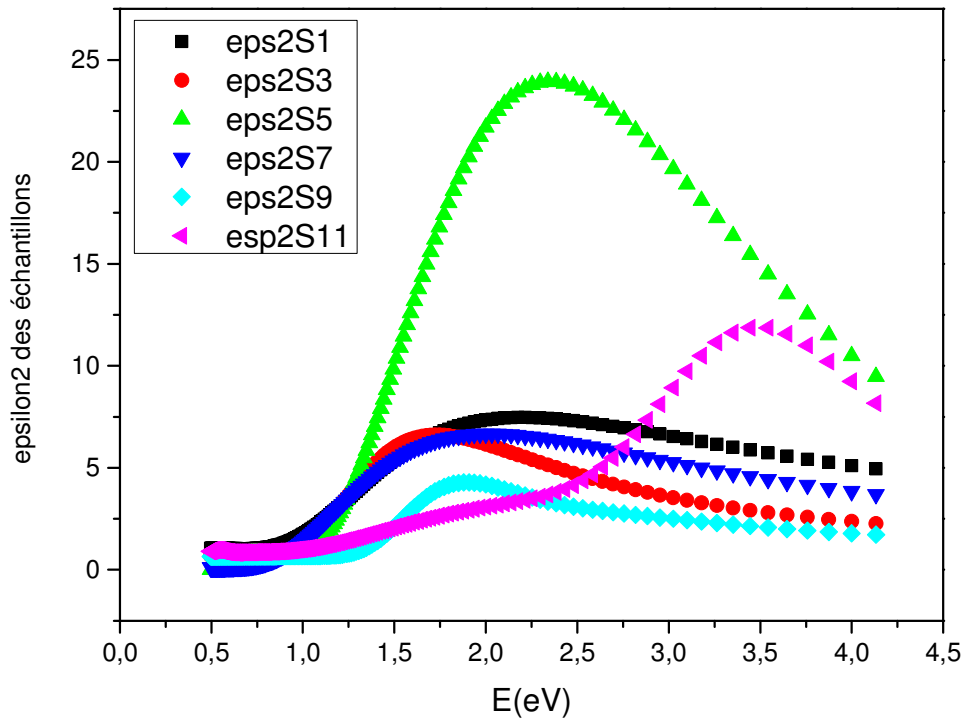
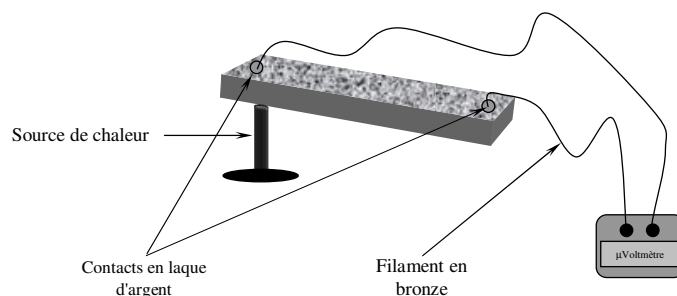


Figure 22. Fonctions diélectriques  $\epsilon_{2}$  des échantillons

#### IV.5.3 Détermination du type de porteurs de charge des échantillon $(Ag_2S)_x - (Bi_2S_3)_{1-x}$

L'exploitation de l'effet thermoélectrique, nous a permis de déterminer le type porteurs de charges dans nos couches minces composite de type  $(Ag_2S)_x - (Bi_2S_3)_{1-x}$  élaborées par la technique Spray Pyrolysis.

Le chauffage de l'extrémité droite de la couche utilisée dans le montage (figure 23) avec une source de température (pointe d'un fer à souder,  $T > 350^{\circ}C$ ) engendre la création d'une différence de potentiel détectée par l'électromètre dans le sens du gradient de température.



**Figure 23.** *Technique de la pointe chaude pour la détermination du type de porteurs de charges d'une couche semiconductrice.*

Cette différence de potentiel résulte de la diffusion des électrons de la jonction chaude vers la jonction froide. Les couches minces  $Ag_2S$  étudiées dans ce travail sont toutes de **type n**.

## Conclusion

La caractérisation optique des échantillons composites  $(Ag_2S)_x(Bi_2S_3)_{1-x}$  obtenue par la technique du spray a fait l'objet de ce chapitre. Les spectres d'absorption optique de ces films illustrent l'effet de la composition, c. à. d. la variation du taux des ions  $Ag^+$  dans la solution mère, sur le taux et le seuil d'absorption.

Pour l'ensemble de nos films, la valeur du gap optique varie en diminuant entre 1.69 eV et 1eV. Cette diminution n'est pas systématique à cause de difficulté de contrôler de manière précise l'épaisseur des films et la taille des cristallites. Les valeurs des gaps déterminées par la méthode graphique sont systématiquement supérieures à celle calculées pour le matériau massif. Cet écart a priori important est à relativiser du fait de la différence entre le matériau massif et la couche mince. Toutefois, nos valeurs restent tout à fait cohérentes avec les valeurs de la littérature issues de calculs théoriques ou expérimentaux d'échantillons massifs ou en couches minces.

Les paramètres optiques menant à la détermination des propriétés optiques des films déposés ont été calculés à partir des spectres expérimentaux de transmittance et de réflectivité. Les résultats obtenus pour les composites  $(Ag_2S)_x-(Bi_2S_3)_{1-x}$  sont prometteurs mais ils méritent d'être approfondis pour une bonne connaissance et une meilleure compréhension de tels matériaux.



