

**République Algérienne Démocratique et Populaire**  
**Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche**  
**Scientifique**



**Université Djillali Liabès de Sidi Bel Abbès**



**Faculté de Génie Electrique**

**Département d'Electronique**

**Thèse présentée par : M<sup>elle</sup>. Zeyneb AMARA**

**Pour l'obtention du diplôme de :**

**Doctorat 3ème Cycle en : Electronique**

**Spécialité : Matériaux avancés pour applications photovoltaïques**

**Elaboration et caractérisations structurale,  
optique et magnétique des matériaux en couches  
minces  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ ,  $\text{MnS}$  et leurs composites  
 $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_x(\text{MnS})_{(1-x)}$**

**Soutenu le :**

**Présentée devant le jury composé de:**

**Président:** M<sup>r</sup>. Abid Hamza

Pr. Université de Sidi Bel Abbes

**Encadreur:** M<sup>r</sup>. Khadraoui Mohammed

MCA. Université de Sidi Bel Abbes

**Examineur:** M<sup>r</sup>. Medles Mourad

MCA. Université de Sidi Bel Abbes

**Examineur:** M<sup>me</sup>. Bensmaine Souhila

MCA. Univeristé de Tlemcen

**Invité:** M<sup>r</sup>. Miloua Redouane

Pr. Univeristé de Tiaret

**Année universitaire 2019-2020**

## **Remerciements**

*Mes remerciements vont en premier lieu à Allah le tout Puissant pour la volonté, la santé et la patience qu'il m'a donné durant toutes ces longues années de formation.*

*Ce travail a été réalisé au sein du laboratoire Elaboration et Caractérisation des Matériaux (LECM) à l'université Djillali Liabes de Sidi Bel Abbès.*

*Je tiens d'abord à remercier Monsieur le directeur de thèse et du laboratoire LECM KHADRAOUI Mohammed maître de conférence classe A à l'université de Sidi Bel Abbès, qui m'a donné l'opportunité de me former à l'élaboration et aux méthodes de caractérisation des matériaux semiconducteurs. Il a été pour moi un guide efficace, il m'a donné toujours le courage de bien faire les choses et je lui en suis grandement reconnaissante pour son encadrement, sa patience, sa disponibilité et ses conseils précieux et avisés.*

*J'exprime ma sincère reconnaissance à Monsieur BENRAMDANE Nouredine Professeur à l'université de Sidi Bel Abbès qui m'a accueilli au sein de son groupe de recherche au début de ma formation.*

*J'adresse mes remerciements à monsieur Abid Hamza d'avoir accepté de présider le jury de soutenance.*

*Je tiens à présenter mes plus vifs remerciements aux membres de mon jury de thèse dont madame Bensmaine Souhila et monsieur Medles Mourad pour l'honneur qu'ils me font en acceptant de consacrer une partie précieuse de leurs temps pour examiner ce travail.*

*Je tiens à remercier également mes enseignants Madame Bouzidi, Messieurs Miloua Redouane, Kebbab Zoubir, Nekrala Abdekader, Sahraoui Kamel, pour leurs aides. Je remercie également mes camarades de laboratoire et toutes les autres personnes qui ont contribué à la réalisation de ce travail de recherche.*

*Il m'est aussi très agréable de remercier Monsieur Abdelwahab BOUKHACHEM maître de conférence classe A à l'université de Tunis faculté de physique pour son accueil durant mon stage.*

*Je n'oublie pas non plus de remercier chaleureusement mes parents qui m'ont toujours soutenu affectivement et moralement, ainsi que ma famille et mes amis pour le soutien qu'ils m'ont apporté tout au long de mes études.*

## Liste des figures

- **Chapitre I : Généralités sur les composés  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  et  $\gamma\text{-MnS}$**

Figure. I.1. Structure cristalline de  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ , en jaune les atomes de soufre et en gris ceux de bismuth dans la maille.

Figure. I.2. Spectre de diffraction RX du  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  d'après Khadraoui et al.

Figure. I.3 : La structure de bande du matériau  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ .

Figure. I.4. Structures cristallines des trois phases de sulfure de manganèse.

Figure I. 5: Spectre de diffraction RX du  $\beta\text{-MnS}$  d'après Yong Shi et al.

Figure. I.6. Diagramme de diffraction pour  $\gamma\text{-MnS}$ .

Figure. I.7. Structures de bande d'énergie LDA + U du composé MnS.

Figure. I.8. Structures de bande de  $\alpha\text{-MnS}$  avec spin haut (a) et spin bas (b).

- **Chapitre II: Elaboration des composites en couches minces  $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_x (\gamma\text{-MnS})_{1-x}$**

Figure. II.1. Diagramme des méthodes générales de dépôt des couches minces.

Figure. II.2. : Schéma descriptif d'un système d'évaporation sous vide.

Figure. II.3. Schéma de principe de l'ablation laser.

Figure. II.4. Différentes étapes d'un dépôt CVD.

Figure. II.5. a) Technique de spin-coating. b) Technique de dip-coating.

Figure. II.6. Schéma descriptif de la méthode spray pyrolysis.

- **Chapitre III: Etudes structurale et morphologique des composites en couches minces  $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_x (\gamma\text{-MnS})_{1-x}$**

Figure III.1 : Condition de Bragg pour la diffraction X.

Figure. III.2 Schéma descriptif du diffractomètre.

Figure.III.3. Microscope électronique à balayage M.E.B JOEL 5800 couplé avec EDS.

Figure. III.4. diagramme de diffraction du composé  $\gamma\text{-MnS}$ .

Figure. III.5. La courbe de Williamson-Hall du composé  $\gamma$ -MnS.

Figure. III.6. Spectre de diffraction du composé  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ .

Figure. III.7. Courbe de Williamson-Hall du composé  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ .

Figure. III.8. Diagramme de diffraction du composite  $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_{0.3} (\gamma\text{-MnS})_{0.7}$

Figure. III.9. Courbe de Williamson-Hall de l'échantillon  $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_{0.3} (\gamma\text{-MnS})_{0.7}$ .

Figure. III.10. Diagramme de diffraction du composite  $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_{0.5} (\gamma\text{-MnS})_{0.5}$

Figure. III.11. Courbe de Williamson-Hall de l'échantillon  $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_{0.5} (\gamma\text{-MnS})_{0.5}$ .

Figure. III.12. Spectre de diffraction de l'échantillon  $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_{0.7} (\gamma\text{-MnS})_{0.3}$ .

Figure. III.13. Courbe de Williamson-Hall de l'échantillon  $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_{0.7} (\gamma\text{-MnS})_{0.3}$ .

Figure. III.14. Diffractogrammes des composites  $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_x (\gamma\text{-MnS})_{1-x}$ .

Figure. III.15. Décalage des pics selon le plan [(310)] des composites  $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_x (\gamma\text{-MnS})_{1-x}$ .

Figure. III.16. Variation des paramètres de maille de  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  en fonction de la concentration  $x$ .

Figure. III.17. Images MEB des échantillons  $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_x (\gamma\text{-MnS})_{1-x}$  : (a):  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ , (b):  $\gamma\text{-MnS}$ , (c):  $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_{0.3} (\gamma\text{-MnS})_{0.7}$ , (d):  $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_{0.5} (\gamma\text{-MnS})_{0.5}$ , (e):  $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_{0.7} (\gamma\text{-MnS})_{0.3}$

Figure. III. 18. Spectres EDS des couches minces  $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_x (\gamma\text{-MnS})_{1-x}$ .

(a):  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ ; (b):  $\gamma\text{-MnS}$ ; (c):  $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_{0.3} (\gamma\text{-MnS})_{0.7}$ ; (d):  $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_{0.5} (\gamma\text{-MnS})_{0.5}$ ; (e):  $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_{0.7} (\gamma\text{-MnS})_{0.3}$ ;

- **Chapitre IV: Caractérisation optique des composites en couches minces  $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_x (\gamma\text{-MnS})_{1-x}$**

Figure IV.1: Phénomènes des réflexions multiples dans une couche mince.

Figure IV.2: L'excitation et la relaxation entre les bandes de valence et de conduction.

Figure IV.3: Transition d'un électron à gap direct (à gauche) – transition d'un électron à gap indirect (à droite).

Figure IV.4: Fonction de distribution des états d'énergie dans les bandes.

Figure. IV.5: Détermination du désordre par l'extrapolation à partir de la variation de  $(\ln\alpha)$  en fonction de  $h\nu$ .

Figure.IV.6. Algorithme de la technique spPS.

Figure. IV. 7: Schéma représentatif d'un spectrophotomètre à double faisceaux.

Figure. IV. 8: Spectres de transmittance des composites  $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_x (\gamma\text{-MnS})_{1-x}$ .

Figure. IV. 9: Spectres de réflectivité des composites  $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_x (\gamma\text{-MnS})_{1-x}$ .

Figure. IV. 10: Le coefficient d'absorption en fonction de l'énergie pour les composites

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

Figure. IV. 11: Variation de  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de l'énergie des composites  $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_x (\gamma\text{-MnS})_{1-x}$ .

Figure. IV. 12: Bande interdite du rapport molaire des composites par rapport à la concentration x.

Figure. IV. 13. La première dérivée de la transmittance des composites  $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_x (\gamma\text{-MnS})_{1-x}$ .

Figure. IV. 14. Tracé de  $\ln(\alpha)$  en fonction de  $(h\nu)$  des composites  $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_x (\gamma\text{-MnS})_{1-x}$ .

Figure. IV. 15: L'indice de réfraction et le coefficient d'extinction des composites  $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_x (\gamma\text{-MnS})_{1-x}$ .

Figure. IV. 16: La partie réelle et imaginaire de la fonction diélectrique des composites  $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_x (\gamma\text{-MnS})_{1-x}$ .

Figure. IV. 17: Tracé représentant  $(n^2 - 1)^{-1}$  en fonction de  $E^2$  des composites  $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_x (\gamma\text{-MnS})_{1-x}$ .

Figure.IV. 18. Spectre d'absorption en fonction de l'épaisseur des composites  $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_x (\gamma\text{-MnS})_{1-x}$ .

Figure.IV. 19. La densité du photocourant en fonction de l'épaisseur des composites  $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_x (\gamma\text{-MnS})_{1-x}$ .

- **Chapitre V : Propriétés électrique et magnétique des composites en couches minces  $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_x (\gamma\text{-MnS})_{1-x}$**

Figure. V.1. La géométrie de l'effet Hall.

Figure V. 2. Echantillon de forme quelconque comportant quatre contacts.

Figure V. 3: Evolution du facteur de forme de Van Der Paw.

Figure V.4. (a) : Montage de l'échantillon avec réservoir supérieur de liquide de refroidissement ; (b) : table de fixation de l'échantillon.

Figure V.5: Le mouvement d'un électron.

Figure V.6 : Schéma explicatif du diamagnétisme.

Figure V.7 : Schéma explicatif du paramagnétisme.

Figure V.8. Schéma explicatif du ferromagnétisme.

Figure V.9 : Comparaison entre le (ferromagnétisme, antiferromagnétisme, ferrimagnétisme).

Figure V.10 : Courbe d'hystérésis d'un matériau ferromagnétique.

Figure V.11: Courbe d'hystérésis d'un matériau dur (a) et doux (b).

Figure V.12. Arrangement pour mesurer un échantillon de tige dans un solénoïde magnétisant.

Figure V.14 : Magnétomètre à échantillon vibrant VSM.

Figure V.15. Variation de la mobilité et la concentration des porteurs en fonction de la concentration  $x$ .

Figure V.16 : Courbes d'hystérésis réalisées pour les couches minces  $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_x (\gamma\text{-MnS})_{1-x}$ .

Figure V.17 : Evolution de la constante d'anisotropie magnétique en fonction de la concentration  $x$

## Liste des tableaux

- **Chapitre I: Généralités sur les composés  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  et  $\gamma\text{-MnS}$**

Tableau.I.1: Tableau représentatif des propriétés physiques de  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ .

Tableau.I.2: Tableau représentatif des propriétés physiques du  $\text{MnS}$ .

- **Chapitre II: Elaboration des couches minces  $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_x (\gamma\text{-MnS})_{1-x}$**

Tableau II.1: Les paramètres relatifs à la préparation des composés  $\text{MnS}$  et  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ .

Tableau.II.2: Conditions expérimentales appliquées lors de la déposition.

- **Chapitre III: Etudes structurale et morphologique des composites en couches minces  $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_x (\gamma\text{-MnS})_{1-x}$**

Tableau. III.1: comparaison des distances inter-réticulaires de la couche de  $\gamma\text{-MnS}$  fabriquée et ceux de la carte ICDD n°: 40-1289

Tableau. III.2. Tableau comparatif des paramètres de maille de la couche  $\gamma\text{-MnS}$  fabriquée et ceux de la carte ICDD no 40-1289

Tableau. III.3: comparaison des distances inter-réticulaires de la couche  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  fabriquée et ceux de la fiche ICDD n°17-320.

Tableau. III.4. Tableau comparatif des paramètres de maille de la couche  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  fabriquée et ceux de la carte JCPDS N°17-320.

Tableau. III.5: Comparaison entre les distances inter- réticulaires des couches  $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_{0,3} (\gamma\text{-MnS})_{0,7}$  déposées par spray pyrolysis avec les fiches standards des composés purs.

Tableau. III.6: Comparaison entre les distances inter- réticulaires des couches  $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_{0,5} (\gamma\text{-MnS})_{0,5}$  déposées par spray pyrolysis avec les fiches standards des composés purs.

Tableau. III.7: Comparaison entre les distances inter- réticulaires des couches  $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_{0,7} (\gamma\text{-MnS})_{0,3}$  déposées par spray pyrolysis avec les fiches standards des composés purs.

Tableau III.8: Résultats des tailles des grains et de stress en utilisant la méthode de Scherrer et Williamson-Hall des couches  $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_x (\gamma\text{-MnS})_{1-x}$ .

Tableau. III.9. Analyse quantitative des échantillons  $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_x (\gamma\text{-MnS})_{1-x}$ .

- **Chapitre IV: Caractérisation optique des composites en couches minces  $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_x (\gamma\text{-MnS})_{1-x}$**

Tableau IV.1. Résultats de l'énergie du gap et l'énergie d'urbach.

Tableau IV.2. Résultats des valeurs des paramètres de dispersion pour les composites  $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_x (\gamma\text{-MnS})_{1-x}$ .

Tableau. IV.3. Tableau récapitulatif des paramètres optiques pour les composites  $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_x (\gamma\text{-MnS})_{1-x}$ .

- **Chapitre V : Propriétés électrique et magnétique des composites en couches minces  $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_x (\gamma\text{-MnS})_{1-x}$**

Tableau. V.1 : Résultats des paramètres électriques obtenus par effet hall des couches minces  $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_x (\gamma\text{-MnS})_{1-x}$ .

Tableau. V.2 : Tableau récapitulatif des valeurs de magnétisation de saturation  $M_s$ , coercivité  $H_c$  et l'aimantation rémanente  $M_r$  des composites  $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_x (\gamma\text{-MnS})_{1-x}$  en couches minces.

# Sommaire

Remerciements	
Liste des figures	
Liste des tableaux	
Introduction générale .....	1
<b>Chapitre I : Généralités sur les composés <math>\text{Bi}_2\text{S}_3</math> et <math>\gamma\text{-MnS}</math></b>	
Introduction.....	6
I.1. Le composé $\text{Bi}_2\text{S}_3$ .....	6
I.1.1. Propriétés du $\text{Bi}_2\text{S}_3$ .....	6
a. Structure cristalline.....	6
b. Propriétés physiques.....	8
c. Propriétés électroniques.....	9
d. Propriétés optiques.....	9
e. Propriétés électriques.....	10
f. Propriétés photovoltaïques.....	10
g. Propriétés magnétiques.....	11
I.2.1. Application du $\text{Bi}_2\text{S}_3$ .....	11
I.3. Le composé $\text{MnS}$ .....	12
I.3.1. Propriétés du $\text{MnS}$ .....	12
a. Structure cristalline.....	12
b. Propriétés physiques.....	15
c. Propriétés électroniques.....	16
d. Propriétés optiques.....	17
e. Propriétés électriques.....	17
f. Propriétés photovoltaïques.....	17
g. Propriétés magnétiques.....	18
I.3.2. Application du $\text{MnS}$ .....	18
Conclusion.....	18

# Sommaire

Références.....	19
-----------------	----

## Chapitre II : Elaboration des composites en couches minces $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_x (\gamma\text{-MnS})_{1-x}$

Introduction.....	25
II.1. Les techniques de déposition des couches minces.....	25
II.1.1. Dépôt physique en phase vapeur .....	26
• Dépôt en milieu vide poussée .....	26
a. Evaporation sous vide.....	26
b. Ablation laser .....	27
• Dépôt en milieu plasma.....	27
c. Pulvérisation cathodique (sputtering) .....	27
II.1.2. Dépôt chimique en phase vapeur .....	29
a. Dépôt en milieu gazeux.....	29
b. Dépôt en milieu liquide.....	30
• Méthode Sol gel.....	30
• Méthode Spray pyrolysis.....	30
II.2. Principe générale du procédé spray pyrolysis .....	31
II.2.1. Equipement de la technique spray pyrolysi.....	31
II.2.2. Paramètres du dépôt des couches minces.....	32
II.2.3. Processus du dépôt.....	32
II.2.4. Etapes de la formation de la couche.....	32
II.2.5. Mécanismes de la formation de la couche .....	33
II.3. Mode opératoire de la préparation des couches minces $\text{Bi}_2\text{S}_3$ , $\gamma\text{-MnS}$ et $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_x (\gamma\text{-MnS})_{1-x}$ .....	33

## Sommaire

II.4. Réaction chimique sur le substrat.....	36
Conclusion.....	36
Références.....	38
<b>Chapitre III: Etudes structurale et morphologique des composites en couches minces</b>	
<b><math>(\text{Bi}_2\text{S}_3)_x(\gamma\text{-MnS})_{1-x}</math></b>	
Introduction.....	40
III.1. Loi de Bragg .....	40
III.2. Détermination de la taille des cristallites.....	41
III.3. Détermination des contraintes et de dislocations.....	42
III.4. Caractérisation structurale et morphologique des couches minces fabriquées.....	43
III.4.1. Appareillage utilisé.....	43
III.4.2. Microscopie électronique à balayage MEB.....	43
III.4.3. Spectroscopie de rayon X à dispersion d'énergie (EDS).....	44
III.5. Résultats et discussions de la caractérisation structurale et morphologique des couches minces fabriquées $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_x(\gamma\text{-MnS})_{1-x}$ .....	45
a. Caractérisation structurale du composé $\gamma\text{-MnS}$ .....	45
b. Caractérisation structurale du $\text{Bi}_2\text{S}_3$ .....	49
c. Les échantillons des composites $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_x(\gamma\text{-MnS})_{1-x}$ .....	52
➤ Etude structurale de l'échantillon $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_{0.3}(\gamma\text{-MnS})_{0.7}$ .....	52
➤ Etude structurale de l'échantillon $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_{0.5}(\gamma\text{-MnS})_{0.5}$ .....	55
➤ Etude structurale de l'échantillon $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_{0.3}(\gamma\text{-MnS})_{0.7}$ .....	57
d. Comparaison de l'ensemble des composites $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_x(\gamma\text{-MnS})_{1-x}$ .....	59

## Sommaire

III.5.1. Etude morphologique des couches minces.....	63
1. Observation en MEB des couches minces déposées.....	63
2. Analyse par EDS des échantillons analysés $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_x (\gamma\text{-MnS})_{1-x}$ .....	66
Conclusion.....	69
Références.....	70
<b>Chapitre IV: Caractérisation optique des composites en couches minces <math>(\text{Bi}_2\text{S}_3)_x (\gamma\text{-MnS})_{1-x}</math></b>	
Introduction.....	73
IV.1. Les équations de Maxwell .....	73
IV.2. Coefficient d'absorption .....	74
IV.2.1. Loi de Lambert-Bouguer .....	74
IV.3. Optique des couches mince .....	75
IV.4. Les transitions optiques.....	75
IV.5. Le gap optique ( $E_g$ ).....	78
IV.6. L'énergie d'Urbach.....	78
IV.7. Détermination des constantes optique par la méthode spPS.....	80
IV.8. Technique de caractérisation optique.....	81
IV.8.1. Appareillage utilisé.....	81
IV.8.2. Résultats et discussions.....	82
a. Détermination de la transmittance et réflectance des composites $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_x (\gamma\text{-MnS})_{1-x}$ .....	82
b. Détermination du Coefficient d'absorption et énergie du gap optique des composites $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_x (\gamma\text{-MnS})_{1-x}$ .....	84

## Sommaire

c. Etude de la variation du gap optique en fonction de la composition x des composites $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_x (\gamma\text{-MnS})_{1-x}$ .....	87
d. Détermination du désordre des couches composites $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_x (\gamma\text{-MnS})_{1-x}$ .....	89
e. Détermination des constantes optique des composites $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_x (\gamma\text{-MnS})_{1-x}$ .....	91
• Détermination des paramètres de dispersion pour les composites $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_x (\gamma\text{-MnS})_{1-x}$ .....	94
f. Propriétés opto-thermiques des composites $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_x (\gamma\text{-MnS})_{1-x}$ .....	97
g. Propriétés photovoltaïques des composites $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_x (\gamma\text{-MnS})_{1-x}$ .....	98
Conclusion .....	101
Références .....	102
<b>Chapitre V: Propriétés électrique et magnétique des composites en couches minces <math>(\text{Bi}_2\text{S}_3)_x (\gamma\text{-MnS})_{1-x}</math></b>	
Introduction .....	106
V.1. Principe de l'effet Hall .....	106
V.2. Technique de Van Der Paw .....	107
V.3. Paramètres électrique .....	109
a. La conductivité électrique .....	109
b. La mobilité des porteurs de charge .....	109
c. Coefficient de Hall .....	109
d. Concentration de porteurs .....	109
V. 4. Appareillage utilisé ECPIA HM 5000 .....	110
V. 5. Bref historique sur le magnétisme .....	110
V. 6. Origine du magnétisme .....	110
V. 7. Classification des matériaux magnétiques .....	111

## Sommaire

- Matériaux diamagnétiques $\chi < 0$ .....	111
- Matériaux paramagnétiques $\chi > 0$ .....	112
- Matériaux ferromagnétiques $\chi > 0$ .....	113
- Matériaux antiferromagnétiques .....	114
- Matériaux ferrimagnétiques.....	114
V. 8. Unité internationale SI .....	115
V. 9. Cycle d'hystérésis.....	115
V. 10. Classification des matériaux ferromagnétiques.....	116
• Matériaux doux.....	116
• Matériaux durs .....	116
• Instruments pour mesurer la magnétisation.....	116
• Méthode d'extraction.....	116
• Magnétomètre SQUID.....	117
• Magnétomètre à échantillon vibrant (Vibrating Sample Magnetometer. VSM : Appareillage utilisé.....	118
➤ Principe de fonctionnement.....	118
V. 12. Résultats et discussions.....	119
a. Propriétés électriques des composites $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_x (\gamma\text{-MnS})_{1-x}$ .....	118
b. Propriétés magnétiques des composites $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_x (\gamma\text{-MnS})_{1-x}$ .....	120
• Calcul de la constante d'anisotropie magnétique $K_{\text{eff}}$ .....	122
Conclusion.....	123
Références.....	125
Conclusion générale.....	128
Contributions.....	132

# **INTRODUCTION**

## **GENERALE**

## Introduction générale

---

Au cours de ces dernières années, l'évolution des activités humaines a entraîné une forte augmentation de la consommation d'énergie. Actuellement, ce sont les sources des énergies fossiles qui sont surexploitées, entraînant de graves problèmes de l'environnement tels que la pollution, le réchauffement de la planète et la détérioration de la couche d'ozone. Si rien n'est fait pour y remédier à cette catastrophe, les émissions de gaz à effet de serre pourraient tripler dans un demi-siècle en maximum, et entraîneraient des problèmes d'environnement dramatiques pour les prochaines générations.

Il apparaît alors nécessaire de trouver d'autres solutions pour produire les énergies utiles consommées telles que l'électricité ou la chaleur. Pour parvenir à utiliser des énergies efficaces, les énergies dites « renouvelables » se révèlent être un atout crédible.

Dans ce contexte, l'organisation des nations unies (ONU) et certains organismes internationales tentent de développer la conscience énergétique des populations ainsi que de promouvoir les énergies renouvelables dont fait partie l'énergie solaire.

L'énergie du soleil a l'avantage d'être disponible dans le monde entier en quantité illimitée et les cellules solaires sont l'un des principaux moyens de capter cette énergie et de la convertir directement en électricité sans pollution. Pour cela, il faut que le coût de cette conversion photovoltaïque soit, économiquement, compétitif à ceux de l'énergie conventionnelle.

Source inépuisable de lumière et de chaleur, l'énergie solaire offre à la surface du sol terrestre une énergie annuelle équivalente de  $10^{18}$  kWh, soit 10 000 fois la consommation énergétique mondiale de 2006. De plus, elle est totalement indépendante des changements climatiques amorcés par les activités humaines sur Terre. Parmi les systèmes de conversion de cette énergie primaire en énergie utile, les cellules photovoltaïques présentent l'avantage de pouvoir générer directement de l'électricité à partir du rayonnement solaire, sans passer par des systèmes intermédiaires.

Dans ce but, de nombreuses activités de recherches visent à développer de nouveaux matériaux qui sont fabriqués à base de deux ou trois matériaux semi-conducteurs de bon marché à la place de silicium mono et polycristallin pour améliorer l'efficacité des cellules solaires et diminuer leur prix de revient.

## Introduction générale

---

Tout récemment, les semi-conducteurs composites ont fait l'objet d'une attention considérable en raison de leur application potentielle dans divers domaines tels que les dispositifs photovoltaïques, optoélectroniques, les capteurs et les cellules solaires. Plusieurs travaux ont été entrepris sur des films minces composites dans le but d'améliorer leurs propriétés structurales, électriques et optiques:  $\text{Sn}_2\text{S}_3\text{-Bi}_2\text{S}_3$  [1],  $\text{Bi}_2\text{S}_3\text{-PbS}$  [2],  $\text{HgS-Bi}_2\text{S}_3$  [3],  $(\text{PbS})_x(\text{CuS})_{1-x}$  [4].

Par ailleurs, les composites formés par les matériaux  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  et  $\gamma\text{-MnS}$  manquent encore d'attention et qui fait l'originalité de ce travail.

La présente thèse a pour objectif la synthèse et la caractérisation des couches minces de  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ ,  $\gamma\text{-MnS}$  et de leurs composites  $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_x(\gamma\text{-MnS})_{1-x}$  par la méthode spray pyrolysis pour une éventuelle application dans la conversion photovoltaïque. La méthode spray pyrolysis adoptée dans ce travail est une technique non couteuse et facile à mettre en œuvre. Dans une première étape, nous avons tenté d'optimiser les différents paramètres de dépôt afin d'obtenir des couches minces ayant la phase souhaitée. Dans une deuxième étape, nous avons procédé à l'identification et l'étude structurale (taille des grains, déformation, dislocation), optique et électrique. Nous nous sommes aussi focalisés sur les propriétés magnétiques des échantillons en utilisant le magnétomètre à échantillon vibrant VSM.

Le plan de la thèse sera réparti sur cinq chapitres:

- Le premier chapitre englobera une recherche bibliographique sur les deux matériaux  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  et  $\gamma\text{-MnS}$  et leurs propriétés.
- Le deuxième chapitre détaillera l'état de l'art des couches minces et les différentes techniques de déposition. Nous y décrivons la technique spray pyrolysis aussi bien que les paramètres importants qui contrôlent les propriétés et la croissance des couches minces.
- Le troisième chapitre est organisé en deux parties : la première partie sera consacrée à l'étude de la caractérisation structurale des couches minces élaborées  $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_x(\gamma\text{-MnS})_{1-x}$ . La deuxième partie sera dédiée à la caractérisation morphologique des films minces.
- Le quatrième chapitre vise à étudier les propriétés optiques des matériaux fabriqués.
- Le cinquième chapitre sera divisée en deux parties : la première sera réservée aux propriétés électriques des couches minces  $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_x(\gamma\text{-MnS})_{1-x}$  en utilisant

## Introduction générale

---

le procédé de l' effet Hall. Ensuite une étude sur les propriétés magnétiques des couches minces sera explorée.

- Nous terminerons ce manuscrit avec une conclusion générale où seront résumés les principaux résultats, et nous proposerons des perspectives à ce travail de thèse.

### Références:

- [1] M. Khadraoui et al. *Materials Chemistry and Physics* 169 (2016).
- [2] M. Boukhalfa et al. *Results in Physics* 3 (2013).
- [3] A. Ubale et al. *Journal of Alloys and Compounds* 497.1-2 (2010).
- [4] A. Ubale, U et al. *Journal of Saudi Chemical Society* 20.2 (2016).

# CHAPITRE I

**Généralités sur les composés  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  et  $\gamma\text{-MnS}$**

## Introduction

Les propriétés de sulfure de bismuth (Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>) et de sulfure de manganèse (MnS) ont suscité ces dernières années un intérêt croissant qui laisse prévoir des applications importantes à cause de leurs propriétés optiques, électriques, structurales et magnétiques.

Dans ce qui suit, nous exposerons d'une façon succincte, certaines propriétés physiques de ces matériaux, ainsi que certains résultats donnés dans la littérature.

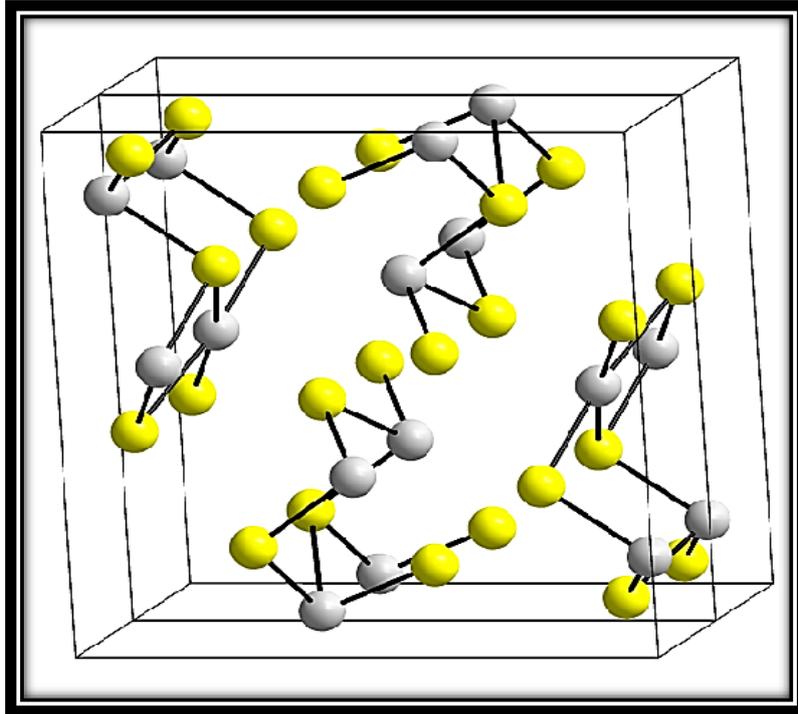
### I.1. Le composé Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>

L'origine de bismuth se trouve principalement aux Bolivie, Pérou, en Europe centrale, en Australie et dans l'ouest des États-Unis. Le composé Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> se présente naturellement sous la forme de bismuthinite, qui a une couleur striée gris-plomb avec un lustre métallique. La bismuthinite est principalement traitée pour obtenir du métal de bismuth pur ou d'autres composés de bismuth [1].

#### I.1.1. Propriétés du Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>

##### a. Structure cristalline

Le trisulfure de bismuth (Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>) a une structure cristalline orthorhombique avec quatre molécules par unité de cellule, chaque molécule contient deux atomes de bismuth et trois atomes de sulfure. Le Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> se cristallise dans une structure orthorhombique simple du groupe Pbnm [2]. La figure (I.1) représente la structure de la maille élémentaire du Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. Les atomes de bismuth et de soufre s'attachent entre eux par des liaisons covalentes (Bi-S) constituant des chaînes parallèles à l'axe (001) ainsi que les liaisons (S-S).



**Figure. I.1.** Structure cristalline de  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ , en jaune les atomes de soufre et en gris ceux de bismuth dans la maille.

Khadraoui et al [3] ont élaboré les couches minces de  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  par spray pyrolysis à une température de 270 °C de molarité 0.1M. Les couches minces obtenues ont une orientation préférentielle sur le plan  $[(310)]$  qui correspond à la structure orthorhombique (voir figure I.2), avec les paramètres de mailles  $a= 11.143 \text{ \AA}$ ,  $b= 11.196 \text{ \AA}$  and  $c= 3.974 \text{ \AA}$ .

D. C. Onwudiwe et al [4], ont synthétisé le composé  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  par irradiation aux micro-ondes. La diffraction des rayons-X confirme la formation du  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  avec une structure orthorhombique et les paramètres de maille qui sont en concordance avec la fiche ASTM 17-0320  $a = 11.14900 \text{ \AA}$ ,  $b = 11.30400 \text{ \AA}$ ,  $c = 3.98100 \text{ \AA}$

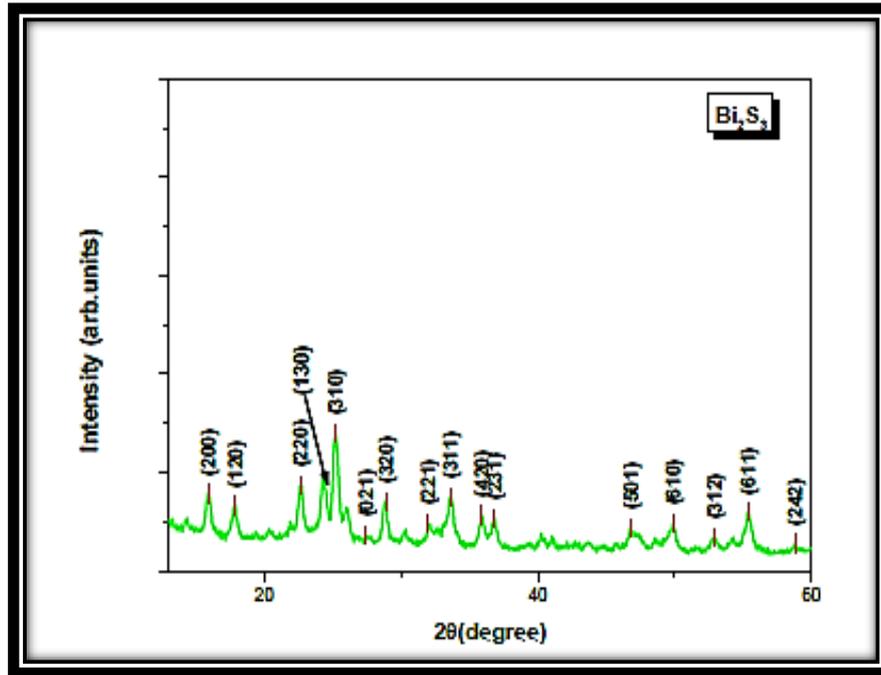


Figure. I.2. Spectre de diffraction RX du Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> d'après Khadraoui et al [3].

### b. Propriétés physiques

Le sulfure de bismuth (Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>) 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. La bismuthinite est opaque, à éclat métallique, sa molécule est lourde de densité supérieur à 6. L'oxydation à l'air lui confère des teintes irisées. Le Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> s'oxyde le plus souvent en bismuthite (Bi<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)O<sub>2</sub>).

Le tableau suivant résume quelques propriétés physiques du Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> [4, 5].

Tableau.I.1: Tableau représentatif des propriétés physique de Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>.

<b>Couleur</b>	gris de plomb à blanc d'argent
<b>Masse molaire</b>	514,1558 g/mol
<b>Densité</b>	6,78 kg.m <sup>-3</sup>
<b>Température de fusion</b>	685 °C
<b>Solubilité</b>	dans l'acide nitrique chaud

### c. Propriétés électroniques

Les propriétés électroniques du sulfure de bismuth ont fait, jusqu'à ce jour, l'objet d'un nombre restreint de travaux par des différents auteurs [6]. La structure électronique du Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> massif est constituée de deux bandes séparées par une bande interdite de largeur  $E_g$ . On peut citer à titre d'exemple une étude effectuée par H. Koc et al [7] qui ont calculé la structure électronique par l'approximation LDA (Local Density Approach), la structure de bande électronique a été calculée le long des lignes spéciales reliant les points de haute symétrie S ( $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$ ), Y (0,  $\frac{1}{2}, 0$ ),  $\Gamma$  (0,0,0), X ( $\frac{1}{2}, 0, 0$ ), S ( $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$ ), R ( $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ ) pour Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> dans l'espace-k. On voit clairement dans la figure (I.3) que le sommet de la bande de valence est positionné près du point X entre  $\Gamma$  et le point X de la zone de Brillouin (BZ), et le bas de la bande de conduction est situé au point  $\Gamma$  de cette zone [8,9].

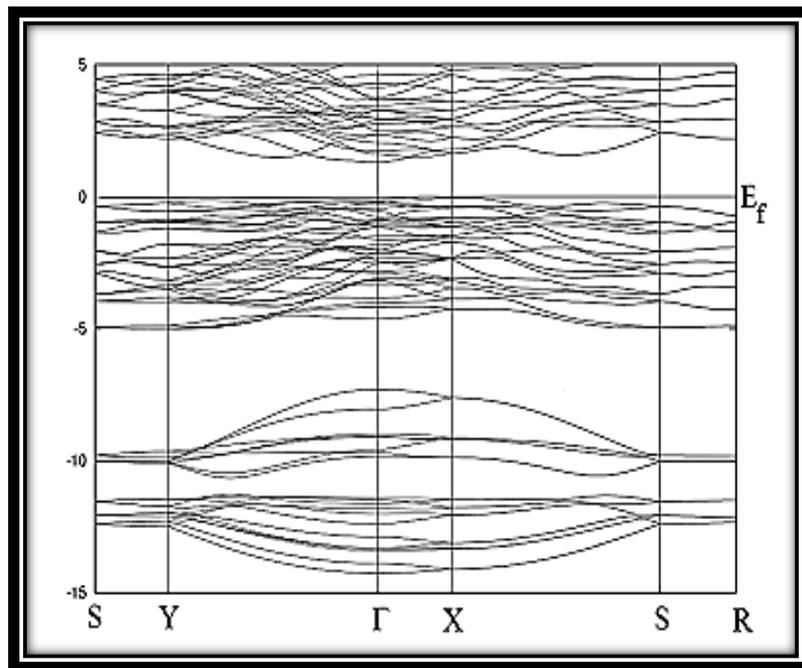


Figure. I.3 : La structure de bande du matériau Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. [6]

### d. Propriétés optiques

Le phénomène de la photogénération des paires électrons-trous crée grâce à l'absorption d'un photon d'énergie mis en jeu des niveaux d'énergies où la différence est supérieure ou égale au gap  $E_g$ . Le sulfure de bismuth semble être un matériau approprié (matériau pivot) car son gap d'énergie est de l'ordre de 1,3 eV [10].

Cependant, selon l'étude de plusieurs auteurs, le Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> a une bande interdite optique comprise entre 1,3 et 1,7 eV [11-13]. Ces différentes valeurs de bande interdite pourraient être expliquées par l'effet de la taille des cristallites sur la bande optique dans des films minces polycristallins de semi-conducteurs. Cet effet a été discuté par de nombreux chercheurs [14,15].

R.S. Mane et al ont préparé des couches minces de Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. Ils confirment l'existence de deux gaps: direct de 1.90 eV et indirect de 2.5 eV [16]. Z. Kebbab et al [17] ont réussi aussi de fabriquer des couches minces par la technique spray pyrolysis, leur mesure optique a donné deux gaps optiques qui sont respectivement de 1.43 et 1.69 eV.

Plusieurs études expérimentales ont confirmé que le matériau Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> présente de bonnes propriétés optiques et notamment un coefficient d'absorption élevé. Ying Wang et al [18] a trouvé que ce coefficient peut atteindre l'ordre de 10<sup>6</sup> cm<sup>-1</sup> dans la région du visible et le proche infrarouge NIR, ce qui le rend un matériau important pour la conversion photovoltaïque.

#### **e. Propriétés électriques**

Les travaux de N. Benramdane et al [19] ont montré que les mesures électriques réalisées par la méthode des quatre pointes ont aboutis à une conductivité de  $\sigma = 1.08$  S/cm et une mobilité  $\mu$  égale à 19.7 cm<sup>2</sup>/V.s

La méthode à sonde chaude indiquait que les électrons ont été majoritaires pour ces couches minces avec une concentration en support de l'ordre de 3,45 10<sup>17</sup> cm<sup>-3</sup>. M. Medles et al [20] ont aussi déterminé par effet hall, la concentration des porteurs ( $n = 3,51 \cdot 10^{17}$  cm<sup>-3</sup>) et ont trouvé que la conductivité des porteurs de charges est de type n. Plusieurs auteurs [21, 22] ont constaté que l'augmentation de la conductivité du Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> peut être due à la diminution de la bande interdite et la structure des grains du matériau ainsi à l'augmentation de la concentration des porteurs libres ou l'augmentation de leur mobilité.

#### **f. Propriétés photovoltaïques**

En ce qui concerne la conversion photovoltaïque, plusieurs travaux ont été réalisés, on peut citer à titre d'exemple les résultats d'Amir Hussain et al [23] qui ont fabriqué un

contact Schottky à partir de Ni/(n) Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. Ils ont trouvé une densité de photocourant égale à  $14.06 \cdot 10^{-6} \text{ A/cm}^2$  sous illumination. Huaibing Song et al [24] ont trouvé un rendement quantique d'une cellule solaire fabriqué à partir de ITO/NiO/Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>/Au de 0.75%. E. Penida et al [25] ont fabriqué une cellule solaire à base de ITO/Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>/P<sub>3</sub>OT/Au. Ils ont trouvé une densité de photocourant de ( $J_{ph} = 0.035 \text{ mA/cm}^2$ ).

D'après Poonam et al [26] dans son étude sur l'effet de la taille des grains sur l'efficacité de la conversion de l'énergie solaire des films minces Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> déposées chimiquement, ont rapporté que la performance photoélectrochimique (PEC) s'est améliorée avec la variation de l'épaisseur et la taille des cristallites.

### g. Propriétés magnétiques

Peu de travaux ont été faits sur les propriétés magnétiques du Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. Y. Zhang et al [27] ont déposé le composé Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> par la méthode hydrothermique. Les couches obtenues présentaient un ferromagnétisme à la température ambiante. R.P. Panmand et al [28] ont obtenu le Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> par la méthode classique de fusion et de trempe (traitement thermique). Ils ont suggéré que l'effet de la taille des cristallites peut influencer le comportement magnétique du Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>.

Notre travail Z. Amara et al [29] concernant les propriétés magnétiques des composites (Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>)<sub>x</sub> ( $\gamma$ -MnS)<sub>1-x</sub>, indique que le Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> en couche mince a un comportement ferromagnétique à température ambiante.

#### I.2.1. Applications du Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>

Le sulfure de bismuth (Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>) présente un grand intérêt en raison de ses propriétés optiques et électroniques uniques [30,31]. Il peut être utilisé dans divers domaines tels que les dispositifs thermoélectriques [32], le photovoltaïque [33], l'absorption non linéaire [34], la détection de biomolécules [35], les photodétecteurs [36], la commutation électrique [37], et les électrodes de supercondensateur [38,39] ...

Ye Tian et al [40], ont réalisé une structure Schottky à base de Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> déposé par la technique CBD (Chemical Bath Deposition) pour produire une commutation résistive bipolaire utilisée dans les dispositifs de mémoire haute densité. Le Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> est utilisé

aussi dans la fabrication des photodétecteurs à hétérojonctions pour des dispositifs optoélectroniques, F.J. Sheini et al [41] ont déposé le Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> avec SnS en bicouches par évaporation thermique pour l'application photovoltaïque.

### I.3. Le composé MnS

Le composé MnS fait partie du groupe VIIB-VIA de tableau de Mendeleïev, c'est un matériau qui a une combinaison intéressante de magnétisme et de semi-conducteur. Il a été découvert en 1832 en Alabanda Aïdin en Turquie [42]. Le sulfure de manganèse (II) peut être obtenu en faisant réagir le chlorure de manganèse (II) avec de la thiourée décrit selon la réaction chimique suivante :



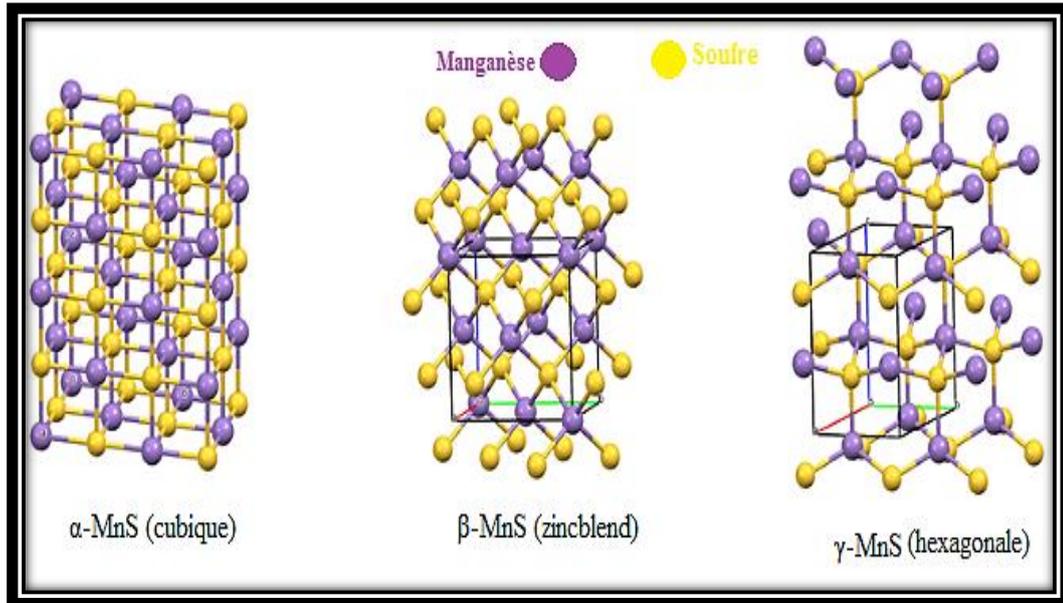
#### I.3.1. Propriétés du MnS

Le composé MnS fait partie de la famille des semiconducteurs magnétiques dilués (DMS), qui sont aussi des métaux de transition tels que : (Zn, Co, Ni, etc.). Une attention considérable par les chercheurs a également été accordée à ces matériaux car ils présentent une combinaison intéressante de magnétisme et de semi-conductivité.

##### a. Structure cristalline

Le composé MnS peut avoir trois structures possibles : structure cubique- rocksalt ( $\alpha$ -MnS), cubique -zinc-blende ( $\beta$ -MnS) et hexagonale wurtzite ( $\gamma$ -MnS) [43-47]. La structure la plus stable est la structure rocksalt ( $\alpha$ -MnS), les deux structures métastables ( $\beta$ -MnS) et ( $\gamma$ -MnS) sont obtenues pour les faibles températures [46-48]. Il a été observé que les structures métastables peuvent se transformer de manière irréversible en structure  $\alpha$ -MnS stable dans la gamme de température de 373 à 673 °K [47].

Le MnS peut former aussi des structures polytypes car la différence d'énergie est très faible [49]. Il a été rapporté que l'existence d'une structure cubique, hexagonale ou mixte est due aux conditions de préparations [50, 51].



**Figure. I.4.** Structures cristallines des trois phases de sulfure de manganèse.

- **Structure cubique- rocksalt ( $\alpha$ -MnS) :**

Plusieurs études cristallographiques ont montré que le  $\alpha$ -MnS se cristallise dans la configuration rock-salt (NaCl) caractérisée par une disposition octaédrique des atomes (figure I.4). A. Hannachi et al [52] ont trouvé que la structure cristalline est cubique (plus précisément une structure NaCl) pour tous les films MnS élaborés par évaporation thermique à une température supérieure à 373 °K. Y. Gui et al [53] ont obtenus du MnS polycristallin, de structure rocksalt ( $\alpha$ -MnS). Leur travail a fourni des paramètres de maille de l'ordre de  $a = 5.224 \text{ \AA}$ ,  $c = 6,44 \text{ \AA}$ .

- **Structure cubique -zinc-blende ( $\beta$ -MnS)**

La phase métastable  $\beta$ -MnS se cristallise dans la structure zinc-blende (voir figure I.4). Dhandayuthapani et al [54] ont fabriqué ce matériau en utilisant la technique CBD (Chemical Bath Deposition). Ils ont trouvés qu'une augmentation de la source du soufre (thiourée) engendre l'amélioration de la cristallinité du  $\beta$ -MnS déposé sur du verre. L. Amirav et al [55] ont préparé aussi ce matériau en couches minces en utilisant la technique spray pyrolysis en faisant varier les paramètres de dépôt. La caractérisation structurale a montré que la phase obtenue est zinc-blende (type  $\beta$ -MnS). Yong Shi et al [56] ont trouvé que la structure cristalline est cubique pour tous les films élaborés. Ceci a été confirmé par leur résultat DRX comme il est montré dans la figure (I.5, la taille moyenne des grains est de l'ordre de 20.8 nm.

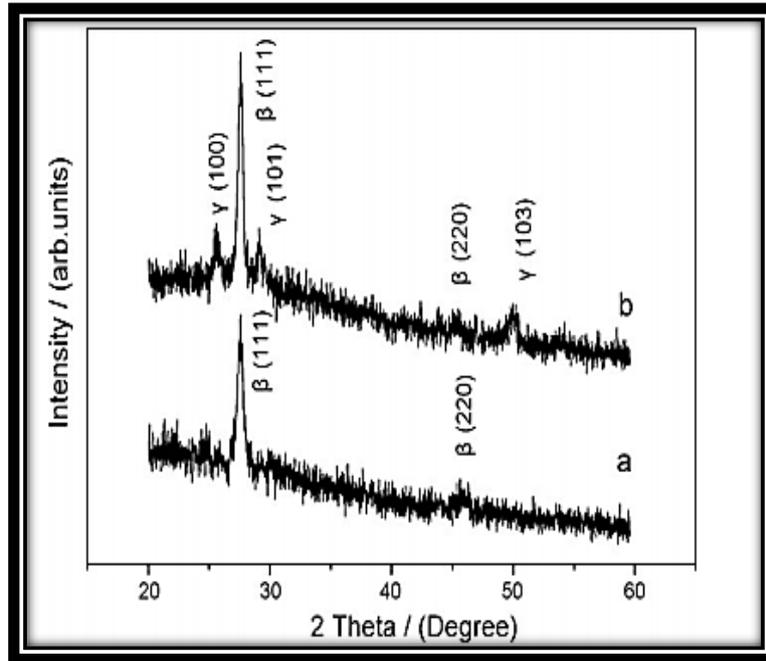


Figure I. 5: Spectre de diffraction RX du  $\beta$ -MnS D'après Yong Shi et al [56]

- **Structure Wurtzite ( $\gamma$ -MnS)**

Des travaux concernant le métastable  $\gamma$ -MnS ont fait l'objet de plusieurs publications [43, 49], toutes les études cristallographiques ont montré que ce matériau cristallise dans la configuration wurtzite (figure I.6). A. Hannachi et al [52] ont largement étudié l'effet de la température, le temps de déposition et la concentration de la solution aqueuse du manganèse et du soufre pour l'obtention du pure  $\gamma$ -MnS. La synthèse du  $\gamma$ -MnS à partir de la technique micro-onde hydrothermale était étudiée par X. Yu et al [57], la DRX obtenue dans cette étude montre les pics correspondants aux plans (100) (002), (101) et (110) de la phase hexagonale (voir figure.I.6). Selon Sunil H. Chaki et al [58] les paramètres de maille a, b et c sont de l'ordre de  $a = b = 3.97 \text{ \AA}$  et  $c = 6.44 \text{ \AA}$  selon plusieurs chercheurs [58, 59], un accord satisfaisant avec la fiche ICDD no (40-1289) a été obtenu pour les paramètres de maille du composé  $\gamma$ -MnS.

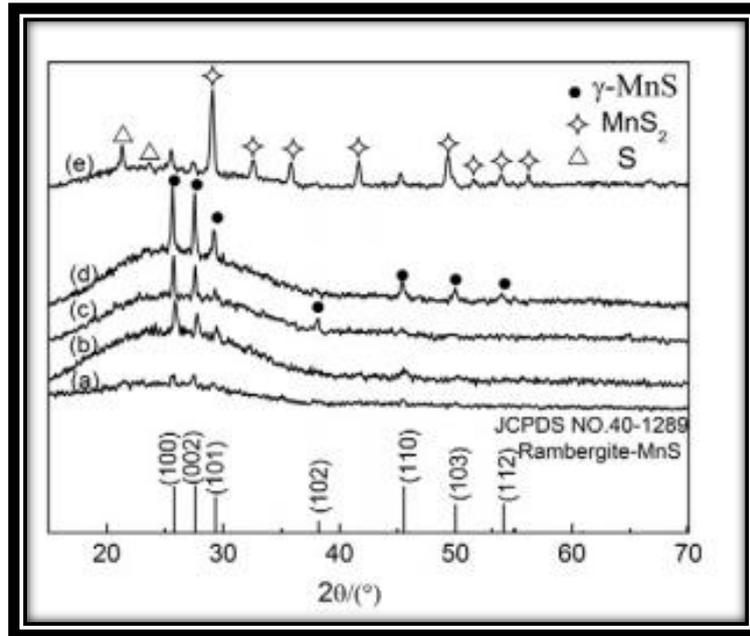


Figure. I.6. Diagramme de diffraction du  $\gamma$ -MnS [59].

### b. Propriétés physiques

Le tableau I.2, présente quelques propriétés physiques du MnS :

Tableau.I.2. Tableau représentatif des propriétés physique du MnS.

<b>Couleur</b>	Marrant
<b>Masse molaire</b>	87.003 g/mol
<b>Densité</b>	3.99 kg/m <sup>3</sup>
<b>Température de fusion</b>	1610 °C
<b>Solubilité</b>	dans l'eau 0.0047 g/100 ml à (18 °C)
<b>Masse volumique</b>	3,99 g·cm <sup>-3</sup>

### c. Propriétés électroniques

S. J. Youn et al [60] ont étudié la structure électronique du composé MnS par l'approche théorique LDA+U représentée dans la figure (I.7). Rémy Tappero et al

[61] ont calculé la structure de bande de la phase  $\alpha$ -MnS par l'approximation HF (figure I.8) pour spin haut et spin en bas. Les structures de bande trouvées pour cette étude ont montré que le composé est hautement ionique avec un fort caractère isolant.

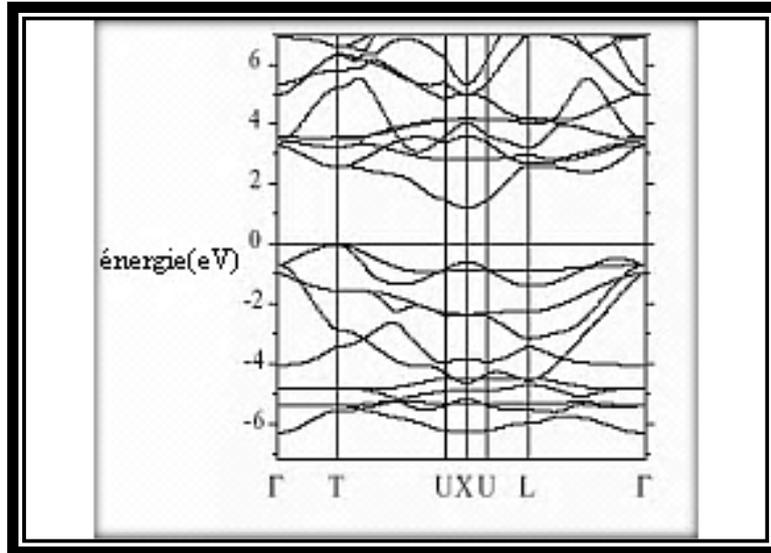
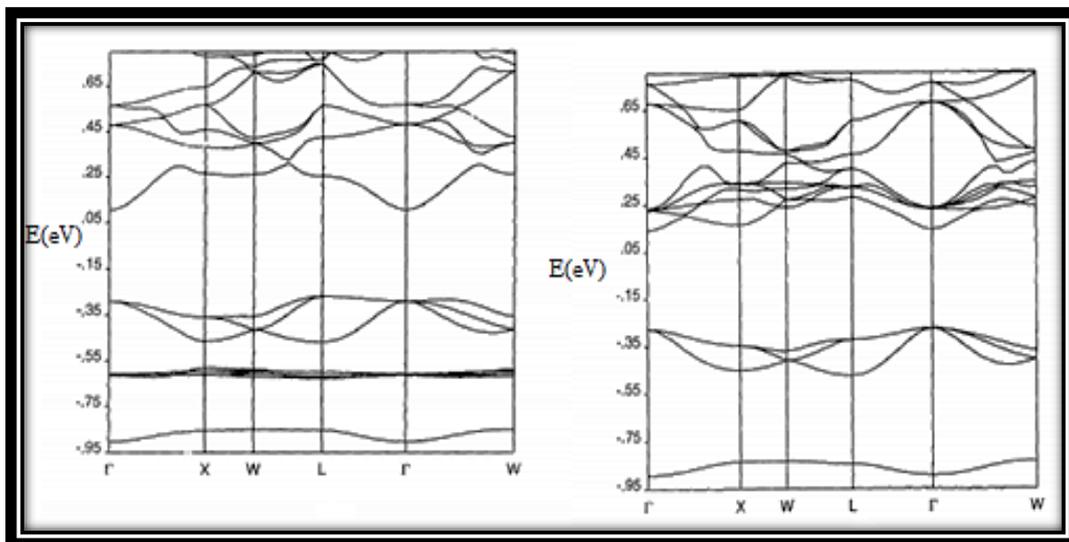


Figure. I.7. Structures de bande d'énergie LDA + U du composé MnS. [35]



(a)

(b)

Figure. I.8. Structures de bande de  $\alpha$ -MnS avec spin haut (a) et spin bas (b). [36]

**d. Propriétés optiques**

Dans des études effectuées par Sunil H. Chaki et al [58], l'analyse de l'absorbance optique du film mince MnS a confirmé que le film possède des énergies du gap optiques directes et indirectes égales à 3,67 eV et 2,67 eV respectivement. A. Hannachi et al [53] ont préparé le composé MnS en couche mince par évaporation sous vide thermique pour différentes températures. Dans ce travail, les auteurs ont trouvé que l'énergie du gap diminue en fonction de la température. M. R. I. Chowdhury et al [62] ont montré que le spectre de la transmittance est compris entre 69 et 79%. X. Yu et al [57] ont élaboré  $\gamma$ -MnS par un nouveau procédé hydrothermal micro-ondes à 150 °C pendant 2 h, ils ont trouvé que l'énergie du gap peut aller de 3.88 eV jusqu'à 3.97 eV en variant le rapport Mn:S.

**e. Propriétés électriques**

P. Tiwari et al [63] ont déposé  $\alpha$ -MnS et  $\gamma$ -MnS par la méthode sputtering. Ils ont réalisé les caractéristiques (I-V) de -5 V à +5 V. La résistance électrique la plus faible était celle de  $\gamma$ -MnS ( $R = 12 \text{ K}\Omega$ ). L'étude électrique en alternative du composé MnS de G. Geetha et al [64] a montré que sa conductivité électrique  $\sigma_{AC}$  a augmenté avec l'augmentation de la température, et l'énergie d'activation  $E_a$  égale à 0.28 eV. C. Ulutas et al [65] ont déterminé les paramètres électriques par effet hall à température ambiante de  $\gamma$ -MnS en couches minces, déposé par la méthode CBD. Les films obtenus ont une conductivité électrique de  $9.9 \cdot 10^{-6} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$  et une mobilité de  $350 \text{ cm}^2(\text{V} \cdot \text{S})^{-1}$ .

**f. Propriétés photovoltaïques**

Yuvaloshini et al [66] ont constaté que d'après les bons résultats des propriétés optiques, le MnS peut être utilisé dans la conversion photovoltaïque. M. Bossche et al [67] ont déposé le MnS par la technique de l'électrodéposition. Ils ont trouvé une efficacité de conversion de 10 %.

### **g. Propriétés magnétiques**

Selon la littérature [67-69], le composé γ-MnS peut avoir un comportement ferromagnétique lorsque la taille des cristallites D est supérieure à 20 nm, ce qui est le cas dans notre étude [29] (D = 65 nm).

### **I.3.2. Application du MnS**

Plusieurs travaux montrent que le sulfure de manganèse (MnS) est un matériau prometteur pour l'application dans des divers domaines. A titre d'exemple, l'étude de M. R. I. Chowdhury et al [62] pour les applications optoélectroniques. Les études de C.Gümüs et al [70] et D.Fan et al [71] sur la photoconduction.

### **Conclusion**

L'étude des différentes propriétés et la compréhension du comportement des matériaux qui font l'objet de ce travail (Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> et MnS) était indispensable, afin de les réaliser en couches minces.

## Références

- [1] H. Benattou, Elaboration et caractérisations structurale et électrique par la spectroscopie d'impédance des composés  $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_x(\text{ZnS})_{(1-x)}$  et  $(\text{ZnO})_x(\text{CdO})_{(1-x)}$ , thèse de doctorat université Djillali Liabes. (2017).
- [2] R. Caracas and X. Gonze, *Physics and Chemistry of Minerals*, vol. 32, no.4 (2005).
- [3] M. Khadraoui, N. Benramdane, R. Miloua, C. Mathieu, A. Bouzidi, K. Sahraoui. *Optoelectronics and advanced materials*, vol. 9, no. 9-10, September – October 2015.
- [4] Damian C. Onwudiwe. *Journal of Nano Research*, 1661-9897, vol 58, no 80-89 (2019).
- [5] K. Sahraoui, Fabrication et Caractérisations Optique et Electric de Couches Minces de Matériaux Composites de Type  $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_x (\text{Ag}_2\text{S})_{1-x}$ , Thèse doctorat, université de Sidi Bel Abbes (2017).
- [6] A. Dumon, A. Lichanot, S. Gromb. Propriétés électroniques du sulfure de bismuth ferrite: domained existence. Manuscrit reçu le 6.9.1972.
- [7] H. Koc, H. Ozisik, E. Deligöz. A. M. Mamedov, E. Ozbay. *J Mol Model* (2014).
- [8] C. X-Q, N. H, Li D, Li Y *Intermetallics*. (2011).
- [9] M. S, E. AH, H. Omar. *Fizika A*, vol 6, no111–120 (1997).
- [10] J. Black, E.M. Conwell, L. Seigle, C.W. Spencer, *J. Phys. Chem. Solids* 2 (1957).
- [11] S.H. Pawar, P.N. Bhosale, M.D. Uplane, S.P. Tamhankar, *Thin Solid Films* 110 (1983).
- [12] R.R. Ahire, B.R. Sankapal, C.D. Lokhande, *Mater. Res. Bull.* 36 (2001).
- [13] S. Biswas, A. Mondal, D. Mukherjee, P. Pramanik, *J. Electrochem. Soc.* 133 (1986).
- [14] M. Moskovits, in: G. Soles (Ed.), *Chemical Physics of Atomic and Molecular Clusters*, North Holland, Amsterdam, (1990).
- [15] P.K. Nair, M.T.S. Nair, V.M. Garcí'a, O.L. Arenas, Y. Peña, A. Castillo, I.T. Ayala, O. Gomezdaza, A. Sa´nchez, J. Campos, H. Hu, R. Sua´rez, M.E. Rinco´n, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 52 (1998).

