



UNIVERSITE MOHAMED KHEIDER –BISKRA-



**Faculté des Sciences Exactes et Sciences de la Nature
et de la Vie**

Département : Sciences de la Matière

Filière : Physique

Numéro d'ordre :

Thèse

Présentée en vue de l'obtention du diplôme
de **Doctorat en Sciences en : Physique**

Option :

Physique des Matériaux

Par

Ammar Derbali

Thème :

***Élaboration et Caractérisations Physico-chimiques des
Couches Minces de Sulfure de Zinc (ZnS) En Vue
d'applications Photovoltaïques***

Soutenue publiquement le : 30 / 09 / 2018

Devant le jury composé de :

Dr : Saad Rahmane	Président	Professeur	Université de Biskra
Dr : A. Attaf	Rapporteur	Professeur	Université de Biskra
Dr : H. Saidi	Co-Rapporteur	M.C.A	Université de Biskra
Dr : Nadhir Attaf	Examineur	Professeur	Université de Const 1
Dr : A. Belgacem Bouzida	Examineur	Professeur	Université de Batna 1
Dr : El Djemai Belbacha	Examineur	Professeur	Université de Batna 1

Année universitaire : 2017-2018



Dédicace

Je dédie ce travail:

A la mémoire de ma chère mère
«Fatima»,

Pour mon cher père «Ibrahim»,

A ma belle fleur, à la joie de mon âme:
ma petite fille «Hadil + Abderahmane»,

Pour ma chère femme «Nasrin»,

A mes frères et sœurs,

Qui m'ont toujours soutenu et
encouragé,

A ma grande famille «Derbali», et
surtout à « Yassine Derbali »

Et à tous ceux qui m'ont soutenu.

Remerciements

Dieu merci de m'avoir donné l'énergie, la patience et le courage nécessaire à l'aboutissement de ce travail.

Les travaux de recherche présentés dans cette thèse ont été menés dans le laboratoire de recherche : Laboratoire des couches minces et applications LPCMA, de l'université Mohamed Khider- Biskra

Ma gratitude profonde et mes vifs remerciements au Professeur **Attaf Abdelah** de l'Université Mohamed Khider de Biskra, en sa qualité de directeur de thèse, pour sa disponibilité ainsi de m'avoir fait bénéficier de ses compétences scientifiques, et pour avoir dirigé ce travail dans un esprit de confiance et d'amitié. Un grand merci à Madame **Saïdi Hanane**, Co-directeur de ma thèse, Maître de conférences à l'Université Mohamed Khider de Biskra pour son soutien et conseils, m'a encouragé, et m'a aidé afin de mener à bien ce travail.

Je suis honoré que Monsieur **Saad Rahmane**, Professeur à l'Université Mohamed Khider de Biskra, ait accepté de présider le jury de ma thèse. Je le remercie chaleureusement.

Je remercie aussi Monsieur **Nadhir Attaf**, Professeur à l'Université de Constantine, Monsieur **Aïssa Belgacem Bouzida**, Professeur à l'Université de Batna 1, et Monsieur **El Djemai Belbacha**, Professeur à l'Université de Batna 1, d'avoir accepté de faire partie du jury de cette thèse en qualité d'examineurs. Que leurs remarques et leurs critiques soient les bienvenues.

Je remercie Monsieur **G. Brahim**, ingénieur à l'Université Mohamed Khider de Biskra pour sa gentillesse et son aide pour sa contribution aux mesures de diffractions des rayons X (DRX).

Je remercie Monsieur **T. Tebermacine**, Professeur au Département de Physique de la Faculté des Sciences Exactes de l'Université de Biskra, pour toutes les mesures électriques effectuées sur mes échantillons.

Je tiens également à remercier toutes les personnes qui ont collaborés pour caractériser nos échantillons.

Je voudrais également témoigner ma reconnaissance à tous les enseignants du département des sciences de la matière de l'Université de Mohamed Kheider pour la formation qu'ils m'ont donnée. Je remercie particulièrement, M^{elle} **M Nouadji**, pour leur soutien et leurs conseils inestimables.

Mes remerciements vont également à l'ensemble de mes collègues de notre laboratoire (LPCMA), de l'université Mohamed Khider- Biskra qui a su faire régner une ambiance agréable et un bon esprit de coopération amicale, et surtout à : Monsieur **H. Saadi**

Je remercie également tous les personnes de **Center de développement des technologies avancées**, Alger, qui m'a accueilli dans son laboratoire et qui m'a aidé pour la réalisation des caractérisations morphologiques par microscope électronique à balayage (MEB).

Enfin, je voudrais exprimer toute la reconnaissance que je dois à ma famille, à spéciale **Yassine Derbali**, pour leur soutien moral très précieux et inestimable tout au long de ces années et de m'avoir toujours soutenu durant mes études.



Table des matières

Introduction générale	1
Références	4
<i>Chapitre I : Généralités sur les couches minces et techniques de dépôt</i>	
I.1. Introduction	5
I.2. Couches minces	5
I.2.1. Formation d'une couche mince	6
I.2.2. Propriétés des couches minces réelles	6
I.2.3. Nucléation et croissance de la couche	7
I.3. Mécanismes de nucléation et de croissance	8
I.3.1. Modes de croissance	8
I.3.2. La nucléation homogène et hétérogène	9
I.3.3. Coalescence	10
I.4. Caractérisation de la couche mince	11
I.5. Quelques domaines d'applications des couches minces	12
I.6. Les technique de dépôt des couches minces	13
I.6.1. Les méthodes physiques (PVD)	14
I.6.1.1. La pulvérisation cathodique	14
I.6.1.2. Ablation laser	15
I.6.1.3. Evaporation sous vide	15
I.6.2. Les méthodes chimiques (CVD)	16
I.6.2.1. Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)	16
I.6.2.2. La voie sol-gel	17
I.6.2.3. Électrodéposition	20
I.6.3. Épitaxie par jet moléculaire	21
I.6.4. Les avantages et inconvénients des procédés PVD et CVD	22
I.7. Conclusion	24
Références du Chapitre I	24
<i>Chapitre II : Les semi-conducteurs II-VI et propriétés physiques de sulfure de zinc (ZnS)</i>	
II.1. Introduction	29
II.2. Les semi-conducteurs II-VI	29
II.2.1. Définition	30

II.2.2. Les propriétés physiques et physico-chimiques	30
II.2.3. Propriétés structurales des semi-conducteurs II-VI	31
II.2.3.1. Structure sphalérite	31
II.2.3.2. Structure wurtzite	31
II.2.4. Propriétés électroniques des semi-conducteurs II-VI	32
II.2.4.1. Structure de bande d'énergie	32
II.2.4.2. Détails de la structure de bandes au voisinage du gap	34
II.2.4.3. Gap direct et gap indirect	36
II.2.5. Propriétés optiques	38
II.2.5.1. Transitions inter bandes	38
II.2.5.2. Absorption optique	39
II.2.5.3. La constante de maille et le bande interdite	41
II.2.6. Application de bande gap des composés II-VI	41
II.3. Le sulfure de zinc (ZnS)	42
II.3.1. Introduction	42
II.3.2. Les principaux avantages de ZnS	42
II.3.3. Propriétés générales de sulfure de zinc (ZnS)	43
II.3.3.1. Propriétés structurales de sulfure de zinc (ZnS)	43
II.3.3.1.1. Différences entre les deux structures	44
II.3.3.2. Structure électronique de bandes	46
II.3.3.3. Propriétés optiques de sulfure de zinc (ZnS)	47
II.3.3.4. Propriétés électriques de sulfure de zinc (ZnS)	48
II.3.3.5. Stabilité thermodynamique des différentes phases de sulfure de zinc (ZnS)	49
II.4. Les application de sulfure de zinc (ZnS)	50
II.4. Dopage en semi-conducteur	52
II.4.1. Conduction dans les semi-conducteurs	52
II.4.2 Modification de la structure en bandes d'énergie	54
II.5. Conclusion	55
Références du Chapitre II	55

Chapitre III : Élaboration des couches minces de (ZnS) et techniques de caractérisation

III.1. Introduction	61
III.2. La technique de spray ultrasonique	61
III.2.1 Principe général du procédé spray	61

III.2.2. Processus du dépôt	62
III.2.3. Pulvérisation	64
III.2.4. Solutions de départ (source)	65
III.2.5. Génération des gouttelettes (transport)	66
III.2.6. Réaction chimique sur le substrat (dépôt)	66
III.3. Principe du procédé ultrasonique des liquides	66
III.4. Montage expérimentale utilisé	68
III.4.1. Description du rôle des éléments du montage	68
III.5. Protocole expérimental	69
III.5.1. Choix du substrat de dépôt	69
III.5.2. Préparation des substrats	70
III.5.3. Préparation des solutions	70
III.5.4. Paramètres du dépôt	74
III.6. Condition expérimentales	74
III.7. Étapes d'élaboration des couches	75
III.8. Méthodes de caractérisation	76
III.8.1. Caractérisation structurale	76
III.8.1.1. Diffraction des rayons X (DRX)	76
III.8.1.2. Détermination des contraintes et de la taille des grains	78
III.8.1.3. La microscopie électronique à balayage (MEB)	80
III.8.2. Caractérisation optique	81
III.8.2.1. La spectroscopie UV-visible	81
III.8.2.2. Extraction des informations	82
III.8.2.2.1. Mesure de l'épaisseur	82
III.8.2.2.2. Détermination des coefficients d'absorption	83
III.8.2.2.3. Estimation de la valeur de la bande interdite (E_g)	83
III.8.2.2.4. détermination de l'énergie d'Urbach E_u (Désordre)	84
III.8.2.2.5. L'indice de réfraction (n)	84
III.8.3. Caractérisation électrique	85
III.8.3.1. La méthode quatre points	85
III.8.3.2. Dispositif de mesure	86
III.9. Conclusion	86
Références du Chapitre III	86

Chapitre IV : L'effet de l'épaisseur sur les propriétés des couches minces de ZnS

IV.1. Introduction	91
IV.2. Influence de temps de dépôt sur la qualité des films minces de ZnS	91
IV.2.1. Propriétés structurales	91
IV.2.1.1. Diffraction des rayons X	91
IV.2.1.2. Taille des grains	92
IV.2.1.3. Étude des contraintes	94
IV.2.2. Propriétés optiques	95
IV.2.2.1. Vitesse de croissance et l'épaisseur de ZnS	95
IV.2.2.2. Transmittance	96
IV.2.2.3. Gap optique (E_g) et désordre (E_u)	97
IV.2.2.4. L'indice de réfraction	98
IV.2.3. Propriétés électriques	99
IV.3. Influence de quantité de spray sur les propriétés des films minces de ZnS	100
IV.3.1. Propriétés structurales	100
IV.3.1.1. Diffraction des rayons X	100
IV.3.1.2. Taille des grains	101
IV.3.1.3. Étude des contraintes	102
IV.3.2. Propriétés optiques	104
IV.3.2.1. Vitesse de croissance et l'épaisseur de ZnS	104
IV.3.2.2. Transmittance	104
IV.3.2.3. Gap optique (E_g) et désordre (E_u)	105
IV.3.2.4. L'indice de réfraction	106
IV.3.3. Propriétés électriques	107
IV.4. Conclusion	108
Références du Chapitre IV	108

Chapitre V : Étude les propriétés des films minces de ZnS dopées par plomb (Pb) et brome (Br)

V.1. Introduction	114
V.2. Couches minces de ZnS dopé par plomb (ZnS :Pb)	114
V.2.1. Propriétés structurales et morphologiques	114
V.2.1.1. Diffraction des rayons X	114
V.2.1.2. Taille des grains	115

V.2.1.3. Étude des contraintes	117
V.2.1.4. Analyse par Microscopie électronique à Balayage (MEB)	118
V.2.2. Propriétés optiques	120
V.2.2.1. Vitesse de croissance et l'épaisseur de ZnS	120
V.2.2.2. Transmittance	121
V.2.2.3. Gap optique (E_g) et désordre (E_u)	122
V.2.3. Propriétés électriques	123
V.3. Couches minces de ZnS dopé par brome (ZnS:Br)	124
V.3.1. Propriétés structurales et morphologiques	124
V.3.1.1. Diffraction des rayons X	124
V.3.1.2. Taille des grains	125
V.3.1.3. Étude des contraintes	126
V.3.1.4. Analyse par Microscopie électronique à Balayage (MEB)	128
V.3.2. Propriétés optiques	129
V.3.2.1. Vitesse de croissance et l'épaisseur de ZnS	129
V.3.2.2. Transmittance	130
V.3.2.3. Gap optique (E_g) et désordre (E_u)	131
V.3.3. Propriétés électriques	133
V.4. Conclusion	134
Références du Chapitre V	134
Conclusion générale	139

Introduction générale

Introduction générale:

À une époque où l'approvisionnement énergétique prend de plus en plus d'importance écologique et stratégique, l'énergie solaire et en particulier le photovoltaïque vont sans doute jouer un rôle majeur. Les coûts de production de l'électricité solaire ne cessent de diminuer, alors qu'en même temps ceux des autres formes d'énergie, basées sur des ressources fossiles ne peuvent qu'augmenter au fur et à mesure de leur épuisement. Nous ne sommes ainsi plus très loin d'un seuil de rentabilité qui devrait déclencher une adoption massive de sources d'énergies alternatives [1].

L'intermittence de la production d'énergie inhérente aux sources d'origine renouvelable n'est plus un problème insurmontable, comme en témoignent par exemple le Portugal, qui compte déjà plus de 50% de sa production d'électricité d'origine renouvelable (en particulier de l'éolien et de l'hydroélectricité), ou l'Allemagne, où une bonne partie de cette production est d'origine solaire. Chaque nouveau pas vers des énergies renouvelables efficaces et compétitives peut devenir une étape importante pour accélérer le basculement vers cette nouvelle ère.

La quasi-totalité des cellules solaires dans le monde sont basés sur des jonctions p-n, et la plus grande partie faite uniquement de silicium. Étant un semi-conducteur à gap indirect, l'absorption de lumière du silicium est assez faible : les cellules à base de silicium nécessitent des couches épaisses, de plusieurs centaines de micromètres, pour absorber efficacement la lumière incidente [2].

Des évolutions de ce concept, souvent déjà sur le marché, tentent d'améliorer l'efficacité ou d'abaisser les coûts, soit en utilisant moins de matière, en utilisant des matériaux qui absorbent d'avantage, soit en prenant une approche complètement différente, comme par exemple les cellules organiques ou les cellules à colorant. Pour ces dernières, la séparation des charges n'est pas faite avec une jonction p-n, mais repose sur une autre source d'asymétrie dans le système concernant l'énergie des électrons. Tous ces cas sont appelés cellules à couches minces, ou cellules solaires de deuxième génération.

Les cellules solaires de deuxième génération basées sur un semi-conducteur à gap direct, tels que GaAs ou CdTe, ZnS ont des propriétés d'absorption de lumière bien plus efficaces et nécessitent seulement entre quelques centaines de nanomètres et quelques microns d'épaisseur pour absorber la totalité du rayonnement accessible. Cela représente une réduction d'un facteur cent de la quantité de matière nécessaire, et ce concept est déjà utilisé à grande échelle, notamment par une société qui produit des cellules solaires à base de CdTe ou ZnS [3].

Le remplacement de la couche tampon de CdS par des couches sans cadmium est un des objectifs majeurs à moyen terme de la filière des cellules solaires à base de CIS pour deux raisons principales : la toxicité du cadmium et les limitations associées aux pertes dans l'UV introduites par la couche de CdS. Les efforts de recherche dans ce domaine se sont amplifiés significativement ces dernières années. Des résultats prometteurs ont été obtenus par l'utilisation d'une couche tampon à base de sulfure de zinc (ZnS) dans les cellules solaire pour optimiser les performances de la cellule et éviter les courants des fuites [4].

Le sulfure de zinc (ZnS) appartenant au groupe $A^{II}B^{VI}$ est un semi-conducteur de type n de large gap par conséquent, transparent. Ce composé est de grande importance dans l'industrie des matériaux à propriétés optiques et électroniques. Parmi ces matériaux, le sulfure de zinc (ZnS) qui suscite un engouement croissant depuis ces dernières années. En raison de ses propriétés intéressantes telles que la large bande interdite (3.7 eV), l'absorption optique faible dans la région du spectre visible et infrarouge et le haut indice de réfraction. Ainsi, des films minces de ZnS sont largement utilisés dans plusieurs domaines optiques et électroniques tels que des écrans plats [5], dispositifs électroluminescents à base de films minces [6], fenêtres infrarouges et diodes électroluminescentes dans le domaine ultraviolet [7], couches antireflet pour les cellules solaires.

De nombreuses techniques de dépôt ont été utilisées la fabrication des couches minces, telles que : l'ablation laser [8], pulvérisation cathodique RF, le dépôt chimique en phase vapeur CVD [9], le spray ultrasonique, l'évaporation thermique [10], le sol gel [11], le bain chimique (CBD) [12] et le spray pyrolyse [13].....etc. Comparée aux autres techniques de dépôt, spray ultrasonique, est préféré technique parmi ces techniques en raison de leur moins cher, plus simple et économique que les autres, qui permettent la possibilité d'obtenir des films avec les propriétés requises pour différentes applications et aussi lorsque grand surface des films sont nécessaire [14]. Les couches minces du ZnS produites avec cette technique peuvent être dopées avec une grande variété d'éléments.

L'objectif de thèse:

L'objectif de ce travail de thèse est la synthèse et l'étude des propriétés structurales, morphologique, optiques et électriques des couches minces de ZnS non dopée (l'effet de l'épaisseur) et dopées avec différents éléments dont le plomb (Pb) et le brome (Br) qui ont été préparées par la technique de spray ultrasonique sur des substrats en verre pour déterminer les meilleures conditions de préparation et améliorée leurs propriétés physiques en vue d'utilisation dans les cellules photovoltaïques comme une couche tampon.

Organisation du manuscrit:

Le manuscrit est organisé en cinq chapitres de la façon suivante:

- Le premier chapitre est consacré à la présentation de quelques notions sur les couches minces et présente une description détaillée des différents mécanismes de croissance des couches minces en suite, la description de quelques méthodes d'élaborations des ces couches.
- Le deuxième chapitre est divisé en deux parties. La première est consacrée aux synthèses bibliographiques sur les Semi-conducteurs II-VI et leurs propriétés physico chimiques et structurales. Dans la deuxième partie nous rappelons les propriétés structurales, optiques et électriques de sulfure de zinc (ZnS) et leurs principales applications technologiques.
- Le troisième chapitre est consacré à la description des montages expérimentaux utilisés dans ce travail ainsi que les différentes conditions expérimentales. Ensuite, les différentes techniques de caractérisation des propriétés morphologiques, structurales, optique et électriques utilisées pour caractériser de nos films de ZnS comme la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique a balayage (MEB), la spectrophotométrie UV-Visible et la méthode des quatre pointes.
- Dans le quatrième chapitre, nous présentons les résultats obtenus et leurs interprétations de l'influence du temps de dépôt et débit de solution sur les propriétés structurales, morphologiques, optiques et électriques des films minces de ZnS non dopée; et nous avons évalué le rapport entre ces propriétés en général.
- Dans le cinquième chapitre nous étudions l'effet des dopants par différents éléments utilisés (Pb et Br) sur les propriétés structurales, optiques, électriques des couches minces de ZnS. Puis nous avons discutés les résultats obtenus.

Nous terminerons ce manuscrit par une conclusion générale qui résume les résultats essentiels de ce travail.

Références de l'introduction

- [1] Benyahia Kaddour, Elaboration et réalisation des couches antireflets par voie physique, Thèse de Doctorat, Université Hadj Lakhdar Batna, (2015)
- [2] Marie Buffiere, Synthèse et caractérisation de couches minces de Zn(O,S) pour application au sein des cellules solaires à base de Cu(In,Ga)Se₂, Université de Nantes, (2011).
- [3] Lionel Gérard, Structures de semi-conducteurs II-VI à alignement de bandes de type II pour le photovoltaïque, Thèse de Doctorat, Université de Grenoble, Français, (2013).
- [4] H. Murray et A. Tossier, Photoconduction et effets photovoltaïques dans des couches minces pulvérisées de ZnS, *Thin Solid Films*, 24 (1974) 165-180
- [5] Judith A. Ruffner, Marc D. Himel, Victor Mizrahi, George I. Stegeman, and Ursula J. Gibson. Effects of low substrate temperature and ion assisted deposition on composition, optical properties, and stress of zns thin films. *Appl. Opt.*, 28(24) (1989) 5209–5214.
- [6] Chang Kuen-Huei Hwang Huey-Liang Shao, Le-Xi. Zinc sulfide thin films deposited by rf reactive sputtering for photovoltaic applications. *Applied Surface Science*, 212-213(2003) 305–310.
- [7] K.T. Hillie and H.C. Swart. Effects of SnO₂ surface coating on the degradation of zns thin film phosphor. *Applied Surface Science*, 253(20) (2007) 8513 – 8516.
- [8] P.S. Shewale, S.H. Lee, Y.S. Yu, UV sensitive pulsed laser deposited ZnO thin films: Influence of growth temperature, *Journal of Alloys and Compounds*, 744(2018) 849-858.
- [9] J. Chun, D.S. Talaga, J.I. Zink, Photochemical Deposition of ZnS from the Gas Phase and Simultaneous Luminescence Detection of Photofragments from a Single-Source Precursor, Zn(S₂COCHMe₂)₂, *J. Am. Chem. Soc.* 119 (1997) 163-168.
- [10] J. Tate, Dimitrova, *Thin Solid Films*, 365 (1) (2000) 134.
- [11] W. Tang, D.C. Cameron, *Thin Solid Films*, 280 (1996) 221.
- [12] J.M. Dona, J. Herrero, *Thin Solid Films*, 5 (1995) 268.
- [13] R.R. Chamberlin, J.S. Skarman, *J. Electrochem. Soc.*, 113 (1966) 86.
- [14] A. Ashour, M.A. Kaid, N.Z. El-Sayed, A.A. Ibrahim, Physical properties of ZnO thin films deposited by spray pyrolysis technique, *Applied Surface Science*, 252 (2006) 7844–7848.

Chapitre I

Généralités sur les couches minces et techniques de dépôt

I.1 Introduction

Une très grande variété de matériaux est utilisée pour produire des couches minces : métaux, alliages, semi-conducteurs, composés réfractaires, polymères. La structure des couches minces

peut aussi varier très largement, ce qui explique la grande diversité de leurs applications : Microélectronique, Optique, Revêtements anticorrosion, Tribologie, Biotechnologies, Isolation thermiques, etc [1].

Les nanomatériaux semi-conducteurs font l'objet d'un grand intérêt et suscitent de nombreuses recherches, ces dernières années pour des fins technologiques en raison de leurs éventuelles applications dans les domaines de l'électronique et l'optoélectronique [2].

Semi-conducteurs composés, fait des éléments des Groupes II-VI, sont largement utilisés dans des dispositifs optiques et électro-optiques en raison de leur largeur de bande interdite directe large [3-4]. Par exemple, ZnS est l'un des premiers semi-conducteurs découverts [5] et il a toujours montré remarquable propriétés fondamentales. ZnS a une largeur de bande interdite de 3,68 eV [6] qui présente une grande transparence optique de la lumière visible (0,4 μm) à la région infrarouge profonde (12 μm) [7]. ZnS est non-toxique, abondante et pas cher. Les études sur ZnS en couche mince ainsi que la forme des particules de nano ont été un sujet de recherche actif au cours des dernières décennies [8, 9].

I.2. Couches minces :

Une couche mince est une fine pellicule d'un matériau déposée sur un autre matériau, appelé « substrat ». Le but de la couche mince est de donner des propriétés particulières à la surface de la pièce tout en bénéficiant des propriétés massives du substrat (en général : tenue mécanique), par exemple [10] :

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

Les caractéristiques des films sont influencées généralement par les conditions de la préparation telle que la méthode de la déposition, post déposition qui recuit la température, types des substrats... etc [11].

I.2.1. Formation d'une couche mince :

La préparation des couches minces nécessite la maîtrise et le contrôle de la méthode d'élaboration. Le choix d'une méthode de dépôt fait intervenir plusieurs critères :

- La nature des matériaux à déposer (pureté)
- La vitesse de dépôt et l'épaisseur de la couche souhaitée.
- La stœchiométrie désirée.
- La qualité cristalline.
- L'adhérence du dépôt sur les substrats.

On peut distinguer plusieurs étapes entrent dans la formation des couches minces :

- Création des espèces à déposer sous forme d'atomes.
- Le transport de ces espèces en phase vapeur.
- Le dépôt sur le substrat et la croissance de la couche.

Les deux premières étapes définissent la technique de dépôt. La troisième fait intervenir les phénomènes de germination et de croissance sur le substrat [12]

I.2.2. Propriétés des couches minces réelles :

Une couche dite mince est un objet dont l'une des dimensions géométriques est très faible (de quelques dizaines nanomètres à quelques micromètres). Cela explique un rôle essentiel des interactions surfaciques (Il s'agit de deux types de surfaces : les faces de la couche, d'une part, et les surface de grains cristallins du matériau de la couche mince, de l'autre) dans l'établissement des propriétés physiques de ces objets. D'ailleurs, c'est la raison principale pour laquelle les propriétés physiques des couches minces diffèrent de manière significative de celles des corps massiques.

L'aire totale de grains cristallins est supérieure à celle des deux faces d'une couche mince. Par conséquent, généralement, l'effet de frontières de grains cristallins sur les propriétés d'une couche mince prévaut sur celui de ses faces. Ainsi, les propriétés physiques d'une couche mince (En particulier, la permittivité diélectrique, l'élasticité mécanique et le coefficient de dilatation thermique) dépendent essentiellement de sa morphologie interne.

En général, les couches minces utilisées dans les applications optiques sont polycristallines ; leur état est métastable, hors de l'équilibre et éloigné du minimum énergétique. D'un point de vue microscopique, elles se composent des grains cristallins enrichis par des défauts, qui sont séparés par des zones enrichies par des impuretés (Fig I.1) [13]. Les dimensions des grains cristallins sont du même ordre de grandeur que l'épaisseur de la couche mince. Il ressort de l'étude bibliographique que les couches minces présentent une micro

structure en forme de colonnes de diamètres variant de **10 à 30 nm** (En règle générale, les dimensions caractéristiques de grains cristallins diminuent si la densité du flux des atomes augmente). L'orientation des grains cristallins varie en fonction de l'angle entre le plan du substrat et le flux de molécules lors du dépôt.

La microstructure des couches minces est extrêmement sensible aux propriétés chimiques et physiques de tout matériau mis en jeu lors de sa croissance, ainsi que des conditions physiques (La température du substrat, le temps de dépôt, la quantité de spray solution, la pression du gaz formant du plasma etc) de dépôt à chaque étape d'évolution de la couche mince. En particulier, les propriétés d'une couche mince sont très sensibles à la nature du substrat, sur lequel elle se situe. Cela explique, par exemple, pourquoi les couches **d'un même matériau et d'une même épaisseur** peuvent présenter des propriétés physiques essentiellement différentes sur les substrats de nature différente [14].

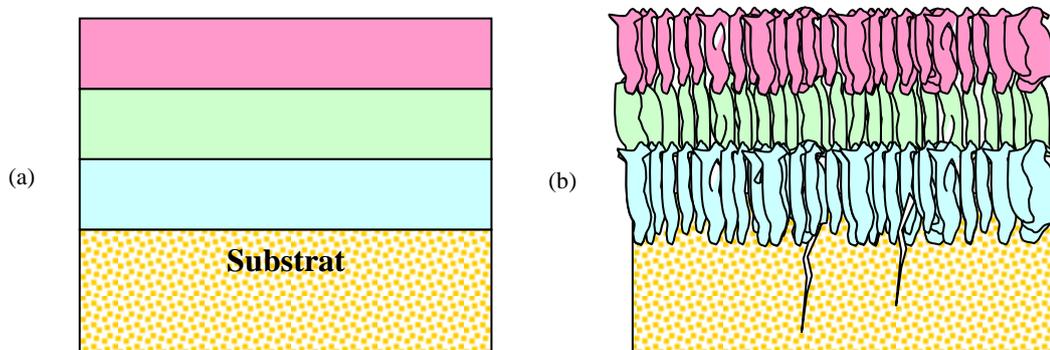


Fig I.1: Structure des couches minces : a) théorique ; b) réelle [13].

I.2.3. Nucléation et croissance de la couche :

Dans un grand nombre de techniques de dépôt, la croissance de la couche mince se fait atome par atome (ou molécule par molécule). La formation de la couche se divise alors en trois étapes :

1. Condensation,
2. Germination,
3. Croissance proprement dite de la couche.

La nature et l'état de surface du substrat sont déterminants pour les deux premières étapes.

Les mécanismes de germination et de croissance sont également dépendants des conditions de dépôt : température du substrat, présence et nature de gaz résiduels, contamination du substrat,.... etc [15].

Les processus élémentaires sur la surface d'un substrat, non polarisé, en contact avec les vapeurs sont les suivants (Fig I.2) :

- Le contact des espèces (atome, ion ...) avec la surface.
- La perte d'énergie cinétique de ces espèces par une ou plusieurs re-évaporation et leur diffusion vers un centre de nucléation (formé par exemple par un défaut de structure de la surface) pour créer un cluster.
- La croissance du cluster en trois dimensions pour devenir un îlot.
- La coalescence des îlots pour couvrir la surface entière du substrat

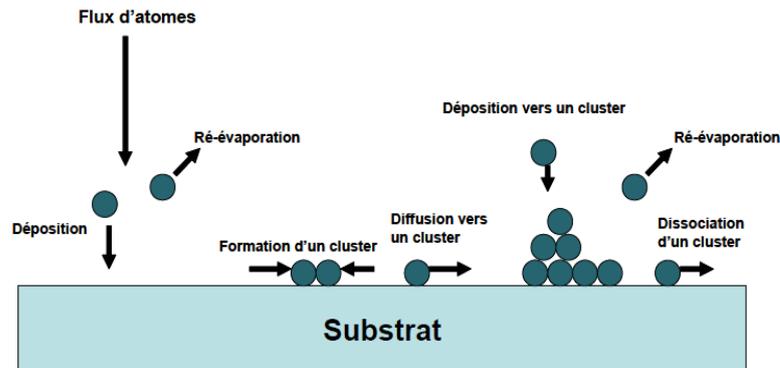


Fig I. 2: Mécanisme de nucléation et croissance d'un flux d'atomes se déposant à la surface d'un substrat [16].

I.3. Mécanismes de germination et de croissance :

I.3.1. Modes de croissance :

Dans une approche simple, on classe la croissance de films minces sur un substrat en trois catégories schématiquement illustrées sur la figure I.3[17] :

- **La croissance en couches (mode Franck-Van der Merwe) :** Ce mode de croissance a lieu lorsque l'interaction ad atome-substrat est très forte. Les premiers atomes qui arrivent sur la surface du substrat se condensent et forment une monocouche recouvrant toute la surface (figure I.3a) : on a alors une croissance bidimensionnelle de noyaux pour former une couche, puis une croissance couche par couche.
- **La croissance en îlots (mode Volmer-Weber) :** Dans ce mode de croissance, de petits amas nucléent directement sur la surface du substrat et croissent en îlots sur celle-ci (figure I.3b). Cette croissance aura lieu lorsque les atomes ou molécules qui arrivent sur la surface du substrat ont plus tendance à se lier entre eux qu'avec le substrat. C'est donc une croissance tridimensionnelle ; un cas typique de cette croissance est celle des films métalliques sur des substrats isolants.

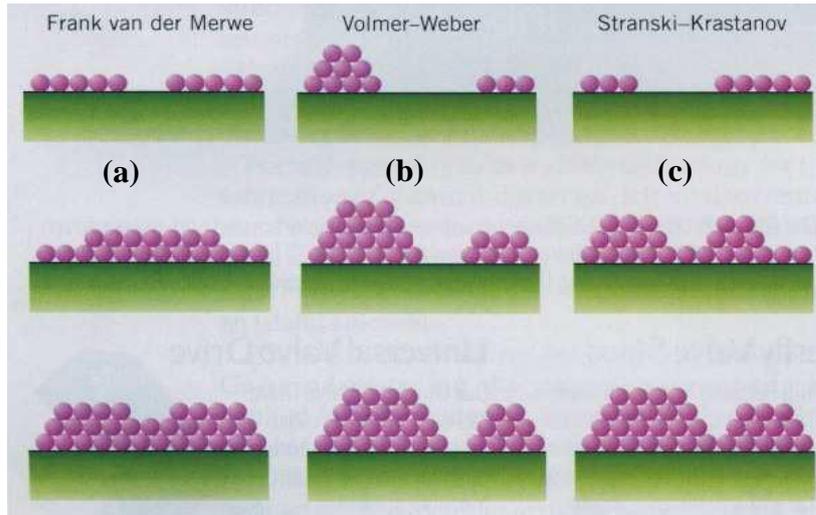


Figure I.3: Les différents modes de croissance des couches minces :(a) la croissance en couches, (b) la croissance en îlots, (c) la croissance mixte. [17]

- **La croissance mixte (mode Stranski-Krastanov) :** Ce mode de croissance est un cas intermédiaire : la croissance est d'abord bidimensionnelle pour former le ou les premières couches ; cependant, comme l'énergie d'interaction adatome-substrat diminue progressivement, la croissance tend à devenir tridimensionnelle avec la formation d'îlots (figure I.3c).

I.3.2. La nucléation homogène et hétérogène :

La figure I.4 résume les différents mécanismes de nucléation pouvant intervenir dans la formation de la couche mince.

La **nucléation homogène** résulte de fluctuations locales du milieu réactionnel (concentrations, températures, etc.). La collision d'ions ou de molécules constitue la première étape de croissance et forme ce que l'on peut appeler des « embryons » instables, dont la taille augmente ensuite par collision avec d'autres ions et molécules (ou d'autres embryons). A cause de leur énergie de surface relativement grande, ces embryons sont thermodynamiquement instables et peuvent se dissoudre à nouveau dans le milieu réactionnel. Ils peuvent cependant être favorisés cinétiquement, notamment à basse température, de façon à augmenter suffisamment leur temps de vie pour leur permettre d'atteindre une taille thermodynamiquement stable et former ainsi des nuclei (embryons stables, voir figure I.4). Le rayon critique R_c correspond à la taille pour laquelle l'embryon a 50 % de chance de se dissoudre (ou 50 % de chance de croître en un nucleus stable). Il est limité par l'énergie de surface nécessaire pour former un embryon [18]:

$$E_S = 4\pi R^2\sigma \quad (I - 1)$$

Avec σ est l'énergie de surface par unité d'aire, définie comme l'énergie en excès à la surface d'un matériau comparée au volume, et l'énergie libérée lors de la formation d'une particule sphérique [18]

$$E_L = \frac{4\pi R^3 \rho L}{3} \quad (I - 2)$$

Avec ρ la densité du solide et L la chaleur de la solution en (KJ/mol). Soit :

$$R_C = \frac{3\sigma}{\rho L} \quad (I - 3)$$

Ce qui correspond pour le ZnS à un diamètre d'environ 2 nm (~ 100 atomes) [18].

Lors de la **nucléation hétérogène**, des embryons instables ($R < R_c$) et/ou des ions en solution peuvent être adsorbés sur le substrat (voir figure I.4). L'énergie nécessaire à la formation de l'interface entre l'embryon et le substrat étant généralement inférieure à celle demandée lors de la nucléation homogène, le processus hétérogène est donc énergétiquement favorisé (grâce à l'action catalytique du substrat). Ce nucleus peut ensuite croître aussi bien par diffusion superficielle que par ajout de matière à partir de la solution. Lors de la croissance à partir d'ions, des espèces ioniques peuvent être chimisorbées (mise en jeu d'énergies de liaison importantes) suivant la réactivité de surface du substrat, créant à leur tour des nuclei [19].

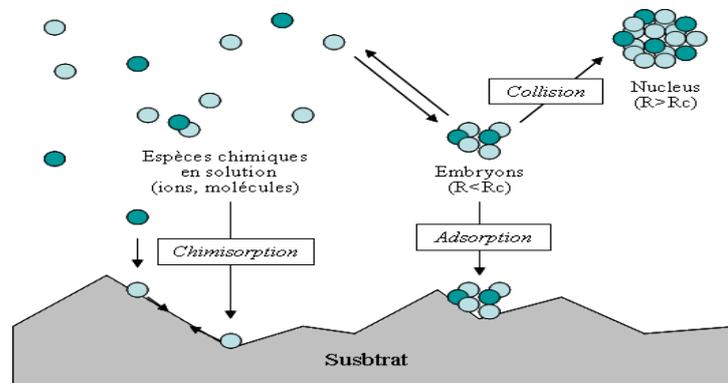


Figure I.4: Schéma des mécanismes de nucléations homogène et hétérogène [19].

I.3.3. Coalescence :

Le mécanisme de la coalescence est indiqué en bas de la figure I.5 (mûrissement d'Ostwald).

Elle se caractérise par une diminution de la surface projetée des noyaux sur le substrat (et une augmentation de leur hauteur). Ceci conduit à une augmentation de la surface non recouverte, et une reprise du mécanisme de germination (germination secondaire), qui vont à leur tour coalescer avec les îlots déjà formés. Ce mécanisme est responsable de l'augmentation de la taille des grains avec l'épaisseur du film.

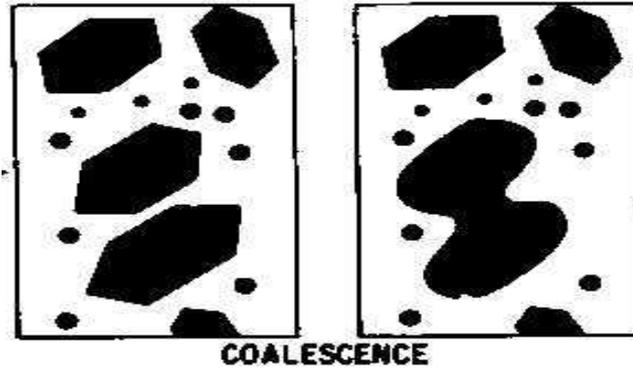


Figure I.5: schéma qui représente la coalescence [20]

I.4. Caractérisation de la couche mince :

Un des problèmes est d'estimer l'épaisseur de la couche mince. Si elle laisse passer la lumière, on peut utiliser des méthodes interférométriques (franges d'interférence entre les rayons réfléchis sur la surface de la couche et ceux réfléchis à l'interface couche mince-substrat).

Lorsque cela s'y prête, on peut utiliser les rayons X [21]:

➤ par diffractométrie de rayons X :

- méthode dite de " réflectométrie ", similaire aux interférences des ondes lumineuses ; on voit des oscillations du signal lorsque l'on déplace le détecteur ;
- méthode par incidence rasante : on fait balayer le détecteur autour d'un pic caractéristique du substrat (si celui-ci est cristallisé), pour une incidence des rayons X donnée ; on augmente l'incidence, et lorsque l'on voit apparaître le pic, la loi de Beer-Lambert permet d'estimer l'épaisseur de la couche ;

➤ par spectrométrie de fluorescence X : soit on mesure l'absorption d'une raie émise par le substrat, soit on mesure l'intensité d'une raie émise par la couche mince ; cette méthode peut aussi permettre de déterminer la composition chimique de la couche

Pour avoir des informations sur la texture de la couche mince en surface, on peut utiliser la microscopie électronique à balayage. Cette technique permet d'avoir des images de la surface et de profil. On obtient ainsi l'épaisseur mais aussi des renseignements sur la micro-structure.

Toutes les autres propriétés physiques de la couche peuvent être utilisées : résistance, masse (on mesure la différence de masse entre le substrat nu et la pièce après défaut)...[22]

I.5. Quelques domaines d'applications des couches minces :

Les couches minces sont une des technologies de l'avenir pour plusieurs domaines surtout en micro et nanoélectronique. Leurs avantages sont entre autres un coût de fabrication moindre et des possibilités de dépôt sur différents type de substrat (rigide, flexible...).

La mise en oeuvre de technologies de fabrication de couches minces a conduit à de nombreuses applications dans des domaines très divers. Nous citerons, sans prétendre être exhaustif, le domaine des composants électroniques, celui des transducteurs pour capteurs, l'optique et la protection des surfaces [23].

- **Couches minces dans les composants et dispositifs électroniques :**

L'interconnexion : Dès le début du développement des composants semi-conducteurs intégrés les technologies couches minces se sont révélées d'un intérêt fondamental pour assurer les interconnexions entre éléments distants d'une même puce. Pour cela trois matériaux ont été principalement utilisés (En premier lieu, l'aluminium, L'or, et depuis quelque temps on a commencé à exploiter des couches de cuivre) [24].

Les couches techniques pour des dispositifs électroniques : Les couches minces servent aussi beaucoup à la réalisation de dispositifs techniques très employés telles les têtes de lecture des disques durs (couches magnétiques) de nos ordinateurs, mais aussi les têtes d'impression de nos imprimantes à jet d'encre et bien entendu les cellules solaires (constituées de couches de Si amorphe par exemple) [24].

- **Technologies pour les capteurs :** L'exploitation des technologies couches minces pour la réalisation de capteurs physiques ou chimiques est très importante. On peut distinguer les applications impliquant des substrats métalliques, ou des substrats de silicium, ou de céramique [24].
- **Couches pour l'optique :** En optique la technologie couche mince est principalement exploitée pour deux types d'application, d'une part les couches réflectrices et, d'autre part, les couches au contraire antireflet [25].
- **Couches de protection :** Les dépôts en couche mince peuvent aussi être employés, lorsqu'il s'agit de matériaux inaltérables pour protéger ou renforcer une surface métallique.
 - Couches anti-corrosion.
 - Surfaces dures.
 - Surfaces de frottement

Mais ses domaines d'applications des C.M. se ne sont pas les seuls, car il existe d'autres secteurs la ou la technologie des C.M. a été vastement employé comme [26] :

- **Thermique:** l'utilisation d'une couche barrière thermique diminue par exemple la température de surface du métal des ailettes des réacteurs permettant ainsi d'améliorer les performances des réacteurs (augmentation de la température interne).
- **Mécanique:** revêtements tribologiques (lubrification sèche; résistance à l'usure, l'érosion, l'abrasion; barrières de diffusion).
- **Biologie:** micro capteurs biologiques, bio puces, matériaux biocompatibles ...
- **Décoration:** montres, lunettes, bijoux, équipements de maison...

I.6. Les techniques de dépôt des couches minces :

Les méthodes d'élaboration de couches minces sont très variées. Sans prétendre faire une classification exhaustive, on peut distinguer les méthodes physiques, telles que l'évaporation ou la pulvérisation, des méthodes chimiques, en phase vapeur ou liquide. Les méthodes physiques, notamment l'évaporation sous ultra vide, sont essentiellement utilisées par les laboratoires de recherche car elles permettent d'élaborer des matériaux très divers et de mesurer in-situ les paramètres physiques. Les méthodes chimiques, plus spécialisées, sont par contre beaucoup plus intéressantes pour les fabrications en série de composants industriels quand cela est possible [27].

Il existe plusieurs méthodes de dépôt des couches minces, adaptées chacune à un type de couche. Pour un matériau donné, il peut exister plusieurs méthodes valables, et le choix parmi celles-ci peut dépendre des problèmes de compatibilité (possibilité de chauffer ou non le substrat, nature des couches sous-jacentes déjà déposées), ainsi que des coûts de dépôt et des performances souhaitées en termes de dérives dans le temps et en température.