## Références

- [1] M. Alonso, E. J. Finn, Physique Générale, Champs et Ondes (Tome II), InterEditions, Paris 1977.
- [2] J. Roig, Optique Physique, Propagation – Cohérence - Interférences (Tome I), Masson et C<sup>ie</sup> 1967.
- [3] J. P. Mathieu, Optique, Optique quantique (Tome II), S.E.D.E.S 1965.
- [4] [A. Vapaille, R. Castagné, Dispositifs et circuits intégrés semiconducteurs, Physique et technologie, Dunod Paris 1990
- [5] F. Benhabib, A. Hadjadj, Optique physique, cours et problèmes résolus (Tome II), O.P.U 1993.
- [6] P. Kiréev, La physique des semiconducteurs, 2<sup>ème</sup> édition, Editions Mir Moscou 1975.
- [7] W. S. Chow, Phy. Rev. 185 (1056) 1969.
- [8] T. L. Chu, S. S. Chu, J. Electron. Mater. 19 (1990) 1003.
- [9] Kobbi Boualem. Réalisation et caractérisation de  $In_xSe_{1-x}$  en couches minces en vue d'une étude photovoltaïque. Thèse de 3<sup>ème</sup> cycle, Université de Pierre et Marie Curie, 1984.
- [10] H. Benhadj Salah, H. Bouzouita, B. Rezig, Thin Silod Films 480 (2005) 439.
- [11] H.Meherzi- Maghraoui, Thin Solid Films 288 (1996) 217-223
- [12] F.I. Ezema, P.U. Asogwa, Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy, 42, 2, 2007, 217-222.
- [13] T.Ben Nasrallah, H. Dlala, Synthetic Metals 151 (2005) 225-230.
- [14] H.Dlala, M. Amlouk, S. Belgacem, P. Girard, D.Barjon, Eur.phys.J.,AP2, 1998,13-16
- [15] C.D Lokhand, V.V. Bhad,S. S. Dhumure, J. Phys. D: Apply. Phys., 25,1992, 315.
- [16] M.M. El-Nahass, A.A.M. Farag, Vacuum 72 (2004) 453-460.
- [17] I. Grosdanov, Applied Surface Science 84 (1995) 325-329
- [18] S.Dhumure.. Solar energy material and solar cell (1992).
- [19] D.L Douglass, Solar Energy Material,101984, 1-7
- [20] H. Diala, M. Amlouk, S. Belkacem, P. Girard, D. Barjon, Eur. Phys. J., AP2, 1998, 13-12

- [21] M. Medles, N. Benramdane, A. Bouzidi, A. Nekrela, H. Tabet-Derraz, Z. Kebbab, C. Mathieu, B. Khelifa, R. Desfeux, *Thin Solid Films* 497 (2006) 58-64.
- [22] S.H. Wemple, M. DiDomenico, *phys.Rev. Letter* 23 (1969) 1156
- [23] A. J. Al-douri, M. P. Madik, *Renewable Energy*, 21, 411-416 (2000).

## ***Conclusion Générale***

Par le travail de cette thèse, nous avons expérimenté les possibilités de synthèse des semi-conducteurs composites issues des composés monophasés : sulfure de bismuth et le sulfure d'argent. Le choix de fabrication de ces composites était lié à leurs gaps adéquats pour améliorer les propriétés photovoltaïques des cellules solaires. Ainsi des couches minces de sulfure d'argent ( $\text{Ag}_2\text{S}$ ) et de sulfure de bismuth  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  ont été déposées avec succès dans premier temps utilisant la technique Spray Pyrolysis comme technique de dépôt. Dans un second temps des matériaux composites de type  $(\text{Ag}_2\text{S})_x (\text{Bi}_2\text{S}_3)_{1-x}$  ont été élaborer avec succès également. Pour déterminer les conditions optimales (Température de substrat et molarité de la solution AgCl de départ), des d'échantillons ont été élaborés avec différentes stœchiométries et différentes températures pour balayer toutes les possibilités de la meilleur synthèse de ces composites. La caractérisation structurale par diffraction des rayons X des couches minces élaborées a permis d'identifier les films déposés comme étant les phases ciblées au départ. Les paramètres structuraux tels que les paramètres de maille, les tailles des grains ont été déterminés.

La microscopie électronique SEM a été utilisée pour étudier la morphologie des couches déposées et a montré leurs natures polycristallines composée de micro grains de forme arrondies pour le sulfure d'argent et en forme d'aiguilles pour le sulfure de bismuth.

L'analyse optique à permis de déterminer les constantes optique des matériaux élaborés tel que le coefficient d'absorption ( $\alpha$ ), l'indice de réfraction ( $n$ ), le coefficient d'extinction ( $k$ ), et les fonctions diélectriques ( $\epsilon_1, \epsilon_2$ ). Ces valeurs ont été déterminées par l'exploitation des mesures de transmittance et de réflectivité optiques. La modulation du gap optique par ajustage de la stœchiométrie était la réalisation principale de ce travail car il permet le contrôle du matériau pendant le processus de fabrication.

Et en fin la caractérisation électrique a permis de déterminer le type de porteurs de charge dans les semiconducteurs élaborés, qui étaient de type N.

En perspective pour ce travail, la réalisation d'une cellule solaire a base de ce composite est envisagée.

# **Contribution**

## Characterization of Silver Sulphide Thin Films Prepared by Spray Pyrolysis Using a New Precursor Silver Chloride

<sup>1</sup> Kamel SAHRAOUI, <sup>1</sup> Nouredine BENRAMDANE,  
<sup>1</sup> Mohamed KHADRAOUI, <sup>1</sup> Redouane MILOUA, <sup>2</sup> Christian MATHIEU

<sup>1</sup> Laboratoire d'Elaboration et de Caractérisation des Matériaux,  
Djillali Liabes University of Sidi Bel-Abbes, Algeria

<sup>2</sup> Centre de calcul et de modélisation de Lens, Université d'Artois, Faculté Jean Perrin,  
Rue Jean Souvraz, Sp.18, 62307 Lens Cedex France

<sup>1</sup> Tel.: 00213551554040

E-mail: sahraouikamel68@yahoo.fr

Received: 23 November 2013 /Accepted: 12 January 2014 /Published: 26 May 2014

**Abstract:** Silver sulphide is a semiconductor widely used as an infrared sensor and as an absorber material for solar cells. In this work, we report the preparation of Ag<sub>2</sub>S thin films from a new precursor using chemical spray pyrolysis technique. The thin films having various [CS(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]/[AgCl] were grown at different substrate temperatures and characterized using X-Ray diffraction, Scanning Electron Microscopy, transmission T(λ) and reflectivity R(λ) measurements. The diffraction patterns showed that the sample having x = [CS(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]/[AgCl]=5 ratio at the substrate temperature T<sub>s</sub> = 200 °C has the best crystallinity and exhibits a monoclinic structure preferentially oriented in the direction of (-112) lattice plan . The optical properties have been investigated using spectrophotometric measurements in the wavelength range 200-2500 nm. The obtained values of the band gap energy were in the order of 1 eV. The refractive index n and the extinction coefficient k were determined from the absolute values of the measured transmittance and reflectance. The conductivity at room temperature was 32×10<sup>-3</sup>(Ω cm)<sup>-1</sup>, and the films were n type. Copyright © 2014 IFSA Publishing, S. L.