- [16] R.S. Mane, J.D. Desai, Oh-Shim Joo, and Sung-Hwan Han, *Int. J. Electrochem. Sci.* 2 (2007).
- [17] Z. Kebbab, N. Benramdane, M. Medles, A. Bouzidi, H. Tabet-Derraz, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 71 (2002).
- [18] Y. Wang, J. Chen, L. Jiang, K. Sun, Fangyang Liu, Y. Lai, *j.allcom.*(2016).
- [19] N. Benramdane, M. Latreche, H. Tabet, M. Boukhalifa, Z. Kebbab, A. Bouzidi, *Materials Sciences & Engineering B.* 64 (1999).
- [20] M. Medles, N. Benramdane, A. Bouzidi, A. Nekralah, H. Tabet-Derraz, Z. Kebbab, B. Khelifa, R. Desfeux, *Thin Solid Films* 497 (2006).
- [21] H. Mizoguchi, H. Hosono, N. Ueda and K. Kawazoe, *J. Appl. Phys.* 78, (1995).
- [22] N.S. Shinde, M.C. Rath, H.D. Dhaigude, C.D. Lokhande, V.J. Fulari, *Optics Communications* 282 (2009).
- [23] A. Hussain, A. Rahman. *Superlattices and Microstructures* 80 (2015).
- [24] H. Song, Xiaojun Zhan, Dengbing Li, Ying Zhou, Bo Yang, KaiZeng, Jie Zhong, Xiangshui Miao, JiangTang. *Solar Energy Materials & Solar Cells* 146(2016)1–7.
- [25] E.Pineda, M.E.Nicho,P.Nair,H.Hu, *Sol.Energy*86(2012)1017–1022.
- [26] Poonam, Kiran, A. Ghosh, Sanjay, V. Singh. *AIP Conference Proceedings* 2142, 150031 (2019).
- [27] Y. Zhang, H. Qin, Y. Bao, J. Hu, *Physica B.* 406 (2011) 4661–4665.
- [28] R.P. Panmand, M.V. Kulkarni,M. Valant, *AIP ADVANCES* 3, 022123 (2013)
- [29] Z. Amara, M. Khadraoui and R. Miloua, " Optical, Electrical and Photovoltaic Studies of  $\gamma$ -MnS Thin Films Deposited by Spray Pyrolysis Technique". *International Journal of Nanoelectronics and Materials* 12, (3) (2019) 363-374.
- [30] D. Arivuoli, F.D. Gnanam, P. Ramasamy, *J. Mater. Sci. Lett.* 7 (1998) 711–713.
- [31] P. Boudjouk,M.P. Remington Jr., D.G. Grier, B.R. Jarabek, G.J. McCarthy, *Inorg. Chem.* 37 (1998) 3538–3541.
- [32] M. Yousefi, M. Salavati-Niasari, F. Gholamian, D. Ghanbari, A. Aminifazl, *Inorg. ChimActa.*, 371 (2011) 1-5.
- [33] H.F. Cheng, B.B. Huang, X.Y. Qin, X.Y. Zhang, Y. Dai, *Chem. Commun.* 48 (2012) 97–99.

- [34] X.Y. Yang, W.D. Xiang, H.J. Zhao, H.T. Liu, X.Y. Zhang, X.J. Liang, J. Alloys Compd. 509 (2011) 7283–7289.
- [35] L. Cademartiri, F. Scotognella, P.G. O'Brien, B.V. Lotsch, J. Thomson, S. Petrov, N.P. Kherani, G.A. Ozin, Nano Lett. 9 (2009) 1482–1486.
- [36] R.R. Ahire, N.G. Deshpande, Y.G. Gudage, A.A. Sagade, S.D. Chavhan, D.M. Phase, Ramphal Sharma. Sensors and Actuators A 140 (2007) 207–214
- [37] JM. Martiny, JL. Hernandezy, L. Adellyz, A. Rodriguezy, F. Lopez. Semicond Sci Technol (1996) 11:1740–4
- [38] Z. Yang, C. Y. Chen, H. T. Chang, J. Power Sources 196 (2011) 7874–7877.
- [39] C. J. Raj, B. C. Kim, W. J. Cho, W. G. Lee, Y. Seo, K. H. Yu, J. Alloys Compd. 586 (2014) 191–196.
- [40] Ye Tiana, Saiwen Zhanga, Weishi Tan. Mater. Res. Express (2019).
- [41] F.J. Sheini, M. Cheraghizade, L. Heshmatynezhad. Semicond. Sci. Technol (2019).
- [42] WebMineral, “Alabandite Mineral Data”. <http://webmineral.com>
- [43] F. Zuo, B. Zhang, X. Tang, Y. Xie. Nanotechnology 2007;18(21), 215608 (1–6).
- [44] P. Pramanik, M. A. Akhter, and P. K. Basu, Thin Solid Films 158, 271 (1988).
- [45] B. J. Skromme, Y. Zhang, and D. J. Smith, Appl. Phys. Lett. 67, 2690 (1995).
- [46] O. Goede, W. Heimbrodt, V. Weinhold, E. Schnurer, H.G. Eberle, Phys. Stat. Sol. B. 143 (1987).
- [47] E. Jahne, O. Goede, V. Weinhold, Phys. Stat. Sol. B 146 (1988).
- [48] O. Goede, W. Heimbrodt, M. Lamla, V. Weinhold, Phys. Stat. Sol. B 146 (1988).
- [49] M.N. Nabuchi, Ph.D. The Pacific Journal of Science and Technology. 7. 1. May 2006
- [50] X. Yang, Y. Wang, Y. Sui, X. Huang, T. Cui, C. Wang, B. Liu, G. Zou, and B. Zou. Langmuir 28 (2012).
- [51] A. Puglisi, S. Mondini, S. Cenedese, A. M. Ferretti, N. Santo and A. Ponti. Chem Mater. 22 (2010).
- [52] A. Hannachi, Materials Chemistry and Physics (2016) 1-7.

- [53] Yicai Gui, Liwu Qian, Xuefeng Qian. *Materials Chemistry and Physics* 125 (2011) 698–703
- [54] T.Dhandayuthapani, R.Sivakumar C.Sanjeeviraja C.Gopalakrishnan, S. Arumugam, *Materials Science in Semiconductor Processing* 72 (2017).
- [55] L. Amirav and E. Lifshitz. *ChemPhysChem* 2015, 16, 353 – 359.
- [56] Y. Shi, F. Xue, C. Li, Q. Zhao, Z. Qu. *Materials Research Bulletin* 46 (2011) 483–486.
- [57] X. Yu, C. Li-yun, H. Jian-feng, L. Jia, F. Jie, Y. Chun-yan. *Journal of Alloys and Compounds* 549 (2013) 1–5.
- [58] Sunil H. Chaki, Sanjaysinh M. Chauhana, Jiten P. Tailorb, Milind P. Deshpande. *JMRTEC-218*; 6. 2016.
- [59] M. Liu, *Applied Surface Science* 258 (2012) 7922– 7927.
- [60] S. J. Youn, B. I. Min , and A. J. Freeman. *phys. stat. sol. (b)* 241, No. 7, 1411–1414 (2004).
- [61]R. Tappero, P. D'Arco, A. Lichanot. *Chemical Physics Letters* 273 (1997) 83-90.
- [62] M. R. I. Chowdhury, J. Podder, and A. B. M. O. Islam. *Cryst. Res. Technol.* 46. 3, 267 – 271 (2011).
- [63] P. Tiwari Jyoti Jaiswal, and Ramesh Chandra. *J. Appl. Phys.* 126, 213108 (2019).
- [64] G. Geethaa , P. Murugasenb and S. Sagadevanc. *Acta Physica Polonica A*, 132 (2017).
- [65] C. Ulutas, and C. Gumus. 9th International Physics Conference of the Balkan Physical Union (BPU-9).2016.
- [66] J. Yuvaloshini, Ra. Shanmugavadivub, G. Ravi. *Optik* 125 (2014) 1775–1779.
- [67] M. Bossche, B. Unveroglu, C. Zafferoni, M. L. Foresti, M. Innocenti, and G. Zangari. *Journal of The Electrochemical Society*, 163 (7) (2016).

[68] X. Yang, Y. Wang, Y. Sui, X. Huang, T. Cui, C. Wang, B. Liu, G. Zou, and B. Zou. *Langmuir* 28 (2012).

[69] A. Puglisi, S. Mondini, S. Cenedese, A. M. Ferretti, N. Santo and A. Ponti. *Chem Mater.* 22 (2010).

[70] C.Gümüs, C.Ulutas, R.Esen, O.M.Ozkendir, Y.Ufuktepe. *Thin Solid Films* 492 (2005) 1e5.

[71] D.Fan, X.Yang, H.Wang, Y.Zhang, H.Yan. *Mater Lett.*98 (2013) 250e253.

# CHAPITRE II

**Elaboration des composites en couches minces  $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_x$   
 $(\gamma\text{-MnS})_{1-x}$**

## Introduction

La conception des couches minces performantes exige le développement des méthodes de dépôt fiables et simples pour leur utilisation. Le choix de ces techniques est conditionné principalement par la vérification de la nature du matériau à déposer, l'épaisseur de la couche désirée et le coût de la réalisation [1].

Dans ce chapitre et en premier lieu, nous allons décrire un rappel théorique sur les techniques de déposition des films minces par voie physique et chimique. Ensuite, nous allons décrire la méthode de dépôt mise en œuvre pour ce travail de façon détaillée, à savoir, la technique spray pyrolysis.

### II.1. Les techniques de déposition des couches minces

Les techniques de dépôt peuvent être regroupées en deux catégories illustrées par le diagramme ci-dessous :

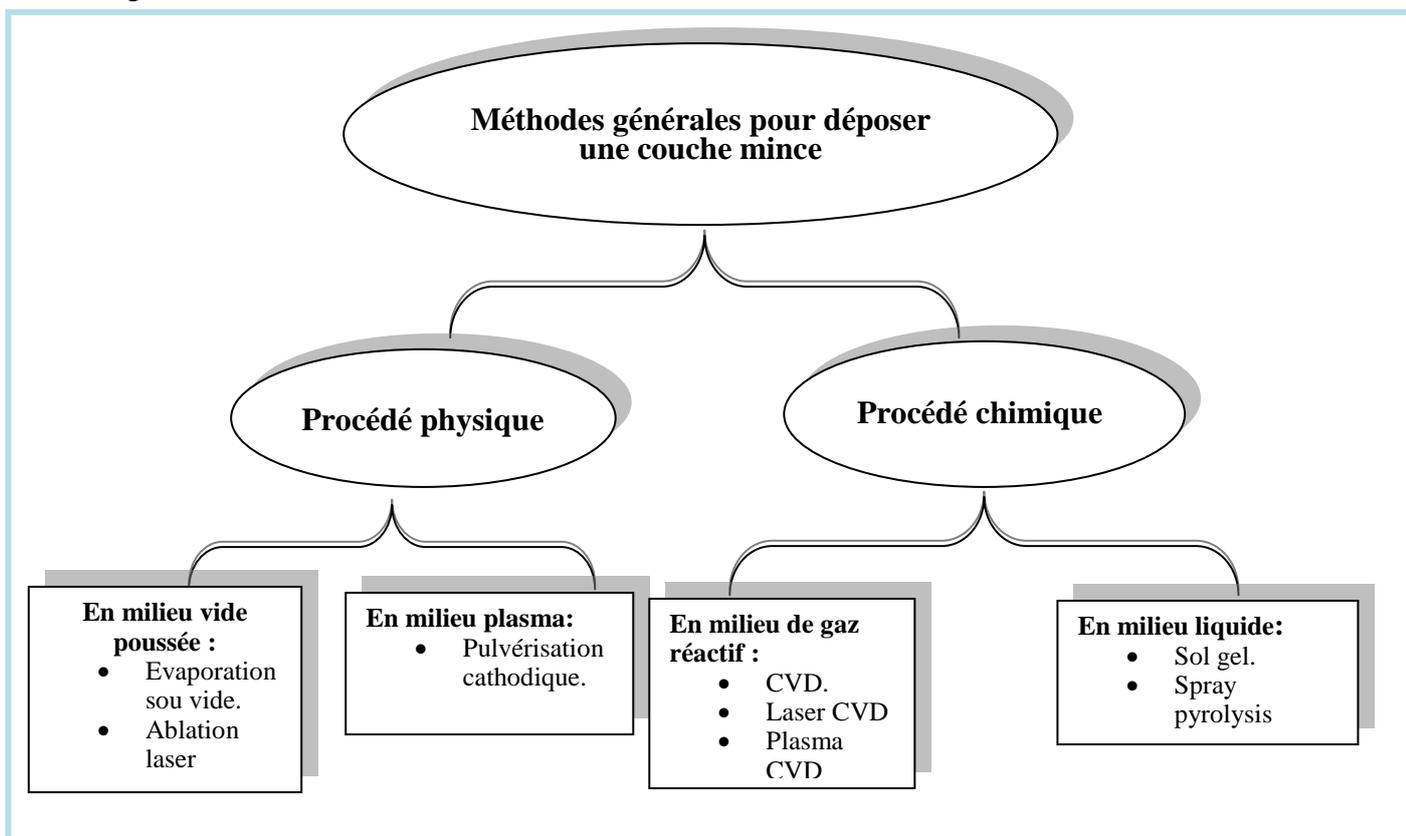


Figure II.1. Diagramme des méthodes générales de dépôt pour les couches minces.

### II.1.1. Dépôt physique en phase vapeur

- **Dépôt en milieu vide poussée**

Les couches minces sont obtenues par une condensation de sa phase vapeur pour la réalisation du dépôt sur plusieurs types de substrats. Le procédé PVD (Dépôt physique en phase vapeur) est principalement basé sur l'ablation laser, l'évaporation sous vide et toutes les formes de pulvérisation.

- a. Evaporation sous vide**

L'évaporation sous vide tient à évaporer le matériau à déposer pris à une température suffisante. Dès que la température de liquéfaction est dépassée, la pression du matériau est sensiblement supérieure à celle résiduelle dans l'enceinte. Des atomes du matériau s'échappent et se propagent en ligne droite jusqu'à ce qu'ils rencontrent un obstacle. Cette rencontre peut être le fait d'une surface solide (substrat, paroi de l'enceinte) ou d'un atome se déplaçant dans l'espace.

Industriellement, la technique d'évaporation est très utilisée dans des filtres optiques par exemple) [2], en décoration, pour le revêtement de substrats en feuilles (emballages, condensateurs,...) [3]. La figure ci-dessous représente le schéma descriptif de cette méthode:

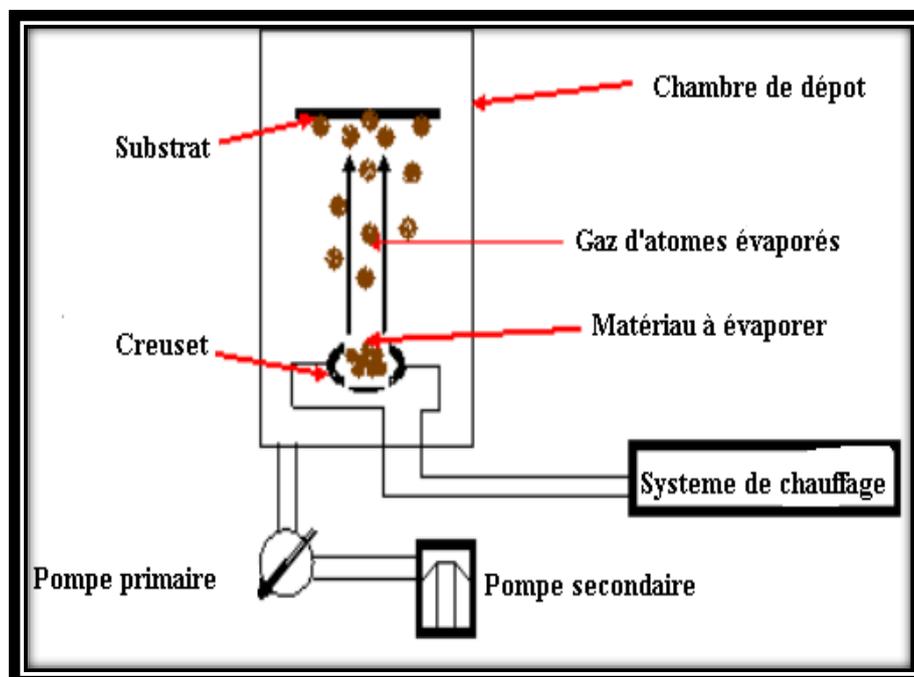


Figure II.2. : Schéma descriptif d'un système d'évaporation sous vide. [4]

**b. Ablation laser [5,6]**

L'ablation laser est une technique relativement simple qui utilise un faisceau laser de très grande puissance, focalisé sur une cible massive (le matériau cible à déposer). Dans certains cas d'interaction, des particules sont éjectées de la cible et collectées sur le substrat. Plusieurs paramètres influent sur la qualité du dépôt par cette technique tels que l'énergie du laser, nature et pression du gaz résiduel dans l'enceinte, température du substrat,...). C'est pour cela, il est important de vérifier le transport des espèces de la cible jusqu'au substrat. La figure (II.3) illustre le schéma de principe de l'ablation laser

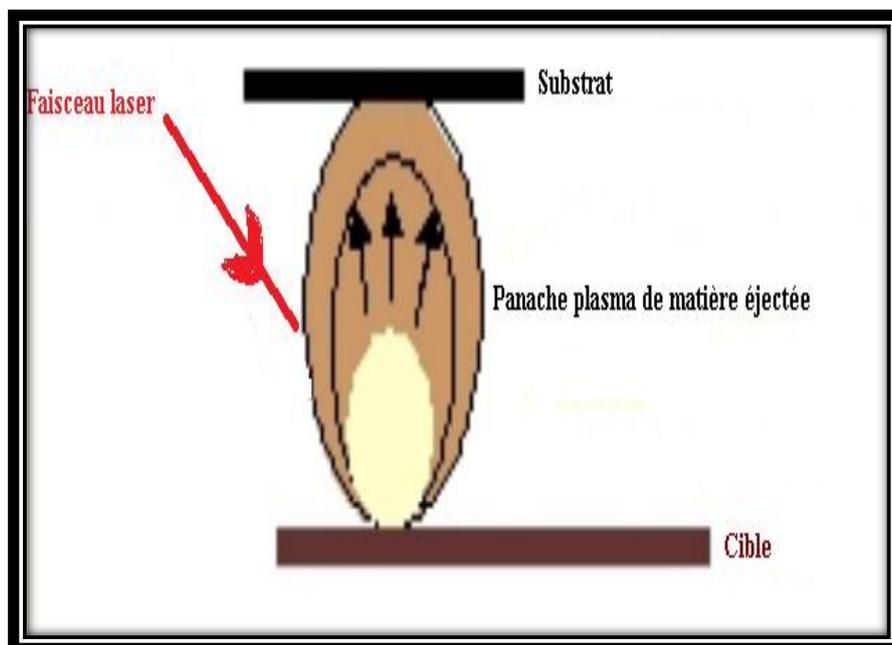


Figure. II.3. Schéma de principe de l'ablation laser.[4]

- **Dépôt en milieu plasma**

- a. Pulvérisation cathodique (sputtering) [6]**

La pulvérisation est une technique qui sert à éjecter des atomes superficiels d'une cible suite à sa collision par des atomes neutres et ionisés d'un gaz rare et la projection de ces atomes éjectés sur un substrat de façon uniforme, dans une chambre à vide où la cible et le substrat sont placés. La source de bombardement est souvent le mélange de l'argon avec un autre gaz réactif introduit dans la chambre à vide. La tension appliquée varie de 500 à 5000 volts sur l'électrode porte cible, produit une décharge

électrique qui provoque l'ionisation de l'argon par collisions électroniques et déclenche alors la formation d'un plasma

Il existe plusieurs types du processus sputtering, par exemple :

1. **Diode sputtering** : La pulvérisation cathodique utilise une plaque du matériau à déposer comme électrode (cible) de cathode (ou alimentée par radiofréquence) dans une décharge luminescente. Le matériau peut ainsi être transporté de la cible vers un substrat formant le film. Des films de métaux purs ou d'alliages peuvent être déposés lors de l'utilisation de décharges de gaz noble (généralement Ar) avec des cibles métalliques.
2. **Pulvérisation réactive** : Les composés peuvent être synthétisés par pulvérisation réactive, c'est-à-dire pulvérisation de cibles élémentaires ou d'alliages dans des gaz réactifs; en variante, ils peuvent être déposés directement à partir de cibles composées.
3. **Pulvérisation magnétron** : Une autre variante des sources de pulvérisation utilise les champs magnétiques transversaux aux champs électriques aux surfaces cibles de pulvérisation. Cette classe de processus est connue sous le nom de pulvérisation magnétron. Les électrons secondaires générés par la cible ne bombardent pas les substrats car ils sont piégés dans des trajectoires cycloïdales près de la cible, et ne contribuent donc pas à l'augmentation de la température du substrat et des dommages dus aux rayonnements. Cela permet l'utilisation de substrats sensibles à la température (par exemple, les matières plastiques) et sensibles aux surfaces (par exemple, les dispositifs à oxydes métalliques-semi-conducteurs) avec des effets négatifs minimes. De plus, cette classe de sources de pulvérisation produit des taux de dépôt plus élevés que les sources conventionnelles et se prête à une application industrielle économique sur une grande surface. Il existe des sources magnétron cylindriques, coniques et planes, toutes avec des avantages et des inconvénients particuliers pour des applications spécifiques.
4. **Pulvérisation par faisceau d'ion**: Les faisceaux d'ions, produits dans des extraits de décharges luminescentes dans un système à pompage différentiel, sont importants pour les recherches scientifiques sur la pulvérisation cathodique et s'avèrent utiles en tant que des systèmes de dépôt en couches minces. La cible et le substrat sont situés dans un environnement à vide

poussé plutôt que dans une décharge lumineuse à haute pression. Les artefacts de décharge lumineuse sont ainsi évités et il en résulte généralement des films de plus grande pureté.

## II.1.2. Dépôt chimique en phase vapeur

### a. Dépôt en milieu gazeux

Le dépôt par voie chimique (CVD) se fait généralement sur un substrat chauffé à des températures modérées. Ce processus est suivi par une ou des réactions chimiques. La déposition chimique en phase vapeur peut se résumer dans les étapes suivantes:

- Transport des réactifs vers le substrat.
- Adsorption des espèces réactives sur la surface du substrat.
- Réaction en phase adsorbée et croissance de la couche.
- Désorption des produits gazeux.
- Diffusion en phase gazeuse des réactants

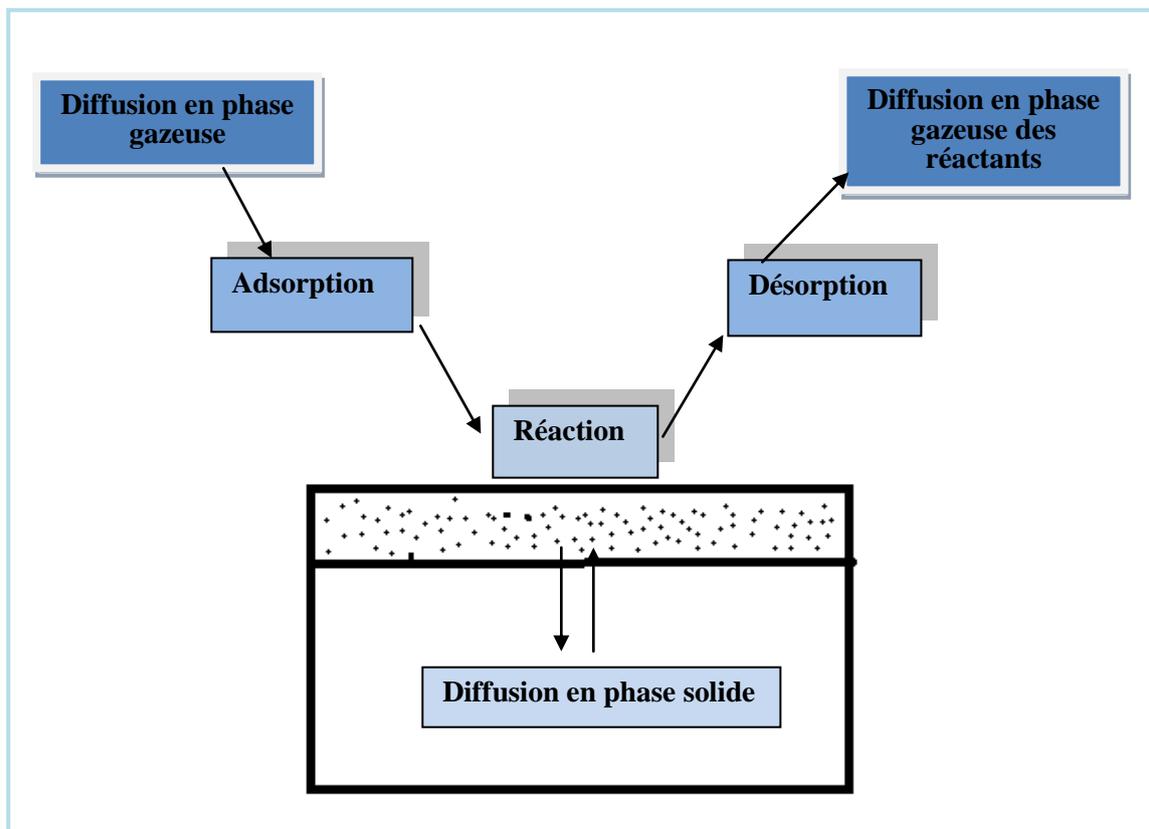


Figure. II.4. Différentes étapes d'un dépôt CVD.

## b. Dépôt en milieu liquide

- **La méthode Sol gel**

La technique sol gel (abréviation de Solution gelification) est l'une des voie chimique d'élaboration des matériaux de type oxydes métalliques tels que les verres, les céramiques et des composés hybrides organo-méniraux.

Le procédé sol gel a deux manières différentes plus connues (voir figure II.5):

Le " **spin-coating** " ou centrifugation consiste à verser le sol ou le gel sur un substrat placé sur une tournette. Le liquide en excès est éjecté sous l'action de la force centrifuge. L'épaisseur de la couche obtenue est alors fonction de la vitesse de rotation du substrat et du temps de dépôt.

Le " **dip-coating** " ou trempé est le procédé qui consiste à tremper le substrat dans la solution à déposer et à le retirer ensuite avec une vitesse constante qui conditionne l'épaisseur du dépôt. [7]

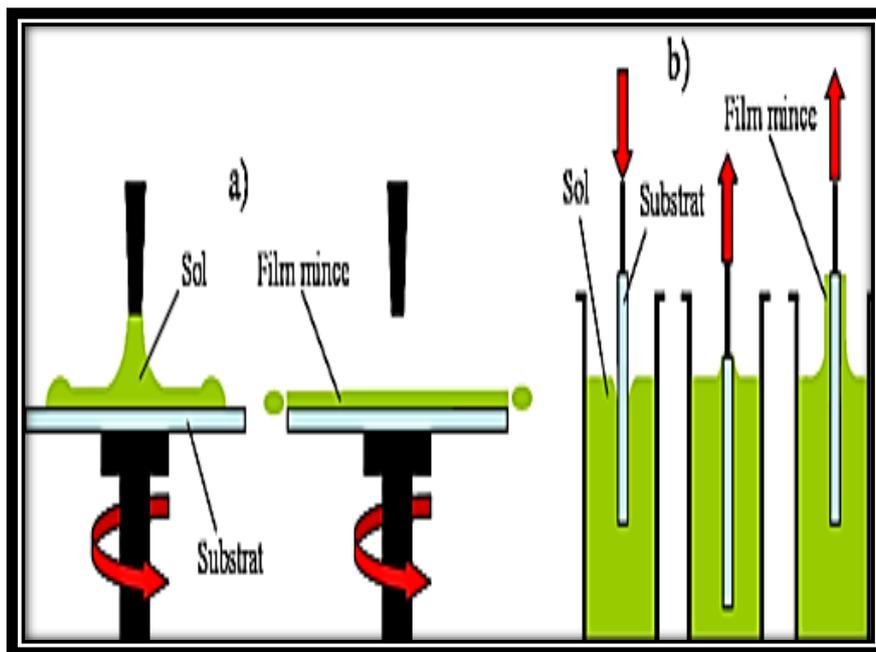


Figure. II.5. a) technique de spin-coating. b) technique de dip-coating. [8]

- **La méthode Spray pyrolysis [9]**

Le spray pyrolysis est une technique de dépôt utilisée pour préparer les couches minces et épaisses. Le spray pyrolysis représente une méthode très simple, n'exige pas de produits chimiques de haute qualité. Cette méthode a été utilisée pour le dépôt des films denses et poreux, des multicouches peuvent être facilement préparés par

cette méthode. Elle est principalement utilisée pour le dépôt des oxydes et des sulfures. On détaillera cette technique qui a été adoptée pour l'élaboration de nos couches par la suite du chapitre.

## II.2. Principe générale du procédé spray pyrolysis

Une solution préparée contenant les différents constituants du composé est pulvérisée, en fines gouttes par l'intermédiaire d'un gaz porteur 'air'. Le jet arrive sur la surface des substrats chauffés à la température désirée, ce qui permet l'activation de la réaction chimique. Certains éléments volatiles de la réaction seront immédiatement éliminés, et il ne reste que le matériau qui se dépose sur le substrat.

### II.2.1. Equipement du technique spray pyrolysis

L'équipement de la technique dans le cadre de notre travail au niveau du laboratoire LECM est illustré dans la figure ci-dessous :

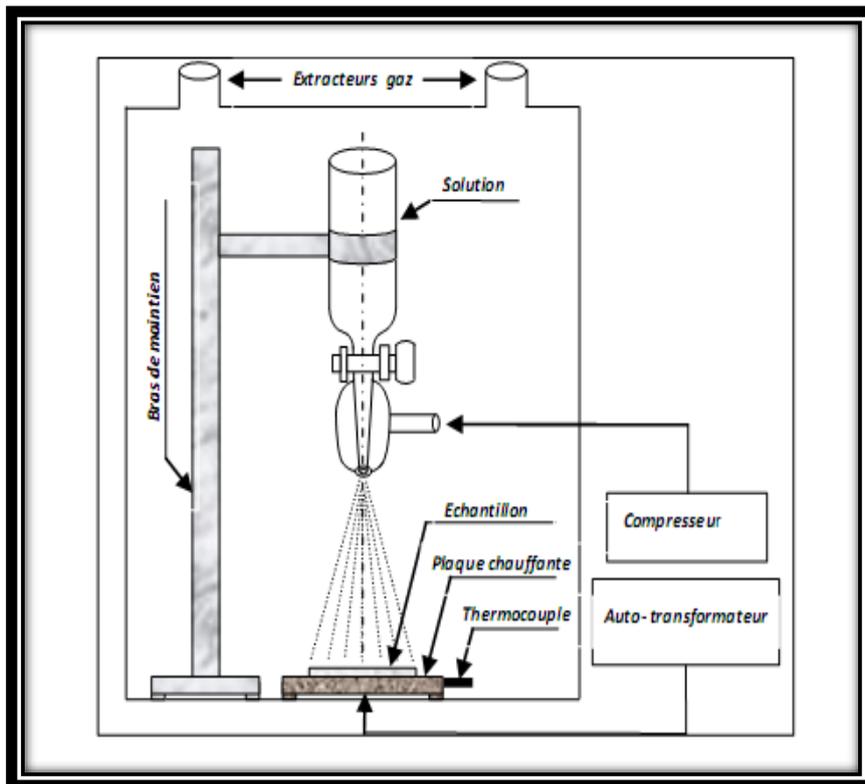


Figure. II.6. Schéma descriptif de la méthode spray pyrolysis. [10]

Le dispositif est constitué des éléments suivants:

- Une enceinte SBIM Plastec type HPV 760, munie de deux ouvertures d'évacuation des gaz résultants du processus de dépôt.
- Un sprayeur en verre Pyrex, fixé par un bras de maintien.

- Un compresseur SIDERS modèle 25/190, placé à l'extérieur de l'enceinte délivre un gaz porteur (air comprimé) avec une pression maximale de 8 bar.
- Une plaque chauffante reliée à une résistance sur laquelle les substrats seront déposés.
- Le système est alimenté par un autotransformateur LEYBOLD- HERAEUS.
- Enfin, la température est contrôlée par un thermocouple Ni-Cr, relié à un thermomètre à affichage numérique.

### II.2.2. Paramètres du dépôt des couches minces

Le dépôt de la couche à pulvériser dépend de plusieurs paramètres tels que la nature et la concentration des précurseurs, les solvants pour éviter les précipitations de la solution, la température du dépôt. La distance entre le sprayeur et le substrat influe aussi sur les propriétés de la couche mince déposée [11-13].

### II.2.3. Processus du dépôt

Les processus de dépôt se produisent séquentiellement ou simultanément pendant la formation de la couche par la technique spray: il y aura la pulvérisation de la solution de départ, l'évaporation des solvants, la diffusion et la décomposition des précurseurs sur le substrat.

La compréhension de ces processus donne l'avantage d'améliorer la qualité de la couche.

### II.2.4. Etapes de la formation de la couche

La formation de la couche peut être divisée en trois étapes: génération d'aérosols, transport d'aérosols et décomposition des précurseurs:

- **génération d'aérosol** : ce processus se produit en bas du pulvérisateur pendant le contact de la solution avec la pression de l'air. Le type de ce pulvérisateur (sprayeur) est important pour les propriétés des gouttelettes telles que leurs tailles.
- **transport d'aérosol** : dans cette étape, les gouttelettes se dirigent vers le substrat chauffé à la température souhaitée.
- **décomposition des précurseurs**: la décomposition se fait selon la température du dépôt en quatre processus différents:

- 1- A basse température, les gouttelettes de l'aérosol se dirigent directement vers le substrat.
- 2- A des températures élevées, les solvants s'évaporent avant d'atteindre le substrat chaud. Le précurseur se précipite et réagit à la surface. Il se décompose et subit les réactions chimiques pour former la couche du matériau désiré.
- 3- A des températures plus élevées, les solvants s'évaporent aussi avant d'atteindre le substrat. Les précurseurs passent en phase gazeuse au près du substrat. Sa vapeur adsorbe à la surface, diffuse puis forme la couche mince.
- 4- A des hautes températures, le précurseur se vaporise avant d'atteindre le substrat, et par conséquent les particules solides sont formées après la transformation chimique en phase vapeur [14].

### II.2.5. Mécanismes de la formation de la couche [15]

La formation de la couche mince sur le substrat se fait en deux parties:

- **La nucléation:** Lorsque les atomes d'un précurseur atteignent le substrat, ils peuvent s'y adsorber mais ils ne sont pas en équilibre thermique avec le substrat. Ces espèces se diffusent et interagissent pour former des amas. Ensuite, ces derniers se réunissent entre eux et s'agglomèrent les uns aux autres en recouvrant la surface du substrat jusqu'à la saturation.
- **La croissance:** la croissance de la couche peut être divisée en trois types : type couche (couche par couche 2D); type îlot (formation des couches continues 3D) et type mixte qui combine les deux premiers types.

### II.3. Mode opératoire de la préparation des composites $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_x(\gamma\text{-MnS})_{1-x}$ en couches minces

L'élaboration des composites  $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_x(\gamma\text{-MnS})_{1-x}$  a été réalisée par la méthode spray au niveau du laboratoire LECM. La préparation des couches minces nécessite les étapes suivantes :

- **Choix et nettoyage des substrats :**

Les substrats utilisés sont des lames en verre de dimensions  $71 \times 26 \times 1 \text{ mm}^3$ . Ces lames sont découpées en parties pour éviter les cassures. Le nettoyage des substrats est très important. Il permet d'éliminer les impuretés telles que les traces de graisse et la poussière. Cette opération est faite en utilisant le rinçage à l'aide de l'éthanol, l'acétone, l'eau bi-distillée. Puis, elle est suivie par un séchage des substrats par le papier joseph.

- **Préparation des solutions :**

La méthode spray autorise seulement l'élaboration des oxydes et des sulfures. Dans le cas de la préparation des sulfures, il est nécessaire d'utiliser la thiourée de formule  $\text{C-S-(NH}_2)_2$  car elle est la source du soufre. L'eau bidistillée et le méthanol sont utilisés comme dissolvant. Dans la solution de départ, il est nécessaire d'éliminer le problème de la précipitation. Pour obtenir des solutions homogènes, on doit ajouter pendant la préparation une petite quantité d'acide chlorydrique (HCl).

Comme précurseurs, nous avons utilisé des matériaux peu couteux tels que les chlorures (des réactifs). Les produits de départ de notre synthèse sont :

- Trichlorure de bismuth ( $\text{BiCl}_3$ ).
- Le chlorure de manganèse ( $\text{MnCl}_2$ ).
- La Thiourée ( $\text{C-S-(NH}_2)_2$ ).

Pour la préparation de la solution du  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ , nous avons tout d'abord dissout le précurseur  $\text{BiCl}_3$  dans un mélange composé de méthanol et de l'eau bidistillée dans un rapport de 1:1. La dissolution de la thiourée a été obtenue en utilisant uniquement l'eau bidistillée. Les deux solutions ont été mélangées dans un rapport de 2 :3.

Pour la préparation de la solution du composé  $\text{MnS}$ , nous avons suivi la même procédure que précédemment. Dans ce cas, nous avons utilisé le précurseur  $\text{MnCl}_2$ . La solution à pulvériser a été mélangé dans un rapport de 1:3.

Le tableau suivant (II.1) récapitule les paramètres relatifs à la préparation des matériaux objets de notre étude :

**Tableau II.1. Les paramètres relatifs à la préparation des composés MnS et  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ .**

	<b>Produits initiaux</b>	<b>Masse molaire (g/mol)</b>	<b>Masse pour 100 ml (g)</b>	<b>Molarité</b>	<b>Observation</b>
<b>MnS</b>	$\text{MnCl}_2$	197.9	1.979	0.1	Mélange à : 1:3
	$(\text{C-S-(NH}_2)_2$	76.12	0.7612		
<b><math>\text{Bi}_2\text{S}_3</math></b>	$\text{BiCl}_3$	315.3393	3.15339	0.1	Mélange à : 2:3
	$(\text{C-S-(NH}_2)_2$	76.12	0.7612		

A l'aide de la formule ci-dessous, nous avons calculé la masse des poudres à dissoudre pour une solution de 0.1 M dans un volume choisi de 100 ml.

$$M = \frac{\text{masse} \cdot 1000}{\text{massemolaire} \cdot V} \quad (\text{II.1})$$

où M et V sont la molarité et le volume choisi respectivement.

Pour la préparation des composites  $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_x(\gamma\text{-MnS})_{1-x}$ , nous avons choisi les concentrations suivantes ( $x = 0, 0.3, 0.5, 0.7, 1$ ). Les conditions expérimentales appliquées aux dépôts de nos couches sont données sur le tableau suivant:

**Tableau.II.2: Conditions expérimentales appliquées lors de la déposition.**

<b>Conditions expérimentales</b>	
<b>Pression du gaz</b>	6 N/cm <sup>2</sup>
<b>Distance entre le sprayeur et le substrat</b>	27 cm
<b>Température du dépôt</b>	280°C
<b>Débit de la solution</b>	10 ml/min
<b>Durée entre les gets</b>	10 s

## II.4. Réaction chimique sur le substrat

Les réactions chimiques conduisent à former la couche mince. Dans notre cas, les réactions importantes pour les composés  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  et le  $\text{MnS}$  sont données comme suit :

- **Cas du  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  :** A une température de  $280^\circ\text{C}$ , le composé  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  se forme sur le substrat chauffé par la réaction suivante:



- **Cas du  $\text{MnS}$  :** Le sulfure de manganèse peut être obtenu en faisant réagir le chlorure de manganèse(II) avec la thiourée ( $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$ ). En effet, la solution est pulvérisée sur le substrat de verre qui est maintenu à la température requise ( $T = 280^\circ\text{C}$ ). Lorsque les gouttelettes de solution atteignent la surface du substrat, la réaction chimique suivante produira:



- **Cas des composites  $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_x(\gamma\text{-MnS})_{1-x}$  :** Pour constituer la solution mère des composites, on devra mélanger les précurseurs du  $\text{BiCl}_3$  et le  $\text{MnCl}_2$ . L'apport en soufre est toujours ajouté directement à la solution. Le dépôt en couches minces se réalisera selon la réaction chimique suivante:



Concernant les échantillons obtenus, au fur et à mesure, l'augmentation de la teneur en Bismuth dans la solution, la couleur des films passe du marron clair au gris opaque.

## Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les différentes techniques de dépôt, ainsi la méthode spray pyrolysis adoptée dans ce travail de façon détaillée. Nous avons visé la préparation des composés  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ ,  $\text{MnS}$  et les composés mixtes  $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_x(\text{MnS})_{1-x}$ .

Dans les prochains chapitres, nous exposerons avec discussions les résultats obtenus par les différentes techniques de caractérisations.

## Références

- [1] K. Ellmer. *J. App. Phys*, 33 (2000) 17—32.
- [2] S. Ismat Shah, D. Glocker, “Handbook of Thin Film Process Technology”, Institute of Physics Publishing Bristol & Philadelphia, (1995).
- [3] A. Mennad, *Revue des Energies Renouvelables* Vol 18 N°4 713 – 719 (2015).
- [4] Hassiba Moualkia, *Elaboration et Caractérisation de Couches Minces de Sulfure de Cadmium (CdS)*. Université de Mentouri Canstantine. 2010.
- [5] Alfredo M. Morales and Charles M. Lieber, *Science*. Vol.279. (1998).
- [6] R. Eason, ‘Pulsed Laser Deposition of Thin Films: Applications-Led Growth of Functional Materials’, John Wiley & Sons, Hoboken, NJ, 2007.
- [7] I.Wuled Lengooro, Yun Chan Kang, T. Komiya, K. Okuyama and N. 1660Tohge, *Jpn. J. Appl. Phys*, (1998) 288– 290.
- [8] [https://fr.wikipedia.org/wiki/Proc%C3%A9d%C3%A9\\_sol-gel](https://fr.wikipedia.org/wiki/Proc%C3%A9d%C3%A9_sol-gel).
- [9] M.Madoun, R.Baghdad, K.Chebbah, M.A.Bezzerrouk, L.Michez, N.Benramdane. *Materials Science in Semiconductor Processing* (2013).
- [10] H. Benatou, *Élaboration et caractérisations structurale et électrique par la spectroscopie d’impédance des composés  $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_x(\text{ZnS})_{1-x}$  et  $(\text{ZnO})_x(\text{CdO})_{1-x}$* , thèse doctorat. Université Djillali Liabes.2018.
- [11] S.R.Gadakh,C.H.Bhosale. *Materials Chemistry and Physics* 64(2000)5–9.
- [12] S.R. Gadakh a, V.V. Killedar a, C.D. Lokhande b, C.H. Bhosale. *Materials Chemistry and Physics* 56 (1998) 79-83.
- [13] A. Bouzidi, N. Benramdane, H. Tabet-Derraz, C. Mathieu , B. Khelifa, R. Desfeux. *Materials Science and Engineering B97* (2003).
- [14] S.Mirzapour, S.M.Rozati, M.G.Takwale, B.R.Marathe, and V.G. Bhide, *J.Mater.Sci*, 29 (3), (1994) 700.
- [15] M.Zinke-Allmang.*Thin Sol.Films*346(1999)1.

# CHAPITRE III

**Études structurale et morphologique des composites  
en couches minces  $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_x (\gamma\text{-MnS})_{1-x}$**

## Introduction

La diffraction des rayons X a été découverte par Max Von Laue dans le dernier siècle en 1912. C'était un événement véritablement important dans l'histoire de la science. C'est une méthode qui a pour objectif d'identifier la structure cristalline et les orientations cristallographiques des matériaux analysés. Les données collectées forment ce qu'on appelle le spectre de diffraction des rayons X. L'indexation des spectres se fait par comparaison des distances réticulaires et des intensités des raies avec le fichier ICDD (International Center for Diffraction Data). Elle permet également d'estimer les tailles des cristallites et les micro-contraintes présentes dans l'échantillon à analyser.

### III.1. Loi de Bragg

Lorsqu'un matériau cristallin est irradié par un faisceau de rayons X monochromatique, le rayonnement incident est diffracté dans une direction donnée par chacune des familles des plans réticulaires comme le montre la figure (III.1) (figure III.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* s'exprime par l'équation suivante [1]:

$$2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin \theta = n \cdot \lambda \quad (\text{III.1})$$

Où :

$d_{(hkl)}$  : représente la distance inter-réticulaire entre deux plans réticulaires.

$\lambda$  : longueur d'onde du faisceau de rayons X.

$\theta$  : Angle d'incidence des rayons X comme indiqué sur la (figure III.1).

$n$  : est un nombre entier qui représente l'ordre de la diffraction.

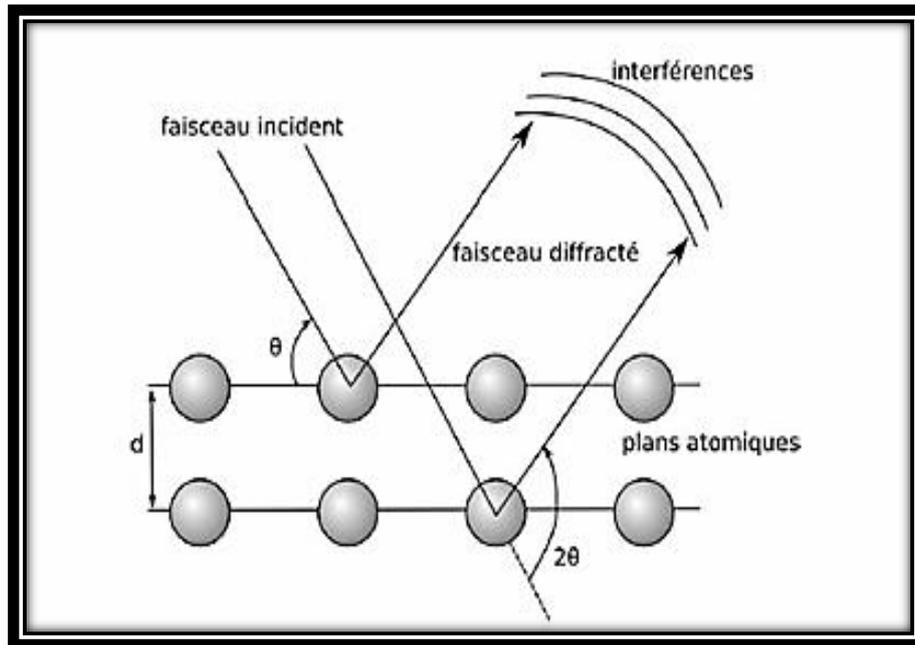


Figure III.1 : Condition de Bragg pour la diffraction X [2].

Le relevé des intensités relatives des pics et de leur position angulaire permet de déterminer la nature des phases dans l'échantillon en les comparant aux valeurs issues d'une base de données pour les structures cristallines.

Pour qu'il puisse y avoir de diffraction d'un faisceau de rayon X de longueur d'onde  $\lambda$  donnée, il faut que la loi de Bragg soit vérifiée et donc il faut:

$$\frac{n \lambda}{2 \cdot d} \leq 1 \Rightarrow d \geq \frac{\lambda}{2} \quad (\text{III.2})$$

Cette équation donne pour une distance inter-réticulaire fixée, la valeur maximale de la longueur d'onde utilisable.

### III.2. Détermination de la taille des cristallites

La taille des cristallites des matériaux peut être déterminée par l'élargissement des pics. Il est possible, à partir des spectres de diffraction, de calculer la taille moyenne des cristallites en utilisant la formule de Scherrer donnée par la relation [3,4]:

$$D = \frac{k \cdot \lambda}{W \cdot \cos \theta} \quad (\text{III.3})$$

où  $D$  : taille moyenne des cristallites (en Å).

$k$ : est le facteur de forme dépendant de la forme des cristallites, sa valeur est comprise entre 0.7 et 1.7

$W$  : est la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction le plus intense (en rad).

$\lambda$  : Longueur d'onde du faisceau incident (en Å).

$\theta$ : Angle de Bragg (en rad).

Plusieurs paramètres peuvent affecter de manière considérable la largeur des pics de diffraction. La contrainte est l'un de ces paramètres.

### III.3. Détermination des contraintes et de dislocations

Les contraintes résiduelles sont des contraintes multiaxiales statiques autoéquilibrées existant dans un système isolé de température uniforme et en l'absence de tout chargement extérieur. L'effet des contraintes se traduit sur les diffractogrammes par un déplacement des pics de diffraction. Si on mesure le décalage des pics, on peut donc en déduire l'état de contrainte de l'échantillon. Dans notre cas, pour l'évaluation des contraintes  $\varepsilon$ , la méthode de Williamson-Hall (WH) a été utilisée. Cette méthode est exprimée par l'équation suivante [5]:

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

avec :  $\theta_{hkl}$  est l'angle de Bragg (en rad)

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

La densité de dislocations  $\delta$  a été calculée par la formule suivante :

$$\delta = \frac{1}{D^2} \quad (\text{III.5})$$

Où "D" est la taille moyenne des cristallites du film.

### III.4. Caractérisations structurale et morphologique des couches minces fabriquées

#### III.4.1. Appareillage utilisé pour la diffraction

L'analyse de nos échantillons a été effectuée au niveau de notre laboratoire LECM de Sidi bel Abbès à l'aide d'un diffractomètre D2 PHASER de marque BRUKER équipé d'un détecteur LYNXEYE. Ce dispositif est composé d'une source de rayons X utilisant une anticathode de cuivre émettant un faisceau de rayons X produit à partir d'une source de radiation CuK $\alpha$  ayant une longueur d'onde ( $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ) dans le domaine angulaire 10° à 70° avec un pas de 0.02. La figure ci-dessous donne un schéma synoptique de l'appareillage utilisé.

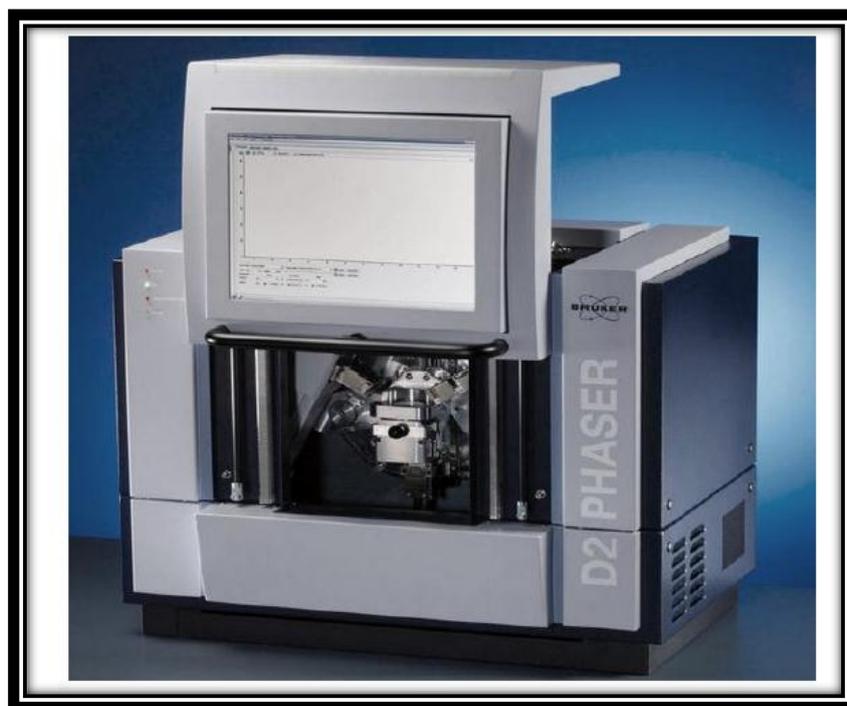


Figure. III.2 Schéma descriptif du diffractomètre [3].

#### III.4.2. Microscopie électronique à balayage MEB

Le microscope électronique à balayage (MEB) a été inventé en Allemagne en 1930 par Knoll et Von Ardenne, puis développé par Zworykin, Hillier et Snyder dans les laboratoires RCA aux Etats-Unis (1940).

Le MEB permet d'obtenir des images de surfaces pour tous les matériaux solides. Cette méthode non-destructive, fonctionne sous vide et permet des observations

superficielles avec une résolution allant de quelques micromètres à quelques dizaines de nanomètres, et une profondeur de champ très importante. Le schéma de cette technique est représenté sur la figure (III.3).

### III.4.3. Spectroscopie de rayon X à dispersion d'énergie (EDS)

L'EDS est un appareil qui peut donner l'analyse élémentaire sur des surfaces aussi petites que la taille du nanomètre en diamètre. L'impact du faisceau d'électrons sur l'échantillon produit des rayons X qui sont caractéristiques des éléments présents sur l'échantillon. L'analyse peut servir à déterminer la composition élémentaire de points individuels ou à faire ressortir par cartographie la distribution latérale d'éléments issus de la zone numérisée sous forme d'image. Son principe est basé sur la collecte de la dispersion énergétique des rayons X créés lorsque les électrons à haute énergie bombardent un échantillon. Le faisceau incident peut exciter un électron dans une coque interne, l'éjecter de la coquille (orbite) tout en créant un trou. Un électron provenant d'une enveloppe externe de plus haute énergie remplit alors le trou et la différence d'énergie entre les deux coquilles apparaît comme un rayon X émis par l'atome. L'énergie des pics conduit à l'identification des éléments présents dans l'échantillon (analyse qualitative), tandis que l'intensité de pointe fournit la concentration élémentaire absolue ou relative (analyse quantitative).



Figure.III.3. Microscope électronique à balayage M.E.B JOEL 5800 couplé avec EDS.

### III.5. Résultats et discussions de la caractérisation structurale des couches minces fabriquées $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_x(\gamma\text{-MnS})_{1-x}$

#### a. Caractérisation structurale du composé $\gamma\text{-MnS}$

La figure (III.4) montre le spectre de diffraction du film mince de  $\gamma\text{-MnS}$  déposé à une température de 280 °C. Le spectre affiche différents pics de diffraction pour des angles  $2\theta = 27,637^\circ$  ;  $38,2^\circ$  ;  $42^\circ$  ;  $45,569^\circ$  ;  $49,989^\circ$  ;  $55,114^\circ$  ;  $60,897^\circ$  ;  $64,89^\circ$  qui sont assignés aux plans de diffraction (002), (102), (211), (110), (103), (201), (202) et (203) respectivement indiquant la formation de la structure du  $\gamma\text{-MnS}$  hexagonale. Les plans ont été confirmés en comparant la position des sommets des pics avec les données du fichier de rayons X standard ICDD no (40-1289). L'absence d'autres pics de diffraction suggère qu'aucune autre phase cristalline telle que  $\alpha\text{-MnS}$  ou  $\beta\text{-MnS}$  n'est formée. Le tableau (III.1) présente les distances interréticulaires  $d_{hkl}$  pour le  $\gamma\text{-MnS}$  standard en poudre Carte ICDD (n°:40-1289) et celles de nos films de  $\gamma\text{-MnS}$  calculées à partir de la diffraction des rayons-X.

Comme on peut le voir sur la figure (III.4), le pic le plus intense ou l'orientation préférentielle est celui du plan (002) à  $2\theta = 27.637^\circ$ , ce qui prouve que les cristallites croissent avec l'axe  $\vec{c}$  perpendiculaire au plan du substrat, c'est le plan qui nécessite la plus faible énergie de formation de  $\gamma\text{-MnS}$ . L'orientation préférentielle pour le plan (002) est souvent observée pour le matériau  $\gamma\text{-MnS}$  fabriqué par la technique spray pyrolysis. Ahmet Yalmaz [6] a obtenu des pics de diffraction situés à  $27.6^\circ$  et  $49,9^\circ$  et qui sont assignés aux plans (002) et (103) en utilisant la technique de pulvérisation cathodique (Sputtering). On note par ailleurs la prédominance des pics correspondant aux plans (100), (002) et (101) pour les matériaux élaborés par la technique CBD [7].

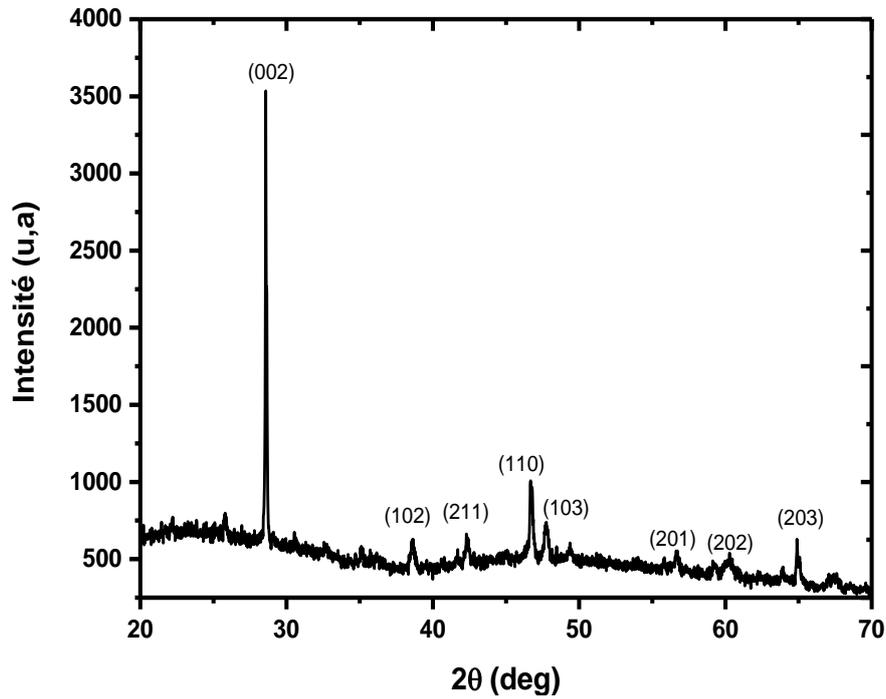


Figure. III.4. diagramme de diffraction du composé  $\gamma$ -MnS.

Tableau. III.1: comparaison des distances inter-réculaires de la couche de  $\gamma$ -MnS fabriquée et ceux de la carte ICDD n°: 40-1289

(hkl)	Couche fabriquée		Carte ICDD (n°:40-1289)	
	2θ(°)	d(Å)	2θ(°)	d(Å)
(002)	27,637	3,22488	27,89	3,1962
(102)	38,2	2,35395	38,1	2,35989
(211)	41,98	1,22	42	
(110)	45,569	1,98895	46,1	1,96727
(103)	49,989	1,82295	49,9	1,82599
(201)	55,114	1,66494	55,5	1,65427
(202)	60,897	1,51995	60,89	1,5201
(203)	64,89	1,43573	64,98	1,43396

Dans le cas de  $\gamma$ -MnS (maille hexagonale), la relation reliant les distances interréticulaires des plans (hkl) aux paramètres cristallographiques est donnée par l'équation suivante [8]:

$$d_{(hkl)} = \frac{a}{\sqrt{\frac{4}{3}(h^2 + k^2 + hk) + l^2 \frac{a^2}{c^2}}} \quad (\text{III.6})$$

avec :  $a = b \neq c$  pour un système hexagonale;  $d_{hkl}$  : la distance inter-réticulaire relative aux indices (h k l); (h k l) sont les indices de Miller des plans de diffraction.

Les paramètres de mailles 'a' et 'c' sont calculés en appliquant la loi ci-dessus au pic préférentiel (002). Le tableau (III.2) représente une comparaison entre les résultats calculés avec les valeurs de la carte ICDD et d'autres références.

**Tableau. III.2. Tableau comparatif des paramètres de mailles de la couche  $\gamma$ -MnS fabriquée et ceux de la carte ICDD no 40-1289**

Nos résultats		Carte ICDD (no : 40-1289)		Autre résultat [9]	
$a(\text{Å})$	$c(\text{Å})$	$a(\text{Å})$	$c(\text{Å})$	$a(\text{Å})$	$c(\text{Å})$
3.98	6.39	3.979	6.44	3.9	6.4

Les paramètres de mailles calculés sont en parfait accord avec le résultat de Sunil H. Chaki, et al [9]. La comparaison de la valeur obtenue pour les paramètres a et c avec les valeurs de la carte ICDD no (40-1289) donne des informations sur l'état des contraintes dans la couche considérée.

Les spectres de diffraction des rayons X ont été exploités pour déterminer la taille des grains "D", la densité des dislocations " $\delta$ ", et les déformations " $\epsilon$ " dans les films de  $\gamma$ -MnS.

La taille des grains D a été déterminée par la formule de Scherrer (équation III. 3) à partir de la largeur à mi hauteur du pic caractéristique de l'orientation préférentielle (002). La taille des cristallites obtenue est de l'ordre de **65.582 nm**. Ahmet Yilmaz [6]

a obtenu le même ordre de grandeur de la taille des grains en utilisant le procédé spray pyrolysis. D'après notre recherche bibliographique on a constaté que les autres techniques de dépôt [10, 11] produisent des tailles des cristallites moins importantes que celles obtenus par la technique spray pyrolysis.

Les mesures de la taille des cristallites et des contraintes ont été effectuées également en utilisant le procédé de Williamson–Hall. La courbe relative aux pics de diffraction choisis est tracée comme illustré à la figure (III.5). Cette dernière fournit des informations qualitatives sur la taille et la forme de la cristallite et la présence ou l'absence de la contrainte de la maille. Dans l'illustration les réflexions choisis semblent se situer éloigner de la ligne droite moyenne, suggérant que les cristallites sont plus fines dans le matériau. Le tracé de la courbe ( $\beta \cos\theta / \lambda$ ) en fonction de ( $4\sin\theta / \lambda$ ) qui est de la forme  $y = mx + b$ , donne une ligne droite de pente égale à la contrainte ( $\varepsilon = 1,43 \cdot 10^{-3}$ ) et la composante de la taille des cristallites à partir de l'intersection avec l'axe y ( $D = 62,8 \text{ nm}$ ). On s'attend à un tel résultat vu la séparation des pics expérimentaux par rapport à ligne droite moyenne, nous sommes bien en présence de grains de tailles très importantes. Par ailleurs d'après les résultats obtenus nous constatons que l'estimation de la taille des cristallites, basés sur les méthodes de Williamson-Hall et Scherrer ont les mêmes ordres de grandeurs.

En faisant appel à la formule (III.5), la densité de dislocation  $\delta$  estimée est de l'ordre de :  $\delta = 2.33 \cdot 10^{-4} \text{ traits/nm}^2$ . De faibles valeurs de stress et de la densité de dislocation sont constatées. Par conséquent, cet échantillon présente une meilleure qualité cristalline.