Les principales méthodes disponibles sont :

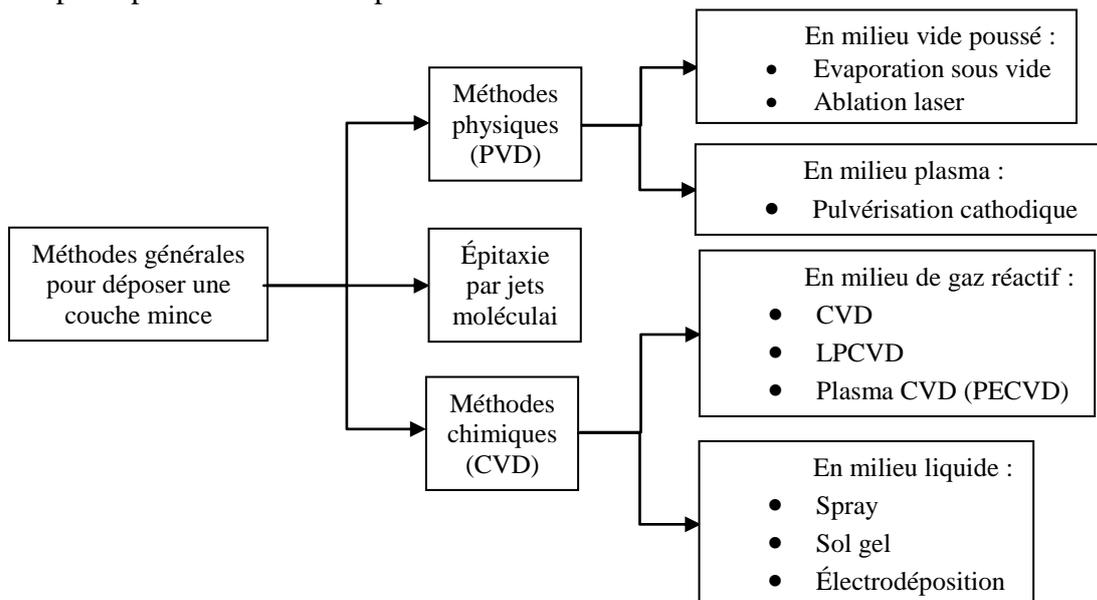


Figure I.6: Présentation des principaux procédés de dépôt des couches minces [28].

I.6.1. Les méthodes physiques (PVD) :

I.6.1.1. La pulvérisation cathodique :

Cette technique consiste à bombarder une cible servant de cathode avec des ions (généralement d'argon), d'énergie suffisante afin de lui arracher ses atomes. Les ions sont produits dans un plasma par application d'une décharge électrique en mode continu ou en mode radiofréquence (RF). Le procédé RF est utilisé surtout pour pulvériser les matériaux isolants, car ceux-ci ne peuvent pas écouler les charges électriques apportées par les ions: pendant l'alternance négative, les ions sont attirés pour pulvériser la cible alors que pendant l'alternance positive les électrons vont la décharger. Les éléments de la cible, ainsi arrachés, vont être déposés sur le substrat [29].

Cette technique est intéressante car elle permet de déposer quasiment tous les matériaux. En pulvérisation cathodique, nous distinguons la pulvérisation simple et la pulvérisation réactive. Dans la pulvérisation simple l'atmosphère de la décharge est chimiquement neutre, c'est-à-dire que l'on produit un vide de l'ordre de 10^{-6} torrs. De l'argon est ensuite injecté pour créer le plasma, dans le cas de la pulvérisation réactive, l'atmosphère du plasma est réactive, c'est-à-dire que l'on produit une certaine quantité de gaz réactif avec l'argon, par exemple de l'oxygène O_2 ou de l'azote N_2 . Il existe différents types de systèmes de pulvérisation cathodique, suivant le mode de création du plasma ou la nature de la cible (conductrice ou isolant). Il est également possible d'améliorer le rendement de pulvérisation et de dépôt par l'utilisation d'un champ magnétique (procédé magnétron). Les systèmes de pulvérisation cathodique bénéficient d'une très grande popularité en milieu industriel puisqu'ils permettent la réalisation des films minces de grandes surfaces. C'est actuellement la méthode de dépôt la plus couramment utilisée dans le milieu industriel pour le dépôt de métaux [29].

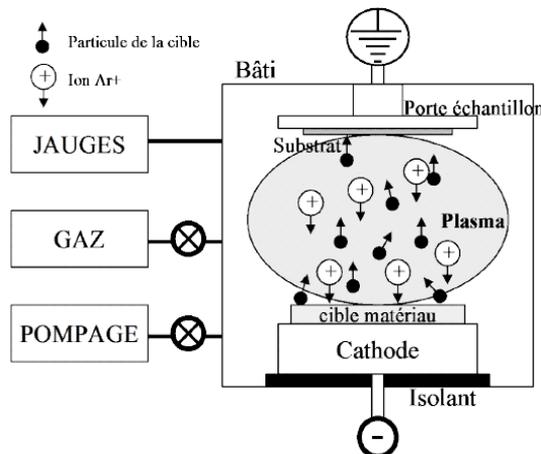


Figure I.7: Schéma de fonctionnement d'un bloc de pulvérisation cathodique [30].

I.6.1.2. Ablation laser :

L'ablation laser (PLD : Pulsed Laser Deposition) consiste à focaliser un faisceau laser sur un matériau dans le but de le vaporiser puis de condenser les particules ionisées sur un substrat chauffé ou non. Il est à noter que les particules ionisées ont une haute énergie cinétique (quelques dizaines d'électronvolts) [31].

La cible et le substrat sur lequel le film mince va être déposé sont placés en vis-à-vis dans une enceinte sous vide. Avant le dépôt, le substrat est chauffé à haute température ($500 < T < 720^{\circ}\text{C}$). Le faisceau laser de haute énergie ($2\text{J}/\text{cm}^2$) est focalisé sur une cible en rotation du matériau massif (voir la figure I.8). Le processus de dépôt par ablation laser se fait donc les étapes suivantes :

- ✓ Interaction de la radiation avec la cible.
- ✓ Dynamique des matériaux ayant subi l'ablation.
- ✓ Dépôt des matériaux arrachés de la cible sur le substrat.
- ✓ Nucléation et croissance du film mince sur la surface du substrat.

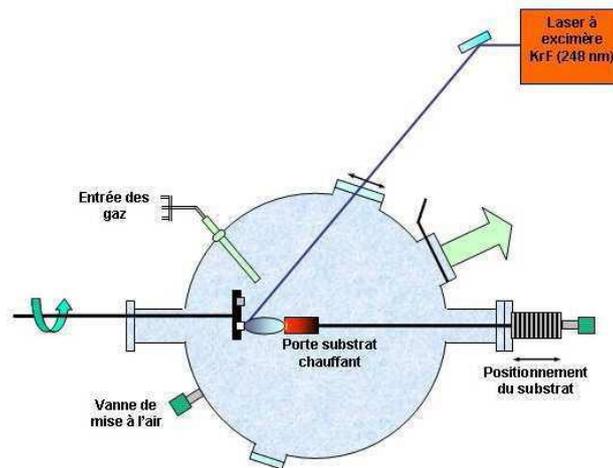


Figure I.8: Schéma en coupe du bâti d'ablation laser [32].

I.6.1.3. L'évaporation sous vide :

Les vapeurs du matériau à déposer sont obtenues en chauffant celui-ci par différents moyens : effet Joule, induction (couplage d'une générateur haute fréquence), canon à électrons, faisceau laser ou arc électrique. L'évaporation est effectuée sous un vide poussée (pression de l'ordre de 10^{-3} à 10^{-4} Pa) dans le but d'augmenter sa vitesse [33].

Lorsque la pression n'est pas suffisamment basse les dépôts sont peu adhérents et souvent amorphes. Comme le flux de vapeur est localisé et directionnel, il est souvent nécessaire de donner au substrat un mouvement de rotation ou de translation par rapport à la source d'évaporation, de manière à réaliser un dépôt homogène et d'épaisseur uniforme. Les

meilleurs résultats sont obtenus sur des surfaces pratiquement perpendiculaires au flux de vapeur [34].

D'une manière générale, les principaux problèmes rencontrés lors d'une évaporation sont:

- la dissociation des oxydes.
- la réaction des matériaux à évaporer avec ceux avec lesquels ils sont en contact.
- les dégazages, la décomposition, les micro-explosions des matériaux à évaporer.
- la difficulté d'obtenir des couches d'alliages ayant la même composition que l'alliage de départ

L'évaporation reste toutefois une méthode particulièrement appréciée car on élabore ainsi des matériaux très purs et d'autant plus purs que la pression est faible, ce qui est le cas pour le procédé d'épitaxie par jets moléculaires [35,36]. Cependant, elle ne convient pas à la fabrication de films hors équilibre thermodynamique.

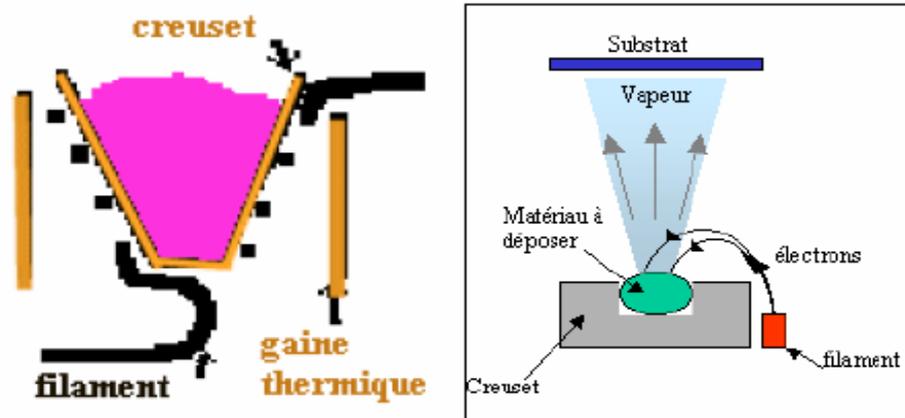


Figure I.9: Schéma conventionnel d'une évaporation thermique

I.6.2. Les méthodes chimiques (CVD) :

I.6.2.1. Dépôt chimique en phase vapeur (CVD) :

Contrairement aux différentes techniques de dépôt par PVD et à l'ablation laser, qui utilisent un (ou des) matériau(x) solide(s) pour réaliser des films minces, le procédé de dépôt chimique en phase vapeur (ou CVD pour Chemical Vapor Deposition) utilise des précurseurs gazeux. La première utilisation de ce procédé date de 1983 (dépôt de tungstène pour la réalisation de lampe à incandescence).

Le principe consiste à mettre en contact un composé volatil du matériau à déposer (précurseur) avec la surface à recouvrir, en présence ou non d'autre gaz. Il se produit alors une ou plusieurs réactions chimiques donnant au moins un produit solide au niveau du

substrat. Les autres produits de réaction doivent être gazeux afin d'être éliminés hors du réacteur [37].

Une opération de dépôt chimique en phase vapeur (CVD) activée thermiquement comporte schématiquement sept étapes, décrites sur la Figure I.10 [38]:

1. transfert de matière dans la phase gazeuse, de l'entrée du réacteur jusqu'à la surface du
2. dépôt ; apport par convection (forcée, naturelle) des espèces gazeuses jusqu'au voisinage du substrat.
3. réactions en phase gazeuse pendant le transfert.
4. adsorption (dissociative ou non) du gaz précurseur sur la surface du solide.
5. diffusion des molécules adsorbées en surface jusqu'aux sites de croissance.
6. réactions chimiques éventuelles en surface : incorporation des atomes du dépôt (nucléation - croissance).
7. désorption des produits de réaction.
8. transfert de matière des produits de réaction depuis la zone de dépôt jusqu'à la sortie du réacteur ; diffusion éventuelle d'atomes du dépôt vers le substrat (et vice versa).

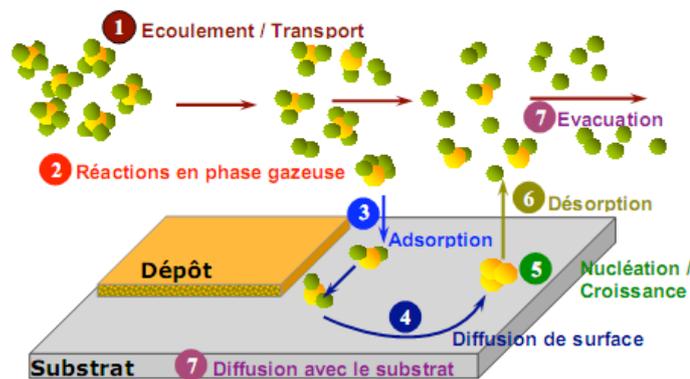


Figure I.10: Illustration des diverses étapes du procédé CVD. [39].

I.6.2.2. La voie sol – gel :

Le procédé sol gel, bien que connu depuis plus de 150 ans, n'a eu un essor important que depuis les deux dernières décennies. Avant d'aborder la chimie du procédé sol gel, il est nécessaire de rappeler quelques définitions.

- Un sol est une dispersion stable de particules colloïdales au sein d'un liquide, la taille des particules solides, plus denses que liquide, doit être suffisamment petite pour que les forces responsables de la dispersion ne soient pas surpassées par la gravitation.
- Un gel est un réseau solide tridimensionnel interconnecté, expansé au travers d'un milieu liquide d'une manière stable. Si le réseau solide est constitué de particules colloïdes, le gel est

dit colloïdal. Si le réseau solide est constitué d'unités chimiques sub-colloïdales (macromolécules), le gel est appelé polymériques [40].

Le premier brevet Sol-Gel a été déposé en 1939 en Allemagne par Schott Glaswerke pour la réalisation de rétroviseurs d'automobiles. Plusieurs autres brevets ont suivis pour la production d'autres produits, en particulier des revêtements permettant d'accroître le contraste optique des écrans cathodiques. L'intérêt scientifique a été beaucoup plus tardif et le premier congrès international « Glass and Glass Ceramics from Gels » ne s'est tenu qu'en 1981 à padoue [41].

Le principe de base du procédé sol-gel (correspondant à l'abréviation de «solution-gélification») est le suivant : une solution à base de précurseurs en phase liquide, se transforme en un solide par un ensemble de réactions chimiques de type polymérisation à température ambiante (figure I.11).

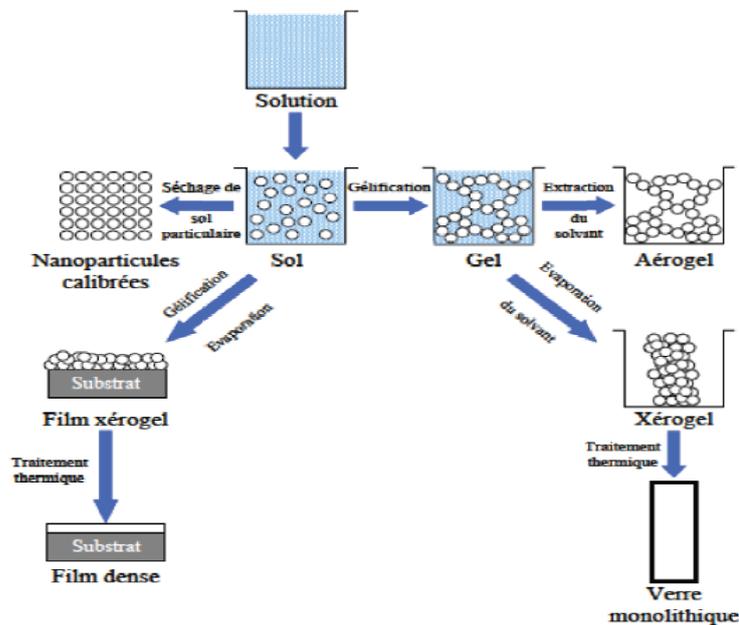


Figure I.11: Étapes et potentiel de la chimie sol-gel [42].

La solution de départ est constituée en général par un précurseur, un solvant (en général un alcool), parfois un catalyseur (acide ou basique) et de l'eau. Chaque composé est dosé de façon très précise, car les propriétés du gel en dépendent. La nature du matériau souhaité impose le précurseur. Le choix du solvant et du catalyseur est alors dicté par les propriétés chimiques du précurseur. Ce dernier représente le composé central de la solution.

Parmi les principaux facteurs qui contrôlent ce processus, on peut citer le taux d'humidité et la température de la salle de préparation, le pH de la solution, la nature du catalyseur, la concentration de la solution de dépôt. De manière synoptique, on peut décrire le processus sol-gel en quatre grandes étapes [43]:

1. Étape physico-chimique où prédominent les paramètres chimiques, c'est en fait l'étape de préparation de la solution de dépôt.
2. Étape de dépôt des couches minces, où les paramètres physico-chimiques jouent un rôle important. C'est à cette étape que se forme la couche mince de gel.
3. Étape de séchage, où la température joue un rôle fondamental. C'est à cette étape que se forme la couche mince de xérogel amorphe.
4. Étape de densification où les paramètres physiques et mécaniques influent grandement sur les performances de la couche finale. Dans cette étape de traitements thermiques, se forme le matériau cristallin et acquiert ses propriétés finales.

Le dépôt peut être réalisé de deux manières différentes :

- Le " spin-coating " ou centrifugation (figure I.12) consiste à verser le sol ou le gel sur un substrat mis en rotation par une tournette. Le liquide en excès est éjecté sous l'action de la force centrifuge, et l'épaisseur du dépôt est alors fonction de la vitesse de rotation du substrat et du temps de dépôt [44].

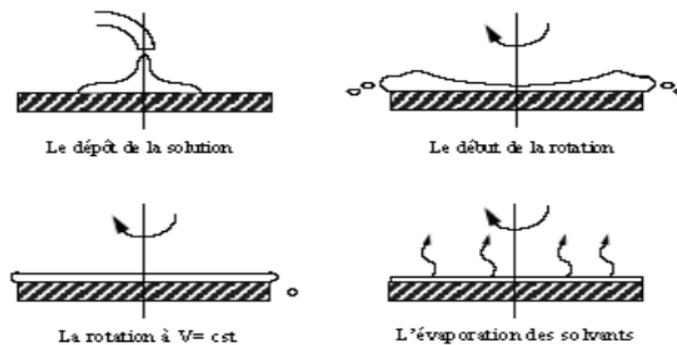


Figure I.12 : Dépôt de couches minces par le procédé de centrifugation ou spin-coating [43].

- Le " dip-coating " ou trempé (figure I.13) 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 [45].

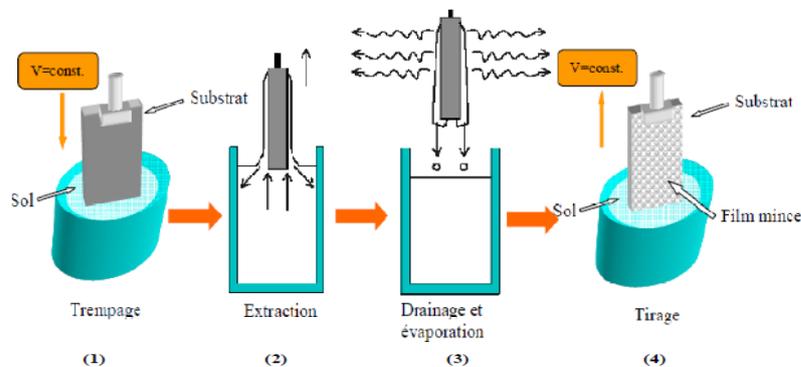


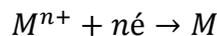
Figure I.13: Les différentes étapes pour l'obtention d'un dépôt par trempage-tirage (dip-coating) [46].

Le dépôt est ensuite séché puis recuit pour obtenir une cristallisation. Le choix d'une technique particulière de dépôt de couches minces dépend de plusieurs facteurs. Les derniers sont le matériau à déposer, la vitesse de dépôt désirée, les limites imposées par le substrat, telle que la température maximum de dépôt, l'adhérence du dépôt sur le substrat, le dépôt sur des substrats complexes ou non, la pureté du matériau envisagé pour la solution idéale et pour une solution de remplacement, aussi les considérations écologiques et la facilité d'approvisionnement du matériau à déposer [47].

I.6.2.3.Électrodéposition :

Le principe de l'électrodéposition est très simple: c'est une électrolyse. Il s'agit de réactions redox qui sont déclenchées par une source de courant. Cette méthode électrochimique est opérée souvent à partir des bains de galvanoplastie traditionnels [48].

Le bain d'électrolyse constitue la plupart du temps, l'élément critique de la cellule. Il contient le sel métallique approprié (des sulfates, des chlorures ou d'autres sels). Le substrat (électrode de travail) sur lequel doit s'effectuer le dépôt métallique constitue la cathode d'un montage électrolytique, l'électrolyte dans lequel il baigne contenant des ions métalliques M^{n+} de charge positive. La polarisation des électrodes va provoquer une migration de ces ions vers la cathode. L'ion métallique est neutralisé par les électrons fournis par la cathode et se dépose sur celle-ci sous forme de métal M suivant la réaction [48] :



Le dépôt des métaux peut être effectué soit à potentiel imposé correspondant au pic de réduction de l'ion, soit par balayage successif. Il dépend essentiellement du matériau, de l'électrolyte et du milieu réactionnel (solvant, pH, concentration).

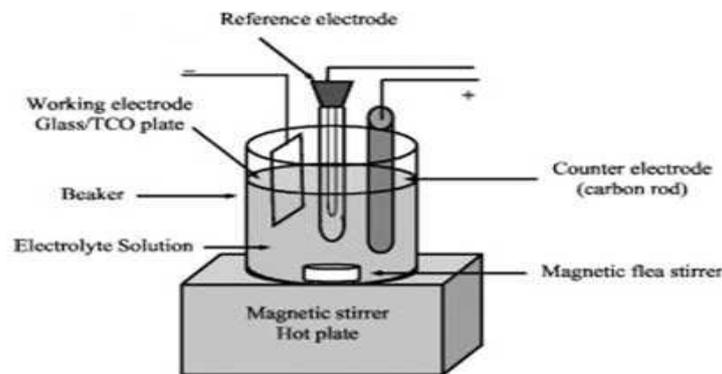


Figure I.14: Dispositif expérimental de dépôt par électrodéposition [48].

Les épaisseurs obtenues avec cette technique vont de quelques μm à plusieurs centaines de μm . La vitesse de dépôt et l'uniformité des dépôts dépendent de la densité du

courant, la composition de l'électrolyte, l'agitation et la recirculation de l'électrolyte, du type de polarisation (continue, pulsée),..... etc.

I.6.3. Épitaxie par jet moléculaire :

« Épitaxie » a une étymologie grecque qui associe les mots "épi" qui signifie « par-dessus » et "taxis" qui signifie ordre.

La croissance par épitaxie est définie comme le dépôt d'un cristal dont l'orientation est fixée par un substrat. C'est une étape technologique consistant à faire croître une couche mince sur un substrat, par un apport d'éléments qui vont la constituer.

Lorsque les natures du substrat et du dépôt sont :

- identiques, on parle d'homo-épitaxie (exemple : croissance de diamant sur un substrat de diamant) ;
- différents, on parle d'hétéro-épitaxie (exemple : croissance de diamant sur un substrat de silicium) [49].

Cette technique consiste à envoyer des molécules à surface d'un substrat dans un vide très poussé afin d'éviter tout choc ou contamination sur le parcours. Le principe de la source est l'évaporation sous vide (cellule de Knudsen) par chauffage. Les sources d'évaporation peuvent être de nature et de dopage différents; pour chaque élément évaporé, il faut adapter la puissance de chauffe de cellules mais aussi du porte substrat. Par le contrôle cellules d'évaporation, on crée un jet de molécules en direction du substrat; on peut ainsi réaliser, couche par couche, des structures très complexes telles que les super réseaux, les diodes laser, les transistors à forte mobilité d'électron (HEMT). On obtient ainsi une très grande précision de croissance, des jonctions très abruptes, mais cette opération est très lente et ne concerne qu'un seul substrat à la fois. La vitesse de croissance est de l'ordre de 1nm par minute. Cette technique est donc très couteuse et ne concerne que des dispositifs à très forte valeur ajoutée [50].

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

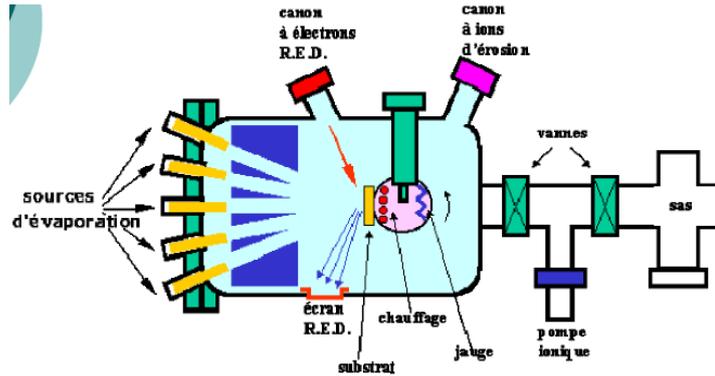


Figure I.15: Bâti d'épitaxie par jet moléculaire, ou Molecular Beam Epitaxy, MBE.

I.6.4. Les avantages et inconvénients des procédés PVD et CVD :

Les techniques PVD, essentiellement les pulvérisations ioniques et collimatées, ont été utilisées avec succès pour déposer des interconnexions en cuivre pour des tailles caractéristiques au dessus de 70 nm. Pour des tailles inférieures, la conformité et le contrôle de l'épaisseur ne sont plus assez satisfaisants par PVD.

Les méthodes de CVD peuvent offrir d'autres alternatives, car elles présentent plusieurs points forts par rapport à la PVD :

- ✓ une meilleure conformité des films due à la participation active de la surface du substrat dans le procédé de dépôt,
- ✓ un meilleur contrôle de la composition,
- ✓ les dépôts peuvent être sélectifs dans certaines conditions,
- ✓ les recuits ne sont pas toujours nécessaires,
- ✓ la capacité de traitement importante qui permet de baisser les coûts de production.

Ainsi, les techniques CVD sont plus adaptées que les procédés PVD pour déposer des couches minces exigeant une excellente conformité, en raison du recouvrement peu uniforme que le procédé PVD provoque au niveau des trous de contact (Figure I.17) [51].

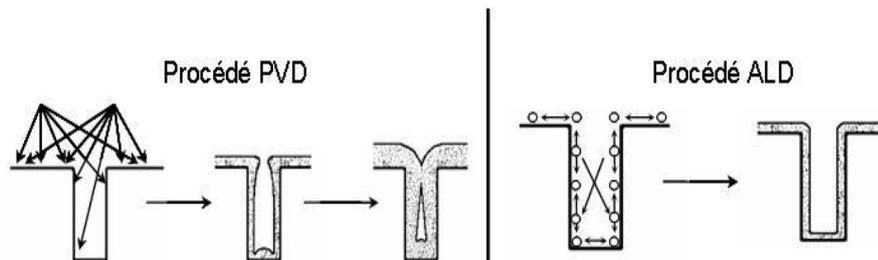


Figure I.17: Différence de conformité de dépôt entre les méthodes par voie physique (PVD) et par voie chimique (CVD ou ALD).

Le tableau I.1 rassemble les principales caractéristiques, avantages et inconvénients, des procédés CVD et PVD.

Tableau I.1: Avantages et inconvénients des procédés PVD et CVD [54,55]

Procédés		Avantages	Inconvénients
PVD	Pulvérisation cathodique: diodes	-possibilité de déposer de nombreux métaux, alliages, composés réfractaires ou non, conducteurs ou diélectriques -maîtrise de la stœchiométrie des composés ou composition des alliages -bonne adhérence des dépôts -bon pouvoir de recouvrement	-faible vitesse de dépôt -coût matériel élevé -dépôts non uniformes en épaisseur
	Pulvérisation cathodique: magnétron	-idem système diode -vitesse de dépôt élevée -faible température de dépôt (revêtement sur plastiques) -bien adapté pour applications optiques, mécaniques, électriques et décoration	-dépôts non uniformes en épaisseur -coût matériel élevé -cible pouvant être sensible à la fissuration -réaction possible de la cible avec l'atmosphère gazeuse
	Évaporation sous vide	-vitesse de dépôt élevée -bonne adhérence des dépôts -bon pouvoir de recouvrement -faible température de dépôt -possibilités de déposer de nombreux métaux, alliages, composés réfractaires ou non, conducteurs ou diélectriques -bien adapté pour applications mécaniques, électriques	-coût matériel élevé -contrôle de la stœchiométrie du dépôt parfois délicat -dépôts non uniformes en épaisseur
	Ablation laser (PLD)[52] - sous vide - sous atmosphère contrôlée	- Qualité et pureté des dépôts - Possibilité de former des composés	Intérêt industriel douteux pour l'application concernée
	Électrodéposition [53]	Vitesse de dépôt potentiellement élevée	Procédé au stade d'études en laboratoire
		-très grande pureté des matériaux déposés -dépôts de matériaux sous forme poly- et monocristalline, production de composés amorphes -possibilités quasi illimitées dans le choix des matériaux à déposer -possibilités de contrôler facilement la stœchiométrie des dépôts, la composition, et par	- connaissances thermodynamiques parfois insuffisantes et cinétique des réactions complexes - température élevée souvent nécessaire - gaz utilisés et produits de réaction souvent toxiques, explosifs ou corrosifs -possibilité d'attaque du

<p>CVD</p>	<p>conséquent, leurs propriétés</p> <ul style="list-style-type: none"> -facilité de dopage du dépôt à l' aide de quantités contrôlées d' impuretés -possibilités de dépôt de couches épitaxiales -possibilité de dépôt de substances avec modification continue ou discontinue de la composition du revêtement (structure duplex). -possibilités de dépôt de matériaux réfractaires à des températures faibles -possibilité de dépôt sur des pièces de forme complexe (intérieur de cylindre par exemple) -possibilité de préparer chimiquement in situ le substrat avant dépôt -bonne adhérence entre couche et support -vitesse de dépôt supérieure à celle des P.V.D. -possibilité de travailler à pression atmosphérique 	<p>substrat ou du revêtement par ces gaz corrosifs</p> <ul style="list-style-type: none"> - dans certains cas, temps de réaction long -uniformité des dépôts parfois difficile à contrôler - précaution à prendre quant au couple dépôt/substrat ; on ne peut déposer n' importe quel matériau sur n' importe quel substrat.
-------------------	---	---

I.7. Conclusion :

À partir de ce chapitre nous avons essayé de donner une description qualitative sur les couches minces, et les domaines d'application Ces dernières pour apparaitre leurs importances surtout en micro et nanotechnologie. Dans ce chapitre aussi nous avons présenté des procédés de dépôt physique (PVD) et chimique (CVD) à la phase vapeur et à la phase liquides et les dernières technologies mises en place pour améliorer les réactions, et enfin donnée quelques avantages et inconvénients, les deux procédés CVD et PVD.

Références du Chapitre I

[1] Gilles Horowitz, Méthodes de préparation des couches minces, Masters (Surfaces, Couches minces et Nanomatériaux), Univeristé Paris Diderot, 2010-2011

[2] M.A. Kastner, Artificial Atoms, Physics Today, 46 (1993) 24–33.

[3] Y. Drezner, S. Berger a, M. Hefetz, A correlation between microstructure, composition and optical transparency of CVD-ZnS, Materials Science and Engineering B, 87 (2001) 59–65

[4] W.J. Tروف, M.E. Thomas, Critical Review, vol. CR64, (1996) 137–169.

- [5] Davidson WL. X-ray diffraction evidence for ZnS formation in zinc activated rubber vulcanizates. *Phys Rev*, 74 (1978) 116–117.
- [6] P. Klocek, *Handbook of Infrared Materials*, Marcel Dekker, New York, (1991), pp. 681–682.
- [7] P.V. Natarajan, D.G. Vaiude, B.M. Rao, *Development/Study of Thin Films for Electroluminescent Flat Panel Display, Hybrid Circuits*, 27 (1992) 28–32.
- [8] Ishizumi A, White CW, Kanemitsu Y. Photoluminescence properties of impurity-doped ZnS nanocrystals fabricated by sequential ion implantation. *Physica E*, 26 (2005) 24-27.
- [9] Maity R, Chattopadhyay KK. Synthesis and optical characterization of ZnS and ZnS:Mn nanocrystalline thin films by chemical route, *Nanotechnology*, 15 (2004) 812-816.
- [10] F. Bouaichi, *Dopage et caractérisation des couches minces d'oxyde de Zinc déposées par spray pyrolyse Ultrasonique*, thèse de magister, Université Mohamed Khider Biskra, (2010)
- [11] K. Zine Ali, *Thèse de magister, Université Houari Boumediene Alger*, (2003), cité par A. Kabir, *Thèse de magister Université de Skikda* (2003)
- [12] O. Aissaoui, *Etude des propriétés physiques des couches minces de structure chalcopyrite*, Thèse de magister, Université Badji Mokhtar Annaba, (2011).
- [13] S. Ismat Shah, D. Glocker, “*Handbook of Thin Film Process Technology*”, Institute of Physics Publishing Bristol & Philadelphia, (1995): Part C: “*Processing Technologies*“
- [14] W. Ensinger, “*Low energy ion assist during deposition: an effective tool for controlling thin film microstructure*”, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.*, B 127 (1997) 796–808.
- [15] Aimé Richardt ; *La pratique du vide et des dépôts de couche mince*, Éditions in Fine, Paris, (1995).
- [16] L. Pawlowski, *Dépôts physique : Technique, microstructures et propriétés*, Presses polytechniques et universitaires romandes, Lausanne, (2003).
- [17] M. Gaidi, *Films minces de SnO₂ dopés au platine ou au palladium et utilisés pour la détection des gaz polluants : analyses in-situ des corrélations entre la réponse électrique et le comportement des agrégats métalliques*, thèse de doctorat, L’institut National Polytechnique de Grenoble , (1999).
- [18] G. Hodes, *Chemical Solution Deposition of Semiconductor Films*, New York, Ed. Dekker (2003)
- [19] M. Buffiere, *Synthèse et caractérisation de couches minces de Zn(O,S) pour application au sein des cellules solaires a base de Cu(In,Ga)Se₂* , thèse de doctorat, Université de Nantes, France, (2011).
- [20] Abed Sihem, *Élaboration et Caractérisation de Couches minces d’Oxyde de Zinc Obtenues par Spray Pyrolyse*, Thèse de magister, Université Mentouri-Constantine, (2010).

- [21] Larbahi Youssef, Elaboration caractérisation des couches minces conductrices et transparents pour les cellules solaire de type TCO/ZnS/CIS, thèse de magister, Université des Sciences et de la Technologie Mohamed Boudiaf – Oran, (2011).
- [22] Jérôme Guillot, Couches minces d'oxyde de titane : la réactivité comme moyen original de caractérisation physico – chimique, thèse de doctorat, Université de Bourgogne, Ecole Doctorale Carnot, (2002)
- [23] S. Semmari, L'effet de la molarité et de la température du substrat sur les propriétés des couches minces d'Oxyde d'Etain (SnO_2) déposées par spray Ultrasonique, Mémoire de magister, Université Mohamed Khider Biskra, (2012)
- [24] A. Mennad, Les technique de dépôt de couches minces et leurs applications, *Revue des Energies Renouvelables*, 18(4) (2015) 713-719.
- [25] P. Gaicono, Application des couches minces en optique, *Journal de physique*, 25(1-2) (1964) 237-244.
- [26] Djelloul Abdelkader, Elaboration et caractérisation d'une couche tampon ZnS Pour les applications cellules solaire, thèse de magister, Université des Sciences et de la Technologie Mohamed Boudiaf – Oran, (2011).
- [27] A. Marty et S. Andrieu, Croissance et structure des couches minces, *Journal de Physique IV*, 06 (C7), (1996) pp.C7-3-C7-11.
- [28] B. Khelladi Nesrine, Etude et Réalisation par voie Sol- Gel de couches minces de ZnO et nanostructures (ZnO / verres) pour l'optique et l'optoélectronique, thèse de doctorat, Université Abou - Bekr Belkaid de Tlemcen, (2010)
- [29] A. Djadai, L'effet de l'amplitude d'onde ultrasonique sur les propriétés optiques et électriques des couches minces de ZnO déposées par spray ultrasonique, thèse de magister, Université Mohamed Khider Biskra, (2012).
- [30] E. Defaÿ, Elaboration et caractérisation de couches minces piézoélectriques de $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ sur silicium pour applications aux microsystèmes, thèse de doctorat, L'institut National des Sciences Appliquées de Lyon, (1999)
- [31] S. Yahiaoui, L'effet de la molarité des différentes sources d'étain sur les propriétés des couches minces d'oxyde d'étain SnO_2 élaborées par Spray Ultrasonique, thèse de magister, Université Mohamed Khider Biskra, (2014).
- [32] A. Fouchet, Croissance et caractérisations des films minces de ZnO et ZnO dopé cobalt préparés par ablation laser pulsé, thèse de doctorat, Université de Caen / Basse-Normandie, (2006).

- [33] A. Derbali, L'effet de la distance du Bec et la température du substrat sur les propriétés des couche minces d'oxyde de zinc (ZnO), thèse de magister, Université Mohamed Khider Biskra, (2011).
- [34] A. Moustaghfir, Élaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc. Application à la photoprotection du polycarbonate, Thèse doctorat, Université Blaise Pascal, Clermont-ferrand, France, (2004).
- [35] H. Koinuma, N. Kanda, J. Nishino, A. Ohtomo, H. Kuboto, M. Kawasaki, M. Yoshimto, Laser MBE of ceramic thin films for future electronics, *App. Surf. Sci*, 109-110 (1997) 514-519.
- [36] P. Fons, K. Iwata, A. Yamada, L. Matsubara, S. Niki, K. Nakahara, T. Tanabe and H. Takasu, Uniaxial locked epitaxy of ZnO on the a face of sapphire, *App. Phys. Lett*, 77 (2000) 1801-1803.
- [37] B. Ouassila, Mécanisme de formation de couches minces de fer- nickel obtenues par PVD, thèse de magister, Université Ferhat Abbas–Setif, (2010)
- [38] T, Abdelaziz, Optimisation des conditions d'élaboration (température de substrat et distance bec-substrat) des films minces de ZnO par spray, Thèse de magister, Université Mohamed Khider Biskra, (2013).
- [39] Pierre-Eugène Coulon, Films minces d'oxydes à grande permittivité pour la nanoélectronique, Thèse de Doctorat, Univ de Toulouse, (2009).
- [40] B. Rabah, Etude du système Ni-Si sous forme de couches Minces formées par évaporation par effet joule, Thèse de magister, Université Mentouri Constantine, (2011)
- [41] Jacques Livage, Les procédés sol-gel, *revue du verre*, Vol 6, N° 5, Octobre (2000).
- [42] M. Farida, Préparation et caractérisation de couches minces d'oxyde de titane(TiO_2) et du couple d'oxydes ($\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$), thèse de magister, Université Mentouri Constantine, (2012).
- [43] A. Mourad, Élaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde de silicium, obtenues par voie sol-gel, Thèse de magister, Université Mentouri Constantine, (2010).
- [44] I. Wuled Lengooro, Yun Chan Kang, Takafumi Komiya, Kikuo, Okuyama and Noboro Tohge, Formation of Submicron Copper Sulfide Particles Using Spray Pyrolysis Method, *Jpn. J. Appl. Phys* (1998) L288-L290.
- [45] Benkhetta Youcef, L'effet du débit de la solution sur les propriétés des couches minces d'oxyde de zinc (ZnO) déposées par spray ultrasonique, Thèse de master, Université Mohamed Khider Biskra, (2013).
- [46] H. Barkahoum, Etude des propriétés optiques des nanocristaux du semi-conducteur CdS dispersés dans des films minces du polymère polystyrène et de la silice SiO_2 , Mémoire de Magister, Université de Mentouri-Constantine, 2006.

- [47] S. Zerkout, Etude des propriétés des couches de TiNx et TiN-Fe élaborées par pulvérisation magnétron réactive, Thèse de doctorat, Université de Constantine, (2004).
- [48] H. Benamrani, Application à l'électronique moléculaire de couches minces des matériaux organiques ; Thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas, Setif- Algerie, (2012).
- [49] M.A. Pinault, Technique de dépôt, cours de Master Matec – Ceder, (2006).
- [50] D.V. Morganand, K. Boar, An introduction to semiconductor technology, 2nd edition, John Wiley & sons, (1990).
- [51] P. Violet, Etude thermodynamique et expérimentale du dépôt ALD (Atomic Layer deposition) de TaN et de son précurseur organométallique PDMAT, Ta[N(CH₃)₂]₅, utilise en microélectronique, Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Grenoble-Français, (2008).
- [52] Lackner, J.M., Industrially-styled room-temperature pulsed laser deposition of titanium based coatings. *Vacuum*, 78(1) (2005) 73-82.
- [53] Guo, X.Z., et al., Phase and microstructure evolution in precursor plasma-sprayed YIG coatings. *Ceramics International*, 32(1) (2006) 61-66.
- [54] A. Zairi, Élaboration et Caractérisation de revêtements a base de nitrure de chrome par pulvérisation cathodique magnétron en condition réactive : propriétés mécaniques et tribologiques, Thèse de doctorat, École nationale supérieure d'arts et métiers - Français, (2013).
- [55] N. Tamacha, Caractérisation des couches minces de nitrure de titane obtenus par PVD diagnostic du plasma, thèse de magister, Université d'oran Es-senia, (2008).

Chapitre II

*Les semi-conducteurs II-VI et
propriétés physiques de
sulfure de zinc (ZnS)*

Dans ce chapitre nous présentons les propriétés générales des systèmes que nous étudions, à savoir les semi-conducteurs II-VI suivants : ZnS. Dans un premier temps, nous faisons des rappels sur les composés II-VI qui sont à la base des structures étudiées. Dans une deuxième partie, nous présentons les propriétés physiques spécifiques aux matériaux (ZnS) étudiés.

II.1. Introduction :

Les semi-conducteurs sont définis comme étant des matériaux qui possèdent une résistivité électrique qui s'étale de 10^{-3} à 10^9 Ωcm . Autrement dit, ils représentent des matériaux qui ont une énergie de gap comprise entre 0 et ~ 3 eV. Les matériaux qui ont une énergie de gap nulle sont appelés les métaux où les semi-métaux, tandis que ceux qui ont une énergie de gap supérieure à 3 eV sont souvent appelés des isolants. Il y a des exceptions à ces définitions. Par exemple, le diamant semi-conducteur (dont l'énergie de gap est de l'ordre de 6 eV) et le semi-isolant GaAs (avec une énergie de gap égale à 1.5 eV) sont fréquemment utilisés. Le GaN, qui reçoit beaucoup d'attention comme matériau optoélectronique dans la région bleue, possède une énergie de gap de 3.5 eV.

Les semi-conducteurs sont primordiaux en électronique parce qu'ils offrent la possibilité de contrôler, par divers moyens, à la fois la quantité de courant électrique susceptible de les traverser et la direction que peut prendre ce courant [1].

Il y a plusieurs familles des semi-conducteurs, à savoir les semi-conducteurs IV-IV, III-V, ou II-VI. Seuls les II-VI font l'objet de cette recherche.

II.2. Les semi-conducteurs II-VI :

Les composés II-VI sont des semi-conducteurs à gap direct. Ils ont en général une bande interdite assez large avec un gap supérieur à 2 eV [2,3].

Ces caractéristiques font d'eux des matériaux adéquats pour la réalisation de dispositifs optoélectroniques fonctionnant dans les régions proche-ultraviolet et visible du spectre de la lumière. Ces semi-conducteurs sont utilisés sous différentes formes tels que les couches et films minces des nano-cristaux et nano-composites, L'ensemble des propriétés physico-chimiques des nanomatériaux semi-conducteurs sont généralement affectés par le confinement énergétique induit par la taille nanométrique des cristallites. Les nano-cristaux des semi-conducteurs II-VI manifestent un changement important de leurs propriétés lorsque leur taille se rapproche de celle des molécules [4,5].

II.2.1. Définition :

Les semi-conducteurs II-VI sont constitués par l'association des atomes de la colonne II avec ceux de la colonne VI de la table périodique des éléments chimiques (Tableau II - 1).

Tableau II.1: Extrait du tableau périodique des éléments chimiques
(Colonnes II et VI en gras) [8].