**Keywords:** Silver sulphide, Silver chloride, Ag<sub>2</sub>S thin films, Acanthite, Sprays pyrolysis.

### 1. Introduction

Silver sulphide (Ag<sub>2</sub>S) is an II-IV binary semiconductor, and a chalcogenide which belongs to the category of inorganic compounds with technologically important properties. Ag<sub>2</sub>S thin films are very promising functional material for many applications in different electronic components and devices such as ion selective membranes [1], IR detectors [2], Photoconducting cells [3], thermopower cells [4], laser recording media [5], etc. Moreover, its optical band gap (≈1 eV) is in the

desired interval to be used as solar absorber material for solar cells fabrication [6].

There are many reports on different techniques used for the preparation as well as characterization of silver sulphide thin films [7-14]. Nevertheless, the influence of the precursor in the starting solution has not yet been studied. Indeed the deposition parameters have a direct influence on the growth of Ag<sub>2</sub>S thin films. This paper reports preparation and characterization of Ag<sub>2</sub>S thin films with silver chloride used as the precursor solution for the first time. AgCl can be used with other chlorides in the

starting solution to prepare composite materials having the composition form:  $(\text{Ag}_2\text{S})_y - (\text{A})_{1-y}$ , where A is a chalcogenide obtained from chlorides. In order to prepare good composites, precursors in the starting solution should be chlorides or nitrates and not a mixture of them (some compounds are actually fabricated only from chlorides). Furthermore, AgCl is non toxic; it might substitute the toxic and widely used silver nitrate ( $\text{AgNO}_3$ ) in order to make more ecofriendly technology.

In this work, the spray pyrolysis (CSP) technique was selected to prepare  $\text{Ag}_2\text{S}$  thin films because of its simplicity, its relatively low-cost and the ease of application for large area's films.

## 2. Experimental Details

Thin films of silver sulphide were prepared using CSP technique with silver chloride ( $\text{AgCl}$ ) high purity (99.99 %) and thiourea ( $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ ) as precursor solutions.  $\text{AgCl}$  powder is well-known for its low solubility in water. Our tests have yield to the result that thiourea is a solvent for the silver chloride in a little ratio. So the two powders of silver chloride and thiourea were mixed together, deionised water is added gradually to the mixture and stirred slowly with a glass rod, then heated for a few minutes. Total solvability of  $\text{AgCl}$  is obtained for 0.01 M. In order to obtain a nearly stoichiometric composition of  $\text{Ag}_2\text{S}$  thin films, the concentration  $x = [\text{CS}(\text{NH}_2)_2]/[\text{AgCl}]$  in starting solution was varied from 5, 7, and 9. For lower ratio ( $x < 5$ ) silver chloride was insoluble. Deposits were made at two different temperatures of 200 and 250 °C.

Different microscopy glass slides, having dimensions of (75×25 mm<sup>2</sup>) were used as substrates, total volume of solution sprayed was 100 ml. The obtained solution was pulverized on glass substrates with compressed air (2 bar) and at the flow rate of 8ml/min. The distance from the spray nozzle to the heater was kept approximately at 29 cm. Under these deposit conditions, thin, reflecting and adherent polycrystalline  $\text{Ag}_2\text{S}$  were obtained. These films were black to grey in colour. Samples were named S1, S2, S3, S4, S5, and S6 as shown in Table 1.

**Table 1.** Temperatures, concentrations ratio and thicknesses of  $\text{Ag}_2\text{S}$  samples

Samples	X	Ts, (°C)	d, (nm)
S1.	5	200	108
S2.	7	200	235
S3.	9	200	133
S4.	5	250	193
S5.	7	250	252
S6.	9	250	230

X-ray diffraction spectra were obtained by means of a diffractometer (Philips 1830) using

monochromatic  $\text{CuK}\alpha$  radiation ( $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ). The surface topography of the films was examined by scanning electron microscopy (SEM) using a JSM 5800 field emission microscope. Optical measurements of transmittance and reflectance spectra at a normal incidence were performed, over a large spectral range (200-2500 nm) using an UV(ultra-violet)-visible-NIR JASCO type V-570 double beam spectrophotometer. The samples were weighed before and after the spraying operation to determine the mass of the films. Knowing the dimension of the substrates used, the thickness can be determined considering the following equation:

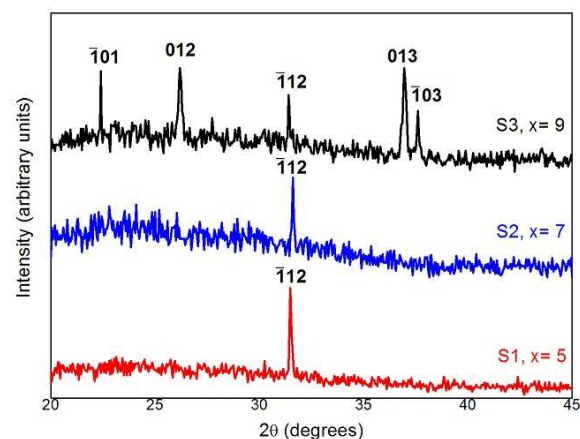
$$d = \frac{\Delta m}{\rho_m IL}, \quad (1)$$

where ( $\Delta m$ ) is the difference between the mass after and before spraying,  $\rho_m$  (7.246 g.cm<sup>-3</sup>) is the density, I the width and L the length. Electrical parameters were measured by the four probe method using a Keithley electrometer model 617. The substrate temperature was measured using calibrated copper-constantan thermocouple.