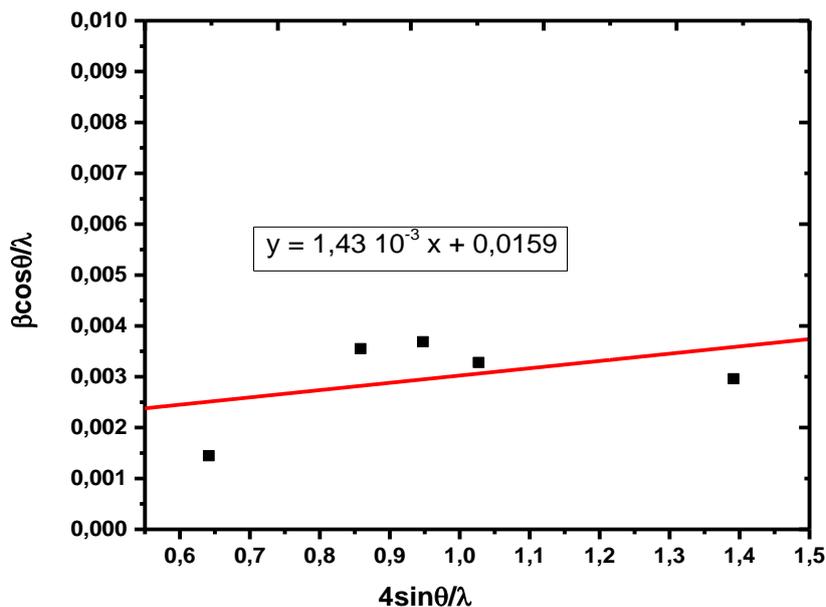
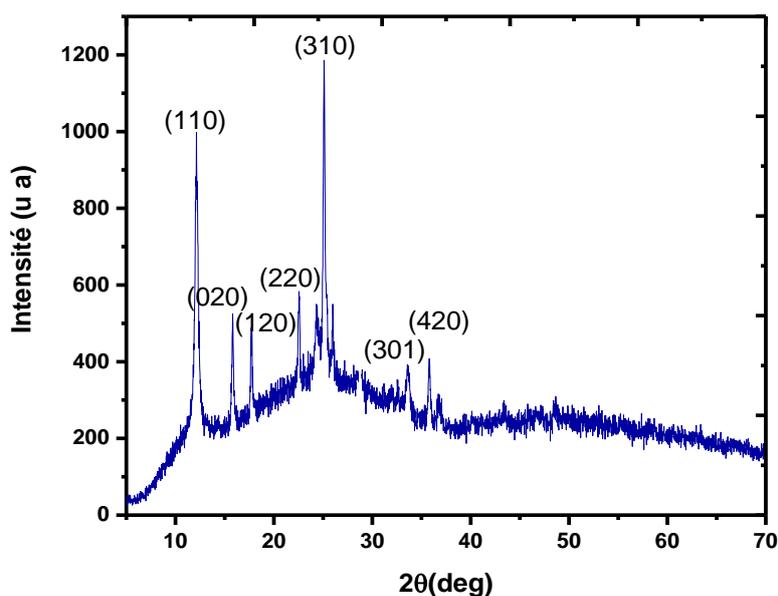


Figure. III.5. la courbe de Williamson-Hall du composé  $\gamma\text{-MnS}$ .

**b. Caractérisation structurale du composé  $\text{Bi}_2\text{S}_3$**

La figure (III.6) représente le spectre de diffraction des rayons-X d'une couche mince de  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  pure préparée à une température fixe à  $280^\circ\text{C}$ . Les spectres présentent des pics bien définis qui sont en bon accord avec les positions de ceux de la fiche ICDD no 17-320 correspondante au matériau  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ .



**Figure. III.6. Spectre de diffraction du composé  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ .**

Concernant l'intensité des pics, on observe clairement sur la figure (III.6) que le pic le plus intense du  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  de structure orthorhombique est situé à  $2\theta = 25.20^\circ$ . Il correspond à la raie (310), ce qui montre que la majorité des cristallites de  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  est orienté selon la direction [310] (perpendiculairement au plan (310)). Le tableau (III.3) présente les distances interréticulaires  $d_{hkl}$  pour le  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  standard en poudre et celles de nos films de  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  calculées à partir de la diffraction des rayons-X.

**Tableau. III.3: comparaison des distances inter-réticulaires de la couche  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  fabriquée et ceux de la fiche ICDD n°17-320.**

hkl	Le composé $\text{Bi}_2\text{S}_3$ fabriqué		La carte n°17-320	
	$2\theta$	d	$2\theta$	d
<b>110</b>	11,1	7,96469	11,168	7,91635
<b>020</b>	16	5,53483	15,895	5,57116
<b>120</b>	17,8	4,97898	17,753	4,99206
<b>220</b>	22,65	3,92262	22,393	3,96705
<b>310</b>	25,2	3,53117	25,201	3,53103
<b>301</b>	27,6	3,22932	27,387	3,25395
<b>420</b>	35,9	2,49946	35,892	2,5

M. Madoun et al [12] ont déposé des films  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  à des températures différentes. Ils ont indiqué que cette dernière améliore les pics de diffraction, les films sont amorphes à faible température et commencent à devenir poly-cristallin au-dessus de  $180^\circ\text{C}$ . Pour les films  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  réalisés la meilleure structure cristalline est obtenue pour une température de  $280^\circ\text{C}$ .

Les paramètres de maille des couches  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  ont été fournis pour le système orthorhombique en utilisant le spectre de diffraction. Les valeurs des paramètres de

maille sont données dans le tableau (III.4). Ce tableau montre que nos résultats s'avèrent en bonne concordance avec ceux rencontrés dans la littérature [13, 14].

Tableau. III.4. Tableau comparatif des paramètres de mailles de la couche  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  fabriquée et ceux de la carte JCPDS N°17-320.

Nos résultats			Carte ICDD (n° : 17-320)			Autres résultats [13, 14]		
a(Å)	b(Å)	c(Å)	a(Å)	b(Å)	c(Å)	a(Å)	b(Å)	c(Å)
11.143	11.17	3.98	11.15	11.30	3.981	11.111	11.302	4.025
						11.149	11.304	3.981

Pour le calcul de la taille des grains et de la contrainte  $\varepsilon$ , la méthode d'ajustage de Williamson-Hall (figure III.7) a été utilisée. Il en découle une taille des grains de l'ordre de 27.7 nm et une valeur de la contrainte de l'ordre de  $6,33 \cdot 10^{-3}$ . Là encore, la formule (III.5) sera sollicitée pour déterminer la dislocation  $\delta$ . La valeur estimée est de l'ordre de  $\delta = 5.26 \cdot 10^{-4}$  traits/nm<sup>2</sup>. On note que la contrainte et la dislocation des couches  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  sont plus importantes que celles du  $\gamma\text{-MnS}$ .

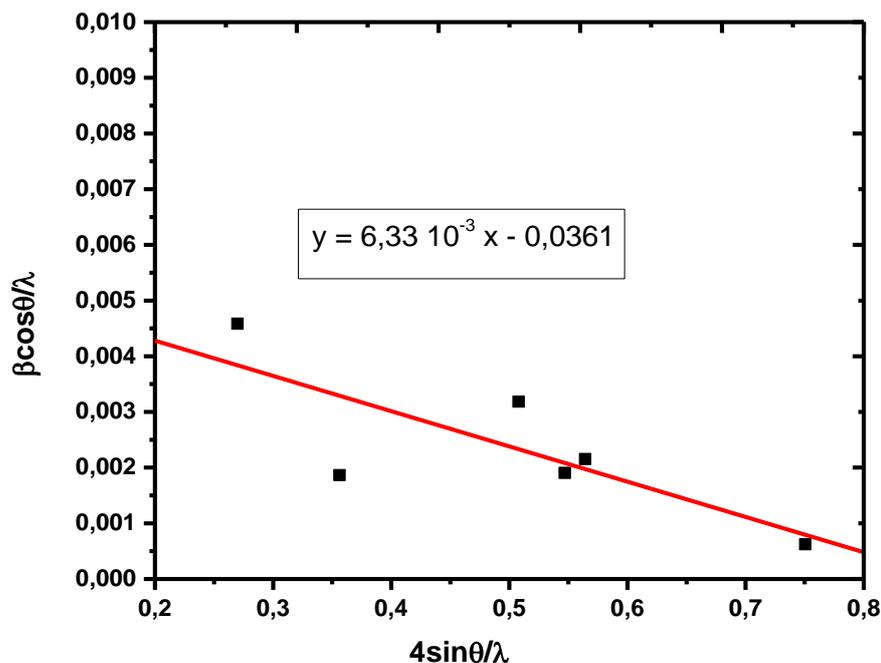


Figure. III.7. Courbe de Williamson-Hall du composé  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ .

**c. Les échantillons des composites  $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_x(\gamma\text{-MnS})_{1-x}$**

Des films minces de  $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_x(\gamma\text{-MnS})_{1-x}$  ont été préparés pour différents rapports de mélange en volume  $x$  (30% ; 50% ; 70% ) des solutions de  $\text{MnCl}_2$  et le  $\text{BiCl}_3$ . Le rapport de mélange en volume des précurseurs « $x$ » est représenté par le quotient :

$$x = \frac{\text{volume}(\text{MnCl}_2)}{\text{volume}(\text{BiCl}_3) + \text{volume}(\text{MnCl}_2)} \quad (\text{III.7})$$

➤ **Etude structurale de l'échantillon  $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_{0.3}(\gamma\text{-MnS})_{0.7}$**

L'échantillon  $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_{0.3}(\gamma\text{-MnS})_{0.7}$  a été préparé à partir d'une solution en volume de 70% de ( $\text{MnCl}_2$ + thiourée) et 30% de ( $\text{BiCl}_3$ + thiourée) à la température de 280°C. Son diagramme de diffraction est représenté sur la figure (III.8). Une simple analyse de ce spectre montre l'absence de la formation des alliages et la coexistence des composés purs. Ceci suggère que les films sont formés de matériaux composites à base de  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  et de  $\gamma\text{-MnS}$ . Remarquons après indexation et en se basant sur la fiche N°17-320 que la phase  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  orthorhombique est caractérisée par les pics suivants : (020), (120), (220), (310) et (420). En plus des raies du  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ , nous constatons également la présence de la signature de la phase hexagonale  $\gamma\text{-MnS}$  caractérisée par les trois pics suivants : (002), (102) et (103). Pour plus de précision, l'ensemble des positions angulaires des plans (hkl) de chaque phase,  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  et  $\gamma\text{-MnS}$  sont regroupé dans le tableau (III.5).

La constatation qu'on peut tirer que le matériau est très bien cristallisé. En plus le diagramme de diffraction DRX montrent une augmentation de l'intensité des pics de la phase  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  dans le composite ce qui indique l'amélioration de la cristallinité des films.

D'autre part, nous notons l'apparition d'une orientation préférentielle suivant l'axe (310) située à  $2\theta^\circ = 25,13$  et la dominance des autres pics de la phase de  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ . Ceci indique que la formation de cette phase est favorisée par rapport à la phase  $\gamma\text{-MnS}$ . Ce résultat peut être expliqué par la différence entre les énergies de formation des deux composés. En conséquence, la phase qui a l'énergie de formation la plus

faible se cristallise en grande quantité dans le film. *F. YNINEB* et al [15] ont observé aussi le même phénomène lors de leurs études des films à base de  $[\text{ZnO}:\text{SnO}_2]$ . La même constatation a été également soulevée par *K.Sahraoui* [16] lorsqu'il a étudié le composite  $(\text{Ag}_2\text{S})_{0.2}(\text{Bi}_2\text{S}_3)_{0.8}$ . Il a trouvé le fait le plus marquant et que les pics les plus importants sont ceux attribués à l' $\text{Ag}_2\text{S}$  malgré son faible volume dans la solution ( $x=0.2$ ) par rapport au  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  ( $x=0.8$ ).

Pour la concentration  $x = 30\%$  la courbe de Williamson - Hall relatif aux pics de diffraction choisis est tracée comme illustré à la figure (III.9). L'apparition de la phase  $(\text{Bi}_2\text{S}_3)$  dans le composite a donné une forte taille de cristallites d'environ **46.72 nm**, une faible contrainte de  **$2.02 \times 10^{-3}$**  et une faible densité des dislocations de l'ordre de  **$3.98 \times 10^{-4}$  traits/nm<sup>2</sup>**.

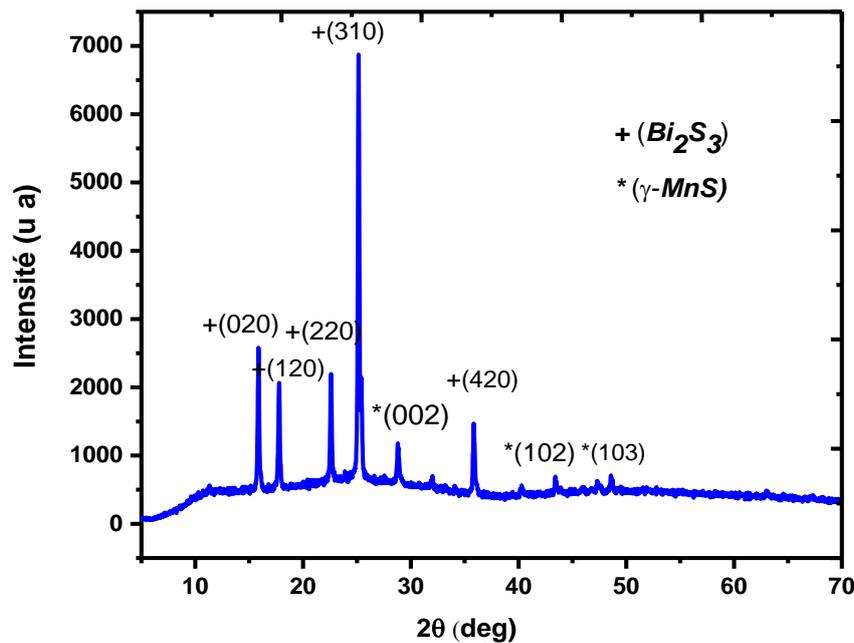


Figure. III.8. Diagramme de diffraction du composite  $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_{0.3}(\gamma\text{-MnS})_{0.7}$

Tableau. III.5: Comparaison entre les distances inter- réticulaires des couches  $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_{0.3}(\gamma\text{-MnS})_{0.7}$  déposées par spray pyrolysis avec les fiches standards des composés purs.

Le composite $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_{0.3}(\gamma\text{-MnS})_{0.7}$		Fiche N° 17-320 $(\text{Bi}_2\text{S}_3)$			Fiche N° 401289 $(\gamma\text{-MnS})$		
$2\theta^\circ$	$d$	$2\theta^\circ$	$d$	(hkl)	$2\theta^\circ$	$d$	(hkl)
15,91	5,56594	16	5,53483	(020)	-	-	-
17,5	5,06365	17,8	4,97898	(120)	-	-	-
22,77	3,90222	22,65	3,92262	(220)	-	-	-
25,13	3,54084	25,2	3,53117	(310)	-	-	-
27,81	3,19638	-	-	-	27,89	3,1962	(002)
35,67	2,51504	35,9	2,49946	(420)	-	-	-
43,58	2,07513	-	-	-	43.2	1.996	(102)
49					49.9		(103)

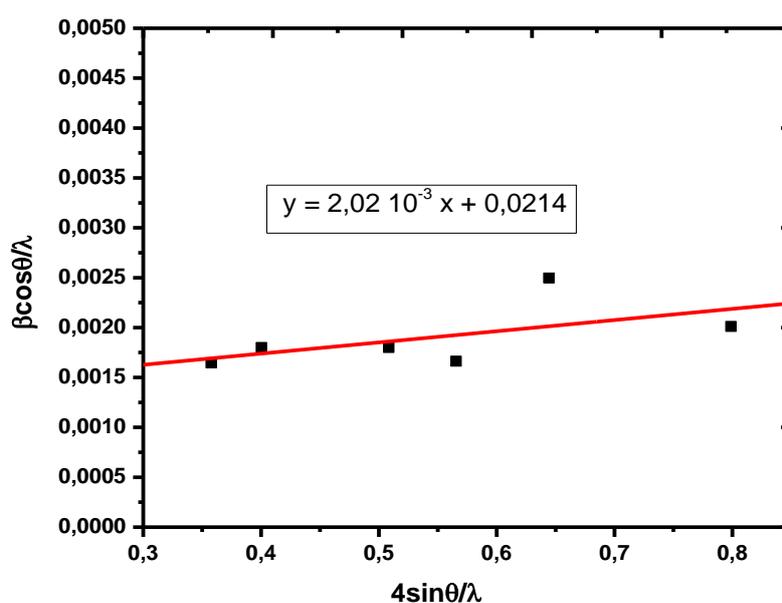


Figure. III.9. Courbe de Williamson-Hall de l'échantillon  $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_{0.3}(\gamma\text{-MnS})_{0.7}$ .

➤ Etude structurale de l'échantillon  $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_{0.5}(\gamma\text{-MnS})_{0.5}$

La figure (III.10) représente le spectre de diffraction de l'échantillon  $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_{0.5}(\gamma\text{-MnS})_{0.5}$  obtenu sur un substrat à  $T_s = 280\text{ C}^\circ$ . Pour cette concentration, on observe la présence d'un bon nombre de pics de diffraction attribuables à la présence des deux phases  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  et  $\gamma\text{-MnS}$ . La comparaison des distances inter-réticulaires des deux composés présents dans l'échantillon avec les cartes standard est donnée dans le tableau (III.6).

Pour la concentration  $x = 0.5$ , on remarque également une diminution des intensités des pics de diffraction comparativement aux pics de la concentration  $x = 0.3$  indiquant que la qualité des cristallites s'est détériorée. Pour cet échantillon, on constate aussi la présence d'une orientation préférentielle suivant l'axe (310) située à  $2\theta = 25,16^\circ$  attribué à la phase  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ . En plus nous remarquons que l'intensité des pics de la phase  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  dans le composite est plus importante que celle attribuée à  $\gamma\text{-MnS}$ .

Ces résultats confirment une fois de plus que la structure cristalline dans nos films dépend de l'énergie de formation de chaque phase. En conséquence, la phase qui a l'énergie de formation la plus faible se cristallise en grande quantité dans le film où l'effet du mélange est négligeable.

La déformation ou la microcontrainte  $\varepsilon$  présente dans le matériau et la taille des cristallites sont respectivement extraites de la figure (III.11). Les valeurs estimées sont données respectivement par  **$2,89 \cdot 10^{-3}$**  et  **$55,9\text{ nm}$** . La densité des dislocations estimée pour l'échantillon  $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_{0.5}(\gamma\text{-MnS})_{0.5}$  est de l'ordre de  **$4.01 \times 10^{-4}\text{ traits/nm}^2$** .

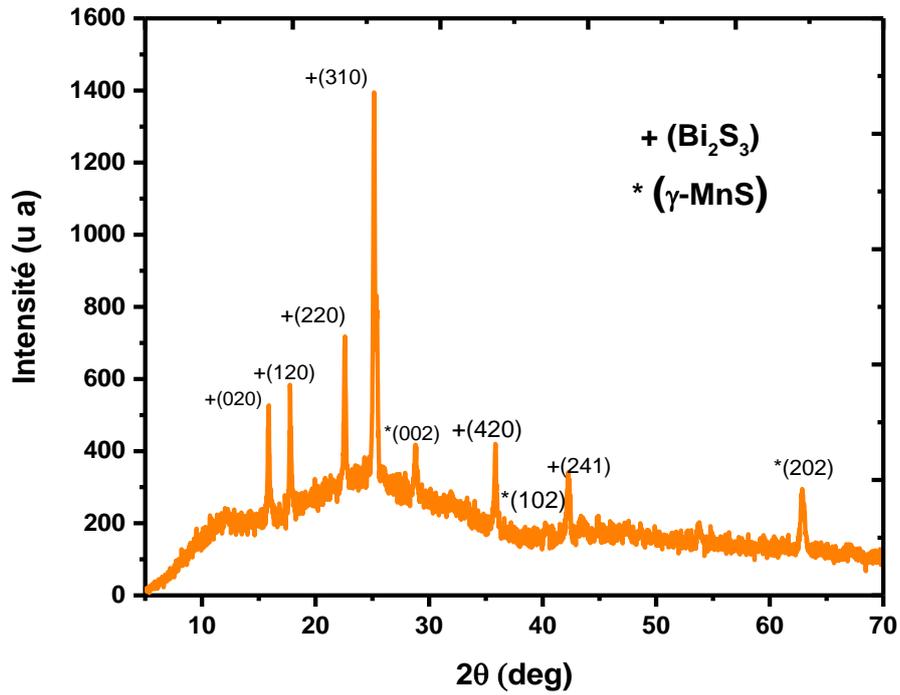


Figure. III.10. Diagramme de diffraction du composite  $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_{0.5}(\gamma\text{-MnS})_{0.5}$

Tableau. III.6: Comparaison entre les distances inter-réticulaires des couches  $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_{0.5}(\gamma\text{-MnS})_{0.5}$  déposées par spray pyrolysis avec les fiches standards des composés purs.

composite $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_{0.5}(\gamma\text{-MnS})_{0.5}$		Fiche N° 17-320 ( $\text{Bi}_2\text{S}_3$ )			Fiche N° 401289 ( $\gamma\text{-MnS}$ )		
$2\theta$	$d$	$2\theta$	$d$	(hkl)	$2\theta$	$d$	(hkl)
15,88	5,57639	16	5,53483	(020)	-	-	-
17,74	4,99568	17,8	4,97898	(120)	-	-	-
22,65	3,92262	22,65	3,92262	(220)	-	-	-
25,16	3,53669	25,2	3,53117	(310)	-	-	-
28,4	3,14014	-	-	-	27,89	3,1962	(002)
35,87	2,50148	35,9	2,49946	(420)	-	-	-
39,25	2,23879	-	-	-	38.2	2,35409	(102)
42,25	2,13732	42.25	2.137	(241)	-	-	-
62,88	1,47679	-	-	-	61,1	1,51547	(202)

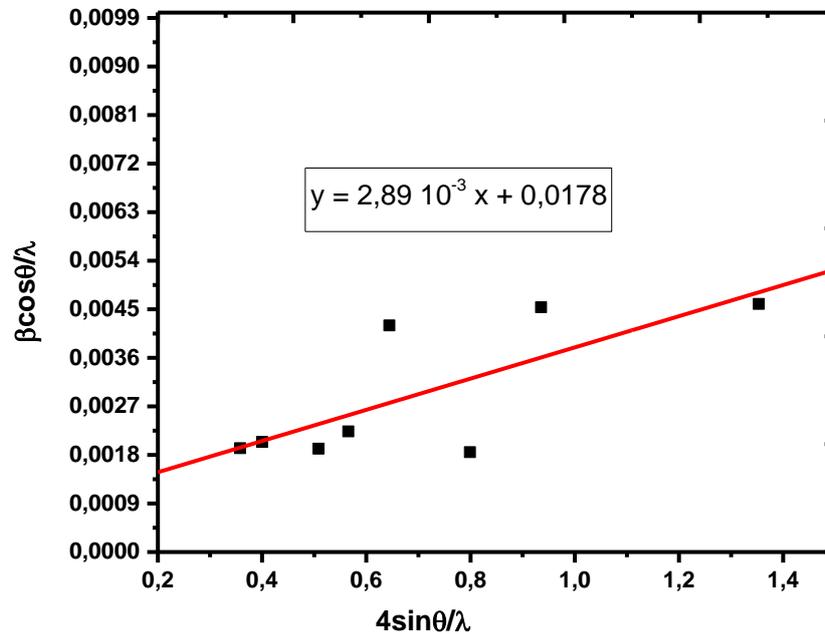


Figure. III.11. Courbe de Williamson-Hall de l'échantillon  $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_{0,5}(\gamma\text{-MnS})_{0,5}$ .

➤ **Etude structurale de l'échantillon  $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_{0,7}(\gamma\text{-MnS})_{0,3}$**

Le diffractogramme expérimentale illustré sur la figure (III.12) représente le spectre de diffraction de l'échantillon  $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_{0,7}(\gamma\text{-MnS})_{0,3}$ . Les pics de diffraction obtenus sont indexés en comparant les données expérimentales avec les cartes standards ICDD (tableau III.7). On observe très clairement la présence d'un grand nombre de pics de diffraction attribuables à la présence de deux phases  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  et  $\gamma\text{-MnS}$ . Nous constatons aussi que les amplitudes des raies sont devenues plus intenses comparativement aux raies de la concentration  $x=0,5$ . Nous retrouvons toujours sur le spectre des raies le pic (310) du  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  qui caractérise le pic le plus intense.

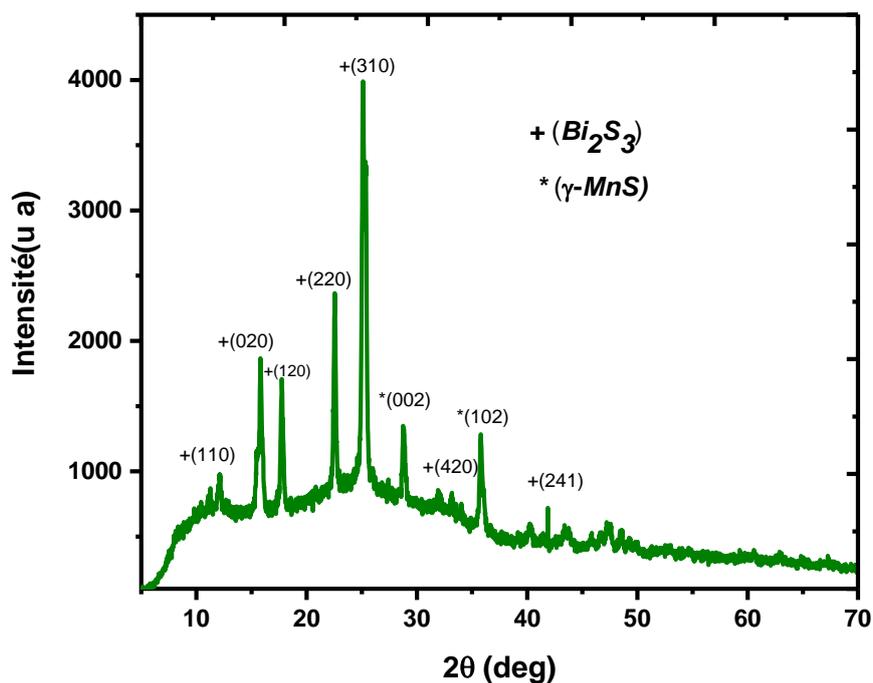


Figure. III.12. Spectre de diffraction de l'échantillon  $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_{0.7}(\gamma\text{-MnS})_{0.3}$ .

Tableau. III.4: Comparaison entre les distances inter- réticulaires des couches  $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_{0.7}(\gamma\text{-MnS})_{0.3}$  déposées par spray pyrolysis avec les fiches standards des composés purs.

Le composite $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_{0.7}(\gamma\text{-MnS})_{0.3}$		Fiche N° 17-320 $(\text{Bi}_2\text{S}_3)$			Fiche N° 401289 $(\gamma\text{-MnS})$		
2θ	d	2θ	d	(hkl)	2θ	d	(hkl)
11,99	7,37541			(110)	-	-	-
15,94	5,55553	16	5,53483	(020)	-	-	-
17,92	4,94591	17,8	4,97898	(120)	-	-	-
22,69	3,91579	22,65	3,92262	(220)	-	-	-
25,15	3,53807	25,2	3,53117	(310)	-	-	-
28,4	3,14014	-	-	-	27,89	3,1962	(002)
35,83	2,50418	35,9	2,49946	(420)	-	-	-
40	2,25221	-	-	-	38.2	2,35409	(102)
43,23	2,09112	42.25	2.137	(241)	-	-	-

La taille des cristallites  $D$  et les microcontraintes  $\varepsilon$  ont été estimées par les deux méthodes indiquées auparavant. Premièrement par la relation de Scherrer appliquée sur le pic préférentiel du plan (310) de l'échantillon  $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_{0.7}(\gamma\text{-MnS})_{0.3}$  (voir figure.III.13). Ces paramètres sont de l'ordre de  $D = 36.201 \text{ nm}$  et  $\varepsilon = 1,12.10^{-3}$ . Aussi, ils sont déterminés par l'utilisation de la méthode de W-H représentée sur la figure suivante :

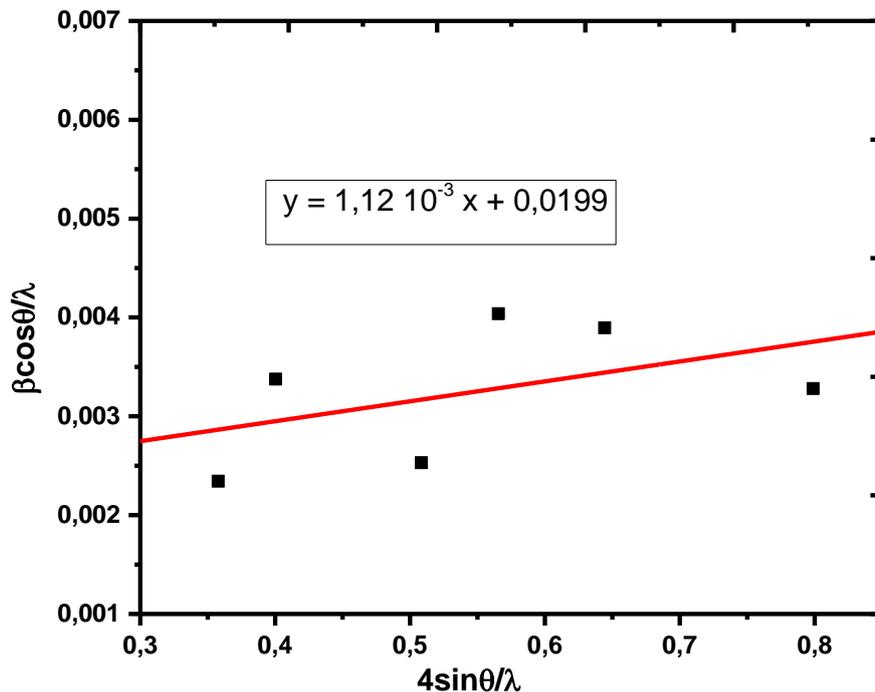


Figure. III.13. courbe de Williamson-Hall de l'échantillon  $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_{0.7}(\gamma\text{-MnS})_{0.3}$ .

#### d. Comparaison de l'ensemble des composites $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_x(\gamma\text{-MnS})_{1-x}$

La figure (III.14) représente l'ensemble des diagrammes de diffraction des composites  $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_x(\gamma\text{-MnS})_{1-x}$ . Il faut noter que nos échantillons n'ont subi aucun traitement thermique (recuit). D'après cette figure, on observe très clairement la présence d'un grand nombre de pics confirmant l'aspect polycristallin des couches minces obtenues, avec la coexistence des différentes phases. D'après le diffractogramme on note la présence majoritaire et les fortes intensités des pics de la phase  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ . On peut également noter que toutes les couches composites présentent la même orientation

préférentielle le long de la direction (310), qui signifie que cette direction est celle de la croissance des couches minces composites.

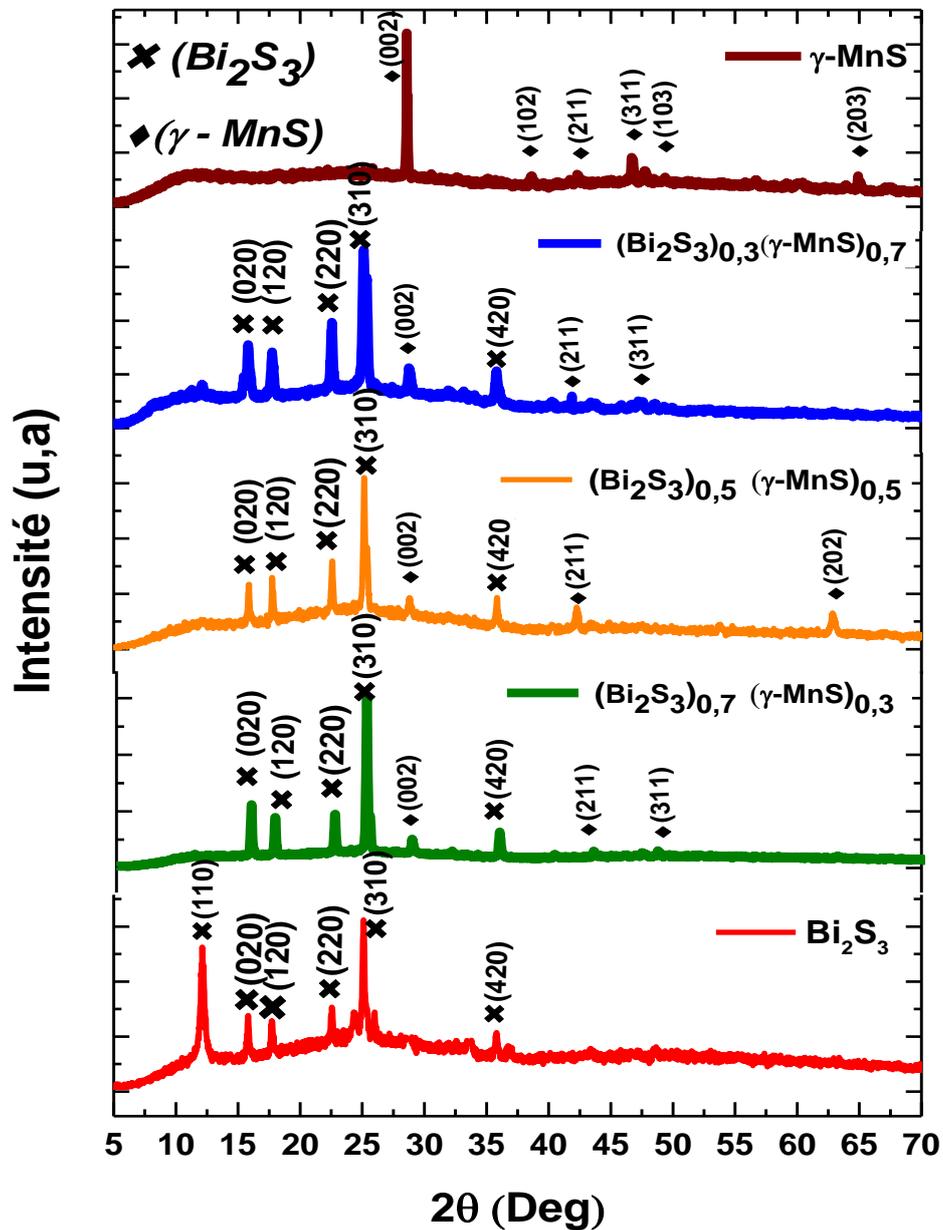


Figure.III.14. Diffractogrammes des composites  $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_x(\gamma\text{-MnS})_{1-x}$ .

La taille moyenne des grains de chaque couche fabriquée est déterminée en utilisant la formule de Scherrer (Equation III.3) et le modèle W-H (Equation III.5) (Voir le Tableau III.8). On peut noter que la valeur la plus élevée de la taille des cristallites  $D$  pour les composites est obtenue pour la couche mince  $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_{0.5}(\text{MnS})_{0.5}$ .

La taille des grains ( $D$ ), la densité de dislocation ( $\delta$ ) et le stress ( $\varepsilon$ ) donnés dans le tableau (III.8) sont calculés par les formules (III. 4 et III.5). D'après les résultats, les faibles valeurs de stress et de la densité de dislocation sont observées pour la couche  $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_{0.3}(\text{MnS})_{0.7}$ . Par conséquent, cet échantillon présente la meilleure qualité cristalline de nos couches composite.

**Tableau III.8: Résultats des tailles des grains et de stress en utilisant la méthode de Scherrer et Williamson-Hall des couches  $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_x(\gamma\text{-MnS})_{1-x}$  thin films.**

composition	$D_{\text{Scherrer}}$ (nm)	$D_{\text{W-H}}$ (nm)	Contraintes W-H ( $10^{-3}$ )	Dislocation ( $\delta$ ) ( $10^{-4}$ ligne/nm <sup>2</sup> )	Épaisseur (nm)
$\gamma\text{-MnS}$	65.582	62.8	1.43	2.33	303.4
$(\text{Bi}_2\text{S}_3)_{0.7}(\gamma\text{MnS})_{0.3}$	36.201	37.5	1.12	7.63	161.7
$(\text{Bi}_2\text{S}_3)_{0.5}(\text{MnS})_{0.5}$	49.916	55.9	2.89	4.01	76.54
$(\text{Bi}_2\text{S}_3)_{0.3}(\text{MnS})_{0.7}$	50.175	46.72	2.02	3.98	138.9
$\text{Bi}_2\text{S}_3$	43.6	27.7	6.33	5.26	190

On s'aperçoit à partir du tableau ci-dessus, que la taille des cristallites de la phase  $\gamma\text{-MnS}$  a diminué avec l'augmentation de la concentration du Bismuth (Bi), ceci signifie que l'incorporation du Bi dégrade la cristallinité du  $\gamma\text{-MnS}$ .

La figure (III.15) représente l'évolution du pic correspondant au plan (310) en fonction de la concentration  $x$ . A partir de la comparaison des spectres, nous observons un léger décalage (shift) des pics des composites par rapport à ceux du  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  pur. Le déplacement est observé pour les grandes valeurs de  $2\theta$ . Par conséquent, le décalage des pics influe sur les paramètres de réseau de la structure et influe sur la taille de la maille.

La variation de la taille de la maille de  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  suggère que l'atome de Manganèse Mn ne peut s'incorporer qu'en site de substitution à la place de l'atome de Bismuth Bi ou

en interstice entre les atomes de Bi et de soufre S. Le rayon ionique du Manganèse ( $\text{Mn}^{2+} = 0.8 \text{ \AA}$ ) est inférieure à celui du Bismuth ( $\text{Bi}^{3+} = 1.2 \text{ \AA}$ ), le plus probable et que l'incorporation s'effectue dans des sites interstitiels, plutôt que des sites de substitution. On peut aussi suggérer que le shift peut être induit par l'effet des deux phénomènes (insertion + contrainte) en même temps. Cet effet de déformation et décalage a été observé par plusieurs auteurs [17, 18].

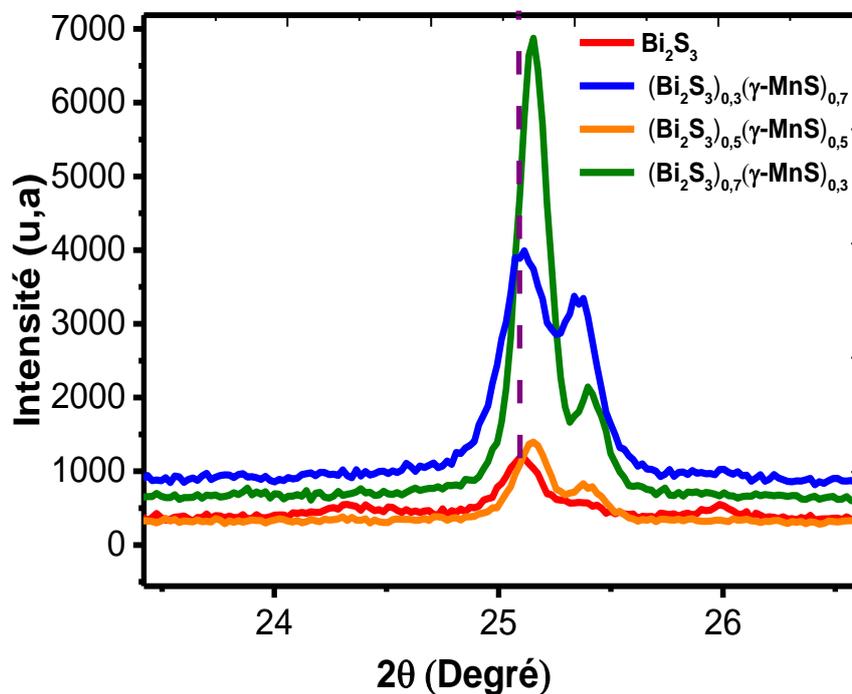


Figure.III.15. Décalage des pics selon le plan (310) des composites  $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_x(\gamma\text{-MnS})_{1-x}$ .

Dans la figure (III.16), les paramètres du réseau a, b et c du matériau  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  varient avec l'augmentation de la concentration du Mn. Ceci peut être attribué à la rétention des contraintes dans les couches les plus minces caractérisées par une sorte de dilatation de la maille cristalline.

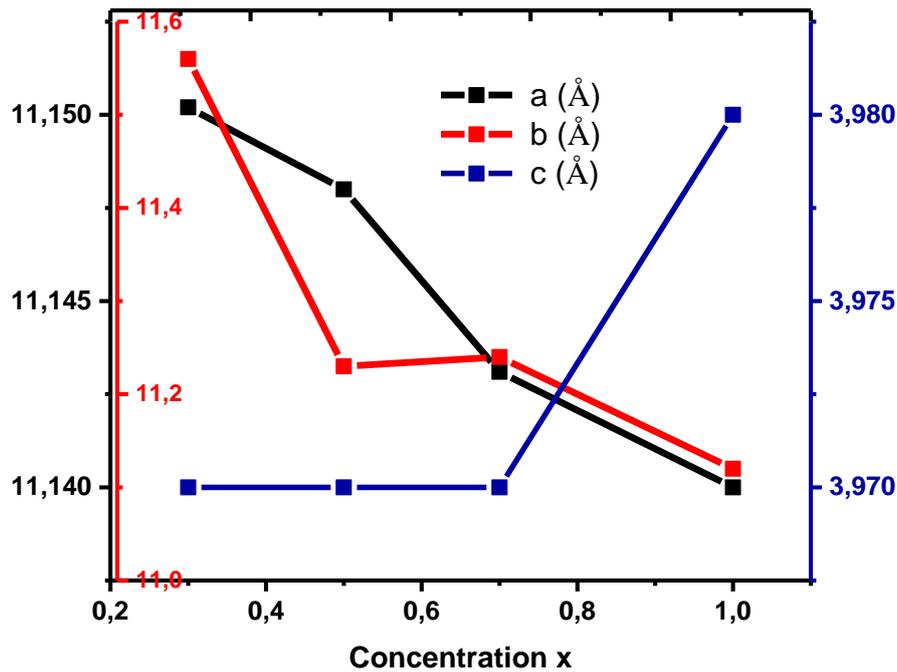


Figure.III.16. Variation des paramètres de maille de  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  en fonction de la concentration x.

### III.5.1. Etude morphologique des couches minces

L'analyse des couches minces à base de  $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_x(\gamma\text{-MnS})_{1-x}$  par la technique MEB – EDS (Microscopie Electronique à Balayage couplée à la Spectrométrie d'Emission X Dispersive en Energie) JEOL-JSM 5800 a été effectué au niveau de notre laboratoire LECM. Cette technique microanalytique est l'une des rares méthodes dites « non destructives » capables de renseigner à la fois sur la morphologie et la composition des échantillons. Pour l'observation, les substrats ont été découpés de  $1\text{mm}^2$ . Une fine couche de la laque d'argent est déposée sur la face arrière du substrat pour faciliter l'écoulement des charges.

#### 1. Observation en MEB des couches minces déposées

La morphologie de la surface des couches minces obtenues est déterminée à partir des images MEB qui n'était pas accessible par la mesure de la diffraction des rayons X. les résultats sont représentés dans les figures (III.17) (a, b, c, d, e).

La figure (III.17.a), représente l'image MEB de l'échantillon  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ . On voit que la surface de la couche est composée d'un enchevêtrement de cristaux en forme d'aiguilles nanométriques entrelacées orientés perpendiculairement au substrat. La surface est totalement recouverte. Cette observation a été remarquée aussi par M. Boukhalfa et al [19] lorsqu'ils ont étudié le  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  en utilisant la technique spray pyrolysis.

La figure.(III.17.b), représente la morphologie de la surface de l'échantillon  $\gamma\text{-MnS}$ . Il est clairement démontré que la taille des cristallites est plus en moins importante, ce qui confirme les résultats de diffraction des rayons X. Nous observons également pour cet échantillon que les cristallites présentent une forme sphérique. Des images similaires ont été aussi observées par d'autres chercheurs [11, 20].

La figure (III.17.c), correspond aux phases mixtes de  $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_{0,3}(\gamma\text{-MnS})_{0,7}$ , une distribution non uniforme est observée. Une région a un aspect granulaire de faible taille. En effet, dans l'autre région, on peut distinguer des particules de forme en riz.

Comme on peut le voir sur la figure (III.17.d) de  $(x = 0,5)$ , la surface est homogène avec absence de vides et de fissures. La figure (III.17.e), présente différentes particules similaires à l'image précédente.

À partir de ces images, nous pouvons observer que les atomes de  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  affectent sur la forme et la taille des grains de  $\gamma\text{-MnS}$ , ce qui est en accord avec nos résultats de diffraction. C'est-à-dire que la forme des cristallites dépend de la concentration  $x$ , ce qui est observé aussi par L. X. Yang et al [21] et M. Boukhalfa et al [19].

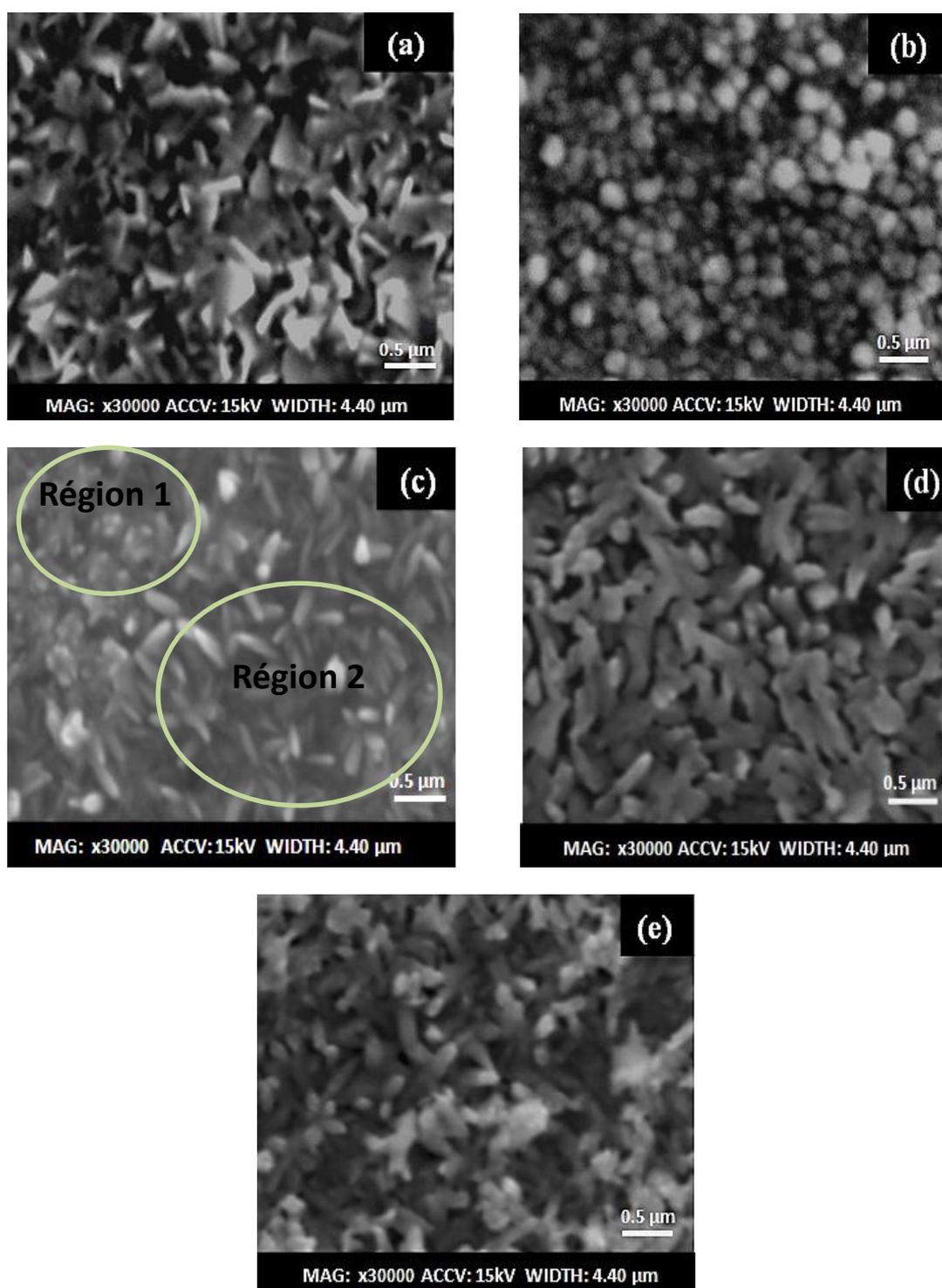


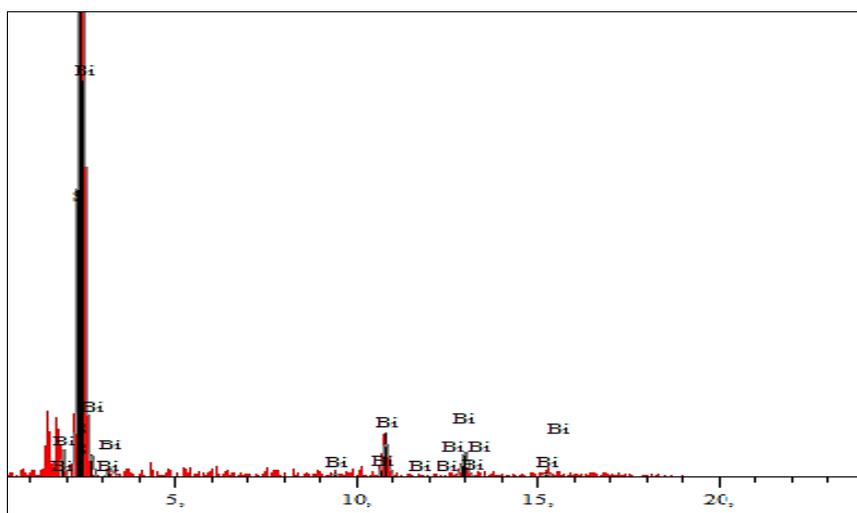
Figure.III.17. Images MEB des échantillons  $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_x(\gamma\text{-MnS})_{1-x}$  : (a): $\text{Bi}_2\text{S}_3$ , (b):  $\gamma\text{-MnS}$ , (c):  $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_{0.3}(\gamma\text{-MnS})_{0.7}$ , (d):  $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_{0.5}(\gamma\text{-MnS})_{0.5}$ , (e):  $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_{0.7}(\gamma\text{-MnS})_{0.3}$

## 2. Analyse par EDS des échantillons analysés $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_x(\gamma\text{-MnS})_{1-x}$

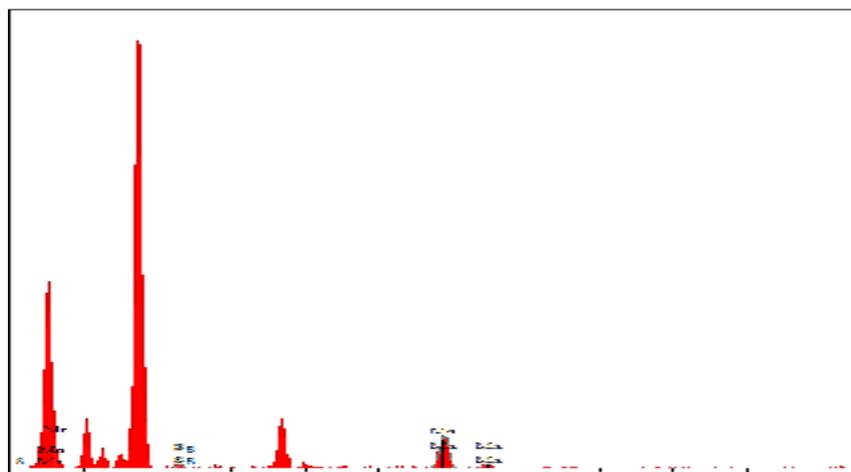
Afin de confirmer la composition de nos films, nous avons eu recours à l'analyse par EDS à l'aide d'un microscope électronique à balayage équipé d'une telle analyse. Sur les figures (III.18: a, b, c, d, e), nous avons rapporté les spectres EDS typiques obtenus dans nos films. Comme on peut le voir, nos films sont composés de Mn de Bi et de S. L'élément Si présent dans le spectre provient du substrat en verre. Les pics relatifs au Mn, Bi et au S sont faibles pour deux raisons d'abord parce que nos films sont minces d'une part et la profondeur de pénétration des électrons est élevée ce qui explique l'apparition du pic Si relatif au substrat. Nous remarquons que le taux du soufre (5.151%) est plus faible que celui du Manganèse (94.849%) pour la formation du  $\gamma\text{-MnS}$  (voir tableau.III. 9). Cependant nous avons remarqué que l'incorporation du Bi dans la solution améliore le contenu du soufre dans les films. Nous constatons également l'excès du Bi dans les couches composites. Les phénomènes entrant en jeu sont en effet très mal connus dans le cas des films à plusieurs atomes et particulièrement les composites. Une étude plus poussée avec des moyens de caractérisation plus performants (analyse RBS (Rutherford Backscattering Spectroscopy)) est nécessaire pour la détermination exacte de la stœchiométrie des films et l'influence des paramètres de dépôt.

**Tableau. III.9. Analyse quantitative des échantillons  $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_x(\gamma\text{-MnS})_{1-x}$ .**

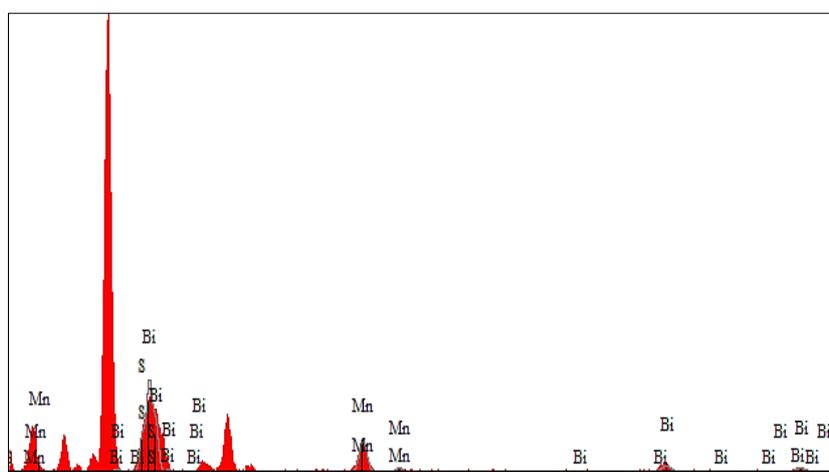
Composition	Pourcentage en poids (%)			Pourcentage atomique (%)		
	Mn	S	Bi	Mn	S	Bi
$\gamma\text{-MnS}$	94.849	5.151	-	91.5	8.5	-
$(\text{Bi}_2\text{S}_3)_{0.7}(\gamma\text{-MnS})_{0.3}$	2.18	22.702	75.108	3.45	64.12	32.42
$(\text{Bi}_2\text{S}_3)_{0.5}(\gamma\text{-MnS})_{0.5}$	26.019	12.627	61.355	47	23	29
$(\text{Bi}_2\text{S}_3)_{0.3}(\gamma\text{-MnS})_{0.7}$	21.32	9.219	69.45	38	28	33
$\text{Bi}_2\text{S}_3$	-	12.126	87,874	-	47	52,9



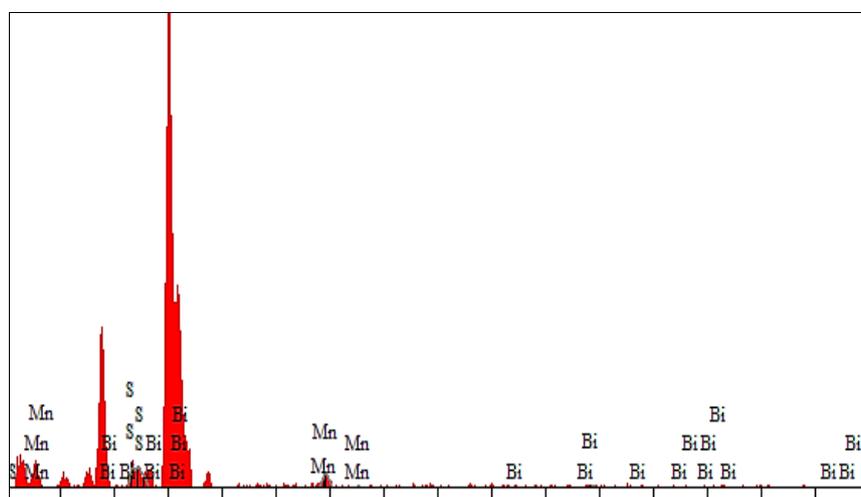
(a):  $\text{Bi}_2\text{S}_3$



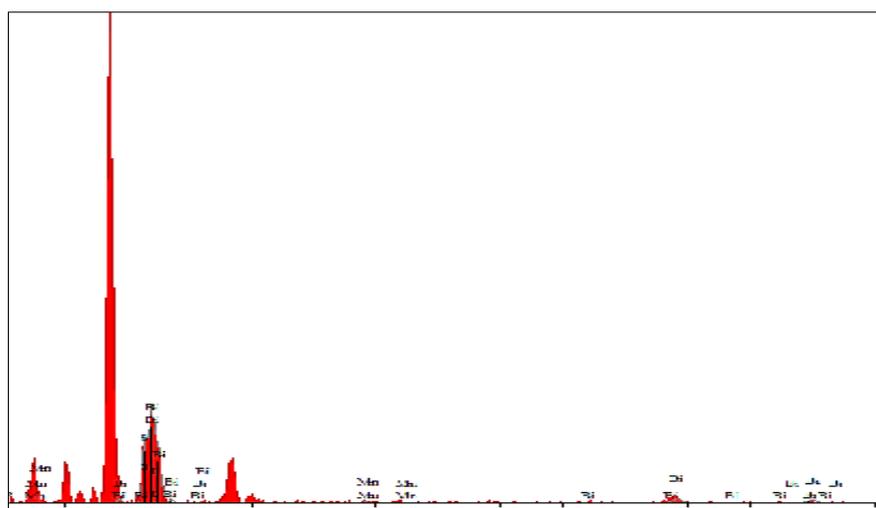
(b):  $\gamma\text{-MnS}$



(c):  $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_{0.3}(\gamma\text{-MnS})_{0.7}$



(d):  $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_{0.5}(\gamma\text{-MnS})_{0.5}$



(e):  $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_{0.7}(\gamma\text{-MnS})_{0.3}$

Figure. III. 18. Spectres EDS des couches minces  $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_x(\gamma\text{-MnS})_{1-x}$ .

(a):  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ ; (b):  $\gamma\text{-MnS}$ ; (c):  $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_{0.3}(\gamma\text{-MnS})_{0.7}$ ; (d):  $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_{0.5}(\gamma\text{-MnS})_{0.5}$ ; (e):  $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_{0.7}(\gamma\text{-MnS})_{0.3}$ ;

## Conclusion

La caractérisation structurale des échantillons déposés a été effectuée par la diffraction des RX, cette technique nous a permis de confirmer la coexistence des deux composés binaires  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  et  $\gamma\text{-MnS}$  dans les couches composites élaborées. La microscopie à balayage a été utilisée pour étudier la morphologie des couches déposées. Cette analyse a révélé que les couches minces déposées sont uniformes, compactes et couvrent très bien la surface de leur substrat. En plus, l'analyse élémentaire EDS a détecté la présence des trois matériaux en l'occurrence le Bi, Mn et le soufre S dans les couches minces.

## Références

- [1] Jean-Jacques Samueli, 'La découverte des rayons X par Röntgen', Würzburg en Allemagne, 28 décembre 1895.
- [2] Eric. Lifshin, X-ray characterization of materials. Weinheim . New York . Chichester. Brisbane. Singapore Toronto. Wiley-VCH, 1999.
- [3] Kebbab zoubir 'préparation et caractérisation structurale et optique des matériaux CdO, CdS, ZnO, PbS en couche mince par la technique spray et calcul théorique sur ces matériaux. Thèse de doctorat, université de sidi bel abbes, année universitaire 2003/2004.
- [4] R. Tripathi, A. Kumar, C. Bharti, T.P. Sinha, Current Applied Physics 10(2) (2010) 676-681.
- [5] G. K. Williamson, W. H. Hall: Acta Metall. 1 (1953) 22.
- [6] A. Yilmaz, Phys. Scr. 83 (2011) 045603 (5)
- [7] C. Ulutas, O. Erken, M. Gunes, C. Gumus. Physica B: Physics of Condensed Matter 588 (2020) 412175
- [8] T. Wayne Sproull, in "X-Rays in practice", Edition New York, London (1946).
- [9] Sunil H. Chakia, Sanjaysinh M. Chauhana, Jiten P. Tailorb, Milind P. Deshpande. JMRTEC-218; 6. 2016.
- [10] DongBo Fan, Hao Wang, YongCai Zhang, Jie Cheng, Bo Wang, Hui Yan. Materials Chemistry and Physics 80 (2003) 44-47
- [11] C. Ulutas, E. Guneri, F. Kirmizigul, G. Altindemir, F. Gode, C. Gumus. Materials Chemistry and Physics 138 (2013) 817e822
- [12] M. Madoun a, R.Baghdad a,n, K.Chebbah a, M.A.Bezzerrouk a, L.Michez b, N. Benramdane. Materials Science in Semiconductor Processing. 2013.
- [13] M. A. Khatir, mémoire de magister: 'préparation et caractérisation des couches minces de composite  $\text{Bi}_2\text{S}_{3(x)}\text{PbS}_{(1-x)}$  obtenues par Spray Pyrolysis', 2008-2009, Université de Sidi Bel Abbès, Algérie.

- [14] C. Gao, H. Lie Shen, Z. Shen, L. Sun, “Influence of SnS buffer layers on the growth and properties of nanostructured  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  films by chemical bath deposition”, *Applied Surface Science* 257 (2011) 4439–4442.
- [15] F. Ynineb, A. Hafdallah, M.S. Aida, N. Attaf, J. Bougdira, H. Rinnert, S. Rahmane. *Materials Science in Semiconductor Processing* 16 (2013) 2021–2027
- [16] Sahraoui Kamel, Fabrication et Caractérisations Optique et Electrique de Couches Minces de Matériaux Composites de Type  $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_x(\text{Ag}_2\text{S})_{1-x}$ , Thèse doctorat (2017), université de Sidi Bel Abbas.
- [17] A. Nakrela, N. Benramdane, A. Bouzidi, Z. Kebbab, M. Medles, C. Mathieu. *Results in Physics* 6 (2016) 133–138.
- [18] M.N. Amroun, M. Khadraoui , R. Miloua, Z. Kebbab, K. Sahraoui. *Optik* 131 (2017) 152–164.
- [19] M. Boukhalifa, N. Benramdane, M. Medles, A. Outzourhit, A. Bouzidi , H. Tabet-derraz. *Results in Physics* 3 (2013) 30-37.
- [20] S. Biswas, S. Kar, S. Chaudhuri. *Journal of Crystal Growth* 284 (2005) 129–135.
- [21] J. Xu, X. Yang, H. Wang, X. Chen, C. Luan, Z. Xu, Z. Lu, V.A.L. Roy, W. Zhan, C.- S. Lee *Nano letters* 11(10) (2011) 4138-4143.

# CHAPITRE IV

**Caractérisation optique des composites en couches  
minces  $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_x (\gamma\text{-MnS})_{1-x}$**

## Introduction

Les méthodes optiques permettent de caractériser un grand nombre de paramètres. Elles présentent l'avantage sur les méthodes électriques, d'être non destructives et de ne pas exiger la réalisation, toujours délicate, de contacts ohmiques. Elles permettent de remonter dans la mesure du possible à grand nombre des paramètres tels que les constantes optiques, le gap optique, l'épaisseur du matériau, l'absorption, ... etc.