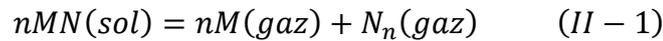
IA-B	IIA-B	IIIB	IVB	VB	VIB	VIIB
$_{Z=3}\text{Li}$	$_4\text{Be}$	$_5\text{B}$	$_6\text{C}$	$_7\text{N}$	$_8\text{O}$	$_9\text{F}$
$_{11}\text{Na}$	$_{12}\text{Mg}$	$_{13}\text{Al}$	$_{14}\text{Si}$	$_{15}\text{P}$	$_{16}\text{S}$	$_{17}\text{Cl}$
$_{29}\text{Cu}$	$_{30}\text{Zn}$	$_{31}\text{Ga}$	$_{32}\text{Ge}$	$_{33}\text{As}$	$_{34}\text{Se}$	$_{35}\text{Br}$
$_{47}\text{Ag}$	$_{48}\text{Cd}$	$_{49}\text{In}$	$_{50}\text{Sn}$	$_{51}\text{Sb}$	$_{52}\text{Te}$	$_{53}\text{I}$
$_{79}\text{Au}$	$_{80}\text{Hg}$	$_{81}\text{Ti}$	$_{82}\text{Pb}$	$_{83}\text{Bi}$	$_{84}\text{Po}$	$_{85}\text{At}$

Ces atomes ne possèdent que 2 électrons de valence sur leur dernière orbitale s contre 4 sur les orbitales s et p . La liaison II-VI résulte donc de l'hybridation sp^3 des orbitales atomiques (liaison covalente) avec, en plus, une partie ionique non négligeable due à la différence de la nature chimique entre le cation (élément II) et l'anion (élément VI) très électro-négatif [6].

II.2.2. Les propriétés physiques et physico-chimiques :

A la différence de leurs éléments constituants, les composés II-VI se caractérisent par des points de fusion relativement élevés et des pressions de vapeur plus petites.

Ces matériaux se dissocient par élévation de température selon l'équation d'équilibre générale [7]:



Des recherches ont permis d'établir que la phase gazeuse est composée d'atome et de molécules des éléments constituants et que la vapeur de éléments du groupe VI est essentiellement composée de molécules diatomiques ($n = 2$) [7].

Les pressions de vapeur partielles des constituants M (II) et N (VI) sont reliées entre elles par l'équation [7]:

$$K_p = P_M^n P_N^n \quad (II - 2)$$

Où K_p est la constante d'équilibre de la réaction. Certaines propriétés physico-chimiques de composés MN ont répertoriées dans le tableau II-2.

Tableau II.2: propriétés physico-chimiques des composés II-VI [8].

Composé	Poids moléculaire (g/mol)	Densité (g/cm³)	Température de fusion (K)
ZnS-α	97.45	4.102	Transformation allotropique
ZnS-β	97.43	4.087	1800-1900
ZnSe	144.34	5.42	1400
ZnTe	192.99	6.34	1239
CdS-α	144.46	4.82	1750
CdSe-α	191.36	5.81	1350
CdTe	240	6.2	1040
ZnO	81.389	5.642	1975

II.2.3. Propriétés structurales des semi-conducteurs II-VI :

Les semi-conducteurs II-VI peuvent avoir des structures cristallines de deux types : la structure cubique du type sphalérite (phase bêta) et la structure hexagonale du type wurtzite (phase alpha), qui toutes les deux se caractérisent par une disposition tétraédrique des atomes. Les deux structures sont stables à température ambiante [8]. Dans ces composés on peut assister, sous certaines conditions, à des transitions d'une structure à l'autre ou bien à la coexistence des deux structures [9].

II.2.3.1. Structure sphalérite :

A chaque nœud sont associés deux atomes A(II) et B(VI); les atomes A et B sont disposés sur deux réseaux cubiques à faces centrées décalés l'un par rapport à l'autre d'un quart de la diagonale du cube [10].

La maille élémentaire comporte quatre molécules du composé II-VI, réparties selon la symétrie cubique du groupe d'espace $F43m$ (n° 216).

Les atomes du type II sont situés en : (0,0,0), (0,1/2,1/2), (1/2,0,1/2), (1/2,1/2,0), et les atomes du type VI en : (1/4,1/4,1/4), (1/4,3/4,3/4), (3/4,1/4,3/4), (3/4,3/4,1/4).

Chaque atome est entouré de quatre atomes de l'autre espèce, placés aux sommets d'un tétraèdre régulier (figure II.1.a).

II.2.3.2. Structure wurtzite :

Dans ce cas les atomes A et B sont disposés sur deux réseaux hexagonaux décalés l'un par rapport à l'autre de 3/8 du paramètre c . De même que pour la structure cubique, un atome du type II est entouré de quatre atomes de type IV disposés au sommets d'un tétraèdre régulier (figure II.1.b). La maille élémentaire est composée de deux molécules du composé II-VI, réparties selon la symétrie du groupe d'espace hexagonal $P63mc$ (n° 186).

Les atomes du type II occupent les positions cristallographiques : $(0,0,0)$ et $(2/3,1/3,1/2)$, et les atomes du type VI occupent les positions $(0,0,u)$ et $(2/3,1/3,1/2+u)$, avec $u = 3/8$ [10].

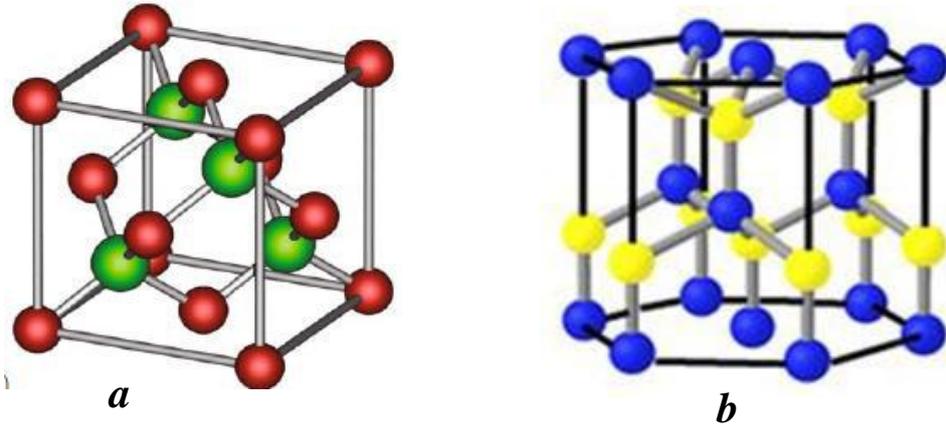


Figure II.1: Structures cristallographiques des composés semi-conducteurs II-VI:
a: sphalérite, *b*: wurtzite [11].

Les paramètres cristallographiques de certains semi-conducteurs II-VI sont rapportés dans le tableau II-3.

Tableau II.3: Paramètres de maille de composés semi-conducteurs II-VI [11]

Composé II-VI	Paramètres de maille		
	Sphalérite	Wurtzite	
	a (Å)	a (Å)	c (Å)
ZnO	4.871	3.249	5.206
ZnS	5.406	3.823	6.25
ZnSe	5.573	3.886	6.625
ZnTe	6.101	4.314	7.044
CdS	5.832	4.135	6.749
CdSe	6.050	4.3	6.007
CdTe	6.482	4.583	7.484

II.2.4. Propriétés électroniques des semi-conducteurs II-VI :

II.2.4.1. Structure de bande d'énergie :

Les matériaux binaires II-VI sont des semi-conducteurs à bande interdite directe : le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence se situent au centre de la zone de Brillouin (point Γ sur la figure II. 2).

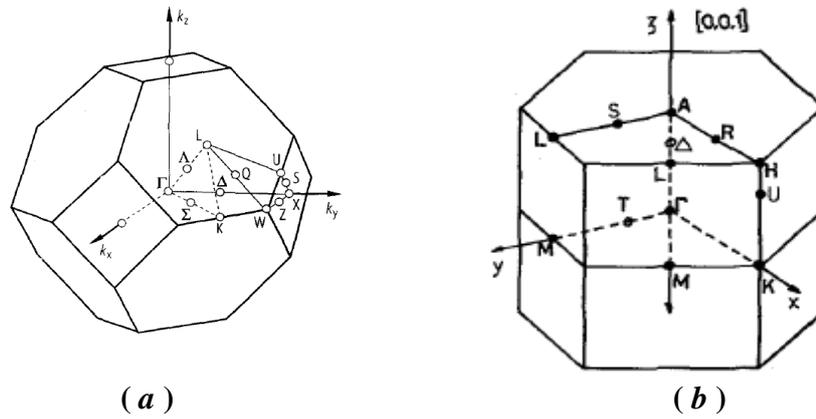


Figure II.2: Première zone de Brillouin d'un cristal : (a) cubique [12], (b) wurtzite [13]

Les semi-conducteurs II-VI ont une bande de conduction (BC) qui est due à l'orbitale 5s de l'atome de la colonne II et une bande de valence (BV) qui est due à l'orbitale 3p de l'atome de la colonne VI [14].

La bande de conduction est deux fois dégénérée au point Γ et possède la symétrie Γ_6 . On attribue aux états de la bande de conduction un spin effectif $s = 1/2$. Le couplage spin-orbite décompose le maximum de la bande de valence en un quadruplet de symétrie Γ_8 (spin effectif $j = 3/2$) et un doublet Γ_7 (spin effectif $j = 1/2$). Leur différence d'énergie est Δ_{SO} [15].

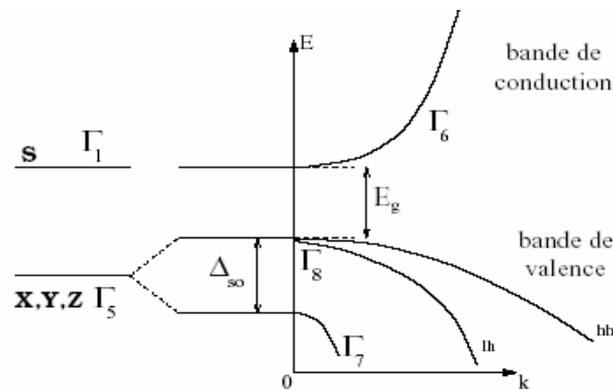


Fig. II.3: Schéma près du centre de la zone de Brillouin en tenant compte du couplage spin-orbite [15].

Pour une composition donnée des semi-conducteurs II-VI la largeur de la bande interdite tend à diminuer lorsque le numéro atomique moyen augmente, cette diminution est due au fait que le niveaux «s» cherchent à se situer au-dessous des autres niveaux électroniques, notamment des niveaux «p» des atomes le plus lourds.

Par la méthode du pseudo-potentiel, D.Brust a calculé la formule de dispersion $E(K)$ de ZnSe, cette même méthode a été utilisée pour le calcul dans CdTe, ZnS et ZnTe. Dans les premiers calculs on ne tenait pas compte des interactions spin-orbite mais la prise en compte

de ces considérations modifie les structures de bandes essentiellement par éclatement de certaines dégénérescences. On indexe la valeur de l'éclatement par le symbole Δ_{SO} [16].

Tableau II.4: Valeurs de quelques paramètres physiques de ZnSe, ZnTe et ZnS

	ZnS	ZnSe	ZnTe
E_g (eV)	3.78 [17]	2.8215 [18]	2.391 [19]
Δ_{SO} (eV) [20]	0.085	0.45	0.95
ϵ_∞ [21]	5.7	6.11	7.28
ϵ_0 [21]	8.9	9.1	10.3
m_h^*/m_0	0.49[17]	0.57 [17]	0.6 [22]
m_e^*/m_0	0.28 [17]	0.142 [23]	0.11 [22]
m_e/m_0 [20]	2.18 [17]	0.21 [23]	0.15 [22]

II.2.4.2.Détails de la structure de bandes au voisinage du gap :

Les porteurs de charges, responsables des propriétés optoélectroniques, électrons et trous (états non occupés), sont situés respectivement aux voisinages du bas E_c de la BC et du sommet E_v de la BV. Dans ces régions énergétiques, les bandes ont une courbure que l'on peut décrire, en première approximation, par une forme parabolique (Figure II.4). L'énergie $E(k)$ est alors donnée par :

$$E(k) = E_0 + \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} \quad (II - 3)$$

Avec , $\hbar = \frac{h}{2\pi}$, h étant la constante de Planck, k la valeur du vecteur d'onde, E_0 l'extremum de bande (E_c ou E_v) ; m^* possède la dimension d'une masse et est appelée masse effective du porteur. Tout se passe comme si le porteur de masse m^* était plongé dans un potentiel uniforme E_0 . A ce titre, la masse effective contient l'effet global du potentiel.

Dans cette approche, la fonction d'onde se limite au facteur onde plane de la fonction de Bloch (II- 4) [24,25] et porte le nom de fonction enveloppe.

$$\Psi_{n,\vec{k}} = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_{n,\vec{k}}(\vec{r}) \quad (II - 4)$$

où \vec{r} est la variable de coordonnées dans l'espace direct, \vec{k} un vecteur d'onde défini dans l'espace réciproque et n un nombre entier.

La BC, constituée essentiellement d'états s, ne comporte qu'une branche mais la BV, constituée essentiellement d'états p, en comporte trois. Dans un SC à structure ZB, si l'on fait abstraction du couplage spin-orbite, les trois branches ont même sommet correspondant à des états dégénérés au centre de zone de Brillouin ($k=0$). Cette dégénérescence est partiellement levée par interaction spin-orbite. En effet, la description des bandes d'énergie doit tenir

compte du moment orbital $L=1$, auquel il faut ajouter le moment de spin $s = 1/2$, ce qui donne le moment angulaire J qui peut prendre les valeurs $1/2$ ou $3/2$, auxquelles correspondent dans les SC à structure ZB en $k = 0$ deux valeurs d'énergie séparées par le terme de couplage spin-orbite Δ_{SO} (Figure II.4). La bande correspondant aux états $J = 1/2$ est appelée bande de « split off » (SO). L'énergie des états $J = 3/2$ est encore dégénérée en $k = 0$ et se dédouble pour $k \neq 0$ en deux bandes de courbures différentes. Ces bandes se distinguent par leur projection du moment angulaire total sur une direction privilégiée du cristal : $J_z = \pm 1/2$ pour celle de plus forte courbure (bande des trous légers – LH pour light holes) et $J_z = \pm 3/2$ pour celle de plus faible courbure (bande des trous lourds – HH pour heavy holes). En approximation des bandes paraboliques les énergies pour les quatre bandes respectives s'expriment, en prenant l'origine au sommet E_v (Figure II-4), par [26] :

$$\begin{aligned}
 E_{BC} &= E_c + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e} \\
 E_{HH} &= \frac{-\hbar^2 k^2}{2m_{HH}} \\
 E_{LH} &= \frac{-\hbar^2 k^2}{2m_{LH}} \\
 E_{SO} &= -\Delta_{SO} - \frac{\hbar^2 k^2}{2m_{SO}}
 \end{aligned}
 \tag{II - 5}$$

où m_e , m_{HH} , m_{LH} et m_{SO} désignent les masses effectives respectives des électrons de conduction, des HH, des LH et des trous de la bande de SO.

Ce formalisme simple suppose implicitement les bandes indépendantes. Or, une approche plus élaborée montre que les états électroniques des différentes bandes sont couplés entre eux. Nous reviendrons sur ce point dans la description de la structure électronique des nano-cristaux (NC).

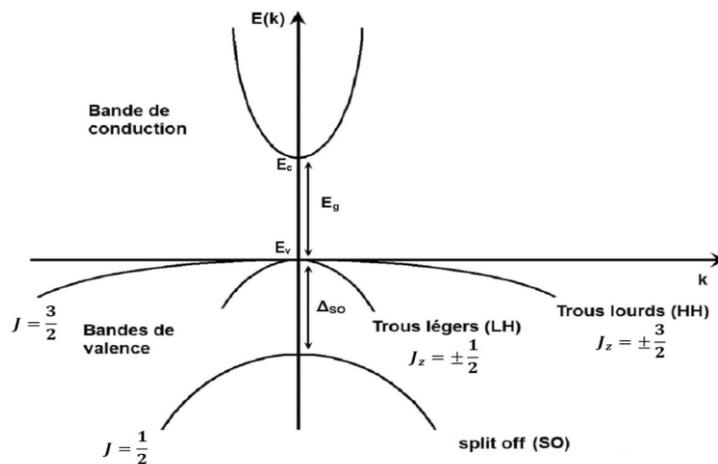


Figure II.4: Représentation schématique de la structure de bandes d'un SC massif à structure ZB, au voisinage de $k = 0$ [26].

La Figure II-5 représente la structure de bande des SC à structure W autour de $k = 0$, dans laquelle les composantes de la BV sont désignés par A, B et C, respectivement, selon les notations conventionnelles [27]. Dans le cas des NC, ce sont les trous au sommet de la bande A qui seront mis en jeu dans les effets de confinement quantique et les propriétés optiques. De plus, l'anisotropie du cristal se répercute sur la courbure des bandes avec pour conséquence des masses effectives différentes selon les directions parallèle et perpendiculaire à l'axe optique.

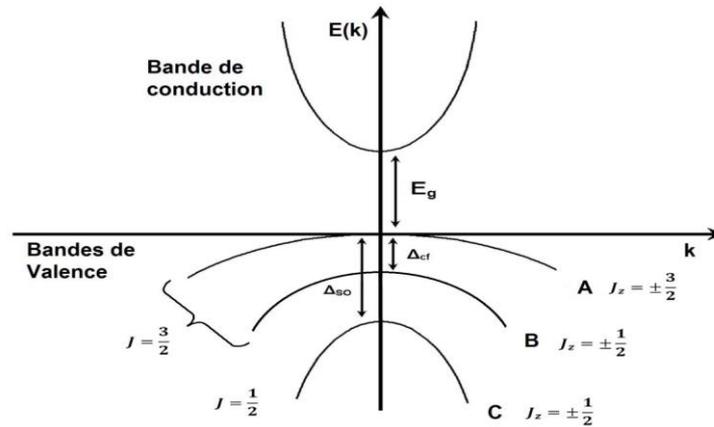


Figure II.5: Représentation schématique de la structure de bandes d'un SC massif à structure W, au voisinage de $k = 0$ [27].

II.2.4.3. Gap direct et gap indirect :

Les courbes $E_{C,V}(\vec{k})$ dite aussi « relations de dispersion » où E_C est le bas de la bande de conduction, E_V le haut de la bande de valence et \vec{k} le vecteur d'onde associé a un électron (quantité de mouvement $\vec{P} = m\vec{V} = \hbar\vec{k}$) font apparaitre deux types de semi-conducteur : ceux pour lesquels minimum de E_C et maximum de E_V se produisent pour la même valeur de \vec{k} , que l'on appellera semi-conducteur à gap direct, Si au contraire, ce maximum et ce minimum correspondent à des valeurs de \vec{k} différentes : on dit que le semi-conducteur est à gap indirect [28]

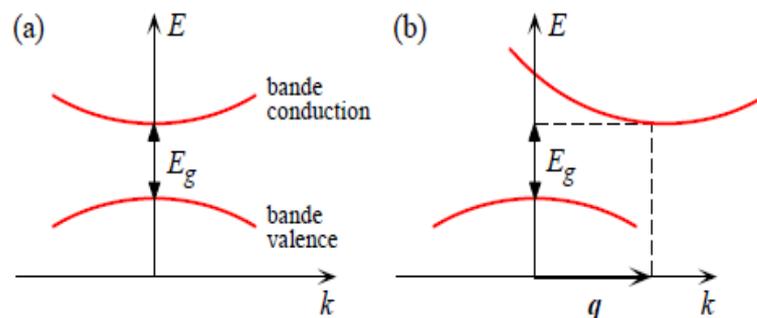


Figure II.6: Structure de bande schématique d'un semi-conducteur à gap direct (a) et à gap indirect (b).

La nature du gap joue un rôle fondamental dans l'interaction du semi-conducteur avec un rayonnement électromagnétique (en particulier lumineux), et donc dans le fonctionnement des composants utilisé en optoélectronique. On peut remarque, pour l'instant, que dans un semi-conducteur à gap direct un électron du haut de la BV qui acquière une énergie E_g passe dans la BC sans changer de quantité de mouvement ($\Delta P = \hbar\Delta k = 0$) ce qui n'est pas le cas dans un semi-conducteur à gap indirect

Les gaps de différents semi-conducteurs sont portés dans le tableau (II-5). On remarque, comme nous l'avons déjà précisé, que le gap augmente quand on passe de l'élément IV aux composés III-V et II-VI sur une même ligne du tableau périodique et diminue quand on descend le tableau.

Tableau II.5: Énergie du gap des différents semi-conducteurs [29]

semi-conducteur	Structure	Gap (eV)		Nature du gap	Constante diélectrique relative $\epsilon_r = \epsilon/\epsilon_0$
		4K	300K		
C	C	5.48	5.47	indirect	5.57
Si	C	1.169	1.12	Indirect	12
SiC	6H	3.23	-	Indirect	9.7
Ge	C	0.747	0.66	Indirect	16
AlP	C	2.52	2.45	Indirect	9.8
AlAs	C	2.24	2.16	Indirect	10.1
AlSb	C	1.63	1.6	Indirect	10.3
GaP	C	2.35	2.25	Indirect	8.4
AlN	H	-	6.2	Direct	$\bar{\epsilon} = 9.14$
GaN	H	-	3.44	Direct	$\epsilon_{\parallel} = 10.4 \quad \epsilon_{\perp} = 9.5$
GaAs	C	1.52	1.43	Direct	11.5
GaSb	C	0.81	0.68	Direct	14.8
InN	H	-	1.89	Direct	-
InP	C	1.42	1.27	Direct	12.1
InAs	C	0.42	0.36	Direct	12.5
InSb	C	0.237	0.17	Direct	15.9
ZnO	H	3.4	-	Direct	$\epsilon_{\parallel} = 8.7 \quad \epsilon_{\perp} = 7.8$
ZnS	H	3.80	3.68	Direct	$\bar{\epsilon} = 9.6$
	C	3.91	3.6 [30]		
ZnSe	C	2.82	2.67	Direct	9.1
ZnTe	C	2.39	2.26	Direct	8.7

CdS	H	2.56	2.42	Direct	$\bar{\epsilon} = 9.4$
CdSe	H	1.84	1.7	Direct	$\bar{\epsilon} = 10$
CdTe	C	1.6	1.44	Direct	9.6
SiO₂		8.8	-		3.9

La largeur du gap varie en fonction de la température, généralement, cette variation est donnée par l'équation de Varshni [31] :

$$E_g(T) = E_{g0} - \frac{\xi T^2}{T + \theta_D} \quad (II - 6)$$

Où E_{g0} est l'énergie de bande interdit à $T = 0$ K, $\xi \approx 5 \times 10^{-4}$ eV/K, et le θ_D est la température de Debye (voir le tableau II-6).

Tableau II.6: Les températures de Debye de quelques matériaux [31]

Substance	θ_D (K)
Pb	95
Au	170
Ag	230
W	270
Cu	340
Fe	360
Al	375
Si	650
C	1850
GaAs	204
InP	162
InAs	280

II.2.5. Propriétés optiques

Les propriétés optiques des semi-conducteurs sont intimement liées à leur structure électronique dans la mesure où elles mettent en jeu des transitions entre différents états électroniques.

II.2.5.1. Transitions inter bandes :

Au sein d'un semi-conducteur on différencie les transitions radiatives de celles qui sont non radiatives.

Les transitions radiatives dites inter-bande sont à leur tour classifiées selon la configuration des bandes du semi-conducteur en transitions directes et indirectes (avec intervention d'un phonon) [32] :

- **les transitions directes ou verticales :**

Dans le processus d'absorption directe, un photon est absorbé par le cristal avec création d'un électron et d'un trou. Comme le minimum de la bande de conduction est à la même valeur \vec{k} de que le maximum de la bande de valence (figure II.7.a), la transition optique a lieu sans changement significatif de \vec{k} , car le photon absorbé a un très petit vecteur d'onde. Ces transitions sont très efficaces dans le cas des semi-conducteurs II-VI.

- **les transitions indirectes :**

Dans le processus d'absorption indirecte la largeur minimale de la bande interdite fait intervenir des électrons et des trous séparés par un vecteur d'onde non négligeable. Dans ce cas une transition directe correspondant à la largeur minimale de la bande interdite ne peut satisfaire à la condition de conservation du vecteur d'onde; ce processus fait intervenir en plus de l'électron et du photon, un phonon. Si un phonon de vecteur d'onde \vec{k} et de fréquence Ω est créé par ce processus, alors nous avons d'après les lois de conservation :

$$\vec{k}(\text{photon}) = \vec{k}_c + \vec{k} \sim 0$$

Et

$$h\nu_e - E_p = E_g \text{ (Émission de phonon d'énergie } E_p = \hbar\Omega) \text{ ou}$$

$$h\nu_a - E_p = E_g \text{ (Absorption de phonon)}$$

L'énergie du phonon est, en général, bien inférieure à E_g (0,01 à 0,03 eV).

Dans ce processus d'absorption, un photon est absorbé avec création de trois particules: un électron, un trou et un phonon; ce type de processus est moins probable que celui de l'absorption directe.

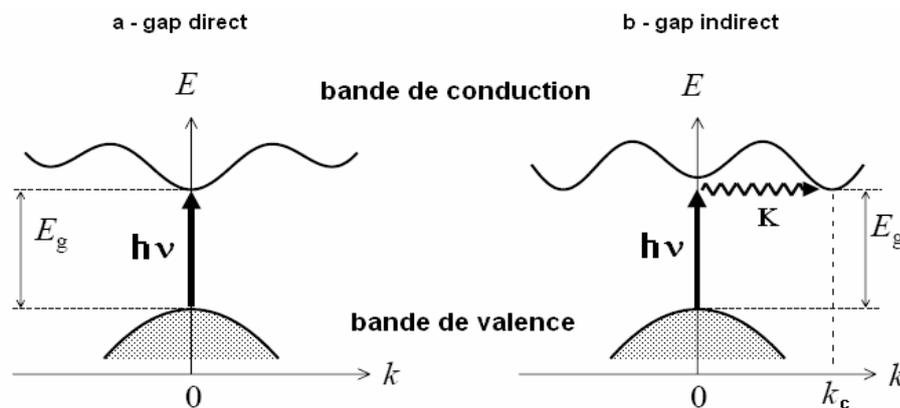


Figure II.7: Transitions inter bandes a) directe b) indirecte [32]

II.2.5.2. Absorption optique :

On appelle absorption de la lumière, le phénomène de diminution de l'énergie de l'onde lumineuse lors de sa propagation dans la substance, qui se produit par suite de la

transformation de l'énergie de l'onde en énergie interne de la substance ou en énergie d'émission secondaire ayant autre composition spectrale et autres directions de propagation.

L'absorption de la lumière dans la substance est décrite par la loi de Lambert-Bouguer :

$$I = I_0 e^{-\mu d} \quad (II - 7)$$

où I_0 et I sont les intensités de l'onde lumineuse monochromatique plane à l'entrée d'une couche d'absorbant d'épaisseur d et à la sortie de celle-ci, μ le facteur linéaire d'absorption de la lumière par la substance.

La valeur de μ dépend de la fréquence de la lumière, de la nature chimique et de l'état de la substance.

Les principaux types d'absorption que l'on rencontre dans l'étude des semi-conducteurs sont [33] :

- L'absorption intrinsèque (ou fondamentale) de la lumière provoque la transition d'un électron de l'état lié à l'état libre, donc à une transition de la bande de valence à la bande de conduction. Elle n'est possible que lorsque l'énergie du photon incident est supérieure à l'énergie de la bande interdite et peut avoir lieu aussi bien dans la région infrarouge du spectre que dans la région des radiations visibles selon la largeur de la bande interdite du semi-conducteur.
- L'absorption extrinsèque est due à l'ionisation des atomes d'impuretés, donc à une transition d'électrons des atomes d'impuretés (donneurs) dans la bande de conduction ou de la bande de valence sur les niveaux d'impuretés (accepteurs).
- L'absorption excitonique qui donne lieu à la formation de paires électron-trou en interaction électrostatique, interaction qui se traduit par la présence dans la bande interdite d'états énergétiques discrets (états excitoniques).
- L'absorption intra-bande s'observe dans les semi-conducteurs se caractérisant par une structure de bandes complexe (cas des semi-conducteurs II-VI).
- L'absorption par le réseau dans laquelle l'onde lumineuse entre en interaction avec les vibrations thermiques du réseau, ce qui fait varier le nombre de photons optiques.

Le confinement conduit à un déplacement du seuil d'absorption vers les hautes énergies, de plus en plus important au fur et à mesure que la taille des cristallites diminue, qui permet quelques fois d'observer un changement de couleur des cristallites [34].

Une transition excitonique est traduite dans le spectre par un pic très fin dans le cas idéal où toutes les cristallites ont la même taille. La forme du pic est ainsi le reflet de la distribution des tailles [35].

Une zone de résonance apparaît comme un épaulement dans le cas de large distribution de taille (superposition des pics correspondant aux différentes tailles).

II.2.5.3. La constante de maille et le bande interdite :

Les bandes interdites et les constantes de maille des principaux semi-conducteurs sont représentées dans la (figure II.8) Les points indiquent les valeurs pour les binaires et les lignes uniquement l'évolution de ces paramètres en fonction matériau. [36].

Les semi-conducteurs II-VI sont à gap direct [37] et possèdent une bande interdite suffisamment élevée. Ces propriétés leur confèrent un intérêt particulier pour la réalisation de dispositifs optoélectroniques fonctionnant dans les régions proche UV et visible du spectre de la lumière. Ils luminescent (figure II.8) dans l'ultraviolet avec le MgTe, le rouge avec le CdTe, voire l'infrarouge grâce à l'incorporation de mercure. C'est en particulier dans l'infrarouge que les tellures ont trouvé leur principale application (domaine militaire). Les diodes électroluminescentes vertes à base de ZnTe et les diodes lasers jaunes-vertes à base de ZnSe sont des exemples de luminescence dans le visible [38].

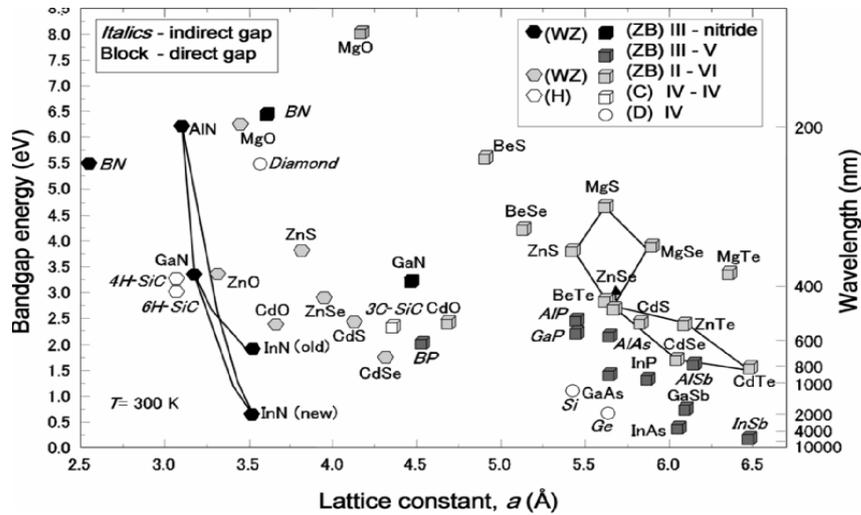


Figure II.8: Énergie de la bande interdite de plusieurs familles de semi-conducteurs en fonction de la constante de maille [39]

II.2.6. Application de bande gap des composés II-VI :

Le band gap des semi-conducteurs II-VI sont prévus pour être un des matériaux les plus essentiels pour la haute d'exécution dispositifs d'optoélectronique tels que les diodes luminescentes (LEDs) et les diodes de laser (LDs) fonctionnant dans la gamme spectrale bleue ou ultra-violette. En plus, le haut ionicity de ces composés leur fait de bons candidats pour l'accouplement électro-optique et électromécanique élevé. L'application de base de la bande gap des composés II-VI peut être trouvée dans figure II.9 [40].

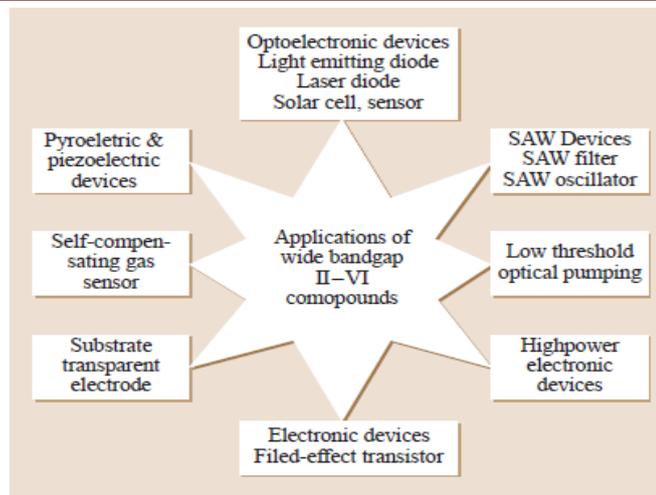


Figure II.9: L'application de bande gap des semi-conducteur II-VI [40]

II.3. Le sulfure de zinc (ZnS) :

II.3.1. Introduction :

Au cours des dernières années les matériaux nanostructures ont fait l'objet de beaucoup travaux [41-42]. Leurs caractéristiques uniques ne peuvent pas être obtenues à partir de matériaux classiques macroscopiques. En raison des effets de taille et de surface, les nanoparticules ont des nouvelles propriétés optiques, électroniques, magnétiques, chimiques et structurales qui pourraient trouver de nombreuses applications technologiques. Les nanocristaux à base de semi-conducteurs II-VI, tels que, ZnS, CdS, ZnO, et CdTe [43] sont les premiers candidats aux applications optoélectroniques. Nous trouvons en particulier pour le matériau ZnS des applications dans le domaine de la fabrication des diodes émettrices de lumière UV et les dispositifs photovoltaïques ou comme phosphore dans les écrans plats [44].

Le sulfure de zinc (ZnS) est un important semi-conducteur à large bande interdite dont le gap direct est de 3,4 à 3,70 eV, dépendant de la composition [45]. C'est une matière potentiellement importante à employé comme anti-réflexion enduisant pour les piles solaires d'hétérojonction [46], pour la diode luminescente et les dispositifs optoélectroniques tels que les diodes luminescentes bleues, dispositifs d'électro luminescence [47] et cellules photovoltaïques ce qui permettent des applications larges dans le domaine des affichages, des sondes et des lasers.

II.3.2. Les principaux avantages du ZnS :

Les principaux avantages de ZnS sont les suivants :

- ✓ Non toxique pour l'environnement.

- ✓ Le gap du ZnS est plus large ce qui permet au photon d'énergie plus élevés d'être transmis et augmente l'absorption de la lumière au niveau de la couche absorbante [48].
- ✓ Une énergie de liaison d'exciton relativement élevée (34 meV).
- ✓ Module de cisaillement très grand ~ 45.5 Gpa (indique la stabilité de cristal), par exemples : 18.35 pour ZnSe, 32.60 pour la GaAs, 51.37 pour le silicium.
- ✓ Indice de réfraction élevée (2.35) [49].

II.3.3. Propriétés générales de sulfure de zinc (ZnS) :

Le sulfure de zinc (ZnS) présente une grande importance dans l'industrie à cause des meilleures propriétés structurales, optiques et électriques.

II.3.3.1. Propriétés Structurales de sulfure de zinc (ZnS) :

Le sulfure de zinc à l'état naturel se présente le plus souvent cristallisé dans le système cubique ; il est connu sous le nom de blende ou sphalérite. Le mot blende provient du mot allemand blenden (éblouir, tromper), alors que le mot de sphalérite vient du grec sphaleros (trompeur, incertain). On le trouve avec des couleurs très différentes, si bien que des mineurs très expérimentés peuvent se tromper. On rencontre également une autre variété de sulfure de zinc, cristallisant dans le système hexagonal, que l'on appelle wurtzite ; cette forme est plus rare.

Dans la blende et dans la wurtzite, chaque atome de zinc est entouré par quatre atomes de soufre disposés aux sommets d'un tétraèdre (fig II.10 a) ; de même chaque atome de soufre est entouré de quatre atomes de zinc (fig II.10 b).

Dans la blende, les atomes de soufre constituent un entassement cubique de densité maximale, les atomes de zinc occupant une lacune tétraédrique sur deux ; quatre ZnS par maille.

Dans la wurtzite, les atomes de soufre forment un empilement hexagonal compact ; deux ZnS par maille [50].

Les liaisons constituant ces structures sont en grande partie covalentes (figure II.10). Les distances interatomiques r_{ia} dans un réseau cubique et hexagonal sont respectivement données par les équations (II-10) et (II-11) [51].

$$|r_{ia}| = |a|\sqrt{x^2 + y^2 + z^2} \quad (II - 8)$$

$$|r_{ia}| = \sqrt{(x^2 + y^2 - xy)|a|^2 + z^2|c|^2} \quad (II - 9)$$

Où x, y et z représentent les coordonnées de l'atome dans la maille, ils sont évaluées par rapport à l'atome référent (0,0,0). Les constantes a et c représentent les caractéristiques de la maille. Le tableau II-7 archive les valeurs correspondantes pour chaque structure de ZnS.

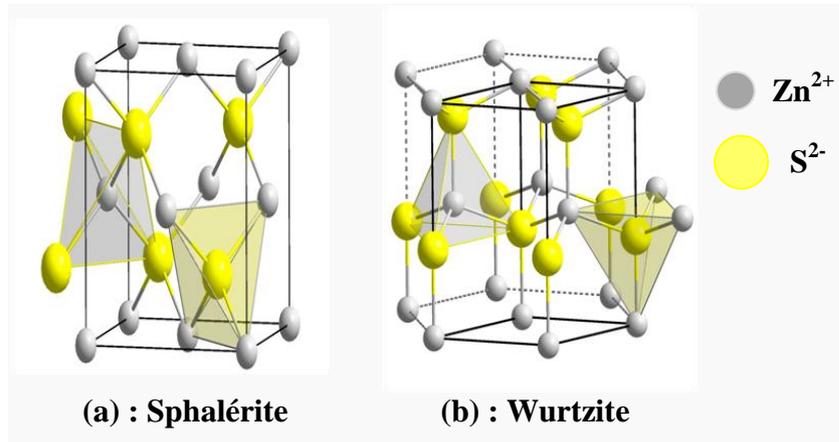


Figure II.10: Différentes structures cristallines de ZnS [52]

Tableau II-7 : Les caractéristiques de différentes structures cristallines de ZnS [53].

Structure	Sphalérite	Wurtzite
Caractéristiques de la maille	$a = 5.406 \text{ \AA}$	$a = 3.82 \text{ \AA}$ $c = 6.26 \text{ \AA}$
Cordonnées des atomes	S : (0,0,0) Zn : (1/4,1/4,1/4)	S : (0,0,0) S : (2/3,1/3,1/2) Zn : (0,0,5/8) Zn : (2/3,1/3,1/8)
distances interatomiques r_{ia} (Å)	2.342	2.342
La masse volumique ρ (g/cm ³)	4.1	3.98

II.3.3.1.1. Différences entre les deux structures :

Sur la figure II.11 nous décrivons les différences entre les deux structures soit en termes de la chiralité relative de la quatrième liaison interatomique ou par leurs conformations dièdres. La liaison zinc blende est constituée d'atomes de zinc et de soufre empilées en coordination tétraédrique dont le mode d'assemblage est ABCABC, tandis que la liaison wurtzite, les mêmes éléments de base sont empilés dans le mode d'assemblage de ABABAB.

Les paramètres de maille de zinc blende sont $a=b=c=5.406 \text{ \AA}$, $Z=4$ (groupe d'espace F43m) et celle de wurtzite sont $a=b=3.82 \text{ \AA}$, $c=6.26 \text{ \AA}$, $Z = 2$ (espace groupe = P63 mc). Une telle différence dans les arrangements atomiques conduit à une grande différence dans les propriétés de ces matériaux [52]. Citons l'exemple de la structure WZ qui a une bande interdite de l'ordre de 3.77 eV [54], par contre celle de la structure ZB est de 3.72 eV [55]. Nous savons bien que la structure de bande d'un solide décrit les gammes d'énergie auxquelles un électron, peut accéder ou pas et détermine les propriétés électronique et optique les plus importantes du matériau.

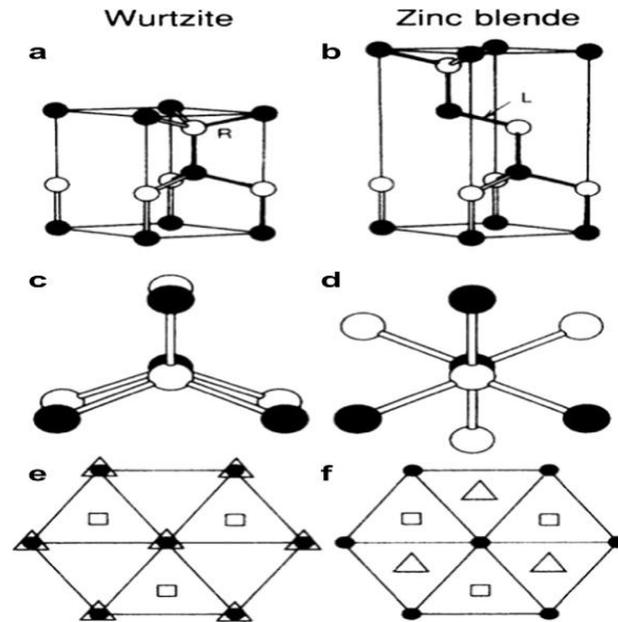


Figure II.11: Modèles montrant la différence entre les structures cristallines wurtzite et blende de zinc [59].

Dans une expérience simple et élégante, le chercheur Qadri et ses collaborateurs ont utilisé des nano-cristaux de ZnS ZB de 2.7 nm et les ont chauffés à différentes températures [56]. Des mesures de diffraction des rayons X (XRD) sur ces échantillons ont montré que ces nanocristaux ZB commencent à se transformer vers la phase WZ à une température aussi basse que 400 °C (figure II.12).

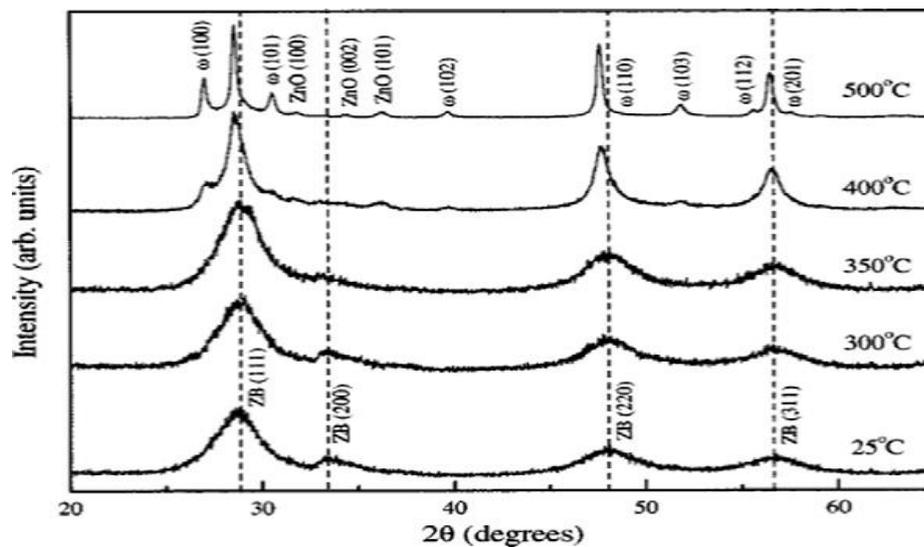


Figure II.12: Diagrammes de XRD des nano-cristaux ZnS recuits à différentes températures prises avec un rayonnement $\text{Cu K}\alpha$. Les pics marqués avec ZB et WZ correspondent aux structures de zinc blende et wurtzite respectivement [59]

Il faut noter aussi pendant des différents recuits des particules de ZnS, on constate que la taille des particules, le volume des cellules et les paramètres de maille changent, comme le montre le tableau II-8.