## 3. Results and Discussion

$\text{Ag}_2\text{S}$  presents two main allotropic crystallographic modifications. The first is monoclinic modification acanthite ( $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$ ) and the second ( $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$ ) is cubic modification argentite [11, 15]. In contrast to acanthite, that shows a semiconducting behaviour, argentite is reported to have quasi-metallic behaviour [15], which is not interesting for semiconductor application.

The peak positions obtained experimentally from diffraction patterns (Fig. 1 and Fig. 2) using the single peak fits method are in close agreement with the standard values taken from the diffraction data file (ICDD card 14-0072 and ICSD card 044507).



**Fig. 1.** XRD pattern of  $\text{Ag}_2\text{S}$  samples, S1-S3.  $T_s = 200 \text{ }^\circ\text{C}$ .

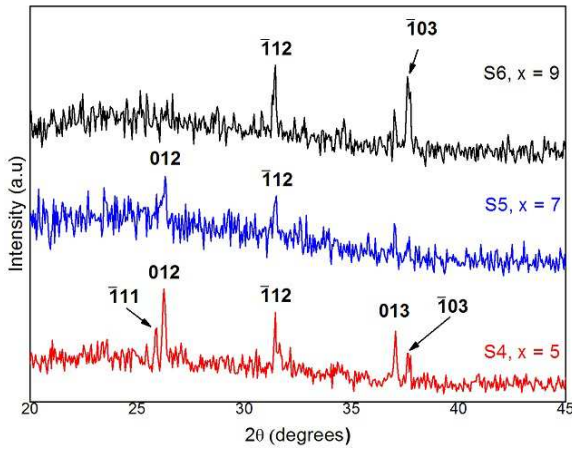


Fig. 2. XRD pattern of  $\text{Ag}_2\text{S}$  samples, S4-S6.  $T_s = 250^\circ\text{C}$ .

The  $d_{hkl}$  experimental values, for the films prepared at  $200^\circ\text{C}$ , are compared with the standard values in Table 2.

Table 2. Comparison of observed "d" values, obtained from XRD data of samples prepared at  $200^\circ\text{C}$ , with the standard "d" values, from ICSD card No: 044507.

$\text{Ag}_2\text{S}$ (realized)		$\text{Ag}_2\text{S}$ (ICSD: 044507)	
$2\theta$	d	D	Hkl
22.40	3.965	3.959	(-101)
26.20	3.398	3.383	(012)
31.41	2.845	2.836	(-112)
36.95	2.430	2.422	(013)
37.60	2.390	2.383	(-103)

Lattice constants  $a$ ,  $b$ ,  $c$  and  $\beta$  were calculated from the results of X-ray diffraction pattern using the interplanar spacing  $d_{hkl}$  relation for monoclinic system [16]

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\left(\frac{h^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} - \frac{2hl}{ac} \cos\beta\right) \frac{1}{\sin^2\beta} + \frac{k^2}{b^2}}} \quad (2)$$

Values of the lattice parameters were determined by solving a system of four non-linear equations using the Gauss-Newton method [17]. For sample S3, the found values for lattice constants were:  $a = 4.19 \pm 0.007 \text{ \AA}$ ,  $b = 6.83 \pm 0.01 \text{ \AA}$ ,  $c = 7.81 \pm 0.006 \text{ \AA}$ , and  $\beta = 99.03 \pm 0.05^\circ$ .

$\text{Ag}_2\text{S}$  thin films prepared from  $\text{AgCl}$  showed an interesting property in XRD analysis. Samples S1-S3 prepared using a solution  $x = 5, 7, 9$  at the temperature  $200^\circ\text{C}$  exhibited a good crystalline property depicted in Fig. 1. We notice that (-112) lattice plan remains the preferential orientation for S1 and S2. This result revealed that the structure is such

that the crystallographic b-axis is perpendicular to the substrate surface and the crystalline orientation is favored. When the molarity increases ( $x=7$ ), the intensity of -112 peak decreases. This showed that the preferred orientation was more pronounced at small molar concentrations which may be attributed to the smaller precursor flow, which allowed a better-ordered growth of the films. However, in increasing the sulphur concentration ( $x=9$ ) many peaks appear to correspond to -101, 012, -112, 013, and -103 indicating the polycrystalline nature of the thin films. A shift of diffraction peak of sample S1 and S3 was observed. It's probably due to the lattice compression caused by the change of the preparation conditions.

Samples S4, S5, and S6 (Fig. 2) prepared at substrate temperature  $250^\circ\text{C}$  demonstrated a less good crystalline property with a dominant noise. Moreover, we remark the disappearance of preferential orientations. It was found in all cases that acanthite structure is formed but the crystallization state is better for a deposition temperature around  $200^\circ\text{C}$ . Fig. 3 shows the influence of deposition temperature on diffraction patterns for sample S1 and S4.

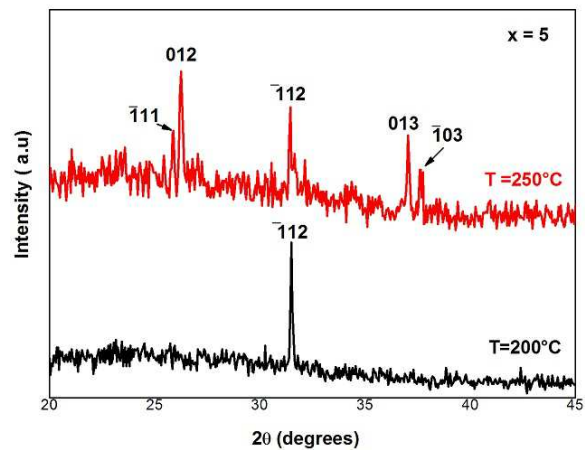


Fig. 3. XRD pattern of  $\text{Ag}_2\text{S}$  samples, S1.  $x = 5$ .