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, et nous présenterons par la suite les résultats obtenus pour nos échantillons réalisés.

### IV.1. Les équations de Maxwell

La propagation des ondes électromagnétiques est régie par les équations dites de Maxwell qui a montré son existence en 1873, que nous rappelons [1]:

- **Equation de Maxwell-Faraday :**

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

avec :  $\vec{E}$  est le vecteur du champ électrique.  $\vec{B}$  : Le vecteur du champ magnétique.

- **Equation de Maxwell-Gauss :**

$$\text{div}.\vec{D} = 0 \quad (\text{IV.2})$$

avec  $\vec{D}$  : Densité de la charge.

- **Equation de Maxwell-Ampère [2]:**

$$\overrightarrow{\text{rot}}\vec{B} = \mu\vec{j} + \mu\frac{\partial\vec{D}}{\partial t} \quad (\text{IV.3})$$

avec  $\vec{j}$  : La densité du courant électrique.  $\mu$  : Perméabilité magnétique du matériau ( $\mu = \mu_0 \cdot \mu_r$ ).  $\mu_0$  : Perméabilité magnétique du vide est égal à  $1.25 \cdot 10^{-6} \text{ m. Kg.C}^{-2}$ .

$\mu_r$  : perméabilité relative du matériau.

- **Equation du flux magnétique :**

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

A ces équations, on ajoute d'autres équations appelées équations du matériau, qui permettent de décrire l'action de champs sur le matériau :

$$\vec{D} = \vec{\epsilon} \times \vec{E} \quad (\text{IV.5})$$

$\vec{\epsilon}$  : La permittivité diélectrique du matériau.  $\vec{E}$  le vecteur du champ électrique.

$$\vec{B} = \vec{\mu} \times \vec{H} \quad (\text{IV.6})$$

avec  $\vec{H}$  le vecteur du champ magnétique.

$$\vec{J} = \vec{\sigma} \times \vec{E} \quad (\text{IV.7})$$

avec  $\sigma$  la conductivité électrique.

## IV.2. Coefficient d'absorption

La transition de la bande de valence vers la bande de conduction dans un matériau semiconducteur ne peut avoir lieu que si l'énergie de l'électron le permet (égale au moins à celle de l'énergie de la bande interdite  $E_g$ ). Dans un processus d'absorption optique, une partie de l'énergie lumineuse est utilisée pour satisfaire aux besoins énergétiques nécessaires à ces transitions.

### IV.2.1. Loi de Lambert-Bouguer

L'intensité  $I$  des radiations diminue lorsque le faisceau lumineux traverse un milieu matériel. L'intensité suit la loi de Lambert-Bouguer, dont l'expression est [3]:

$$I = I_0 \cdot e^{-\alpha d} \quad (\text{IV.8})$$

avec:  $\alpha$ : est le coefficient d'absorption du milieu.  $d$  l'épaisseur du matériau.

D'autre part, on sait en outre que l'intensité lumineuse est proportionnelle au carré du module du champ électrique  $E$ , soit [3]:

$$I \propto E^2 \cdot e^{-2\omega \frac{k}{c} d} \quad (\text{IV.9})$$

avec  $\omega$ : pulsation de l'onde monochromatique.  $c$  la célérité de la lumière égale à  $3 \cdot 10^8$  m/s dans le vide.  $k$  le coefficient d'extinction.

Par comparaison des expressions des intensités, l'on obtient

$$\alpha = 2 \frac{2\pi k}{T c} \Rightarrow \alpha = \frac{4\pi k}{\lambda} \quad (\text{IV.10})$$

### IV.3. Optique des couches minces

Une couche mince est généralement obtenue sur un substrat en verre. L'existence inéluctable de ce support et la présence d'une couche de faible épaisseur complique sérieusement 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 (voir figure IV.1). A noter que de tels résultats ne sont jamais observés lors des études de matériaux massifs.

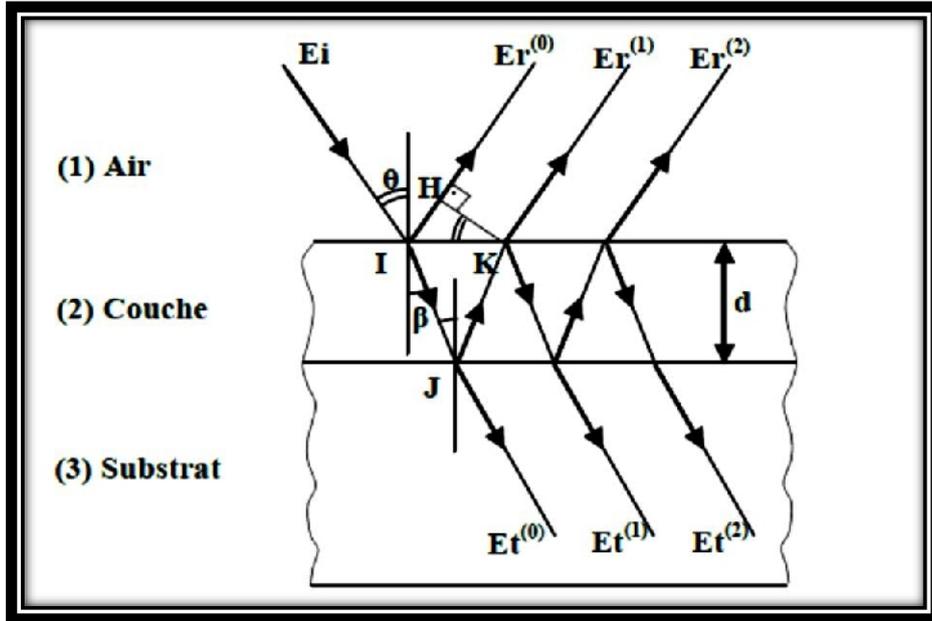


Figure IV.1: Phénomènes de réflexion multiples dans une couche mince.[1]

### IV.4. Les transitions optiques

Parmi les états d'énergie, l'énergie la plus basse est la plus stable. Par conséquent, les électrons dans les semi-conducteurs ont tendance à rester dans cette bande d'énergie. S'ils sont excités par une énergie thermique, de la lumière ou des faisceaux d'électrons par exemple, les électrons absorbent ces énergies et transitent vers des états plus hauts qui sont instables. En outre, la relaxation est le processus inverse des électrons pour prendre des états stables, c'est-à-dire, ils transitent vers des états à basse énergie au

cours de certaines durées de vie. L'excitation et le processus de relaxation entre la bande de valence et la bande de conduction sont représentés dans la figure suivante :

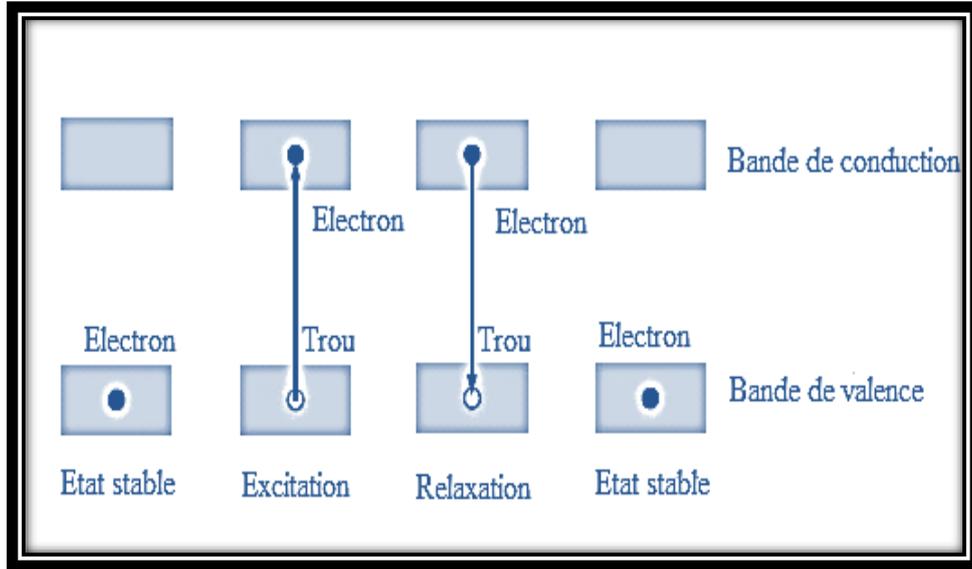


Figure IV.2: L'excitation et la relaxation entre les bandes de valence et de conduction[5].

On distingue quatre types de transitions optiques :

- transition directe;
- transition directe interdite ou non permise;
- transition indirecte;
- transition indirecte interdite.

On s'intéresse dans ce chapitre par les transitions directe et indirecte.

#### a. Transition directe

La transition directe se fait dans le cas où le niveau d'énergie maximal de la bande de valence s'aligne sur le niveau d'énergie minimal de la bande de conduction par rapport à la quantité de mouvement. On admet que cette 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 [5]:

$$P_{mn}(\vec{k}_1) = P_{mn}(0) + \frac{dP_{mn}(0)}{d\vec{k}_1} \vec{k}_1 + \dots \quad (\text{IV.11})$$

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

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

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

avec  $\vec{k}$  le vecteur d'onde et  $P_{mn}$  la probabilité de transition.

**b. Transition indirecte**

La transition est dite indirecte lorsque le minimum de la BC et le maximum de la BV ne sont pas alignés. Outre l'électron et le photon, on a besoin de la participation d'un phonon pour conserver la quantité de mouvement du cristal.

Les phonons sont des pseudo- particules associées aux vibrations des ions du cristal et emportent une partie de l'énergie, qui est utilisé par l'électron dans la transition indirecte. Les phonons forment une part essentielle de l'agitation thermique. Le nombre de phonons donné par la statistique de Bose- Einstein [6]:

$$N_{Ph} = \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega}{K_B T}} - 1} \tag{IV.12}$$

avec  $N_{Ph}$ : est le nombre de phonons.  $\hbar$  la constante de Planck égale à  $(h / 2\pi)$ .  $K_B$  la constante de Boltzman.  $T$  la température.

La figure suivante représente les deux transitions optiques :

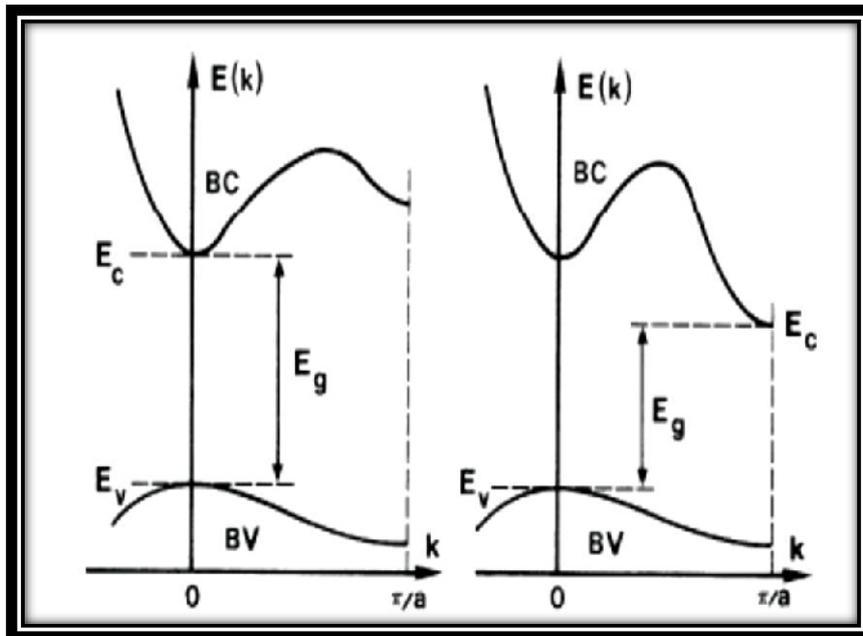


Figure IV.3: transition d'un électron à gap direct (à gauche) – transition d'un électron à gap indirect (à droite) [3].

#### IV.5. Le gap optique ( $E_g$ )

Si un faisceau de photons avec  $h\nu > E_g$  tombe sur un semi-conducteur, il y aura une certaine absorption prévisible, déterminée par les propriétés du matériau. [7]

La théorie de l'absorption inter-bandes montre que le coefficient d'absorption près du seuil en fonction de l'énergie obéit à la relation de Tauc et qui est utilisée pour déterminer l'énergie de bande interdite pour différents films minces [8-10]:

$$(\alpha h\nu) = A_n (h\nu - E_g)^n \quad (\text{IV.13})$$

où  $A_n$  le paramètre de probabilité pour la transition et par exemple l'énergie de gap optique. Pour les transitions directes permises, le coefficient  $n$  prend la valeur  $n = 1/2$  et pour la transition indirecte,  $n = 2$ . L'énergie de la bande interdite  $E_g$  est déterminée par l'extrapolation de la partie droite de la courbe à l'axe de l'énergie.

#### IV.6. L'énergie d'Urbach

Un désordre, appelé queues d'Urbach, lié à la largeur des états localisés disponibles aux frontières de la bande interdite optique des couches minces. Cette largeur des états localisés est directement liée à une queue exponentielle similaire pour la densité d'états près des bords de la bande et peut être exprimée par la dépendance spectrale du coefficient d'absorption. Lorsque le désordre devient trop important (par exemple avec l'apparition de liaisons pendantes ou d'impuretés dans le matériau), les queues peuvent se chevaucher (voir figure IV. 4). R. C. Rai [11] a interprété l'énergie d'Urbach  $E_u$  comme étant la largeur des bandes des états localisés à l'intérieur de la largeur de la bande interdite.

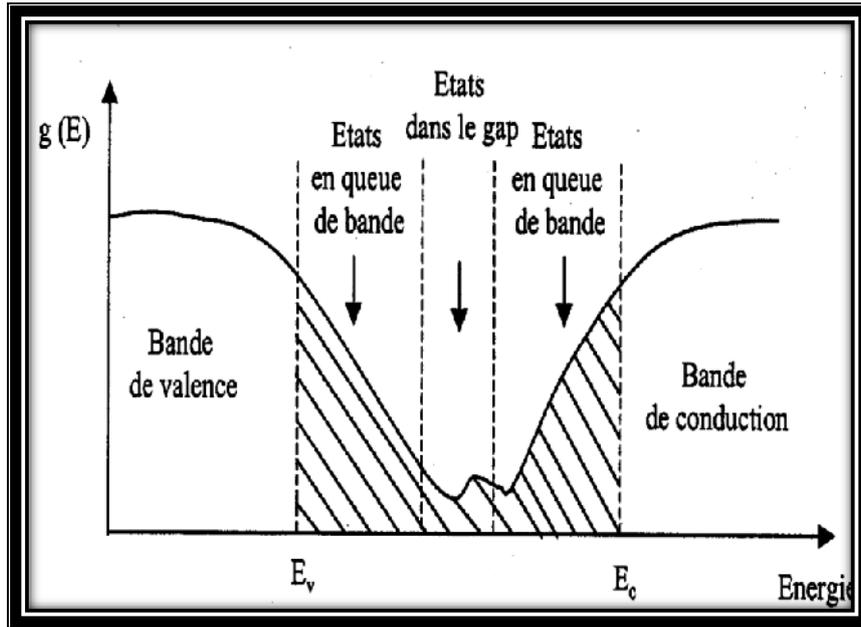


Figure IV.4: Fonction de distribution des états d'énergie dans les bandes [7].

L'énergie d'urbach est déduite à partir du coefficient d'absorption  $\alpha$  en utilisant la relation ci-dessous [12]:

$$\alpha = \alpha_0 \cdot \exp(h\nu/E_u) \quad (\text{IV.14})$$

avec  $E_u$  : est la largeur de queue de bande qui caractérise le désordre.

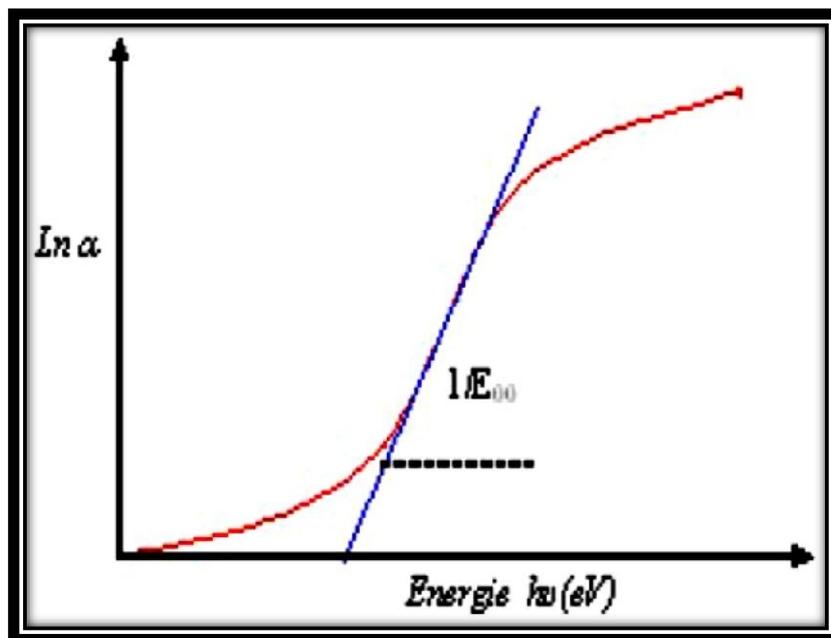


Figure. IV.5: Détermination du désordre par l'extrapolation à partir de la variation de  $(\ln\alpha)$  en fonction de  $h\nu$ .

L'estimation du désordre du film se fait par la détermination de la pente logarithmique,  $1/E_u$ , au milieu de la courbe de la figure (IV.5), l'inverse de cette pente représente le désordre 'Eu', c'est une énergie en (eV).

#### IV.7. Détermination des constantes optique par la méthode spPS

Les méthodes d'extraction des constantes optiques suscitent un grand intérêt pour les expérimentateurs. Il existe dans la littérature plusieurs travaux qui ont été publiés récemment et qui concernent la détermination des spectres des constantes optiques  $n$  et  $k$  des couches minces déposées sur un substrat en verre, dans cette étude nous avons utilisé la méthode appelé spPS (seed preprocessed Pattern Search) [12, 13]. Cette méthode est basée sur un algorithme très efficace lorsqu'il s'agit d'optimiser les fonctions continues, différentiables et bornées. Il se résume comme suit (figure IV.6)

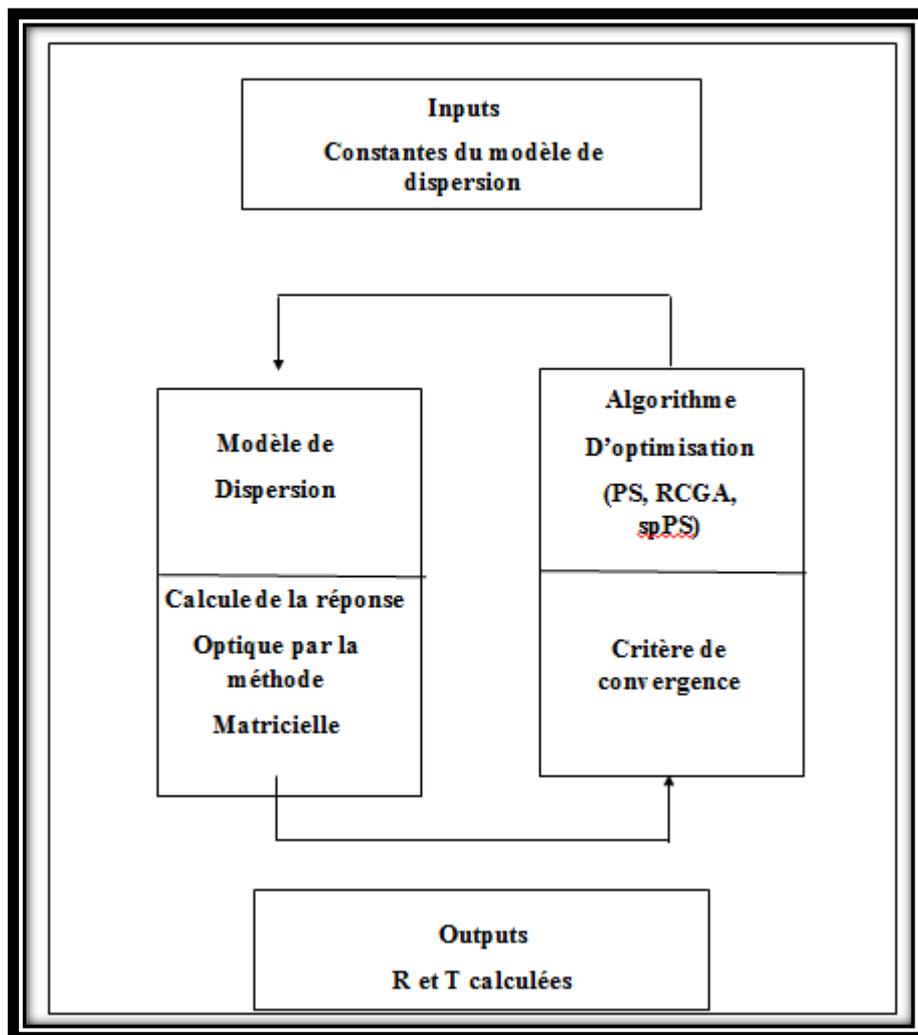


Figure.IV.6. Algorithme de la technique spPS.[12]

## IV.8. Technique de caractérisation optique

### IV.8.1. Appareillage utilisé

La méthode de caractérisation optique a été faite par un spectrophotomètre UV-Visible modèle JASCO V-570 au niveau de notre laboratoire ECM.

Les domaines de la spectroscopie sont liés généralement à un intervalle de longueur d'onde dans lequel les mesures sont appliquées. On peut distinguer les domaines suivants : ultraviolet-visible, infrarouge et micro-onde. Dans notre cas, il s'agit d'un spectrophotomètre à double faisceaux à bande passante variable de 0.1 à 10 nm, permet une normalisation du signal provenant de l'échantillon par rapport à un signal de référence dans le domaine UV, visible et le proche infrarouge. La figure ci-dessous représente un schéma représentatif d'un spectrophotomètre à double faisceaux :

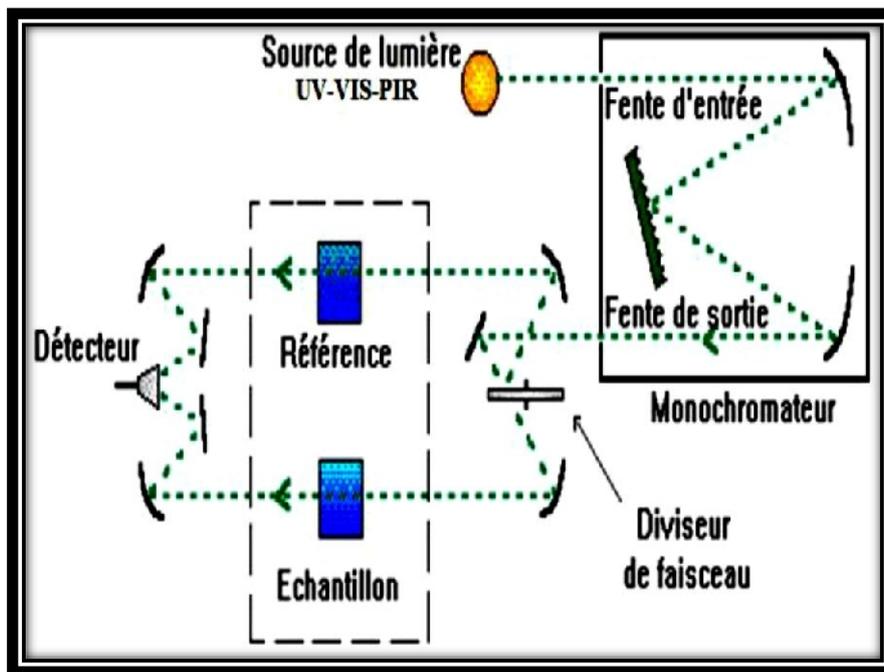


Figure. IV. 7: schéma représentatif d'un spectrophotomètre à double faisceaux [13].

Le spectrophotomètre comprend cinq parties essentielles:

➤ **Source lumineuse:**

Le rôle de la source est de fournir la radiation lumineuse.

➤ **Monochromateur:**

Le monochromateur a pour rôle de disperser le rayonnement poly chromatique provenant de la source et d'obtenir des radiations monochromatiques. Afin d'éviter de détériorer l'échantillon avec le rayonnement UV provenant de la source, celui-ci est placé à la sortie du monochromateur et ne sera donc traversé que par un domaine étroit de longueurs d'onde.

➤ **Diviseur de faisceau ou photomètre:**

La lumière monochromatique qui émerge du monochromateur est séparée en deux faisceaux qui traversent les compartiments de l'échantillon et de la référence.

➤ **Détecteur:**

Le détecteur convertit la lumière reçue en courant. Il est relié à un enregistreur ou un système numérique de stockage qui permettent de tracer un spectre d'absorption de l'échantillon analysé.

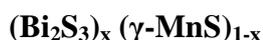
➤ **Porte échantillon:**

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 n'autorise que la mesure des spectres de réflectivité diffuse.

## IV.8.2. Résultats et discussions

a) **Détermination de la transmittance et la réflectance des composites**



Les spectres de transmittance et de réflectance ont été mesurés dans le domaine compris entre (200 nm et 2500 nm).

Le spectre de la transmittance peut être divisé en trois régions distinctes selon leurs variations (figure IV.8) :

- La région de faible longueur d'onde (inférieure à 300 nm) c'est la gamme de l'UV où la transmittance est presque nulle pour toutes les concentrations.
- La deuxième région couvre la gamme du visible (de 300 nm à 900 nm) : la transmittance croît de façon abrupte jusqu'à atteindre son maximum 80 % pour l'échantillon  $\gamma\text{-MnS}$ . La variation de l'allure (la montée) indique qu'il y a une transition optique. On remarque aussi l'absence des interférences qui sont dues aux réflexions multiples, ce qui explique que nos couches sont rugueuses.
- La troisième région située dans le proche infrarouge : la transmittance augmente aussi jusqu'à ce qu'elle se stabilise.

On voit que l'allure du composé  $\gamma\text{-MnS}$  est différente à celles des autres compositions. D'autre part, la transmittance atteint 76 % à  $\lambda = 550$  nm. Ulutas et al [14] ont obtenu le même résultat. Nous constatons aussi que la transmittance du composé  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  est faible (40%) dans le visible. Ce résultat a été trouvé également par d'autres auteurs [15].

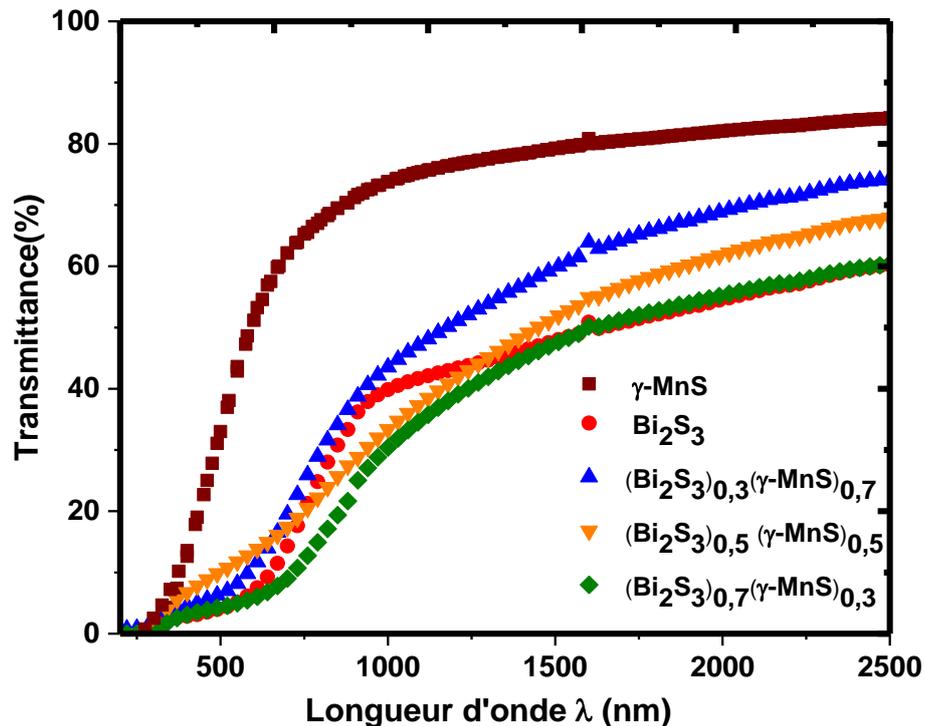


Figure. IV. 8: Spectres de transmittance des composites  $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_x (\gamma\text{-MnS})_{1-x}$ .

L'allure de la réflectivité pour les composites élaborées à différentes proportions est représentée sur la figure (IV.9). On voit que dans la gamme des faibles longueurs d'ondes [200 nm à 500 nm], la réflectivité diminue. C'est une région d'absorption

pour toutes les compositions. Au-delà de cette région, on remarque l'existence d'un pic qui se décale en changeant la concentration  $x$ , et qui devient assez large dans la gamme du proche infrarouge. La réflectance atteint la valeur élevée de 45% à  $\lambda = 800$  nm pour la concentration  $x = 0.7$ . K. Zein et al [16] ont trouvé que la réflectance des composites  $(\text{ZnS})_x (\text{MnS})_{1-x}$  atteint son maximum 25% pour  $x = 0.5$  pour la même longueur d'onde.

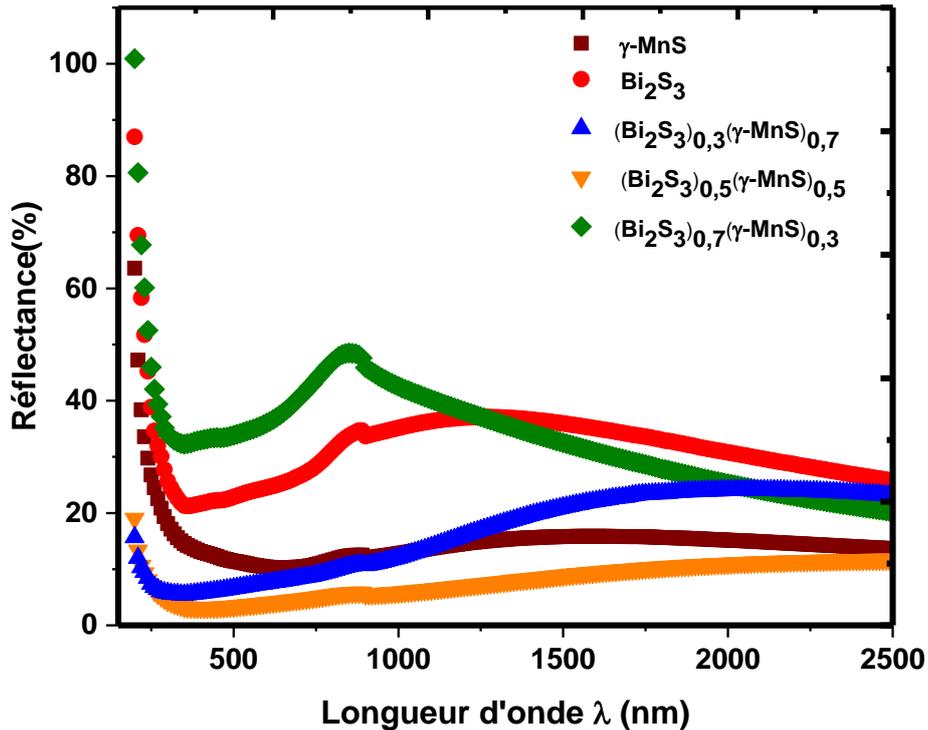


Figure. IV. 9: Spectres de réflectivité des composites  $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_x (\gamma\text{-MnS})_{1-x}$ .

**b) Détermination du coefficient d'absorption et énergie du gap optique des composites  $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_x (\gamma\text{-MnS})_{1-x}$**

D'après le tracé du coefficient d'absorption en fonction de l'énergie représenté sur la figure (IV.10), nous pouvons remarquer sa croissance progressive le long de l'intervalle étudié. En effet la forme de cette augmentation peut être probablement due à l'état de surface des échantillons. Les courbes obtenues peuvent être divisées en trois régions importantes :

- La première région inférieure à 1.5 eV où l'absorption est nulle c'est-à-dire que les photons d'énergie n'ont pas été absorbés par les couches minces à base de  $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_x (\gamma\text{-MnS})_{1-x}$

- La deuxième région (de 1.5 eV à 3 eV) : où l'absorption commence (le front d'absorption), on observe une variation de l'allure de façon exponentielle de l'ensemble des échantillons qui indique une transition directe. Cela veut dire que cette région caractérise l'existence du gap optique des composites  $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_x (\gamma\text{-MnS})_{1-x}$  dans les domaines visible et proche infrarouge.
- La troisième région : l'absorption continue à croître jusqu'à atteindre le maximum de l'ordre de  $5.10^5 \text{ cm}^{-1}$  (pour le  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ ). C'est un domaine de forte absorption apparaît aux énergies supérieures aux gaps optique. Cette valeur est comparable aussi avec celle trouvée par Mesa et al [17]. Nous remarquons que le coefficient d'absorption diminue lorsque l'énergie augmente dans l'intervalle [1,3 – 4 eV], sa valeur passe de  $4.10^5 \text{ cm}^{-1}$  à  $6.84.10^5 \text{ cm}^{-1}$ . Au-delà de 3,5 c'est-à-dire dans les hautes énergies l'augmentation du coefficient d'absorption devient plus importante, sa valeur peut atteindre l'ordre de  $5.10^5 \text{ cm}^{-1}$ . Nous pouvons voir aussi que l'ajout de  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  dans le  $\gamma\text{-MnS}$  améliore de façon significative l'absorption. Il pourra donc être utilisé comme un matériau absorbeur dans la fabrication des dispositifs photovoltaïques.

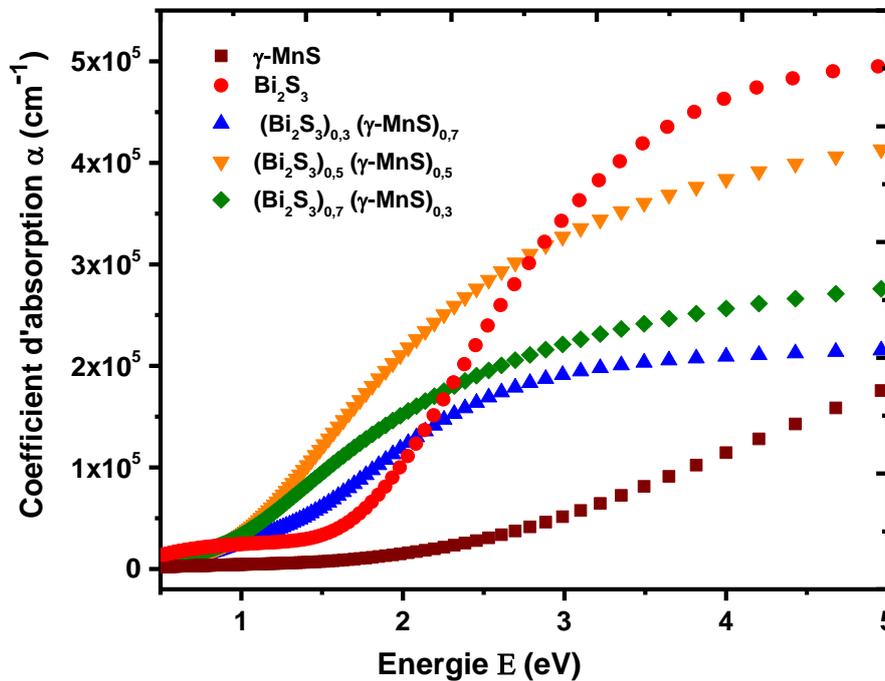
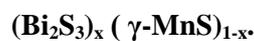


Figure. IV. 10: Le coefficient d'absorption en fonction de l'énergie pour les composites

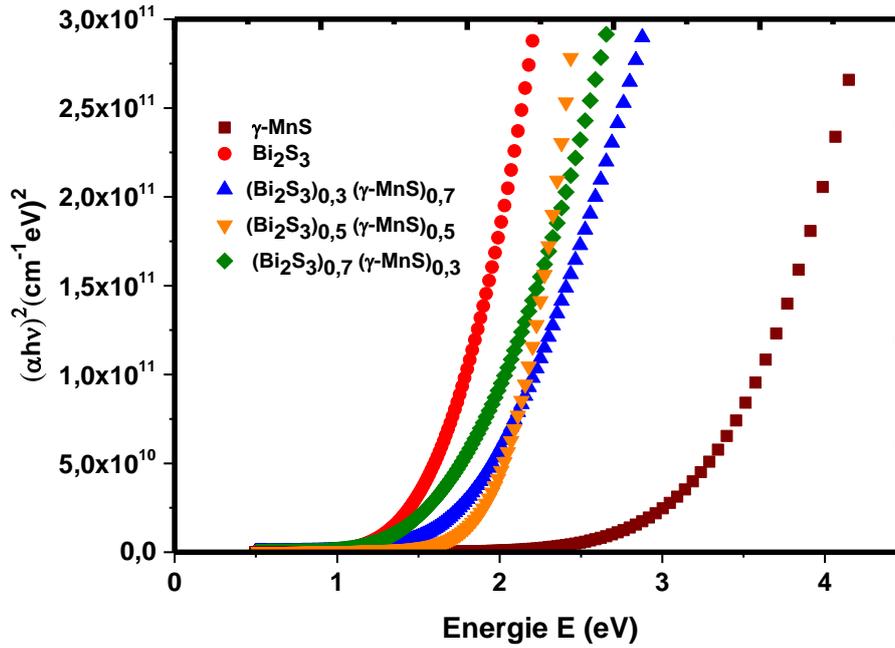


Pour la détermination des transitions interbandes fondamentales, nous avons illustré la relation de Tauc [11]:

$$\alpha h\nu = A_n (h\nu - E_g)^n \quad (\text{IV.15})$$

Avec  $A_n$  est une constante et  $n$  est un coefficient qui dépend du type de transition entre la bande de valence et la bande de conduction. Les valeurs de  $n$  permises sont 2 pour une transition directe permise, 1/2 pour une transition indirecte permise, 2/3 pour une transition directe interdite et 1/3 pour une transition interdite- interdite.

La figure (IV.11) représente le tracé de  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de l'énergie ( $E$ ) des films composites  $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_x(\gamma\text{-MnS})_{1-x}$  ( $x = 0 ; 0.3 ; 0.5 ; 0.7 ; 1$ ). En considérant que nos matériaux sont des semiconducteurs à gap direct, donc l'extrapolation de la partie linéaire avec l'axe des énergies donne les valeurs du gap direct indiquées sur le tableau (IV.1). Comme on peut le voir, le gap diminue avec l'ajout du  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ . Cette diminution des valeurs du gap optique peut être attribuée à l'augmentation de la concentration des atomes de Bi dans la solution, et les valeurs des gaps pour les composites à  $x = 0.3 ; 0.5 ; 0.7$  sont comprises entre les deux gaps des composés purs ( $x = 0$  et  $x = 1$ ), C'est-à-dire qu'on a pu moduler le gap en changeant la stoechiométrie des couches élaborées par spray pyrolysis, afin de couvrir le maximum d'énergie du spectre solaire. La même constatation a été obtenue aussi par plusieurs auteurs [8, 18]. X. Li et al [19] ont trouvé que l'énergie du gap des composites en couches minces  $\text{TiO}_2\text{-Bi}_2\text{S}_3$  situent dans l'intervalle des composés purs  $\text{TiO}_2$  et  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ .



**Figure. IV. 11:** Variation de  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de l'énergie des composites  $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_x (\gamma\text{-MnS})_{1-x}$ .

**c) Etude de la variation du gap optique en fonction de la composition  $x$  des composites  $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_x (\gamma\text{-MnS})_{1-x}$**

A partir des gaps d'énergie des composés binaires, il est possible de déterminer le gap d'énergie des composites en utilisant la loi de Vegard. C'est une loi empirique indiquant que les valeurs des propriétés d'un mélange de matériaux (gap d'énergie, paramètre de maille, constantes élastiques, etc...) peuvent être déterminées par une interpolation linéaire des valeurs des propriétés de ses composants. Cependant, les valeurs mesurées peuvent dévier de l'interpolation linéaire à cause de la taille relative des constituants, du volume relatif par électron de valence, les effets de la zone de Brillouin, et des différences électrochimiques entre les éléments. On doit alors introduire un paramètre de courbure dans l'expression afin de suivre les données expérimentales. Ce comportement peut être étudié à l'aide de la loi de Vegard modifiée [20, 21]:

$$E_g = xE_g(\text{Bi}_2\text{S}_3) + (1 - x)E_g(\gamma - \text{MnS}) - bx(1 - x) \quad (\text{IV. 16})$$

Où,  $E_g(\gamma\text{-MnS})$  et  $E_g(\text{Bi}_2\text{S}_3)$  sont la bande interdite énergétique du matériau binaire MnS et  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  respectivement,  $b$  est le paramètre de courbure qui prend en compte les

non linéarités de la bande d'énergie interdite du composite,  $x$  la variation stoechiométrique.

La figure (IV.12) montre les mesures de bande interdite optique des composites  $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_x (\gamma\text{-MnS})_{1-x}$  ajustées avec la loi de Vegard. La valeur calculée du paramètre de courbure  $b$  est égale à 2.355 eV. Ce résultat estimé est intéressant dans certaines études de la simulation en introduisant des corrections dans la valeur de la bande interdite du matériau. En effet, malgré l'avantage de ces études de simulation, en particulier la prédiction de structures et l'étude de certaines propriétés, certaines méthodes ne tiennent pas en compte des interactions entre les constituants de la matrice et ne donnent donc pas les vraies valeurs de l'énergie du gap. D'autre part, il a été mentionné que ce paramètre optique est principalement attribué à l'effet de confinement quantique [22, 23], ce qui le rend important pour l'étude et la conception de dispositifs utilisant des nanoparticules à base de ces composites.

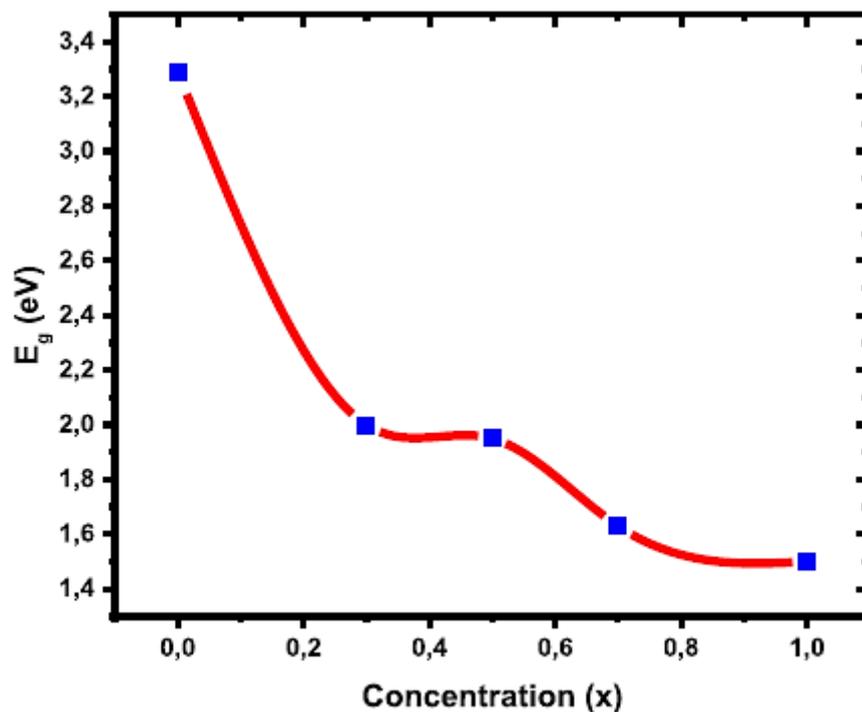


Figure. IV. 12: Bande interdite du rapport molaire des composites par rapport à la concentration  $x$ .

#### d) Détermination du désordre des couches composites $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_x (\gamma\text{-MnS})_{1-x}$

La figure (IV.13) représente la première dérivée de la transmittance en fonction de la longueur d'onde, qui montre un pic important lié à certains défauts structuraux et dislocations. En effet, dans le cas idéal, la première dérivée est estimée à un pic suffisamment fin. Cet effet peut être lié à un étalement de la densité d'états dans la bande interdite.

Sur cette figure, nous avons tracé la première dérivée de la transmittance en fonction de la longueur d'onde. On constate que la première dérivée de la transmittance présente un grand pic lié à certains défauts structuraux, conduisant à une diffusion de la densité d'état dans la bande interdite. Ce phénomène est conforme à l'étude structurale en termes de contrainte et de densité de dislocation déjà étudié dans le chapitre précédent.

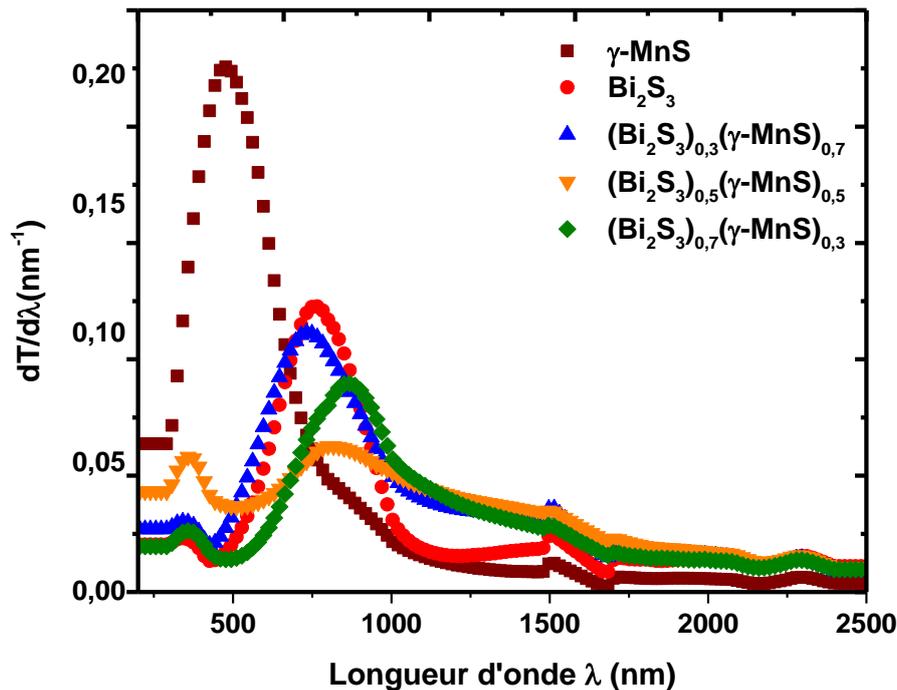


Figure. IV. 13. La première dérivée de la transmittance des composites  $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_x (\gamma\text{-MnS})_{1-x}$ .

Afin de confirmer ces défauts, il est possible d'interpréter la variation du coefficient d'absorption à l'aide du modèle empirique, qui stipule une variation exponentielle avec une énergie caractéristique appelée énergie d'Urbach, le coefficient d'absorption suit la loi suivante [24, 25]:

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{h\nu}{E_U}\right) \quad (\text{IV.17})$$

où  $\alpha$  est le profil d'absorption optique déduit expérimentalement et  $\alpha_0$  est une constante. Les valeurs de  $(E_U)$  sont calculées à partir de l'inverse de la pente de  $\text{Ln}(\alpha)$  en fonction de  $(h\nu)$  [26]:

$$\frac{1}{E_U} = \frac{d(\text{Ln}(\alpha))}{d(h\nu)} \quad (\text{IV.18})$$

Après ajustement de la courbe  $\alpha(E)$ , nous avons abouti aux valeurs de l'énergie d'urbach  $E_U$  regroupés dans le tableau (IV.1). En effet, la figure (IV. 14) montre la variation de  $\text{Ln}(\alpha)$  en fonction de l'énergie du photon et de l'énergie d'Urbach. D'après ces résultats, on peut constater qu'il existe des états de défauts dans ces films minces, ce qui confirme également les résultats de la diffraction. En particulier, on peut voir que la valeur minimale de l'énergie d'Urbach est obtenue pour  $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_{0,5} (\gamma\text{-MnS})_{0,5}$ . Cela montre que ces couches minces contiennent la densité minimale de défauts, ce qui est compatible avec l'étude structurale en termes de densité de dislocations. On peut voir aussi que le désordre des films diminue avec l'augmentation du bismuth dans les solutions. Par conséquent, il est fort probable que l'origine du désordre vient de la phase  $\gamma\text{-MnS}$ .

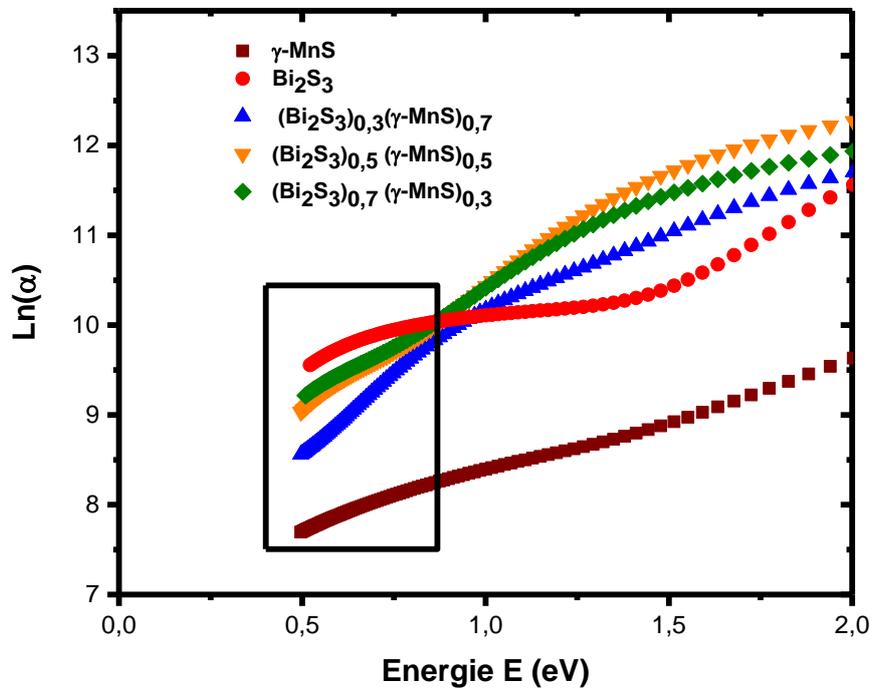


Figure. IV. 14. Tracé de  $\text{Ln}(\alpha)$  en fonction de l'énergie  $E$  des composites  $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_x (\gamma\text{-MnS})_{1-x}$ .

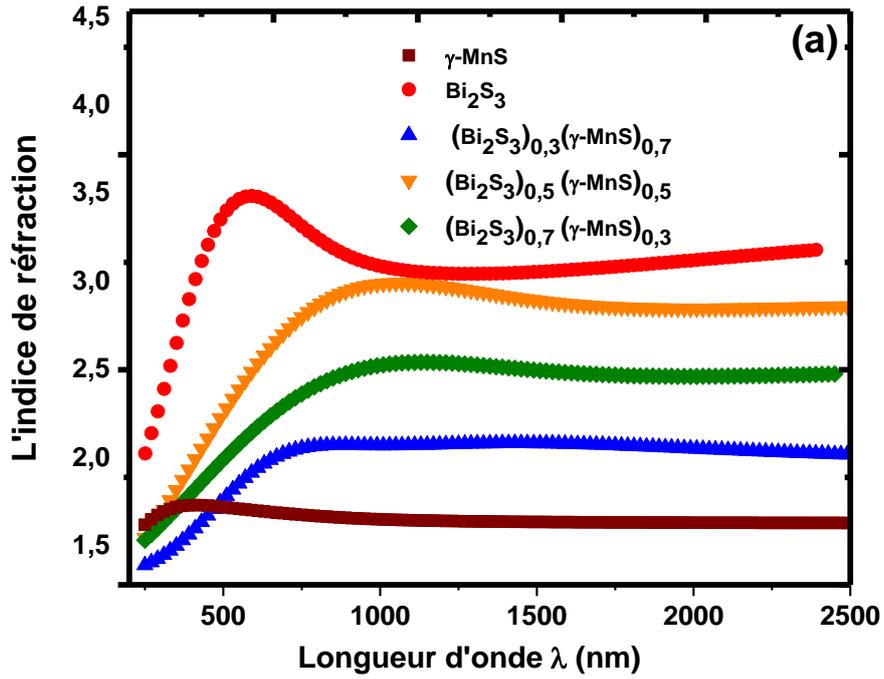
**Tableau IV.1. Résultats de l'énergie du gap et l'énergie d'urbach.**

Compositions	$E_g$ (eV)	$E_u$ (eV)
$\gamma\text{-MnS}$	3.29	0.85
$\text{Bi}_2\text{S}_3$	1.50	0.41
$(\text{Bi}_2\text{S}_3)_{0.3}(\gamma\text{-MnS})_{0.7}$	2	0.72
$(\text{Bi}_2\text{S}_3)_{0.5}(\gamma\text{-MnS})_{0.5}$	1.95	0.39
$(\text{Bi}_2\text{S}_3)_{0.7}(\gamma\text{-MnS})_{0.3}$	1.63	1.63

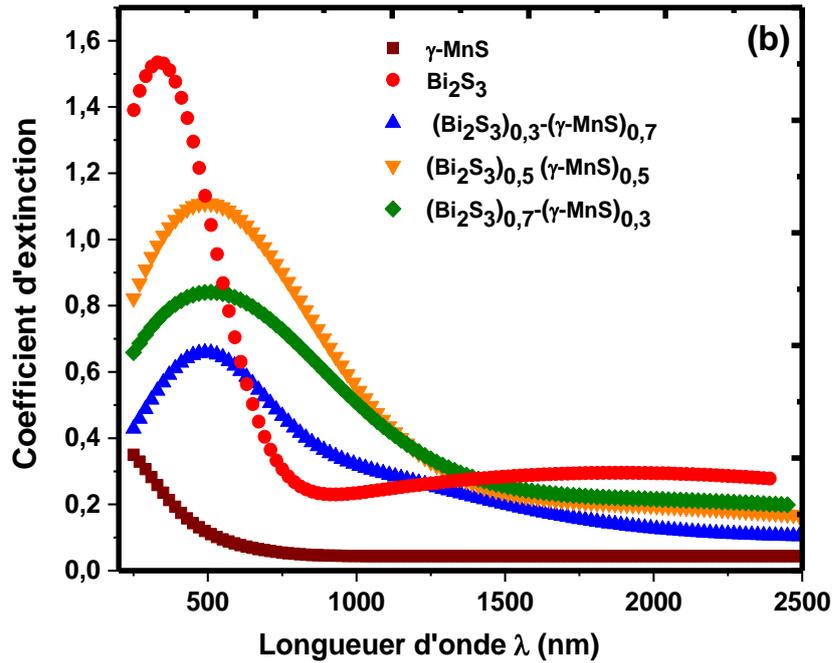
**e) Détermination des constantes optique des composites  $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_x(\gamma\text{-MnS})_{1-x}$** 

En utilisant la méthode d'extraction des constantes optiques spPS (seed preprocessed Pattern Search) [12], nous avons déterminé l'indice de réfraction  $n$ , le coefficient d'extinction  $k$ , les paramètres diélectriques  $\epsilon_1$  et  $\epsilon_2$  composites élaborés par spray pyrolysis. L'analyse des spectres (figure IV.15) (a et b) montre que  $n(\lambda)$  et  $k(\lambda)$  augmentent avec la concentration du Bi. L'indice de réfraction varie de 3,5 pour le  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  jusqu'à 1,7 pour le  $\gamma\text{-MnS}$ . D'autres auteurs ayant travaillé sur le  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  [18] ont trouvé que l'indice de réfraction peut avoir des valeurs comprises entre 1,7 et 2,5. Tandis que celui de  $\gamma\text{-MnS}$  varie de 1,2 jusqu'à 2,1. [16]

Le coefficient d'extinction mesure la perte d'énergie d'un rayonnement traversant une couche mince. Il prend aussi en compte l'absorbance car il est fortement lié au coefficient d'absorption  $\alpha$ , son allure est semblable à ce dernier. L'évolution du coefficient d'extinction  $k$  en fonction de la longueur d'onde  $\lambda$  pour les films minces composites  $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_x(\gamma\text{-MnS})_{1-x}$  est illustrée sur la figure (IV.15.b). Près de la limite d'absorption fondamentale, les valeurs de  $k$  sont élevées. Ils sont compris entre 1,53 pour le  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  et 0,35 pour le  $\gamma\text{-MnS}$ . L'analyse des spectres de la même figure a révélé aussi que dans la zone de transparence,  $k(\lambda)$  tend vers zéro.



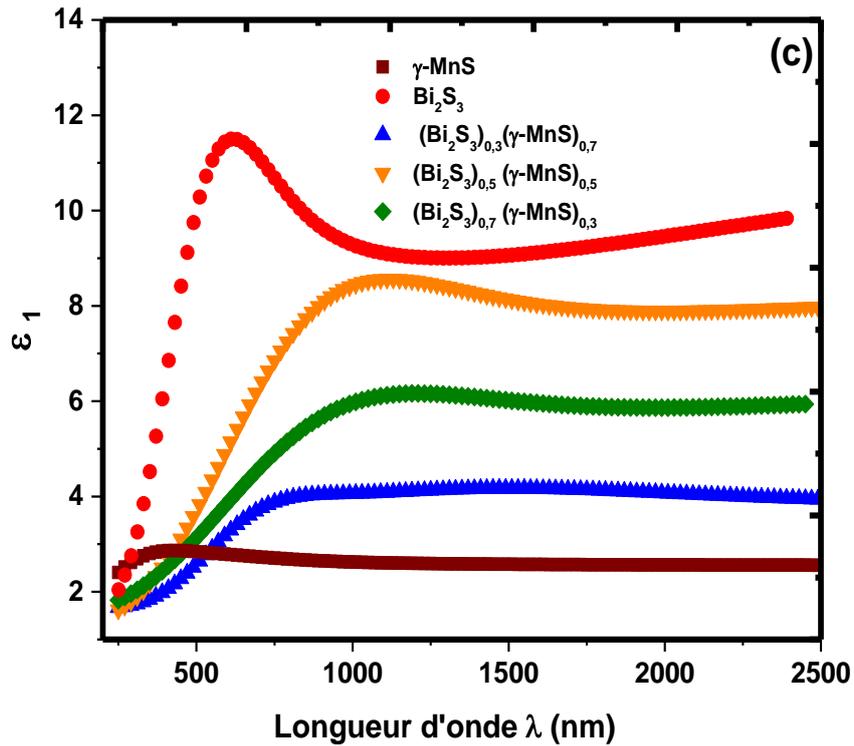
(a) L'indice de réfraction

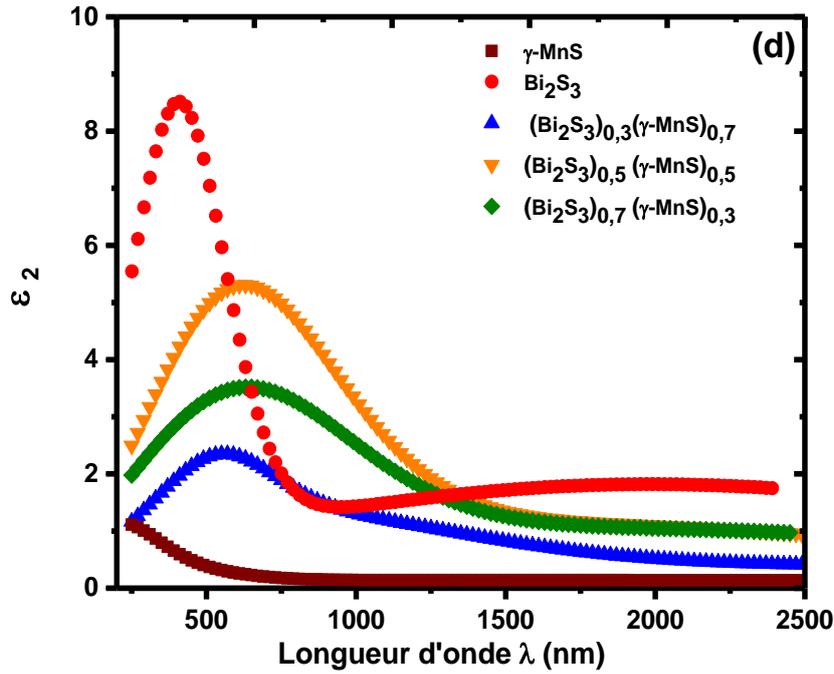


Coefficient d'extinction

Figure. IV. 15: L'indice de réfraction et le coefficient d'extinction des composites  $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_x (\gamma\text{-MnS})_{1-x}$ .

Sur les figures (IV.16) (c et d), nous avons représenté les parties réelles  $\varepsilon_1$  et imaginaires  $\varepsilon_2$  de la fonction diélectrique  $\varepsilon$  des composites en couches minces  $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_x(\gamma\text{-MnS})_{1-x}$ . Nous remarquons que  $\varepsilon_1(\lambda)$  et  $\varepsilon_2(\lambda)$  augmentent avec la concentration  $x$ . Le paramètre  $\varepsilon_1$  varie entre 2 pour le composé  $\gamma\text{-MnS}$  et 12 pour le  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ . Tandis que  $\varepsilon_2(\lambda)$  varie entre 1,5 et 8. Ces paramètres ont la même allure que  $n(\lambda)$  et  $k(\lambda)$  respectivement.

(b) La partie réelle  $\varepsilon_1$


 (d) La partie imaginaire  $\epsilon_2$ 
**Figure. IV. 16: La partie réelle et imaginaire de la fonction diélectrique des composites  $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_x (\gamma\text{-MnS})_{1-x}$ .**

#### f) Détermination des paramètres de dispersion des composites $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_x (\gamma\text{-MnS})_{1-x}$

La variation de l'indice de réfraction dans le long de l'intervalle (200 nm à 2500 nm) indique qu'il y a une dispersion de la lumière. Dans ce cas, un calcul a été effectué des paramètres de dispersion tels que l'énergie d'excitation moyenne pour les transitions inter-bandes ' $E_0$ ', l'énergie de dispersion ' $E_d$ ', les moments relatifs à la fonction diélectrique ' $M_1$  et  $M_3$ ' à partir de l'approche de Wemple et DiDomenico, qui consiste à représenter l'indice de réfraction pour des énergies inférieures au gap optique par la relation suivante [27]:

$$n^2 = 1 + \frac{E_0 E_d}{E_0^2 - (h\nu)^2} \quad (\text{IV.19})$$

Le tracé de  $(n^2-1)^{-1}$  en fonction de  $(E)^2$  est représenté dans la figure (IV.17),  $E_0$ ,  $E_d$  sont déterminés à partir de la pente de  $(E_0E_d)^{-1}$  et l'interception  $(\frac{E_0}{E_d})$  sur l'axe vertical de l'ajustement linéaire de ce graphique.