TABLE II.8 : Les valeurs calculées des paramètres réticulaires, des volumes spécifiques, de tailles des particules de ZnS obtenues à différentes températures de recuit [59].

Température de recuit	Phase	Pourcentage de la phase	Paramètres de réseau (Å)	Volume spécifique (Å ³)	Taille de particule
23°C	Zinc blende	100	$a = 5.42 \pm 0.01$ $c = 5.28 \pm 0.02$	38.8 ± 0.3	21
300°C	Zinc blende	100	$a = 5.42 \pm 0.01$ $c = 5.27 \pm 0.02$	38.7 ± 0.2	29
350°C	Zinc blende	100	$a = 5.41 \pm 0.01$ $c = 5.29 \pm 0.02$	38.7 ± 0.3	32
400°C	Zinc blende	72	$a = 5.404 \pm 0.0012$	39.5 ± 0.3	74
	Wurtzite	28	$a = 3.52$ $c = 6.26$	39.5	74
500°C	Zinc blende	72	$c = 5.41$	39.6	232
	Wurtzite	28	$a = 3.82$ $c = 6.26$	39.6	243

II.3.3.2. Structure électronique de bande :

La structure électronique des semi-conducteurs massifs est constituée de deux bandes séparées par une bande interdite de largeur E_g .

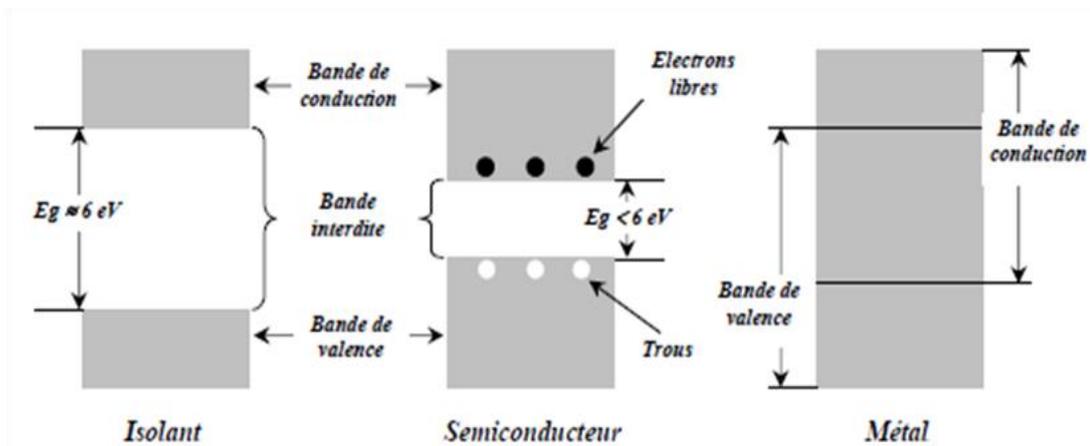


Figure II.13: Structure en bandes d'énergie des matériaux ; isolants, semi-conducteurs et métaux [58].

Dans le cas des semi-conducteurs de composés II – VI, le problème est un peu différent à cause des électrons 3d, 4d. Les structures électroniques du zinc est, Zn ([Ar] 4s²3d¹⁰). Les interactions entre les différentes orbitales de ce élément avec les orbitales s et p du soufre ainsi que le couplage spin – orbite entre le spin S de l'électron et le moment orbital L de l'atome engendre la dégénérescence des bandes d'énergie. Les diagrammes de bande d'énergie que forment ce élément avec le soufre S ([Ne] 3s²3p⁶) sont représentés sur la Figure II.14 [57]. Ces diagrammes correspondent aux structures de bande de ZnS (würtzite et blende) [58-59].

Les caractéristiques au voisinage du point Γ de dispersion nulle (vecteur d'onde $\vec{k} = \vec{0}$) de ces semi-conducteurs, sont que les formes de la bande de conduction et de valence sont proches de celle d'une parabole. L'évolution de l'énergie en fonction du vecteur d'onde autour de ce point s'écrit selon l'approximation des masses effectives :

$$E(\vec{k}) = \frac{\hbar^2 |\vec{k}|^2}{2m_e^*} \quad (II - 10)$$

Avec \hbar constante de Planck, m_e^* masse effective de l'électron.

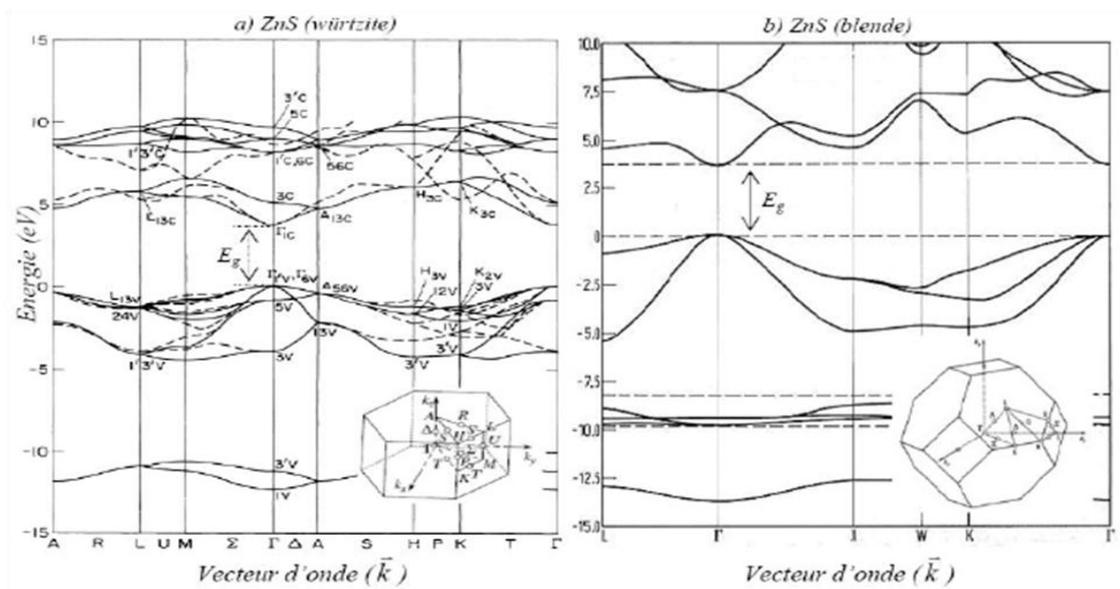


Figure II.14: Structure de bande de sulfure de zinc (ZnS) selon les modèles : tight-binding (continu) et pseudo-potential (discontinu) avec la première zone de Brillouin :
a) la structure würtzite, [58] b) la structure blende [59]

II.3.3.3. Propriétés optiques de sulfure de zinc (ZnS) :

Les propriétés optiques du sulfure de zinc ont fait l'objet d'études en luminescence [60], en absorption [61], en résonance paramagnétique électronique [62], en émission électronique par excitation de rayons X [63] et en diffusion de la lumière [64].

La transparence optique du ZnS dans les régions visibles du spectre solaire est une conséquence de son large gap ($E_g = 3.65$ eV) [65], le seuil fondamental d'absorption de ZnS se situant dans l'ultraviolet. ZnS est transparent au dessous du niveau de l'absorption à presque 380 nm, bien qu'il soit possible de trouver quelques absorptions qui commencent entre 400 et 440 nm ceci est dû aux déviations de la stoechiométrie. La forme du spectre d'absorption intrinsèque peut être observée seulement sur les couches minces à cause de leur grand coefficient d'absorption [66].

Le Sulfure de Zinc (ZnS) est un matériau à gap direct [67]. Il y a une certaine controverse dans la littérature concernant l'énergie du gap; Vamage et Yshokawa préconise que le gap d'énergie à la température ambiante de ZnS est de 3.6eV, tandis qu'une bande de valence à la transition de niveau de donneur à 3.3eV explique le fait qu'une plus petite valeur (typiquement 3.4 eV) est souvent rapporté. Ainsi, le gap à la température ambiante de ZnS peut être placé dans la gamme 3.6 à 3.7 eV [68]. L'indice de réfraction de rang ZnS de 2,41 à 0,5 μm a 2,29 à 1.1 μm . Ces indices s'étalent avec sa transparence élevée, ce qui rend proche de l'idéal comme un antireflet.

II.3.3.4. Propriétés électriques de sulfure de zinc (ZnS) :

En général, le ZnS est un semi conducteurs de type n, l'origine de ce comportement n'est pas définitivement établi jusqu'à à ce jour. Beaucoup de chercheurs l'attribuent aux atomes interstitiels de zinc et à la non stoechiométrie de la composition. Le dopage des cristaux ZnS et possible avec des atomes comme : Al, In, Mn, ...etc, donne un comportement de type n.

La grande conductivité des couches de sulfure pures est due à la forte concentration en porteurs (électrons). Étant donné que la mobilité dans ces couches est considérablement plus faible que celle en volume du matériau correspondant. La forte concentration en électrons est attribuée à la déviation par rapport à la stoechiométrie (ou défauts dans la structure). La déviation à la stoechiométrie peut être due aux vacances d' anions ou à un excès de cations en position interstitielle. La nature exacte des défauts de structure dans la plupart des cas est encore incertaine.

Le ZnS non dopé a une résistivité très élevé (~ 70000 Ωcm). Olsen et al [69] ont trouvé une résistivité plus faible que 0.64 Ωcm en couches minces. Le ZnS peut être dopé soit un excès Zn ou par l'utilisation des dopants substitutionnels comme Al ou In [70].

La mobilité des électrons est supérieure 750 cm^2/vs , la mobilité des trous est considérablement inférieur 10 cm^2/vs .

II.3.3.5. Stabilité thermodynamique des différentes phases de sulfure de zinc (ZnS) :

Afin d'obtenir les matériaux précédemment cités avec des tailles différentes, il est nécessaire de s'intéresser à la stabilité thermodynamique de ces différentes structures.

Le comportement particulier des nanomatériaux peut, comme nous l'avons vu en introduction, s'expliquer par un effet de surface. A l'échelle nanométrique, une quantité importante d'atomes se trouve en surface des grains. En conséquence, les propriétés des matériaux présentent des modifications importantes par rapport aux mêmes matériaux à gros grains. Ainsi, l'énergie de surface, appelée γ , explique qu'une phase soit thermodynamiquement stable en dehors des domaines de stabilité classiques.

L'énergie de surface de chaque phase est déterminée par des mesures de microcalorimétrie et/ou par simulations en dynamique moléculaire. Ces mesures prennent en compte l'orientation cristallographique du plan de surface, de sa reconstruction éventuelle et de la quantité d'eau qui y est chimisorbée. La phase qui a l'énergie de surface (exprimée en J.m^{-2}) la plus faible sera stabilisée pour les surfaces spécifiques les plus grandes.

Dans la suite, les transitions de phases ZnS cubique/ ZnS hexagonal sont détaillées (figure II.15).

En présence d'eau, la structure sphalérite est privilégiée [71]. Une étude par dynamique moléculaire menée par Zhang et al. [72] montre l'influence de l'adsorption d'eau sur la stabilité de la phase cubique de ZnS. Pour une taille de 3 nm et pour des cristaux exempts de molécules d'eau adsorbées en surface, la phase wurtzite est plus stable que la phase sphalérite comme le prédit la simulation numérique, alors qu'expérimentalement, les nano-cristaux de ZnS cristallisent en phase sphalérite. En prenant en compte l'adsorption d'eau lors de la simulation, la phase sphalérite est bien stabilisée. Récemment, des synthèses de ZnS réalisées en milieu aqueux ou dans l'éthanol ont conduit à la formation de la phase cubique pure ou de la phase hexagonale pure [73]. La synthèse en milieu aqueux a conduit à la structure cubique avec des cristaux ayant avec une large distribution de taille de grains (20-70 nm) alors que la synthèse en présence d'éthanol a conduit à la structure hexagonale avec des tailles de grains allant de 3 à 6 nm environ.

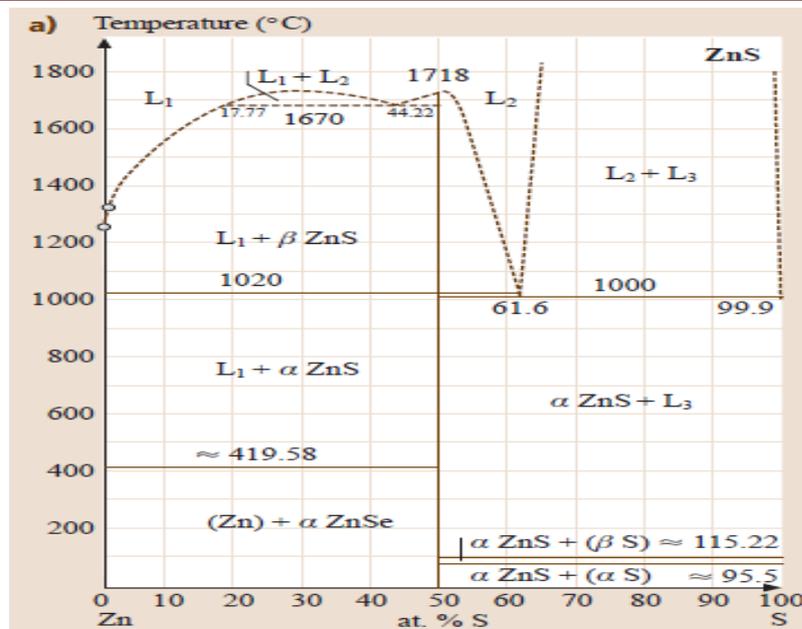


Figure II.15: Diagrammes de phase de ZnS [74]

II.3.3.6. Les application de sulfure de zinc (ZnS) :

La dernière décennie a vu des progrès remarquables dans les activités de recherche conduisant à d'énormes découvertes sur les nanostructures à base de ZnS qui ont trouvé des applications dans des domaines clés. Le sulfure de zinc (ZnS) est l'un des premiers semi-conducteurs découverts [75]. Il a toujours montré de remarquable propriétés fondamentales polyvalentes et une promesse pour de nouvelles applications y compris des diodes électroluminescentes (LED), l'électroluminescence, écrans plats, fenêtres infrarouges, capteurs, lasers, et bio-dispositifs, etc. Certaines propriétés se rapportent à ZnS sont uniques et avantageuses par rapport à ZnO, pour en nommer quelques uns, ZnS a une plus grande largeur de bande interdite 3.72 eV et 3.77 eV (pour de zinc blende (ZB) et wurtzite hexagonale (WZ) ZnS, respectivement) pour ZnO (3.4 eV).

Les nanostructures ZnS jouent un rôle clé sur le développement des cellules solaires photovoltaïques. Des progrès très récent sont mis en évidence pour l'amélioration des propriétés des structures divers de ZnS, lui ont permet de trouver de nouvelles applications potentielles, telles que les dernières réalisations en utilisant les différentes nanostructures ZnS comme émetteurs de champ, transistors à effet de champ (FET), les conducteurs de type p, catalyzators, la lumière UV et des capteurs chimiques (y compris les capteurs de gaz), les biocapteurs et les nanogénérateurs. Les nanostructures ZnS sont aussi des objets idéaux pour la fabrication de nanocapteurs de haute performance pour des applications biomédicales, tels que des capteurs de force, des capteurs d'écoulement de sang et des capteurs de détection du cancer en raison de leurs excellentes propriétés de fluorescence et de non toxicité. Il y a aussi

des avantages uniques de nanostructures ZnS, les Capteurs de lumière UV, ces derniers mesurent la puissance ou l'intensité du rayonnement UV incident.

La cellule photovoltaïque basé à couche mince tampon de ZnS :

Les composés à base de Zn étudiés en tant que couches tampon alternatives font partis du groupe des semi-conducteurs II-VI et ont une bande interdite directe, contrairement aux composés à base de sulfure d'indium également étudiés. Le ZnS, le ZnSe et le ZnO ainsi que certains de leurs composés ternaires sont parmi les matériaux donnant les meilleures performances électriques.

Le sulfure de zinc (ZnS) a été le premier matériau étudié pour remplacer le CdS, le zinc suivant le cadmium dans la colonne 12 de la classification périodique. Les premiers résultats de cellules solaires CIGSe à couche tampon ZnS, reportés en 1992, atteignaient à peine 10 % de rendement dû au large CBO ($\sim 1,6$ eV) présent à l'interface absorbeur/couche tampon [76]. C'est sous forme de composé ternaire Zn(O,S) que cette couche tampon a permis l'obtention du meilleur rendement atteint par un dispositif CIGSe à couche tampon alternative ($\eta = 18,6$ % avec couche antireflet [77], record module de 15,2 % sur 855 cm² [78]).

Le procédé traditionnel de dépôt des différentes couches minces utilisées pour synthétiser la cellule photovoltaïque de type CIGS (figure II.16) est généralement constituer des étapes suivantes [79] :

- Dépôt par pulvérisation cathodique de l'électrode métallique en molybdène (Mo) sur un substrat en verre sodocalcique, permettant d'obtenir ainsi le contact arrière de la cellule.
- Dépôt par co-évaporation thermique de la couche de di-séléniure de cuivre, d'indium et de gallium (CIGS), qui constituera la partie P de la jonction PN au sein de la cellule. Cette couche sera le principal absorbeur du rayonnement solaire incident. Sur ce type de dépôt, le sélénium est généralement introduit en excès par rapport aux autres composés, qui quant à eux, peuvent générer un gradient de concentration dans la couche finale selon le positionnement des sources dans le réacteur comme le montre la Figure II.17.
- Dépôt de la couche tampon de sulfure de cadmium CdS ou sulfure de zinc ZnS de type n par l'intermédiaire d'un bain chimique. Cette couche constituera la première partie de la couche tampon, i.e. la zone N de la jonction PN.
- Dépôt de la couche d'oxyde de zinc ZnO, qui constituera la fenêtre optique.
- Dépôt d'une couche d'oxyde de zinc dopé aluminium ZnO:Al toujours par pulvérisation cathodique en radiofréquence. Cette dernière couche mince servira

de contact avant : il s'agit d'une électrode transparente (TCO). Ce dépôt sera suivi d'une évaporation par canon à électrons de l'alliage nickel/aluminium afin d'améliorer la prise de contact au sommet de la cellule.

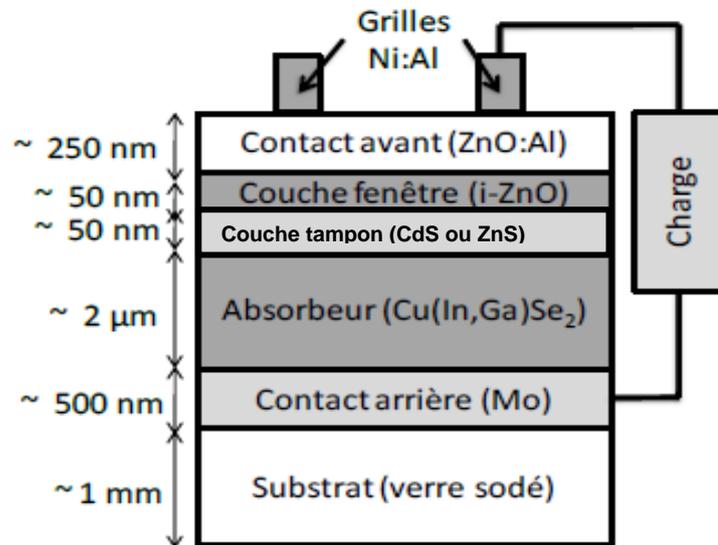


Figure II.16: Schéma de l'empilement typique des cellules photovoltaïques à base de CIGSe

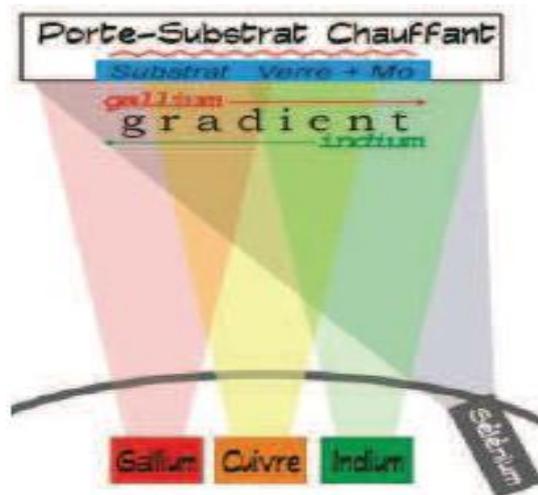


Figure II.17: Principe du dépôt par co-évaporation thermique du CIGS

II.4. Dopage en semi-conducteur :

II.4.1. Conduction dans les semi-conducteurs :

Un semi-conducteur est un solide cristallin dont les propriétés de conduction électrique sont déterminées par deux bandes d'énergie particulières : d'une part, la bande de valence, qui correspond aux électrons impliqués dans les liaisons covalentes ; d'autre part, la

bande de conduction, comprenant les électrons dans un état excité, qui peuvent se déplacer dans le cristal [80].

Ces deux bandes sont séparées par un gap, une bande interdite que les électrons ne peuvent franchir que grâce à une excitation extérieure telle que, l'absorption d'un photon. La bande interdite correspond à une barrière d'énergie, dont l'ordre de grandeur est l'électronvolt. Les électrons présents dans la bande de conduction permettent la conduction du courant. La conduction du courant peut être considérée de façon tout à fait équivalente en termes de trous d'électron se déplaçant dans la bande de valence. La densité d'électrons (concentration par unité de volume) est notée n , celle des trous p .

Dans un semi-conducteur intrinsèque, ou pur, il n'y a aucun atome dopant. Tous les électrons présents dans la bande de conduction proviennent donc de la bande de valence. Il y a donc autant d'électrons que de trous : $n = p = n_i$; n_i est la concentration intrinsèque. Tout dopage sert à modifier cet équilibre entre les électrons et les trous, pour favoriser la conduction électrique par l'un des deux types de porteurs.

$$\text{On a toujours la loi d'action de masse: } \bar{p}\bar{n} = n_i^2 \quad (II - 11)$$

- le dopage de **type N**, qui consiste à produire un excès d'électrons, qui sont **négativement chargés** ;
- le dopage de **type P**, qui consiste à produire une carence en électrons, donc un excès de trous, considérés comme **positivement chargés**.

Atomes donneurs et accepteurs :

L'atome d'impureté provoque des effets qui dépendent de la colonne qu'il occupe dans la classification périodique de Mendeleïev, par rapport à la colonne de l'atome qu'il remplace [81].

- Si l'atome dopant appartient à la même colonne que l'atome qu'il remplace, ils sont isovalents (ou isoélectriques). Les électrons de valence de l'atome d'impureté remplacent exactement les électrons de l'atome initial. Les propriétés de conduction électrique du matériau ne sont pas modifiées.
- Si l'atome dopant appartient à la colonne précédente, il manque alors un électron périphérique pour rétablir l'ensemble des liaisons covalentes initiales. Il apparaît alors une carence en électron, autrement dit un trou. L'atome inséré est dit **accepteur** (d'électron), car il est capable de recevoir un électron supplémentaire, provenant de la bande de valence. C'est un dopage **P**.
- Si l'atome dopant appartient à la colonne suivante, il possède un électron supplémentaire par rapport à l'atome initial. Les liaisons covalentes initiales sont

restaurées, mais un des électrons n'est pas utilisé dans ces liaisons. Il est donc sur un état libre du système. L'atome inséré est dit **donneur** (d'électron). C'est un dopage N.

Un même atome dopant peut être à la fois donneur et accepteur : il est alors dit amphotère. C'est par exemple le cas du Silicium (Si, colonne IV), qui est un dopant de l'Arséniure de gallium (AsGa) : si le Si se met en substitution d'un atome de Gallium (colonne III), il est donneur d'électron. S'il est en substitution d'un atome d'Arsenic (colonne V), il est accepteur. Si l'énergie d'ionisation ΔE est inférieure à l'énergie thermique ambiante kT (où k est la constante de Boltzmann et T la température), alors les atomes d'impuretés sont ionisés à température ambiante.

II.4.2 Modification de la structure en bandes d'énergie :

Le dopage provoque l'apparition de nouveaux niveaux accepteurs et donneurs d'électrons dans la structure de bande du matériau dopé. Ces niveaux apparaissent dans le gap, entre la bande de conduction et la bande de valence.

Lors d'un dopage N (Figure II.18-a), l'introduction d'atomes donneurs d'électrons entraîne l'apparition d'un pseudo niveau d'énergie situé juste sous la bande de conduction. Ainsi, l'énergie nécessaire pour que les électrons passent dans la bande de conduction est bien plus facilement atteinte que dans un semi-conducteur intrinsèque [82].

Lors d'un dopage P (Figure II.18-b), l'introduction d'atomes accepteurs d'électrons entraîne, de manière analogue, l'apparition d'un pseudo niveau situé au-dessus de la bande de valence. L'énergie à fournir aux électrons de valence pour passer sur ce niveau accepteur est faible, et le départ des électrons entraîne l'apparition de trous dans la bande de valence [82].

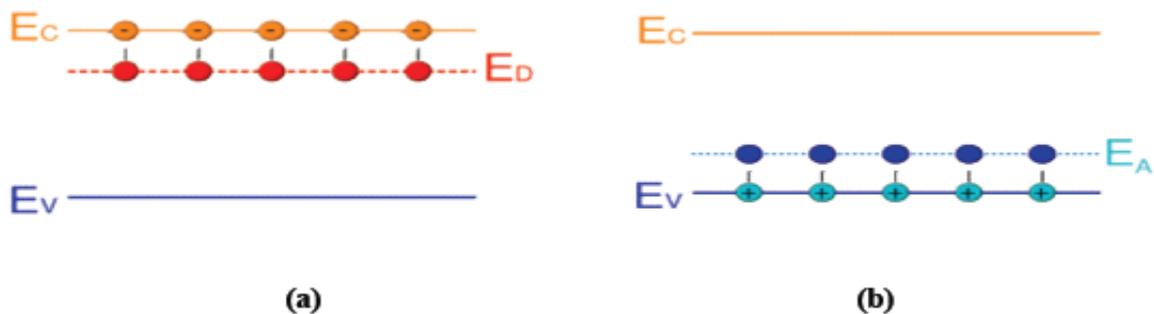


Figure II.18: Représentation du niveau énergétique de l'élément dopant
Dopage de type n, (b) Dopage de type p [82].

II.5. Conclusion :

Dans ce chapitre, nous avons présentée une rappeler générales sur les propriétés fondamentales des semi-conducteurs II-VI tels que la structure cristallographique, la structure de bande et les propriétés optiques, électrique et physico-chimique,...etc., et ensuite ont été donnée les propriétés générales de sulfure de zinc ZnS particulièrement. Ce rappel sera suivi de quelques applications des couches minces de ZnS dans les différents domaines.

Références du Chapitre II :

- [1] K. Siham ep.Bouayed, Aspect de modélisation des propriétés physiques des alliages semi-conducteurs II-VI a application photovoltaïque, thèse de doctorat, Université Abou Bekr Belkaid –Tlemcen.
- [2] J. Coulombe , thèse de doctorat, Université de Montreal, (2000).
- [3] Horst Stocker, Francis Jundt, Georges Guillaume, Toute la physique, Dunod, Paris, (1999).
- [4] B. Ferreira, Étude de la génération de second harmonique dans les verres polarisés thermiquement : étude du système $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-P}_2\text{O}_5\text{-CaO-B}_2\text{O}_3$: étude du verre $\text{TeO}_2\text{-Pb(PO}_3)_2\text{-Sb}_2\text{O}_3$, thèse de doctorat, Université de Bordeaux 1, (2002).
- [5] H. Barkahoum, Etude des propriétés optiques des nanocristaux du semi-conducteur CdS dispersés dans des films minces du polymère polystyrène et de la silice SiO_2 , thèse de magister, Université Mentouri Constantine, (2006).
- [6] V. Huard, thèse de doctorat, Université Joseph Fourier, Grenoble 1, (2000).
- [7] S. Zeroual, dispersion des nanocristaux des semiconducteurs ZnS et CdTe dans la matrice cristalline KBr et étude de leurs propriétés optiques, thèse de magistère, université de Constantine, (2000).
- [8] P.Baranski, V.Klotchkov.I.Potykévitch, Électronique de semi conducteurs, 2^{ème} partie, Edition de Moscou (1978).
- [9] O. Halimi, Etude des centres optiques :centres colores et excitons dans les matrices cristallines KBr et KH_2PO_4 dopees par les cristallites des semi-conducteurs ZnO, ZnSe et ZnS, Thèse de doctorat, université Mentouri, Constantine (2005).
- [10] R. Boulkroune, Élaboration et caractérisation de films de polystyrène dopés par des nanocristaux du semi-conducteur ZnS, thèse de magistère, université de Constantine, (2008).
- [11] H. Benamra, L'effet de la température du substrat et de la molarité sur les propriétés des couches minces de sulfure de zinc déposées par spray ultrasonique, thèse de magistère, université Mohamed Kheider-Biskra, (2013).
- [12] H. Mathieu, H. Fanet, Physique des semiconducteurs et des composants électroniques, 6^{ème} édition, Dunod, Paris, (2009).

- [13] M. Balkanski. Structure de bande des composées II-VI. Journal de Physique Colloques, 1967, 28 (C3), pp.C3-36-C3-42.
- [14] P. Riblet, Étude comparée des nonlinéarités optiques de nanocristaux et de monocristaux de sulfure et séléniure de cadmium, thèse de doctorat, Université Louis Pasteur, Strasbourg (1995).
- [15] L. Börnstein, Semiconductors, volume III/17.B. Springer, Berlin,(1999).
- [16] C.Kittel, « physique de l'état solide », 5^{ème} édition, Dunod université (1983).
- [17] D. T. F. Marple. Refractive Index of ZnSe, ZnTe, and CdTe, J. Appl. Phys, 35 (1964) 539.
- [18] H. D. Riccius, Infrared Lattice Vibrations of Zinc Selenide and Zinc Telluride, J. Appl. Phys, 39 (1968) 4381.
- [19] M. Aven and B. Segall, Carrier Mobility and Shallow Impurity States in ZnSe and ZnTe, Phys. Rev, 130 (1963) 81.
- [20] B. Clerjaud, A. Gélineau, D. Gallard, and K. Saminadayar, Cyclotron resonance from photoexcited electrons in ZnTe , Phys. Rev. B, 19 (1979) 2056.
- [21] J. Baars and F. Sorger, Reststrahlen spectra of HgTe and Cd_xHg_{1-x}Te, Solid State Commun, 10 (1972) 875- 878.
- [22] B. segall and D. T. F. Marple, Physics and Chemistry of II-VI compounds, edited by M. Aven and J. S. Prener (Amsterdam, North Holland, 1967), p. 317.
- [23] R. Romestain and C. Weisbuch, Optical Detection of Cyclotron Resonance in Semiconductors, Phys. Rev. Lett, 45 (1980) 2067.
- [24] H. Lepage, Modélisation de solides à nanocristaux de silicium, L'institut national des sciences appliquées de Lyon, 2012.
- [25] G.Fishman, Semi-conducteurs: les bases de la théorie k.p, Les éditions de l'Ecole Polytechnique, Ellipses: Palaiseau, 2010.
- [26] M. Fregnaud, Élaboration et caractérisation de nanocristaux de sulfure de cadmium - dépôt en couches minces nanostructurées, Thèse de doctorat, Ecole Doctorale, Université Lorraine, (2012)
- [27] Hopfield, J. J, Thomas. D. G, Fine Structure and Magneto-Optic Effects in the Exciton Spectrum of Cadmium Sulfide, Physical Review, 122 (1961) 35.
- [28] A. Chovet, P. Masson, Physique des semi-conducteurs, Polycopie de cours de physique des semi-conducteurs, Ecole polytechnique, Universitaire de Marseille, Première année 2004/2005.
- [29] H. Mathieu, Physique des semiconducteurs et des composants électroniques, 4^{ème} édition, Masson, Paris, (1998).

- [30] Marius Grundman: Graduate texts in physics, The physique of semiconductor, An Introduction Including Nanophysics, second edition .springer
- [31] Rolf E. Hummel, Electronic Properties of Materials, Fourth Edition, Springer New York Dordrecht Heidelberg London, (2010)
- [32] M. Lasladj, Simulation numérique des cellules solaires de troisième génération des applications spatiales, Mémoire de magistère, université de settif 1, (2014).
- [33] Malika Labidi, Etude des propriétés structurales, électroniques des quaternaires, thèse de doctorat, Université Badji Mokhtar Annaba, (2011).
- [34] A.A. Lipovskii, E.V. Kolobkova, V.D. Petrikov, Formation of II–VI nanocrystals in a novel phosphate glass, J. crystal growth, 184/185 (1998) 365-369.
- [35] M.A. Chamarro, V. Voliotis, R. Grousson, P. Lavallard, T. Gacoin, G. Counio, J.P. Boilot, R. Cases, Optical properties of Mn-doped CdS nanocrystals, J. Crystal Growth, 159 (1996) 853-856.
- [36] Rémi Beneyton, L'incorporation du thallium dans une matrice III-V : préparation de GaTlAs ET InTlAs par EJM. thèse doctorat, 2004
- [37] P. Faller, Thèse de doctorat, Université Louis Pasteur, Strasbourg (1993).
- [38] F. Tinjoux, Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier, Grenoble I (2003).
- [39] Noudjoud Lebga, Propriétés structurales, élastiques et optiques de semi-conducteurs à grand gap : Les composés B-V, les alliages $Zn_xCd_{1-x}Se$ et $ZnSe_{1-x}Te_x$, le β -SiC, thèse doctorat, Université de Paris 13, 2011
- [40] A. Lopez-Otero, Wide-Band gap II-VI semiconductors : Growth and properties, Part B/16, (2015) 1-20
- [41] S.V. Gaponenko, Optical Properties of Semiconductor Nanocrystals, Cambridge University, Cambridge, (1998).
- [42] F. Himpfel, J.E. Ortega, G.J. Mankey, R.F. Willis, Magnetic nanostructures, Adv in Phy. 47 (1998) 511-597.
- [43] F. Ahmed, Étude des réponses optiques de nanocristaux à base de semi-conducteurs II-VI : ZnTe, ZnS et ZnS:Mn, Thèse de doctorat, Université Paul Verlaine-Metz, (2011)
- [44] Y. Changhui, F. Xiaosheng, Li Guanghai, Zhang Lide, Origin of the green photoluminescence from zinc sulfide nanobelts, Appl. Phys. Lett. **85** (2004) 3035.
- [45] K. Muraleedharan, Vijisha K. RAJAN, V. M. Abdul Mujeeb, Green synthesis of pure and doped semiconductor nanoparticles of ZnS and CdS, Trans. Nonferrous Metals Society of China 25(2015) 3265–3270

- [46] Moon H. S, Nam C. H, Kim C, Kim B, Synthesis and photoluminescence of zinc sulfide nanowires by simple thermal chemical vapor deposition, *Materials Research Bulletin*, 4 (2006) 2013–2017.
- [47] Murugan. A. V, Heng. O. H. Y, Ravi. V, Viswanath. A. K, Saaminathan. V, Photoluminescence properties of nanocrystalline ZnS on nanoporous silicon: A novel method of advanced materials processing, *Journal of Materials Science*, 2006, 41: 1459–1464
- [48] K. Manzor, S.R. Vadera, N. Kumar, T.R.N. Kutty, Synthesis and photoluminescent properties of ZnS nanocrystals doped with copper and halogen, *Mater. Chem, Phys.* 82 (2003) 718-725.
- [49] J.A. Ruffner, M.D. Hilmel, V. Mizrahi, G.I. Stegeman, Gibson, Effects of low substrate temperature and ion assisted deposition on composition, optical properties, and stress of ZnS thin films, *Appl.Opt.* 28 (1989) 5209-5214.
- [50] Mohamed Kamal Mekki Berrada. Synthèse d'agglomérats multi-échelles de sulfure de zinc par précipitation homogène, Thèse de doctorat, École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 2007. Français.
- [51] B. Frere, Rapport de cristallographie : Etude de structure cristallines à l'aide du logiciel crystalmaker. Rapport de stage, Université de Liège, Belgique, (2004).
- [52] Usha Raghavan, Optical Properties of ZnS Nanoparticles and Effect of Doping with d Block Elements (Transition Elements), Thèse de doctorat, University of Pune.
- [53] Catherine Pighini, Synthèses de nanocristaux de TiO₂ anatase à distribution de taille contrôlée. Influence de la taille des cristallites sur le spectre Raman et étude des propriétés de surface, Thèse de doctorat, Université de Bourgogne – CNRS, (2006)
- [54] Yeh CY, Lu ZW, Froyen S, Zunger A. Zinc blende wurtzite polytypism in semiconductors. *Phys Rev B*, 46 (1992)10086–10097.
- [55] Chen H, Shi D, Qi J, Jia J, Wang B. The stability and electronic properties of wurtzite and zinc-blende ZnS nanowires. *Phys Lett A*, 373 (2009) 371-375.
- [56] Tran TK, Park W, Tong W, Kyi MM, Wagner BK, Summers CJ. Photoluminescence properties of ZnS epilayers. *J Appl Phys*; 81 (1997) 2803.
- [57] S. B. Qadri, E. F. Skelton, D. Hsu, A. D. Dinsmore, J. Yang, H. F. Gray, and B. R. Ratna. Size-induced transition-temperature reduction in nanoparticles of ZnS. *Phys. Rev. B*, 60 (1999) 9191–9193.
- [58] A. Souici, Etude des propriétés optiques et structurales de nanoparticules de ZnS et pbs induites par radiolyse, Thèse de doctorat, Université Mentouri Constantine, (2009)

- [59] Xiaosheng Fang, Tianyou Zhai, Ujjal K. Gautam, Liang Li, Limin Wua, Yoshio Bando, Dmitri Golberg, ZnS nanostructures: From synthesis to applications, *Progress in Materials Science*, 56 (2011) 175–287.
- [60] T. Kirouani, Élaboration et caractérisation des couches minces de sulfure de zinc (ZnS) par électrodéposition, mémoire de master, université de Tébessa, (2014).
- [61] Xiaosheng Fang, Yoshio Bando, Ujjal K. Gautam, Changhui Ye, and Dmitri Golberg. Inorganic semiconductor nanostructures and their field-emission applications. *J. Mater. Chem*, 18 (2008) 509–522.
- [62] Tianyou Zhai, Xiaosheng Fang, Liang Li, Yoshio Bando, and Dmitri Golberg. One-dimensional CdS nanostructures : synthesis, properties, and applications. *Nanoscale*, 2 (2010) 168–187.
- [63] Xiaosheng Fang, Yoshio Bando, Ujjal K. Gautam, Tianyou Zhai, Haibo Zeng, Xijin Xu, Meiyong Liao, and Dmitri Golberg. ZnO and ZnS nanostructures : Ultraviolet-light emitters, lasers, and sensors. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 34(3- 4) (2009) 190–223.
- [64] Satyanarayana V.N.T. Kuchibhatla, A.S. Karakoti, Debasis Bera, and S. Seal. One dimensional nanostructured materials. *Progress in Materials Science*, 52 (2007) 699 – 913.
- [65] Y. Xia, P. Yang, Y. Sun, Y. Wu, B. Mayers, B. Gates, Y. Yin, F. Kim, and H. Yan. One-dimensional nanostructures : Synthesis, characterization, and applications. *Advanced Materials*, 15(5) (2003) 353–389.
- [66] S. Wook Shin , So Ra Kang , K.V. Gurav , Jae Ho Yun , Jong-Ha Moon, Jeong Yong Lee, Jin Hyeok Kim, *Solar Energy* 85 (2011) 2903–2911.
- [67] A. Bouhalouane, Elaboration et caractérisation de couches minces piézoélectrique d'oxyde de zinc obtenue par pulvérisation cathodique pour les applications SA, thèse de magister, université des sciences et de la technologie d'Oran (2003).
- [68] XD. Gao, X.M. Li, W.D. Yu, *Thin Solid Films* 468 (2004) 43.
- [69] F. Gode, C. Gumus, M. Zora *Journal of Crystal Growth* 299 (2007) 136–141.
- [70] L.C. Olsen et al, Vacuum evaporated conducting ZnS films, *Appl. Phys. Lett.* Vol. 34(8) (1979) 528-529.
- [71] R. G. Kaufman and P. Dowbor, Mechanism of formation of ohmic contacts to ZnSe, ZnS, and crystals mixed ZnS(x)Se(1-x), *J. Appl. Phys.* No. 10 (1974) 4487-4490.
- [72] H. Zhang, B. Gilbert, F. Huang, and J. Banfield, Water-driven structure transformation in nanoparticles at room temperature, *Letters to Nature*, 424 (2003) 1025.

- [73] H. Zhang, F. Huang, B. Gilbert, and J. Banfield, Molecular dynamics simulations, thermodynamics analysis, and experimental study of phase stability of zinc sulfide nanoparticles, *Journal of Physical Chemistry B*, 107 (2003) 13051-13060.
- [74] Y. C. Zhang, G. Y. Wang, Y. Hu, Q. F. Shi, T. Qiao, and Y. Yang, Phase-controlled synthesis of ZnS nanocrystallites by mild solvothermal decomposition of an air-stable single-source molecular precursor, *Journal of Crystal Growth*, 284 (2005) 554-560.
- [75] H. Okada, T. Kawanaka, S. Ohmoto, Study of ZnSe phase diagramme by different thermal analysis, *J. Cryst. Growth*, 165 (1996) 31.
- [76] Davidson WL. X-ray diffraction evidence for ZnS formation in zinc activated rubber vulcanizates. *Phys Rev*;74 (1948)116-117.
- [77] R. Ortega-Borges, D. Lincot et J. Vedel, 11th EUPVSEC, Montreux, (1992) 862
- [78] M.A. Contreras, T. Nakada, H. Hongo, A.O. Pudov et J.R. Sites, ZnO/ZnS(O,OH)/Cu(In,Ga)Se₂/Mo solar cells with 18.6 % efficiency, Proc. 3ème WCPEC, Osaka (2003) 570-573
- [79] K. Kushiya, Y. Tanaka, H. Hakuma, Y. Goushi, S. Kijima, T. Aramoto et Y. Fujiwara, Interface control to enhance the fill factor over 0.70 in a large-area CIS-based thin-film PV technology, *Thin Solid Films* 517 (2009) 2108-2110
- [80] Vincent Froger, Couches minces de chalcogénures de zinc déposées par spray-CVD assisté par rayonnement infrarouge pour des applications photovoltaïques, Thèse de doctorat, École nationale supérieure d'arts et métiers - ENSAM, 2012. Français.
- [81] J.L. Santaller, Croissance de monocristaux de ZnO: état de l'art, Journée thématique INP Grenoble – Minatec, 2007.
- [82] Lamri Sabah, Elaboration et Caractérisation des Couches Minces de ZnO Dopées par l'Indium, thèse de magister, Université Mohamed kheider-Biskra, (2012).

Chapitre III

Élaboration des couches minces de (ZnS) et technique de caractérisation

III.1. Introduction :

Les couches minces de sulfure de zinc ont été préparées par plusieurs méthodes: la pulvérisation réactive [1], électrodéposition [2], ablation laser [3], le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) [4], l'épitanie par jet moléculaire (MBE) [5], spray pyrolyse [6], le dépôt en bain chimique (CBD) [7] et le processus sol-gel [8].

Parmi les diverses techniques de dépôt, spray ultrasonique « pulvérisation ultrasonique » est bien approprié à la préparation des couches minces du sulfure de zinc (ZnS) en raison de son simple et peu coûteux système expérimental, facilité de combiner divers matériaux conduisant, à une reproductibilité, un taux de croissance élevé et la possibilité de production des couches minces avec différentes compositions et permet surtout d'obtenir des couches sur de grandes surfaces [9,10].