The size of crystallites was estimated using the Debye-Scherrer formula [18]

$$G = \frac{k\lambda}{D \cdot \cos(\theta)}, \quad (3)$$

where  $G$  is the size of crystallites,  $k = 0.9$  is the shape factor,  $\lambda$  is the wavelength of  $\text{CuK}_\alpha$  line,  $D$  is the FWHM in radian and  $\theta$  is the Bragg angle. Crystallites size was calculated to be  $89.68 \text{ nm}$  for sample S1 (Fig. 4) by applying the Lorenz model to -112 peak.

Surface morphology, without metallization of layers (this gives a preliminary indication of the electrical conductivity of our thin films), was



examined using scanning electron microscopy (SEM). The shape of the sample's surface shows a relatively homogenous grain density for sample S1 (Fig. 5). Whereas, the distribution of grains for sample S6 (Fig. 6) seems randomly dispatched. The observed dark-field in SEM micrographs corresponds to the space between grains forming the films. It can be explained by the absence of matter in these areas.

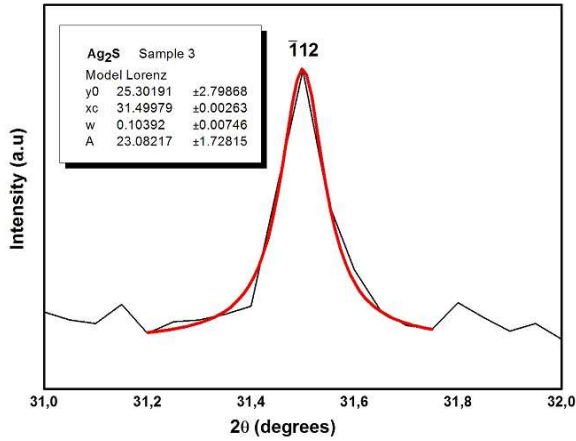


Fig. 4. Lorenz model applied to -112 peak.

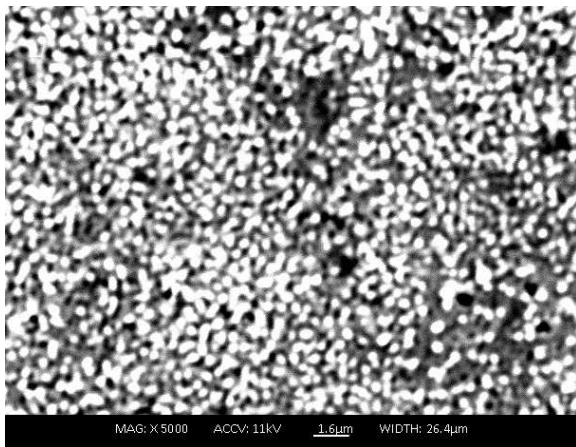


Fig. 5. SEM micrograph of Ag<sub>2</sub>S film, samples S1.

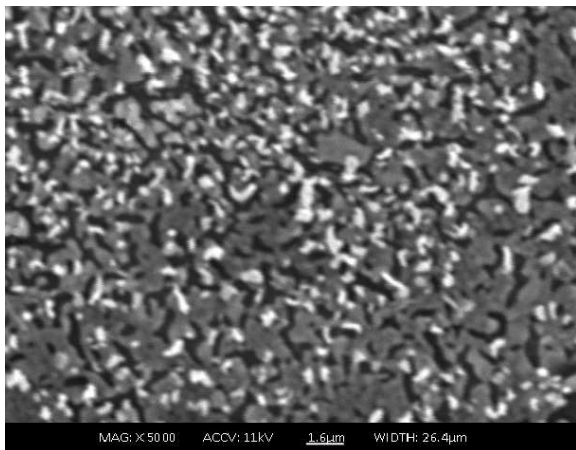


Fig. 6. SEM micrograph of Ag<sub>2</sub>S film, samples S6.

Optical transmission  $T(\lambda)$  and reflectance  $R(\lambda)$  spectra at room temperature of the deposited films in the thickness range of 108-252 nm, were measured in the wavelength range of 200-2500 nm are shown in Fig. 7.

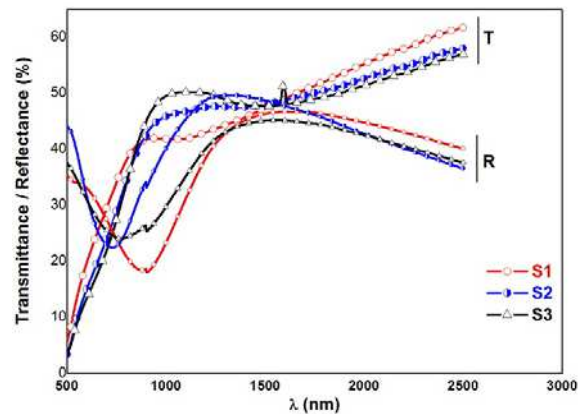


Fig. 7. Spectral distribution of  $T(\lambda)$  and  $R(\lambda)$  of Ag<sub>2</sub>S thin films.

From these curves, the absorption coefficient  $\alpha$  can be calculated using the following relation [19]

$$\alpha = \frac{1}{d} \log \left( \frac{(1-R)}{T} \right), \quad (4)$$

where  $d$  is the film thickness,  $T$  is the transmittance and  $R$  is the reflectance.

Fig. 8 shows the curves of the absorption coefficients of films prepared at different molarities and at the substrate temperature of 200 °C. The absorption spectra showed several quadratic regions that characterize inter-band transitions. Three different regions can be distinguished. The first region (a) corresponds to the fundamental optical gap. Regions (b) and (c) of the curve correspond to much higher optical gaps and can be explained by electronic transitions between the valence and the conduction band. Values of these gaps will be determined in the paragraph below.