Les paramètres de l'oscillateur  $E_0$  et  $E_d$  servent également à déterminer les moments  $M_{-1}$  et  $M_{-3}$  relatifs à la fonction diélectrique [28]:

$$E_0^2 = \frac{M_{-1}}{M_{-3}} \quad (IV.20)$$

$$E_d^2 = \frac{M_{-3}}{M_{-1}} \quad (IV.21)$$

Les valeurs obtenues sont résumées sur le tableau (IV.2). A l'aide des valeurs  $E_0$ ,  $E_d$ , nous avons pu avoir  $(n_\infty^2 = \epsilon_\infty)$  en appliquant la relation ci-dessous [28]:

$$n_\infty^2 = 1 + \frac{E_d}{E_0} \quad (IV.22)$$

**Tableau IV.2. Résultats de valeurs des paramètres de dispersion pour les composites (Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>)<sub>x</sub> (γ-MnS)<sub>1-x</sub>.**

	γ-MnS	(Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub> ) <sub>0.3</sub> (γ-MnS) <sub>0.7</sub>	(Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub> ) <sub>0.5</sub> (γ-MnS) <sub>0.5</sub>	(Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub> ) <sub>0.7</sub> (γ-MnS) <sub>0.3</sub>	Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub>
<b>E<sub>d</sub></b>	8.83	12.29	15.81	19.5	21.38
<b>E<sub>0</sub></b>	5.65	2.6609	2.47	4.02	3.0735
<b>M<sub>-1</sub></b>	1.56	4.61	6.4	2.796	6.95
<b>M<sub>-3</sub></b>	0.0048	0.6523	1.049	0.65	0.73
<b>ε<sub>∞</sub></b>	2.58	4.32	8.03	5.98	9.10
<b>ω<sub>p</sub>(10<sup>13</sup> rd s<sup>-1</sup>)</b>	7.16	22.65	12.19	13.03	14.41
<b>n<sub>0</sub></b>	1.6	2.37	2.72	2.41	2.82

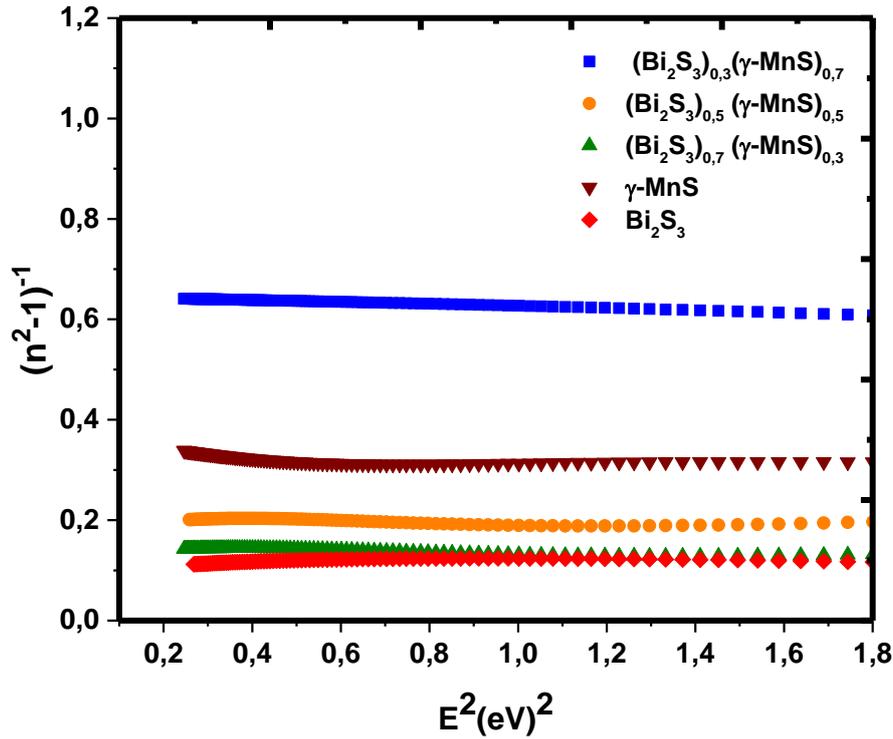


Figure. IV. 17: Tracé représentant  $(n^2 - 1)^{-1}$  en fonction de  $E^2$  des composites  $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_x(\gamma\text{-MnS})_{1-x}$ .

A partir de cette étude, certaines propriétés diélectriques dans le domaine infrarouge sont déterminées, en particulier la constante diélectrique haute fréquence et la pulsation du plasma. En effet, on sait que dans le domaine spectral infrarouge, la partie réelle de la permittivité diélectrique peut être donnée par la relation suivante [28]:

$$\varepsilon_1 \approx \varepsilon_\infty - \frac{\varepsilon_\infty \omega_p^2}{4\pi^2 c^2} \lambda^2 \quad (\text{IV.23})$$

Les valeurs calculées de la constante diélectrique haute fréquence et de la pulsation du plasma sont listées dans le tableau (IV.2). On remarque la particularité de la composition  $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_{0,3}(\gamma\text{-MnS})_{0,7}$  où une valeur élevée de la constante diélectrique à haute fréquence est trouvée. Ceci est cohérent avec l'étude structurale et peut offrir à ce matériau composite la possibilité d'être utilisé dans des fibres optiques.

**g) Propriétés opto-thermiques des composites en couches minces (Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>)<sub>x</sub> (γ-MnS)<sub>1-x</sub>**

Lors de l'utilisation des composite en couches minces dans un composant optoélectronique, en particulier dans les cellules solaires où le rendement de conversion photon-électron reste limité, une partie de l'énergie solaire est transformée en chaleur, ce qui limite son efficacité. Les propriétés opto-thermiques des composites (Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>)<sub>x</sub> (γ-MnS)<sub>1-x</sub> sont déterminées en utilisant le coefficient d'absorptivité effective. Ce paramètre est déterminé par la relation suivante: [29-33]:

$$\hat{\alpha} = \frac{\int_0^1 I(\tilde{\lambda})_{\text{AM1.5}} \times \alpha(\tilde{\lambda}) d\tilde{\lambda}}{\int_0^1 I(\tilde{\lambda})_{\text{AM1.5}} d\tilde{\lambda}} \quad (\text{IV.24})$$

avec:  $I(\tilde{\lambda})_{\text{AM1.5}}$ : l'éclairement énergétique solaire standard;  $\alpha$ : le coefficient d'absorption;  $\tilde{\lambda}$ : la longueur d'onde normalisée calculée par la formule ci-dessous:

$$\tilde{\lambda} = \frac{\lambda - \lambda_{\min}}{\lambda_{\max} - \lambda_{\min}} \quad (\text{IV.25})$$

$\lambda_{\min}$  et  $\lambda_{\max}$  sont la limite du spectre visible.

Les valeurs calculées du coefficient d'absorptivité effective  $\hat{\alpha}$  sont données dans le tableau (IV.3). Ce calcul montre que le composite (Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>)<sub>0.5</sub>(γ-MnS)<sub>0.5</sub> a la valeur élevée du coefficient d'absorptivité effective, ce qui confirme la particularité de cette concentration ( $x = 0.5$ ).

En comparaison avec d'autres travaux, il a été constaté que les valeurs d'absorbance (Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>)<sub>x</sub> (γ-MnS)<sub>1-x</sub> étaient supérieures à celles des oxydes binaires tels que MoO<sub>3</sub> [34], Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [35] et la perovskite LaMnO<sub>3</sub> [36] et moins que d'autres sulfures métalliques tels que NiS [37], Ag<sub>2</sub>S [38] et Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> [39] qui offrent à ces composites la possibilité de les utiliser comme couche tampon dans les dispositifs photovoltaïques.

**Tableau. IV.3. Tableau récapitulatif des paramètres optiques pour les composites  $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_x(\gamma\text{-MnS})_{1-x}$ .**

Compositions	$\gamma\text{-MnS}$	$(\text{Bi}_2\text{S}_3)_{0.3}(\gamma\text{-MnS})_{0.7}$	$(\text{Bi}_2\text{S}_3)_{0.5}(\gamma\text{-MnS})_{0.5}$	$(\text{Bi}_2\text{S}_3)_{0.7}(\gamma\text{-MnS})_{0.3}$	$\text{Bi}_2\text{S}_3$
$E_g$ (eV)	3.29	2	1.95	1.63	1.50
$E_u$ (eV)	0.85	0.72	0.32	0.39	0.41
$\hat{\alpha}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	18460	111045	152600	87482	109386
$E_d$	8.83	12.29	15.81	19.5	21.38
$E_0$	5.65	2.6609	2.47	4.02	3.0735
$M_1$	1.56	4.61	6.4	2.796	6.95
$M_3$	0.0048	0.6523	1.049	0.65	0.73
$\epsilon_\infty$	2.58	4.32	8.03	5.98	9.10
$\omega_p(10^{13} \text{ rd s}^{-1})$	7.16	22.65	12.19	13.03	14.41
$n_0$	1.6	2.37	2.72	2.41	2.82

#### h) Propriétés photovoltaïques des composites $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_x(\gamma\text{-MnS})_{1-x}$

En utilisant le coefficient d'absorption  $\alpha(\lambda)$ , nous avons estimé l'absorbance et la densité du photocourant  $J_{ph}$  pour les composites  $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_x(\gamma\text{-MnS})_{1-x}$  par l'approche de la limite théorique de Yablonovitch [40]. Cette approche représente le maximum de lumière absorbée par les films avec moins de pertes optiques et elle évalue l'efficacité du piégeage de la lumière qui est calculée par l'équation suivante [40]:

$$A(d)_{\text{Yablonovitch}} = 1 - \frac{1}{1 + \alpha d 4n^2} \quad (\text{IV.26})$$

avec:  $A(d)_{\text{Yablonovitch}}$  l'absorbance.  $d$  est l'épaisseur en nm;  $n$  est l'indice de réfraction et  $\alpha$  le coefficient d'absorption.

L'absorbance et la densité du photocourant en fonction de l'épaisseur sont calculés les deux équations ci-dessous [41]:

$$A(d) = \frac{\int_{300\text{ nm}}^{\lambda_g} F(\lambda) \times A(d)_{\text{Yablonovitch}} d\lambda}{\int_{300\text{ nm}}^{\lambda_g} F(\lambda) d\lambda} \quad (\text{IV.27})$$

$$J_{ph}(d) = q \times \int_{300\text{ nm}}^{\lambda_g} F(\lambda) A(d) d\lambda \quad (\text{IV.28})$$

avec  $F(\lambda)$  est l'éclairement énergétique solaire standard AM1.5G,  $q$  la charge électronique et  $\lambda_g$  la longueur d'onde donnée par:

$$\lambda_g = \frac{h.C}{E_g} \quad (\text{IV.29})$$

avec :  $h$ : la constante de Planck,  $C$  : la célérité de la lumière et  $E_g$  l'énergie du gap

La figure (IV. 18) représente l'absorption en fonction de l'épaisseur. Il est clairement observé que la valeur maximale de l'absorbance ( $A(d) = 97\%$ ) est pour la concentration  $x = 0.5$ . Ce résultat est en parfaite corrélation avec les résultats trouvés par l'analyse structurale et les résultats de la partie optothermique.

La densité du photocourant en fonction de l'épaisseur est illustrée sur figure (IV. 19). Nous observons que la densité de photocourant atteint la valeur maximale de 33.51 mA/cm<sup>2</sup> pour le composite (Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>)<sub>0.5</sub> (γ-MnS)<sub>0.5</sub> dans l'intervalle d'épaisseur de [100 nm-150 nm]. Nous constatons également que l'incorporation du Bismuth dans le MnS améliore le photocourant des couches composites (Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>)<sub>x</sub> (γ-MnS)<sub>1-x</sub>.

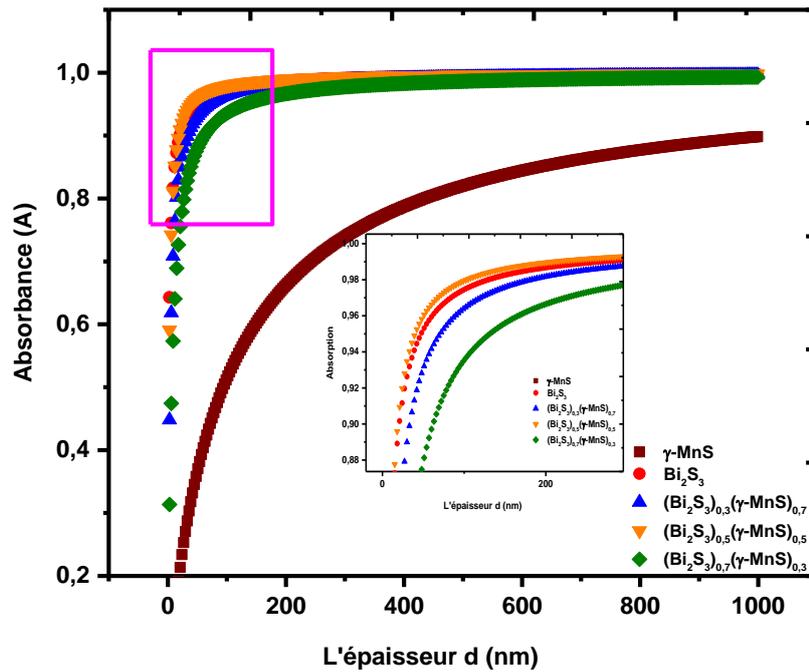


Figure. IV. 18. Spectre de l'absorbance en fonction de l'épaisseur des composites  $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_x(\gamma\text{-MnS})_{1-x}$ .

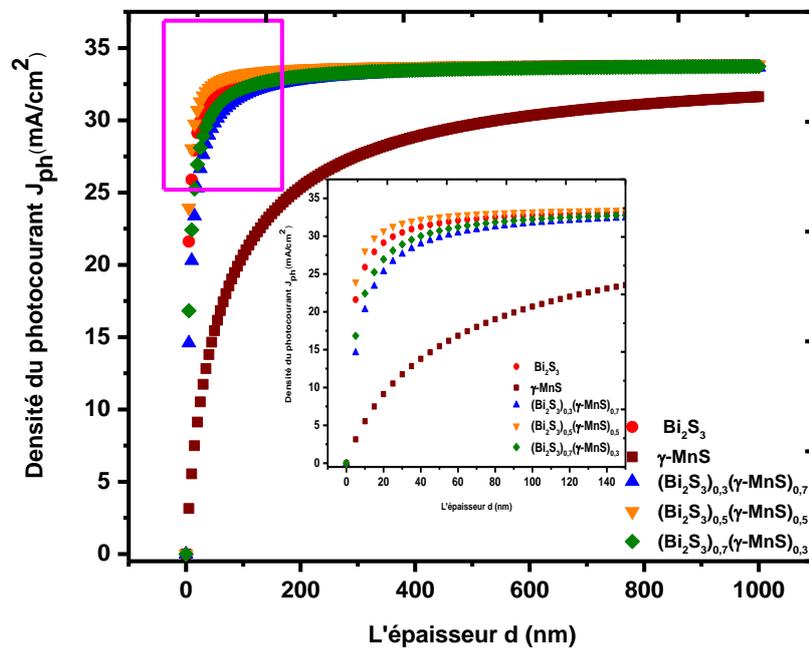


Figure. IV. 19. La densité du photocourant en fonction de l'épaisseur des composites  $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_x(\gamma\text{-MnS})_{1-x}$ .

## Conclusion

L'analyse optique a permis de déterminer les constantes optiques des matériaux élaborés tel que le coefficient d'absorption ( $\alpha$ ), l'indice de réfraction ( $n$ ), le coefficient d'extinction ( $k$ ), et les fonctions diélectriques ( $\epsilon_1$ ,  $\epsilon_2$ ), ainsi que le gap optique direct des couches minces  $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_x(\gamma\text{-MnS})_{1-x}$  ( $x = 1, 0.7, 0.5, 0.3, 0$ ) qui varie entre 1.5 à 3.29 eV. Ces valeurs ont été déterminées par l'exploitation des mesures optiques de transmittance et de réflectivité.

## Références

- [1] S. Perkowitz, Optical Characterization of Semiconductors: Infrared, Raman, and Photoluminescence Spectroscopy, Techniques of physics, ISBN 0-12-550770-4.
- [2] J. Roig, Optique Physique, Propagation – Cohérence - Interférences (Tome I), Masson et Cie 1967.
- [3] A. Vapaille, R. Castagné, Dispositifs et circuits intégrés semiconducteurs, Physique et technologie, Dunod Paris 1990.
- [4] F. Benhabib, A. Hadjadj, Optique physique, cours et problèmes résolus (Tome II), O.P.U 1993.
- [5] J. M. Hollas. Modern spectroscopie. John Wiley & Sons, Ltd, 2004.
- [6] H. Perrin, Les condensats de Bose-Einstein : Systèmes modèles pour la matière condensée. Séminaire FIP. 2012.
- [7] P. Kireev, ‘ la physique des semi-conducteurs’, édition Mir, Moscou (1975).
- [8] A.U. Ubale, S.C. Shirbhate, J. Alloys Compd. 497 (2010) 228e233.
- [9] R.R. Ahire, N.G. Deshpande, Y.G. Gudage, A.A. Sagade, S.D. Chavhan, D.M. Phase, Ramphal Sharma, Sensors Actuat. A 140 (2007) 207e214
- [10] J. Tauc, A. Menth. Journal of Non-Crystalline Solids 8--10 569-585, (1972).
- [11] R. C. Rai. Journal of applied physics 113, 153508 (2013).
- [12] R. Miloua, Z. Kebbab, F. Chiker, K. Sahraoui, M. Khadraoui, and N. Benramdane. Optics Letters 37- 4. February 15, 2012.
- [13] M.N. Amroun, Elaboration et caractérisation de couches minces de matériaux composites pour applications dans le domaine photovoltaïque, thèse de doctorat université Djillali Liabes 2018.
- [14] C. Ulutas, O. Erken, M. Gunes, C. Gumus. Physica B: Physics of Condensed Matter 588 (2020) 412175.

- [15] H. Benattou, Elaboration et caractérisations structurale et électrique par la spectroscopie d'impédance des composés  $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_x(\text{ZnS})_{(1-x)}$  et  $(\text{ZnO})_x(\text{CdO})_{(1-x)}$ , thèse de doctorat université Djillali Liabes 2017.
- [16] Z. K. Heiba, M. Bakr Mohamed, S. I. Ahmed, A. M. El-naggar, AA. Albassam. Journal of Materials Science: Materials in Electronics. Doi: 10.1007/s10854-020-04038-7.
- [17] F. Mesa, x, C. A. Arredondoy and W. Vallejoz. Modern Physics Letters B (30), (6) (2016) 1650066.
- [18] M. Boukhalifa, N. Benramdane, M. Medles, A. Outzourhit, A. Bouzidi , H. Tabet-derraz. Results in Physics 3 (2013) 30-37
- [19] X. Li, X. Han, D. Zhu, Y. Chen, L. Li, F. Ren, J. Huang. Materials Research Express, 6, (5) 2019.
- [20] J. Xu, X. Yang, H. Wang, X. Chen, C. Luan, Z. Xu, Z. Lu, V.A.L. Roy, W. Zhan, C.- S. Lee, Nano letters 11(10) (2011) 4138-4143.
- [21] S. Fridjine, S. Touihri, K. Boubaker, M. Amlouk, Journal of Crystal Growth 312(2) (2010) 202-208.
- [22] S. Abdallah, N. Al-Hosiny, A. Badawi, J. Nanomater., 2012
- [23] A. Badawi, N. AlHosiny, S. Abdallah, S. Negm, H. Talaat, Sol. Energy, 88 (2013), 137-143.
- [24] F. Urbach, Phys. Rev. 92 (1953) 1324.
- [25] W. Martienssen, J. Phys. Chem. Solids, 2 (1957) 257.
- [26] C. Mrabet, M. Ben Amor, A. Boukhachem, M. Amlouk, T. Manoubi, Ceramics International 42 (2016) 5963–5978.
- [27] S. H. Wemple and M. DiDomenico, "Behavior of the electronic dielectric constant in covalent and ionic materials." Physical Review B 3(4) (1971)1338.
- [28] R, Miloua, Etude théorique des matériaux CdO, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SnO<sub>2</sub> et ZnO en couches minces et en multicouches, Application aux cellules solaires, these doctorat, , université de Sidi Bel Abbes. 2013.

- [29] A. Boukhachem, S. Fridjine, A. Amlouk, K. Boubaker, M. Bouhafs, M. Amlouk, *Journal of Alloys and Compounds* 501(2) (2010) 339-344.
- [30] T.G Zhao, Z.S. Wang, K.B. r Ben Mahmoud, *Int. J. Math. Comput* 1 (2008) 13.
- [31] K. Boubaker, *Trends Appl. Sci. Res.* 2 (2007) 540. [32] K. Boubaker, *NMPDE* 25 (2009) 802.
- [32] A. Amlouk, K. Boubaker, M. Amlouk, *J. Alloys Compd.* 490 (2010) 602.
- [33] K. Boubaker, *Trends Appl. Sci. Res.* 2 (2007) 540.
- [34] A. Boukhachem, O. Kamoun, C. Mrabet, C. Mannai, N. Zouaghi, K. Boubaker, M. Amlouk, A. Yumak, *Materials Research Bulletin* 72 (2015) 252–263
- [35] H. Arifa, A. Boukhachem, B. Askri, K. Boubaker, A. Yumak, K. Raouadi, *Ceramics International* 42 (2016) 2147–2157.
- [36] A. Boukhachem, A. Ziouche, M. Ben Amor, O. Kamoun, H. Maghraoui-Meherzi, A. Yumak, K. Boubaker, M. Zergoug, M. Amlouk, *Materials Research Bulletin* 74 (2016) 202–211.
- [37] R. Boughalmi, R. Rahmani, A. Boukhachem, B. Amrani, K. Driss-Khodja, M. Amlouk, *Materials Chemistry and Physics* 163 (2015) 99-106.
- [38] R. Boughalmi, A. Boukhachem, I. Gaied, K. Boubaker, M. Bouhafs, M. Amlouk, *Materials Science in Semiconductor Processing* 16 (2013) 1584–1591.
- [39] R. Boughalmi, A. Boukhachem, M. Kahlaoui, H. Maghraoui, M. Amlouk, *Materials Science in Semiconductor Processing* 26 (2014) 593–602
- [40] K. Xingze Wang, Z. Yu, V. Liu, YiCui, and S. Fan. *NanoLett.* 2012,12,1616–1619.
- [41] M. Khadraoui, R. Miloua, N. Benramdane, A. Bouzidi, K. Sahraoui, *Materials Chemistry and Physics* 169 (2016) 40-46.

# CHAPITRE V

**Propriétés électrique et magnétique des composites en  
couches minces  $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_x(\gamma\text{-MnS})_{1-x}$**

## Introduction

Lors de l'étude des propriétés électriques de nos couches minces, l'effet Hall est une source importante d'information en ce qui concerne la conductivité, la mobilité et la densité des porteurs de charge en présence.

Dans ce qui suit, nous allons présenter les résultats obtenus lors de l'étude des propriétés électriques des couches minces élaborés à base de (Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>)<sub>x</sub> (γ-MnS)<sub>1-x</sub> et tenter de corréler ces phases au comportement électrique obtenu. Par la suite, nous allons exposer pour ce chapitre un rappel bibliographique sur le magnétisme qui permet d'appréhender les résultats obtenus pris à l'aide d'un magnétomètre à échantillon vibrant VSM.

### V.1. Principe de l'effet Hall

L'effet Hall a été découvert dans les conducteurs métalliques en 1879 par Edwin Herbert Hall, puis dans les semiconducteurs en 1950. C'est l'apparition d'une tension mesurable dans un conducteur ou semiconducteur soumis à un champ magnétique perpendiculaire au courant (voir figure (V.1)). La force de Lorentz est reliée au champ magnétique B et à la vitesse v par la relation suivante [1]:

$$\vec{F}_L = q(v \cdot \vec{B}) \quad (\text{V.1})$$

où  $q$  est sa charge (positive ou négative). Ceci provoque l'accumulation de charge positive d'un côté et de charge négative de l'autre. Dans l'équilibre, la force de Lorentz est annulée par la force électrostatique  $F_H = -F_L$  produite par ces charges des deux côtés de l'échantillon. C'est la naissance de la tension de Hall  $U_H$  qui vaut [1]:

$$U_H = \frac{I \cdot B}{n \cdot d \cdot q} \quad (\text{V.2})$$

Avec : I le courant, n la concentration des porteurs, d l'épaisseur du semiconducteur et B l'induction magnétique.

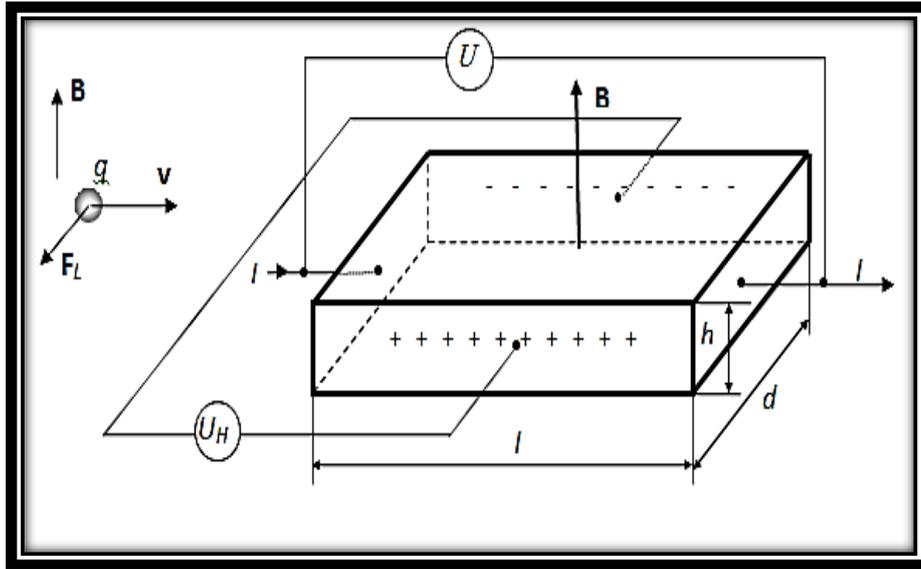


Figure. V.1. La géométrie de l'effet Hall.

## V.2. Technique de Van Der Paw

Dans le cas des couches minces contrairement au cas des échantillons massif, il est difficile d'effectuer des mesures d'effet Hall. Van der Pauw a utilisé une méthode astucieuse qui repose sur les mesures sur une lamelle mince de semi-conducteur de forme quelconque [2,3]. Les formes les plus utilisés sont données par la figure (V.2).

Quatre conditions sont cependant nécessaires pour pouvoir appliquer cette méthode:

1. les contacts soient situés à la frontière de l'échantillon,
2. les contacts soient suffisamment petits,
3. l'échantillon soit homogène en épaisseur (= d),
4. la surface de l'échantillon ne présente pas de trous isolés.

Soit une plaque de frontière quelconque ayant quatre contacts A, B, C, D à sa frontière. L'ordre des contacts est (A, B, C, D).

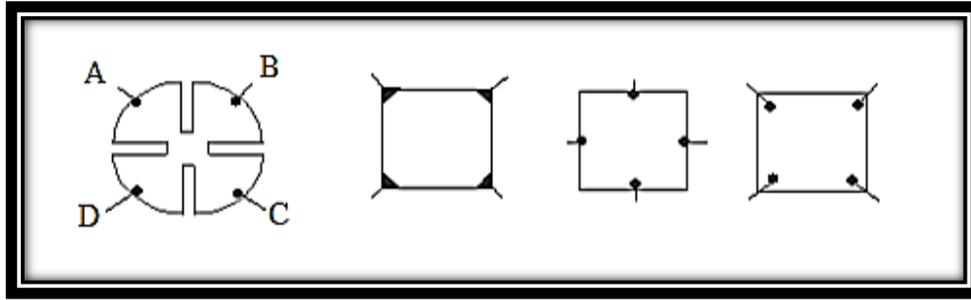


Figure V. 2. Formes diverses d'échantillons pour la méthode Van der Pauw [3].

Sur les bords de cet échantillon quatre contacts A, B, C et D de très petite taille sont réalisés. On définit la résistance  $R_{AB,CD}$  comme étant la différence de potentiel  $V_D - V_C$  mesurée entre les contacts D et C par unité de courant à travers les contacts A et B et de façon similaire la résistance  $R_{BC,DA}$ . A partir de ces définitions, Van Der Pauw a démontré la relation suivante [2]:

$$\exp\left(-\pi \frac{d}{\rho} R_A\right) + \exp\left(-\pi \frac{d}{\rho} R_B\right) = 1 \quad (\text{V.3})$$

Les solutions sont alors :

$$\text{Si : } R_A \approx R_B : \quad \rho = \frac{\pi d}{\ln 2} \frac{(R_A + R_B)}{2} \quad (\text{V.4})$$

$$1 < R_A/R_B < 2 : \quad R_s = \frac{\pi}{\ln 2} \frac{(R_A + R_B)}{2} \quad (\text{V.5})$$

$$R_A \neq R_B : \quad \rho = \frac{\pi d}{\ln 2} \frac{(R_A + R_B)}{2} f\left(\frac{R_A}{R_B}\right) \quad (\text{V.6})$$

Où  $f$  est un facteur de correction lié à la répartition des contacts, ce facteur varie peu avec la géométrie, dont le tracé est représenté sur la figure (V.3) :

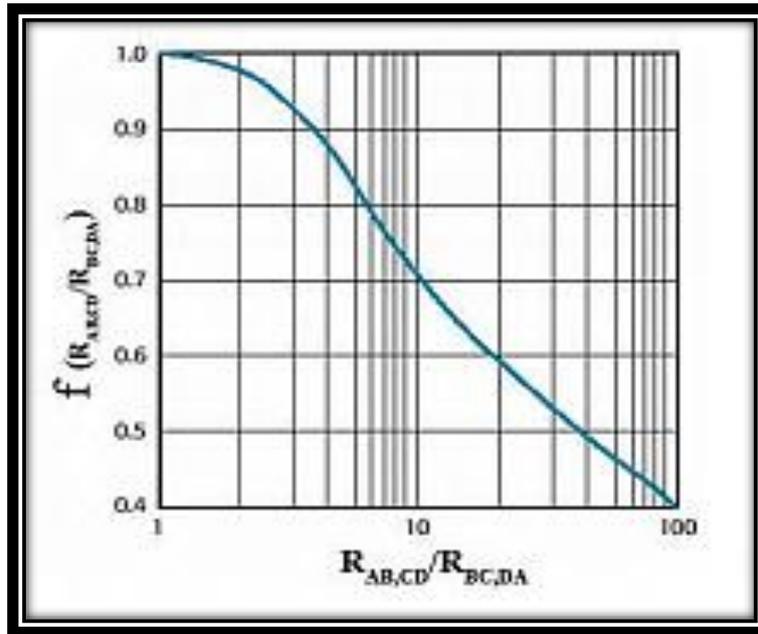


Figure V. 3: Evolution du facteur de forme de Van Der Paw.

### V.3. Paramètres électrique

- a) **La conductivité électrique** est une quantité physique qui décrit dans quelle mesure une substance conduit le courant électrique.
- b) **La mobilité des porteurs de charge** est une notion utilisée en physique pour caractériser les milieux conducteurs du courant électrique, notée  $\mu$  et relie la vitesse moyenne d'un porteur de charge électrique du milieu (électron, trou, ion, etc.) au champ électrique. Elle dépend fortement avec la température et les impuretés présentes dans le milieu.
- c) **Coefficient de Hall:** Si un semiconducteur sous une tension est situé dans un champ magnétique, une force agit sur les porteurs de charge perpendiculairement à la direction du courant et du champ magnétique. La séparation de charge résultante est appelée effet Hall et donne une tension de Hall mesurable. Ceci est proportionnel au coefficient de Hall et à l'intensité du champ magnétique. Le coefficient de Hall et son signe dépendent à leur tour de la densité de porteurs de charge et du type de porteurs de charge.

- d) **Concentration de porteurs** : en chaque point d'un semiconducteur, la concentration (par cm<sup>3</sup>) des électrons dans la bande de conduction est définie par la lettre  $n$  et celle des trous dans la bande de valence par la lettre  $p$ . Ces concentrations dépendent du dopage, de la température et de l'éclairement.

#### V. 4. Appareillage utilisé: ECOPIA HMS 5000

L'appareil utilisé pour la détermination des propriétés électriques telles que la résistivité  $\rho$ , la mobilité  $\mu$  et la concentration volumique des porteurs de charges  $n_v$  est le modèle ECOPIA HMS 5000 illustré ci-dessus disponible au niveau de notre laboratoire ECM. Ce dispositif permet d'une part de faire des mesures électriques selon la technique Van der Paw comprenant quatre contacts électriques sur l'échantillon (figure V.4). D'autre part, des mesures similaires sont réalisées sous l'influence d'un champ magnétique pour les mesures par Effet Hall.

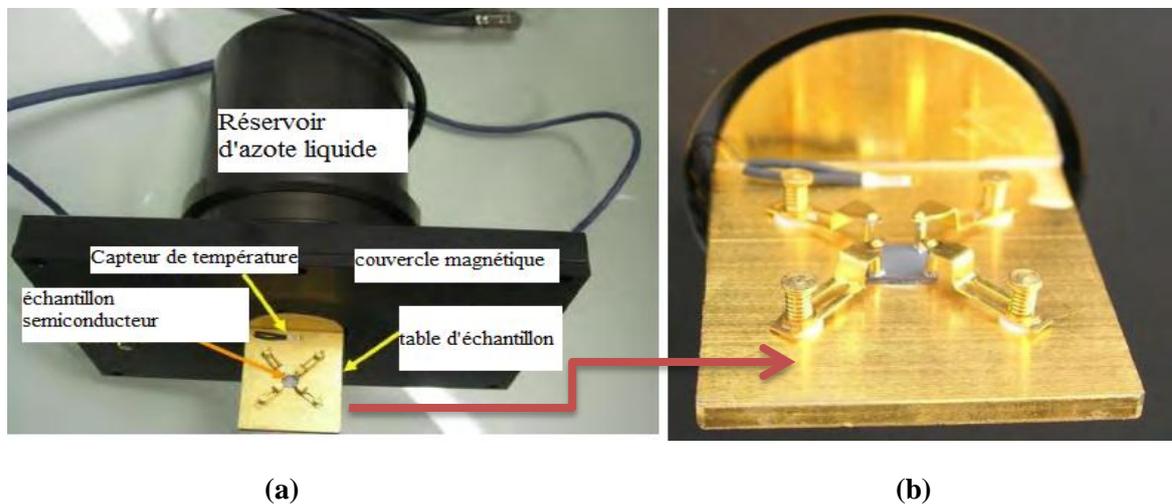


Figure V.4. (a) : Montage de l'échantillon avec réservoir supérieur de liquide de refroidissement ; (b) : table de fixation de l'échantillon.

#### V.5. Bref historique sur le magnétisme

Le terme magnétisme a été pris de la ville Magnésia en Grèce où il y avait les roches magnétiques. A partir de la deuxième guerre mondiale, on assista à un regain d'intérêt, et l'étude du magnétisme a été assistée à un grand intérêt par les chercheurs

des matériaux magnétiques dans le domaine des applications technologiques [4]. Notons, parmi les avancées les plus récentes, le développement d'appareils d'imagerie médicale à résonance magnétique (IRM) [5], la réalisation de capteurs de champs magnétiques de dimensions nanométriques basés sur la magnéto-impédance géante (GMI) et les travaux menés par Grünberg et Fert sur la magnéto-résistance géante.

### V.6. Origine du magnétisme

Le magnétisme d'un matériau est régi par le comportement des moments magnétiques des atomes à l'échelle microscopique. L'origine du moment magnétique est liée à l'interaction et au mouvement des électrons dans le matériau. Il présente deux contributions différentes : un moment magnétique intrinsèque de spin dont l'électron tourne sur lui-même et un autre orbital, dû à la rotation de l'électron dans son orbite. (Voir figure. V.5).

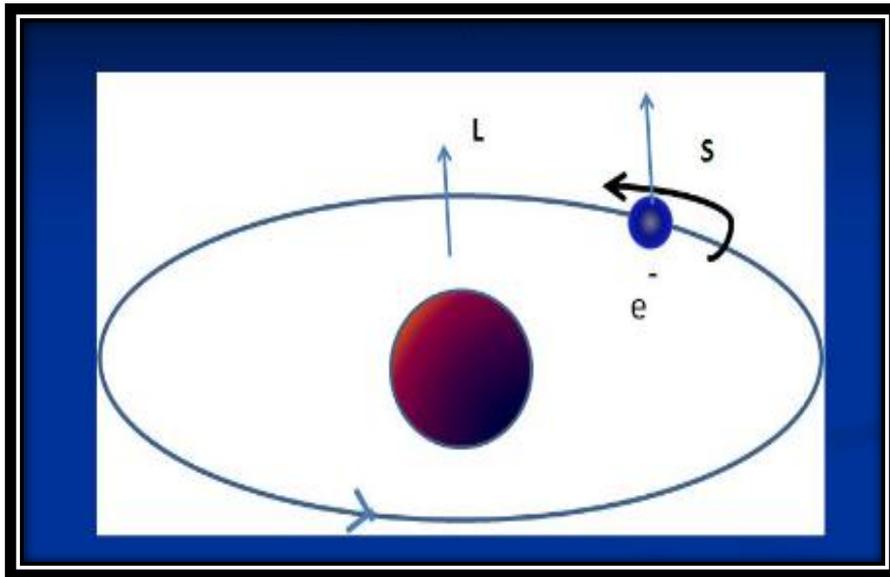


Figure V.5: Le mouvement d'un électron.

Pour un atome libre, le moment magnétique  $m$ , dans une direction donnée, est donné par :

$$m = g \cdot J \mu_B \quad (\text{V.7})$$

avec  $g$  est le facteur de Landé (rapport entre le moment magnétique et le moment cinétique),  $\mu_B$  est le magnéton de Bohr ( $\mu_B = 9,274 \cdot 10^{-24} \text{ JT}^{-1}$ ) et  $J$  le moment cinétique total de l'atome.  $J$  est défini par  $J = L \pm S$ , avec  $L$  le moment cinétique

orbital et  $S$  le moment cinétique de spin. Le signe étant déterminé par la loi de Hund[6].

À partir du moment magnétique individuel de l'atome constituant le corps, l'orientation et le comportement de tous ces moments à l'intérieur de la matière, les matériaux magnétiques sont classés dans les catégories indiquées ci-dessous.

### V. 7. Classification des matériaux magnétiques

Les matériaux magnétiques sont classés selon leur comportement lorsqu'on applique un champ magnétique extérieur au champ magnétique de réaction. Le rapport entre ces deux derniers s'appelle la susceptibilité magnétique  $\chi$ . Parmi ces matériaux, on distingue :

#### - Matériaux diamagnétiques $\chi < 0$

Les atomes de ces matériaux n'ont pas de moments magnétiques permanents (toutes les couches électroniques sont remplies et tous les électrons sont appariés). Toutefois, lorsqu'on applique un champ magnétique, une aimantation induite s'oppose à sa direction, ce qui donne un moment magnétique nul. Ce comportement est illustré dans la figure ci-dessous :

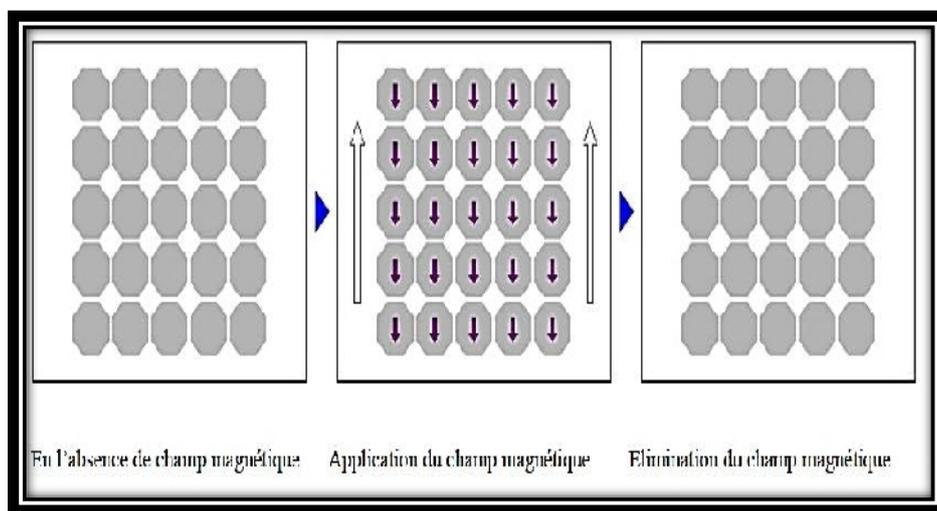


Figure V.6 : Schéma explicatif du diamagnétisme.

#### - Matériaux paramagnétiques $\chi > 0$

Ces matériaux sont caractérisés par un moment magnétique permanent à cause des électrons non appariés dans les couches électroniques partiellement remplies; ces moments sont orientés aléatoirement de sorte que l'aimantation  $M$  est nulle. Lors de l'application d'un champ magnétique, les moments vont s'aligner dans la direction du

champ appliqué (figure V.7). À la température ambiante et dans des domaines de champs magnétiques modérés, la susceptibilité paramagnétique est petite ( $10^{-3} - 10^{-5}$ ) mais, plus grande que dans le cas des substances diamagnétiques.

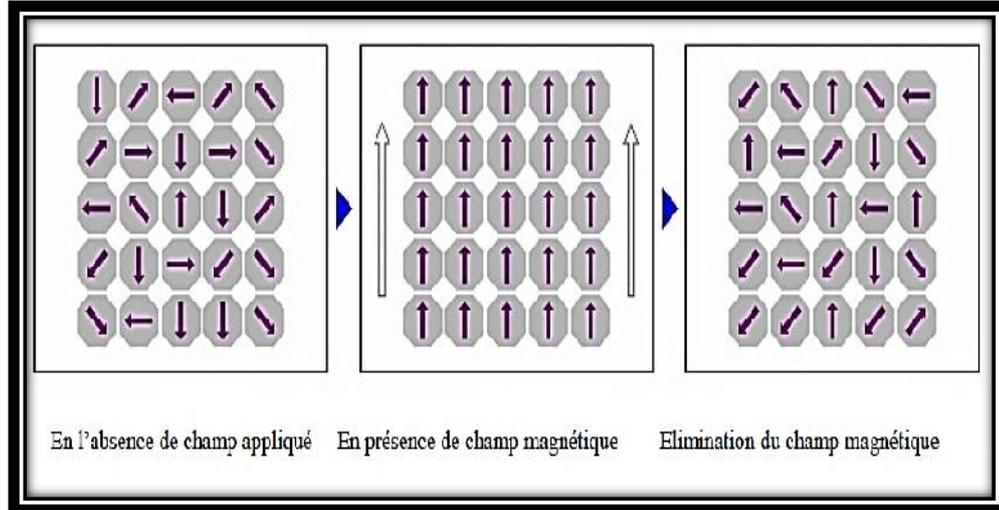


Figure V.7 : Schéma explicatif du paramagnétisme.

#### - Matériaux ferromagnétiques $\chi > 0$

Un matériau ferromagnétique a un moment magnétique spontané (même en absence de champ extérieur). Il s'aimante fortement. L'existence de cette aimantation, peut s'expliquer par la mise en ordre des moments magnétiques permanents d'atomes voisins qui interagissent entre eux. La figure (V.8) représente un schéma explicatif du phénomène ferromagnétique.

Parmi les matériaux ferromagnétiques, il y a : le fer, cobalt, nickel, gadolinium, et leurs alliages... Certains alliages de fer ne sont pratiquement pas ferromagnétiques, tels que l'alliage 80% fer, 12%Mn et l'alliage 68%Fe 32%Ni qui se comportent comme des matériaux paramagnétiques [7].

Si un matériau ferromagnétique est placé dans un champ H extérieur, les parois vont se déplacer de manière à renforcer le champ H extérieur. Si H augmente beaucoup, le domaine favorablement orienté occupera tout le volume du matériau qui est alors aimanté à saturation. La courbe qui relie l'aimantation M au champ H extérieur s'appelle le cycle d'hystérésis du matériau.

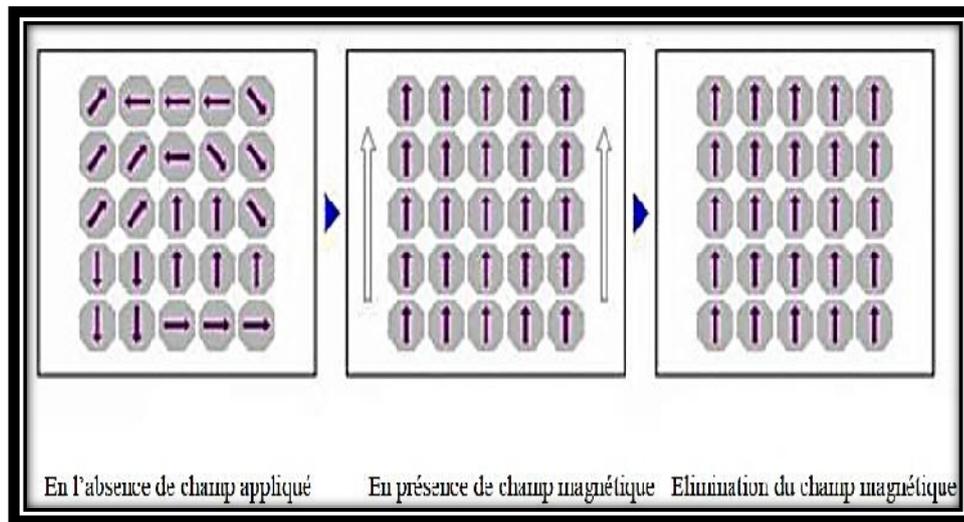


Figure V.8. Schéma explicatif du ferromagnétisme.

#### - Matériaux antiferromagnétiques

Les matériaux antiferromagnétiques sont constitués de moments magnétiques couplés antiparallèlement avec une susceptibilité positive et faible. Cette structure conduit à la division de la substance en sous réseaux possédant des moments magnétiques qui s'annulent. La résultante est donc nulle.

#### - Matériaux ferrimagnétiques

Dans les ferrimagnétiques, l'interaction d'échange est négative comme dans les antiferromagnétiques, le comportement magnétique se traduit par une aimantation spontanée, hystérésis et rémanence. Le ferrimagnétisme présente donc des similitudes avec le ferromagnétisme. La figure suivante donne une comparaison entre ces trois derniers matériaux :

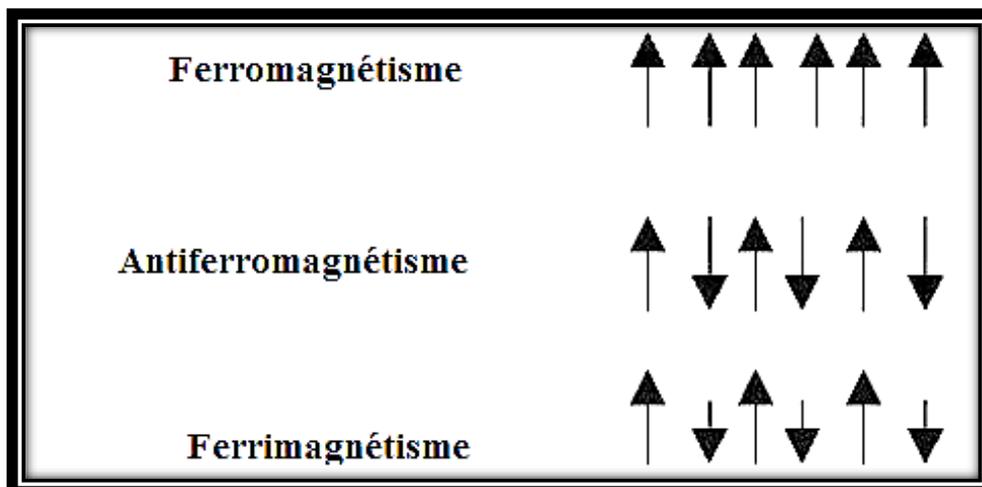


Figure V.9 : Comparaison entre le (ferro-antiferro-ferrimagnétisme).

### V. 8. Unité internationale SI

Le système d'unités SI utilise le mètre, le kilogramme et le second comme unités de base, plus les unités électriques internationales, en particulier l'ampère. Le concept de pôles magnétiques est généralement ignoré (bien qu'il ne soit pas nécessaire), et la magnétisation est considérée comme résultant de boucles de courant [8].

L'unité moderne utilisée pour quantifier l'intensité du champ magnétique est le tesla, défini en 1960. C'est une unité dérivée du système SI. On définit un tesla par un flux d'induction magnétique d'un weber par mètre carré :

$$1 \text{ T} = 1 \text{ Wb} \cdot \text{m}^{-2} = 1 \text{ kg} \cdot \text{s}^{-2} \cdot \text{A}^{-1} = 1 \text{ N} \cdot \text{A}^{-1} \cdot \text{m}^{-1} = 1 \text{ kg} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{C}^{-1}.$$

L'œrsted de symbole (Oe), notamment pour quantifier la « force » des aimants naturels, dont l'équivalent SI est l'ampère par mètre  $\text{A} \cdot \text{m}^{-1}$  par la relation :

$$1 \text{ Oe} = \frac{1000}{4\pi} \text{ A} \cdot \text{m}^{-1}$$

### V. 9. Cycle d'hystérésis

La réponse d'un matériau ferromagnétique à un champ magnétique appliqué lentement variable entre +H et -H, est représentée par le cycle d'hystérésis (figure V.10). On atteint l'aimantation de saturation  $M_s$ , lorsque tous les moments magnétiques sont alignés dans la direction du champ appliqué et on a alors un seul domaine magnétique. Dans le cas des couches minces, la saturation est atteinte plus rapidement que dans les matériaux massifs [9]. Lorsqu'on annule le champ appliqué, le matériau garde une certaine aimantation dite aimantation rémanente ( $M_R$ ). Elle représente la résistance d'un matériau à la désaimantation.

La valeur pour laquelle l'aimantation de l'échantillon s'annule est nommée champ coercitif ( $H_C$ ) dont il faut appliquer un champ magnétique dans la direction inverse au premier champ pour revenir à l'état initial (aimantation globale nulle). La saturation est atteinte de nouveau dans la direction du champ négatif ( $-M_s$ ). Afin d'obtenir un cycle fermé (cycle d'hystérésis), on doit remonter vers les champs positifs.

Ces paramètres sont fortement liés par les propriétés structurales telles la taille des grains et les contraintes.

Le cycle d'hystérésis se caractérise aussi par le rapport de l'aimantation rémanente  $M_r$  et l'aimantation de saturation  $M_s$  qui s'appelle squarness  $s$ . il est destiné pour la détermination de l'énergie magnétique.

Les matériaux destinés à la mémorisation doivent présenter une aimantation rémanente suffisante donc le rapport ( $M_r/M_s \rightarrow 1$ ).

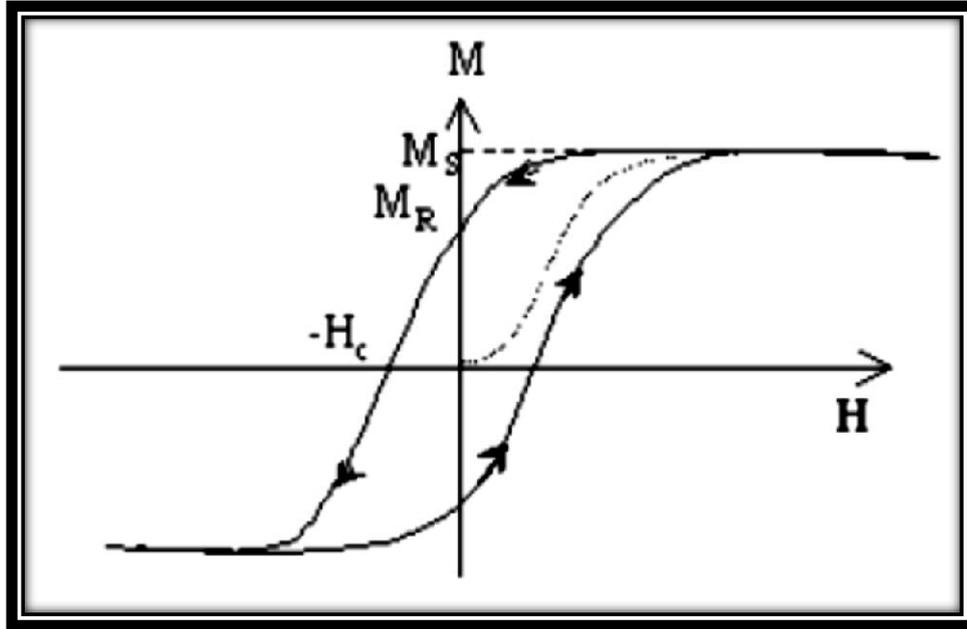


Figure V.10 : Courbe d'hystérésis d'un matériau ferromagnétique. [10]

### V. 10. Classification des matériaux ferromagnétiques

Selon la valeur du champ coercitif, on classe les matériaux ferromagnétiques en deux grandes catégories :

- **Matériaux doux:** Les matériaux ferromagnétiques doux sont des matériaux qui peuvent être facilement aimantés. Ils sont caractérisés par un faible champ coercitif inférieur à 1000 A/m, une très haute perméabilité, une aimantation de saturation  $M_s$  élevée et des faibles pertes par hystérésis (faible surface du cycle d'hystérésis).
- **Matériaux durs :** Ce sont des matériaux qui sont difficiles à aimanter et désaimanter. Ils nécessitent un très fort champ magnétique extérieur pour arriver jusqu'à saturation. Leur aimantation peut être considérée comme rémanente et permanente. Ces matériaux ont un cycle d'hystérésis large. Ils sont caractérisés par un champ coercitif élevé (généralement supérieur à 10 kA/m). La figure (V.11) représente le cycle d'hystérésis de ces deux matériaux ferromagnétiques [11].

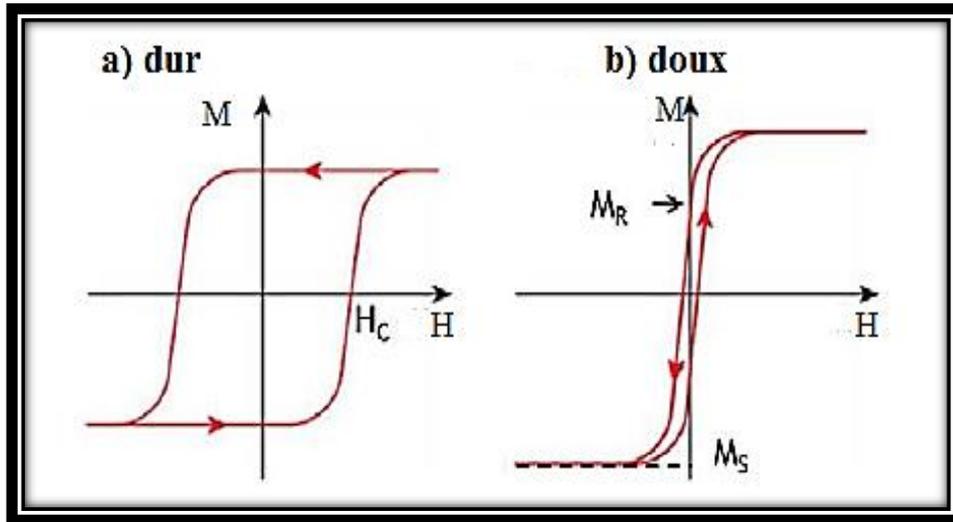


Figure V.11: Courbe d'hystérésis d'un matériau dur (a) et doux (b).

## V. 11. Instruments pour mesurer la magnétisation

### a. Méthode d'extraction

La méthode d'extraction, avec une bobine simple ou double, peut être utilisée avec un électro-aimant, comme source de champ. Cette méthode est basée sur le changement de flux dans une bobine lorsque l'échantillon est retiré (extrait) de la bobine. Le système est décrit sur la figure suivante :

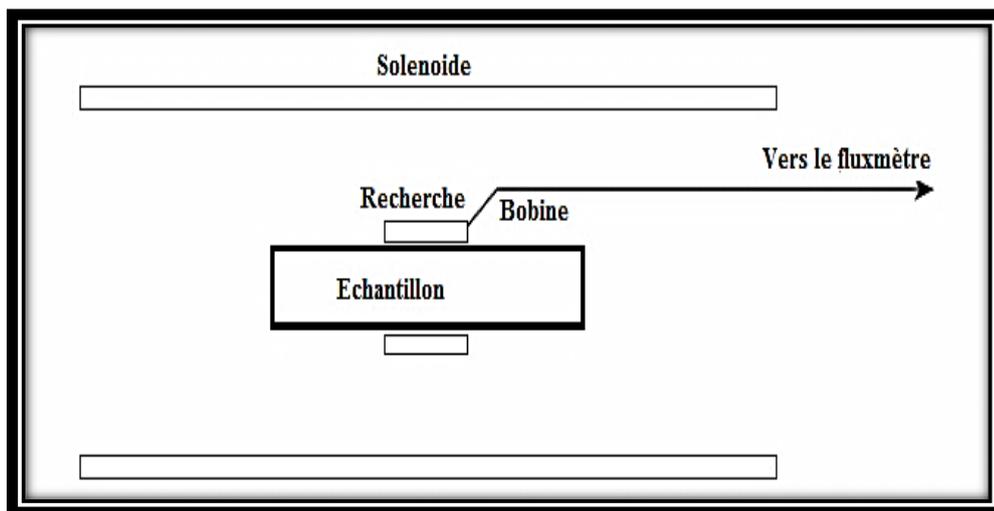


Figure V.12. Arrangement pour mesurer un échantillon dans un solénoïde magnétisant.

### b. Magnétomètre SQUID

Le dispositif SQUID est utilisé comme magnétomètre, agit comme un fluxmètre à très haute sensibilité, dans lequel l'intégration est effectuée par comptage des pas de

tension. Il est d'une sensibilité si élevée que dans un instrument de travail, le champ magnétique est maintenu exactement constant par un blindage supraconducteur, et l'échantillon est déplacé lentement à travers une bobine de captation supraconductrice couplée au SQUID pendant que les quanta de flux sont comptés., il est généralement incorporé dans un système comprenant un aimant supraconducteur. Les mesures sur une gamme de champs et de températures prennent du temps, et les systèmes fonctionnent normalement sans surveillance, sous contrôle informatique. La sensibilité d'un magnétomètre SQUID est généralement d'environ 10<sup>-7</sup> T ou 10<sup>-10</sup> A.m<sup>2</sup>.

### c. Magnétomètre à échantillon vibrant (Vibrating Sample Magnetometer.

#### VSM : Appareillage utilisé

Afin d'étudier les propriétés magnétiques des composites en couches minces (Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>)<sub>x</sub>(γ-MnS)<sub>1-x</sub>, nous avons utilisé un magnétomètre à échantillon vibrant (VSM) modèle *microsense* pour effectuer les mesures magnétiques (cycles hystérésis, champs coercitif, saturation, ...). L'aimantation M (emu) d'un échantillon est mesurée directement en fonction du champ magnétique H Oersted (Oe) appliqué dans le plan de l'échantillon ou perpendiculaire à celui-ci pour d'aboutir ainsi à des cycles d'hystérésis M=f(H) avec un champ magnétique extérieur appliqué entre -22000 à 22000 Oe. Ces mesures ont été réalisées au Centre de recherche en Technologie Industrielle CRTI ex-CSC (Division de Procédés Electriques et Magnétiques). (Voir figure V.14)

#### ✓ Principe de fonctionnement

Le Magnétomètre à échantillon vibrant est une technique de caractérisation non destructive, le principe de fonctionnement du VSM s'appuie sur la loi de Faraday, qui stipule que la variation au cours du temps du flux d'induction traversant une bobine, induit une différence de potentiel aux bornes de la bobine créant un flux variable. Ce flux est proportionnel au moment magnétique qui est mesuré et tracé en fonction du champ magnétique (H), de l'angle du champ, et de la température de l'échantillon. L'échantillon est relié par une tige (porte échantillon) à une source de vibration. Il est placé au milieu d'un ensemble de bobinage de détection dans lesquels une tension est induite. Un aimant entourant l'échantillon est utilisé pour faire varier le champ dans lequel l'échantillon est exposé de sorte que l'aimantation peut être mesurée en fonction du champ appliqué [12].

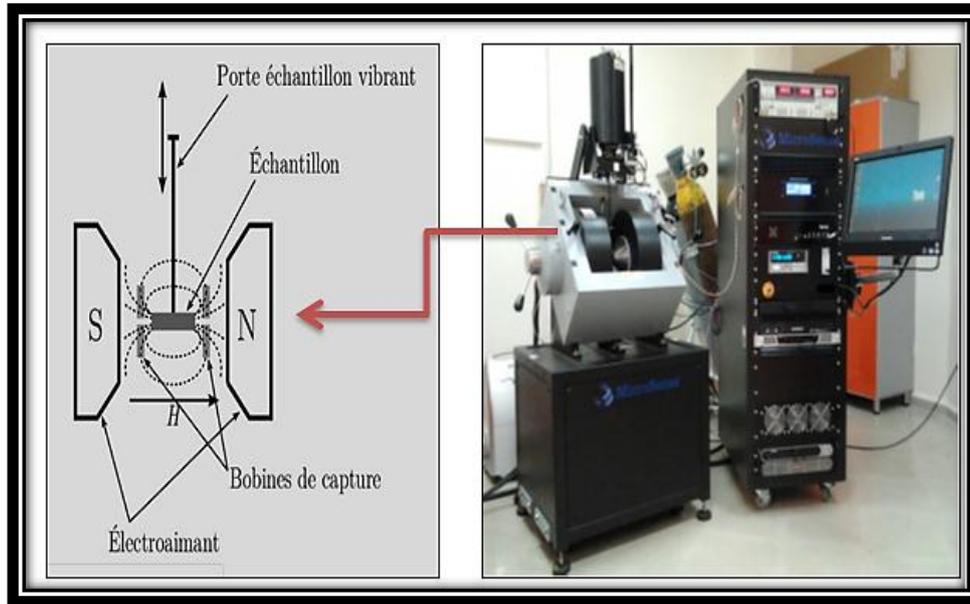


Figure V.14 : Magnétomètre à échantillon vibrant VSM [12].