Dans ce chapitre nous portons un intérêt particulier à la technique de déposition des couches minces par spray ultrasonique « pulvérisation ultrasonique ». A partir des avantages cités précédemment nous avons sélectionné ce procédé d'élaboration et nous avons opté pour son utilisation dans notre travail.

Pour cette raison nous avons réalisé, un banc de dépôt de couches minces par spray ultrasonique. Celui-ci sera détaillé par la suite.

III.2. La technique de spray ultrasonique:

Ces travaux de thèse portant sur le dépôt de couches minces de ZnS par Spray ultrasonique, nous allons expliquer le fonctionnement de ce procédé dans cette partie. Le choix de cette technique a été motivé au regard de nombreux avantages [11] :

- ✓ Un large choix de précurseurs est envisageable, le composé doit être soluble dans un solvant, ainsi, la solution pourra être atomisée
- ✓ Possibilité de déposer un large choix de matériaux
- ✓ Méthode simple d'apport du précurseur par la voie d'un spray
- ✓ Grand vitesse de croissance car le débit du précurseur peut être très élevé
- ✓ Le dépôt peut s'effectuer dans un environnement, sous gaz neutre ou sous air à pression atmosphérique.

III.2.1 Principe général du procédé spray :

Une solution compose de différents réactifs est atomisée puis projetée sur un substrat chauffé. La température élevée du substrat permet l'activation de la réaction chimique entre les composés [12-13]. L'expérience peut être réalisée à l'air [14], et peut être préparée dans une enceinte (ou bien dans une chambre de réaction) sous un vide, d'environ, de 50 Torr [15].

Cette méthode basée sur le transfert de la chaleur et de la masse [16], dans des conditions instables, génère le déplacement des gouttelettes vers le substrat. Ces phénomènes

ont, comme conséquences, des changements de la taille et de la composition de gouttelette [17].

Les changements que les gouttelettes subissent, après formation, peuvent être récapitulés comme suit [18] :

- (a) Changements de la température, du au gradient de la température entre le bec (atomiseur) et la surface du substrat ;
- (b) Changements de la vitesse, en raison de l'effet aérodynamique ;
- (c) Changements de la taille et de la composition provoquées par évaporation.

Le point auquel ces transformations (changements) ont lieu dépend de la géométrie de l'équipement, de la nature du gaz vecteur et de son écoulement, de la solution et finalement, du profil de la température entre le bec et le substrat.

La description de la formation des films par la méthode Spray pyrolyse peut être résumée comme suit :

- 1) Formation des gouttelettes à la sortie du bec.
- 2) Décomposition de la solution des précurseurs sur la surface du substrat chauffé par réaction de pyrolyse.

Dans la pulvérisation chimique réactive, le matériau source est utilisé sous forme liquide. De fines gouttelettes contenant les espèces à déposer sont obtenues par nébulisation ou pulvérisation, d'une solution liquide. L'aérosol formé est ensuite transporté par un gaz vecteur jusqu'à proximité du substrat. Selon la température de ce dernier, plusieurs modes de décomposition de la solution source sont possibles. Un dépôt CVD classique se produit lorsque la température du substrat permet l'évaporation du solvant et la diffusion des vapeurs de précurseur vers le substrat pour produire à son contact une réaction en phase hétérogène.

III.2.2. Processus du dépôt :

Plusieurs processus se produisent séquentiellement ou simultanément pendant la formation de la couche par la technique spray : la pulvérisation de la solution de départ, le transport et l'évaporation des solvants, la diffusion et la décomposition des précurseurs sur le substrat. La compréhension de ces processus permet d'améliorer la qualité de la couche. Ainsi la formation de la couche peut être divisée en trois étapes : génération d'aérosols, transport d'aérosols et décomposition des précurseurs [19].

➤ Génération de l'aérosol :

Ce processus se produit à l'extrémité inférieure du gicleur lors de contact de flux de la solution avec la pression de l'air. Le type de gicleur est un paramètre important des propriétés des gouttelettes d'aérosol et particulièrement leurs tailles.

➤ **Transport de l'aérosol :**

Pendant le transport de l'aérosol, les gouttelettes de la solution contenant les précurseurs se dirigent vers le substrat chauffé. Des gouttelettes restent dans l'air et d'autres peuvent s'évaporer en se transformant en poudre formant une couche mince déposée sur le substrat.

➤ **Décomposition du précurseur :**

Selon l'augmentation de la température du substrat, quatre processus différents (figure III.1) peuvent se produire :

1. Dans le régime de basse température (processus I), les gouttelettes de l'aérosol sont directement projetées sur la surface du substrat et se décomposent.
2. A des températures plus élevées (processus II) le solvant s'évapore complètement avant d'atteindre la surface chaude du substrat. 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 encore plus élevées (processus III), le solvant s'évapore aussi avant que la gouttelette n'atteigne le substrat. Le précurseur se précipite et passe en phase gazeuse au voisinage de la surface chaude. La vapeur du précurseur s'adsorbe à la surface, diffuse puis réagit pour former la couche.
4. A des hautes températures (processus VI) le précurseur se vaporise avant d'atteindre le substrat, et par conséquent les particules solides sont formées après la transformation chimique en phase vapeur.

La distribution homogène en taille des gouttelettes obtenues par la pulvérisation ultrasonore permet, en ajustant convenablement la température du substrat, de se placer uniquement dans le cas III; les couches obtenues sont alors adhérentes et de très bonne qualité [20].

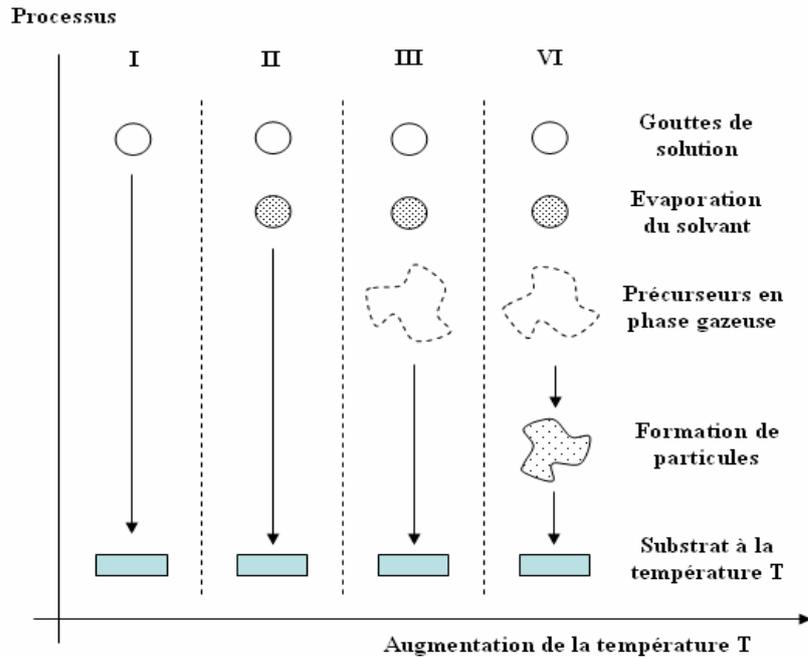


Figure III.1: Présentation des différents processus Spray en fonction de la température de dépôt [21].

III.2.3. Pulvérisation :

Deux méthodes sont généralement utilisées pour pulvériser la solution contenant le matériau source :

- **La pulvérisation pneumatique** : la production du brouillard est réalisée par un gaz comprimé qui s'aspire et fait éclater le liquide.
- **La pulvérisation ultrasonore** : l'aérosol est généré à partir des vibrations haute fréquence produites au sein de la solution, et localisées vers la surface libre du liquide. Lorsqu'un faisceau d'ultrasons est dirigé vers une interface gaz-liquide, il se forme un geyser dont la hauteur est fonction de l'intensité acoustique. Ce geyser s'accompagne de la production d'un aérosol, résultant des vibrations engendrées à la surface du liquide et de la cavitation à l'interface gaz-liquide (figure III.2). C'est le procédé Pyrosol [22].

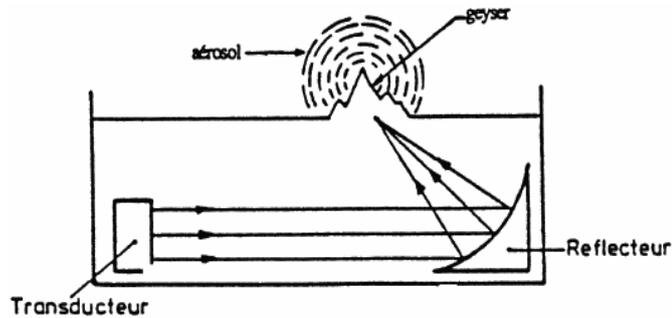


Figure III.2: Principe de la pulvérisation ultrasonore.

Lorsque l'amplitude des vibrations atteint $\lambda/2$, il y a éjection des gouttelettes de diamètre moyen $d = \lambda/2$ avec [20] :

$\lambda = (2\pi t/\delta f^2)^{1/3}$: longueur d'onde de vibration à la surface de liquide,

t : tension superficielle du liquide,

δ : densité du liquide,

f : fréquence des ultrasons

L'homogénéité de l'aérosol est meilleure que celle obtenue par pulvérisation pneumatique. Avec cette méthode le diamètre moyen des gouttelettes qui varie comme $f^{-2/3}$ est cinq à six fois plus petit (figure III.3).

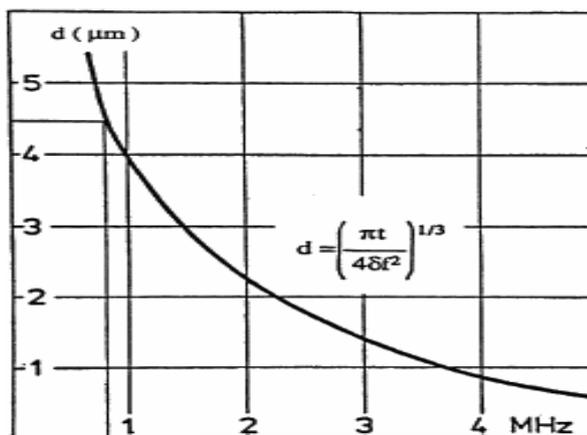


Figure III.3: Variation du diamètre moyen des gouttelettes d'aérosol en fonction de la fréquence du signal ultrasonore au sein du liquide (eau) [20].

III.2.4. Solutions de départ (source) :

La composition de la particule finale est déterminée par les corps dissous ou les réactifs dissous dans le dissolvant (solution de départ). Comme précurseurs, on emploie des matériaux, habituellement peu coûteux, tels que les nitrates, les chlorures et les acétates de zinc qui sont rangés dans la catégorie des réactifs [23].

L'alcool (méthanol) et l'eau distillée employés comme dissolvants [24]. Dans la solution de base, il est nécessaire d'éliminer les problèmes de solubilité et de ségrégation de phase, ou les différents composants se précipitent à des temps différents. Pour pallier à cela et obtenir des solutions homogènes, il faut ajouter une petite quantité d'acide (par exemple : nitrique). La concentration de la solution généralement peut être variée de 0,01 à quelque mol/l [25].

D'après la littérature, quelques techniques incluent le préchauffage de la solution. Ce préchauffage peut, quelque fois, être utile et favorise ou accélère la réaction sur le substrat. Ce qui permet d'accroître la vitesse de dépôt et d'améliorer la qualité des films résultants [26].

III.2.5. Génération des gouttelettes (transport) :

La taille et l'homogénéité du matériau déposé peuvent être déterminées à partir de la taille des gouttelettes pulvérisées et de la concentration de la solution tandis que sa morphologie peut être également déterminée par la concentration et la vitesse des gouttelettes produite par les atomiseurs.

Concernant l'atomiseur ou de la manière identique à la production des gouttelettes et leurs dispersion dans l'air, plusieurs méthodes d'atomisation ont été employées dans les études de spray pyrolyse, par exemples : pneumatique (l'air est le gaz vecteur) [27,28], ultrasonique [29,30],.... etc.

Dans le dispositif de dépôt, la solution de base peut être véhiculée jusqu'au substrat par l'effet de la pression d'un gaz. La conduite par pression de gaz a deux avantages, d'une part, l'écoulement peut être commandé avec beaucoup de sensibilité et d'autre part, les gaz peuvent, également, être employés en tant qu'éléments réactifs entrant dans la composition du matériau à déposer, tel qu'O₂ pour ZnO. Cependant, pour la plupart des semi-conducteurs composés, de l'azote N₂ ou un gaz inerte est employé pour éviter les réactions chimiques, entre les matériaux composés et /ou le dissolvant, qui mèneraient à l'addition des impuretés. Dans certains cas, afin d'empêcher l'oxydation des matériaux, un mélange binaire de N₂ et H₂ est employé en tant que gaz porteur. [31].

III.2.6. Réaction chimique sur le substrat (dépôt) :

Quand les gouttelettes d'aérosol s'approchent de la surface du substrat chauffé (200-600°C), dans des conditions expérimentales appropriées, la vapeur formée autour de la gouttelette empêche le contact direct entre la phase liquide et la surface du substrat. Cette évaporation des gouttelettes permet un renouvellement continu de la vapeur, donc les gouttelettes subissent la décomposition thermique et donnent la formation de films fortement adhérents.

On note que la réaction de décomposition, en phase gazeuse, se produisant sur la surface du substrat est une réaction endothermique qui exige des températures de substrat relativement élevées pour provoquer la décomposition des réactifs, et donnent la formation de la couche et sa croissance [32].

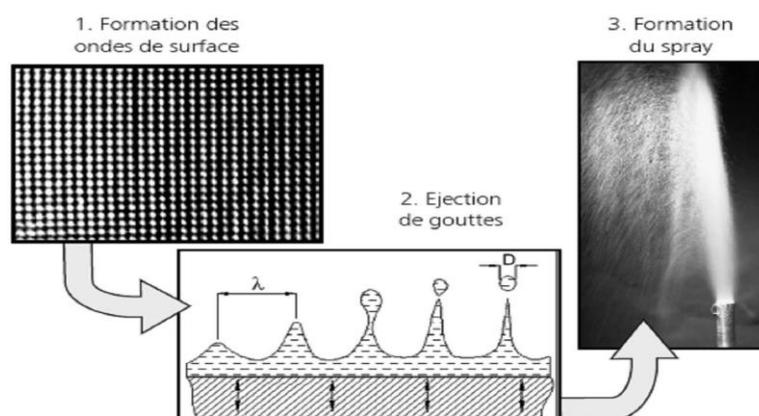
III.3. Principe du procédé ultrasonique des liquides :

Le principe de cette technique est presque similaire à celui de spray pyrolyse, car il s'agit de la pulvérisation de la solution qui contient les constituants (que l'on souhaite déposer), mais dans cette méthode la pulvérisation se fait à l'aide d'un générateur à ultrasons d'où on a tiré son nom (spray ultrasonique).

Donc la pulvérisation ultrasonique est basée sur l'exploitation de l'énergie des ondes acoustiques de haute fréquence. Dans notre étude nous avons utilisé la fréquence de 40 KHz, pour fractionner des films liquides en de très fines gouttelettes de 40 μm de diamètre.

La formation du spray comprend donc deux étapes : en premier, des ondes de surface instables apparaissent sur le liquide, en second, les crêtes de ces ondes génèrent des gouttes de taille proportionnelle à la dimension caractéristique des ondes (figure III.4).

Ensuite le jet arrivera sur la surface des substrats qui sont chauffés, à la température désirée et qui permettra l'activation de la réaction chimique. Et à cette température (Choisit de façon judicieuse), certains produits de la réaction seront immédiatement éliminés (des éléments volatiles), et il ne restera que le composé à former (Sulfure d'étain par exemple) qui se déposera sur le substrat [33]



Les travaux expérimentaux réalisés confirment les propriétés suivantes de la pulvérisation ultrasonique des liquides:

- distribution très homogène du diamètre des gouttelettes;
- possibilité de contrôler le diamètre moyen des gouttelettes et le débit de la pulvérisation liquide;
- possibilité de pulvériser de très petits débits ;
- grande facilité de transport des gouttelettes par un gaz porteur et modification aisée de la forme du jet des gouttelettes ainsi que de leur concentration suivant le flux de ce gaz;

III.4. Montage expérimental utilisé :

Il s'agit d'un banc expérimental, réalisé au laboratoire des couches minces et applications LPCMA de l'université de Biskra. Ce banc de dépôt de couches minces « pulvérisation ultrasonique » est constitué à partir des dispositifs simples auxquels nous avons apporté certaines modifications de façon à réaliser des films homogènes de sulfure de zinc. Le

schéma de principe du système de dépôt que nous avons contribué à sa mise au point est montré sur la figure III.5

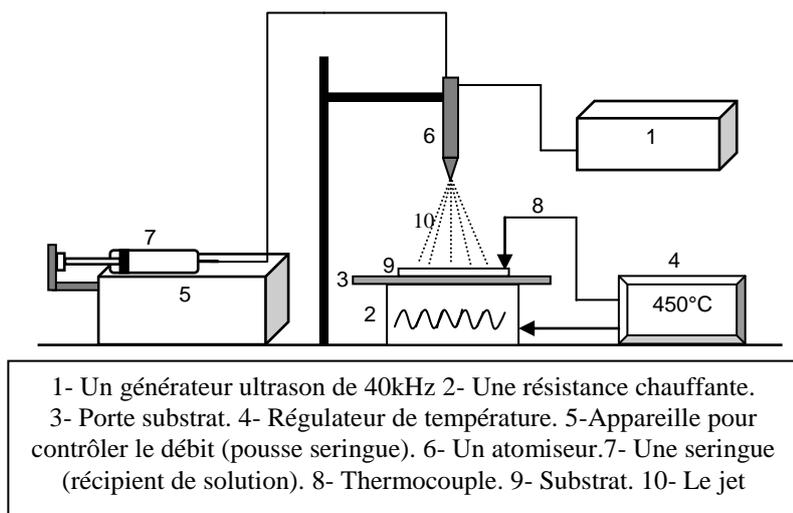


Figure III.5: Le dispositif complet de dépôt de couche mince par la technique de Spray Ultrasonique.

III.4.1. Description du rôle des éléments du montage :

L'objectif de notre travail est tout d'abord la réalisation d'un système de dépôt de couches minces par la technique de spray ultrasonique et son optimisation par l'étude des effets, des paramètres de dépôt sur la qualité des films.

Les principaux éléments du montage sont :

- **Un porte substrat :** c'est une plaque chauffée par effet joule (Résistance électrique) dont la température peut être réglée à l'aide d'un régulateur de température (thermorégulateur) qui est relié à un thermocouple. Cette température consigne peut être fixée de la température ambiante jusqu'à 500°C.
- **Une seringue (réceptier de solution) :** alimente l'atomiseur avec un débit réglable.
- **Un générateur à ultrason :** qui permet de transformer la solution de départ en jet de gouttelettes très fines de 40µm diamètre, ces gouttelettes sortent de l'atomiseur (bec) placé sur un support à hauteur H_B réglable afin de contrôler la distance atomiseur-substrat. La distance choisie dans notre cas est fixée à 5cm.
- **Thermocouple :** Le contrôle de la température de la réaction est assuré par un thermocouple Nickel-Chrome-Nickel, placé sur la plaque chauffante et relié à un régulateur de température permettant ainsi le contrôle et le suivi de la température des substrats.
- **Un atomiseur :** le dispositif où se déroule la transformation de la solution de départ en jet de gouttelettes très fines.

- **Une résistance** : sert à chauffer le substrat.
- **Contrôleur de débit (pousse seringue)**: pour fixer et contrôler le débit de la solution à atomiser.

III.5. Protocole expérimental :

Avant d'entamer une opération de dépôt, les substrats doivent passer par une procédure de nettoyage et le matériau à déposer doit être préparé pour pouvoir réaliser des dépôts avec succès.

III.5.1 Choix du substrat de dépôt :

Généralement, le choix des substrats est basé sur l'adhérence couche-substrat et surtout le type de caractérisation à effectuer après la déposition. Évidemment, selon l'emploi voulu, d'autres types de substrat peuvent être utilisés pour déposer des TCO, comme par exemple une plaque de silicium pour un dispositif MOS [35].

Les substrats utilisés dans notre cas sont des lames minces en verre ordinaire dont les dimensions sont : longueur = 25mm, largeur = 15mm et une épaisseur de l'ordre de 1mm, découpés par un stylo à pointe en diamant (figure III.6).

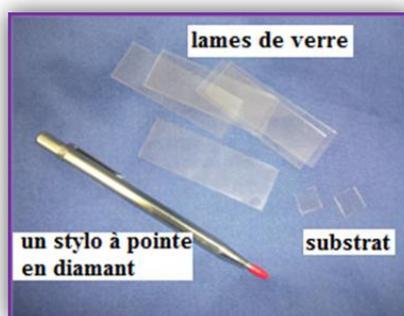


Figure III.6. Lame de verre utilisée comme substrat pour nos couches minces

Le choix du verre a été dicté par les trois facteurs suivants :

- ✓ Il se prête bien pour les mesures optiques notamment la transmittance.
- ✓ Après le dépôt, l'échantillon (substrat + couche) va subir un refroidissement de la température de dépôt jusqu'à la température ambiante ($\sim 20^{\circ}\text{C}$) ce qui cause une compressibilité des deux matériaux constituant l'échantillon. Dans ce cas, ils ont des coefficients de dilatation très proches, d'où une minimisation des contraintes à l'interface couche substrat [36].
- ✓ Sa disponibilité sur le marché local.

III.5.2. Préparation du substrat :

Pour obtenir un dépôt des couches minces de ZnS propres, il faut faire préalablement un nettoyage satisfaisant des substrats car les caractéristiques des films (optiques, électriques. . .) sont très sensibles aux techniques de préparation de la surface.

Ces substrats doivent être nettoyés afin de rendre leur surface très propre et ce dans le but d'éliminer les contaminants qui pourraient affecter la qualité des couches minces à déposer. L'opération de nettoyage a été effectuée dans un bac à ultrason selon la procédure suivante :

- Nettoyage avec une eau savonneuse ou un détergent. En suite, ils sont rincés à l'eau distillée pendant 10 min.
- Nettoyage avec de l'acétone pendant 10 min.
- Rinçage à l'eau distillée pendant 5 mn.
- Nettoyage dans l'éthanol pendant 10 min à température ambiante pour éliminer les traces de graisses et d'impuretés collées à la surface du substrat.
- Rinçage à l'eau distillée pendant 5mn.
- Séchage à l'aide d'un séchoir. On évite de toucher la surface du substrat, pour éviter toute contamination.

III.5.3 Préparation des solutions:

Pour obtenir une couche mince de sulfure de zinc il faut préparer une solution de départ qui contient des sources chimiques de zinc et le sulfure.

III.5.3.1. Choix du précurseur :

Avant de commencer l'étude, une recherche a été effectuée pour sélectionner les meilleures valeurs de certains paramètres à utiliser. Tout d'abord, nous avons cherché les différents précurseurs utilisés pour les dépôts de sulfure de zinc (ZnS) : $Zn(NO_3)_2$ et $ZnCl_2$ [37], $ZnSO_4$ et $ZnCl_2$ [38], et $ZnSO_4$ et ZnI_2 [39] en tant que Zn^{2+} sources d'ion, respectivement.

Dans la littérature, Tingzhi Liu et al [40] ont prouvé que $ZnCl_2$ est le meilleur précurseur, et la couche mince de ZnS déposée avec $ZnCl_2$ est plus compacte. Dans notre travail, nous avons utilisé :

Chlorure de zinc ($ZnCl_2$) a été utilisé comme source de Zn et le CS (NH_2)₂ comme source de sulfure, que nous avons dissous dans le méthanol avec une concentration de (0.1M). En plus de la couche mince ZnS non dopée, nous avons préparé plusieurs séries de couches dont l'une est dopée en Plomb (Pb) et en Brome (Br).

➤ Chlorure de zinc :



Figure III.7: Chlorure de zinc $ZnCl_2$

Tableau III.1: Propriétés physico-chimiques du chlorure de zinc [41]

Formule moléculaire	$ZnCl_2$
Masse molaire	$136,29 \pm 0,02$ g/mol
Forme physique Apparente	solide cristallin blanc
T° fusion	290 °C
T° ébullition	732 °C
Solubilité	* L'eau: 4320 g/L (25°C) * Ethanol : 4300 g/L (25°C)
Masse volumique	$2,9 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$

➤ Thiourée :



Figure III.8: Thiourée $CS(NH_2)_2$

Tableau III.2: Propriétés physico-chimiques de la thiourée [42]

Formule moléculaire	$CS(NH_2)_2$
Masse molaire	$76,121 \pm 0,006$ g/mol
Forme physique Apparente	solide cristallin blanc
T° fusion	176 à 178 °C
T° ébullition	se décompose
Solubilité	* L'eau : 137 g/L (20°C)
Masse volumique	$1,405 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ à 20 °C

➤ **Les sources des dopages:**

Nous avons utilisés deux sources de dopant:

- Une source en plomb : $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$
- Une Source en brome : NaBr

➤ **Nitrate de plomb(II) :**



Figure III.9: Nitrate de plomb(II) $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$

Tableau III.3: Propriétés physico-chimiques du Nitrate de plomb(II) [43]

Formule moléculaire	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$
Masse molaire	331,2 g / mol
Forme physique Apparente	Solide blanc inodore
T° fusion	Se décompose à 290 - 470 ° C
T° ébullition	donnée non disponible
Solubilité	* L'eau : 520 g/L (20°C) * Éthanol : 0,4 g/l * Méthanol : 13,3 g/l
Masse volumique	14,53 g / cm^3

➤ **Bromure de sodium :**



Figure III.10: Bromure de sodium NaBr

Tableau III.4: Propriétés physico-chimiques du bromure de sodium [44]

Formule moléculaire	NaBr
Masse molaire	102,89 g / mol
Forme physique Apparente	poudre blanche
T° fusion	755 ° C
T° ébullition	1393 °C
Solubilité	* L'eau : 905 g/L (20°C)
Masse volumique	3,2 g / cm ³

III.5.3.2. Solvant :

Pour éviter la précipitation de la solution, le choix du solvant est très important pour obtenir une solution homogène et limpide. Le solvant ne doit pas être inflammable pour éviter la combustion lors de la synthèse.

➤ **Méthanol :**

Le méthanol, également connu sous le nom d'alcool méthylique, de carbinol, d'alcool de bois, de naphte de bois ou d'esprit de bois est un hydrocarbure de formule chimique : CH_3OH . C'est le plus simple des alcools, et il se présente sous la forme d'un liquide léger, volatil, incolore, inflammable, toxique avec une odeur caractéristique un peu écœurante, plus douce et sucrée que celle de l'éthanol (alcool éthylique). À température ambiante, c'est un solvant liquide polaire utilisé comme antigel pour le liquide de refroidissement, comme solvant, comme carburant ou comme dénaturant de l'alcool éthylique dont il est indissociable par simple distillation. Il est également utilisé pour la production de biodiesel par réaction de transestérification [45].



Figure III.11: Méthanol utilisé comme solvant

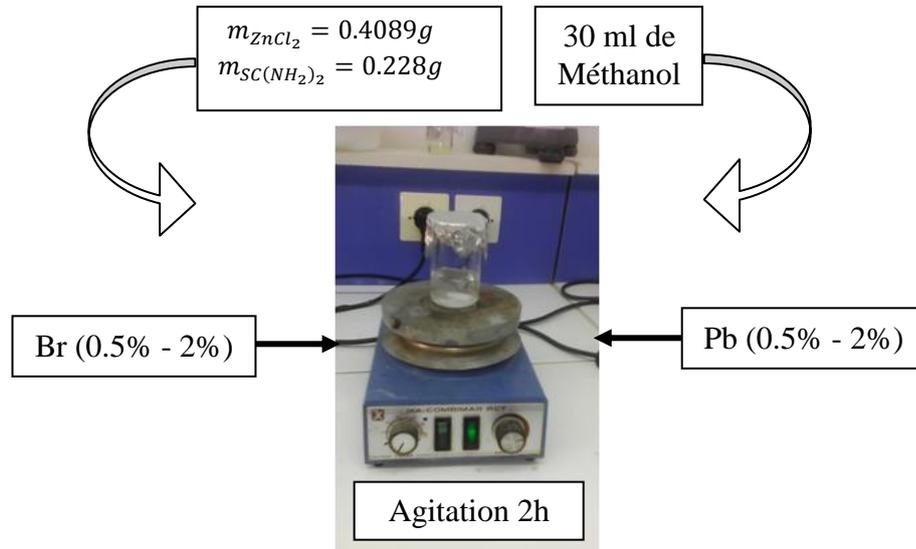


Figure III.12: Étapes suivies pour préparer la solution à déposer.

III.5.4. Paramètres du dépôt :

Les propriétés de la couche mince déposée par la technique spray ultrasonique dépendent de plusieurs paramètres tels que, la nature des précurseurs et leur concentration dans la solution, les solvants utilisés, le type de substrat utilisé, la température de dépôt, la distance atomiseur-substrat, le débit de la solution, le débit de l'air, la vitesse du spray, etc.

L'objectif de ce travail est d'étudier l'influence des paramètres de dépôt sur les caractéristiques des couches minces de ZnS, nous avons réalisé une variété de séries d'échantillons.

Les échantillons étudiés (numérotés) correspondant aux paramètres de déposition qui sont variés :

- L'influence de temps de dépôt (2 – 10 min) des couches minces de ZnS;
- L'influence de la quantité de spray (10 – 50 ml/h) de chaque dépôt des films minces;
- L'influence de dopant (Pb) et de sa concentration (0.5 - 2%) dans la solution de départ
- L'influence de dopant (Br) et de sa concentration (0.5 - 2%) dans la solution de départ

III.6. Conditions expérimentales :

Les couches minces de ZnS non dopé et/on dopé plomb et brome sont déposées sur des substrats en verre par le technique spray. Le tableau (III.1) présente les différents paramètres optimisés pour la préparation de nos échantillons. Le paramètre le plus important dans la technique spray est la température du substrat et le dopage du matériau. Vu son effet sur les propriétés structurales, optiques et électriques des échantillons, nous avons sélectionné pour notre étude une température de substrat de 450 °C en se basant sur les études antérieures

réalisées au laboratoire des couches minces et applications (LPCMA) de l'université de Biskra.

La concentration des précurseurs et le temps de dépôt sont des paramètres qui influent sur l'épaisseur. Le débit de la solution, la distance atomiseur-substrat et la concentration de dopage sont des paramètres influençant les propriétés de la couche [19].

Tableau III.5: Tableau récapitulatif des conditions expérimentales des 4 séries de dépôt.

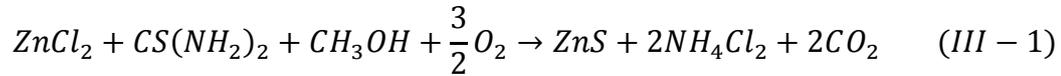
La série	Molarité (M) mol/l	Distance substrat-atomiseur (cm)	Température de substrat (T _S)°C	Temps de dépôts (min)	Débit de spray solution (ml/h)	Taux de dopage (%. at)
Série N°1 Débit de spray	0.1 de ZnCl ₂ 0.1 de (NH ₂) ₂ CS	5	450	6	10	0
					20	
					30	
					40	
					50	
Série N°2 Temps de dépôt	0.1 de ZnCl ₂ 0.1 de (NH ₂) ₂ CS	5	450	2	50	0
				4		
				6		
				8		
				10		
Série N°3 Dopé à Br	0.1 de ZnCl ₂ 0.1 de (NH ₂) ₂ CS	5	450	3	50	0.5
						1
						1.5
						2
Série N°4 Dopé à Pb	0.1 de ZnCl ₂ 0.1 de (NH ₂) ₂ CS	5	450	3	50	0.5
						1
						1.5
						2

III.7. Étapes d'élaboration des couches :

La procédure de dépôt vient tout de suite après la préparation des substrats et des solutions et se présente en plusieurs étapes (Figure III.13) :

- 1- On place le porte substrat au dessus d'une résistance dont l'alimentation est reliée à un régulateur de température ;
- 2- Pour éviter le choc thermique des substrats le porte substrat est chauffée progressivement de la température ambiante jusqu'à la température choisie pour les dépôts (450⁰C);
- 3- Lorsque le chauffage est réalisé, on fixe le débit de la solution et l'amplitude de l'onde sonore (40%).
- 4- Des gouttelettes très fines sont pulvérisées sur le substrat chauffé ;

- 5- La réaction chimique conduit à la formation d'une couche mince, de telle sorte que le solvant s'évapore en raison de la réaction endothermique des deux composés formant la couche mince. La formation de la phase ZnS d'une solution peut être schématisée par la réaction globale [46]:



- 6- À la fin du processus de dépôt, on arrête le chauffage et on laisse les substrats se refroidir jusqu'à la température ambiante ;
- 7- Afin d'éviter les chocs thermiques qui risquent de casser le verre, le chauffage et le refroidissement doivent être réalisés progressivement.

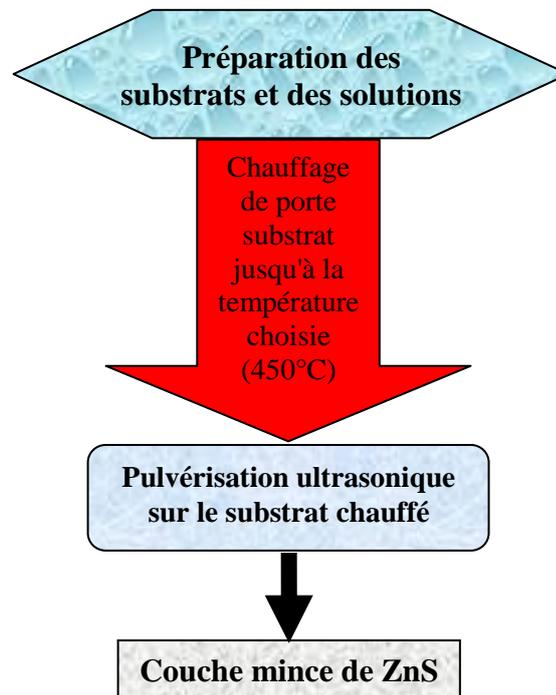


Figure III.13: Étapes d'élaboration des films de ZnS

III.8. Méthodes de caractérisation :

Il existe beaucoup de techniques permettant de faire une caractérisation structurale, optique et électrique des couches minces. Parmi ces méthodes, nous allons faire une brève description de celles que nous avons utilisées.

III.8.1. Caractérisations structurales :

III.8.1.1. Diffraction des rayons X (DRX) :

La diffractométrie de rayons X (DRX) est une technique d'analyse basée sur la diffraction des rayons X sur la matière [47,48]. C'est une méthode d'analyse non destructive des matériaux cristallins. Elle permet d'avoir des informations sur la microstructure des couches minces, c'est-à-dire sur la nature et la phase cristallographique, sur la taille de

crystallites ainsi que sur les directions cristallographiques préférentielles de croissance des cristallites (texture), et d'autres paramètres structuraux comme l'état des contraintes à l'intérieur du dépôt.

Principe de la méthode :

Le principe de cette méthode est basé sur la loi de Bragg qui est définie par la relation [49] :

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

où : n nombre entier correspondant à l'ordre de diffraction, λ longueur d'onde du rayonnement et d distance réticulaire.

En considérant un matériau cristallin dont les plans réticulaires sont séparés par une distance (d_{hkl}). Ce matériau est bombardé par un faisceau des rayons X monochromatique de longueur d'onde (λ) et faisant un angle de diffraction (θ) avec les plans. Le principe de la diffraction des rayons X est présenté sur la figure III.14.

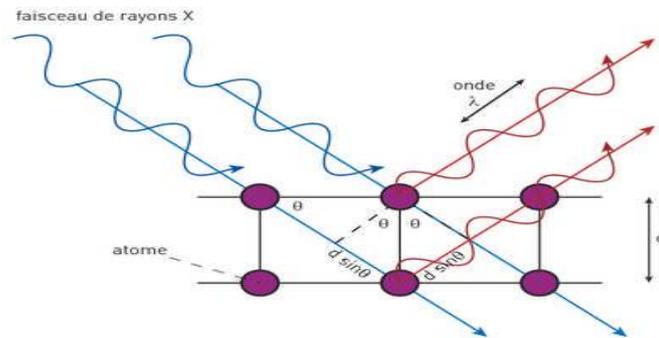


Figure III.14: Schéma de diffraction des rayons X par une famille de plans réticulaires [50]

Nos mesures ont été effectuées sur un diffractomètre en utilisant la géométrie Bragg-Brentano (θ - 2θ). Ce mode de diffraction consiste à mesurer l'intensité diffractée par un déplacement de l'échantillon et du détecteur simultanément et respectivement avec un angle θ et 2θ . Les rayons X ont été produits à partir d'une source de radiation CuK_α de longueur d'onde $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$.

Après diffraction, on obtient un diffractogramme du faisceau diffracté en fonction de l'angle de diffraction 2θ ou de la distance réticulaire d (en Å). L'identification des phases présentes dans un échantillon se fait par comparaison de son diffractogramme (positions et intensités des raies diffractées) avec des diffractogrammes de phases connues. Les positions des pics, leurs intensités, leurs largeurs et leurs formes fournissent des informations importantes concernant la nature et les propriétés structurales et microstructurales du matériau. Donc Par la loi de Bragg, on peut donc associer chaque pic à un plan atomique

imaginaire. On sait que ces plans peuvent être désignés par des indices de Miler (hkl). On peut donc de même associer ces indices (hkl) aux pics de diffraction (voir figure III.15) [51].

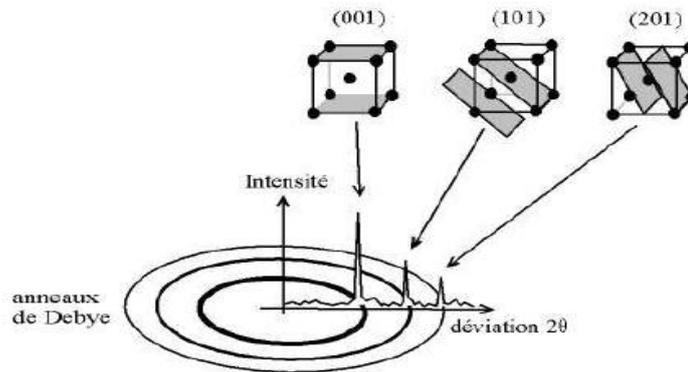


Figure III.15: Indexation des pics : association d'un pic de diffraction et d'un plan (hkl)

Pour la caractérisation structurale de nos différentes couches minces, on a utilisé le diffractomètre du type BRUKER-AXS type D8 de l'université Mohammed Khider Biskra, avec une radiation monochromatique Cu-K α ($\lambda = 1.541838 \text{ \AA}$), et une tension de 40 KV et un courant égal à 40 mA. Ce dernier est représenté sur la figure III.16 :



Figure III.16: Diffractomètre du type BRUKER-AXS type D8.

III.8.1.2. Détermination des contraintes et de la taille des grains :

➤ Taille des grains :

La taille des cristallites des différents échantillons a été déterminée tout d'abord à partir des spectres des diffractions en utilisant la relation de Sherrer [52]:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (III - 3)$$

Où

D est la taille des grains, K le facteur de forme (≈ 0.94), λ est la longueur d'onde du faisceau de rayon X, θ est l'angle de diffraction et β est la largeur à mi-hauteur (exprimée en radian) (figure III.17).

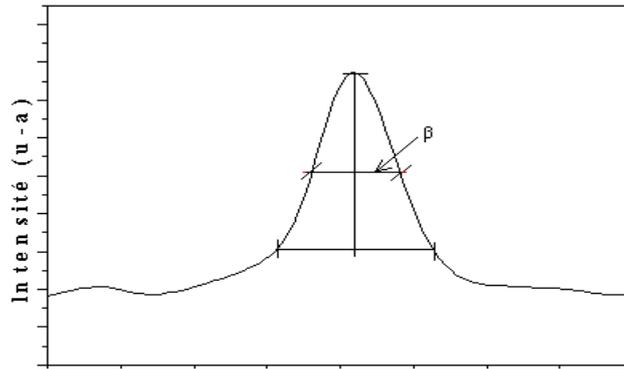


Figure III.17: illustration montrant la définition de β à partir de la courbe de diffraction des rayons X.

➤ **Détermination des contraintes :**

L'effet des contraintes se traduit sur les diffractogrammes par un déplacement des pics de diffraction. La comparaison entre les fiches J.C.P.D.S et l'enregistrement du spectre de l'échantillon nous permettra de déterminer les paramètres de mailles. En effet, à chaque angle de diffraction correspond un plan réticulaire (h, k, l) et une distance d par la formule de Bragg. Or nous savons que pour une maille, il existe une relation reliant les plans (h, k, l) et la distance inter réticulaire d intervenant dans les paramètres de maille de l'échantillon [53].

Le Sulfure de zinc ZnS se cristallise sous deux types de structures : hexagonale et blende cubique de zinc (sphalérite).

Pour la structure cubique, la constante de maille (a) est déterminée à partir de la relation [54]:

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (III - 4)$$

Pour la structure hexagonale, la constante de maille est déterminée à partir de la relation [54]:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left[\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right] + \frac{l^2}{c^2} \quad (III - 5)$$

Ou : a et c étant les paramètres de maille.

La mesure des paramètres de maille donnera une indication sur l'état de contraintes des couches déposées par comparaisons aux valeurs théoriques (hexagonale : $c_0 = 6.25 \text{ \AA}$, cubique : $a_0 = 5.406 \text{ \AA}$) paramètre de maille de ZnS [55].

Pour la structure hexagonale les contraintes internes peuvent être calculées à partir des expressions suivantes [56] :

$$\sigma = \left(2C_{13} - \frac{(C_{11} + C_{12})C_{33}^{couverte}}{C_{13}} \right) e_{zz} \quad (III - 6)$$

$$\text{Avec } C_{33}^{\text{couche}} = \frac{0.99C_{33}^{\text{cristal}}}{(1-e_{zz})^4} \text{ et } e_{zz} = \frac{C_0 - C}{C_0}$$

Où C_{ij} ; les constantes élastiques de ZnS données par les valeurs suivantes:

$$C_{11} = 209.7 \text{ GPa}, C_{12} = 121.1 \text{ GPa}, C_{13} = 105.1 \text{ GPa}, C_{33} = 210.9 \text{ GPa}.$$

Pour la structure cubique, les contraintes internes peuvent être calculées à partir des expressions suivantes [57] :

$$\delta = \frac{Y(a - a_0)}{2a\gamma} \quad (\text{III} - 7)$$

Ici, Y est le module de Young de ZnS (75 GPa), a la constante de maille mesurée à partir des données de XRD, a_0 la constante de maille théorique (5,406 Å) et γ est le rapport de Poisson (0,28) pour ZnS.

III.8.1.3. La microscopie électronique à balayage (MEB) :

Le microscope électronique à balayage (MEB) (scanning electron microscope-SEM en anglais) peut être utilisée pour l'étude analytique des surfaces sous fort grossissement et observer la morphologie des films minces. Par rapport au microscope optique, il présente l'avantage essentiel d'une résolution accrue et d'une profondeur de champ importante, d'autre part le bombardement d'une surface par des électrons peut induire tout un ensemble de phénomènes exploitables pour l'analyse. Le grossissement d'un MEB varie généralement de 20 à 10^5 , tandis que la résolution est typiquement de 10 nm et peut dans certains matériaux descendre à moins de 3nm [58]. Cette technique de mesure permet de visualiser la surface des couches de ZnS, et observer les détails.