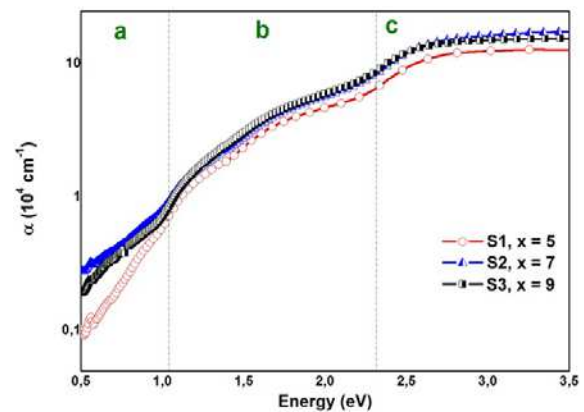


Fig. 8. Plot of  $\alpha$  versus  $h\nu$  of Ag<sub>2</sub>S thin films using semi-logarithmic coordinates.

The absorption vanishes for photon energy much less than the band-gap energy and increases significantly for higher photon energies. It is noteworthy that the absorption coefficient of Ag<sub>2</sub>S film's increases continually from the near-infrared toward the visible region, which makes this material suitable for use in infrared detectors [20].

In the absorption region, the form of the absorption coefficient with photon energy is given by the Bardeen equation [21, 22] used in the following form:

$$ahv = A(hv - Eg)^r, \quad (5)$$

where  $\nu$  is the frequency of the incident photon,  $h$  is Planck's constant,  $A$  is the parameter that depends on the transition probability,  $Eg$  is the energy gap and  $r$  is a number which characterizes the transition process, where  $r = 1/2$  and  $3/2$  for direct allowed and forbidden transitions, and  $r = 2$  and  $3$  for indirect allowed and forbidden transitions, respectively.

The value,  $Eg$  corresponding to the direct band-gap transition was calculated from the curve of  $(ahv)^2$  versus  $h\nu$ , using the formula (5). The extrapolation of the linear part of the curve  $(ahv)^2$  to the energy axis is shown in Fig. 9. All the values of the band-gap energy of samples were around 1 eV. This value is slightly different to the bulk crystal (0.9 eV) because of the difference in structure of the films (crystallinity and porosity essentially).

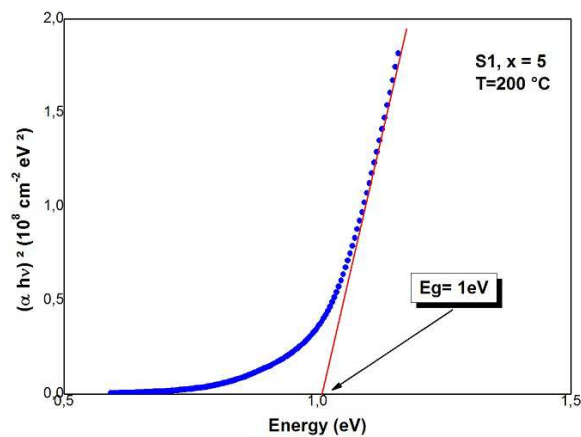


Fig. 9. Plot of  $(ahv)^2$  versus  $h\nu$  for Ag<sub>2</sub>S thin film (S1).

The obtained value is in good agreement with the values reported by different authors as shown in the Table 3.

Table 3. Band gap values of Ag<sub>2</sub>S films reported by different authors.

	Our results	Ref [14]	Ref [26]	Ref [12]	Ref [11]	Ref [8]
Gap (eV)	0.99-1.07	1.1-1.4	0.8-0.9	1.1	1-1.05	0.96
Transition	direct	direct	direct	direct	direct	indirect

The calculated values for the non-fundamental gaps mentioned above, using the relation (5) applied for direct transitions, were 1.6 eV and 2.2 eV for the region (b) and region (c) respectively.

The refractive index ( $n$ ) and the extinction coefficient ( $k$ ) have been determined using a modified pattern search method described in our recent paper in ref [23]. In this method, the complex refractive index  $\tilde{n}(\lambda)$  as a function of energy is expressed by:

$$\varepsilon(E) = \tilde{n}(E)^2 = 1 + \sum_j \frac{A_j}{E_{0,j}^2 - E^2 + i\Gamma_j E}, \quad (6)$$

where  $A_j$ ,  $E_{0,j}$  and  $\Gamma_j$  are the model parameters ( $j = 1, 2$ ). Using the optical matrix formalism [24], theoretical transmittance  $T^{th}(n, k, d, E)$  and reflectance  $R^{th}(n, k, d, E)$  are calculated assuming a single-layer/glass system. Then, a fitting procedure is applied in order to solve the following equations:

$$|T^{exp}(E) - T^{th}(n, k, d, E)| = 0 \quad (7)$$

$$|R^{exp}(E) - R^{th}(n, k, d, E)| = 0, \quad (8)$$

where  $T^{exp}(\lambda)$  and  $R^{exp}(\lambda)$  are the experimental transmittance and reflectivity respectively. The obtained thickness values by this method vary between 99.83 and 202 nm which is in agreement with the previous estimations (108-252 nm). The value of the refractive index (S1) depicted in Fig. 10 (a) varies between 2.08 and 3.20 with a change of energy in the range 0.5 to 1.8 eV. The value of the extinction coefficient depicted in Fig. 11 (b) varies between 0.05 and 0.40 in the range 0.5 to 1.8 eV.

The calculated values of the optical constants  $n, k$ , for our Ag<sub>2</sub>S thin films are shown with the results previously conducted by other authors in the Table 4.

Table 4. Optical constants of Ag<sub>2</sub>S thin films shown with other authors results.

	Our result	Ref [14]	Ref [13]
$n$	1.44-3.18	0.91-2.28	2.38-2.81
$k$	0.08-1.15	0.064-0.105	0.001-0.22

The dispersion of refractive index was analyzed using the concept of the single oscillator and can be expressed by Wemple–DiDominico relationship [25] as:

$$n^2(E) - 1 = \frac{E_0 E_d}{E_0^2 - E^2}, \quad (12)$$

where  $E$  is the photon energy ( $h\nu$ ),  $E_0$  is the oscillator energy, and  $E_d$  is the dispersion energy.