## V. 12. Résultats et discussions

### a. Propriétés électriques des composites (Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>)<sub>x</sub> (γ-MnS)<sub>1-x</sub>

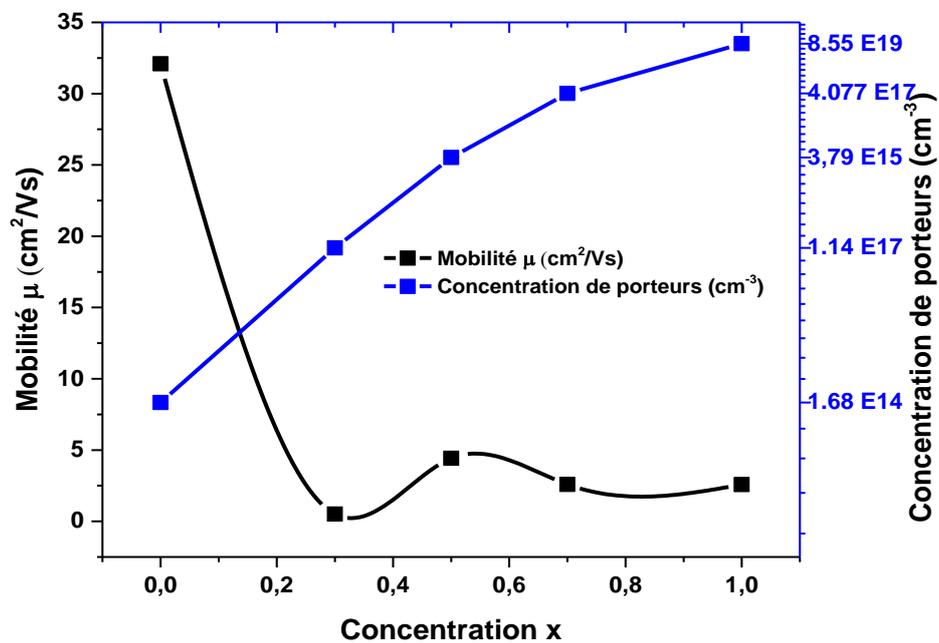
Afin de déterminer les propriétés électriques des couches élaborées telles que la résistivité électrique ( $\rho$ ), la mobilité ( $\mu$ ) et la densité de porteurs de charges, nous avons effectué les mesures d'effet Hall. Ces mesures sont faites à la température ambiante et les résultats obtenus sont récapitulés dans le tableau (V.1). Pour les couches minces  $\gamma$ -MnS et (Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>)<sub>0.3</sub>( $\gamma$ -MnS)<sub>0.7</sub>, le coefficient de Hall est positif, ce qui confirme que ces échantillons sont de type p. Pour les autres concentrations les porteurs de charges majoritaires sont les électrons. On peut noter que la résistivité électrique des couches minces diminue de 1150  $\Omega$ .cm à 5.89  $\Omega$ .cm lorsqu'on passe du composé binaire  $\gamma$ -MnS au matériau composite (Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>)<sub>0.7</sub>( $\gamma$ -MnS)<sub>0.3</sub>. La valeur minimale de la résistivité électrique est d'environ  $2.82 \times 10^{-2} \Omega$  cm obtenue pour la couche mince de Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. Cette valeur est limitée par une faible mobilité due probablement aux différents mécanismes de diffusion.

La figure (V.15) représente la variation de la mobilité et la concentration de porteurs en fonction de la concentration  $x$ . On constate que, la concentration des porteurs augmente avec l'augmentation de la solution en Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, cela peut être dû à la substitution des ions Bi<sup>+3</sup> sur les sites du Mn<sup>+2</sup>. En plus, nous constatons que la mobilité présente de faibles valeurs. Ceci peut être expliqué en termes de défauts ponctuelles dans les réseaux des films.

D'après le Tableau VI-1, nous remarquons, que la variation de la densité de porteurs de charges induit une variation de la résistivité électrique. L'augmentation de la résistivité électrique des couches composites peut être expliquée par l'augmentation des mécanismes de dislocations et des contraintes ce qui est en parfaite corrélation avec les résultats de la caractérisation DRX.

**Tableau. V.1 : Résultats des paramètres électriques par effet hall des couches minces (Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>)<sub>x</sub>(γ-MnS)<sub>1-x</sub>.**

Concentration x	Résistivité ρ (Ωcm)	Concentration (cm <sup>-3</sup> )	Mobilité μ (cm <sup>2</sup> /V.S)	Coefficient de Hall (cm <sup>2</sup> /C)
γ-MnS	1150	1.68.10 <sup>14</sup>	32.1	3.7.10 <sup>4</sup>
(Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub> ) <sub>0.3</sub> (γ-MnS) <sub>0.7</sub>	106.6	1.14.10 <sup>17</sup>	0.509	54.3.10 <sup>1</sup>
(Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub> ) <sub>0.5</sub> (γ-MnS) <sub>0.5</sub>	371	3.79.10 <sup>15</sup>	4.4255	-1.6.10 <sup>3</sup>
(Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub> ) <sub>0.7</sub> (γ-MnS) <sub>0.3</sub>	5.89	4.077.10 <sup>17</sup>	2.59	-6.56.10 <sup>3</sup>
Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	2.8210 <sup>-2</sup>	8.55.10 <sup>19</sup>	2.58	-7.2.10 <sup>-2</sup>



**Figure V.15. Variation de la mobilité et la concentration de porteurs en fonction de la concentration x.**

### b. Propriétés magnétiques des composites (Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>)<sub>x</sub> (γ-MnS)<sub>1-x</sub>

La seconde partie des résultats de ce chapitre est consacrée à l'étude du cycle d'hystérésis obtenu (aimantation en fonction du champ  $M(H)$ ), qui est considéré l'une des caractéristiques importantes des matériaux magnétiques et qui fait l'originalité des matériaux ferromagnétiques. Les paramètres magnétiques tels que l'aimantation à saturation  $M_s$ , l'aimantation rémanente  $M_r$ , le champ coercitif  $H_c$  et le champ de saturation  $H_{sat}$  ont été extraits d'après le cycle d'hystérésis.

La magnétisation ( $M$ ) en fonction du champ appliqué ( $H$ ) de films minces composites de (Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>)<sub>x</sub> (γ-MnS)<sub>1-x</sub> à la température ambiante est représentée par la figure (V.16).

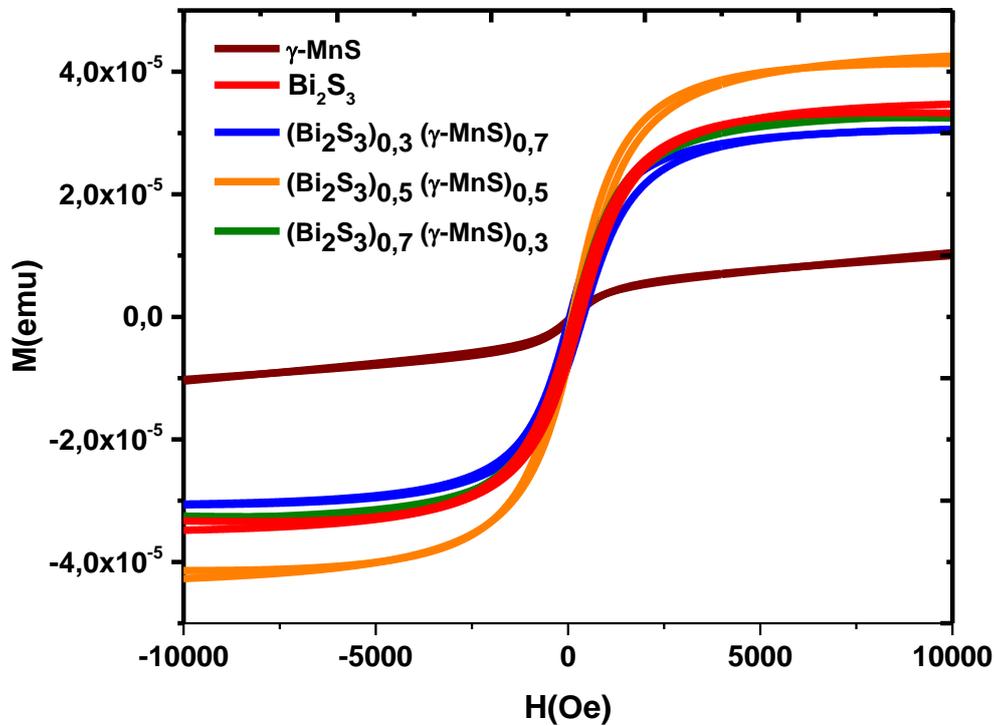


Figure V.16 : Courbes d'hystérésis réalisées pour les couches minces (Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>)<sub>x</sub> (γ-MnS)<sub>1-x</sub>.

La magnétisation de saturation  $M_s$ , la coercivité  $H_c$  et la rémanence  $M_r$  sont donnés dans le tableau (V.2). Ces valeurs révèlent l'effet de l'incorporation de Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> dans la matrice γ-MnS. A  $x = 0$ , on peut constater un faible comportement ferromagnétique de γ-MnS. Selon la littérature [13-15], le γ-MnS présente un comportement ferromagnétique lorsque la taille des cristallites  $D$  est supérieure à 20 nm, ce qui est le cas dans notre étude ( $D = 65$  nm). Le film γ-MnS pur a une faible magnétisation

rémanente  $M_r = -2,631 \times 10^{-7}$  emu en raison de sa structure de spin en spirale qui est également observée dans la référence [16].

En outre, Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> présente une boucle d'hystérésis ferromagnétique faible avec une aimantation à saturation  $M_s = 3,7 \times 10^{-5}$  ému, en accord avec les travaux de P. Rajendra et al [17]. Pour les concentrations  $x = 0,3, 0,5$  et  $0,7$ , on observe également des cycles d'hystérésis ferromagnétiques. Cela signifie que l'amélioration du ferromagnétisme de ces composites peut être aussi lié à l'inclusion Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> à la matrice γ-MnS, ainsi qu'aux lacunes en soufre. Les valeurs optimales de la magnétisation et de la coercivité à saturation ont été trouvées pour  $x = 0,5$ , ce qui est en corrélation avec la valeur la plus basse de l'énergie d'Urbach (c'est-à-dire concentration de défauts minimales). Le même résultat a également été observé par O. Kamoun et al [18].

**Tableau. V.2 : Tableau récapitulatif des valeurs de la magnétisation de saturation  $M_s$ , coercivité  $H_c$  et l'aimantation rémanente  $M_r$  des composites (Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>)<sub>x</sub> (γ-MnS)<sub>1-x</sub> en couche mince.**

Compositions	Hc (Oe)	Ms (emu)	Mr (emu)	S = Mr/Ms
γ-MnS	20,07	$1,277e^{-5}$	$-2,63151e^{-7}$	- 0.02
(Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub> ) <sub>0,5</sub> (γ-MnS) <sub>0,5</sub>	67,54	$4,5035e^{-5}$	$2,193e^{-6}$	0.04
(Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub> ) <sub>0,3</sub> (γ-MnS) <sub>0,7</sub>	17,1	$3,5743e^{-5}$	$5,60606e^{-7}$	0.01
(Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub> ) <sub>0,7</sub> (γ-MnS) <sub>0,3</sub>	56,79	$3,5128e^{-5}$	$2,703e^{-6}$	0.07
Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	26,7	$3,6992e^{-5}$	$5,9501e^{-7}$	0.02

- **Calcul de la constante d'anisotropie magnétique  $K_{eff}$**

L'aimantation locale dans un matériau est déterminée par l'anisotropie de chaque cristallite et par l'interaction magnétique entre les cristallites voisines. Il est généralement difficile de faire la part de chacune des contributions à l'anisotropie totale d'un matériau, et il est d'usage d'introduire la notion d'anisotropie effective rendant compte des observations expérimentales. La constante d'anisotropie effective

$K_{\text{eff}}$  prend alors en compte les différentes constantes d'anisotropie magnétocristalline de forme et de surface. Cette valeur renseigne directement sur les qualités magnétiques du matériau considéré: Un matériau magnétique est dit dur si la constante d'anisotropie est élevée, ou bien doux si elle est faible.

Les valeurs approximatives de la constante d'anisotropie cristalline  $K_{\text{eff}}$  obtenues en fonction de la concentration  $x$  sont présentées sur la figure (V.17) :

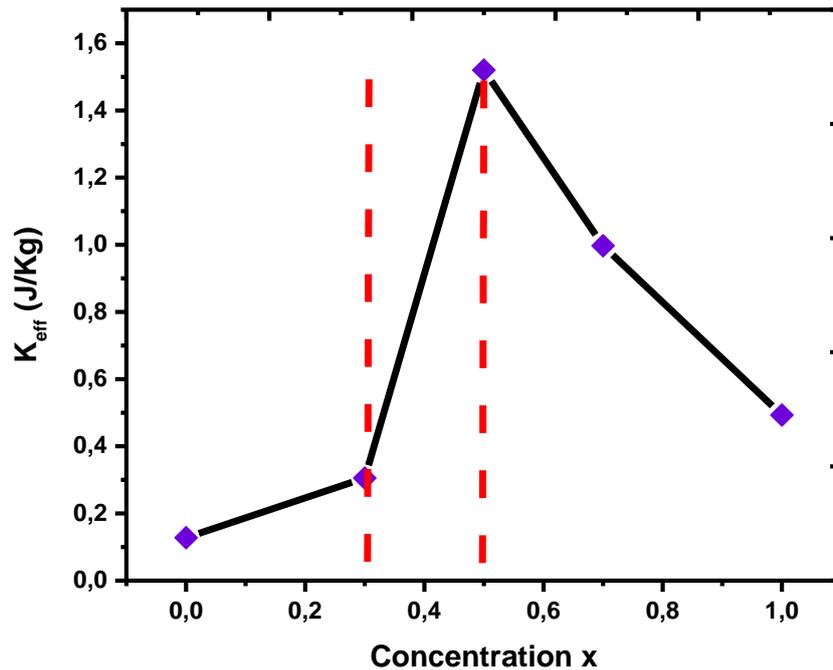


Figure V.17 : Evolution de la constante d'anisotropie magnétique en fonction de la concentration  $x$

L'évolution de  $K_{\text{eff}}$  peut être divisée en trois étapes :

- Une croissance légère pour les deux concentrations  $x = 0$  et  $x = 0.3$ .
- Une forte augmentation de  $K_{\text{eff}}$  où il atteint la valeur maximale de l'ordre de 1.6 J/kg pour la concentration  $x = 0.5$ .
- Une diminution de  $K_{\text{eff}}$  jusqu'à atteindre la valeur minimale de 0.5 J/kg pour la concentration  $x = 1$ .

## Conclusion

L'étude des propriétés électriques mesurées par effet Hall des couches minces (Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>)<sub>x</sub>(γ-MnS)<sub>1-x</sub> déposés par spray pyrolyse à 280 °C, nous a permis de confirmer l'amélioration de la conductivité en ajoutant le Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>.

Par ailleurs, les propriétés magnétiques faites par le magnétomètre à échantillon vibrant VSM ont permis de mettre en évidence que les cycles d'hystérésis de  $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_x(\gamma\text{-MnS})_{1-x}$  en couche mince sont ferromagnétiques. L'exploitation de ces cycles nous a permis de déduire les valeurs du champ coercitif ( $H_c$ ), le champ de saturation ( $M_s$ ), la rémanente ( $M_r$ ) et la squariness des composites  $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_x(\gamma\text{-MnS})_{1-x}$ .

## Références

- [1] Karl W. Böer, Handbook of the Physics of Thin-Film Solar Cells. Naples, USA.1976.
- [2] VanDerPauw, L.J., A Method of Measuring Specific Resistivity and Hall Effect of Discs of Arbitrary Shapes. Philips Res Repts, 1958. 13: p. 1-9.
- [3] VanDerPauw, L.J., A Method of Measuring the Resistivity and Hall Coefficient on Lamellae of Arbitrary Shape. Philips Tech. Rev., 1958. 20: p. 220-224.
- [4] P. Bruno, anisotropie magnétique et hystérésis du cobalt à l'échelle du plan atomique: théorie et expérience, Thèse de Doctorat l'Université de Paris-Sud ,1989.
- [5] A.M. Cassará, B. Maraviglia, S. Hartwig, L. Trahms, et M. Burghoff, "Neuronal current detection with low-field magnetic resonance: simulations and methods," Magnetic Resonance Imaging, vol. In Press, Corrected Proof.
- [6] C. Kittel, « Physique de l'état Solide », 7ème édition, Dunod, Paris (1998) 415-483
- [7] E. DURAN : Magnétostatique, Masson et Cie.1953.
- [8] B. D. CULLITY, C. D. GRAHAM, introduction to magnetic materials. Second edition. Willy.2009.
- [9] Z. B. J. Hujan, Mémoire master, université de York (2013) 8-20
- [10] Michel CYROT. Magnétisme : matériaux et applications, Collection grenoble sciences.2000.
- [11] James R. D.; Materials Science: Magnetic Alloys Break the Rules; *Nature*, **2015**, 521, 298–299
- [12] A. Ziouche, Elaboration et caractérisation des couches minces sur les aciers par les méthodes non destructives, thèse doctorat, Université Mhamed Bougara-Boumerdes.2018.
- [13] T.Dhandayuthapani R.Sivakumar C.Sanjeeviraja C.Gopalakrishnan S.Arumugam, Materials Science in Semiconductor Processing 72 (2017) 67–71.

- [14] X. Yang, Y. Wang, Y. Sui, X. Huang, T. Cui, C. Wang, B. Liu, G. Zou, and B. Zou. *Langmuir* 28 (2012) 17811–17816.
- [15] A. Puglisi, S. Mondini, S. Cenedese, A. M. Ferretti, N. Santo and A. Ponti *Chem Mater.* 22 (2010) 92804-2813.
- [16] C. Vecchini, L. C. Chapon, P. J. Brown, T. Chatterji, S. Park, S-W. Cheong, and P. G. Radaelli. *Physical review B* 77(2008) 134434.
- [17] P. Rajendra Panmand, V. Milind Kulkarni, M. Valant, W. Suresh Gosavi, and B. Bharat Kale *AIP Advances* 3(2013) 022123.
- [18] O. Kamoun, A. Boukhachem, S. Alleg, B. Jeyadevan, M. Amlouk, *Journal of Alloys and Compounds* 741(15) (2018) 847-854.

# **CONCLUSION**

## **GENERALE**

## Conclusion générale

---

Le travail présenté dans cette thèse a été réalisé au laboratoire d'élaboration et caractérisation des matériaux (LECM) à l'université de Sidi Bel Abbès, dans l'objectif de l'élaboration et la caractérisation des couches minces à base de  $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_x(\gamma\text{-MnS})_{1-x}$  préparées par la méthode Spray pyrolysis. Tous les échantillons ont été déposés sur des substrats en verre à une température de 280 °C.

Dans la première partie de ce travail, nous avons élaboré les matériaux binaires  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  et  $\gamma\text{-MnS}$  et leurs composites. Après leur fabrication, les films ont été caractérisés par plusieurs techniques (diffraction des rayons X, microscopie électronique à balayage et technique d'analyse associée (EDS), spectrophotométrie UV-Visible, Effet Hall et caractérisation magnétique).

Pour les couches minces  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ , la solution chimique de départ est obtenue en utilisant le chlorure de Bismuth ( $\text{BiCl}_3$ ) et la Thiourée ( $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ ). L'analyse structurale des films  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  déposés a révélé que ces derniers ont une structure orthorhombique avec une orientation désordonnée. Les mesures optiques effectuées dans la région des transitions fondamentales ont donné un gap optique direct de l'ordre de 1.5 eV et un désordre de 0.51 eV. La conductivité électrique des films  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  mesuré par effet hall et à la température ambiante est estimé à  $0.354 \times 10^{+2} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ .

Pour les couches minces  $\gamma\text{-MnS}$ , une solution chimique à base de chlorure de manganèse  $\text{MnCl}_2$  et de la Thiourée ( $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ ) est utilisée pour la synthèse de ce matériau binaire. L'étude XRD a montré que les couches minces obtenues ont une phase cristalline hexagonale avec orientation préférentielle sur le plan (002) et une taille des cristallites de l'ordre de 65 nm. La caractérisation optique par spectroscopie UV-VIS montre que nos films  $\gamma\text{-MnS}$  ont une transparence et un gap optique de l'ordre de 80 % et de 3.29 eV; respectivement. L'analyse par Microscopie à balayage électronique (MEB) a permis d'observer la présence de cristallites de formes sphériques dont la répartition est homogène. De plus, l'analyse d'EDS a montré que les films  $\gamma\text{-MnS}$  ne sont pas assez stœchiométriques.

Dans la seconde étape, nous avons étendu notre étude à l'élaboration et la caractérisation des couches minces composites  $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_x(\gamma\text{-MnS})_{1-x}$  obtenues à base de

## Conclusion générale

---

mélange de solutions chimiques de  $[\text{MnCl}_2 + \text{la Thiourée } (\text{CS}(\text{NH}_2)_2)]$  et de  $[(\text{BiCl}_3) + \text{Thiourée } (\text{CS}(\text{NH}_2)_2)]$  pour une concentration  $x$  allant de 0 à 1.

L'analyse structurale des films par diffraction des rayons X a permis de confirmer la coexistence des phases  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  et  $\gamma\text{-MnS}$  dans le composite. Les résultats de caractérisation DRX ont permis aussi de montrer la dominance de la phase  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  dans les couches composites ( $x=0.3, 0.5$  et  $0.7$ ). Ce résultat a été expliqué par la différence entre les énergies de formation des deux composés. Les échantillons composites ont fait l'objet d'une analyse par MEB qui nous a permis de constater la répartition homogène des cristallites. À partir des images MEB, nous avons pu observer que les atomes de  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  affectent sur la forme et la taille des grains de  $\gamma\text{-MnS}$ , ce qui est en accord avec les résultats de la diffraction. L'analyse élémentaire EDS a révélé que nos couches minces sont composées de bismuth, manganèse et de soufre.

La caractérisation optique par les mesures de transmission et de réflexion des matériaux composite  $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_x(\gamma\text{-MnS})_{1-x}$  ( $x = 0.3, 0.5$  et  $0.7$ ) a permis de constater que le gap optique direct varie de 1.63 à 2 eV.

L'étude des propriétés opto-thermiques et photovoltaïques (Densité du photocourant =  $33,51 \text{ mA/cm}^2$ ) des composites  $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_x(\gamma\text{-MnS})_{1-x}$  nous a permis de déduire que ces couches peuvent être des bons candidats pour l'utilisation comme couche tampon dans les dispositifs photovoltaïques.

Les propriétés électriques des composites sont aussi discutées dans ce travail, la résistivité a chuté de  $1150 \text{ }\Omega\cdot\text{cm}$  pour le  $\gamma\text{-MnS}$  à la valeur minimale de  $5.89 \text{ }\Omega\cdot\text{cm}$ , pour la concentration  $x = 0.7$ . Cela peut être attribué à l'augmentation de la concentration en donneur ( $4,077 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ).

Concernant les propriétés magnétiques, Nous avons constaté que tous les échantillons  $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_x(\gamma\text{-MnS})_{1-x}$  ont un comportement ferromagnétique. Donc, nous pouvons les utiliser dans des applications spintroniques pour des futurs travaux.

Ces résultats constituent des performances intéressantes pour des échantillons fabriqués par une technique très simple et pourront être utilisés dans divers dispositifs optoélectroniques et photovoltaïques

## **Conclusion générale**

---

Comme perspectives à ce travail, nous essayerons d'améliorer les propriétés structurales de ces couches minces par des traitements thermiques adéquats. Des analyses plus approfondies tels que XPS et la fabrication des dispositifs photovoltaïques sont envisagées.

# **CONTRIBUTIONS**



# Unraveling the effect of Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> on the optical, electrical and magnetic properties of $\gamma$ -MnS-based composite thin films

Z. Amara<sup>a</sup>, M. Khadraoui<sup>a</sup>, R. Miloua<sup>a,b,\*</sup>, A. Boukhachem<sup>c</sup>, A. Ziouche<sup>d</sup>, A. Nakrela<sup>a</sup>, A. Bouzidi<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Laboratoire d'Elaboration et de Caractérisation des Matériaux, Département d'Electronique, Djillali Liabes University BP89, Sidi Bel Abbès, 22000, Algeria

<sup>b</sup> Faculté des Sciences de la Nature et de la Vie, Université Ibn Khaldoun, 14000, Tiaret, Algeria

<sup>c</sup> Unité de Physique des Dispositifs à Semi-conducteurs, Faculté des sciences de Tunis, Tunis El Manar University, 2092, Tunis, Tunisia

<sup>d</sup> Research Center in Industrial Technologies (CRTI), P.O. Box 64, Cheraga, 16014, Algiers, Algeria

## ARTICLE INFO

### Keywords:

$\gamma$ -MnS  
Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>  
Spray pyrolysis  
Composite thin films  
Electrical and optical properties  
Magnetic properties

## ABSTRACT

(Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>)<sub>x</sub>( $\gamma$ -MnS)<sub>1-x</sub> composite thin films have been deposited onto glass substrates using spray pyrolysis method. The structural and compositional investigations confirmed the co-existence of Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> and  $\gamma$ -MnS binary compounds in the thin films. The surface morphology indicated that the increase in Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> concentration influences both the shape and the size of  $\gamma$ -MnS crystallites. The optical analysis via transmittance and reflectance measurements revealed that the band gap energy  $E_g$  decreased from 3.29 eV to 1.5 eV in terms of Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> content. The electrical parameters such as resistivity  $\rho$ , mobility  $\mu$ , carrier concentrations and Hall coefficient have been obtained by Hall Effect measurements. It is found that incorporation of Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> enhances the conductivity, and p-type conduction of  $\gamma$ -MnS could be converted to n-type at  $x = 0.5$ . The vibrating sample magnetometer measurement has revealed that (Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>)<sub>x</sub>( $\gamma$ -MnS)<sub>1-x</sub> composite thin films have a ferromagnetic behavior at room temperature.

## 1. Introduction

Quite recently, composite semiconductors have been the subject of considerable attention because of their potential application in diverse fields such as optoelectronic devices, sensors and photovoltaic solar cells [1]. These materials are used to enhance the efficiency of semiconductor devices and to reduce their effective cost. Several works were undertaken on composite thin films with the desire of improving their structural, electrical and optical properties: Sn<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> [2], (Pb<sub>1-x</sub>Bi<sub>x</sub>)S [3], ZnS-Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> [4-6], Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-PbS [7-9], CdS-Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> [10-13], HgS-Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> [14], SnS-Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> [15], Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> [16], (PbS)<sub>x</sub>(CuS)<sub>1-x</sub> [17], CdS-CuS [18], HfO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> [19]. Besides, composites formed by Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> and  $\gamma$ -MnS materials still lacking attention. (Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>)<sub>x</sub>( $\gamma$ -MnS)<sub>1-x</sub> composite thin films would exhibit interesting optical, electrical and magnetic properties, with potential application in photovoltaic conversion and spintronics. The band-gap energies of these composite films can be tuned between band-gap energies of individual compounds  $\gamma$ -MnS and Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, which may allow covering the solar optimum (i.e. 1.34 eV) [20].

Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> is an important chalcogenide semiconductor which lies in the

optimum of the solar spectrum with band gap varying from 1.3 to 1.7 eV [21]. In addition, Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> thin films are n-type semiconducting with a good conductivity which permits application in thermoelectric conversion and photoconductivity. MnS is a semiconductor material that belongs to VII-VI group, it is known as a dilute magnetic semiconductor DMS [22]. Also, MnS can be used as a window/buffer material because of its wide gap energy ( $E_g = 3.1-3.7$  eV) [23]. Both binary compounds have been the subject of considerable attention for their thin film applications [24-29]. They have been synthesized by various deposition methods such as chemical bath deposition [30,31], microwave hydrothermal [32], microwave approach [33] and spray pyrolysis [34,35].

In the present work which is the first investigation, we synthesized Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>,  $\gamma$ -MnS and (Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>)<sub>x</sub>( $\gamma$ -MnS)<sub>1-x</sub> composite thin films by spray pyrolysis technique at 280 °C. Structural, morphological, optical, electrical and magnetic properties were investigated using X-ray diffraction (XRD), energy dispersive spectroscopy (EDS), UV-Visible-NIR spectrophotometry, Hall Effect measurements and vibrating sample magnetometer (VSM).

\* Corresponding author. Laboratoire d'Elaboration et de Caractérisation des Matériaux, Département d'Electronique, Djillali Liabes University BP89, Sidi Bel Abbès, 22000, Algeria.

E-mail address: [mr\\_lemc@yahoo.fr](mailto:mr_lemc@yahoo.fr) (R. Miloua).

<https://doi.org/10.1016/j.physb.2020.412121>

Received 17 November 2019; Received in revised form 17 February 2020; Accepted 23 February 2020

Available online 25 February 2020

0921-4526/© 2020 Elsevier B.V. All rights reserved.

## 2. Experimental details

$\text{Bi}_2\text{S}_3$ ,  $\gamma\text{-MnS}$  and mixed phases  $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_x(\gamma\text{-MnS})_{1-x}$  composite thin films were deposited by spray pyrolysis method.  $\text{BiCl}_3$ ,  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  and thiourea have been taken as a source material of  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ ,  $\gamma\text{-MnS}$ . 0.1 M of both  $\text{BiCl}_3$  and thiourea were dissolved in 100 mL of bidistilled water and methanol to prepare  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  with 2:3 ratio. Also, 0.1 M of  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  and thiourea were dissolved in 100 mL of bidistilled water to prepare the solution of MnS with 1:3 ratios.

The glass substrates of dimensions  $75 \times 15 \times 1 \text{ mm}^3$  were cleaned by ethanol, acetone and bidistilled water. The process of deposition by spray pyrolysis has been used under the following conditions. Compressed air at pressure of  $6.10^4 \text{ Pa}$  has been used as a carrier gas. The solution flow rate was kept constant at  $5 \text{ cm}^3/\text{min}$ . The distance between the spray nozzle and heating plate was maintained at 27 cm.  $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_x(\gamma\text{-MnS})_{1-x}$  composite thin films were deposited with various concentrations ( $x = 0, 0.3, 0.5, 0.7, 1$ ) at  $280^\circ\text{C}$ . The solution was immediately sprayed in order to avoid any precipitation and chemical changes over time.

Thin films obtained were characterized by X-Ray diffraction using a D2 Phaser Bruker diffractometer with  $\text{Cu-K}\alpha$  radiation  $\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$ . For optical properties, we used a JASCO V-570 spectrophotometer to measure the transmittance and reflectance spectra.

The determination of surface morphology and composition of the deposited thin films were obtained by JEOL-JSM 5800 scanning electron microscope (SEM). Hall Effect measurements have been carried out using HMS-5000 system. The magnetic properties were determined using Microsense vibrating sample magnetometer (VSM).

## 3. Results and discussion

### 3.1. Structural studies

The structural characterization is undertaken on our thin films to obtain their X-ray diffraction patterns and understand their composition. Fig. 1 depicts the XRD patterns of  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ ,  $\gamma\text{-MnS}$  and  $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_x(\gamma\text{-MnS})_{1-x}$  composite thin films. As can be seen from this figure, the presence of multiple peaks indicates the polycrystalline nature of the films obtained for all concentrations (0; 0.3:0.7; 0.5:0.5; 0.7:0.3; 1). These peaks have been identified by JCPDS cards of  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  (17-0320) and  $\gamma\text{-MnS}$  (40-1289). The crystalline structure of  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  is orthorhombic, while  $\gamma\text{-MnS}$  is hexagonal. The XRD pattern of  $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_{0.3}(\gamma\text{-MnS})_{0.7}$ ,  $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_{0.5}(\gamma\text{-MnS})_{0.5}$  and  $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_{0.7}(\gamma\text{-MnS})_{0.3}$  thin films shows one peak (310) corresponding to an orthorhombic structure and another peak (002) attributed to the hexagonal structure. The presence of these phases indicates the formation of  $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_x(\gamma\text{-MnS})_{1-x}$  composite thin films. The lattice parameters of  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  phase in the composite are  $a = 11.14 \text{ \AA}$ ;  $b = 11.17 \text{ \AA}$ ;  $c = 3.98 \text{ \AA}$ , whereas for  $\gamma\text{-MnS}$  phase, the lattice constants are  $a = 4 \text{ \AA}$  and  $c = 6.44 \text{ \AA}$ . These last values are in good agreement with the standard diffraction data of pure  $\gamma\text{-MnS}$  (JCPDS 40-1289). Besides, the intensity of (002) orientation of  $\gamma\text{-MnS}$  phase was decreased with the increase in the concentration of  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ . Also, the shifting in this peak compared pure  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  ( $x = 1$ ) may be attributed to the diffusion of  $\text{Mn}^{2+}$  in  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  domains, and/or the replacement of  $\text{Bi}^{2+}$  ions by  $\text{Mn}^{2+}$  (see Fig. 2).

Moreover, this shift causes variation in lattice parameters  $b$  and  $c$  which is represented in Fig. 3. This behavior can be explained by the existence of stress effect in the structure. The crystallite size  $D$  has been calculated using FWHM of the preferential peak (310) of  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  according to Scherrer formula [36]:

$$D_{\text{Scherrer}} = \frac{0.94\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

where  $\lambda$  is the wavelength of X-ray radiation,  $\theta$  is the Bragg diffraction angle and  $\beta$  is the FWHM of the preferential peak of diffraction. The

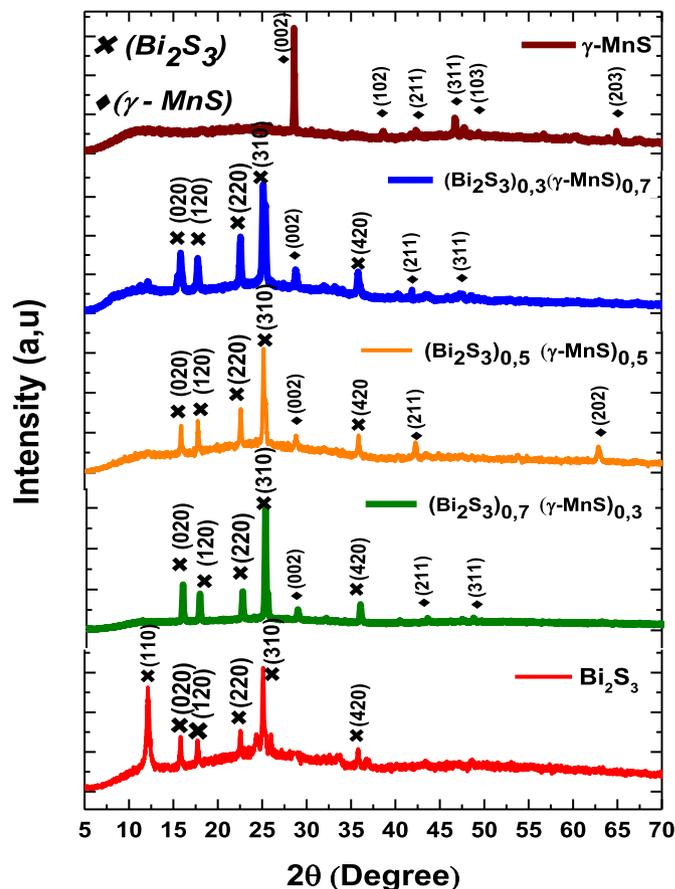


Fig. 1. XRD patterns of  $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_x(\gamma\text{-MnS})_{1-x}$  composite thin films.

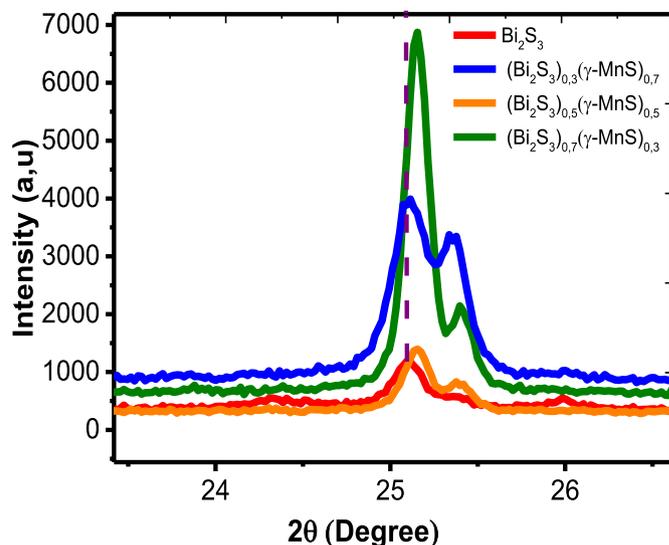


Fig. 2. Peak shifting in X-ray diffraction spectra of  $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_x(\gamma\text{-MnS})_{1-x}$  composite thin films.

Scherrer method assumes that the line broadening is merely due to the contribution of small crystallite size. In contrast, the Williamson-Hall (W-H) method takes into account both contributions of crystallite size and microstrain, to the line broadening [37,38]. Using a linear fit, the crystallite size  $D$  and the strain  $\epsilon$  are extracted from the  $y$ -intercept and the slope respectively (see Fig. 4). The values of crystallite size and strain are summarized in Table 1. We notice that Scherrer and W-H methods

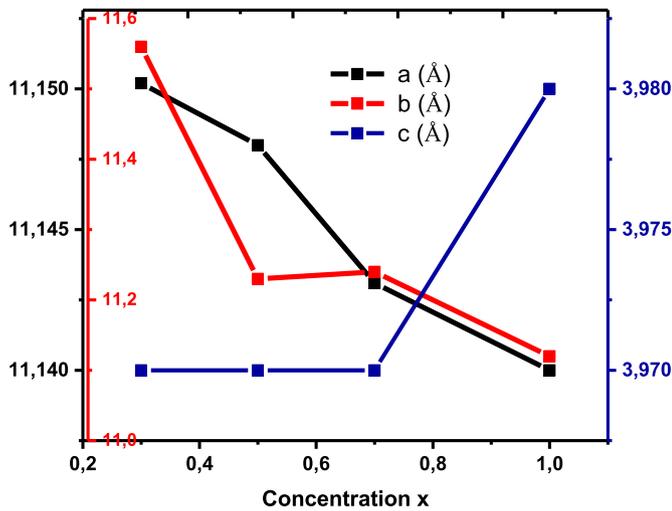


Fig. 3. Lattice parameters as a function of Mn concentrations.

gave similar values for the grain size.

Complementary to this structural study and regarding the finite dimension of crystallites, it is possible to have inter-crystallite slippages which generate modifications of the intrinsic properties of the films. This effect is studied in terms of dislocation whose density  $\delta$  is given by the following relation [39]:

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

Dislocation density values are listed in Table 1. From this dislocation density calculation, it is found that a minimum value is obtained at  $x = 0$ , which is suitable for electronic and optoelectronic devices.

### 3.2. Morphological and compositional analyses

The surface morphology of the deposited thin films was analyzed using scanning electron microscopy (SEM). Fig. 5-a clearly reveals the polycrystalline morphology of  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  thin film. We observed an irregular and random distribution of grains as platelets which are grown perpendicularly to the substrate without voids in the film. The surface substrate is smooth and totally covered. The SEM micrographs of  $\gamma\text{-MnS}$  are shown in Fig. 5-b. The morphology of the synthesized MnS appears to be spherical in shape with different sizes without noticeable crack. Similar morphology was also observed by Zhao et al. [40].

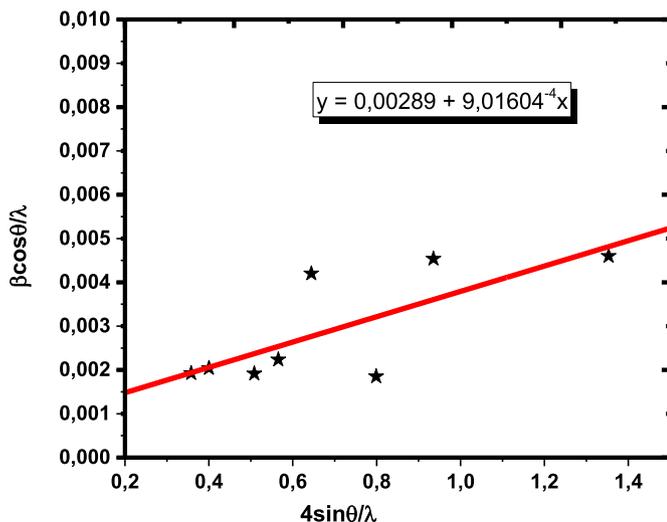


Fig. 4. Williamson-Hall plot of  $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_{0.5} (\gamma\text{-MnS})_{0.5}$ .

Table 1

Results of crystallite size  $D$ , microstrain, dislocation density using Scherrer and Williamson-Hall methods and values of thickness of  $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_x (\gamma\text{-MnS})_{1-x}$  composite thin films.

Composition	$D_{\text{Scherrer}}$ (nm)	$D_{\text{W-H}}$ (nm)	Strain W-H ( $10^{-3}$ )	Dislocation Density ( $\delta$ ) ( $10^{-4}$ line/ $\text{nm}^2$ )	Thickness (nm)
$\gamma\text{-MnS}$	65.582	62.8	1.43	2.33	303
$(\text{Bi}_2\text{S}_3)_{0.7}(\gamma\text{MnS})_{0.3}$	36.201	37.5	1.12	7.63	162
$(\text{Bi}_2\text{S}_3)_{0.5}(\text{MnS})_{0.5}$	49.916	55.9	2.89	4.01	76
$(\text{Bi}_2\text{S}_3)_{0.3}(\text{MnS})_{0.7}$	50.175	46.72	2.02	3.98	139
$\text{Bi}_2\text{S}_3$	43.6	27.7	6.33	5.26	190

Fig. 5-c corresponds to the mixed phases  $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_{0.3} (\gamma\text{-MnS})_{0.7}$ , the micrograph shows two different zones which consists of a granular and rice-shaped grains with different sizes distributed over the entire surface of the substrate. As can be seen in Fig. 5-d ( $x = 0.5$ ), the morphology consists of agglomerated rice-shaped grains. Fig. 5-e is almost similar to the precedent image (Fig. 5c). From these images, we can say that the addition of  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  affects the shape and the size of  $\gamma\text{-MnS}$  grains in  $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_x (\gamma\text{-MnS})_{1-x}$  composite, in agreement with XRD results. The surfaces are morphologically complex, but the crystallite size is totally different.

Energy dispersive X-ray spectrometry EDS is an attractive tool for identifying elementary composition in thin films. The variation of weight percentage wt% and atomic percentage at% for  $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_x (\gamma\text{-MnS})_{1-x}$  composite thin films are represented in Table 2. Fig. 6 depicts the peaks of EDS measurements of  $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_x (\gamma\text{-MnS})_{1-x}$  composite thin films for  $x = 0.5$  concentration. It is clearly shown that no other impurities were found in the films and the existence of (Bi, S, Mn) elements is confirmed.

### 3.3. Optical properties

UV-Visible-NIR spectrophotometer is used to measure transmittance and reflectance in order to study the optical properties of  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ ,  $\gamma\text{-MnS}$  and  $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_x (\gamma\text{-MnS})_{1-x}$  composite thin films. Fig. 7 shows the variation of the optical transmittance with wavelength at different concentrations. It is observed that, the average transmittance in the visible region varies between 7% and 47%. Fig. 5 b shows the reflectance spectra of the samples in the visible and near-infrared region. These spectra show low reflectance for composition  $x = 0, 0.3$  and  $0.5$ . This suggests that these thin films are good absorbing materials which can be used in solar cells.

The optical band gap can be calculated by the following relationship (Tauc relation) [41]:

$$(\alpha h\nu)^m = A n \cdot (h\nu - E_g) \quad (3)$$

where  $An$  is an energy-independent constant, the exponent  $m$  depends on the nature of the transition,  $m = 2$  is for a direct allowed transition and  $m = 1/2$  is for an indirect allowed transition. The direct band gap energies of the thin films  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ ,  $\gamma\text{-MnS}$  and  $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_x (\gamma\text{-MnS})_{1-x}$  were estimated by extrapolating the linear part of the  $(\alpha h\nu)^2$  against horizontal axis  $h\nu$  (see (Fig. 8)). It is clear that the band gap energies of the composites are shifted to lower values when the concentration of  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  is increased. The calculated values of  $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_x (\gamma\text{-MnS})_{1-x}$  optical band gaps are listed in Table 3. The band-gap values change from 3.29 to 1.50 eV when the nominal composition  $x$  is changed from 0 to 1, respectively. The decrease in band gap values may be related to the formation of  $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_x (\gamma\text{-MnS})_{1-x}$  composite thin films.

Regarding the variation of optical band gap with (Bi-Mn) substitution ratio in  $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_x (\gamma\text{-MnS})_{1-x}$  composite films, this behavior can be investigated by using the modified Vegard's law [42–44]:

$$E_g = xE_g^{(\text{Bi}_2\text{S}_3)} + (1-x)E_g^{(\gamma\text{-MnS})} - bx(1-x) \quad (4)$$

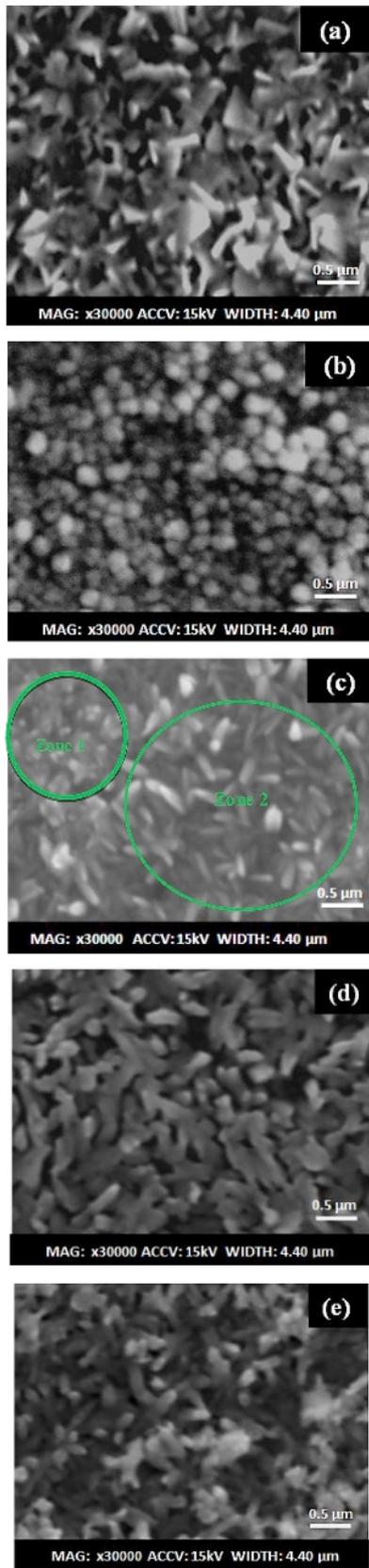


Fig. 5. MEB images of  $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_x(\gamma\text{-MnS})_{1-x}$  composite thin film: (a): $\text{Bi}_2\text{S}_3$ , (b)  $\gamma\text{-MnS}$ , (c)  $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_{0.7}(\text{MnS})_{0.3}$ , (d)  $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_{0.5}(\gamma\text{-MnS})_{0.5}$ , (e)  $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_{0.3}(\gamma\text{-MnS})_{0.7}$ .

Table 2

EDX elemental analysis of  $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_x(\gamma\text{-MnS})_{1-x}$  composite thin films.

Composition	Weight percentage in thin films by EDS analysis (%)			Atomic percentage in thin films by EDS analysis (%)		
	Mn	S	Bi	Mn	S	Bi
$\gamma\text{-MnS}$	94.849	5.151	–	91.50	8.50	–
$(\text{Bi}_2\text{S}_3)_{0.7}(\gamma\text{-MnS})_{0.3}$	2.18	22.702	75.108	3.45	64.12	32.42
$(\text{Bi}_2\text{S}_3)_{0.5}(\gamma\text{-MnS})_{0.5}$	26.019	12.627	61.355	47.00	23.00	29.00
$(\text{Bi}_2\text{S}_3)_{0.3}(\gamma\text{-MnS})_{0.7}$	21.32	9.219	69.45	38.00	28.00	33.00
$\text{Bi}_2\text{S}_3$	–	12.126	87.874	–	47.00	52.90

where  $E_g^{(\gamma\text{-MnS})}$  and  $E_g^{(\text{Bi}_2\text{S}_3)}$  are the band gap energies of the binary compounds  $\gamma\text{-MnS}$  and  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  respectively;  $x$  represents the molar ratio and  $b$  is the optical bowing constant. Fig. 9 shows the fitted optical band gap measurements with Vegard's law. The calculated value of the optical bowing parameter ( $b$ ) of  $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_x(\gamma\text{-MnS})_{1-x}$  equals 2.355 eV. This estimated result of the bowing parameter is interesting in some simulation studies by introducing some corrections in order to estimate the band gap value of a material. Indeed, despite the advantage of these simulation studies particularly the structure prediction and the study of some properties, some methods do not take into account the interactions between matrix and constituents and therefore do not give the true values of band gap energy. On the other hand, it was mentioned that this optical bowing parameter is mainly attributed to the quantum confinement effect [45,46] which makes this parameter important for the study and design of devices using nanoparticles based on this composite.

The absorption coefficient  $\alpha$  (Fig. 10), layer thicknesses (Table 1) and optical constants have been calculated according to the seed pre-processed Pattern Search method (spPS) [47]. As shown in Fig. 10, all prepared thin films have the tendency to absorb even for less energy than the band gap energy. This behavior indicates the existence of defects in these films. The presence of defects will be detailed in the following paragraph.

In Fig. 11 we plotted the first derivative of transmittance ( $dT/d\lambda$ ) as a function of wavelength. It is found that the first derivative of the transmittance shows a large peak related to some structural defects, leading to a spread of state density in the forbidden band. This phenomenon is consistent with the structural investigation in terms of stress and dislocation density. In order to confirm these defects, it is possible to interpret the variation in the absorption coefficient by means of the empirical Urbach model, which stipulates an exponential variation with a characteristic  $E_U$  energy called Urbach energy. According to Urbach law, the absorption coefficient follows the empirical equation [48,49]:

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{h\nu}{E_U}\right) \quad (5)$$

where  $\alpha$  is the experimentally deduced optical absorption profile and  $\alpha_0$  is a constant.  $E_U$  values are calculated from the inverse of slop of  $\text{Ln}(\alpha)$  versus  $(h\nu)$  [50]:

$$\frac{1}{E_U} = \frac{d(\text{Ln}(\alpha))}{d(h\nu)} \quad (6)$$

Fig. 12 shows the variation of  $\text{Ln}(\alpha)$  vs the photon energy and Urbach energy values are indicated in Table 3. From these results, it can be seen that defect states exist in these thin films which is also verified by XRD results. These defects allow localized charge carriers to jump between sites. Particularly, It can be seen that the minimum value of Urbach energy is obtained for  $x = 0.5$ , which is consistent with the structural study in terms of dislocation density.

Also, it is important to note that when using this type of composite in an optoelectronic component, particularly in the solar cells where photon-electron conversion efficiency remains limited, a large part of the solar energy is transformed into heat, which limits its efficiency.

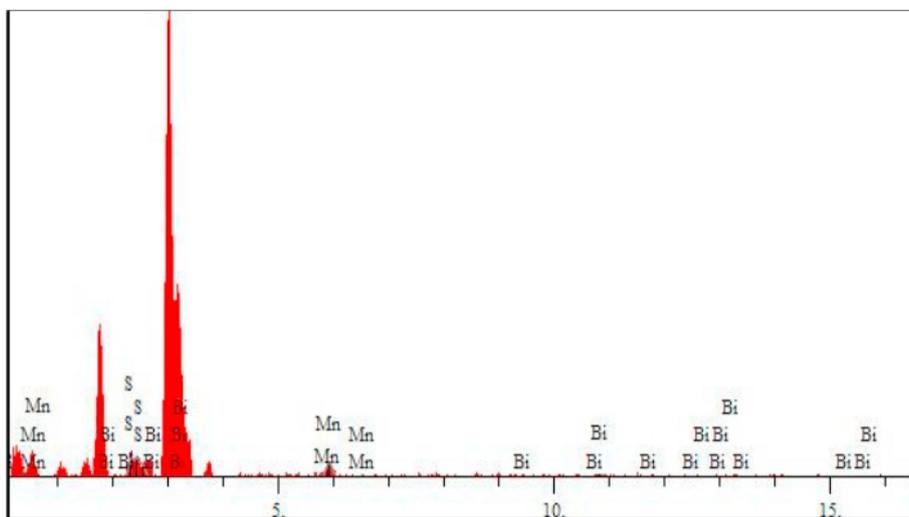


Fig. 6. EDX patterns for MnS, Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> and (Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>)<sub>0.5</sub> (γ-MnS)<sub>0.5</sub> composite thin films.

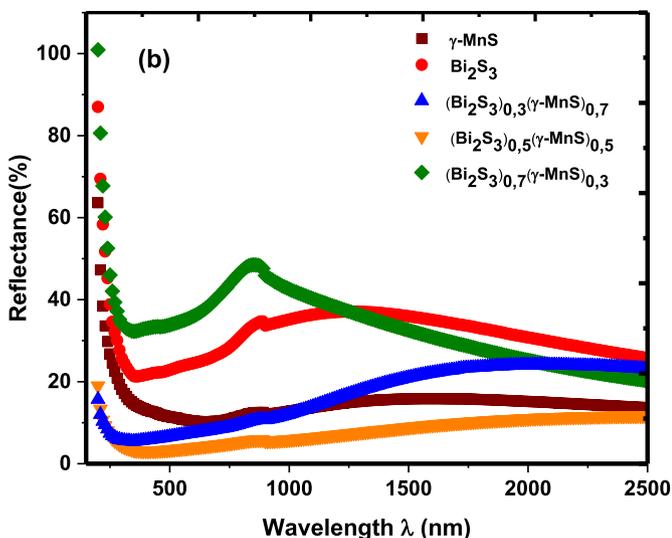
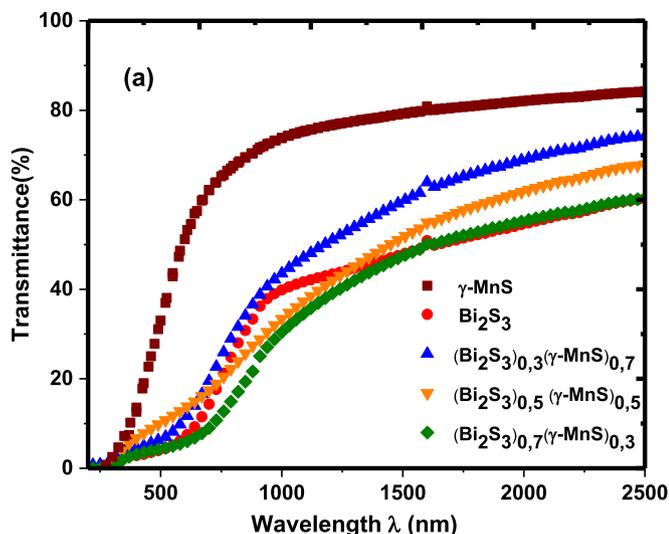


Fig. 7. The transmittance and reflectance curves of (Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>)<sub>x</sub> (γ-MnS)<sub>1-x</sub> composite thin films.

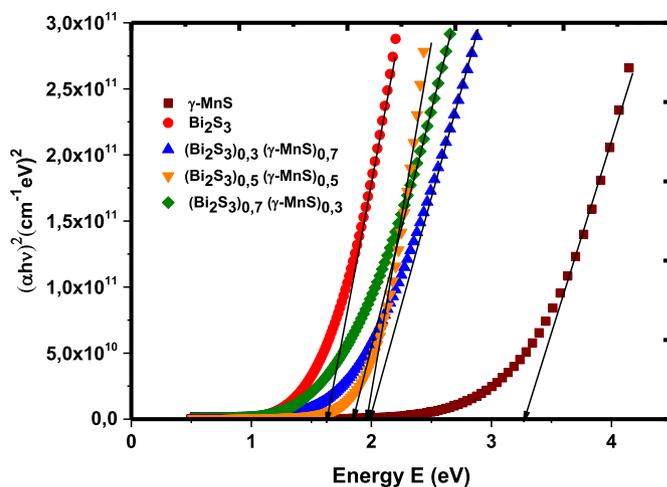


Fig. 8. Variation of  $(\alpha h\nu)^2$  versus energy of (Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>)<sub>x</sub> (γ-MnS)<sub>1-x</sub> composite thin films.

Table 3

The optical dispersion parameters and Urbach energy values of (Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>)<sub>x</sub> (γ-MnS)<sub>1-x</sub> composite thin films.

Concentration x	γ -MnS	(Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub> ) <sub>0.3</sub> (γ-MnS) <sub>0.7</sub>	(Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub> ) <sub>0.5</sub> (γ-MnS) <sub>0.5</sub>	(Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub> ) <sub>0.7</sub> (γ-MnS) <sub>0.3</sub>	Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub>
E <sub>g</sub> (eV)	3.29	2.00	1.95	1.63	1.50
E <sub>u</sub> (eV)	0.85	0.72	0.32	0.39	0.41
$\hat{\alpha}$ (cm <sup>-1</sup> )	18,460	111,045	152,600	87,482	109,386
E <sub>d</sub>	8.83	12.29	15.81	19.5	21.38
E <sub>0</sub>	5.65	2.6609	2.47	4.02	3.0735
M <sub>-1</sub>	1.56	4.61	6.4	2.796	6.95
M <sub>-3</sub>	0.0048	0.6523	1.049	0.65	0.73
ε <sub>∞</sub>	2.58	4.32	8.03	5.98	9.10
ω <sub>p</sub> (10 <sup>13</sup> rd s <sup>-1</sup> )	7.16	22.65	12.19	13.03	14.41
n <sub>0</sub>	1.6	2.37	2.72	2.41	2.82

Opto-thermal properties of (Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>)<sub>x</sub> (γ-MnS)<sub>1-x</sub> thin films were investigated through the effective absorptivity  $\hat{\alpha}$ .

This opto-thermal parameter is defined [51–55] as the mean normalised absorbance weighted by  $I(\tilde{\lambda})_{AM1.5}$ , the solar standard irradiance, with  $\tilde{\lambda}$  the normalised wavelength  $\tilde{\lambda} = \frac{\lambda - \lambda_{min}}{\lambda_{max} - \lambda_{min}}$ , where  $\lambda_{min}$  and  $\lambda_{max}$  are the limit of the visible spectrum.

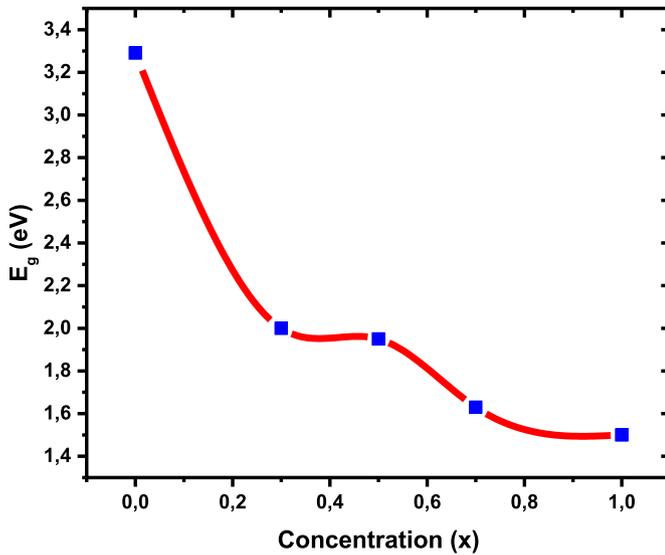


Fig. 9. Optical band gaps of  $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_x(\gamma\text{-MnS})_{1-x}$  composite thin films.

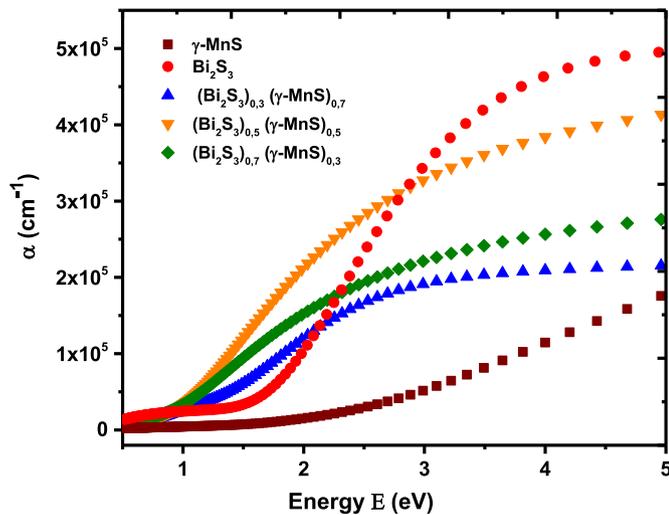


Fig. 10. Plot of absorption coefficient versus energy of  $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_x(\gamma\text{-MnS})_{1-x}$  composite thin films.

$$\hat{\alpha} = \frac{\int_0^1 I(\tilde{\lambda})_{\text{AMI}1.5} \times \alpha(\tilde{\lambda}) d\tilde{\lambda}}{\int_0^1 I(\tilde{\lambda})_{\text{AMI}1.5} d\tilde{\lambda}} \quad (7)$$

where  $I(\tilde{\lambda})_{\text{AMI}1.5}$  is the Reference Solar Spectral Irradiance. The calculated values of the absorptivity  $\hat{\alpha}$  are given in Table 3. This calculation shows that  $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_{0.5}(\gamma\text{-MnS})_{0.5}$  compound has the highest absorptivity value which confirms the particularity of 0.5–0.5 MnS and  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  composition. In comparison with other works, it is found that  $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_x(\gamma\text{-MnS})_{1-x}$  absorptivity are higher than those of binary oxides such as  $\text{MoO}_3$  [56],  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [57] and the perovskite  $\text{LaMnO}_3$  [58], and less than some metallic sulfides such as NiS [59],  $\text{Ag}_2\text{S}$  [60] and  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  [61]. This offers the possibility to use this composite as tampon layer in photovoltaic devices.

The optical constants ( $n$ ,  $k$ ,  $\varepsilon_1$ ,  $\varepsilon_2$ ) offer valuable information on the optical response of a material. These constants were calculated by fitting transmittance and reflectance curves to an appropriate dispersion models according to spPS technique [47]. The variation of the refractive index with wavelength of  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ ,  $\gamma\text{-MnS}$  and  $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_x(\gamma\text{-MnS})_{1-x}$  composite thin films is depicted in Fig. (13-a). It can be seen that the

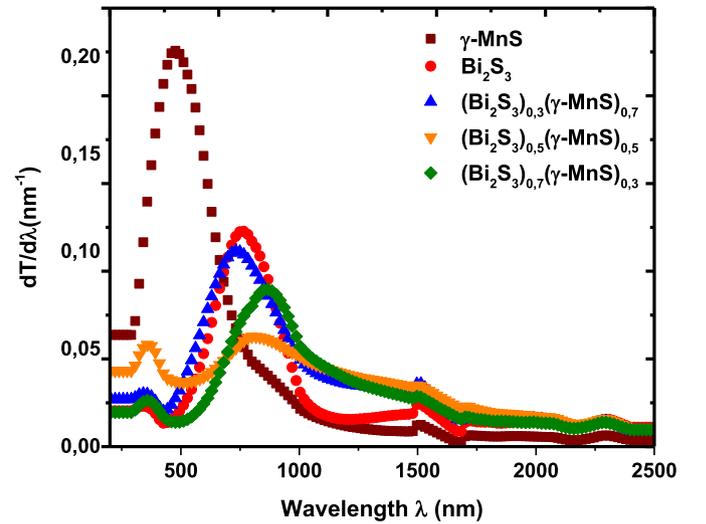


Fig. 11. First derivative variation of the transmittance of  $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_x(\gamma\text{-MnS})_{1-x}$  composite thin films.