➤ Le principe de fonctionnement :

Son principe est basé sur l'interaction électron-matière. Il utilise un faisceau d'électrons très fin produit par un « canon à électrons » (le diamètre du faisceau varie de 30 à 200 Å) qui balaye point par point la surface de l'échantillon à l'aide d'un système de lentilles électroniques. L'interaction du faisceau avec l'objet crée différentes émissions de particules qui sont analysées à l'aide de détecteur approprié : électrons secondaires, électrons rétrodiffusés, électrons transmis, émission de rayons de X, électrons Auger...). Captée de façon synchrone avec le balayage du faisceau sur l'échantillon, l'intensité de chacun de ces signaux module la luminosité d'écran de télévision donnant des images noir et blanc que l'on peut mixer entre elles [58]. La présentation schématique du principe est illustrée sur la Figure (III.18).

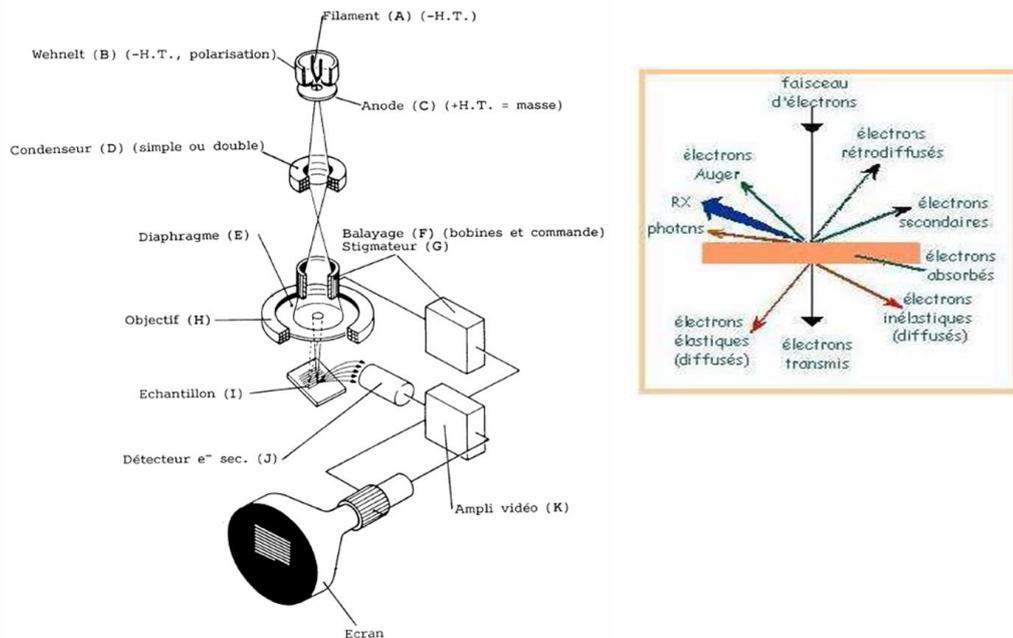


Figure III.18: Schémas de principe du Microscope électronique à balayage

Pour notre études, les images MEB ont été obtenues par un appareil de type « **JEOL, model JSM 6360LV microscope électronique à balayage à effet de champ** » de centre de développement des technologies avancées de baba hassen –Alger



Fig. III.19: JEOL, model JSM 6360LV microscope électronique à balayage à effet de champ.

III.8.2. Caractérisations optiques :

III.8.2.1. La spectroscopie UV-visible :

Les domaines de la spectroscopie sont généralement distingués selon l'intervalle de longueur d'onde dans lequel les mesures sont réalisées. On peut distinguer les domaines suivants : ultraviolet, visible, infrarouge et micro-onde. Dans notre cas, nous avons utilisé un spectrophotomètre UV-Vis d'université Mohamed kheider-Biskra de type (PerkinElmer Lambda 25 UV/VIS Spectromètre) enregistreur à doubles faisceaux, dont le principe de

fonctionnement est représenté sur la figure II.20, par lequel nous avons pu tracer des courbes représentant la variation de la transmission en fonction de la longueur d'onde dans le domaine de l'UV-visible et proche de l'infrarouge (200–1100nm). Ces courbes on peut déterminer : l'épaisseur du film, le seuil d'absorption optique, le coefficient d'absorption, la largeur de la bande interdite, le désordre (énergie d'Urbach), l'indice de réfraction [59].

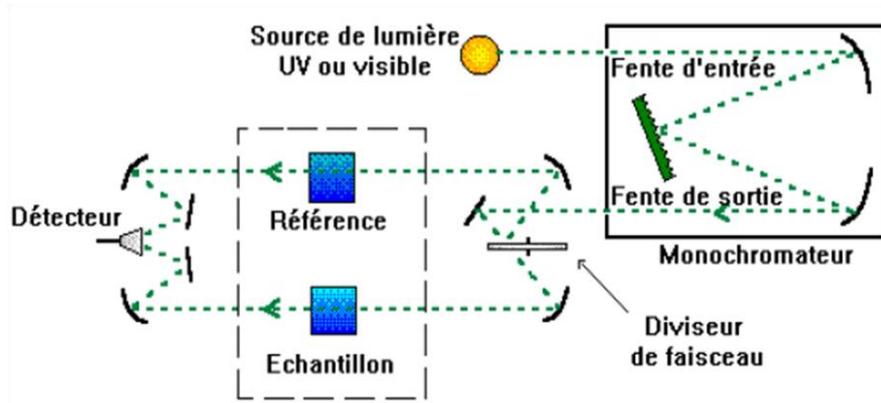


Figure III.20: Représentation schématique du spectrophotomètre UV-Visible

III.8.2.2. Extraction des informations:

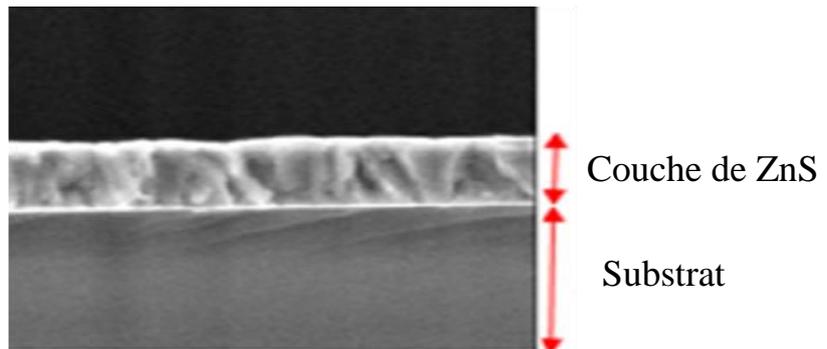
III.8.2.2.1. Mesure de l'épaisseur (e):

Pour déterminer l'épaisseur de nos échantillons, nous avons utilisé deux méthodes :

➤ **Mesure d'épaisseur par MEB :**

Pour notre étude on a mesuré l'épaisseur des couches minces directement à partir des photos MEB, à l'aide d'un logiciel qui s'appelle Visio-mètre.

Figure III.21: Mesure directe de l'épaisseur de la couche de ZnS à partir l'image obtenue par MEB



➤ **Mesure de l'épaisseur par poids méthode :**

Pour calculée l'épaisseur de notre échantillons nous avons utilisée aussi la méthode de poids selon la relation [60] :

$$\text{épaisseur}(e) = \frac{m}{\rho \times a} \quad (\text{III} - 8)$$

Où m = masse du film déposé, ρ = masse volumique de ZnS et a = surface de film

III.8.2.2.2. Détermination des coefficients d'absorption :

Pour déterminer le coefficient d'absorption (α), nous avons utilisé la relation de Bouguer- Lambert-Beer [61] :

$$T = e^{-\alpha d} \quad (III - 9)$$

Ou:

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln\left(\frac{100}{T(\%)}\right) \quad (III - 10)$$

d : épaisseur de l'échantillon.

T : transmission mesurée(%).

III.8.2.2.3. Estimation de la valeur de la bande interdite (E_g) :

La bande interdite d'un semi-conducteur correspond à l'énergie minimale entraînant le phénomène d'absorption de photons. L'absorption fondamentale correspond à l'excitation d'un électron de la bande de valence vers la bande de conduction et ce seuil brutal de l'absorption peut être utilisé pour déterminer la valeur de la bande interdite (gap) [62].

Pour un gap direct tel que celui du ZnS α s'exprime en fonction du gap (E_g) selon l'équation de

Tauc [63] :

$$\alpha hv = K(hv - E_g)^{\frac{1}{2}} \quad (III - 11)$$

Où E_g est l'énergie du gap optique, K est une constante et hv est l'énergie d'un photon.

Ainsi, si l'on trace $(\alpha hv)^2$ en fonction de l'énergie d'un photon $E = hv$ (sachant que $hv[\text{eV}] = hc/\lambda(\text{\AA}) = 12400/\lambda(\text{\AA})$) et que l'on extrapole la partie linéaire de $(\alpha hv)^2$ jusqu'à l'axe des abscisses (c'est-à-dire pour $(\alpha hv)^2 = 0$), on obtient la valeur de E_g , Figure III.22.

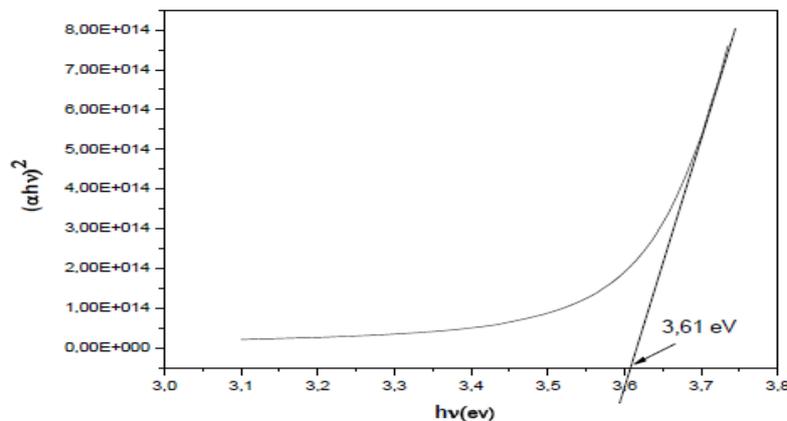


Figure III.22: Détermination du gap d'énergie E_g par l'extrapolation linéaire à partir de la variation de $(\alpha hv)^2$ en fonction de l'énergie du spectre hv pour un film de ZnS.

III.8.2.2.4. détermination de l'énergie d'Urbach E_u (Désordre) :

Lorsque dans un matériau se produisent des variations de distances interatomiques, de longueurs ou d'angles de liaison, il apparaît ce qu'on appelle un «désordre (région d'Urbach)».

Nous avons reporté en coordonnées semi-logarithmiques la variation du coefficient d'absorption, en fonction de l'énergie des photons. Dans cette région, appelée la région d'Urbach, le coefficient d'absorption peut être exprimé par la relation suivante [64] :

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{h\nu}{E_u}\right) \quad (III - 12)$$

α_0 : est constant

E_u : l'énergie d'urbach

En traçant $\ln(\alpha)$ en fonction de $h\nu$, on peut accéder la valeur de E_u .

$$\ln(\alpha) = \ln(\alpha_0) + \frac{h\nu}{E_u} \quad (III - 13)$$

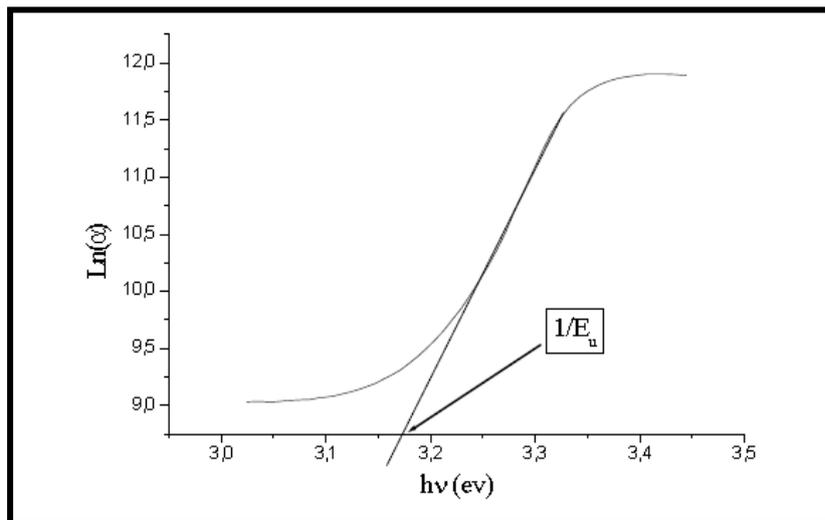


Figure III.23: Détermination d'énergie d'Urbach de la couche mince cristalline de ZnS.

III.8.2.2.5. L'indice de réfraction (n) :

L'indice de réfraction (n) des couches minces de ZnS élaborées varie en fonction des différents paramètres. Il est calculé en utilisant le modèle de Herve – Vandamme. Herve et al ont proposé une relation entre l'énergie de gap (E_g) et l'indice de réfraction (n) d'un matériau semi-conducteur, exprimée selon la relation suivante [65] :

$$n^2 = 1 + \left(\frac{A}{E_g + B}\right)^2 \quad (III - 14)$$

Où A et B sont des constantes en tant que A = 13,6 eV et B = 3,4 eV

III.8.3. Caractérisations électriques (Mesure de résistivité) :

La grandeur le plus souvent déduite, à partir de mesures ohmiques, est la résistivité électrique (ρ). Elle représente l'inverse de la conductivité (σ).

III.8.3.1. La méthode quatre points :

Pour mesurer la résistivité électrique, plusieurs dispositifs ont été développés. Nous nous intéressons ici à la méthode dite quatre pointes. Le terme pointe signifie ici que le contact au niveau de la couche mince s'effectue de manière ponctuelle par le biais d'une électrode en forme de pointe le plus généralement en or. Deux géométries de mesure peuvent exister: pointes alignées et pointes disposées en carré [66]. Dans la configuration des 4 pointes alignées, les deux pointes externes servent à amener le courant I tandis que les deux pointes internes permettent la mesure de la différence de potentiel U . Ces électrodes sont disposées de manière équidistante et possèdent une distance a (Figure III.24).

Lorsque la distance a entre les bornes est très supérieure à l'épaisseur du film mince, *i.e.* $d \ll a$ (l'épaisseur est négligeable par rapport aux autres dimensions), les dimensions latérales peuvent être considérées comme infinies. Dans ce cas, un modèle bidimensionnel de la conduction est considéré "une propagation cylindrique des lignes de champs dans la couche mince" et donne:

$$\frac{U}{I} = K \frac{\rho}{d} \quad (III - 15)$$

Où :

ρ : la résistivité de la couche, d : l'épaisseur et le coefficient K , $K = \frac{\ln 2}{\pi}$

Le rapport $\frac{\rho}{d}$ caractérisant la couche se note R_s et s'exprime en Ω . A un coefficient K prêt, R_s est le rapport entre la tension U et le courant I .

D'après les considérations précédentes, nous avons la formule pour déduire **la résistivité de la mesure quatre pointes** en connaissant l'épaisseur: (Valeur pratique : $1/K = 4.532$)

$$\rho = \left(\frac{\pi U}{\ln 2 I} \right) d = R_s d \quad (III - 16)$$

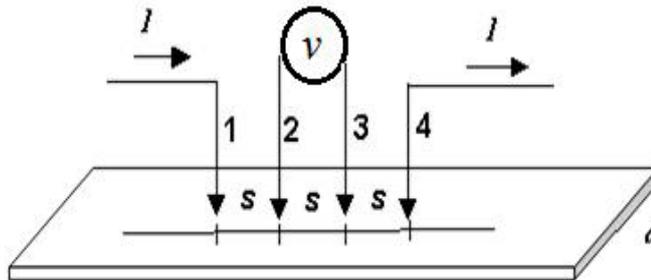


Figure III.24: Schéma de principe de la méthode de quatre pointes.

III.8.3.2. Dispositif de mesure:

Pour connaître directement la résistance surfacique R_s , nous avons employé **un dispositif quatre pointes**, modèle **JANDEL RM 3000**. La sonde est constituée de quatre contacts alignés et régulièrement espacés, figure III.25.

Ces mesures ont été faites sous la direction de: Pr. Mohamed Moumni au niveau des laboratoires d'analyse: LPCMA de l'Université de Mohamed kheider-Biskra



Figure III.25: Photographie du dispositif de mesure 4 pointes
[LPCMA Université de Mohamed kheider]

III.9. Conclusion :

Dans ce chapitre nous avons présenté les techniques de dépôt et de caractérisation adoptées dans notre étude. Nous avons rappelé le principe de dépôt par spray et ensuite présenté le système de dépôt que nous avons réalisé au laboratoire. Dans la deuxième partie de ce chapitre nous avons décrits les différentes techniques de caractérisation utilisées pour analyser et déterminer les différentes propriétés structurales, optiques et électrique des films élaborés.

Références du Chapitre III :

- [1] D.R. Acosta , E.P. Zironi , E. Montoya , W. Estrada , About the structural, optical and electrical properties of SnO₂ films produced by spray pyrolysis from solutions with low and high contents of fluorine , Thin Solid Films, 288 (1996) 1-7
- [2] D. Gal, G. Hodes, D. Lincot and H.W. Schock, Thin Solid Films 361-362 (2000) 79.
- [3] S. Yano, R. Schroeder, B. Ullrich and H. Sakai, Thin Solid Films, 423 (2003) 273.
- [4] D. Barreca, A. Gasparotto, C. Maragno, E. Tondello and C. Sada, Chem. Vapour Depos, 10 (2004) 229.
- [5] Y. Kavanagh and D.C. Cameron, Thin Solid Films, 398-399 (2001) 24.

- [6] M.A. Hernandez-Fenollosa, M.C. Lopez, V. Donderis, M. Gonzalez, B. Mari and J.R. Ramos-Barrado, *Thin Solid Films*, 516 (2008) 1622
- [7] P.O'Brien and J.McAleese, *J. Mater.Chem*, 8 (1998) 2309.
- [8] Alam, M.J. and D.C. Cameron.. Investigation of Annealing Effects on Sol–Gel Deposited Indium Tin Oxide Thin Films in Different Atmospheres. *Thin Solid Films*, 420-421 (2002) 76-82.
- [9] H.Cachet, J.Bruneaux, G.Folcher, C.Le´vy-Cle´ment, C.Vard, M.Neumann Spallart, *Sol.EnergyMater.Sol.Cells*, 46(1997)101.
- [10] S. Guitouni, Corrélation entre les propriétés thermophysiques des gouttelettes et les propriétés des couches minces déposées par le procédé spray, Mémoire de Magister, Université Mentouri, Constantine, (2010).
- [11] J. Garnier, Elaboration de couches minces d'oxydes transparents et conducteurs par spray cvd assiste par radiation infrarouge pour applications photovoltaïques, thèse de doctorat, l'École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers Paris Tech, (2009)
- [12] F. Caillaud, A. Smith & J-F. Baumard, *Jour. Of Europ. Ceram. Societ*, 9 (1992) 447-452.
- [13] I. Wuled Lenggoro, Yun Chan Kang, Takafumi Komiya, Kikuo Okuyama and Noboru Tohge, *Jpn. J. Appl. Phys*, Vol. 37 (1998) pp. L 288-L 290.
- [14] David Vaufrey, Réalisation d'OLED à émission par la surface: Optimisation de structures ITO/ semiconducteurs organiques, Thèse de doctorat, UMR CNRS 5512, (2003).
- [15] C. Mazon, J. Muci, A. Sa-Neto, A. Ortiz-Conde and F.J. Garcia, *CH2953-8/91/10000-1156. IEEE*, (1991)
- [16] M. Robles, J. Taguena- Martinez, J.A. del Rio, *Thin solid films* 293 (1997) 320-326.
- [17] I. Wuled Lenggoro, Kikuo Okuyama, Juan Fernandez de la Mora and Noboru Tohge, *J. Aerosol Sci.* Vol. 31, No. 1 (2000) pp. 121-136.
- [18] B. Correa-Lozano, CH. Comninellis, A. De Battisti, *Journal Of Applied Electrochemistry*, 26 (1996) 83-89.
- [19] A. Douayar, Contribution à l'étude des propriétés structurales, optiques et électriques des couches minces de l'oxyde de zinc (ZnO) dopé (fluor, indium, aluminium et néodyme), Thèse de doctorat, Université Mohammed V-Agdal, Rabat – Maroc, (2013)
- [20] M. Gaidi, Films minces de SnO₂ dopés au platine ou au palladium et utilisés pour la détection des gaz polluants : analyses *in-situ* des corrélations entre la réponse électrique et le comportement des agrégats métalliques, thèse de doctorat, L'institut national polytechnique de grenoble, (1999).
- [21] D. Perednis & Ludwig J. Gauckler, Thin Film Deposition Using Spray Pyrolysis, *Journal of Electroceramics*, 14 (2005) 103–111.

- [22] S. Rahmane, Elaboration et caractérisation de couches minces par spray pyrolyse et pulvérisation magnétron, thèse de doctorat, Université Mohammed Khaïder Biskra, (2008).
- [23] A. Derbali, L'effet de la distance du Bec et la température du substrat sur les propriétés des couche minces d'oxyde de zinc (ZnO), thèse de magister, Université Mohamed Khider Biskra, (2011).
- [24] S.Ilican, Y.Caglar, M.Caglar, F.Yakuphanoglu, Science Direct, Physica; E.35, (2006)131-138.
- [25] M.Hee Choi, T.Young Ma, Materials letters, (2007).
- [26] G. K.Weohner, Phys.Rev, (1971) pp.690.
- [27] A. Bougrine, A. El Hichou, M. Addou, J. Ebothé, A. Kachouna, M. Troyon, Materials Chemistry and Physics, 80 (2003) 438-445.
- [28] B.J. Lokhande, P.S. Patil, M.D. Uplane, Materials Letters, 57 (2002) 573-579.
- [29] Jinsoo Song, I-Jun Park and Kyung-Hoon Yoon, Journal of the Korean Physical Society, Vol. 29, No. 2 (1996) pp. 219-224.
- [30] S. Roy and S. Basu, Bull. Mater. Sci., Vol. 25, No. 6 (2002) pp. 513-515.
- [31] Raoul Schroeder, Characterization of organic and inorganic optoelectronic semiconductor devices using advanced spectroscopic methods, Faculty of the Virginia Polytechnic Institute and state University, Blacksburg, VA, (2001).
- [32] F.Jousef Haug, High efficiency thin film passivated silicon solar cells and modules- THIFIC-thin film on crystalline Si, Thesis of doctorat, Swiss Fédéral Institute of technologie Zurich, (2001).
- [33] M. Othmane, Dépôt et caractérisation des couches minces d'oxyde de Zinc par spray pyrolyse ultrasonique, Mémoire de magister, Université Mohamed khider-Biskra, (2010).
- [34] Miruna Dobre, caracterisation stochastique des sprays ultrasoniques: le formalisme de l'entropie maximale, thèse de doctorat, Université de Catholique de Louvain, (2003).
- [35] N. Tug luog lu, S. Karadeniz, Altındal, Effect of series resistance on the performance of silicon Schottky diode in the presence of tin oxide layer, Applied Surface Science, Vol. 239, Issues 3-4, (2005) pp 481-489
- [36] Aicha Chennoufi, L'effet de la molarité et de la température du substrat sur les propriétés des couches minces d'Oxyde d'Indium déposées par spray Ultrasonique, thèse de magister, Université Mohamed Khider Biskra, (2012)
- [37] A. Antony, K.V. Murali, R. Manoj, M.K. Jayaraj, Mater. Chem. Phys, 90 (2005) 106.
- [38] N. Kamoun Allouche, T. Ben Nasr, N. Turki Kamoun, C. Guasch, Mater. Chem. Phys, 123 (2010) 620.
- [39] T. Iwashita, S. Ando, Thin Solid Films, 520 (2012) 7076.

- [40] Tingzhi Liu, Huan Ke, Hao Zhang, Shuwang Duo, Qi Sun, Xiaoyan Fei, Guyue Zhou, Hui Liu, Lijuan Fan, Effect of four different zinc salts and annealing treatment on growth, structural, mechanical and optical properties of nanocrystalline ZnS thin films by chemical bath deposition, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 26 (2014) 301–311.
- [41] Fiche signalétique chlorure de zinc, Laboratoire MAG Québec INC, Canada
- [42] Fiche signalétique Thiourée, Anachemia, Canada.
- [43] Fiche de données de sécurité Plomb de nitrate, Sigma-Aldrich.com
- [44] Fiche de données de sécurité Bromure de sodium, labkem.com
- [45] Souhir Semmari, L'effet de la molarité et de la température du substrat sur les propriétés des couches minces d'Oxyde d'Etain (SnO_2) déposées par spray Ultrasonique, Thèse de magister, Université Mohammed Khider, (2012).
- [46] Imen Bouhaf Kherchachi, Hanane Saidi, Abdallah Attaf, Nadir Attaf, Adel bouhdjar, Hamza bendjdidia, youcef Benkhetta, Rahil Azizi, Mohamed Jlassi, Influence of solution flow rate on the properties of SnS_2 films prepared by ultrasonic spray, *Optik* 127 (2016) 4043–4046.
- [47] Ron Jenkins and R. L. Snyder. Introduction to X-ray powder diffractometry. Number v. 138 in *Chemical analysis*. Wiley, New York, (1996).
- [48] J Ian Langford and Daniel Louër. Powder diffraction. *Reports on Progress in Physics*, 59(2) (1996) 131.
- [49] Y.P. Venkata Subbaiah, P. Prathap, K.T. Ramakrishna Reddy, Structural, electrical and optical properties of ZnS films deposited by close-spaced evaporation, *Applied Surface Science*, 253 (2006) 2409–2415.
- [50] M. Farida, Préparation et caractérisation de couches minces d'oxyde de titane (TiO_2) et du couple d'oxydes ($\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$), Thèse de magister, Université Mentouri Constantine, (2012).
- [51] Benyahia Kaddour, Élaboration et réalisation des couches antireflets par voie Physique, thèse de doctorat, Université Hadj Lakhdar Batna, (2015).
- [52] Ramasamy.V, Praba. K, Murugadoss. G, Study of optical and thermal properties in nical doped ZnS nanoparticles using Surfactants, *Superlattices Microstruct*, 51(2012) 699–714.
- [53] Adel Bouhdjer, Study of Thin Layers of Indium Oxide (In_2O_3) Elaborated by Chemical Means, thèse de doctorat, Université Mohammed Khider, (2016).
- [54] Nada M. Saeed, Structural and Optical Properties of ZnS Thin Films Prepared by Spray Pyrolysis Technique, *Journal of Al-Nahrain University*, Vol.14 (2) (2011) pp.86-92
- [55] K.T.R. Reddy, T.B.S. Reddy, I. Forbes, R.W. Miles, *Surf. and Coat. Techn*, 151-152 (2002) 110-113.

- [56] B Barman and K C Sarma, Structural characterization of PVA capped ZnS nanostructured thin films, *Indian J Phys*, 86(8) (2012) 703–707.
- [57] Lamri Sabah, *Élaboration et Caractérisation des Couches Minces de ZnO Dopées par l'Indium*, Thèse de magister, Université Mohamed kheider-Biskra, (2012)
- [58] J. Faerber, *Microscopie électronique à balayage Microanalyse X par sonde électronique*, Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg, (2004)
- [59] Souhir Semmari, *L'effet de la molarité et de la température du substrat sur les propriétés des couches minces d'Oxyde d'Etain (SnO₂) déposées par spray Ultrasonique*, Thèse de magister, Université Mohamed kheider-Biskra, (2012)
- [60] Jyoti P.Borah, J.Barman, K.C.Sarma, Structural and optical properties of ZnS nanoparticles, *Chalcogenide Letters*, Vol. 5, No. 9 (2008) pp 201- 208
- [61] J. L. Van Heerden, R.Swanepoel, *Thin Solid Films*, 299 (1997) 72-77
- [62] G. Kim, J. Bang, Y. Kim, S.K. Rout. S.I. Woo, *Appl. Phys. A*, 97 (2009) 821–828.
- [63] Aixiang Wei, Jun Liu, Mixue Zhuang, YuZhao, Preparation and characterization of ZnS thin films prepared by chemical bath deposition, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 16 (2013) 1478–1484.
- [64] F. Paraguay, W. Estrada, D.R. Acosta, E. Andrade, M. Miki-Yoshida, *Thin Solid Films*, 350 (1999) 192.
- [65] P. Herve, L.K.J. Vandamme, *Infrared Phys*, 35 (1994) 609.
- [66] E. Karmazsin, *Thermoconductivité du solide*, *Techniques de l'ingénieur*, Vol P1300 (2001) 1.

Chapitre IV

L'effet de l'épaisseur sur les propriétés des couches minces de ZnS

IV.1. Introduction :

Les semi-conducteurs de groupe II-VI ont de grande importance et ce en raison de leurs diverses applications. Parmi ces derniers, la couche mince de ZnS, est la plus appropriée dans les dispositifs optoélectroniques [1]. Un réel travail d'optimisation est nécessaire pour définir les meilleures conditions de préparation, ce qui exige une analyse systématique (statistique) des propriétés optiques et électriques du matériau élaboré.

L'objectif de ce chapitre est de présenter l'influence du temps de dépôt et du débit de la solution sur les propriétés structurales, optiques et électriques de nos échantillons des couches minces de ZnS élaborées par le technique spray ultrasonique et discuter, les résultats expérimentaux.

IV.2. Influence de temps de dépôt sur la qualité des films minces de ZnS :

IV.2.1. Propriétés structurales :

IV.2.1.1. Diffraction des rayons X :

La structure cristalline des couches déposées a été déterminée à l'aide de la technique de la diffraction des RX en utilisant un diffractomètre de type BRUKER-AXS type D8, de configuration $\theta - 2\theta$ et ayant une source de radiation CuK_α de longueur d'onde $\lambda = 0.15418$ nm. Nous avons représenté sur la figure IV.1 ci-dessous un diagramme de diffraction typique des couches minces de ZnS déposées à température de 450 °C et à différentes temps. Tous les films ont montré la plupart un pic intense à $2\theta = 28.7^\circ$, qui correspond au plan (1 1 1), l'orientation préférées de la phase cubique de β -ZnS (Le modèle obtenu de XRD de cette étude est JCPDS carte N° : 55-0566) [2]. La netteté et l'intensité du pic indique la bonne cristallinité des couches de ZnS déposées. En effet l'orientation préférentielle (111) est la plus rencontrée et elle a été rapportée par plusieurs auteurs [3, 4, 5]. On observe aussi de la figure IV.1 les augmentations de l'intensité maximale de pic l'orientation (1 1 1) avec d'augmentation de temps de dépôt, il devient plus étroit et intense quand le temps de dépôt est égale à 10 minutes. Ceci dépend de: films et les énergies de surface du substrat d'une part et les atomes arrivant au substrat d' autre part. La croissance est réalisée le long de la direction (111) dû à sa plus faible énergie de surface [6].

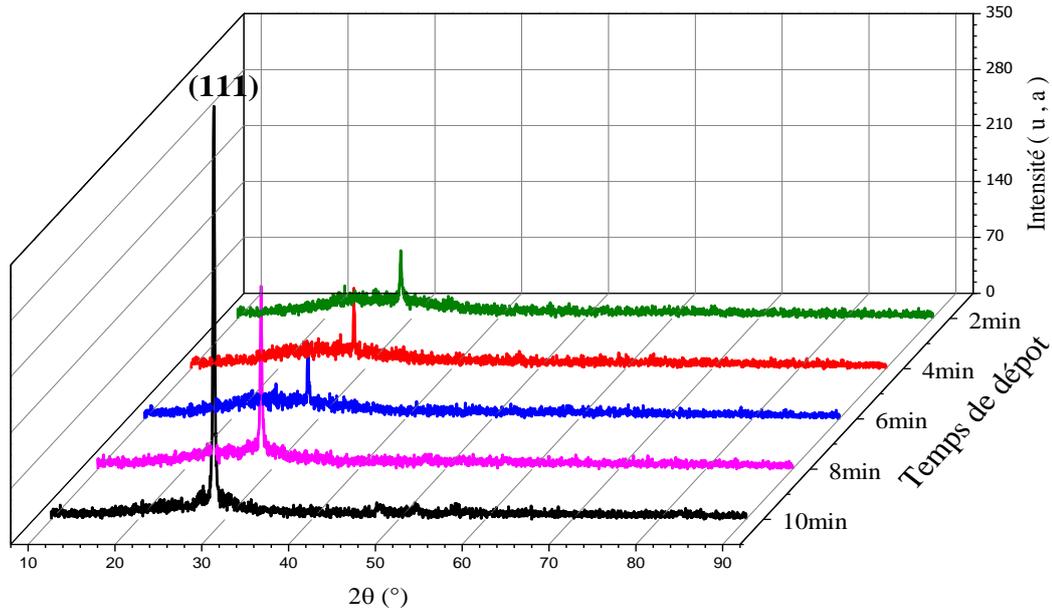


Figure III.1 : Spectres de diffraction de rayon X des couches minces de ZnS en fonction du temps de dépôt à une température du substrat de 450 °C.

IV.2.1.2. Taille des cristallites :

La taille des cristallites a été calculée à partir de la largeur à mi hauteur du pic [111], en appliquant la formule de Scherrer [7]. (Voir chapitre III (III-3)).

La variation de la taille des cristallites des films de ZnS préparés à partir de temps de dépôt sont regroupés sur le tableau IV.1.

Tableau IV.1: Influence du temps de dépôt sur la taille des cristallites des couches minces ZnS déposées par spray ultrasonique.

Temps de dépôt (mn)	Le pic (hkl)	2θ (°)	FWHM β (°)	taille des cristallites TG (nm)
2	(111)	28.7488	0.216	38
4	(111)	28.7358	0.18	45.6
6	(111)	28.806	0.2	41
8	(111)	28.7785	0.144	57
10	(111)	28.6966	0.08	102.6

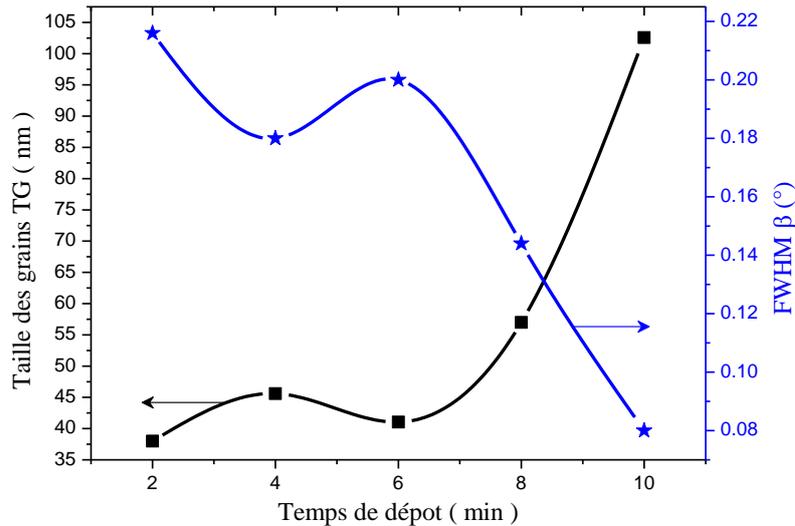


Figure IV.2: Variation de la taille des cristallites (TG) et la largeur à mi-hauteur (FWHM) de pic (111) en fonction du temps de dépôt

Dans la Figure IV.2 nous avons rapporté la variation de la taille des cristallites et la largeur à mi-hauteur (FWHM) de pic (111) en fonction du temps de dépôt. On peut observer une légère augmentation avec une augmentation des temps de dépôt entre 2 et 8 min (38-57 nm) et ce résultat est en bon accord avec les résultats rapportés par d'autres auteurs (25-60 nm) [8]. Les atomes formés à la surface du substrat peuvent être diffusés le long de la surface du substrat et former des clusters (noyaux) qui peuvent contribuer à la formation de cristallites. À faible temps de dépôt (2-8 min), la diffusion des atomes soluté sur la surface du substrat n'est pas éminente, ce qui réduit la formation des clusters. Par conséquent, la densité du centre de nucléation est faible, ce qui conduit à des cristallites plus petites.

Puis des augmentations significatives entre 8 et 10 min dans la taille des cristallites de 57 à 102 nm. Des résultats similaires ont été observés par Abdi et al. [9] (64 -104 nm) et Touatia et al. [10] (50 – 125 nm). Avec l'augmentation de temps de dépôt (6-10 min), le nombre d'atomes soluté arrivant sur la surface du substrat augmente. En conséquence, le nombre de centres de noyaux formés sur la surface du substrat est plus larges, ce qui conduit à une formation de grains plus grands [11].

L'augmentation de la taille des cristallites avec l'augmentation du temps de dépôt peut également être due à la diminution de la valeur à mi-hauteur maximale (FWHM) correspondant au pic (111) (voir figure 3) résultant de l'augmentation de l'épaisseur des films.

IV.2.1.3. Étude des contraintes :

La contrainte intrinsèque (δ) développée dans le film dû à la déviation de la constante de maille mesurée de ZnS au-dessus du la constante de maille théorique est calculée en utilisant la relation (III-7) (voir chapitre III).

L'estimation des paramètres structuraux et les résultats sont regroupés dans le tableau ci-dessous.

Tableau IV.2: Paramètres structuraux des couches minces de ZnS déposées à différentes temps de dépôt.

Temps de dépôt (mn)	Le pic (hkl)	2 θ (°)	Paramètres calculés		Référence paramètre (JCPDS carte N° 05-0566)
			a (Å)	d (Å)	
2	(111)	28.7488	5.378	3.105	a = 5.406 Å d = 3.123 Å
4	(111)	28.7358	5.38	3.107	
6	(111)	28.806	5.368	3.1	
8	(111)	28.7785	5.373	3.102	
10	(111)	28.6966	5.388	3.11	

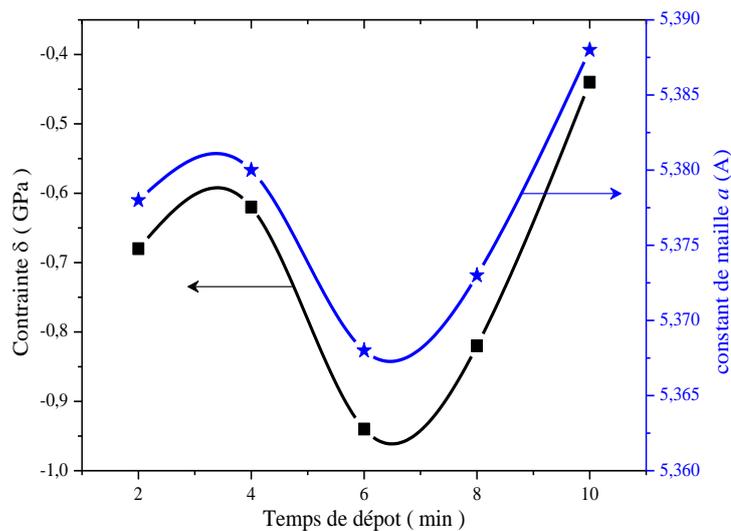


Figure IV.3 : Évolution des contraintes interne et constant de maille avec du temps de dépôt

La figure IV.3 suivante représente la variation des contraintes et la constante de maille a à différents temps de dépôt.

La contrainte est liée aux défauts dans les films. En général, la contrainte appliquée est une contrainte compressive. Comme on peut le voir, la contrainte augmente d'abord de -0,62 GPa à -0,94 GPa pour les couches minces de ZnS déposées entre 2 et 6 min, ensuite que la contrainte diminue de -0,94 GPa à -0,44 GPa avec l'augmentation du temps de dépôt. On

remarque que les contraintes ont une variation inverse à celle des tailles des cristallites (Voir la fig IV.2), car tant qu'il-y-a une diminution dans la taille des grains qui induit l'augmentation des joints des grains donc il-y-aura une augmentation dans les valeurs des contraintes. Ainsi, lorsque la taille des cristallites augmente, ce qui indique l'amélioration de la cristallinité et le nombre de défauts diminue c'est-à-dire la diminution des contraintes [12]. On peut aussi expliquer ce changement sur la contrainte des couches minces de ZnS pas la combinaison de modes croissance [13]. Ghosh et al [14] ont rapporté que la contrainte de la couche mince de ZnO déposée sur le substrat de silicium est compressive. M. Mekhnache et autres [15] rapporté que la contrainte de la couche mince de ZnO déposée sur le substrat de verre est compressive

IV.2.2. Propriétés Optiques

IV.2.2.1. Vitesse de croissance et l'épaisseur de ZnS :

La vitesse de croissance a été estimée en divisant l'épaisseur par le temps de dépôt. La variation de l'épaisseur et la vitesse de croissance (Le taux de croissance), en fonction du temps de dépôt, est montrée sur la figure IV.4. Le temps de dépôt que nous avons utilisé pour élaborer nos échantillons varie de 2 à 10 minutes. On peut constater que l'épaisseur déposée et le taux de croissance sont croissants d'une façon quasi linéaire avec le temps de dépôt. La croissance du film est contrôlée par la cinétique [16] de la réaction entre le substrat de surface chauffée et la quantité de solution qui se dépose dessus. Lorsque le temps de dépôt augmente, la masse transférant vers la surface du substrat augmente également, ce qui signifie à l'augmentation la mobilités des gouttelettes atteignant dans la surface du substrat et augmenter le nombre des particules ; par conséquent, l'augmentations la vitesses de réaction entre la surface du substrat et la solution pulvérisées sur la surface du substrat et de ce fait augmentent la vitesse de croissance qui augmente l'épaisseur des couches minces de ZnS. Zhong et al [17] ont trouvé la même variation de la vitesse de croissance et de l'épaisseur avec la variation de la concentration de la thiourée variant de 0.1 à 0.5 mol par bain chimique méthode. Alors que dans le temps de dépôt égal à 10 min, nous avons remarqué une diminution du taux de croissance. Ceci indique que les films déposés deviennent approximativement dans le cas de saturation avec l'augmentation des temps de dépôt et ceci n'est pas permet aux espèces qui arrivant sur le substrat de surface qui ont suffisamment une places appropriés pour former plus de matériaux, qui provoquent la diminution du taux de croissance.

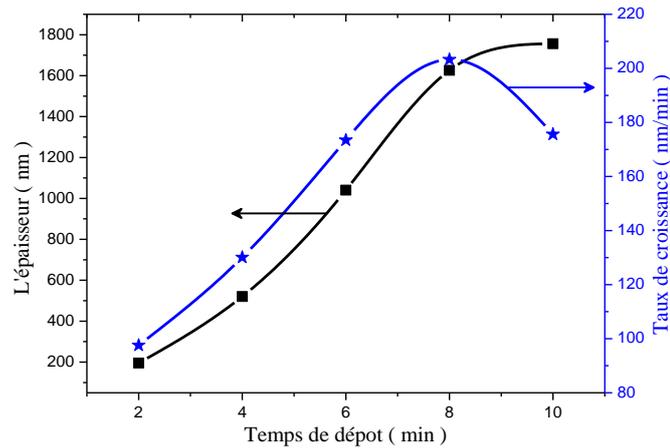


Figure IV.4 : Variation de l'épaisseur et taux de croissance des couches minces ZnS en fonction du temps de dépôt.

IV.2.2.2. Transmittance :

Figure IV. 5 montre la transmittance des couches minces de ZnS préparées à 450°C avec divers temps de dépôt. Les épaisseurs sont dans la gamme de 300 –1100 nm. Sur ces spectres on peut distinguer deux régions [18]:

- Une région d'absorption élevée : correspond à l'absorption fondamentale ($\lambda < 400\text{nm}$) dans les films de ZnS, qui est due à la transition électronique inter-bande (la bande de valence et la bande de conduction). Cette région est exploitée pour la détermination la valeur d'énergie du gap et de justifier la nature du semi-conducteur (gap direct ou de gap indirect). Quand la décroissance est abrupte le semi-conducteur est dit à gap direct. Ceci est le cas de nos films et confirme que le ZnS est un semi-conducteur à gap direct. D'autre part on observe un décalage du seuil d'absorption vers les grandes longueurs d'onde.
- une région de forte transparence ($\lambda > 450\text{ nm}$) : la valeur de la transmission est de l'ordre de 35 à 75 %. Cette valeur est rapportée par plusieurs auteurs ; ce qui confère aux couches minces de ZnS le caractère de films transparents dans le visible et peuvent donc être dédiés à l'utilisation comme fenêtres optiques pour les cellules solaires. D'autre part, nous notons l'absence des franges d'interférences dans la région de grande longueur d'onde. L'absence de ces franges d'interférences dans nos échantillons est due à la diffusion de la lumière incidente dans le matériau à cause de la rugosité d'interface air / film. Comme on remarque aussi la transmittance diminue avec l'augmentation de temps de dépôt, peut être expliqué par l'augmentation de l'épaisseur du film (loi de Beer-Lambert), et cette diminution est rapportée par plusieurs auteurs [19,20].