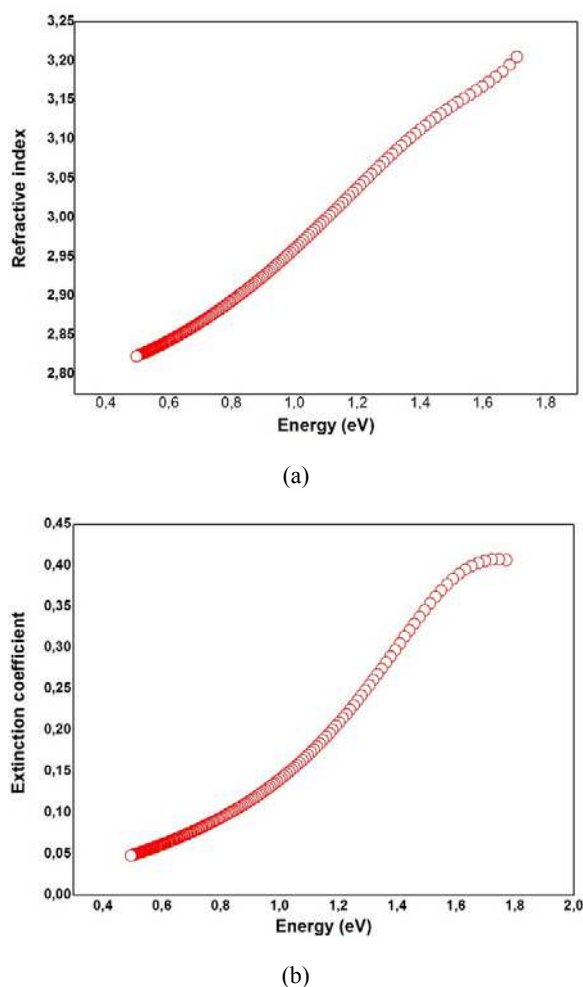


Fig. 10. Variation of refractive index (a) and extinction coefficient (b) of Ag<sub>2</sub>S thin films (S1).

A plot of  $(n^2 - 1)^{-1}$  versus  $E^2$  is shown in Fig. 11. The parameter  $E_d$  which is a measure of intensity of the inter-band optical transition doesn't depend significantly on the band gap. The values of  $E_d$  and  $E_0$  are obtained from the slope  $(E_0 E_d)^{-1}$  and intercept on vertical axis,  $(E_0/E_d)$ . The obtained values are 2.74 eV and 18.53 eV, for  $E_0$  and  $E_d$  respectively.

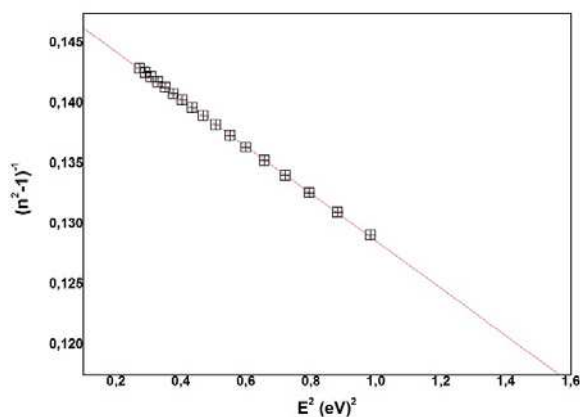


Fig. 11. Plot of  $(n^2 - 1)^{-1}$  versus  $E^2$  of Ag<sub>2</sub>S thin films.

As it was found by Tanaka [25], the first approximate value of the optical band gap,  $E_g$ , is also derived from the Wemple–DiDominico dispersion relationship, according to the expression,  $E_g \approx E_0/2$ . This estimation of the gap ( $E_g \approx 1.3$  eV) is near from the found value,  $E_g \approx 1$  eV of Ag<sub>2</sub>S thin films.

The films of Ag<sub>2</sub>S prepared by spray pyrolysis method, as determined by hot probe technique, were n-type. The electronic conductivity of these films was calculated to be  $32 \times 10^{-3} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$  at room temperature. It is interesting to note that Ag<sub>2</sub>S appears to fall into ionic class. Some comparable values of conductivity have been reported by previous studies [20, 27-29].

## 4. Conclusion

Silver chloride, instead of silver nitrate, could be used as the precursor solution for preparing Ag<sub>2</sub>S thin films using CSP technique. Sample having  $x = 5$ , showed good crystallinity with a band gap in the order of 1 eV. This result is confirmed by using the single oscillator model. The analysis of spectral behavior of the absorption coefficient in the absorption region reveals two non-fundamental direct gaps having the values 1.6 eV and 2.2 eV respectively. Ag<sub>2</sub>S layers prepared from AgCl exhibited a high absorption coefficient in the order of  $1.6 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$  which makes this material a promising absorber for thin film application. Moreover, silver chloride can be used with other chlorides in the starting solution to prepare composite materials having the composition form:  $(\text{Ag}_2\text{S})_y - (\text{A})_{1-y}$  through CSP technique. Thus silver chloride was proven to be a good precursor for preparing well and adhesive Ag<sub>2</sub>S thin films.

## References

- [1] S. Ito, Y. Asano, H. Wada, Development of highly sensitive cadmium ion selective electrodes by titration method and its application to cadmium ion determination in industrial waste water, *Talanta*, 44, 1997, pp. 697-704.
- [2] A. Kinoshita, Photosensitive characteristics of chemically-deposited Ag<sub>2</sub>S thin films, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 13, 1974, pp. 1027-1028.
- [3] D. L. Douglass, The spectrally selective properties of Ag<sub>2</sub>S films on silver, *Solar Energy Mater.*, 10, 1984, pp. 1-7.
- [4] P. S. Nikam, C. B. Shinde, Photoconductivity and dark conductivity studies of solution-gas interface grown Ag<sub>2</sub>S films, *J. Phys.*, 43, 1994, pp. 55-65.
- [5] K. Dong-Lae, Y. Han-Il, Thermopower of an asymmetric cell, Ag | AgI | Ag<sub>2</sub>S, involving a mixed conductor Ag<sub>2</sub>S as an information transmitter, *Solid State Ionics*, 81, 1995, pp. 135-143.
- [6] J. Eneva, S. Kitova, A. Panov, H. Haefke, Information Recording on Thin Vapour-Deposited Silver Sulfide Films, in *Proceeding of the International Congress of Photographic Science*, Beijing, China, October 15–19, 1990, pp. 486-490.