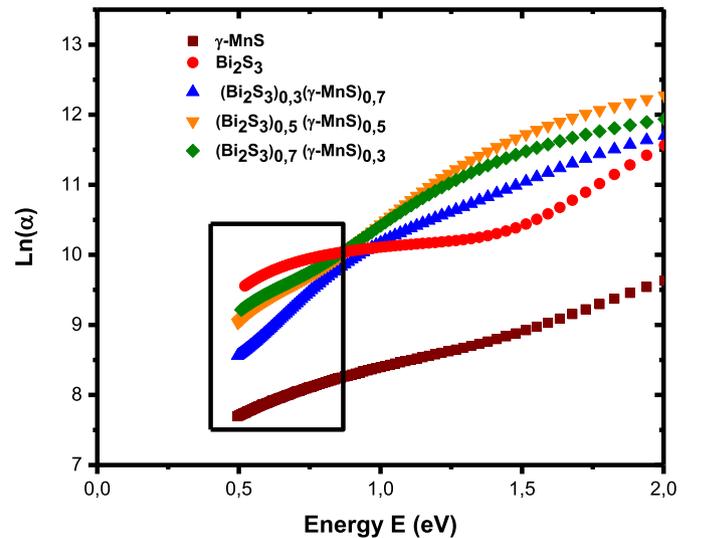


Fig. 12. Plots of  $\ln(\alpha)$  versus  $h\nu$  of  $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_x(\gamma\text{-MnS})_{1-x}$  composite thin films.

refractive index increased in the region of fundamental absorption edge when the transmittance is low. Beyond this region, the refractive index decreased slightly. From values of the energy band gap  $E_g$  for different compositions of  $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_x(\gamma\text{-MnS})_{1-x}$ , the refractive index  $n$  is strongly related to  $E_g$ , it means that high values of  $E_g$  correspond to low values of the refractive index  $n$ .

The evolution of the extinction coefficient  $k$  as function of wavelength  $\lambda$  for  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ ,  $\gamma\text{-MnS}$  and  $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_x(\gamma\text{-MnS})_{1-x}$  composite thin films is shown in Fig. (13-b). Near the fundamental absorption edge, the  $k$  values are high and change slightly after this region, same behavior is observed for all concentrations. The variation of the real part  $\varepsilon_1$  of dielectric constant with wavelength  $\varepsilon_1(\lambda)$  of  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ ,  $\gamma\text{-MnS}$  and  $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_x(\gamma\text{-MnS})_{1-x}$  composite thin films is depicted in Fig. (13-c). It is observed that  $\varepsilon_1$  values remained between 2 and 12 in the lower values of wavelength  $\lambda$  and achieved a maximum value near the absorption edge. This parameter takes the same trend as  $n(\lambda)$ .

The imaginary part  $\varepsilon_2(\lambda)$  of the dielectric constant is represented in Fig. (13-d). It has the same behavior of  $k(\lambda)$  for different concentrations of  $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_x(\gamma\text{-MnS})_{1-x}$  composite films. It is high near the fundamental absorption edge and decreases beyond this region.

The variation in refractive index  $n$  of the deposited thin films leads to

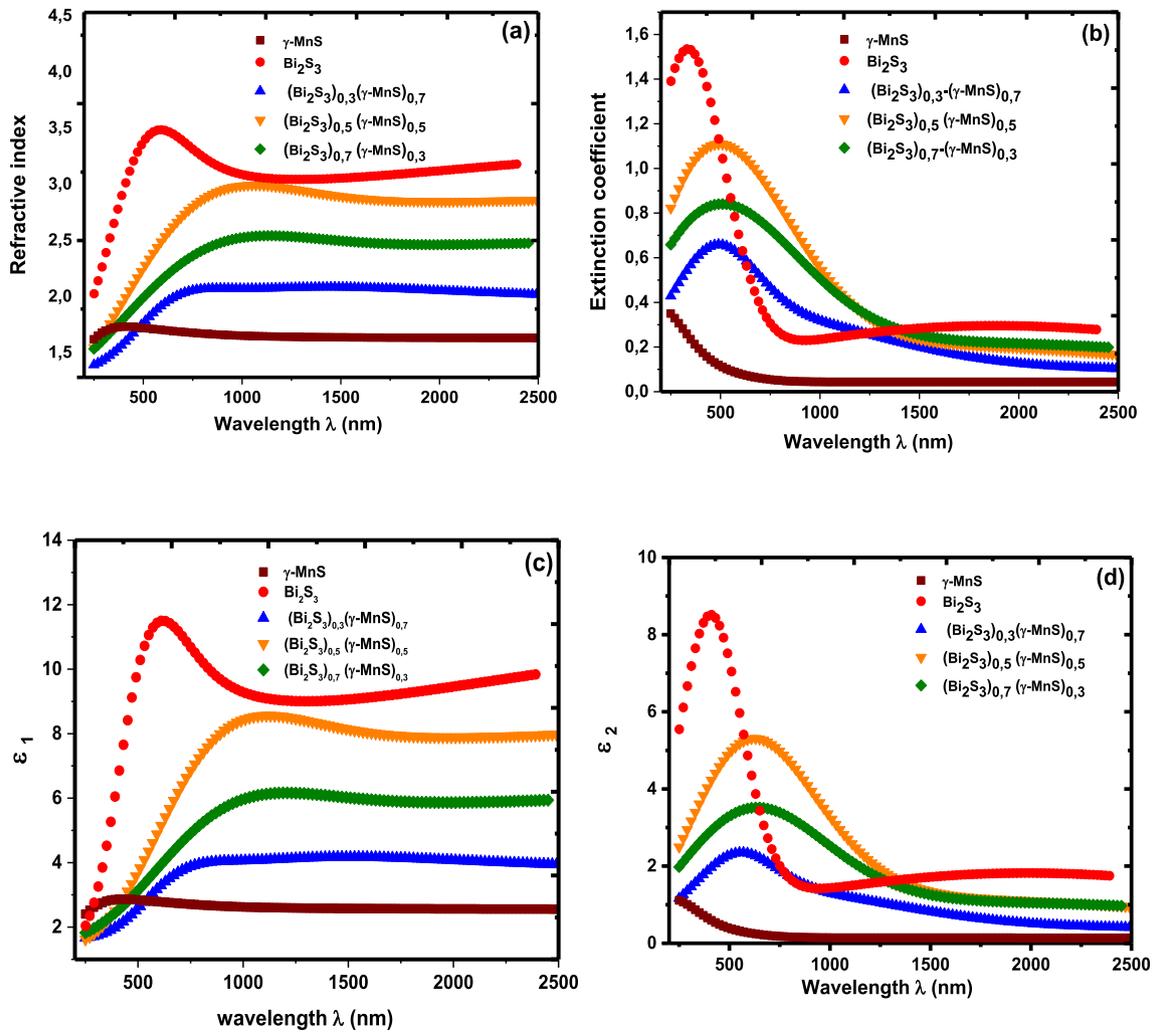


Fig. 13. Variation of the optical constants of  $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_x(\gamma\text{-MnS})_{1-x}$  thin films: (a) The refractive index, (b) The extinction coefficient, (c) The real part of dielectric constant  $\epsilon_1$  (d) The imaginary part of dielectric constant  $\epsilon_2$ .

a significant change in the dispersion parameters. These parameters are obtained in terms of Wemple-DiDomenico single oscillator model [62] given by the following relation:

$$n^2 = 1 + \frac{E_0 E_d}{E_0^2 - (h\nu)^2} \quad (8)$$

where the dispersive energy  $E_d$  estimates the average strength of the interband transitions, which is usually related to the microstructure of the material;  $n$  is the refractive index,  $E_0$  is the energy of effective dispersion oscillator,  $(h\nu)$  is the photon energy and  $E_d$  is the dispersion energy.

From the plot of  $(n^2 - 1)^{-1}$  versus photon energy  $E^2$  (Fig. 14), the parameters  $E_0$  and  $E_d$  of  $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_x(\gamma\text{-MnS})_{1-x}$  composite thin films can be directly determined from the slope  $(E_d E_0)^{-1}$  and intercept  $E_0/E_d$  at the vertical axis. From the relation (9), the oscillator parameters  $E_0$  and  $E_d$  as well as the moments of optical dispersion spectra  $M_{-1}$  and  $M_{-3}$  were evaluated at different concentrations  $x$  where [63].

$$E_0^2 = \frac{M_{-1}}{M_{-3}} \quad (9)$$

$$E_d^2 = \frac{M_{-1}^3}{M_{-3}} \quad (10)$$

The values of dispersion parameters  $E_d$ ,  $E_0$ ,  $M_{-3}$  and  $M_{-1}$  for  $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_x(\gamma\text{-MnS})_{1-x}$  thin film are listed in Table 3.

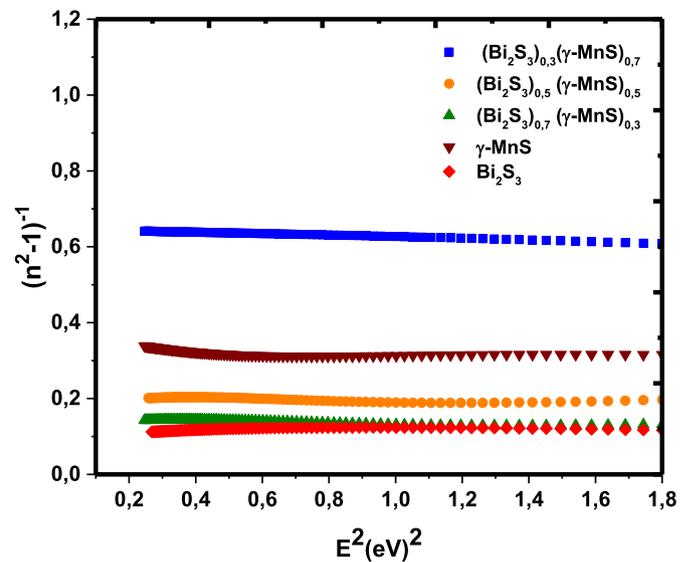


Fig. 14.  $(n^2 - 1)^{-1}$  versus  $E^2$  for  $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_x(\gamma\text{-MnS})_{1-x}$  composite thin films.

From this study of optical constants, some dielectric properties in the infrared range are determined, particularly high frequency dielectric constant and plasma pulsation. Indeed, it is known that in infrared spectral range, the real part of the dielectric permittivity can be given by the following relation [64].

$$\epsilon_1 \approx \epsilon_\infty - \frac{\epsilon_\infty \omega_p^2}{4\pi^2 c^2 \lambda^2} \quad (11)$$

Calculated values of high frequency dielectric constant and plasma pulsation are listed in Table 3. We notice the particularity of  $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_{0.3}(\gamma\text{-MnS})_{0.7}$  composition where a high value of high frequency dielectric constant is found. This is consistent with the structural study and can offer to this composite material the possibility to be used in optical fibers.

### 3.4. Electrical properties

Hall effect measurements show the results of electrical properties such as resistivity  $\rho$ , mobility  $\mu$ , carrier concentration and Hall coefficient of the pure phases  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ ,  $\gamma\text{-MnS}$  and the mixed phases  $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_x(\gamma\text{-MnS})_{1-x}$  thin films. The results are summarized in Table 4. The resistivity  $\rho$  versus concentration  $x$  is depicted in Fig. 15. It is found that the resistivity dropped from 1150  $\Omega$  cm of  $\gamma\text{-MnS}$  to the minimum value 5.89  $\Omega$  cm when including  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ . It can be attributed to the increase in the donor concentration which leads to enhance the carrier concentration of the films. Also, the mobility of electrons decreased to 2.59  $\text{cm}^2/\text{V}$ . s with  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  addition. The most likely phenomenon explaining this decrease is an increase of impurities in the films. Therefore, the limiting factor of mobility may be the diffusion of ionized impurities. The concentration of the free carriers increased at  $x = 0.3$ ,  $x = 0.7$  and  $x = 1$ , except at the concentration  $x = 0.5$ . Furthermore, it can be seen that when the mobility is decreased, the concentration of the free carriers is increased. According to the XRD results, it was found that the variation in the crystallite size and strain affects the resistivity, carrier concentration and mobility. Therefore, the negative value of Hall coefficient of the concentrations  $x = 0.5, 0.7, 1$  confirmed that the thin films are n-type semiconductors. For the other concentration values, the films are p-type.

### 3.5. Magnetic properties

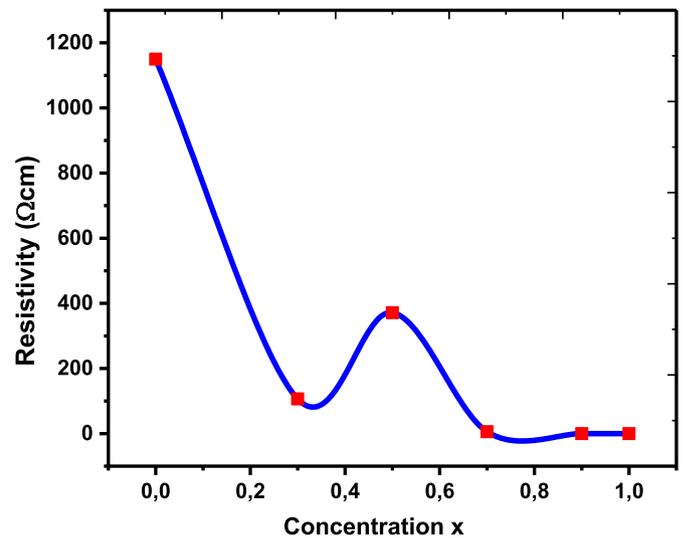
The magnetization ( $M$ ) as a function applied field ( $H$ ) of  $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_x(\gamma\text{-MnS})_{1-x}$  composite thin films at room temperature is represented in Fig. 16. Saturation magnetization  $M_s$ , coercivity  $H_c$  and retnivity  $M_r$  are listed in Table 5. At  $x = 0$ , it can be seen a weak ferromagnetic behavior of  $\gamma\text{-MnS}$ . According to the literature [65–67],  $\gamma\text{-MnS}$  exhibits a ferromagnetic behavior when the crystallite size  $D$  is above 20 nm, which is the case in our study ( $D = 65$  nm). The pure  $\gamma\text{-MnS}$  film has a small remanent magnetization  $M_r = -2.631 \times 10^{-7}$  emu due to its spiral spin structure which is also observed in Ref. [68].

Besides,  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  shows a weak ferromagnetic hysteresis loop with saturation magnetization  $M_s = 3.7 \times 10^{-5}$  emu, in agreement with P.

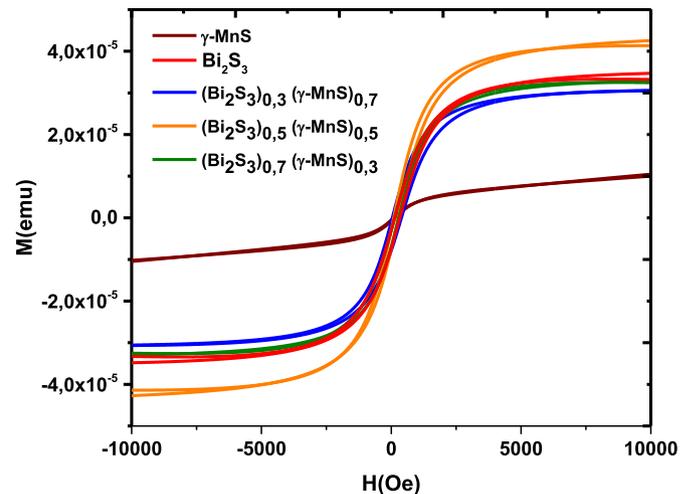
**Table 4**

The Hall Effect results of  $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_x(\gamma\text{-MnS})_{1-x}$  mixed films.

Concentration $x$	Resistivity $\rho$ ( $\Omega\text{cm}$ )	Bulk concentration ( $\text{cm}^{-3}$ )	Mobility $\mu$ ( $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ )	Hall Coefficient ( $\text{cm}^2/\text{C}$ )
$\gamma\text{-MnS}$	1150	$1.68 \times 10^{14}$	32.1	$3.7 \times 10^4$
$(\text{Bi}_2\text{S}_3)_{0.3}(\gamma\text{-MnS})_{0.7}$	106.6	$1.14 \times 10^{17}$	0.509	54.3
$(\text{Bi}_2\text{S}_3)_{0.5}(\gamma\text{-MnS})_{0.5}$	371	$3.79 \times 10^{15}$	4.4255	$-1.6 \times 10^3$
$(\text{Bi}_2\text{S}_3)_{0.7}(\gamma\text{-MnS})_{0.3}$	5.89	$4.077 \times 10^{17}$	2.59	$-6.56 \times 10^3$
$\text{Bi}_2\text{S}_3$	$2.82 \times 10^{-2}$	$8.55 \times 10^{19}$	2.58	$-7.2 \times 10^{-2}$



**Fig. 15.** Variation of resistivity  $\rho$  with Bi concentrations of  $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_x(\gamma\text{-MnS})_{1-x}$  composite thin film.



**Fig. 16.** M–H variation of  $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_x(\gamma\text{-MnS})_{1-x}$  composite thin film.

**Table 5**

Values of Saturation magnetization  $M_s$ , coercivity  $H_c$  and retnivity  $M_r$  of  $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_x(\gamma\text{-MnS})_{1-x}$  composite thin films.

Concentration $x$	$H_c$ (Oe)	$M_s$ ( $\times 10^{-5}$ , emu)	$M_r$ ( $\times 10^{-7}$ , emu)
$\gamma\text{-MnS}$	20.07	1.277	-2.631
$(\text{Bi}_2\text{S}_3)_{0.5}(\gamma\text{-MnS})_{0.5}$	67.54	4.503	21.93
$(\text{Bi}_2\text{S}_3)_{0.3}(\gamma\text{-MnS})_{0.7}$	17.1	3.574	5.606
$(\text{Bi}_2\text{S}_3)_{0.7}(\gamma\text{-MnS})_{0.3}$	56.79	3.513	27.03
$\text{Bi}_2\text{S}_3$	26.7	3.699	5.95

Rajendra et al. [69] work. For concentrations  $x = 0.3, 0.5$  and  $0.7$ , a ferromagnetic hysteresis cycles are also observed. The optimal values of the saturation magnetization and coercivity have been found for  $x = 0.5$ , which is in correlation with the lowest value of Urbach energy (i.e. minimum defect). Same result has also been observed by O. Kamoun et al. [70].

## 4. Conclusion

$(\text{Bi}_2\text{S}_3)_x(\gamma\text{-MnS})_{1-x}$  composite thin films have been synthesized by spray pyrolysis at 280  $^\circ\text{C}$  and characterized by different techniques. X-

ray diffraction and EDS analyses confirmed the formation of  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ ,  $\gamma\text{-MnS}$  and the mixed phases  $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_x(\gamma\text{-MnS})_{1-x}$  thin films. The surface morphology showed dense and adherent layers with different crystallite shapes and sizes. For optical properties, it was found that the increase in the concentration of  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  led to the decrease in the direct band gap values from 3.29 eV to 1.5 eV and influenced also the optical constants. Regarding the electrical measurements, the resistivity of  $\gamma\text{-MnS}$  decreased until reaching 5.89  $\Omega\text{cm}$  and the nature of conductivity changed from p-type to n-type depending on the concentration of  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ . The measured magnetization revealed that  $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_x(\gamma\text{-MnS})_{1-x}$  thin films have a ferromagnetic behavior. All these results would be important for innovative photovoltaic and spintronic applications.

### Declaration of competing interests

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

### CRediT authorship contribution statement

**Z. Amara:** Investigation, Visualization, Writing - original draft. **M. Khadraoui:** Project administration, Writing - review & editing. **R. Miloua:** Investigation, Formal analysis, Writing - review & editing. **A. Boukhachem:** Investigation. **A. Ziouche:** Investigation. **A. Nakrela:** Investigation. **A. Bouzidi:** Investigation.

### Acknowledgement

The authors would like to acknowledge the financial support of this work by the General Direction of Scientific Research and Technology (DGRSDT/MESRS), Algeria.

### References

- [1] D. Riabinina, F. Rosei, M. Chaker, Structural properties of Ge nanostructured films synthesized by laser ablation, *J. Exp. Nanosci.* 1 (1) (2006) 83–89, <https://doi.org/10.1080/17458080500469591>.
- [2] M. Khadraoui, R. Miloua, N. Benramdane, A. Bouzidi, K. Sahraoui, Synthesis and characterization of  $(\text{Sn}_2\text{S}_3)_x(\text{Bi}_2\text{S}_3)_{1-x}$  composite thin films for solar cell applications, *Mater. Chem. Phys.* 169 (2016) 40–46, <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2015.11.025>.
- [3] R. Kumar, R. Das, Optical and electrical characterization of nanocrystalline  $(\text{Pb}_{1-x}\text{Bi}_x)\text{S}$  thin films deposited at room temperature, *IOSR J. Appl. Phys.* (2014), 07-10, <http://www.iosrjournals.org/iosr-jap/papers/ICAET-2014/volume 1/3.pdf?id=7065>.
- [4] D.-N. Xiong, G.-F. Huang, B.-X. Zhou, Q. Yan, A.W.-Q. Huang, Facile ion-exchange synthesis of mesoporous  $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{ZnS}$  nanoplate with high adsorption capability and photocatalytic activity, *J. Colloid Interface Sci.* 464 (2016) 103–109, <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2015.11.015>.
- [5] H. Benattou, N. Benramdane, M. Berouaken, Thin film bismuth (III) sulfide/zinc sulfide composites deposited by spray pyrolysis, *Results in Physics* 7 (2017) 3847–3852, <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2017.09.038>.
- [6] Y. Zhang, H. Qin, Y. Bao, J. Hu, Study of ferromagnetism in  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  and ZnS nanocrystalline powders, *Phys. B Condens. Matter* 406 (24) (2011) 4661–4665, <https://doi.org/10.1016/j.physb.2011.09.055>.
- [7] H.-M. García, M.T.S. Nair, P.K. Nair, Chemically deposited lead sulfide and bismuth sulfide thin films and  $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{PbS}$  solar cells, *Thin Solid Films* 519 (7) (2011) 2287–2295, <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2010.11.009>.
- [8] N. Parhi, B.B. Nayak, B.S. Acharya, Preparation and characterization of  $\text{Bi}_2\text{S}_3\text{-PbS}$  thin films by X-ray diffraction, scanning electron microscopy and resistivity studies, *Thin Solid Films* 254 (1–2) (1995) 47–53, [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(94\)06266-N](https://doi.org/10.1016/0040-6090(94)06266-N).
- [9] M. Boukhalfa, N. Benramdane, M. Medles, A. Outzourhit, A. Bouzidi, H. Tabet-derraz, Investigations in structural morphological and optical properties of Bi–Pb–S system thin films, *Results in Physics* 3 (2013) 30–37, <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2012.12.002>.
- [10] R.R. Ahire, N.G. Deshpande, Y.G. Gudage, A.A. Sagade, A comparative study of the physical properties of Cds,  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  and composite  $\text{Cds-Bi}_2\text{S}_3$  thin films for photosensor application, *Sensor Actuator Phys.* 140 (2) (2007) 207–214, <https://doi.org/10.1016/j.sna.2007.06.039>.
- [11] S.U. Shaikh, F.Y. Siddiqui, F. Singh, Pawan K. Kulriya, D.M. Phase, R. Sharma, Modification of photosensing property of  $\text{Cds-Bi}_2\text{S}_3$  bi-layer by thermal annealing and swift heavy ion irradiation, *Mater. Chem. Phys.* 169 (2016) 6–12, <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2015.11.009>.
- [12] A. Jana, P. Hazra, M. Hazra, J. Datta, Sequential electro-deposition of  $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{CdS}$  films as co-sensitizer photoanodes for liquid junction solar cell, *Mater. Chem. Phys.* 183 (2016) 173–180, <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2016.08.016>.
- [13] K.M. Gadave, C.D. Lokhande, P.P. Hankare, Characterization of  $\text{CdS-Bi}_2\text{S}_3$  pellets prepared by co-precipitation method, *Mater. Chem. Phys.* 38 (4) (1994) 393–397, [https://doi.org/10.1016/0254-0584\(94\)90219-4](https://doi.org/10.1016/0254-0584(94)90219-4).
- [14] A.U. Ubale, S.C. Shirbhate, Electrical, optical and morphological properties of chemically deposited nanostructured  $\text{HgS-Bi}_2\text{S}_3$  composite thin films, *J. Alloys Compd.* 497 (1–2) (2010) 228–233, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.03.017>.
- [15] C. Gao, H. Shen, Z. Shen, L. Sun, Influence of SnS buffer layers on the growth and properties of nanostructured  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  films by chemical bath deposition, *Appl. Surf. Sci.* 257 (9) (2011) 4439–4442, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.12.086>.
- [16] V.V. Killedar, K.Y. Rajpure, P.S. Patil, C.H. Bhosale, Transient photoconductivity measurements of spray deposited  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  and  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  thin films from non-aqueous medium, *Mater. Chem. Phys.* 59 (3) (1999) 237–241, [https://doi.org/10.1016/S0254-0584\(99\)00044-9](https://doi.org/10.1016/S0254-0584(99)00044-9).
- [17] A.U. Ubale, et al., Physical properties of nanostructured  $(\text{PbS})_x(\text{CuS})_{1-x}$  composite thin films grown by successive ionic layer adsorption and reaction method, *Journal of Saudi Chemical Society* 20 (2) (2016) 227–236, <https://doi.org/10.1016/j.jscs.2014.11.003>.
- [18] A.U. Ubale, K.S. Chipade, M.V. Bhute, P.P. Raut, G.P. Malpe, Y.S. Sakhare, M. R. Belkhedkar, Structural, optical and electrical properties of nanostructured  $\text{CdS:CuS}$  composite thin films grown by CBD method, *Int. J. Mater. Chem.* 2 (4) (2012) 165–172, <https://doi.org/10.5923/j.ijmc.20120204.09>.
- [19] N.M. Kamble, R.B. Tokas, A. Biswas, S. Thakur, D. Bhattacharyya, N.K. Sahoo, Determination of the optical constants of  $\text{HfO}_2\text{-SiO}_2$  composite thin films through reverse fitting of transmission spectra, *Vacuum* 86 (4) (2011) 422–428, <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2011.09.002>.
- [20] W. Shockley, H.J. Queisser, Detailed balance limit of efficiency of p-n junction solar cells, *J. Appl. Phys.* 32 (3) (1961) 510–519.
- [21] M. Khadraoui, N. Benramdane, R. Miloua, C. Mathieu, A. Bouzidi, K. Sahraoui, Optical properties of sprayed  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  nanocrystalline thin film, *Optoelectronics and advanced materials* (9) (2015) 1167–1170.
- [22] Sunil H.Chaki Sanjaysinh M. Chauhan, Jiten P. Tailor, Milind P. Deshpande, Synthesis of manganese sulfide (MnS) thin films by chemical bath deposition and their characterization, *J Matter Res Technol* 6 (2016). <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>.
- [23] Z. Amara, M. Khadraoui, R. Miloua, Optical, electrical and photovoltaic studies of  $\gamma\text{-MnS}$  thin films deposited by spray pyrolysis technique, *Int. J. Nanoelect. Mater.* 12 (3) (2019) 363–374.
- [24] D. Ghanbari, M. Salavati-Niasari, S. Karimzadeh, S. Gholamrezaei, Hydrothermal synthesis of  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  nanostructures and ABS-based polymeric nanocomposite, *J. Nanostruct.* 4 (2) (2014) 227–232, <https://doi.org/10.7508/jns.2014.02.013>.
- [25] G. Govindasamy, P. Murugasen, S. Sagadevan, Optical and electrical properties of chemical bath deposited cobalt sulphide thin films, *Mater. Res.* 20 (1) (2017) 62–67, <https://doi.org/10.1590/1980-5373-mr-2016-0441>.
- [26] M.N. Nnabuchi, Optical and solid state characterization of optimized manganese sulphide thin films and their possible applications in solar energy, *The Pacific Journal of Science and Technology* 7 (1) (2006). [http://www.akamaiuniversity.us/PJST17\\_1\\_69.pdf](http://www.akamaiuniversity.us/PJST17_1_69.pdf).
- [27] R.S. Mane, B.R. Sankapal, C.D. Lokhande, Photoelectrochemical cells based on chemically deposited nanocrystalline  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  thin films, *Mater. Chem. Phys.* 60 (2) (1999) 196–203, [https://doi.org/10.1016/S0254-0584\(99\)00085-1](https://doi.org/10.1016/S0254-0584(99)00085-1).
- [28] Shuijin Lei, K. Tang, Q. Yang, H. Zheng, Eur.J. Inorg. "Solvothetical synthesis of metastable  $\gamma\text{-MnS}$  hollow spheres and control of their phase, *Eur. J. Inorg. Chem.* 20 (2005) (2005) 4124–4128, <https://doi.org/10.1002/ejic.200500442>.
- [29] Yuanhui Zheng, Y. Cheng, Y. Wang, L. Zhou, F. Bao, C. Jia, Metastable  $\gamma\text{-MnS}$  hierarchical architectures: synthesis, characterization, and growth mechanism, *J. Phys. Chem. B* 110 (16) (2006) 8284–8288, <https://doi.org/10.1021/jp0603511>.
- [30] S.H. Pawar, Miss SP. Tamhankar, C.D. Lokhande, Studies on properties of spray deposited  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  films and electrochemical photovoltaic cells formed with  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  films, *Mater. Chem. Phys.* 11 (5) (1984) 401–412, [https://doi.org/10.1016/0254-0584\(84\)90064-6](https://doi.org/10.1016/0254-0584(84)90064-6).
- [31] Yong Shi, F. Xue, C. Li, Q. Zhao, Z. Qu, Preparation and hydrothermal annealing of pure metastable  $\beta\text{-MnS}$  thin films by chemical bath deposition (CBD), *Mater. Res. Bull.* 46 (3) (2011) 483–486, <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2010.12.009>.
- [32] Xin Yu, C. Li-yun, H. Jian-feng, L. Jia, F. Jie, Y. Chun-yan, Influence of S/Mn molar ratio on the morphology and optical property of  $\gamma\text{-MnS}$  thin films prepared by microwave hydrothermal, *J. Alloys Compd.* 549 (2013) 1–5, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.09.032>.
- [33] M. Ebadi, S. Abedini, O. Rezaei, M.M. Rad, Synthesis and characterization of  $\text{CdS/Bi}_2\text{S}_3$  nanocomposite via simple microwave approach, *J. Ind. Eng. Chem.* 20 (5) (2014) 3821–3825, <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2013.12.085>.
- [34] L. Amirav, E. Lifshitz, A spray-based technique for the production of MnS thin films, *ChemPhysChem* 16 (2) (2015) 353–359, <https://doi.org/10.1002/cphc.201402645>.
- [35] Z. Kebbab, N. Benramdane, M. Medles, A. Bouzidi, H. Tabet-Derraz, Optical and photoelectrical properties of  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  thin films obtained by spray pyrolysis technique, *Sol. Energy Mater. Sol. Cell.* 71 (4) (2002) 449–457, [https://doi.org/10.1016/S0927-0248\(01\)00099-X](https://doi.org/10.1016/S0927-0248(01)00099-X).
- [36] L. Alexander, Harold P. Klug, Determination of crystallite size with the X-Ray spectrometer, *J. Appl. Phys.* 21 (2) (1950) 137–142, <https://doi.org/10.1063/1.1699612>.

- [37] E. Praveen, K. Jayakumar, Sensitivity enhancement of mechanical sensing element via self-assembled ferroelectric ZnO nanoflowers, *Mater. Chem. Phys.* 223 (2019) 190, <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2018.10.065>.
- [38] K. Maniammal, G. Madhu, V. Biju, X-ray diffraction line profile analysis of nanostructured nickel oxide: shape factor and convolution of crystallite size and microstrain contributions, *Physica E* 85 (1) (2017) 214, <https://doi.org/10.1016/j.physe.2016.08.035>.
- [39] R. Tripathi, A. Kumar, C. Bharti, T.P. Sinha, Dielectric relaxation of ZnO nanostructure synthesized by soft chemical method, *Curr. Appl. Phys.* 10 (2) (2010) 676–681, <https://doi.org/10.1016/j.cap.2009.08.015>.
- [40] P. Zhao, Q. Zeng, X. He, H. Tang, K. Huang, Preparation of  $\gamma$ -MnS hollow spheres consisting of cones by a hydrothermal method, *J. Cryst. Growth* 310 (2008) 4268–4272, <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2008.06.076>.
- [41] J. Tauc, A. Menth, States in the gap, *J. Non-Cryst. Solids* 8 (1972) 569–585, [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(72\)90194-9](https://doi.org/10.1016/0022-3093(72)90194-9).
- [42] B. Moret, S. Gil, O. Ruffenach, C. Briot, M. Giesen, S. Heuken, T. Leese M. Succi Rushworth, Optical, structural investigations and band-gap bowing parameter of GaInN alloys, *J. Cryst. Growth* 311 (10) (2009) 2795–2797, <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2009.01.009>.
- [43] J. Xu, X. Yang, H. Wang, X. Chen, C. Luan, Z. Xu, Z. Lu, V.A.L. Roy, W. Zhan, C.-S. Lee, Arrays of ZnO/Zn x Cd1-x Se nanocables: band gap engineering and photovoltaic applications, *Nano Lett.* 11 (10) (2011) 4138–4143, <https://doi.org/10.1021/nl201934k>.
- [44] S. Fridjine, S. Touihri, K. Boubaker, M. Amlouk, Some physical investigations on ZnS1-xSex films obtained by selenization of ZnS sprayed films using the Boubaker polynomials expansion scheme, *J. Cryst. Growth* 312 (2) (2010) 202–208, <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2009.10.039>.
- [45] S. Abdallah, N. Al-Hosiny, A. Badawi, J. Nanomater, Photoacoustic study of CdS QDs for application in quantum-dot-sensitized solar cells, *J. Nanomater.* (2012) 2012) 108, <https://doi.org/10.1155/2012/498286>.
- [46] A. Badawi, N. Al-Hosiny, S. Abdallah, S. Negm, H. Talaat, Tuning photocurrent response through size control of CdTe quantum dots sensitized solar cells, *Sol. Energy* 88 (2013) 137–143, <https://doi.org/10.1016/j.solener.2012.11.005>.
- [47] 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, *Opt. Lett.* 37 (4) (2012) 449–451, <https://doi.org/10.1364/OL.37.000449>.
- [48] F. Urbach, The long-wavelength edge of photographic sensitivity and of the electronic absorption of solids, *Phys. Rev.* 92 (5) (1953) 1324, <https://doi.org/10.1103/PhysRev.92.1324>.
- [49] W. Martienssen, Über die excitonenbanden der alkalihalogenidkristalle, *J. Phys. Chem. Solid.* 2 (4) (1957) 257–267, [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(57\)90070-7](https://doi.org/10.1016/0022-3697(57)90070-7).
- [50] C. Mrabet, M. Ben Amor, A. Boukhachem, M. Amlouk, T. Manoubi, Physical properties of La-doped NiO sprayed thin films for optoelectronic and sensor applications, *Ceram. Int.* 42 (5) (2016) 5963–5978, <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.12.144>.
- [51] A. Boukhachem, S. Fridjine, A. Amlouk, K. Boubaker, M. Bouhaf, M. Amlouk, Comparative effects of indium/ytterbium doping on, mechanical and gas-sensitivity-related morphological, properties of sprayed ZnO compounds, *J. Alloys Compd.* 501 (2) (2010) 339–344, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.04.100>.
- [52] T.G. Zhao, Z.S. Wang, K.B. r Ben Mahmoud, Limit and uniqueness of the Boubaker-Zhao polynomials single imaginary root sequence, *Int. J. Math. Comput.* 1 (8) (2008) 13–16. <http://www.ceser.in/ceserp/index.php/ijmc/article/view/2371>.
- [53] K. Boubaker, On modified Boubaker polynomials: some differential and analytical properties of the new polynomials issued from an attempt for solving bi-varied heat equation, *Trends Appl. Sci. Res.* 2 (6) (2007) 540–544, <https://doi.org/10.3923/tasr.2007.540.544>.
- [54] A. Amlouk, K. Boubaker, M. Amlouk, SnO2 thin films morphological and optical properties in terms of the Boubaker Polynomials Expansion Scheme BPES-related Opto-Thermal Expansivity  $\psi_{AB}$ , *J. Alloys Compd.* 490 (1–2) (2010) 602–604, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.10.102>.
- [55] Karem B. Ben Mahmoud, A new polynomial sequence as a guide to numerical solutions for applied-physics-related partial differential equations under Dirichlet-Newman-type exogenous boundary conditions, *Numer. Methods Part. Differ. Equ.* 25 (4) (2009) 802–809, <https://doi.org/10.1002/num.20374>.
- [56] A. Boukhachem, O. Kamoun, C. Mrabet, C. Mannai, N. Zouaghi, K. Boubaker, M. Amlouk, A. Yumak, Structural, optical, vibrational and photoluminescence studies of Sn-doped MoO3 sprayed thin films, *Mater. Res. Bull.* 72 (2015) 252–263, <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2015.08.011>.
- [57] H. Arifa, A. Boukhachem, B. Askri, K. Boubaker, A. Yumak, K. Raouadi, Structural, optical and conductivity investigations on  $\kappa$ -Al2O3 ceramics for powder metallurgical production and sensitivity applications, *Ceram. Int.* 42 (2) (2016) 2147–2157, <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.09.152>.
- [58] A. Boukhachem, A. Ziouche, M. Ben Amor, O. Kamoun, H. Maghraoui-Meherzi, A. Yumak, K. Boubaker, M. Zergoug, M. Amlouk, Physical investigations on perovskite LaMnO3- $\delta$  sprayed thin films for spintronic applications, *Mater. Res. Bull.* 74 (2016) 202–211, <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2015.10.003>.
- [59] R. Boughalmi, R. Rahmani, A. Boukhachem, B. Amrani, K. Driss-Khodja, M. Amlouk, Metallic behavior of NiS thin film under the structural, optical, electrical and ab initio investigation frameworks, *Mater. Chem. Phys.* 163 (2015) 99–106, <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2015.07.019>.
- [60] R. Boughalmi, A. Boukhachem, I. Gaied, K. Boubaker, M. Bouhaf, M. Amlouk, Effect of tin content on the electrical and optical properties of sprayed silver sulfide semiconductor thin films, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 16 (6) (2013) 1584–1591, <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2013.05.019>.
- [61] R. Boughalmi, A. Boukhachem, M. Kahlaoui, H. Maghraoui, M. Amlouk, Physical investigations on Sb2S3 sprayed thin film for optoelectronic applications, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 26 (2014) 593–602, <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2014.05.059>.
- [62] S.H. Wemple, M. DiDomenico, Behavior of the electronic dielectric constant in covalent and ionic materials, *Phys. Rev. B* 3 (4) (1971) 1338, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.3.1338>.
- [63] M.N. Amroun, M. Khadraoui, R. Miloua, Z. Kebbab, K. Sahraoui, Investigation on the structural, optical and electrical properties of mixed SnS2–CdS thin films, *Optik* 131 (2017) 152–164, <https://doi.org/10.1016/j.jleleo.2016.11.005>.
- [64] M. Sessa Reddy, K.T. Ramakrishna Reddy, B.S. Naidu, P.J. Reddy, Optical constants of polycrystalline CuGaTe2 films, *Opt. Mater.* 4 (6) (1995) 787–790, [https://doi.org/10.1016/0925-3467\(95\)00039-9](https://doi.org/10.1016/0925-3467(95)00039-9).
- [65] T. Dhandayuthapani, R. Sivakumar, C. Sanjeeviraja, C. Gopalakrishnan, S. Arumugam, Microstructure, optical and magnetic properties of micro-crystalline  $\gamma$ -MnS film prepared by chemical bath deposition method, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 72 (2017) 67–71, <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2017.09.025>.
- [66] X. Yang, Y. Wang, Y. Sui, X. Huang, T. Cui, C. Wang, B. Liu, G. Zou, B. Zou, Size-controlled synthesis of bifunctional magnetic and ultraviolet optical rock-salt MnS nanocube superlattices, *Langmuir* 28 (2012) 17811–17816, <https://doi.org/10.1021/la304228w>.
- [67] A. Puglisi, S. Mondini, S. Cenedese, A.M. Ferretti, N. Santo, A. Ponti, Monodisperse octahedral  $\alpha$ -MnS and MnO nanoparticles by the decomposition of manganese oleate in the presence of sulfur, *Chem. Mater.* 22 (2010) 92804–92813, <https://doi.org/10.1021/cm903735e>.
- [68] C. Vecchini, L.C. Chapon, P.J. Brown, T. Chatterji, S. Park, S.-W. Cheong, P. G. Radaelli, Commensurate magnetic structures of RMn2O5 (R=Y,Ho,Bi) determined by single-crystal neutron diffraction, *Phys. Rev. B* 77 (2008) 134434, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.77.134434>.
- [69] Rajendra P. Panmand, Milind V. Kulkarni, M. Valant, Suresh W. Gosavi, Bharat B. Kale, Quantum confinement of Bi2S3 in glass with magnetic behavior, *AIP Adv.* 3 (2013), 022123, <https://doi.org/10.1063/1.4794155>.
- [70] O. Kamoun, A. Boukhachem, S. Alleg, B. Jeyadevan, M. Amlouk, Physical study of nano-structured MoO3 films codoped with cobalt and nickel in which there is a ferro-diamagnetic transition, *J. Alloys Compd.* 741 (15) (2018) 847–854, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.01.231>.

# Photovoltaic and dielectric properties of Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> thin films deposited by spray pyrolysis technique

Z. AMARA, M. KHADRAOUI\*, R. MILOUA, M. N. AMROUN, K. SAHRAOUI

*Laboratoire d'Elaboration et de Caractérisation des Matériaux LECM, département d'électronique, University of Djillali Liabes, BP89, Sidi Bel Abbés 22000, Algeria*

Bismuth sulfide Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> thin films were deposited by Spray Pyrolysis method at 260°C. X-Ray Diffraction has been used to investigate the crystalline structure and the crystallite size of Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> thin films. The optical band gap has been determined by UV-VIS-NIR spectrophotometry. Using the measured absorption coefficient data, we estimated the expected absorption capacity and photocurrent of the thin films. The deposited thin films yield a maximum photocurrent of 33.6 mA/cm<sup>2</sup>. Hall-effect measurements showed that Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> thin films have a lower value of resistivity of 2.82×10<sup>-2</sup> Ω cm. This value is optimal for the improvement of solar cells based Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> thin films. AC conductivity obeys to the relation Aω<sup>S</sup>. The decrease of the exponent S with temperature reveals to understand the behavior hopping model CBH. The density of states N(E<sub>f</sub>) was in order of 10<sup>18</sup> eV<sup>-1</sup> cm<sup>-3</sup>.

(Received January 9, 2019; accepted April 9, 2020)

*Keywords:* Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, Thin films, Dielectric properties, Spray pyrolysis

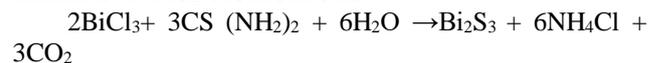
## 1. Introduction

During the last decade, chalcogenides materials have long been recognized as the chief component of solar energy devices [1-3]. Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> is a metal chalcogenide semiconductor has attracted much attention because it is an abundant and low toxic material and has a good sensibility [4,5]. In addition, it is a promising material which is widely used in different fields due to his optical and electronic properties. It is one such compound that belongs to V-VI group with orthorhombic structure. Furthermore, it has an optical band gap which lies between 1.1 and 1.7 eV [6, 7]. Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> thin films are n-type semiconductors with remarkable applications in thermoelectric and photo-electrochemical devices. It is deposited by a various techniques such as chemical bath deposition [8,9] SILAR method [10] microwave approach [11], spray pyrolysis [12,13].

In the present study, Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> was synthesized by spray pyrolysis method. First, these films have been investigated using X-ray diffraction data. The compositional details were analyzed using scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive analysis of X-ray (EDAX) analyzer. Then, the optical properties were investigated from reflectance and transmittance measurements. Furthermore, photovoltaic property of the films such as the photocurrent density was calculated using the measured absorption coefficient data. To explain the mechanism process and the type of polarization in these materials, the AC conductivity and the dielectric properties are investigating for different temperatures. The behavior of this latter is described from correlated barrier hopping (CBH) model [14].

## 2. Experimental

Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> thin films were obtained by dissolving BiCl<sub>3</sub> and thiourea (CH<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S) with concentration of 0.1 M in 100 mL of bidistilled water and methanol. These solutions were mixed in 2:3 volumetric proportions. Fig. 1 presents the diagram of spray pyrolysis technique. As can be seen, the prepared solution was atomized and sprayed on the top. The spraying solution was connected to an air compressor of 6 N/cm<sup>2</sup>. The glass substrates were preheated by the hot plate. When the substrates temperature is too high, there is a possibility for evaporating the sulfur. Therefore, this temperature was optimized at 260 °C and controlled by a thermocouple. It can be reduced when the solution was sprayed. Several seconds were required to recover the pre-set temperature after each step with a time interval of 2 min. After the deposition process, the obtained thin films were cooled slowly to room temperature. They were observed as grey in color. The formation of Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> thin films follows the chemical reaction described below:



Structural characterization has been carried out at room temperature using using a Bruker X-ray diffractometer model D2 Phaser with CuKα radiation (λ = 1.5406 Å). Morphology was carried out by a JEOL-JSM 5800 scanning electron. The optical transmittance and reflectance were recorded from 200 to 2500 nm wavelength using an UV (Ultra-Violet) -Visible-NIR JASCO type V-570 double beam spectrophotometer. Electrical measurements were carried out by Hall Effect using ECOPIA H MS-5000 system at room temperature.

Electrical contacts were made to each of four corners with silver paste. The dielectric and AC conduction measurements were carried out on the  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  sample using an impedance meter of the type HP 4192 operating in the frequency range of 5 Hz-13 MHz for different temperatures (300K-400K).

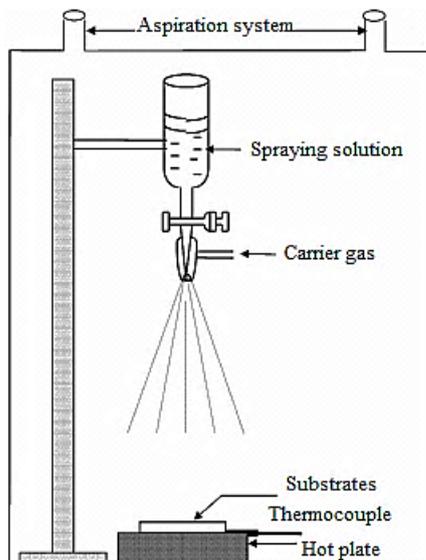


Fig. 1. Schematic diagram of spray pyrolysis technique

### 3. Results and discussion

#### 3.1. Structural and morphological characterizations

The x-ray diffraction patterns of  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  films are shown in Fig. 2.

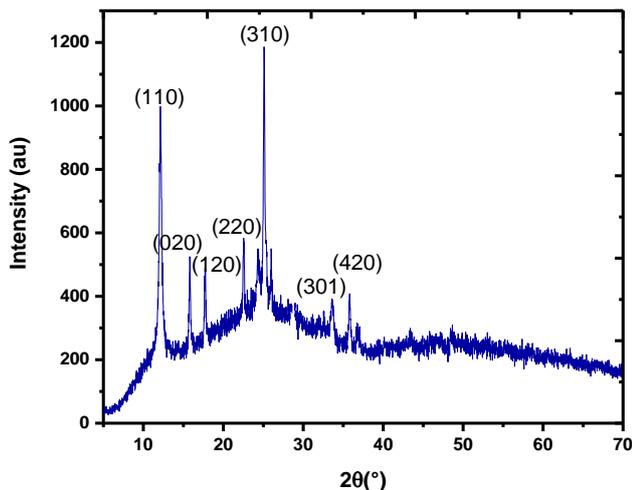


Fig. 2. Experimental X-ray diffraction pattern of  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  thin films

These films have not been treated after deposition. The peaks of XRD pattern have been assigned according to the JCPDS references  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  (card N° 17-0320). The presence of multiple diffraction peaks indicates the

polycrystalline nature of the films. The XRD patterns of the as deposited films reveal the presence of orthorhombic phase  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ . All the peaks are attributed to the phase of  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  with the dominant peak (310) reflection. Moreover, the absence of any other peaks corresponding to impurities reveals the good quality of the deposited layers. The whole peaks can be indexed to the phase of  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  with lattice constants  $a = 11.143 \text{ \AA}$ ,  $b = 11.17 \text{ \AA}$  and  $c = 3.98 \text{ \AA}$ .

In order to estimate the crystallite size and microstrain, we are used the method provided by Williamson-Hall (W-H) which takes into consideration the limited crystallite sizes of crystals and the presence of crystallographic distortions lead to Lorentzian distributions [15,16].

Fig. 3 represents W-H plot for  $(\beta \cos \theta / \lambda)$  versus  $(4 \sin \theta / \lambda)$ . The linear fit of W-H plot gives a straight line with y-intercept equal to the inverse of the average crystallite size ( $D_{\text{W-H}} = 27.7 \text{ nm}$ ) and the slope estimates the average value of microstrain ( $\epsilon_{\text{W-H}} = -6.33 \cdot 10^{-3}$ ).

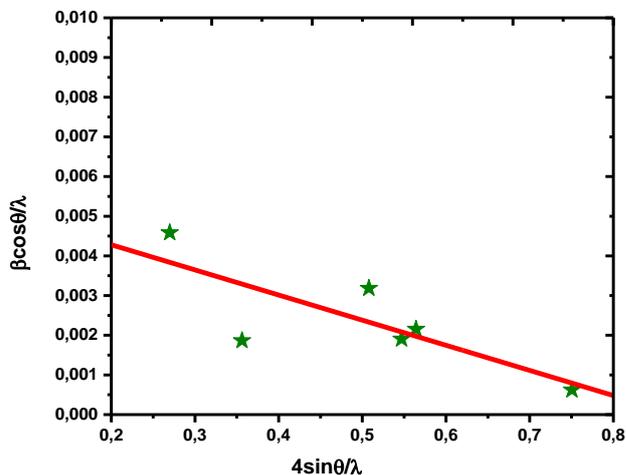


Fig. 3. Williamson-Hall plots of  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  thin films (color online)

In addition, Fig. 4 depicts SEM images of  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  thin film deposited on glass substrate. It is clear that the film obtained is dense and homogeneous in surface morphology and coats the totality of glass substrate.

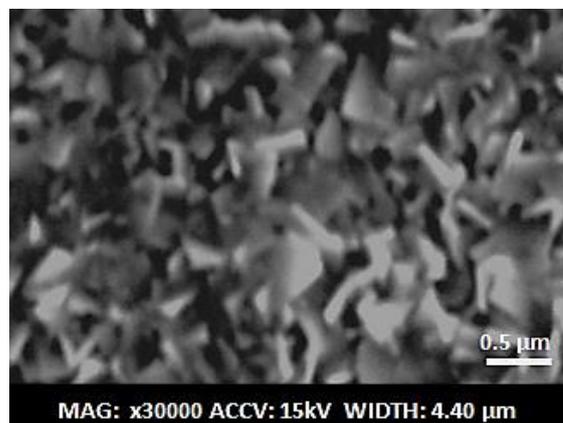


Fig. 4. SEM image of  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  thin film

### 3.2. Optical properties of Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>

The inter-band absorption theory shows that the absorption coefficient near the threshold versus the energy obeys the following relation [17]:

$$(\alpha h\nu) = A_n (h\nu - E_g)^n \quad (1)$$

where  $A_n$  is the probability parameter for the transition and  $E_g$  the optical gap energy. For allowed direct transitions the coefficient  $n$  is equal to  $\frac{1}{2}$  and for indirect allowed transitions  $n = 2$ . The plot of the absorption coefficient and the variation of  $(\alpha h\nu)^2$  versus energy are shown in Fig. 5. The nature of the plot indicates the existence of direct transitions. The bandgap  $E_g$  is determined by extrapolation of the straight portion of the plot to the energy axis. The values ( $E_g$ ) corresponding to the direct band-gap transition of the Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> was equal to 1.7 eV. The absorption coefficient is in the range of  $10^5 \text{ cm}^{-1}$ .

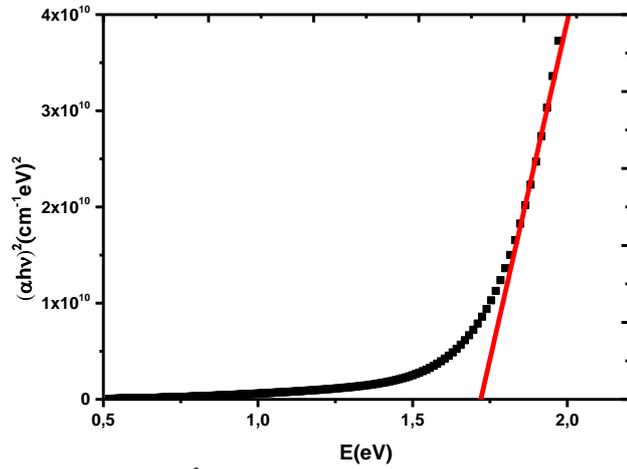


Fig. 5.  $(\alpha h\nu)^2$  versus energy of Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> thin films (color online)

Using the measured absorption coefficient  $\alpha(\lambda)$  and the refractive index values, we are estimated the expected the absorption  $A(d, \lambda)$  and the photocurrent density  $J_{ph}(d)$  of the films. We assumed Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> based solar cell with three different configurations: (a) single pass absorption when the light traverses the films only once, supposing a perfect antireflection and normal incidence; (b) double pass supposing an oblique incidence and perfect reflective back-surface, and (c) the Yablonoitch limit. This latter represents the maximum of light absorbed by films with fewer optical losses and evaluates the efficiency of light trapping. The single pass, double pass and Yablonoitch limit are calculated by Esq. 2 and 3:

For the single pass and double pass [18]

$$A(d, \lambda) = 1 - e^{-\alpha d} \quad (2)$$

Yablonoitch limit:

$$A(d, \lambda)_{\text{Yablonoitch}} = 1 - \frac{1}{1 + \alpha d 4n^2} \quad (3)$$

where  $p$  is constant represents 1 and 2 for the single pass and double pass respectively,  $d$  : is the film thickness;  $n$  : is the refractive index.

The thickness-dependent absorbed photon fraction and the photocurrent are calculated by the following relations [19]:

$$\text{Absorbed photon fraction} = \frac{\int_{300 \text{ nm}}^{\lambda_g} F(\lambda) A(d) d\lambda}{\int_{300 \text{ nm}}^{\lambda_g} F(\lambda) d\lambda} \quad (4)$$

$$J_{ph}(d) = q \times \int_{300 \text{ nm}}^{\lambda_g} F(\lambda) A(d) d\lambda \quad (5)$$

where  $F(\lambda)$  is the AM1.5G photon flux,  $q$  is the electron charge and the wavelength  $\lambda_g = hc/E_g$ .

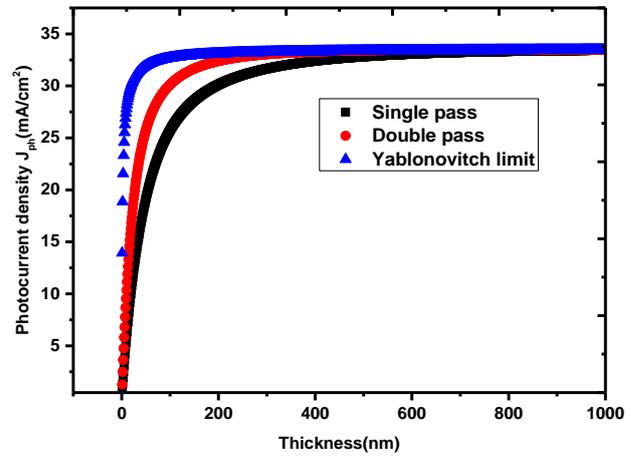


Fig. 6. Dependence of Photocurrent density with thickness (color online)

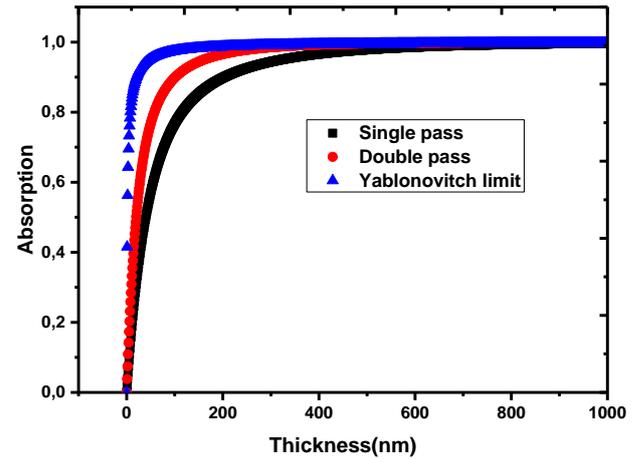


Fig. 7. Absorption spectrum versus film thickness (color online)

Fig. 6 shows the three representations of absorption versus films thickness. It can be seen that the maximum of absorption of Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> thin films is given by Yablonoitch limit compared with the single and the double pass absorptions. As it is shown in Fig. 7, Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> has a short

circuit current of 33.6 mA/cm<sup>2</sup> corresponding to Yablonovitch limit. We also notice that photocurrents are an increasing function of the thickness.

### 3.3. Electrical measurements

#### 3.3.1. DC electrical measurements

In order to determine the electrical properties of Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> thin film such as resistivity  $\rho$ , mobility  $\mu$  and carrier concentration  $n$ , we are attributed to Hall effect measurements. The results are summarized in Table 1.

Table 1. The Hall effect results of the Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> thin films

Resistivity $\rho$ ( $\Omega\text{cm}$ )	Bulk concentration ( $\text{cm}^{-3}$ )	Mobility $\mu$ ( $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{S}$ )	Hall Coefficient ( $\text{cm}^2/\text{C}$ )	Free path (nm)
$2,82 \cdot 10^{-2}$	$8,55 \cdot 10^{19}$	2,58	$-7,2 \cdot 10^{-2}$	0.2318

The negative value of Hall coefficient indicates that the films are n-type in nature. It is clear that resistivity has a lower value which implies that Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> is a conductor material. Therefore, the low value of mobility can be explained by the interaction between the carrier and the scattering mechanisms, such as atomic vibration, dislocation, grain boundary, ionized impurity and neutral impurity scattering. The Fermi energy level  $E_F$  was calculated using the following relation [20]:

$$E_F = \left(\frac{\hbar^2}{8m^*}\right) \left(\frac{3n}{\pi}\right)^{2/3} \quad (6)$$

where  $\hbar$  is Planck constant,  $m^* = 0.2 m_e$  [21],  $m_e$  is the electron mass,  $n$  is the carrier concentration. The calculated Fermi energy  $E_F$  value (0.3642 eV) is higher than the energy corresponding to the room temperature (0.025eV), this result confirms the degeneracy of our samples. The mean free path  $L$  of the free carries is calculated through the following relation [22]:

$$L = \left(\frac{\hbar}{2e}\right) \left(\frac{3n}{\pi}\right)^{1/3} \cdot \mu \quad (7)$$

where  $e$  is the electron charge,  $n$  is the carrier concentration and  $\mu$  is the mobility of charge. The result of the free path is noted in Table 1. It is considerably smaller than the crystallite size value  $D$  calculated from XRD results, which confirms that the ionized impurity and /or neutral impurity scattering are the dominant scattering mechanism in these films. This behavior is also observed by Douayar el al [23] for TCO thin films.

#### 3.3.2. AC electrical measurements

The variation of the complex impedance spectra of Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> thin films at different temperatures is showed in Fig. 8.

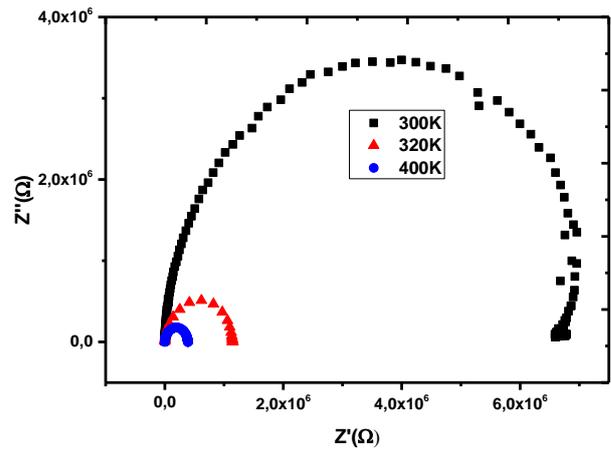


Fig. 8. Complex impedance plots at different temperatures (color online)

The experimental data obtained of these samples show that the semicircles are depressed and their centers are shifted down to the real axis indicating distribution of relaxation time ( $\tau = RC$ ). The equivalent circuit which is modeled by Cole-Cole function is composed of resistor in parallel with capacitance [24]. The variation of the real part  $Z'$  with the imaginary part of impedance  $Z''$  is given by [25]:

$$Z = \frac{R}{[1+(j\omega\tau)^\alpha]} = Z' - jZ'' \quad (8)$$

where  $\omega$  is angular frequency and  $\alpha$  is a parameter which characterizes the distribution of relaxation times ( $0 < \alpha < 1$ ). The values  $Z'$  and  $Z''$  are given by [26]:

$$Z' = \frac{R[1+(\omega\tau)^\alpha \sin\left(\frac{(1-\alpha)\pi}{2}\right)]}{[1+2(\omega\tau)^\alpha \sin\left(\frac{(1-\alpha)\pi}{2}\right) + (\omega\tau)^{2\alpha}]} \quad (9)$$

$$Z'' = \frac{R[(\omega\tau)^\alpha \cos\left(\frac{(1-\alpha)\pi}{2}\right)]}{[1+2(\omega\tau)^\alpha \sin\left(\frac{(1-\alpha)\pi}{2}\right) + (\omega\tau)^{2\alpha}]} \quad (10)$$

The capacitance value can be evaluated from the experimental semicircles using the relation  $\omega RC = 1$ . The bulk grain resistance ( $R_g$ ) and bulk grain capacitance ( $C_g$ ) values are calculated from the cole-cole plots shown in Fig. 8 by taking frequency corresponding the maximum value of  $Z''$ . The values of  $R$  and  $C$  evaluated for all samples are tabulated in Table 2.

Table 2. Values of the resistance, capacitance at different temperatures

	300K	320K	400K
<b>R(<math>\Omega</math>)</b>	$6,8 \cdot 10^6$	$1,15 \cdot 10^6$	$3,9 \cdot 10^5$
<b>C (F)</b>	$2,1 \cdot 10^{-13}$	$4,39 \cdot 10^{-14}$	$1,71 \cdot 10^{-13}$

It is clear that the resistor  $R$  decreases with the increase in temperature.

Fig. 9 depicts the imaginary part  $Z''$  as function to frequency at different temperatures. The value of  $Z''$  increases with increasing in frequency, reaching a peak

( $Z''_{\max}$ ) at ( $f_{\max}$ ). Beyond this value  $Z''$  decreases with the increase of frequency. On the other hand, the peak  $Z''_{\max}$  became weak for high values of frequency for all temperatures. This may be due to the existence of relaxation process. Moreover, the activation energy is calculated from the relaxation frequency  $\omega_{\max}$  from Arrhenius law [27]:

$$\omega_{\max} = \omega_0 \exp\left(\frac{-E_a}{kT}\right) \quad (11)$$

where  $E_a$  is the activation energy,  $k$  the Boltzmann constant and  $T$  the temperature.

From Fig. 10, which represents the plot of ( $\omega_{\max}$ ) with  $1000/T$ , the activation energy is found to be 0.07 eV.

The variation of conductivity with angular frequency at different temperatures is described by the Jonscher law [25] as:

$$\sigma_t(\omega) = \sigma_{dc}(\omega) + \sigma_{ac}(\omega) = \sigma_{dc}(\omega) + A\omega^S \quad (12)$$

Fig. 11 depicts  $\ln(\sigma_t)$  as function of  $\ln(\omega)$ . We note that in the region of low frequency, the conductivity is independent until a critical frequency, while in the high frequencies, the conductivity increases by following an exponential law. The increase in the conductivity with temperature confirms the semiconducting behavior of the prepared samples.