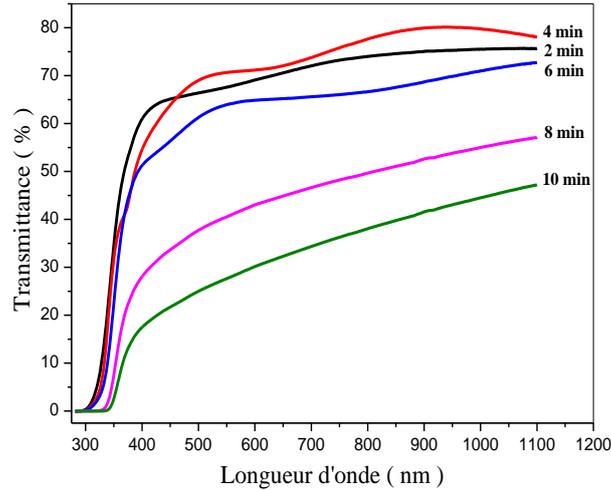


Figure IV.5 : Spectres de transmittance en fonction de la longueur d'onde des couches minces de ZnS préparés à différents temps de dépôt.

IV.2.2.3. Gap optique (E_g) et désordre (E_u) :

A partir des spectres de transmittance nous avons déduit les gaps optiques E_g et le désordre E_u dans les films ZnS suivant la méthode décrite dans le chapitre précédent. Les valeurs E_g dépendent de nombreux facteurs tels que : la structure cristalline, la nature et la concentration d'impuretés, les défauts structurels et la structure des films.

La figure IV.6 représente la variation de gap optique (E_g) et le désordre (l'énergie d'urbach E_u) des couches minces de ZnS déposées à température 450°C en fonction du temps de dépôt.

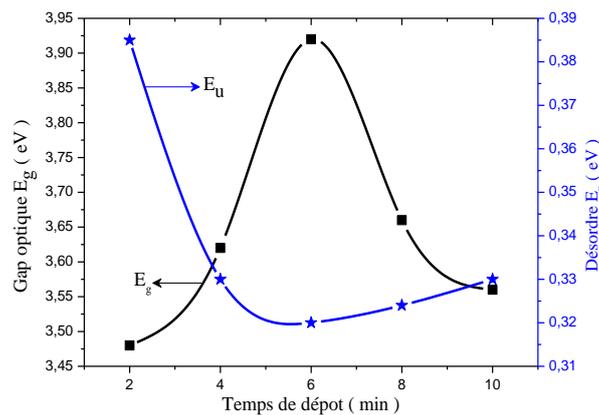


Figure IV.6: Variation du gap optique et du désordre en fonction des différents temps de dépôt.

On constate que le gap optique augmente avec le temps de dépôt, mais le désordre varie de manière inverse. Ceci indique clairement que le gap optique est contrôlé par le désordre dans le matériau.

Dans la figure IV.6, comme il peut être vu, l'énergie de gap optique des couches minces de ZnS augmente d'abord de 3,48 eV à 3,92 eV dans la gamme 2-6 min. Ce résultat est en bon accord avec celui obtenu par Elidrissi et al [21].

Cette croissance du gap optique est due à la décroissance du désordre à cause de l'augmentation de l'épaisseur, parce que l'épaisseur du film est corrélée avec l'augmentation de la densité de porteur de charges [22]. Aussi, elle peut être interprétée par l'augmentation du gap optique par l'effet «Burstein-Moss» [23], ce phénomène est lié à l'augmentation du nombre de porteurs majoritaires (électrons libres) qui caractérisent le type n du semi-conducteur (ZnS). Après cela, les valeurs de l'énergie du gap diminuent entre 3.92 eV à 3.56 eV avec l'augmentation du temps de dépôt. Comme il est montré sur les figures IV.5 une augmentation dans la largeur des queues de bandes (énergie d'Urbach E_u) cause une diminution dans le gap optique. Nous expliquons cette réduction du gap optique par l'effet de la taille des grains [24] à cause de l'augmentation de la taille des grains, on voit clairement que le gap optique a une corrélation inverse avec la taille des grains. Donc, lorsque la taille des grains croît le gap optique diminue. Ce résultat est conforme à ceux rapportés dans la littérature [25-27].

IV.2.2.4. L'indice de réfraction :

Les indices de réfraction de nos films ont été calculés par la relation de Herve-Vandamme (mentionné dans le chapitre III), sur des échantillons élaborés sur un substrat de Verre.

Les variations de l'indice de réfraction et du gap optique en fonction du temps de dépôt sont illustrées dans la figure IV.7.

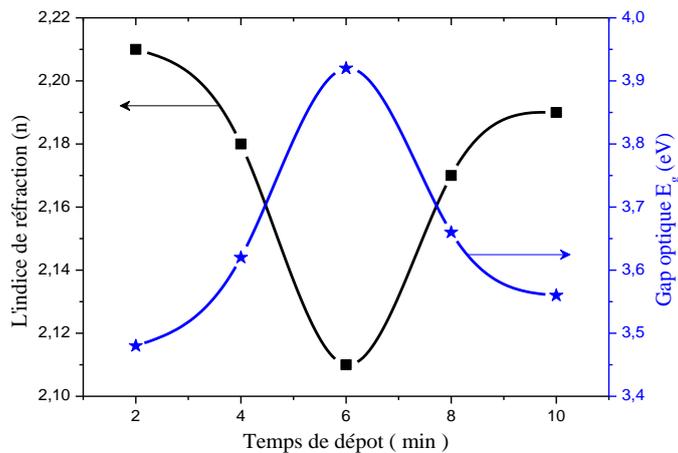


Figure IV.7: l'indice de réfraction et le gap optique en fonction du temps de dépôt de nos couches de ZnS.

Beaucoup d'études suggèrent qu'il y ait une corrélation directe entre l'indice de réfraction (n) et l'énergie de gap (E_g) [28-30].

Sur la figure (IV.7), nous avons observé deux cas : Le premier cas que l'indice de réfraction diminue entre 2,21 et 2,11 dans la gamme 2 – 6 min. L'explication de cette décroissance de l'indice de réfraction est reliée à la variation de désordre parce que la diminution de désordre dans la structure cristalline cause l'augmentation dans l'énergie du gap

Le deuxième cas que l'indice de réfraction augmente entre 2.11 et 2.19 avec la croissance du temps de dépôt. Cette évolution est en accord avec l'épaisseur (densité de ZnS) et les contraintes (taille de cristallites) dans nos films parce que l'augmentation de l'épaisseur correspond à l'augmentation de n et l'augmentation de la taille de grain due à la diminution des joints des grains [31], ceci peut être due à réduction de la contrainte dans le réseau des couches minces ZnS. Younghun et autres [32] ont également rapporté les effets de la contrainte biaxiale sur l'indice de réfraction de ZnO:Ga. Ils ont constaté que l'indice de réfraction diminue avec l'augmentation de la contrainte biaxiale.

IV.2.3. Propriétés électriques :

La résistivité a été mesurée par la méthode des quatre pointes. Cinq dépôts ont été étudiés et afin d'obtenir des résultats significatifs, nous avons pris les moyennes.

Les courbes des variations de résistivité et de conductivité en fonction de temps de dépôt sont représentés sur la figure IV.8.

Sur la figure (IV.8) nous avons observé une réduction de la conductivité et un comportement inverse de la résistivité de nos films augmente avec l'augmentation de temps de dépôt. Les valeurs de la résistivité varient de $1,51 \times 10^5$ à $2,084 \times 10^6 \Omega \text{ cm}$. Ces valeurs sont plus petites comparées à celles du ZnS préparé par la technique spray ultrasonique comme il est rapporté dans la littérature [33].

La croissance de la résistivité peut être expliquée par l'agrandissement de la taille des grains qui conduit à une diminution des effets des joints de grains, car le défaut entre deux grains cristallins empêche le mécanisme de conduction des porteurs charge, et c'est la raison de l'augmentation de la résistivité et donc la diminution de la conductivité. Comme il peut être observé aussi l'augmentation de l'épaisseur des échantillons provoque également l'augmentation de la résistivité des couches minces de ZnS comme montrée dans la relation III-16 (chapitre III).

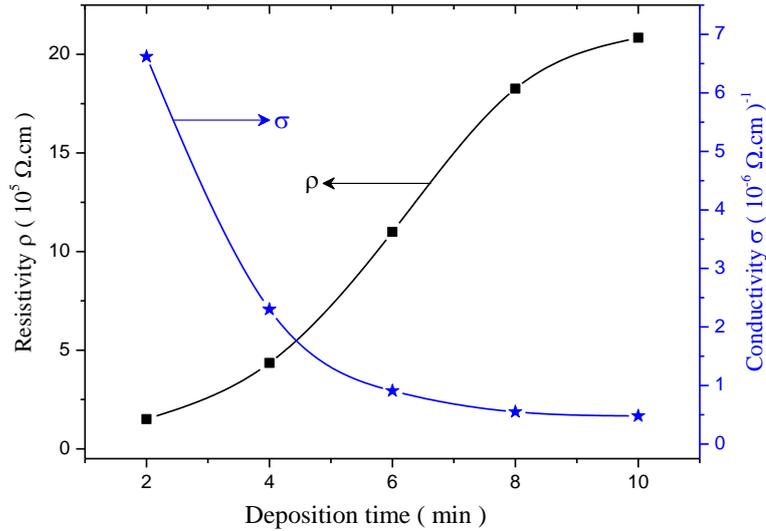


Figure IV.8: La variation de la résistivité et de la conductivité en fonction du temps de dépôt

IV.3. Influence de débit de solution sur les propriétés des films minces de ZnS :

IV.3.1 Propriétés structurales :

IV.3.1.1. Diffraction des rayons X :

En général, ZnS existe sous deux formes; cubiques (sphalérite zinc blende) ou hexagonales (wurtzite). La forme cubique est stable à la température ambiante, et la forme hexagonale, est stable seulement au-dessus de la température de 1020° C à la pression atmosphérique [34].

La figure IV.9, représente les spectres de diffraction des rayons-X obtenus dans les films préparés à une température fixe à 450°C mais avec différents débits de la solution. Pour l'ensemble des films déposés, nous avons observé une seule orientation préférentielle assigné au pic (111), situé à $2\theta = 28,75^\circ$ qui correspond à la structure cubique de ZnS (JCPDS carte N° : 55-0566). Le plan (111) est un indicateur de la structure cubique (sphalérite). Aucun autre pic lié aux phases hexagonales ou aux phases d'oxydation (ZnO) n'est observé dans les spectres DRX, c'est-à-dire la stoechiométrie des couches minces de ZnS. A partir de l'analyse DRX, il a été trouvé que le pic (111) est le plus intense, ceci pour deux raisons: d'abord, le plan (111) à l'énergie de surface la plus faible [35] pour la formation, ceci est attribuée à la densité atomique la plus élevée obtenue le long de la direction (111). Comme on peut le voir aussi sur la fig IV.9, l'intensité du pic de diffraction (111) augmente en fonction de débit de solution jusqu'à sa valeur maximale de 40ml/h et après cette valeur le pic (111) diminue, Ceci indique l'amélioration du degré de cristallinité, car l'épaisseur du film de ZnS augmente pour le débit de la solution inférieure à 50 ml/h et la

détérioration de la cristallinité des films à 50 ml/h. On remarque qu'il y a quelques petites différences entre les positions des pics (variation dans la valeur de l'angle de diffraction 2θ) qui est probablement causée par la manifestation des contraintes lors de la croissance de nos couches [36].

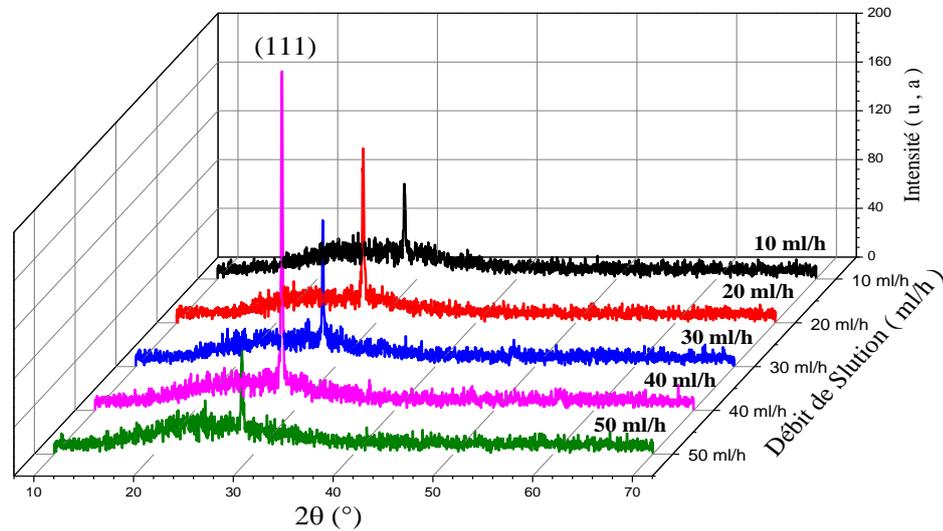


Figure IV.9: Évolution des spectres de diffraction des rayons X des couches minces du ZnS déposés à une température fixée à 450°C et différents débits de la solution.

IV.3.1.2. Taille des grains :

Pour vérifier l'évolution de la qualité cristalline des couches minces de ZnS avec le débit de solution, nous avons utilisé la taille des cristallites, déterminée à partir des spectres DRX et des largeurs à mi-hauteur (FWHM) du pic correspondant aux plans (111) du ZnS. Ces résultats sont indiqués dans le tableau IV.3 et la Figure IV.10. La taille de cristallite évolue dans le sens inverse de la FWHM.

Tableau IV.3: Influence de débit de solution sur la taille des grains des couches minces ZnS déposées par spray ultrasonique.

Quantité de spray (ml/h)	Le pic (hkl)	2θ (°)	FWHM β (°)	taille des grains TG (nm)
10	(111)	28.74	0.216	37.99
20	(111)	28.68	0.144	57
30	(111)	28.74	0.108	76
40	(111)	28.72	0.1	82.07
50	(111)	28.80	0.2	41.04

Comme illustré sur la figure IV.10, lorsque le débit de la solution augmente jusqu'à 40 ml/h, le pic (111) est rétréci (diminution de la largeur à mi-hauteur) et la taille de grain

augmente. Ces résultats indiquent l'amélioration de la cristallinité et l'orientation des couches minces de ZnS et la taille des grains est devenue plus grande [37].

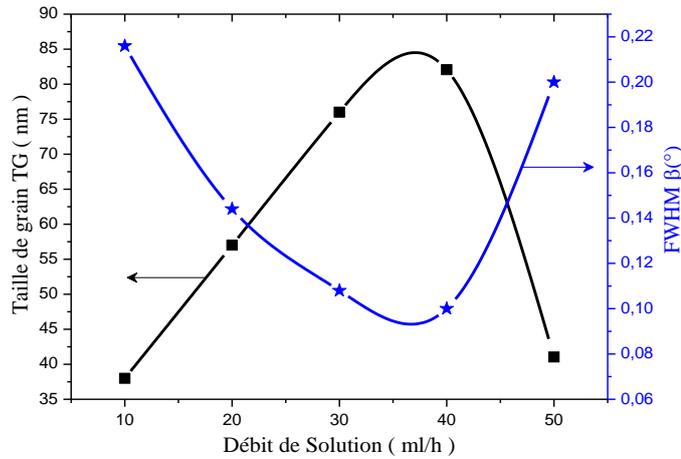


Figure IV.10: Variation de la taille des cristallites et la largeur à mi-hauteur (FWHM) en fonction de débit de la solution.

Même résultat est conforme avec la littérature [38]. Les tailles finales individuelles des cristaux dépendent du nombre de points de nucléation. Les atomes de soluté commencent à se propager sur la surface du substrat et ensuite à se relier les uns aux autres aux points de nucléation et forment des clusters. La taille des cristaux augmente parce que le nombre de points de densité de nucléation augmentent en raison de l'augmentation des atomes de soluté arrivant à la surface du substrat et augmente jusqu'à ce qu'il touche le cristal voisin en formation, cela signifie qu'avec l'augmentation du débit de solution la croissance de la taille des noyaux est plus rapide que la vitesse de croissance des films, et en résulte que la taille des cristallites devient plus grande. Valenzuela et Russer ont rapporté que le FWHM de DRX dépendant de la taille de cristallite [39].

Pour le débit de solution supérieur à 40 ml/h on remarque la décroissance des tailles de grains. Ceci indique la détérioration de la cristallinité des couches minces de ZnS parce que l'intensité d'orientation (111) a diminué et ceci pourrait s'expliquer par l'augmentation des défauts dans le réseau de film, ce permet à l'augmentation de la déformation interne dans le forme des cristallites.

IV.3.1.3. Étude des contraintes :

Les contraintes dans les films ont été estimées à partir des spectres de diffraction en exploitant le décalage de la position du pic (111). Dans notre cas il s'agit de la maille cubique du ZnS dont l'expression est donnée par (III-4). La mesure des paramètres de maille, essentiellement le paramètre a , dont la comparaison avec a_0 donnera une indication sur l'état de contraintes des couches déposées avec $a_0 = 5.406 \text{ \AA}$ paramètre de maille de ZnS.

Les contraintes internes δ peuvent être calculées à partir des expressions (III-7). Sur le tableau IV.4 nous avons rapporté l'estimation des paramètres structuraux et les résultats sont regroupés

Tableau IV.4: Paramètres structuraux des couches minces de ZnS déposées à différents débit de solution

Temps de dépôt (mn)	Le pic (hkl)	2 θ (°)	Paramètres calculés		Référence paramètre (JCPDS carte N° 05-0566)
			a (Å)	d (Å)	
10	(111)	28.74	5.379	3.1055	a = 5.406 Å d = 3.123 Å
20	(111)	28.68	5.383	3.108	
30	(111)	28.74	5.386	3.1095	
40	(111)	28.72	5.39	3.112	
50	(111)	28.80	5.369	3.1	

Sur la figure IV.11 nous avons rapporté la variation des contraintes et la constant de maille a des différents débits de la solution. On remarque que les contraintes ont une variation inverse à celle de la taille des grains (Voir la fig IV.10), où autant qu'il y a une augmentation dans la taille des grains, donc une amélioration de la qualité cristalline, il y aura une diminution dans les contraintes, cela est dû à la diminution des joints des grains [40], et l'inverse la diminution dans la taille des grains, donc une détérioration de la qualité cristalline, il y aura une augmentation dans les contraintes, et ça dû à l'augmentation des joints des grains. On peut aussi expliquer l'augmentation des contrainte dans le réseau du film par des vitesses de croissances élevées. Ceci est parfaitement logique car lorsque le film croit rapidement les atomes n'ont pas suffisamment le temps pour occuper les sites favorables, d'où l'apparition d'une large contrainte dans le réseau du film [41].

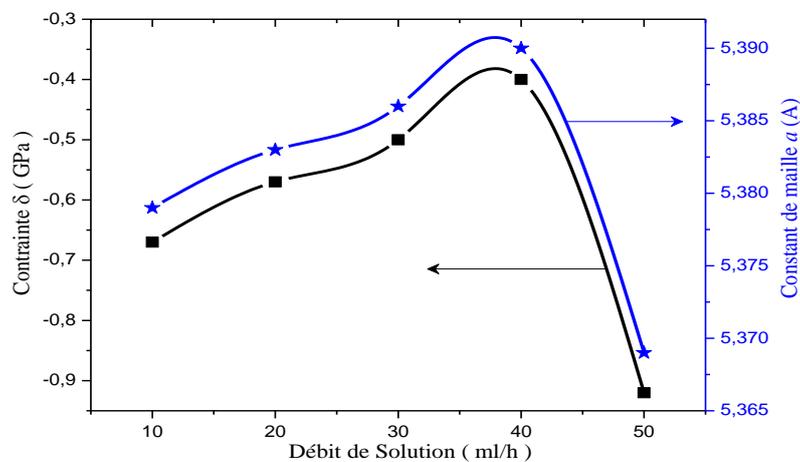


Figure IV.11 : Variation des contraintes internes et constante de maille en fonction de débit de solution

IV.3.2. Propriétés Optiques

IV.3.2.1. Vitesse de croissance et l'épaisseur de ZnS :

La figure IV.12 représente la variation du taux de croissance et l'épaisseur des films ZnS en fonction de débit de solution, pour un temps de dépôt de 6 minutes (le taux de croissance est estimé en divisant l'épaisseur du film par le temps du dépôt). Comme on peut le voir, le taux de déposition augmente avec le débit de solution. Le taux de croissance le plus élevé égal à 173.44 nm/min est obtenu pour le film déposé à 50 ml/h ; cependant à faible quantité de spray le taux de déposition est de 65.04 nm/min. L'augmentation du taux de déposition avec le débit de solution est due à l'accroissement de la cinétique des réactions pendant la croissance des films [24], ces réactions sont activées thermiquement à cause de la température élevée de la surface de substrat, ceci permet aux espèces contenues sur la surface de substrat d'avoir suffisamment de temps pour trouver un site favorable et former un matériau plus organisé. Nous avons remarqué que l'épaisseur de films augmente entre 390 nm à 1040 nm. Les valeurs des épaisseur des films obtenus sont en bon accord avec les rapports Lopez et al [42].

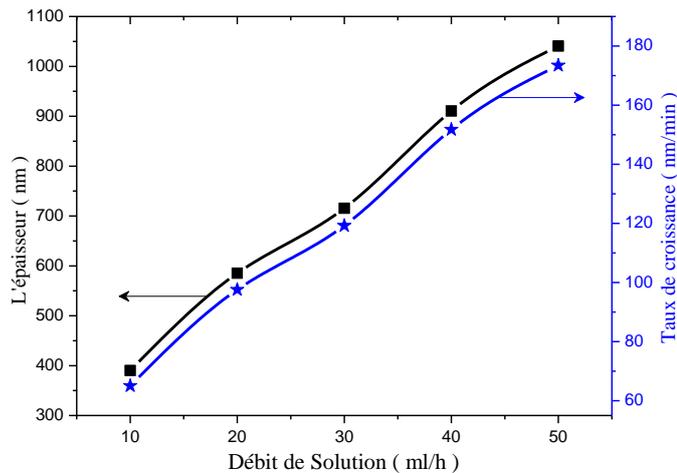


Figure IV.12 : Variation le taux de croissance et l'épaisseur en fonction de débit de solution

IV.3.2.2. Transmittance :

La caractérisation optique de nos couches minces de ZnS a été réalisée par la spectroscopie UV-Vis dont la gamme spectrale de longueur d'onde de 200 nm jusqu'à 1100 nm. Les courbes de transmittance de nos échantillons de ZnS sont illustrées dans la figure IV.13. Les couches minces de ZnS indiquent une bonne transmission moyenne de 65 –77% dans la gamme du visible, ces valeurs ont été rapportées par plusieurs auteurs [43,44]. On remarque que la transparence des films diminue en fonction de l'augmentation de débit de

solution, à cause de la croissance de l'épaisseur du film, l'amélioration de la cristallisation, conséquence de l'organisation du réseau cristallin. On note aussi l'absence des franges d'interférences qui sont dues aux réflexions multiples sur les niveaux des interfaces film / substrat et film / air. Ainsi, l'absence de ces franges dans nos films indique une rugosité de la surface libre des films ZnS, ce qui provoque la diffusion de la lumière incidente sur le matériau. [45]. On remarque une chute abrupte de la transmission pour les longueurs d'ondes inférieures à 380 nm, qui correspond à l'absorption dans le ZnS suite à la transition entre la bande de valence et la bande de conduction.

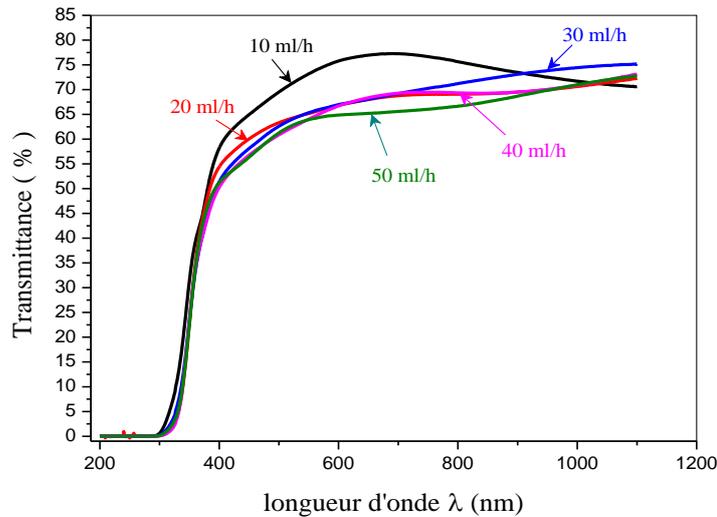


Fig.IV.13 : Spectres de transmittance en fonction de longueur d'onde des films minces de sulfure de zinc à différents débit de solution.

IV.3.2.3. Gap optique (E_g) et désordre (E_u) :

Sur la figure IV.14 nous avons représenté la variation du gap optique et du désordre en fonction du débit de la solution. À travers la figure IV.14 et lors de l'augmentation de débit de la solution, on remarque une légère augmentation dans le gap optique (E_g) de 3,5 eV à 3,63 eV et le désordre a été déterminé pour être dans la gamme de 0,32 - 0,36 eV. Comme montré, les variations de E_g et de E_u sont très bien corrélées, ceci indique que la variation de gap optique est principalement contrôlé par le désordre dans le film [46]. Cette augmentation de l'énergie du gap avec le débit de la solution peut être attribuée à l'effet Moss-Burstein [47] à cause de l'acroissement de l'épaisseur du film. D'après Brustein et Moss, cette différence est due à une augmentation des porteurs de charges dans la bande de conduction. La légère augmentation du gap optique est la conséquence de changement dans les valeurs de la taille des grains. Entre 40 ml / h et 50 ml / h, l'énergie de gap augmente rapidement de 3,63 eV à 3,92 eV, en raison des effets de la taille des grains parce que la diminution de la taille des

grains [48], en conséquence l'augmentation des joints des grains qui indiquent l'augmentation de la densité des défauts et des impuretés dans le réseau des couches minces de ZnS. Ces valeurs de l'énergie de gap sont en bon accord avec les valeurs rapportées par d'autres chercheurs [49,50].

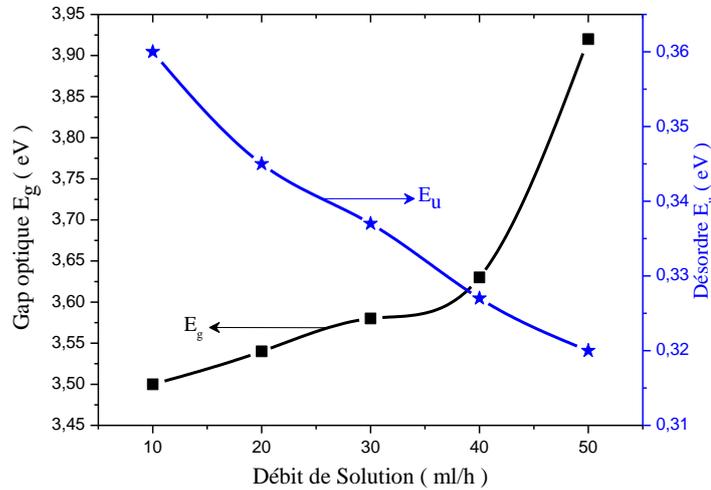


Figure IV.14: Variation de l'énergie de gap optique et le désordre en fonction de débit de la solution de nos couches de ZnS.

IV.3.2.4. L'indice de réfraction :

L'indice de réfraction n est un paramètre physique important lié aux interactions atomiques microscopiques. Il y a théoriquement deux approches différentes en vue ce sujet: i) l'indice de réfraction est lié à la densité et ii) la polarisabilité locale de ces entités [51].

La figure IV.15 montre la corrélation entre l'indice de réfraction et le désordre dans les films élaborés à différents débits de solution. L'indice de réfraction et le désordre diminuent quand le débit de solution augmente. La variation d'indice de réfraction est en bon accord avec la variation du désordre dans les films puisqu'il est bien connu que l'indice de réfraction soit réduit dans le matériau fortement désordonné et poreux [51]. Cette diminution de l'indice de réfraction peut être expliqué par la nature compacte de l'alignement de grains, qui résulte de la diminution de la porosité des films [52]. Nous avons interprété également cette réduction de l'indice de réfraction comme suit : l'augmentation dans la taille des grains dans les films avec l'augmentation dans l'épaisseur qui entraîne une variation dans la compacité des films qui à son tour réduit la vitesse de la lumière dans le matériau en couche mince et puis mène à une diminution de l'indice de réfraction [53].

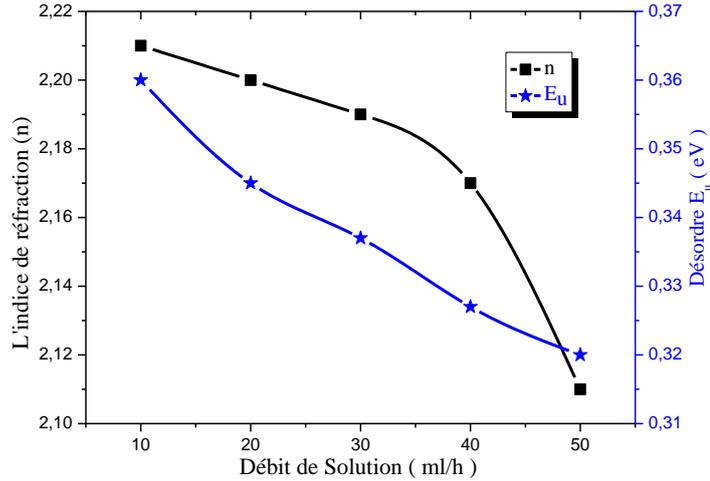


Figure IV.15: Variations de l'indice de réfraction et du désordre dans les films ZnS déposés à différents débits de solution.

IV.3.3. Propriétés électriques :

La résistivité de nos couches est mesurée par la méthode des quatre pointes décrites au chapitre précédent. Les valeurs obtenues pour différents débits de solution, sont résumées dans la figure IV.16. La courbe de la figure IV.16 présente la variation de la résistivité et la conductivité électrique à différents débits de solution. Ces valeurs de la résistivité sont en bon accord avec la valeur rapportée par le chercheur [54]. Cette courbe montre que lorsque le débit de solution augmente, la résistivité des couches augmente pour atteindre sa valeur maximale pour le débit de solution égale 50 ml/h. Certaines variations physiques comme la structure cristalline, la concentration et la mobilité des porteurs, la taille des grains contrôlent la résistivité des films. La variation de la résistivité et la conductivité peuvent être expliquées par la diminution de désordre dans le réseau des films. Cette diminution du désordre conduit à l'amélioration de l'organisation du réseau cristallin dans les films d'une part, et d'autre part à la diminution des atomes de Zn dans le site interstitiel, provoquant la réduction de la concentration des porteurs libres et par conséquent la résistivité du film augmente. La variation de la résistivité peut être également expliquée par l'effet de l'épaisseur du film [55].

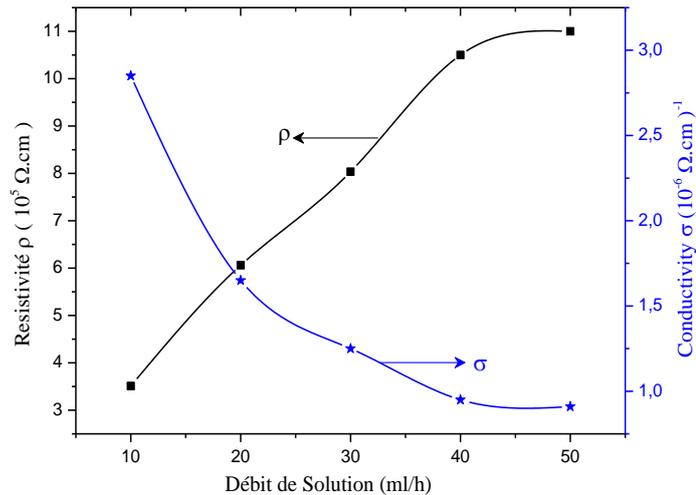


Figure IV.16: Évolution de la résistivité et de la conductivité électrique en fonction du débit de la solution.

IV.4. Conclusion :

Nous avons réalisé, par la technique de spray ultrasonique, des couches minces de sulfure de zinc sur des substrats en verre chauffés à la température de 450°C. L'effet de l'épaisseur (le temps de dépôt et le débit de la solution) sur les propriétés structurales optiques et électriques des films a été étudié. L'épaisseur est un paramètre qui a un rôle important sur l'orientation cristalline et le degré de la cristallinité et influe directement sur la qualité de la structure cristalline de couche et les propriétés opto-électriques. Nous avons montré, par diffraction des rayons X en mode θ - 2θ que ces films sont orientés préférentiellement selon un seul pic suivant la direction (111), ce qui confirme la structure cubique (sphalérite). Les caractérisations optiques par UV-Visible se rejoignent et montrent que les couches sont transparentes d'environ 75% dans le visible et absorbent dans le proche UV. Ce résultat reflète les bonnes propriétés de ZnS pour son utilisation en couches tampons en vue d'applications dans les cellules photovoltaïques multicouches. L'étude des propriétés électriques a donné une résistivité d'ordre de 10^6 ($\Omega \cdot \text{cm}$) et ce dernière diminue par la diminution de l'épaisseur.

Références du Chapitre IV :

- [1] Sawsan Abdul Zahra, Influence of Heat Treatment on the Structural and Electrical Properties of ZnS Thin Films, College of Basic Education ,Science Department, Al-Mustansirya University, (2012)
- [2] P. Chelvanathan, Y. Yusoff, F. Haque, M. Akhtaruzzaman, M.M. Alam, Z.A. Alothman, M.J. Rashid, K. Sopian, N. Amin, Growth and characterization of RF-sputtered ZnS thin film

deposited at various substrate temperatures for photovoltaic application, *Applied Surface Science* 334 (2015) 138–144.

[3] Shuwen Xue. Effects of thermal annealing on the optical properties of an ion irradiated ZnS films. *Ceramics International*, 39(6) :6577 – 6581, 2013.

[4] Changhyun Jin, Hyunsoo Kim, Kyungjoon Baek, and Chongmu Lee. Effects of coating and thermal annealing on the photoluminescence properties of ZnS/ZnO one-dimensional radial heterostructures. *Materials Science and Engineering : B*, 170(1 ?3) :143 – 148, 2010.

[5] Z.Z. Zhang, D.Z. Shen, J.Y. Zhang, C.X. Shan, Y.M. Lu, Y.C. Liu, B.H. Li, D.X. Zhao, B. Yao, and X.W. Fan. The growth of single cubic phase ZnS thin films on silica glass by plasma-assisted metalorganic chemical vapor deposition. *Thin Solid Films*, 513(1 ?2) :114 – 117, 2006.

[6] K. Wright, G.W. Watson, S.C. Parker, and D.J. Vaughan, Simulation of the structure and stability of sphalerite (ZnS) surfaces, *American Mineralogist*, Volume 83 (1998) 141–146.

[7] Nada M. Saeed, Structural and Optical Properties of ZnS Thin Films Prepared by Spray Pyrolysis Technique, *Journal of Al-Nahrain University Vol.14 (2)*, June, 2011, pp.86-92

[8] A. Djelloul, M. Adnane, Y. Larbah, T. Sahraoui, C. Zegadi, A. Maha, B. Rahal, Properties study of ZnS thin films prepared by spray pyrolysis method, *J.Nano- Electron. Phys.* 7 (2015) 04045 (5pp).

[9] Fatemeh Abdi, Hadi Savaloni, Investigation of the growth conditions on the nano-structure and electrical properties of ZnS chiral sculptured thinfilms, *Appl. Surf. Sci.* 330 (2015) 74–84.

[10] R. Touati, M. Ben Rabeh, M. Kanzari, Structural and optical properties of the new absorber Cu₂ZnSnS₄ thin films grown by vacuum evaporation method, *Energy Procedia* 44 (2014) 44–51.

[11] Kirill Bordo, Horst-Günter Rubahn, Effect of deposition rate on structure and surface morphology of thin evaporated Al films on dielectrics and semiconductors, *Mater. Sci. (Medziagotyra)* 18 (4) (2012) 313–317, ISSN 1392–1320.

[12] K. R. Murali, S. Kumaresan, *Chalcogenide Letters* 6-1(2009)17 – 22.

[13] G. Laukaitis, S. Lindroos, S. Tamulevicius, M. Leskela, M. Rackaitis, Stress and surface studies of SILAR grown ZnS thin films on (100) GaAs substrates, *Materials Science and Engineering A* 288 (2000) 223 – 230.

[14] R. Ghosh, D. Basak, S. Fujihara, *J. Appl. Phys.* 96 (2004) 2689–2692.

[15] M. Mekhnache, A. Drici, L. Saad Hamideche, H. Benzarouk, A. Amara, L. Cattin, J.C. Bernede, M. Guerioune, Properties of ZnO thin films deposited on (glass, ITO and ZnO:Al) substrates, *Superlattices and Microstructures* 49 (2011) 510–518

- [16] J.M. Blocher, Coating of glass by chemical vapor deposition, *Thin Solid Films*, 77 (1981) 51.
- [17] Z.Y. Zhong, E. S. Cho, S. J. Kwon, *Materials Chemistry and Physics* 135 (2012) 287-292.
- [18] K. Ben Bacha, A. Timoumi, N. Bitri, H. Bouzouita, Structural, morphological and optical properties of sprayed ZnS thin films on various substrate natures, *Optik* 126 (2015) 3020–3024
- [19] Limei Zhou, Nan Tang, Sumei Wu, Xiaofei Hu, Yuzhi Xue, Influence of Deposition Time on ZnS Thin Films Performance with Chemical Bath Deposition, *Physics Procedia*, 22 (2011) 354 – 359
- [20] Hassiba MOUALKIA, *Élaboration et Caractérisation de Couches Minces de Sulfure de Cadmium (CdS)*, Thèse de doctorat, Université Mentouri – Constantine, (2010)
- [21] B. Elidrissi, M. Addou, M. Regragui, A. Bougrine, A. Kachouane, J.C. Bernède, Structure, composition and optical properties of ZnS thin films prepared by spray pyrolysis, *Mater. Chem. Phys.* 68 (2001) 175–179.
- [22] Clewa W. Ow-Yang, Hyo-young Yeom , David C. Paine, Fabrication of transparent conducting amorphous Zn–Sn–In–O thin films by direct current magnetron sputtering, *Thin Solid Films*, 516 (2008) 3105–3111
- [23] R. Ayouchi, D. Leinen, F. Martin, M. Gabas, E. Dalchiele, J.R. Ramos-Barrado, Preparation and characterization of transparent ZnO thin films obtained by spray pyrolysis, *Thin Solid Films*, 426 (2003) 68–77
- [24] N. Bouguila, D. Bchiri, M. Kraini, A. Timoumi, I. Halidou, K. Khirouni, S. Alaya, Structural, morphological and optical properties of annealed ZnS thin films deposited by spray technique, *J Mater Sci: Mater Electron*, DOI 10.1007/s10854-015-3659-y
- [25] Layth M. Abduljabbar, Study the effect of annealing on optical and electrical properties of ZnS thin film prepared by CO₂laser deposition technique, *Iraqi J. Laser Part*, 13 (2014) 29–35.
- [26] A. Ates, M.A. Yıldırım, M. Kundakcı, A. Astam, Annealing and light effect on optical and electrical properties of ZnS thin films grown with the SILAR method, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 10 (2007) 281–286.
- [27] M. Nadeem, W. Ahmed, Optical properties of ZnS thin films, *Turk. J. Phys.* 24 (2000) 651–659
- [28] T.S. Moss, *Proc. Phys. Soc. B*, 63 (1950) 167.
- [29] V.P. Gupta, N.M. Ravindra, *Phys. Stat. Sol. B* 100 (1980) 715.
- [30] P. Herve, L.K.J. Vandamme, *Infrared Phys.* 35 (1994) 609.

- [31] Y. Benkhetta, A. Attaf, H. Saidi, A. Bouhdjar, H. Benjdidi, I.B. Kherchachi, M. Nouadji, N. Lehraki, Influence of the solution flow rate on the properties of zinc oxide (ZnO) nanocrystalline films synthesized by ultrasonic spray process, *Optik* 127 (2016) 3005–3008.
- [32] Younghun Hwang, Heejin Ahn, Manil Kang, Youngho Uma, Hyoyeol Park, Electronic and optical properties in ZnO:Ga thin films induced by substrate stress, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 87 (2015) 122–127
- [33] Evren Turan, Muhsin Zor, A. Senol Aybek, Metin Kul, Electrical properties of ZnO/Au/ZnS/Au films deposited by ultrasonic spray pyrolysis, *Thin Solid Films*, 515 (2007) 8752–8755.
- [34] G. Nabiyouni, R. Sahraei, M. Toghiani, M. H. Majles Ara and K. Hedayati, Preparation and characterization of nanostructured ZnS thin films grown on glass and n-type Si substrates using a new chemical bath deposition technique, *Rev. Adv. Mater. Sci.* 27(2011) 52-57.
- [35] Yoshiyama, H., Tanaka, S., Mikami, I., Oshio, S., Nishiura, J., Kawakami, H., and Kobayashi, H. Role of surface energy in the thin film growth of electroluminescent ZnS, CaS, and SrS. *Journal of Crystal Growth*, 86(1988) 56–60.
- [36] Habiba Benamra, L'effet de la température du substrat et de la molarité sur les propriétés des couches minces de sulfure de zinc déposées par spray ultrasonique, Thèse magister, Université Mohamed Khider – Biskra, (2013).
- [37] Dong Hyun Hwang, Jung Hoon Ahn, Kwun Nam Hui, Kwan San Hui and Young Guk Son, Structural and optical properties of ZnS thin films deposited by RF magnetron sputtering, *Hwang et al. Nanoscale Research Letters* 2012, 7:26
- [38] Lekikat Hichem, Élaboration et Caractérisation des hétérojonctions à base de couches minces de ZnO et ZnS, Thèse de magister, Université Mentouri – Constantine, (2008)
- [39] Valenzuela AA, Russer P: High Q coplanar transmission line resonator of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ on MgO. *Appl Phys Lett*, 55 (1989) 1029-1031.
- [40] Abdelkarim Allag, Saad Rahmane, Les propriétés structurales, optiques et électriques des couches minces de ZnO :Al élaborées par spray pneumatique, *Courrier du Savoir – N°20* (2015) pp.119-122.
- [41] D. Paul Joseph, P. Renugambal, M. Saravanan, S. Philip Raja, C. Venkateswaran, effect of Li doping on the structural, optical and electrical properties of spray deposited SnO_2 thin films, *thin solid films*, 517(2009) 6129-6136.
- [42] M.C. Lopez, J.P. Espinos, F. Martín, D. Leinen, J.R. Ramos-Barrado, Growth of ZnS thin films obtained by chemical spray pyrolysis: The influence of precursors, *Journal of Crystal Growth* 285 (2005) 66–75.