- [7]. M. Amlouk, N. Brunet, B. Cross, S. Belgacem, D. Barjon, Etude par microscopie acoustique de couches minces de Ag<sub>2</sub>S déposées par spray, *J. Phys. III France*, 7, 1997, pp. 1741-1753.
- [8]. M. M. El-Nahas, A. A. M. Farag, E. M. Ibrahim, S. Abd-EL-Rahman, Structural, optical and electrical properties of thermally evaporated Ag<sub>2</sub>S thin films, *Vacuum*, 72, 2004, pp. 453-460.
- [9]. A. K. Abass. The spectrally selective properties of chemically deposited Ag<sub>2</sub>S on aluminium, *Solar Energy Materials*, 17, 1988, pp. 375-378.
- [10]. S. S. Dhumure, C. D. Lokhande, Preparation and characterization of chemically deposited Ag<sub>2</sub>S films, *Solar Energy Material and Solar Cell*, 28, 1992, pp. 159-166.
- [11]. H. Merherzi-Maghraoui, M. Dachraoui, S. Belgacem, K. D. Buhre, R. Kunst, P. Cowache, D. Lincot, Structural, optical and transport properties of Ag<sub>2</sub>S films deposited chemically from aqueous solution, *Thin Solid Films*, 288, 1996, pp. 217-223.
- [12]. T. Ben Nasrallah, H. Dlala, M. Amlouk, S. Belgacem, J. C. Bernède. Some physical investigations on Ag<sub>2</sub>S thin films prepared by sequential thermal evaporation, *Synthetic Metals*, 151, 2005, pp. 225-230.
- [13]. H. Dlala, M. Amlouk, T. Ben Nasrallah, J. C. Bernède, S. Belgacem, Physico-chemical characterization of sprayed β-Ag<sub>2</sub>S thin films, *Phys. Stat. Sol. (a)*, 181, 2000, pp. 405-412.
- [14]. F. I. Ezema, P. U. Asogwa, A. B. C. Ekwealor, E. E. Ugwuoke, R. U. Osuji, Growth and optical properties of Ag<sub>2</sub>S thin films deposited by chemical bath deposition technique, *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy*, 42, 2, 2007, pp. 217-222.
- [15]. R. C. Sharma, Y. A. Chang, The Ag-S (Silver-Sulfur) system, *Bulletin of Alloy Phase Diagrams Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, 7, 1986, pp. 263-269.
- [16]. S. S. Dhumure, C. D. Lokhande, Studies on the preparation and characterization of chemically deposited Ag<sub>2</sub>S films from an acidic bath, *Thin Solid Films*, 240, 1994, pp. 1-6.
- [17]. J. E. Jr. Dennis, Nonlinear Least-Squares, State of the Art in Numerical Analysis, D. Jacobs(Ed), *Academic Press*, pp. 269-312.
- [18]. L. Alexander, Geometrical Factors Affecting the Contours of X-Ray Spectrometer maxima. II. Factors causing broadening, *J. Appl. Phys.*, 21, 1950, pp. 126-137.
- [19]. H. Ben Haj Salah, H. Bouzouita, B. Rezig, Preparation and characterization of tin sulphide thin films by a spray pyrolysis technique, *Thin Solid Films*, 480, 2005, pp. 439-442.
- [20]. I. Grozdanov, Solution growth and characterization of silver sulphide films, *Applied Surface Science*, 84, 1995, pp. 325-329.
- [21]. N. Benramdane, W. A. Murad, R. H. Misho, M. Ziane, Z. Kebbab, A chemical method for the preparation of thin films of CdO and ZnO, *Materials Chemistry and Physics*. 48, 1997, pp. 119-123.
- [22]. N. Benramdane, M. Latreche, H. Tabet, M. Boukhalfa, Z. Kebbab, A. Bouzidi, Structural and optical properties of spray-pyrolysed Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> thin films, *Materials Science and Engineering B.*, 64, 1999, pp. 84-87.
- [23]. R. Miloua, Z. Kebbab, F. Chiker, K. Sahraoui, M. Khadraoui, N. Benramdane, Determination of layer thickness and optical constants of thin films by using a modified pattern search method, *Optics Letters*, 37, 2012, pp. 449-451.
- [24]. Z. Derkaoui, Z. Kebbab, R. Miloua, N. Benramdane, Theoretical study of optical characteristics of multilayer coatings ZnO/CdS/CdTe using first-principles calculations, *Solide State Communications*, 149, 2009, pp. 1231-1235.
- [25]. S. H. Wemple, M. Didomenico, Behavior of the Electronic Dielectric Constant in Covalent and Ionic Materials, *Phys. Rev.*, B3, 1971, pp. 1338-1351.
- [26]. K. Tanaka, Optical properties and photoinduced changes in amorphous Ag<sub>2</sub>S films, *Thin Solid Films*, 66, 1980, pp. 271-279.
- [27]. S. S. Dhumure, C. D. Lokhande, Preparation and characterization of chemically deposited Ag<sub>2</sub>S films, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 28, 1992, pp. 159-166.
- [28]. P. Bruesch, J. Wullschleger, Optical properties of α-Ag<sub>2</sub> and β-Ag<sub>2</sub>S in the infrared and far-infrared, *Solid State Communications*, 13, 1973, pp. 9-12.
- [29]. D. Karashanova, D. Nihtianova, K. Starbova, N. Starbov, Crystalline structure and phase composition of epitaxially grown Ag<sub>2</sub>S thin films, *Solid State Ionics*, 171, 2004, pp. 269-275.