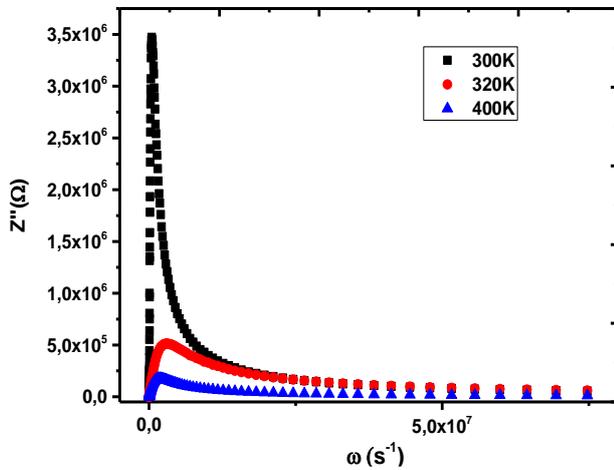


Fig. 9. The variation of the imaginary part with the angular frequency at different temperatures (color online)

From the AC conductivity (high frequency), the exponent  $S$  is calculated by the slope of its straight line.

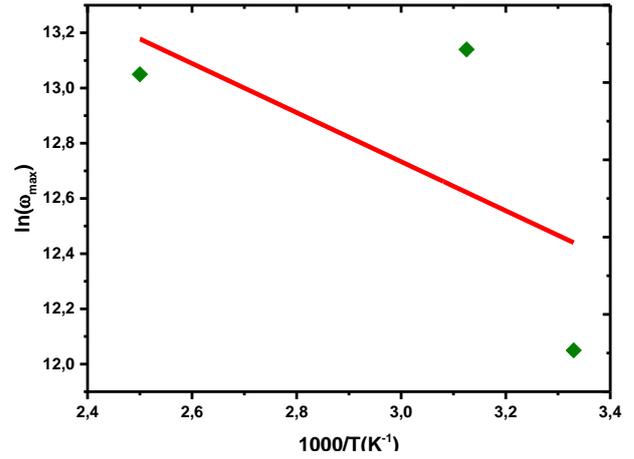


Fig. 10.  $\ln(\omega_{\max})$  as function of  $1000/T$  (color online)

The value of  $S$  decreases with increasing in temperature (see Fig. 12). This result leads us to understand the mechanism of conduction by CBH model which is applied in the majority of chalcogenides [28, 30]. This model is proposed to explain the electrical conductivity by thermal activation of electrons over the barrier between two sites. Each site has a coulombic potential associated with it. From the Elliot model, the exponent  $S$  is related to the temperature by the following relation [31]:

$$S = 1 - \frac{6kT}{W_m} \quad (13)$$

where  $w_m$  is the maximum of barrier.

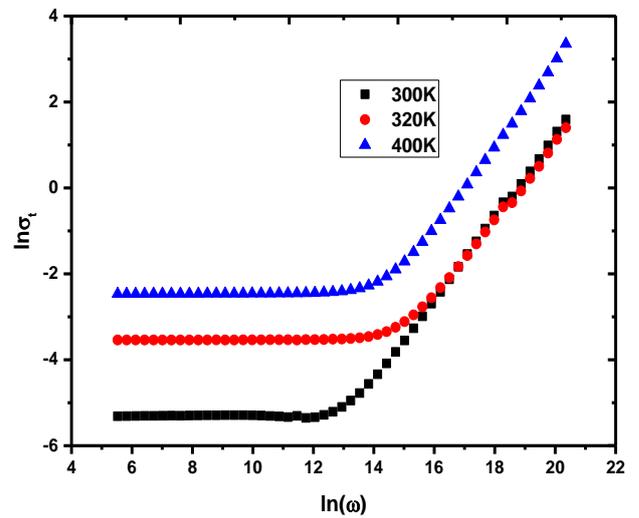


Fig. 11. Variation of  $\ln(\sigma_t)$  with  $\ln(\omega)$  (color online)

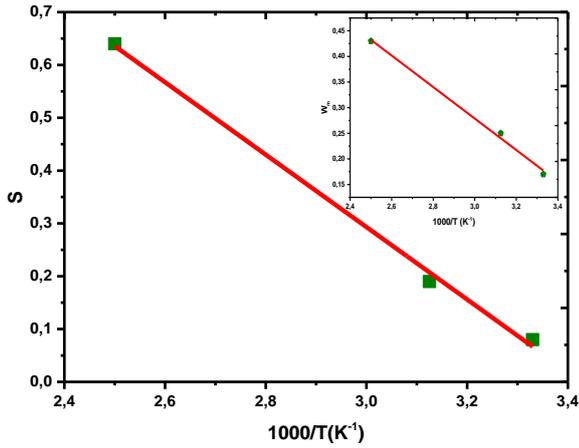


Fig. 12. The exponent  $S$  dependence of  $1000/T$  (color online)

From Fig. 12, it can be seen that  $S$  was decreased with increasing in temperature and follows the same behavior of  $S$ . The maximum of barrier is often equal or less than the value of the band gap, in this study it is the quarter of the energy of band gap [32].

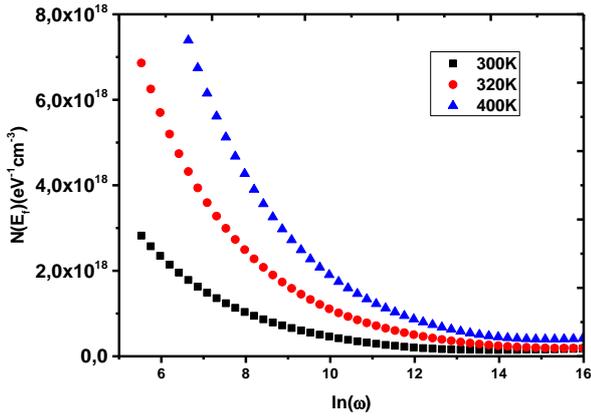


Fig. 13. The variation of the density states  $N(E_f)$  with  $\ln(\omega)$  at different temperatures (color online)

In CBH model, the process of hopping charges carriers in sites is associated with columbic potential; it means that it is related to the defect states pairs  $D^+$  and  $D^-$  which formed a dipole in hopping [33]. The barrier height is correlated with the intersite separation via a Coulombic interaction

The following relation of Auttin and Mott [34,35] links the AC conductivity with the density of states  $N(E_f)$  based on CBH model in order to explain jumps of electrons situated at the Fermi level [36]:

$$\sigma_{ac}(\omega) = \frac{\pi}{3} e^2 k T N(E_f)^2 \alpha^{-5} \omega \left[ \text{Ln} \left( \frac{v_{ph}}{\omega} \right) \right]^4 \quad (14)$$

where  $e$  is the electronic charge,  $\alpha^{-1} \sim 10 \text{ \AA}$ ,  $v_{ph}$  is photonic frequency  $\sim 10^{12} \text{ Hz}$ . The value of  $N(E_f)$  is in order of  $10^{18} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-3}$ , which is illustrated in Fig. 13.

### 3.3.3. Dielectric properties

To understand the defects in solids, the study of dielectric relaxation and dielectric losses is necessary. The dielectric constant was investigated with changing in frequency and temperature; it is described by the real and the imaginary parts from the following relation [35]:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon'(\omega) - j\varepsilon''(\omega) \quad (15)$$

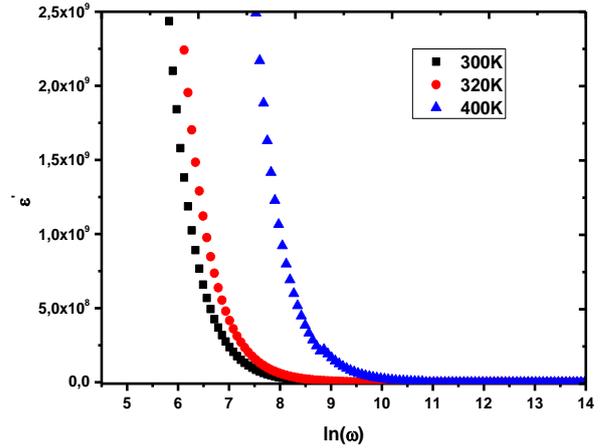


Fig. 14.  $\ln(\omega)$  dependence of the dielectric constant  $\varepsilon'$  (color online)

The real and the imaginary parts  $\varepsilon'(\omega)$  and  $\varepsilon''(\omega)$  are calculated from the relation below [37]:

$$\sigma_{ac} = \varepsilon_0 \varepsilon'(\omega) \omega t g(\delta) \quad (16)$$

where  $\varepsilon_0$  the permittivity of free space is,  $\sigma_{ac}$  is the AC conductivity,  $t g(\delta)$  is the dielectric tangent loss given by:

$$t g(\delta) = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} = \frac{Z_I}{Z_{II}} \quad (17)$$

The variation of  $\varepsilon'(\omega)$  and  $\varepsilon''(\omega)$  are illustrated in Figs. 14, 15, respectively. These parameters represent the ability to store charges and the energy loss or transfer charge. It is clear in Fig. 14 that the real part  $\varepsilon'$  decreases with increasing in frequency and approaches to a constant for all temperatures, while it increases with temperature which is observed in many works on chalcogenide glasses (semiconductors) [37, 31, 38]. Therefore, the high value of  $\varepsilon'$  at low frequency values is due to the all types of polarizability [39]. Furthermore, the dipoles in the film can follow the applied field. It may be explained by the decrease of the oriental polarizations (ions, electron, charge space..). At high value of frequency, orientational polarization decreases because it need more time to reach a steady value compared to electronic and atomic polarization. The orientation of dipoles is related to the increase in temperature and the charge carriers will excite and they contribute to the total polarization. In other words, the thermal motion of molecule is responsible of the oriental polarization and the increase in  $\varepsilon'$ . The variation of  $\varepsilon''$  with frequency and temperature is

represented in Fig. 15. It is shown a decreasing  $\epsilon''$  with the increase of frequency and temperature. This behavior is due to the decrease of charge accumulation, the dipole cannot follow the direction of the electric field [40, 41]. At low temperature, the conduction dipole and vibrational losses are low [42]. This result leads to explain the nature of dielectric losses in the material. The dielectric losses are related to the conduction DC when  $\epsilon''$  increases with temperature [43].

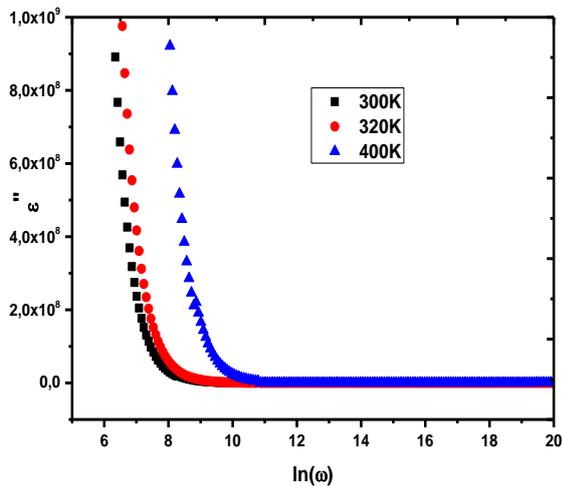


Fig. 15.  $\ln(\omega)$  dependence of the dielectric loss  $\epsilon''$  (color online)

#### 4. Conclusion

Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> thin films have been synthesized at 260°C by Spray pyrolysis method. Summing up the results, it can be concluded that the XRD and SEM analysis showed the presence of Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. For optical properties, the band gap was 1.7 eV. Using the three approximations single pass, double pass and Yablonovitch limit, it was possible to estimate theoretically the maximum absorption with perfect antireflection and normal incidence of the Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> thin films. The photocurrent density  $J_{ph}$  was found to be 33.6 mA/cm<sup>2</sup>. The Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> thin films are n-type in nature. The mean free path  $L$  was observed to be lower than the grain size  $D$  calculated from XRD results which affects the mobility of carriers. The impedance study was performed in order to understand the equivalent circuit which is modeled by Cole-Cole function and the mechanism process in the structure. The AC conductivity obeys to the  $A\omega^s$  law. The exponent  $s$  decreases with increasing in temperature, it led to understand the mechanism of conduction. The behavior of dielectric constant confirmed the relation between the oriental polarization and  $\epsilon'$ .

#### Acknowledgements

The authors would like to acknowledge the financial support of this work by the General Direction of Scientific Research and Technology (DGRSDT/MESRS), Algeria,

#### References

- [1] Hamid S. AL-Jumaili, Mohammed Z. AL-Rawi, Y. Al-Douri, *Advanced Materials Research* **925**, 585 (2014).
- [2] Y. Al-Douri, Jamal H. Waheb, M. Ameri, R. Khenata, A. Bouhemadou, A. H. Reshak, *International Journal of Electrochemical Science* **8**, 10688 (2013).
- [3] Y. Al-Douri, M. Ameri, A. Bouhemadou, R. Khenata, *Journal of Molecular Modeling* **22**, 248 (2016).
- [4] Diego Esparzaa, Isaac Zarazúaa, Tzarara López-Lukea, Ramón Carrileza, Alejandro Torres-Castrob, Elder De la Rosa, *Electrochimica Acta* **180**, 486 (2015).
- [5] R. S. Mane, B. R. Sankapam, C. D. Lokhande, *Materials Chemistry and Physics* **60**, 196 (1999).
- [6] D. Ghanbari, M. Salavati-Niasari, S. Karimzadeh, S. Gholamrezaei, *Journal of Nanostructures* **4**(2), 227 (2014).
- [7] Geetha Govindasamy, Priya Murugasenb, Suresh Sagadevanc, *Materials Research* **20**(1), 62 (2017).
- [8] J. D. Desai, C. D. Lokhande, *Materials Chemistry and Physics* **11**, 401 (1984).
- [9] J. D. Desai, *Photoelectrochemical cells with Doped CdS Films*, Ph. D. Thesis, Shivaji University, Kolhapur, India, 1994.
- [10] Dipalu J. Desale, Shaeed Shaikh, Farha Sidoliqui, Ravikiran Birajdar, Ravikiran Cate, Anil Ghule, Ramphal Sharma, *Composites: Part B* **46**, 1 (2013).
- [11] M. Ebadi, S. Abedini, O. Rezai, M. M. Rad, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **20**(5), 3821 (2014).
- [12] Z. Kebbab, N. Benramdane, M. Medles, A. Bouzidi, H. Tabet-Derraz, *Solar Energy Materials & Solar Cells* **71**, 449 (2002).
- [13] M. Medles, N. Benramdane, A. Bouzidi, A. Nekralah, H. Tabet-Derraz, Z. Kebbab, C. Mathieu, B. Khelifa, R. Desfeux, *Thin Solid Films* **497**, 58 (2006).
- [14] N. Chandel, N. Mehta, A. Kumar, *Current Applied Physics* **12**, 405 (2012).
- [15] S. J. Helen, M. Haris, T. Mahalingam, *Journal of Electronic Materials* **47**, 439 (2018)
- [16] S. Sonmezoglu, T. A. Termeli, S. Akin, I. Askeroglu, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **67**, 97 (2013).
- [17] J. I. Pankove, *Optical processes in semiconductors*. Englewood Cliffs, New Jersey: Prentice-Hall, (1971).
- [18] Ken Xingze Wang, Zongfu Yu, Victor Liu, Yi Cui, Shanhui Fan, *Nano. Lett.* **12**, 1616 (2012).
- [19] M. Khadraoui, R. Miloua, N. Benramdane, A. Bouzidi, K. Sahraoui, *Materials Chemistry and Physics* **169**, 40 (2016).
- [20] M. Oshima, K. Yoshino, *J. Electron Mater.* **39**, 819 (2010).
- [21] Zihang Liu, Yanling Pei, Huiyuan Geng, Jingchao Zhou, Xianfu Meng, Wei Cai, Weishu Liu, Jiehe Sui, *Nano Energy* **13**, 554 (2015).
- [22] M. Amine Fersi, I. Chaabane, M. Gargouri, *Physica E* **83**, 306 (2016).
- [23] A. Douayar, R. Diaz, F. Cherkaoui El Moursli,

- M. Abd-Lefdil, *Sensor letters* **9**, 1 (2011).
- [24] R. Dridi, I. Saafi, A. Mhamdi, A. Matri, A. Yumak, M. Haj Lakhdar, A. Amlouk K. Boubaker, M. Amlouk, *Journal of Alloys and Compounds* **634**, 179 (2015)
- [25] K. S. Cole, R. H. Cole, *J. Chem. Phys.* **9**, 342 (1941)
- [26] T. Larbi, A. Amara, L. Ben Said, B. Ouni, M. Haj, Lakhdar, M. Amlouk, *Materials Research Bulletin* **70**, 254 (2015)
- [27] M. Sassi, A. Bettaibi, A. Oueslati, K. Khirouni, M. Gargouri, *Journal of Alloys and Compounds* **649**, 642 (2015)
- [28] N. A. Hegab, A. E. Bekheet, M. A. Afifi, L. A. Wahaba, H. A. Shehata, *Journal Ovonic Research* **3**, 71 (2007).
- [29] A. M. Farid, A. E. Bekheetn, *Vacuum* **59**, 932 (2000).
- [30] A. M. Farid, H. E. Atyia, N. A. Hegab, *Vacuum* **80**, 284 (2005).
- [31] H. E. Atyia, A. M. Farid, N. A. Hegab, *Physica B* **403**, 3980 (2008).
- [32] B. Ouni, M. Haj Lakhdar, R. Boughalmi, T. Larbi, A. Boukhachem, A. Madani, K. Boubaker, M. Amlouk, *Journal of Non-Crystalline Solids* **367**, 1 (2013).
- [33] I. S. Yahia, N. A. Hegab, A. M. Shakra, A. M. AL-Ribaty, *Physica B* **407**, 2476 (2012).
- [34] I. G. Austin, N. F. Mott, *Advances in Physics* **50**, 757 (2001).
- [35] V. K. Bhatnagar, K. L. Bhatia, *Journal of Non-Crystalline Solids* **119**, 214 (1990).
- [36] R. Anuroop, B. Pradeep, *Journal of Alloys and Compounds* **702**, 402 (2017).
- [37] M. Haj Lakhdar, T. Larbi, B. Ouni, M. Amlouk, *Materials Science in Semiconductor Processing* **40**, 596 (2015).
- [38] N. Chaudhary, A. Kumar, *Indian Journal and Applied Physics* **44**, 62 (2006).
- [39] S. S. Fouad, H. E. Atyia, *Journal of Alloys and Compounds* **688**, 1206 (2016).
- [40] F. E. Salman, A. Mekki, *Journal of Non-Crystalline Solids* **357**, 1206 (2011).
- [41] A. A. Atta, *Journal of Alloys and Compounds* **480**, 564 (2009).
- [42] Saleem I. Qashou, A. A. A. Darwish, M. Rashad, Z. Khattari, *Physica B: Physics of Condensed Matter* **525**, 159 (2017)
- [43] M. M. El-Nahass, H. Kamal, M. H. Elshorbagy, K. Abdel-Hady, *Organic Electronics* **14**, 2847 (2013).

---

\*Corresponding author: khadraoui\_hm@yahoo.fr

## Optical, Electrical and Photovoltaic Studies of $\gamma$ -MnS Thin Films Deposited by Spray Pyrolysis Technique

Z. Amara<sup>1\*</sup>, M. Khadraoui<sup>1</sup> and R. Miloua<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Laboratoire d'Elaboration et de Caractérisation des Matériaux (LECM), département d'électronique, Université Djillali Liabes, BP89, Sidi Bel Abbés 22000.Algérie.

Received 1 August 2018, Revised 27 August 2018, Accepted 13 September 2018

### ABSTRACT

$\gamma$ -MnS thin films were prepared on glass substrate by spray pyrolysis method at 280 °C. The optical constants and thickness of the films were extracted using the pattern search optimization technique in combination with a seed preprocessing procedure (spPS). Refractive index dispersion of the films was analyzed by using the concept of the single oscillator model. The values of the oscillator energy,  $E_o$ , and the dispersion energy,  $E_d$ , were determined as 8.83 eV and 5.65 eV, respectively. The analysis of the optical properties of the  $\gamma$ -MnS film showed a direct transition with energy band gap of 2.74 eV. Utilizing Hall Effect measurement, we have determined values of the resistivity  $\rho$  which equals to 1150  $\Omega$ cm. The positive value of hall coefficient showed a p-type in nature of the obtained thin film. The maximum of photocurrent density estimated by Yablonovitch limit is equal to 46 mA/cm<sup>2</sup>.

**Keywords:**  $\gamma$ -MnS, Thin film, Optical Properties, Single-Oscillator Model, Hall Effect Measurement.

### 1. INTRODUCTION

In the last few decades, manganese chalcogenides MnX (X = O; S; Se; Te) have been paid a great attention by many researchers due to their interesting electronic structure and magneto-optical properties [1-4]. Manganese sulfide that belongs to VII-VI group is known as a diluted magnetic semiconductor DMS [5,6] and a wide gap ( $E_g = 3.1$  eV), which can be used as a window/buffer material in solar cell [7]. MnS is known to crystallize into three forms: the rock salt  $\alpha$ -MnS and the two others  $\beta$ -MnS together with  $\gamma$ -MnS.

Furthermore, several reports are available in several literatures for the preparation and the characterization of MnS thin films. The production of these films has been carried out by various physical and chemical deposition techniques such as chemical bath deposition [8-9-10], MBE [11], microwave hydrothermal [12], solvothermal[13], thermal vacuum evaporation[14] and spray pyrolysis [5,6],[15-17]. Recently, among these methods, spray pyrolysis has gained a most attention because it is an economic and simple technique to obtain a homogeneous and adherent thin film.

Mahindra *et al.* [18] studied the effect of biofield energy treatment on the atomic and physical properties of MnS films. Shi *et al.* had also studied the effect of Boric Acid content on the structural and optical properties of MnS. Girish *et al.* [19] discussed the effect of the

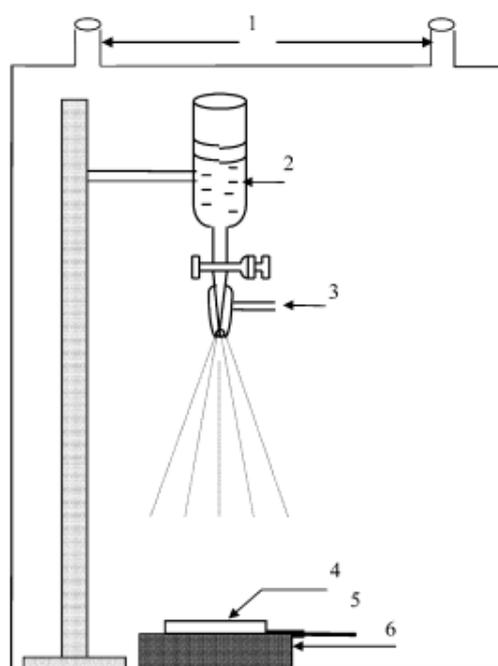
---

\* Corresponding Author: amarazeyneb1991@gmail.com

concentration of the solution with EDTA on the physical properties. Gui *et al.* [20] observed the effect of temperature, pH and time on the phase and morphologies of MnS nanocrystals.

The key point of this work is to determine both the crystallite size and the microstrain by using Williamson-Hall plot. The compositional details were analyzed using scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive analysis of X-ray (EDAX) analyzer. Furthermore, the pattern search technique in combination with a seed preprocessing procedure (spSP) technique has been used to determine the optical constants ( $n$ ,  $k$ ,  $\epsilon_1$ ,  $\epsilon_2$ ) of  $\gamma$ -MnS thin film. The analysis of the optical refractive index  $n$  was conducted by single oscillator model proposed by Wemple and DiDomenico to determine the dispersion energy parameters. Likewise, the Hall Effect measurement of the obtained thin films was carried out to determine the resistivity, mobility, hall coefficient, and carrier concentration. The deposited thin films yield a photocurrent of 46 mA/cm<sup>2</sup> at an equivalent thickness of 1  $\mu$ m, using yablonovitch limit configuration.

## 2. EXPERIMENTAL DETAILS.



**Figure 1.** Schematic diagram of the spraying pyrolysis process: (1) Aspiration system (2) spraying solution (3) carrier gas (4) glass substrates (5) thermocouple (6) hot plate.

$\gamma$ -MnS thin films have been deposited at substrate temperature of 280 °C by Spray pyrolysis technique. The starting chemical solution was prepared using 0.1 M of  $\text{MnCl}_{2.4}\text{H}_2\text{O}$  and Thiourea ( $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ ). The prepared solutions of manganese chloride and thiourea were appropriately mixed to obtain Mn:S proportion of 1:3. The obtained solution was pulverised on glass substrates with compressed air (2 bars) and at flow rate of 8ml/min. The distance from the spray nozzle to the heater is kept approximately at 27 cm (see Figure 1). Under these deposition conditions, good films were obtained with smooth surfaces and adherent to the substrates. Structural characterization has been carried out at room temperature using a Bruker diffractometer with Cu-K $\alpha$  radiation ( $\lambda = 1.5405\text{\AA}$ ). The optical transmittance and reflectance was recorded from 200 to 2500 nm wavelength using an UV (Ultra-Violet) Visible JASCO type V-570 double beam spectrophotometer. The composition and the surface morphology of the deposited thin films were determined by JEOL-JSM 5800 scanning electron microscope. Hall Effect measurements of the film were carried out using HMS-5000 system.

### 3. RESULTS AND DISCUSSION

#### 3.1 Crystallographic Structure

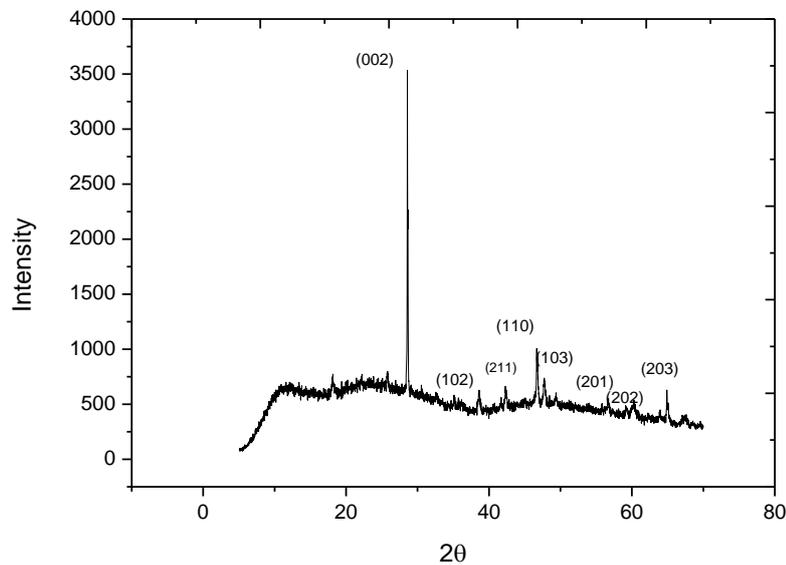


Figure 2. XRD patterns of  $\gamma$ -MnS thin film.

Figure 2 demonstrates the X-ray diffraction pattern of nanocrystalline  $\gamma$ -MnS thin film deposited on glass substrates according to the experimental conditions mentioned previously. All peaks were indexed in according the experimental ASTM X-ray powder data files (Card No. 40-1289). The crystalline structure of  $\gamma$ -MnS was hexagonal and the parameters lattice was found  $a = 3.98\text{\AA}$ ;  $c = 6.44\text{\AA}$  which are in good agreement with their values of JCPDS card.

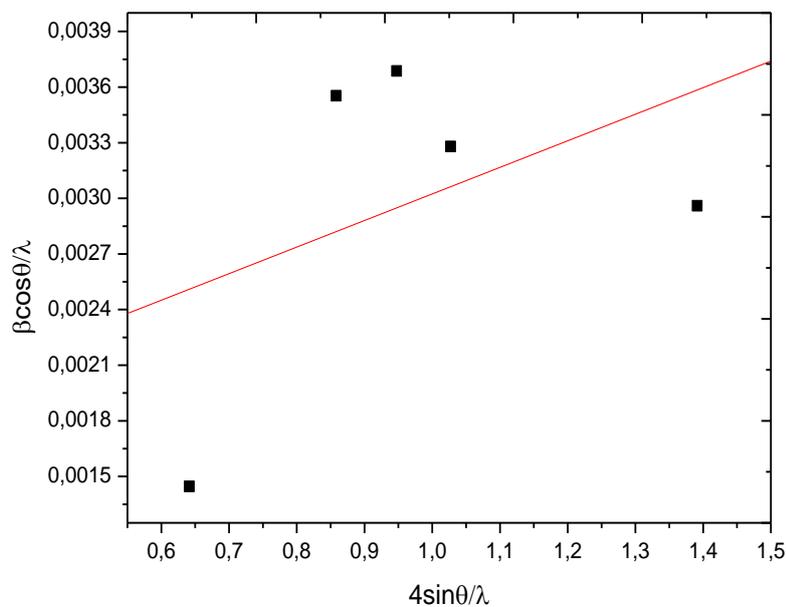
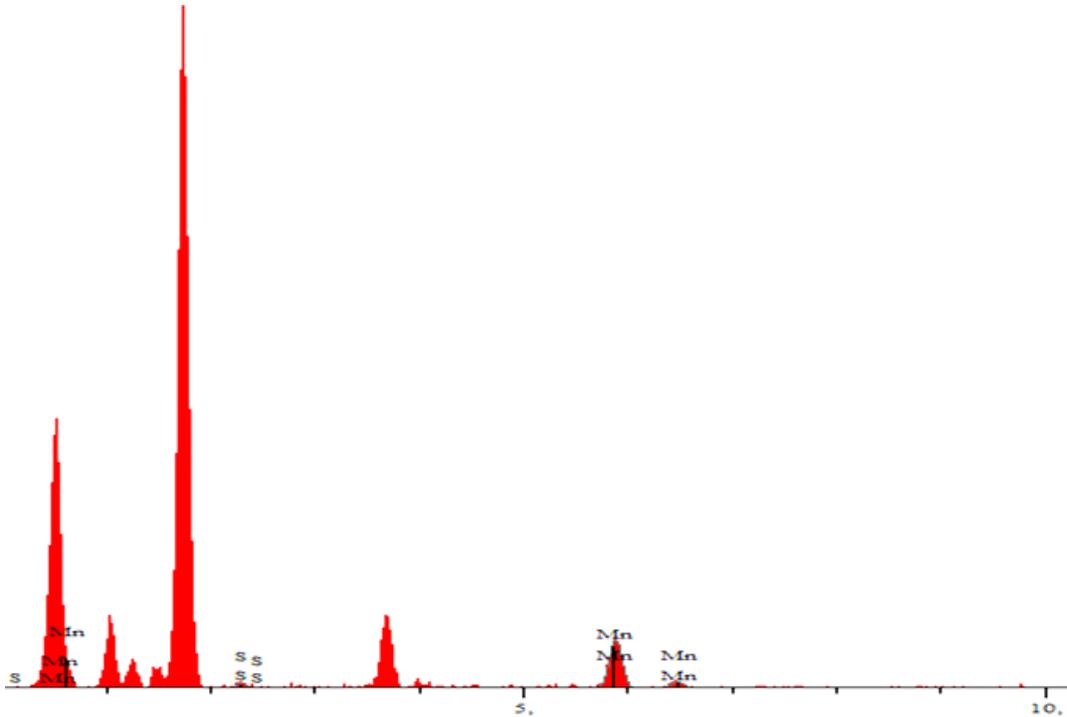


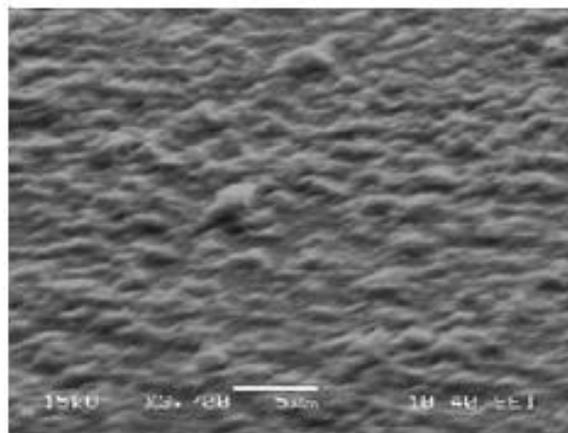
Figure 3. Williamson-Hall plot of  $\gamma$ -MnS thin film.

The Williamson-Hall plot is used to estimate both crystallite size  $D$  and microstrain  $\epsilon$  [21]. As we can see in Figure 3, the linear fit of  $(\frac{\beta \cos \theta}{\lambda})$  versus  $(\frac{4 \sin \theta}{\lambda})$  curve gives values of microstrain from the slope and the crystallite size from the intercept which are  $D = 62.8 \text{ nm}$  and  $\epsilon = 1.4310^{-3}$ .

### 3.2 EDS and SEM Analyses



**Figure 4.** EDX analysis of  $\gamma$ -MnS thin film.



**Figure 5.** SEM image of  $\gamma$ -MnS thin film.

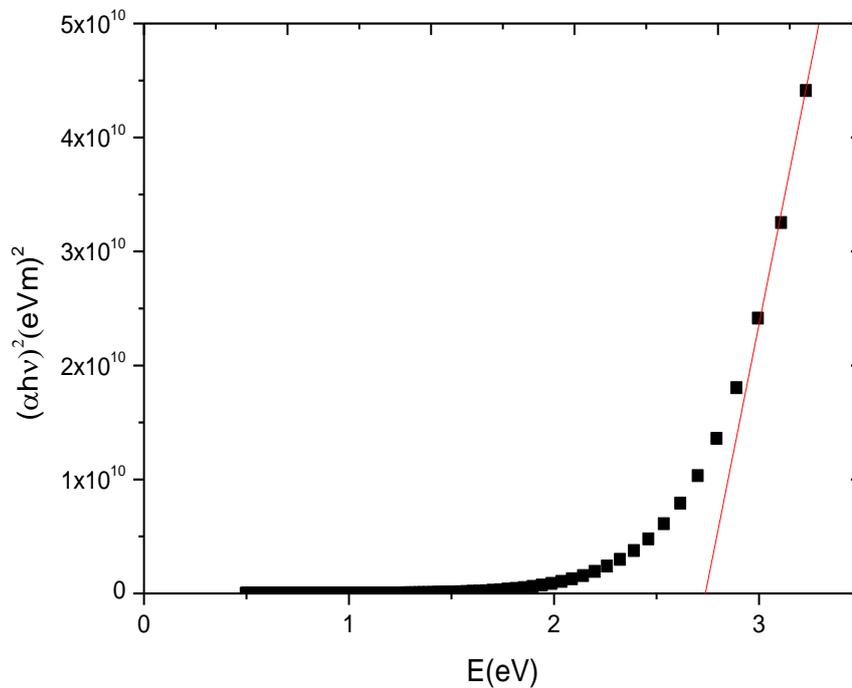
The obtained EDX results show that it is often necessary to identify the different elements associated with the sample. Figure 4 depicts the EDX spectrum. It is clearly shown that no other impurities is present in the film. There is an impoverishment in sulfur. This must be due to its evaporation with temperature. The number of X-Ray line (K) that an element can emit is dependent on the atomic number ( $Z$ ) and the acceleration tension. The qualitative analysis identifies the present elements in the sample; here we have only the Mn and S. In addition, the quantitative analysis specifies the amount of chemical content. Table1 below represents the

EDX results of  $\gamma$ -MnS thin film. Furthermore, Figure 5 depicts SEM images of  $\gamma$ -MnS thin film deposited on glass substrate. It is clear that the film obtained is dense, adherent, and homogeneous in surface morphology and coats the totality of glass substrate.

**Table 1** EDX elemental analysis of  $\gamma$ -MnS thin film

Elements	Wt %	At %
Mn (K line)	94.84	91.5
S (K line)	5.15	8.5

### 3.3 Optical Studies



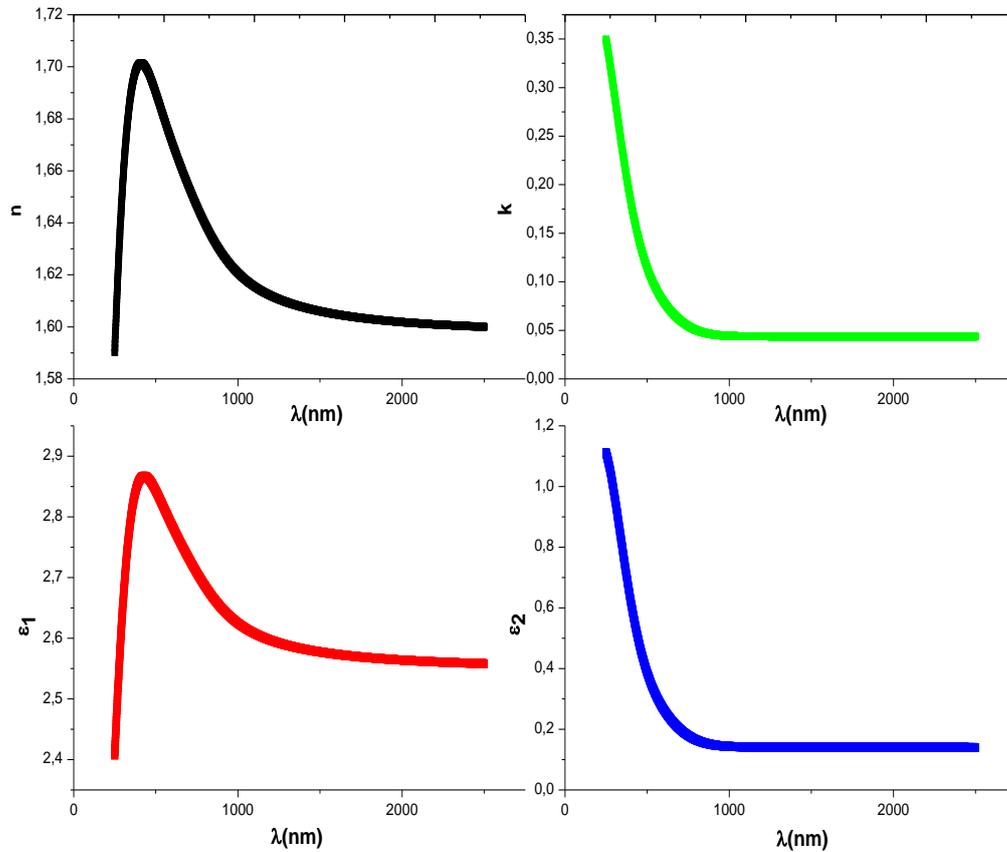
**Figure 6.**  $(\alpha h\nu)^2$  versus energy of  $\gamma$ -MnS thin films.

The inter-band absorption theory shows that the absorption coefficient near the threshold versus the energy adheres to the following relation [22]

$$(\alpha h\omega) = A_n(\hbar\omega - E_g)^n \quad (1)$$

where  $A_n$  is the probability parameter for the transition and  $E_g$  the optical gap energy. For allowed direct transitions the coefficient  $n$  is equal to  $\frac{1}{2}$  and for indirect allowed transitions  $n = 2$ . The plot of  $(\alpha h\omega)^2$  versus energy is shown in Figure 6. The nature of the plot indicates the existence of direct transitions. The bandgap  $E_g$  is determined by extrapolation of the straight portion of the plot to the energy axis which corresponds to the direct band-gap transition of the  $\gamma$ -MnS was equal to 2.74 eV.

### 3.4 The Optical Constants of $\gamma$ -MnS Thin Films

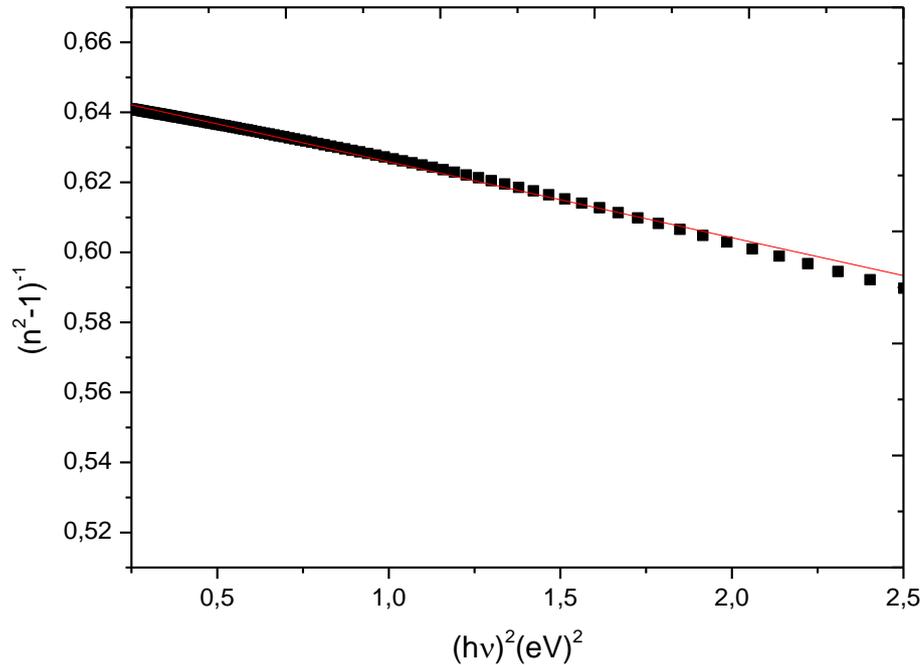


**Figure 7.** Optical constants ( $n$ ,  $k$ ,  $\epsilon_1$ ,  $\epsilon_2$ ) versus energy wavelength of  $\gamma$ -MnS thin films.

The study of the optical constants  $n$ ,  $k$ ,  $\epsilon_1$ ,  $\epsilon_2$  gives information to the optical behavior of a material. These constants are calculated by spPS (seed processing Pattern Search) technique [23]. The variation of  $n$  and  $k$  with wavelength  $\lambda$  is represented in Figure 7. As can be seen in this figure, the refractive index  $n$  was varied between 1.55 and 1.7 in the meantime [300nm-1000nm]. It is high in the NIR range. Also, it is noted that the extinction coefficient  $k$  is in order of 0.35 in the region (250nm-500nm). It's dependent with the absorption coefficient  $\alpha$ .

The real and the imaginary parts ( $\epsilon_1$  &  $\epsilon_2$ ) of the dielectric constant  $\epsilon$  are illustrated in the same Figure 7, where  $\epsilon_1$  varies in a growing way between 2.4 to 2.85 in the region 300nm-750nm and  $\epsilon_2$  is in order 1.2 in the range 250nm-500nm, they follow the same behavior of  $n$  and  $k$  respectively. Using the spPS technique, we have estimated the film thickness equals 303 nm.

### 3.5 Dispersion Behavior of Refractive Index



**Figure 8.**  $(n^2 - 1)$  versus  $(h\nu)^2$  of  $\gamma$ -MnS thin films.

The refractive index  $n$  is found to decrease with increment of wavelength, and tends to be constant at higher values of wavelength. At low wavelength values, the refractive index presents a normal dispersion. Beyond this region, the thin film becomes non dispersive. The dispersion parameters of different materials (crystalline and non crystalline) were evaluated by the single oscillator model of the refractive index  $n$  below the interband absorption edge [24]. This model is proposed by Wemple and DiDomenico, which is given as follows [25]

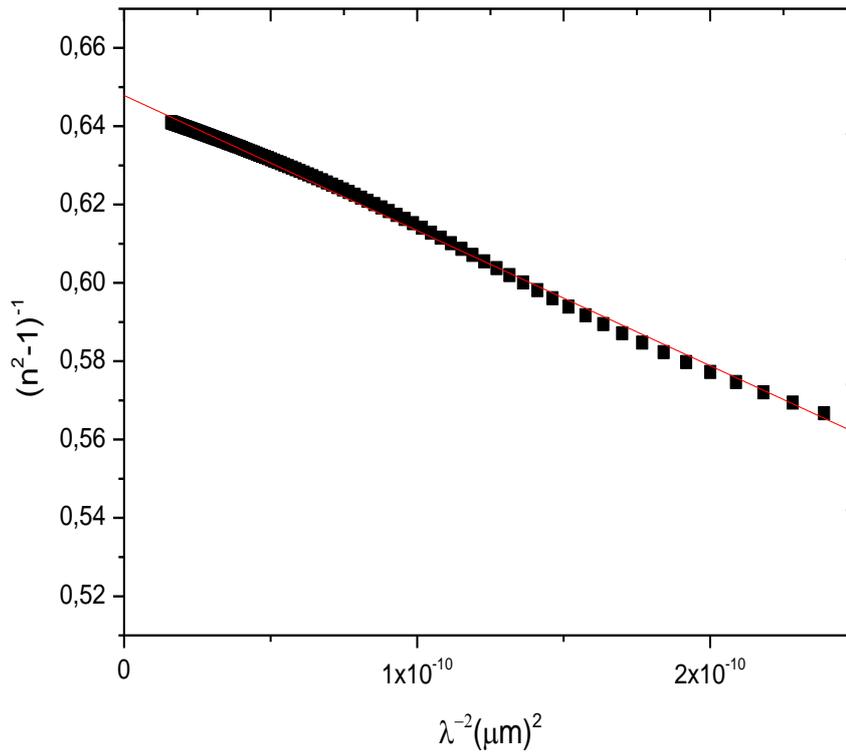
$$n^2 = 1 + \frac{E_0 E_d}{E_0^2 - (h\nu)^2} \quad (2)$$

where  $n$  is refractive index,  $E_0$  is the energy of effective dispersion oscillator,  $(h\nu)$  is the photon energy and  $E_d$  is the dispersion energy.  $E_0$  and  $E_d$  have a significant association with the crystalline structure and ionicity of ionic or covalent materials.  $(n^2 - 1)^{-1}$  against  $(h\nu)^2$  plot of  $\gamma$ -MnS thin film is represented in Figure 8. The  $E_0$  and  $E_d$  was determined from the slope  $(E_0 E_d)^{-1}$  and the intercept  $(\frac{E_0}{E_d})$  on the vertical axis of the linear fit of  $(n^2 - 1)^{-1}$  vs  $(h\nu)^2$ . The  $M_{-1}$  and  $M_{-3}$  moments can be extracted from the following relations [26]

$$E_0^2 = \frac{M_{-1}}{M_{-3}}; \quad E_d^2 = \frac{M_{-1}^3}{M_{-3}} \quad (3)$$

The values of  $E_0$ ,  $E_d$ ,  $M_{-1}$  and  $M_{-3}$  are summarized in Table 1. The refractive index dependence on wavelengths is given by the following expression: [27]

$$\frac{n_{\infty}^2 - 1}{(n^2 - 1)} = 1 - \left(\frac{\lambda_0}{\lambda}\right)^2 \quad (4)$$

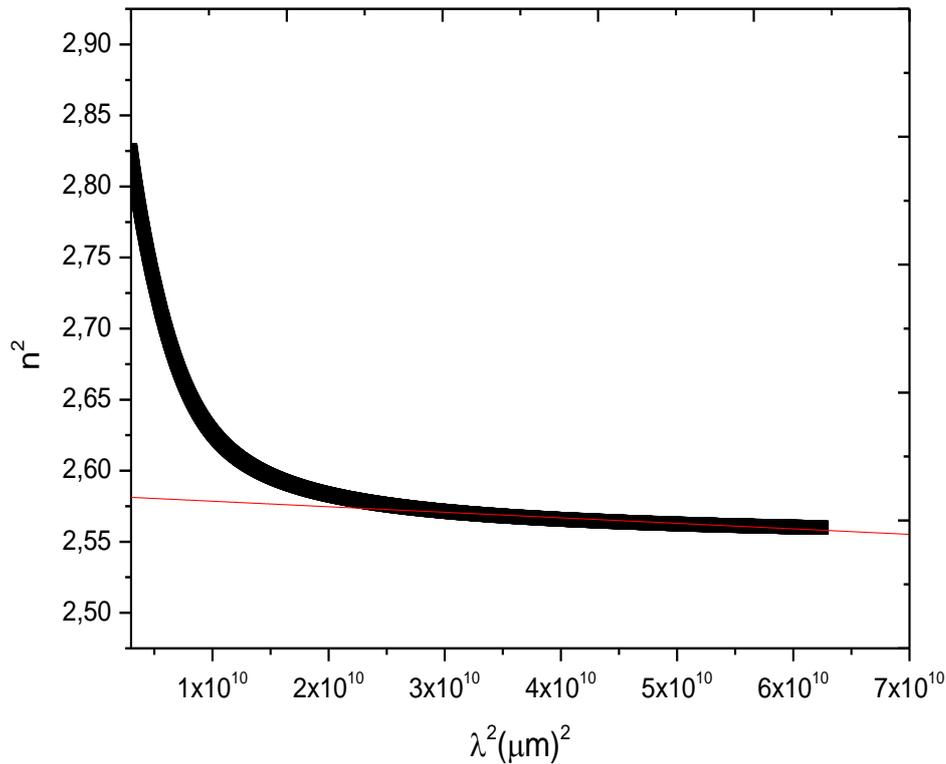


**Figure 9.**  $(n^2 - 1)^{-1}$  versus  $(\lambda)^{-2}$  of  $\gamma$ -MnS thin films.

Figure 9 shows plot of  $(n^2 - 1)^{-1}$  vs  $(\lambda)^{-2}$  whereby the linear fitting of this curve gives the values of  $n_\infty$  and  $\lambda_0$  from the slope and the intercept. The value of  $(n_\infty)^2$  at  $\lambda_0$  was equal to high frequency dielectric constant  $\epsilon_\infty$ . These values are represented in Table 2 below. As we can see, the variation between  $\epsilon_\infty$  and  $\epsilon_L$  is probably due to the free carrier contribution.

**Table 2** Values of optical constants of  $\gamma$ -MnS thin film

$\epsilon_L$	$n_\infty$	$\lambda_0(\text{nm})$	$\epsilon_\infty$	$\frac{N}{m^*}(\text{m}^{-3}.\text{kg}^{-1})$
2.584	1.24	282	1.56	1.4E39



**Figure 10.**  $n^2$  versus  $\lambda^2$  of  $\gamma$ -MnS thin films.

The analyses of the refractive index  $n$  helps to give the lattice high frequency dielectric constant  $\epsilon_L$  and  $(\frac{N}{m^*})$  ratio by plotting  $n^2$  versus  $\lambda^2$  from Figure 10, using the relationship below [28]

$$n^2 = \epsilon_L - \left(\frac{e^2}{4\pi c^2} \frac{N}{m^*}\right)\lambda^2 \quad (5)$$

where  $\epsilon_L$  and  $(\frac{N}{m^*})$  ratio are estimated from the slope and the intercept respectively of the linear fit of  $(n^2)$  vs  $(\lambda^2)$  plot. Values of  $\epsilon_L$  and  $(\frac{N}{m^*})$  are represented in Table 2 below.

### 3.6 Electrical Study

In order to determine the electrical properties of  $\gamma$ -MnS thin film such as resistivity  $\rho$ , mobility  $\mu$ , carrier concentration  $n...$ , we have used Hall Effect measurement. The results are summarized in Table 3. The positive value of hall coefficient indicates that the films are p-type in nature.

**Table 3** Values of Hall Effect measurement of  $\gamma$ -MnS thin film

Resistivity $\rho$ ( $\Omega\text{cm}$ )	Bulk concentration ( $\text{cm}^{-3}$ )	Mobility $\mu$ ( $\text{cm}^2/\text{V.S}$ )	Hall Coefficient ( $\text{cm}^2/\text{C}$ )
1150	$1.68 \times 10^{14}$	32,1	$3.7 \times 10^4$

### 3.7 Photovoltaic Study

Using the measured absorption coefficient  $\alpha(\lambda)$ , we estimate the expected absorption capacity and photocurrent of the films. We assumed  $\gamma$ -MnS based solar cell with Yablonovitch limit configuration [29]. It represents the maximum of light absorbed by films with fewer optical losses and evaluates the efficiency of light trapping which is calculated by the following equation [29]

$$A(d)_{\text{Yablonovitch}} = 1 - \frac{1}{1 + \alpha d 4n^2} \quad (5)$$

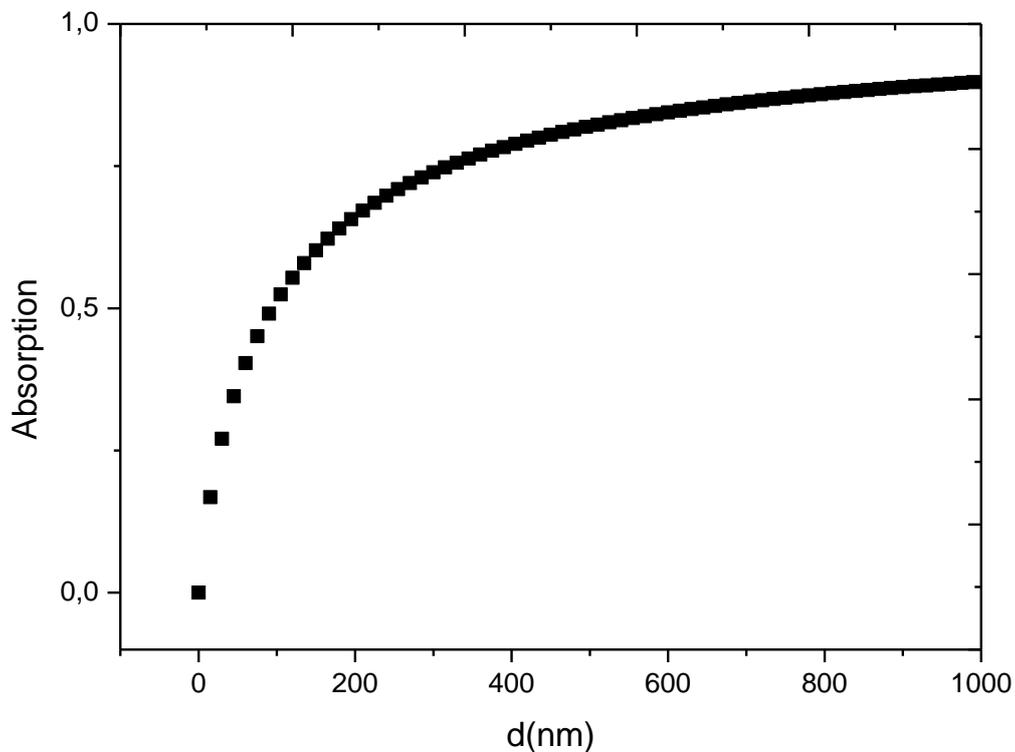
where  $d$  is the film thickness,  $n$  is the refractive index and  $\alpha$  is the absorption coefficient.

The thickness-dependent absorbed photon fraction and the photocurrent is calculated as follows [30]

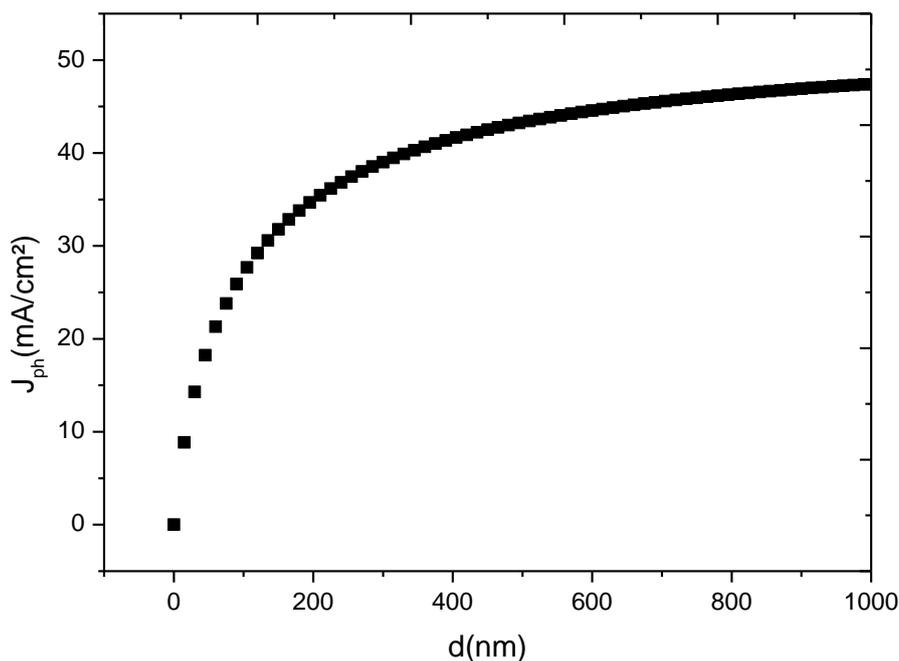
$$\text{Absorbed photon fraction} = \frac{\int_{300 \text{ nm}}^{\lambda_g} F(\lambda) A(d) d\lambda}{\int_{300 \text{ nm}}^{\lambda_g} F(\lambda) d\lambda} \quad (6)$$

$$J_{ph}(d) = q \times \int_{300 \text{ nm}}^{\lambda_g} F(\lambda) A(d) d\lambda \quad (7)$$

where  $F(\lambda)$  is the AM1.5G photon flux,  $q$  is the electron charge and the wavelength  $\lambda_g = hc/E_g$ .



**Figure 11.** Absorption spectrum versus film thickness.



**Figure 12.** Dependence of photocurrent density with thickness.

Figure 11 shows the absorption versus films thickness. We notice that the maximum of absorption of  $\gamma$ -MnS thin films given by Yablonoitch limit is of 90%. On the other hand, the photocurrent is increased with the film thickness reaching a maximum of 46 mA/cm<sup>2</sup>. Beyond this value, the short circuit current density became constant which is depicted in Figure 12.

#### 4. CONCLUSION

Nanocrystalline  $\gamma$ -MnS thin film was prepared on glass substrates by spray pyrolysis technique at 280 °C. The surface morphology of  $\gamma$ -MnS thin film is dense and adherent and presents a good crystallinity of films. The pattern search optimization technique was successfully applied to extract the thickness and optical constants. The value of dispersion energy  $E_d$  determined by single-oscillator model was found to be 8.83 eV. The direct optical gap value corresponds to 2.74 eV. The values of resistivity  $\rho$ , mobility  $\mu$ , carrier concentration  $n$  and Hall coefficient were also determined. Using the refractive index and the absorption coefficient values, we theoretically estimated the maximum of photocurrent density by Yablonoitch limit, which was equal to 46 mA/cm<sup>2</sup>.

#### REFERENCES

- [1] S. Lei, K. Tang, Q. Yang, H. Zheng, *Eur. J. Inorg. Chem.* **20** (2005) 4124.
- [2] Y. Zheng, Y. Cheng, Y. Wang, L. Zhou, F. Bao, C. Jia, *J. Phys. Chem. B* **110** (2006) 8284.
- [3] D. Fan, H. Wang, Y. Zhang, J. Cheng, B. Wang, H. Yan, *Surf. Rev. Lett.* **11** (2004) 27e31.
- [4] G. Pandey, H. K. Sharma, S. K. Srivastava, R. K. Srivastava, R. K. Kotnala, *Mater. Res. Bull.* **46** (2011) 1804e180.
- [5] Lilac Amirav and Efrat Lifshitz, *ChemPhysChem*, **16** (2015) 353–359.
- [6] M. Bedir, M. Özta, S. S. Çelika & T. Özdemir, *ACTA PHYSICA POLONICA A.* **126** (2014).
- [7] M. N. Nnabuchi, Ph.D, *The Pacific Journal of Science and Technology.* **7**, 1 (2006).

- [8] Sunil H. Chaki, Sanjaysinh, M. Chauhana, Jiten P. Tailorb, Milind, P. Deshpande. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmrt.2016.05.003>.
- [9] Yong Shi, Fanghong Xue, Chunyan Li, Qidong Zhao, Zhenping Qu. *Materials Research Bulletin* **46** (2011) 483–486.
- [10] Cemal Ulutas & Cebrail Gumus. *American Institute of Physics*. **080008** (2016).
- [11] L. David, X. Tang, G. Beamson, D. Wolverson, K. A. Prior & B. C. Cavenett. *phys. stat. sol. (b)* **241**, 3 (2004) 471–474.
- [12] Xin Yu, CaoLi-yun, HuangJian-feng, Liu Jia, Feijie, Yao Chun-yan. *Journal of Alloys and Compounds* **549** (2013) 1–5.
- [13] Yang Ren, Lian Gao, Jing Sun, Yangqiao Liu, Xiaofeng Xie. *Ceramics International* **38** (2012) 875–881.
- [14] Amira Hannachi, Alfredo Segura, Hager Maghraoui-Meherzi. *Materials Chemistry and Physics* xxx, 1-7 (2016).
- [15] Ahmet Yilmaz. *Phys. Scr.* **83**, 045603 (2011) 5.
- [16] M. R. I. Chowdhury, J. Podder & A. B. M. O. Islam. *Cryst. Res. Technol.* **46**, 3 (2011) 267 – 271.
- [17] M. Girish, R. Sivakumar & C.Sanjeeviraja. *Light and Its Interactions with Matter*. **1620** (2014) 235-239.
- [18] Mahendra Kumar Trivedi, Rama Mohan Tallapragada, Alice Branton, Dahryn Trivedi, Gopal Nayak, Omprakash Latiyal, Snehasis Jana. *American Journal of Physics and Applications*. **3**, 6 (2015) 215-220.
- [19] M. Girisha, R. Sivakumar, C. Sanjeevirajac, Y. Kuroki. *Optik*. [http:// dx.doi.org/10 .1016 /j.ijleo .2015.05.072](http://dx.doi.org/10.1016/j.ijleo.2015.05.072).
- [20] Yicai Gui, Liwu Qian, Xuefeng Qian. *Materials Chemistry and Physics* **125** (2011) 698–703.
- [21] G. K. Williamson, W. H. Hall: *Acta Metall.* **1** (1953) 22.
- [22] J. Tauc, A. Menth. *Journal of Non-Crystalline Solids* **8**, 10 (1972) 569-585.
- [23] R. Miloua, Z. Kebbab, F. Chiker, K. Sahraoui, M. Khadraoui, N. Benramdane, *Opt. Lett.* **37** (2012) 4.
- [24] F. Yakuphanoglu, S. Ilican, M. Caglar, Y. Caglar. *Journal of Optoelectron Cs and Advanced Mater Als* **9**, 7 (2007) 2180 – 2185.
- [25] S. H. Wemple & M. DiDomenico, Jr. *Physical Review B* Volume **3**, 4 (1971).
- [26] M. N. Amroun, M. Khadraoui, R. Miloua, Z. Kebbab, K. Sahraoui. *Optik* **131** (2017) 152–164.
- [27] Mujdat Caglar, Saliha Ilican, Yasemin Caglar, Y'ucelS, ahin, Fahrettin Yakuphanoglu , DenizH ur. *Spectrochimica Acta Part A* **71** (2008) 621–627.
- [28] M. M. EL-Nahass, A. A. M. Farag, E. M. Ibrahim *et al.*, *Vacuum* **72** (2004) 453-460.
- [29] Ken Xingze Wang, Zongfu Yu, Victor Liu, YiCui & Shanhui Fan. [dx. doi. Org 10. 1021/nl204550q](http://dx.doi.org/10.1021/nl204550q) | *NanoLett.* **12** (2012) 1616–1619.
- [30] M. Khadraoui, R. Miloua, N. Benramdane, A. Bouzidi, K. Sahraoui. *Materials Chemistry and Physics* xxx, (2015)1-7.