- [43] S.D.Sartale,B.R.Sankapal.M. Lux-Steiner, A. Ennaoui, Thin Solid Films 168 (2005) 480-481.
- [44] A .Antony,K.V.Murali,R.Monoj, M.K. Jayaraj ,Mater .Chem Phys. 90 (2005) 106.
- [45] A. Mosbah, «Elaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc», Thèse de doctorat, Université de Mentouri Constantine, 2009.
- [46] W. Daranféd, M.S. Aida, A. Hafdallah, H. Lekiket, Substrate temperature influence on ZnS thin films prepared by ultrasonic spray, Thin Solid Films 518 (2009) 1082–1084
- [47] M. Sahal, B. Hartiti, B. Mari, A. Ridah, M. Mollar, Etude des propriétés physiques des couches minces de ZnO dopées Al, préparées par la méthode de « sol-gel » associée au « spin coating », Afrique SCIENCE 02(3) (2006) 245 – 254.
- [48] M.H. Doha, M.J. Alam, J. Rabeya, K.A.M.H. Siddiquee, S. Hussain, O. Islam,M.A. Gafur, S. Islam, N. Khatun, S.H. Sarkar, Characterization of chemically deposited ZnS thin films on bare and conducting glass, Optik 126 (2015) 5194–5199.
- [49] Fatih Ongul, Unzile Ulutas, Sureyya Aydin Yuksel, S. Serkis Yesilkaya, Serap Gunes, Influences of annealing temperature and thickness on ZnS buffer layers for inverted hybrid solar cells, Synthetic Metals 220 (2016) 1–7.
- [50] S. Martínez-Martínez, S.A. May_en-Hern_andez, F. de Moure-Flores, Ma.C. Arenas-Arrocena, E. Campos-Gonz_alez, M.A. Zamora-Antu~nano, V.M. Arellano-Badillo, J. Santos-Cruz, Sulfiding effects on ZnS thin films obtained by evaporation technique, Vacuum 130 (2016) 154 -158.
- [51] G. Bakiyaraj, N. Gopalakrishnan, R. Dhanasekaran, Chalcogenide Lett. 8(7) (2011) 419–426.
- [52] Seyyed Zabihollah Rahchamani, Hamid Rezagholipour Dizaji, Mohammad Hossein Ehsani, Study of structural and optical properties of ZnS zigzag nanostructured thin films, Applied Surface Science 356 (2015) 1096–1104.
- [53] Nadia Jasim Ghdeeb, The effect of thikness on the structural and optical properties of SnO₂thin films Prepared by chemical spray pyrolysis method, IOSR Journal of Applied Physics (IOSR-JAP), Volume 6, Issue 5 Ver. II (Sep.-Oct. 2014), PP 37-45.
- [54] O Erken, M Gunes, D Ozaslan & C Gumus, Effect of the deposition time on optical and electrical properties of semiconductor ZnS thin films prepared by chemical bath deposition, Indian Journal of Pure & Applied Physics, 55 (2017) 471-477.
- [55] F.Ynineb, A.Hafdallah , M.S.Aida, N.Attaf, J.Bougdira, H.Rinnert, S. Rahmane, Influence of Sn content on properties of ZnO:SnO₂ thin films deposited by ultrasonic spray pyrolysis, Materials Science in Semiconductor Processing 16 (2013) 2021–2027.

Chapitre V

*Étude les propriétés des
couches mince de ZnS dopées
par plomb (Pb) et brome (Br)*

V.1. Introduction :

L'intérêt de sulfure de zinc (ZnS) pour des applications technologiques variées, nous a incité à réaliser diverses couches mince de ZnS dopées avec différents dopants. Pour cela nous avons procédé à la synthèse de ces couches minces dopées plomb et brome et déposées par la méthode spray ultrasonique.

L'objectif visé dans de ce chapitre consiste à étudier l'effet du taux du dopage par le plomb et brome sur les propriétés structurales, optiques et électriques des films de ZnS:Pb et ZnS:Br, et on va discuter les résultats expérimentaux de l'influence du dopage par le plomb et le brome sur les différentes propriétés structurales, optiques et électriques de nos couches minces de ZnS.

V.2. Couches minces de ZnS dopé par plomb (ZnS :Pb) :

V.2.1. Propriétés structurales et morphologique :

V.2.1.1. Diffraction des rayons X :

Comme nous avons signalé avant, la diffraction des rayons X (DRX) est une méthode non destructive utilisée pour caractériser la structure des matériaux. Elle fournit des informations sur les structures, les phases secondaires, les orientations cristallines préférentielles (texture), les paramètres du réseau cristallin et la taille moyenne des grains.

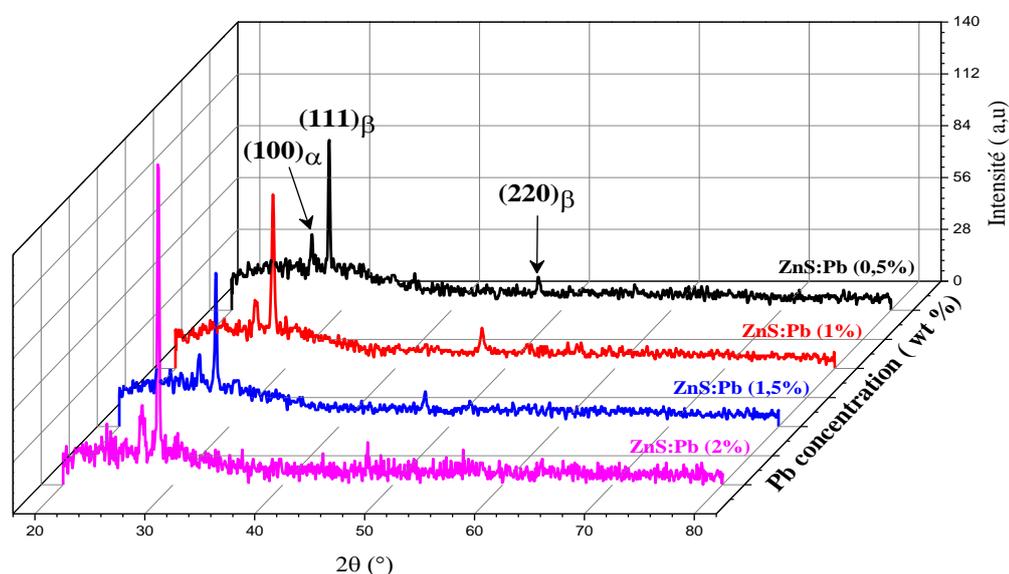


Fig. V.1 : Évolution des spectres de diffraction des rayons X des couches minces de ZnS dopées par différentes concentrations de Pb.

Les propriétés structurales de ZnS:Pb produit par la méthode spray ultrasonique ont été étudiées par DRX et les résultats pour tous les échantillons sont montrés dans la fig V. 1.

Les spectres de diffractions des rayons X des couches minces de ZnS :Pb (voir la figure V.1), montrent que toutes les couches sont poly-cristallines et nous constatons clairement que trois pics de diffraction sont enregistrés pour des angles de diffraction 2θ égaux à 27.3° , 28.8° et 47.88° qui correspondent respectivement aux pics $(100)_\alpha$, $(111)_\beta$ et $(220)_\beta$ de la structure hexagonale wurtzite (α) et cubiques sphalérite (β) de ZnS (JCPDS carte N° : 36-1450 et 55-0566) avec une prédominance de la phase cubique. El Hichou et autres [1] ont rapporté la phase cubique et une combinaison des phases cubiques et hexagonales, respectivement, pour les films minces de ZnS dopés par Al, Sn et déposés par la technique de spray pyrolyse, et K. Ben Bacha et al [2] ont conclu l'existence de deux structures cubiques et hexagonales dans les couches minces de ZnS déposées sur le substrat de verre à 400°C . Des résultats similaires rapportés par A. M. Badalyan et al [3] pour des couches minces de ZnS :Mn préparées par la déposition chimique en phase vapeur. Aucun effet de l'incorporation de Pb sur la structure de ZnS n'est observé, car les spectres DRX confirment la singularité de la phase du matériau synthétisé, c.-à-d aucun autre pic n'est observée, correspondant à un système binaire (PbS) ou à l'impureté de plomb (Pb). Nous avons vu seulement un pic intense correspondant à la diffraction $(111)_\beta$ de la structure cristalline cubique, ceci indique que la croissance du film est réalisée le long du plan (111) parce qu'il a besoin de l'énergie de surface la plus basse [4]. Nous avons également noté une diminution de l'intensité du pic $(111)_\beta$ proportionnellement à l'augmentation de la concentration de dopage Pb jusqu'à 1,5%, puis une augmentation significative pour 2% de Pb, ce qui signifie que la structure cristalline de ZnS:Pb est optimale améliorée dans une concentration de 2% de Pb, parce que la compensation des lacunes de zinc par les ions Pb^{2+} incorporés dans le réseau de ZnS conduit à l'amélioration apparente de la structure cristalline, tandis que d'autres orientations telles que $(100)_\alpha$ et $(220)_\beta$ nous n'avons pas remarqué de changement d'intensité. Cependant une variation dans des positions des pics $(100)_\alpha$ et $(111)_\beta$ ont été notées avec l'augmentation de la concentration de Pb. Ceci peut être attribué principalement au fait que le rayon atomique de l'ion Pb^{2+} (1,19 Å) est plus grand comparé à l'ion de Zn^{2+} (0,74 Å). En conséquence, les contraintes se sont développées dans les films [5].

V.2.1.2. Taille des grains :

En se basant sur la relation de Scherrer ; nous avons calculé la taille moyenne des grains des diverses couches de ZnS:Pb, à partir de la largeur à mi hauteur des pics $(100)_\alpha$ et $(111)_\beta$.

Les résultats obtenus sont rapportés dans le tableau V.1 et la figure V. 2. Le tableau V.1 représente les tailles moyennes des cristallites obtenues à partir de la méthode de DRX.

Tableau V.1: Influence de dopage en Pb sur la taille des grains des couches minces ZnS déposées par spray ultrasonique.

Pb Concentration	Le pic (hkl)	2θ (°)	FWHM (β°)	TG (nm)	Taille moyenne des grains TG (nm)
ZnS :Pb (0.5%)	(100) _α	27.3	0.31	27.57	29.04
	(111) _β	28.864	0.281	30.51	
ZnS :Pb (1%)	(100) _α	27.417	0.381	22.43	27.705
	(111) _β	28.878	0.26	32.98	
ZnS :Pb (1.5%)	(100) _α	27.34	0.325	26.3	25.33
	(111) _β	28.8	0.352	24.36	
ZnS :Pb (2%)	(100) _α	27.18	0.357	23.93	37.18
	(111) _β	28.663	0.17	50.42	

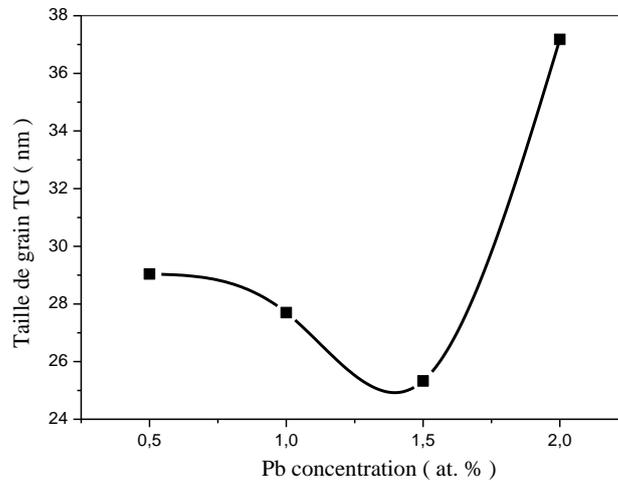


Figure V.2: Variation de la taille des grains (TG) des couches minces de sulfure de zinc dopées plomb en fonction du taux de dopage.

La figure V.2, représente la variation de la taille des grains en fonction du pourcentage de plomb des films minces ZnS:Pb. Comme le montre la figure V. 2, les valeurs de la taille des grain ont diminué légèrement d'abord de 29,04 nm à 25,33 nm avec la croissance du pourcentage de dopage (0,5% - 1,5%). Cette diminution de la taille de grain peut être attribuée au processus de nucléation, dû à la différence dans la densité des centres de nucléation dans les films et par conséquent une plus petite taille de grain se produit. Cependant, le légère diminution de la taille des grains sur les concentrations de dopage entre 0,5% et 1,5% peut être attribue au fait que l'augmentation Pb concentration dans la solution, ce qui augmente l'occupation des ions Pb à la position interstitielle plutôt que de remplacer les atomes de Zn, et ils forment le cluster [6], ou bien cette réduction peut être due à la formation d'une phase intermédiaire constituée par le zinc et le plomb, est probablement causée par les atomes de Zn

et Pb prend les positions de défauts c'est pour cela on observe cette diminution de la taille de grains. Au delai de pourcentage 1.5% nous remarquons une augmentation de la taille des grains avec l'augmentation du pourcentage de dopage jusqu'à la valeur 37.18 nm pour un pourcentage de 2%. Il expliqué cette augmentation comme suit : avec l'augmentation des atomes de Pb, ce qui peut provoquer le plus grand nombre des défauts ponctuels et dislocations, et ce augmente la mobilité des joints de grains et le taux de croissance des grains [7]. Cet effet rend la taille des grains plus grande. La couche dopée à 2% présente les tailles les plus grandes présentant ainsi une meilleure cristallinité par rapport aux autres couches dopées au plomb (voir la figure V.1).

V.2.1.3. Étude des contraintes :

Les contraintes dans les films on été estimées à partir des spectres de diffraction des rayons X, en exploitant le décalage de la position du pic $(111)_\beta$. Le fait que la position du pic relatif au plan $(111)_\beta$ soit différente à la position du pic de la référence de ZnS poudre indique la présence des contraintes interne dans le matériau élaboré.

Les paramètres de la maille a pour différentes concentrations de Pb dans la solution sont regroupées dans le tableau V.2 et se modifient avec la concentration du plomb.

Tableau V. 2 : Les paramètres de la maille des couches minces de ZnS déposées à différentes concentrations de Pb

Concentration de Pb %	Le pic (hkl)	2 θ (°)	Paramètres calculés		Référence paramètre (JCPDS carte N° 05-0566)
			a (Å)	d (Å)	
0.5	$(111)_\beta$	28.864	5.357	3.093	$a = 5.406 \text{ \AA}$ $d = 3.123 \text{ \AA}$
1	$(111)_\beta$	28.878	5.355	3.0918	
1.5	$(111)_\beta$	28.79	5.369	3.1	
2	$(111)_\beta$	28.663	5.394	3.114	

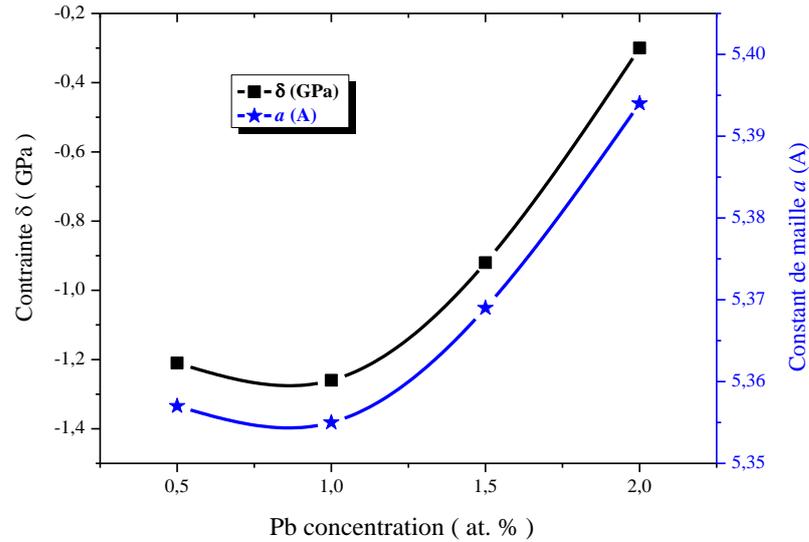


Figure V.3 : La variation des contraintes interne du pic $(111)_\beta$ et la constante de maille en fonction du dopage en plomb pour les couches minces du ZnS:Pb.

La figure V.3 montre la variation des contraintes et la constante de maille a en fonction de la concentration en Pb. Dans cette étude, la contrainte intrinsèque est compressive en nature. Il est clair que la constante de maille a du Pb dopé ZnS nanoparticules augmente et la contrainte diminuant avec l'augmentation du pourcentage de dopage. Ceci peut être expliqué par le fait que le Pb^{2+} (0.119nm) a un plus grand rayon par rapport du Zn^{2+} (0,074 nm) [8]. En plus, cela indique également que quelques emplacements de Zn^{2+} ont été substitués par le Pb^{2+} .

V.2.1.4. Analyse par Microscopie électronique à Balayage (MEB):

La figure (V.4) présente les images de la surface des couches minces du ZnS :Pb obtenues par la microscopie électronique à balayage à l'effet de champ. Les résultats obtenus montrent que la surface morphologique des couches minces de ZnS :Pb avec différentes concentrations de dopage sont rugueuses, granulaires, homogènes, denses avec l'absence de fissures et de pores. L'incorporation du Pb dans le réseau cristallin a provoqué le changement de la morphologie sur la surface des couches minces de ZnS comme il est montré dans la figure V.4.

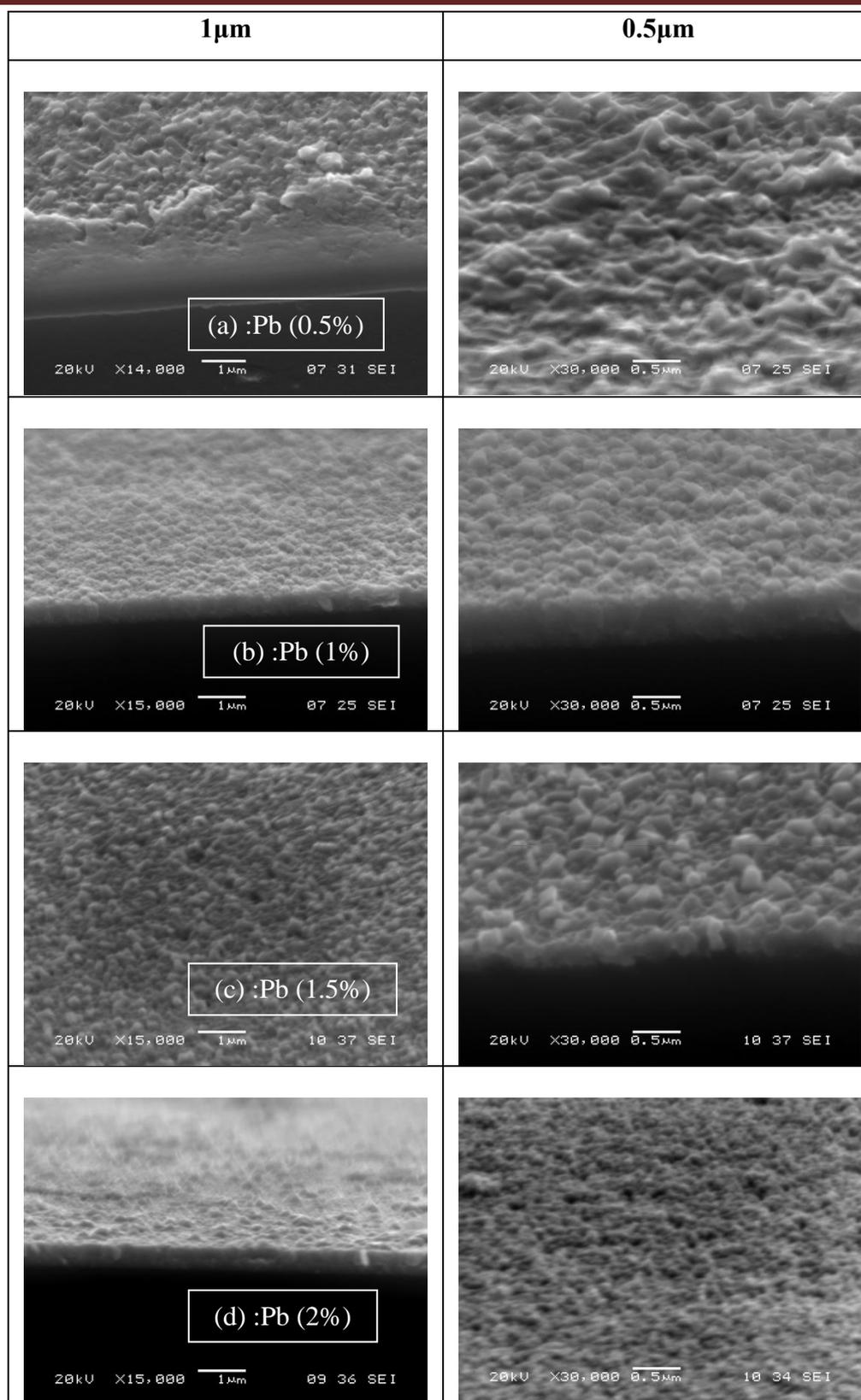


Figure V.4 : Images MEB de la surface des couches minces du ZnS dopé par différentes concentrations de Pb (0.5%, 1%, 1.5% et 2%) déposées par spray ultrasonique.

Fig V.4, indique également que tous les films sont composés de grains sphériques à distribution uniforme. En outre et comme représenté sur la fig V.4 (a) –(c), la taille des

grains diminue et les joints de grains pour être très claires que la concentration Pb a augmenté de 0.5 à 1.5 at%. Pour la valeur de 2% de concentration Pb la taille des grains a augmenté comme observé sur la fig V. 4 (d), et ces résultats démontrent la validité des variations des tailles de grains obtenues par analyses de DRX.

V.2.2. Propriétés Optiques

V.2.2.1. Vitesse de croissance et l'épaisseur de ZnS:Pb :

Pour notre étude, les épaisseurs de toutes les films minces de ZnS: Pb ont été mesurées directement à partir d'images MEB en coupe transversale à l'aide d'un logiciel qui est appelé «Visiomètre».

La figure V.5 représente l'évolution de l'épaisseur et le taux de croissance des films minces ZnS par différentes concentrations de Pb en fonction de taux de dopage, pour un temps de dépôt de 3 minutes

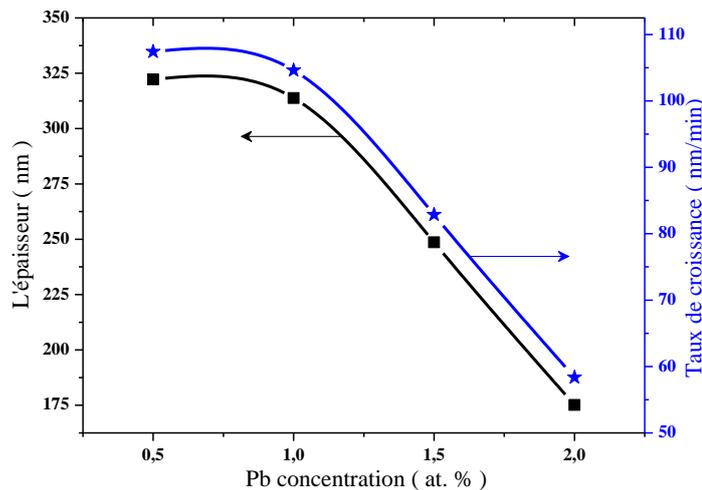


Figure V.5: Évolution de l'épaisseur et le taux de croissance de couches minces sulfure de zinc dopé à plomb en fonction du taux de dopage.

On peut constater qu'il y a une diminution de l'épaisseur et le taux de croissance de l'échantillon avec l'augmentation de taux de dopage (Figure V. 5). On expliquée Cette diminution par la formation de défauts résultant de l'incorporation d'atomes de plomb (Pb) dans le réseau cristallin parce que le plomb a une taille atomique plus grande que celle du zinc, ce qui pourrait être attribué à l'effet limitant sur la cinétique de croissance de la taille des grains. Pendant la croissance du grain, la taille du grain est généralement limitée par l'épaisseur du film [9]. Ce comportement a été observé par Mohamed Shaban et al [10] pour Pb et Mg co-dopée les couches minces de ZnO préparées par la technique sol-gel (spin

coating). Des résultats similaires ont été rapportés par A. Rmili et al [11] pour les films minces de CdS dopés par Ni et préparés par spray pyrolyses pour une concentration Ni variant entre 2 et 6 à.%.

V.2.2.2. Transmittance :

Les caractérisations optiques ont été basées sur la spectroscopie de transmission. En effet, comme il a été détaillé dans le chapitre III, l'exploitation des spectres nous permet de calculer le gap optique.

Nous avons regroupé sur la figure V.6 les spectres de transmission optique des films ZnS élaborés avec différents taux de dopage en Pb. Les mesures ont été effectuées dans le domaine UV-visible, correspondant à la gamme de longueurs d'ondes: 300 - 1100 nm.

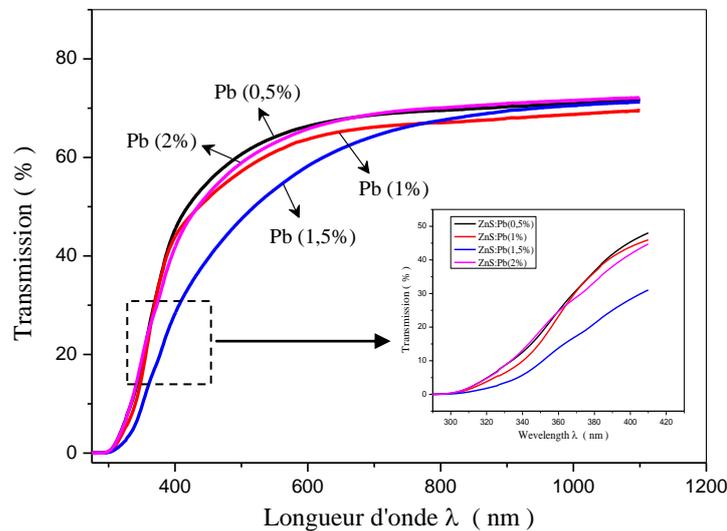


Figure V.6 : variation de la transmittance en fonction de la longueur d'onde des couches minces de ZnS:Pb avec différents taux de dopage en plomb.

La valeur de la transmission dans la gamme visible (400-800 nm) varie entre 60% à 70%, en fonction de la concentration de dopage. Pour les longueurs d'onde inférieures à 400 nm ($\lambda < 400$ nm) les transmissions évoquent bien chute due à l'absorption inter bandes (l'absorption fondamentale). Un shift de la queue d'absorption vers les grandes longueurs d'ondes est observé et qui suite le taux de dopage jusque la concentration 1.5%, puis il diminue pour redevenir à sa position de départ dans les cas des concentrations 2% comme le montre l'insert de la figure V.6. Ce shift du bord d'absorption des films a été expliqué par l'effet Roth [12] ou par du modèle proposé par Mott et Davis [13]. On observe aussi sur la figure V.6 et dans la région du visible, la diminution de la transmittance avec la concentration

de dopage inférieure à 2%. La diminution de transmittance peut être interprété par l'augmentation de la diffusion et l'absorption de la lumière dans le matériau en raison de la diminution des grains et de l'augmentation la rugosité de surface libre des films [14]. Cependant, la transmittance augmente pour l'échantillon de concentration de 2% de Pb, ce qui pourrait être attribué à l'amélioration de la cristallinité du film dans cet échantillon, qui conduit à une diminution la diffusion de la lumière [15], aussi parce qu'elle était plus mince que les autres. Tous les films présentent l'absence des franges d'interférence dans les spectres de transmittance, ce qui est en bon accord avec la rugosité de surface libre de nos échantillons, ce qui conduisent à la diffusion de la lumière incidente. Ceci est en bon accord avec l'ensemble des auteurs [16,17].

V.2.2.3. Gap optique (E_g) et désordre (E_u) :

A partir des spectres de transmission nous avons déduit le coefficient d'absorption α des couches. A partir de la variation de $(\alpha hv)^2$ et $\ln\alpha$ en fonction de hv , on obtient respectivement les valeurs de gap optique (E_g), l'énergie d'Urbach (E_u) . Les variations de ces derniers en fonction de la concentration de Pb représentées dans la figure V.7. Comme on peut le constater l'énergie de gap optique décroît de 3.92 à 3.6 eV et l'énergie d'Urbach de nos couches calculée varie de 0.33 à 0.43 eV quand la concentration de dopage augmenté. En général, plusieurs publications [18,19], ont constaté qu'il existe une relation inverse entre le gap optique et l'énergie d'Urbach. Plusieurs facteurs tels que les paramètres de réseau, la contrainte, l'effet de taille de grain et la concentration des porteurs contribuent aux changements dans le bande gap optique [20]. La diminution du gap optique énergie peut être attribuée à la création de nouveaux niveaux d'énergie dans la zone interdite de l'hôte ZnS près du bord de la bande de conduction a cause de les impuretés de Pb^{2+} ; et fait un changement du niveau de fermi [21].

Avec l'augmentation de la quantité de dopage de plomb (Pb), la densité d'états de ce dopage augmente et forme un continuum d'états, qui provoque le rétrécissement de gap optique. Nous pouvons également expliquer la diminution de l'énergie de gap optique par une diminution de l'épaisseur et de contrainte à l'intérieur du réseau cristallin des films. Ces résultats sont en bon accord avec plusieurs travaux rapportés dans la littérature [22,23,24,25].

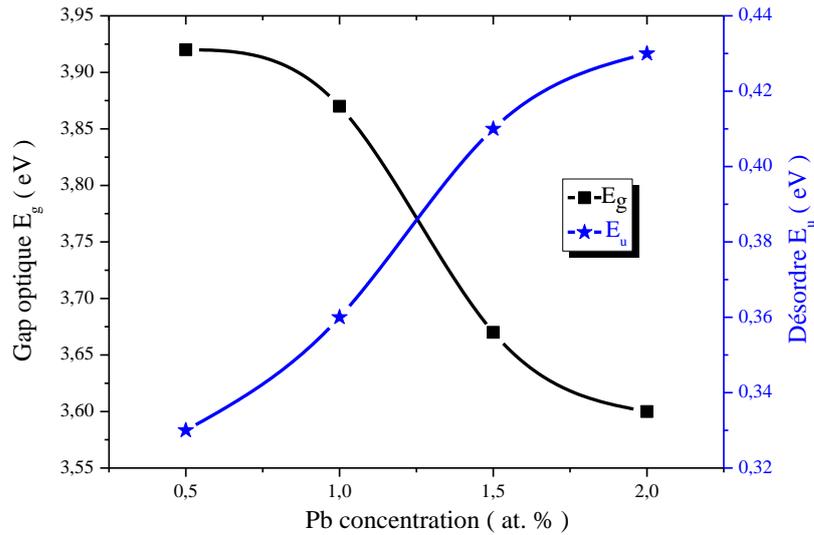


Figure V.7: La variation du gap optique et l'énergie d'Urbach du ZnS:Pb en fonction du taux de dopage

L'augmentation de E_u avec le taux du dopage est très logique, lorsque la concentration des atomes étrangers (dopants) augmente, c'est à dire le désordre et les défauts formés dans les films minces de ZnS augmente. Similaire diminution dans l'énergie Urbach ont été observées par N. Chahmat et al [26] pour les films minces de Sn dopé ZnO préparés par spray pyrolyses sur des substrats en verre.

V.2.3. Propriétés électriques :

L'influence du pourcentage de dopage plomb sur la résistivité et la conductivité électrique des couches minces de ZnS dopées en fonction des concentrations du Pb est représentée sur la figure V.8. On observe que la résistivité est inverse avec la conductivité (figure V.8) avec la concentration du dopage augmente de 0,5at% à 2 at%. Comme on peut le voir, la résistivité des couches minces de nos échantillons diminue de $2,84 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ à une valeur minimum de $1,86 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ quand la concentration de Pb augmente. La diminution de la résistivité peut s'expliquer par une diminution de la structure cristalline qui joue un rôle crucial dans l'amélioration des propriétés électriques de nos films.

D'autre part, les diminutions de la densité des joints de grains et la substitution du plomb par Zn dans les joints de grains conduit à une diminution de la dispersion des porteurs aux joints de grains, ce qui augmente la mobilité des porteurs de charge libres et la concentration des électrons, donc diminuer la résistivité fortement [27,28]. En plus de l'affect de l'épaisseur sur la résistivité.

Mustafa Oztas et al [29] ont observé également une diminution de la résistivité des couches minces de ZnS:Cu avec l'augmentation de des températures de substrat et le temps de pulvérisation. Similaire diminution de la résistivité des films minces de ZnO dopée a Al ont observé par Benny Joseph et al [30] avec l'augmentation de la concentration d'aluminium moins à 1,5%.

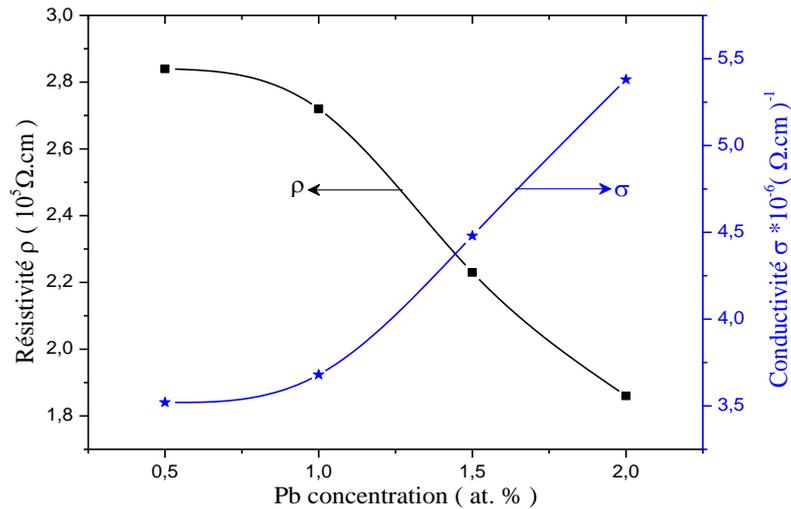


Figure V.8: la variation, en fonction de la concentration de Pb, de la conductivité et la résistivité des couches minces de ZnS dopés au Plomb

V.3. Couches minces de ZnS dopé par brome (ZnS:Br) :

V.3.1. Propriétés structurales et morphologique :

V.3.1.1. Diffraction des rayons X :

La figure (V.9) représente les diagrammes de diffraction des rayons X pour les couches minces de ZnS dopé à différentes concentrations de brome (Br). Le diffractogramme de la figure V.9 montre que les couches minces sont poly-cristallines avec une structure mélange entre la configuration hexagonale Wurtzite (α) et cubique (β) du ZnS (JCPDS data card No.05-0566 [31] et 36-1451 [32]) avec une prédominance de la phase cubique. Ce comportement de structure mixte a été observé dans d'autres études [33,34,35]. Tous ces spectres se composent de trois pics de diffraction ont été observés à $2\theta = 27,3^\circ$, $28,92^\circ$ et $47,82^\circ$ sont affectés aux plans de diffraction $(100)_\alpha$, $(111)_\beta$ et $(200)_\beta$, excepté l'échantillon de 2% qu'il est consistez seulement en deux pics $(100)_\alpha$ et $(111)_\beta$. Aucune phase secondaire (ZnBr_2 ou Br) n'est observée dans la limite de résolution de détection de la technique DRX, ceci montre que les ions de Br s'incorporent parfaitement en substituant le S dans la matrice de ZnS, c'est à dire aucun effet de l'incorporation de Br sur la structure de ZnS. Le plan

(111)_β de ZnS est le plus favorable thermodynamiquement puisqu'il offre la plus basse énergie de surface [36]. L'intensité du pic (111)_β diminue généralement avec l'augmentation de la concentration du Br parce que la dégradation de la qualité cristalline provoquée par l'incorporation des ions de Br⁻ dans le réseau de ZnS. On remarque aussi dans la fig V. 9 que les pics (100)_α et (111)_β de DRX ont légèrement décalé vers de plus grands angles avec l'augmentation de la concentration de Br, indiquant un plus petit de la maille cristalline constant.

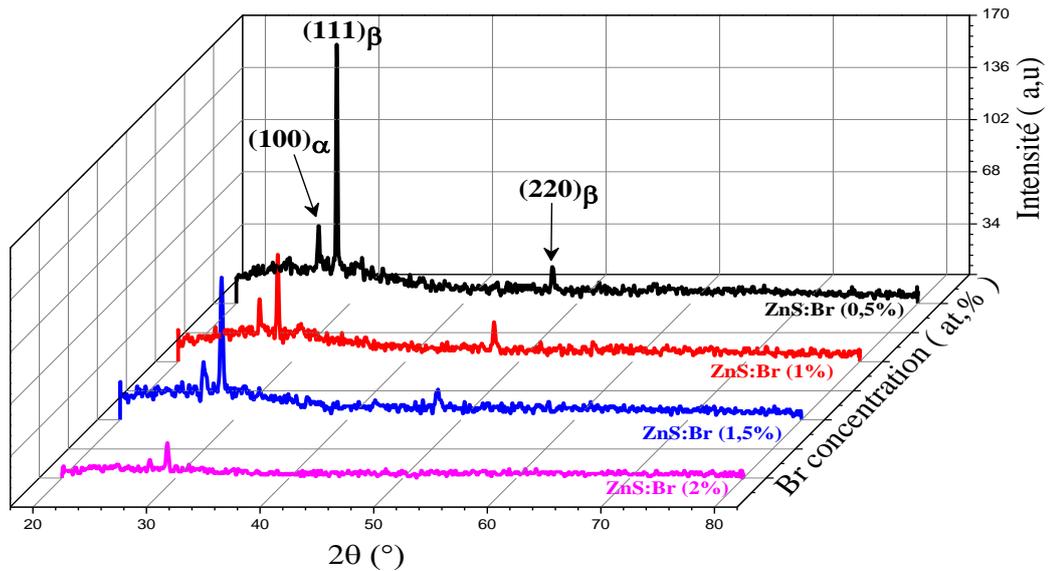


Figure V.9: Diagrammes de diffraction X des dépôts de ZnS dopés en fonction de la concentration de Br

V.3.1.2. Taille des grains :

A l'aide des valeurs de la largeur à mi-hauteur (FWHM) des pics (100)_α et (111)_β et la formule de Scherrer, on a obtenu les valeurs des tailles moyennes des grains illustrées dans le tableau V.3 et la figure V.10 pour les couches minces de ZnS:Br déposée à 450°C.

Tableau V.3: Influence de dopage en Br sur la taille des grains des couches minces ZnS déposées par spray ultrasonique.

Br Concentration	Le pic (hkl)	2θ (°)	FWHM (β°)	TG (nm)	Taille moyenne des grains TG (nm)
ZnS :Br (0.5%)	(100) _α	27.27	0.2	42.72	54.34
	(111) _β	28.85	0.13	65.96	
ZnS :Br (1%)	(100) _α	27.17	0.253	33.77	34.03
	(111) _β	28.763	0.25	34.29	
ZnS :Br (1.5%)	(100) _α	27.333	0.352	24.28	31.03
	(111) _β	28.92	0.227	37.78	
ZnS :Br (2%)	(100) _α	27.74	0.278	30.77	25.85
	(111) _β	29.27	0.41	20.93	

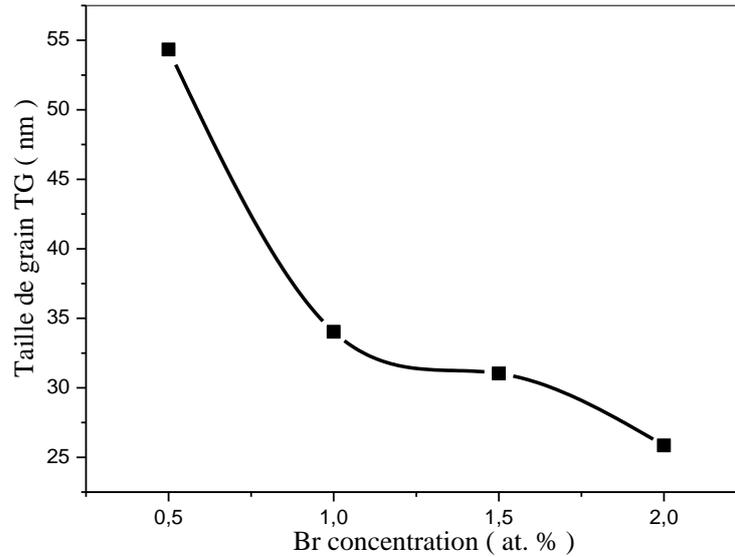


Figure V.10: Variation des tailles de grains des couches minces de ZnS:Br pour différents taux de dopage et déposées aux températures de 450°C

La figure V.10, représente la variation de la taille des grains en fonction de Br concentration. On remarque que la taille des grains diminue pour la différente concentration de dopage, ce qui est traduit par une dégradation de la qualité cristalline et confirmé le résultat de DRX (voir la fig V.9). Cette diminution de taille de cristallite avec l'augmentation de concentration du Br a peut être expliqué par l'augmentation des centres de nucléation par conséquence d'augmenter le nombre d'atomes de Br. Ces atomes appliquent des forces de résistance à l'avancement sur le mouvement de joint et la croissance de cristallite [37,38]. Ou bien la diminution de l'intensité du pic $(111)_\beta$ clair de l'augmentation de largeur à mi-hauteur (FWHM) de ce pic et ceci a conduit la diminution de la taille des grains. Le même comportement a été observé par Zhong Chen et al [39] sur des couches de ZnS dopé au fluor (F) et iode (I) préparées par la technique de « solid-state reaction ».

V.3.1.3. Étude des contraintes :

Le décalage entre l'enregistrement des spectres de la DRX et la fiche ASTM plus la formule (III-7) dans chapitre III, nous permet de calculer les contraintes engendrées dans notre matériau. Les résultats obtenus sont représentés au-dessous dans la figure V.11. Le tableau V.4 représente les caractérisations structurales en fonction de la teneur de dopage en brome pour les différents pourcentages considérés.

Tableau V.4: Les paramètres estimés à partir des spectres DRX pour les films ZnS en fonction du dopage.

Concentration de Br %	Le pic (hkl)	2θ (°)	Paramètres calculés		Référence paramètre (JCPDS carte N° 05-0566)
			a (Å)	d (Å)	
0.5	(111) _β	28.85	5.36	3.095	a = 5.406 Å d = 3.123 Å
1	(111) _β	28.876	5.376	3.104	
1.5	(111) _β	28.92	5.347	3.087	
2	(111) _β	29.27	5.285	3.051	

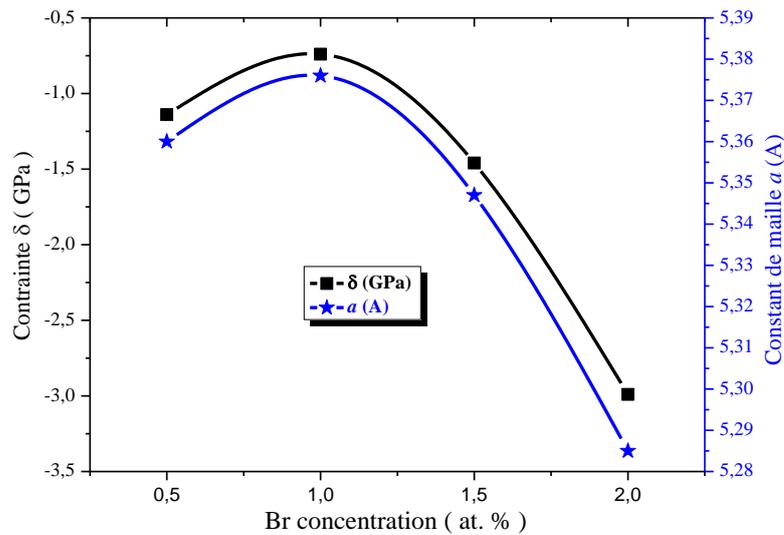


Figure V.11: La variation de la constant de maille ainsi les contraintes des films minces ZnS en fonction de la concentration de Br

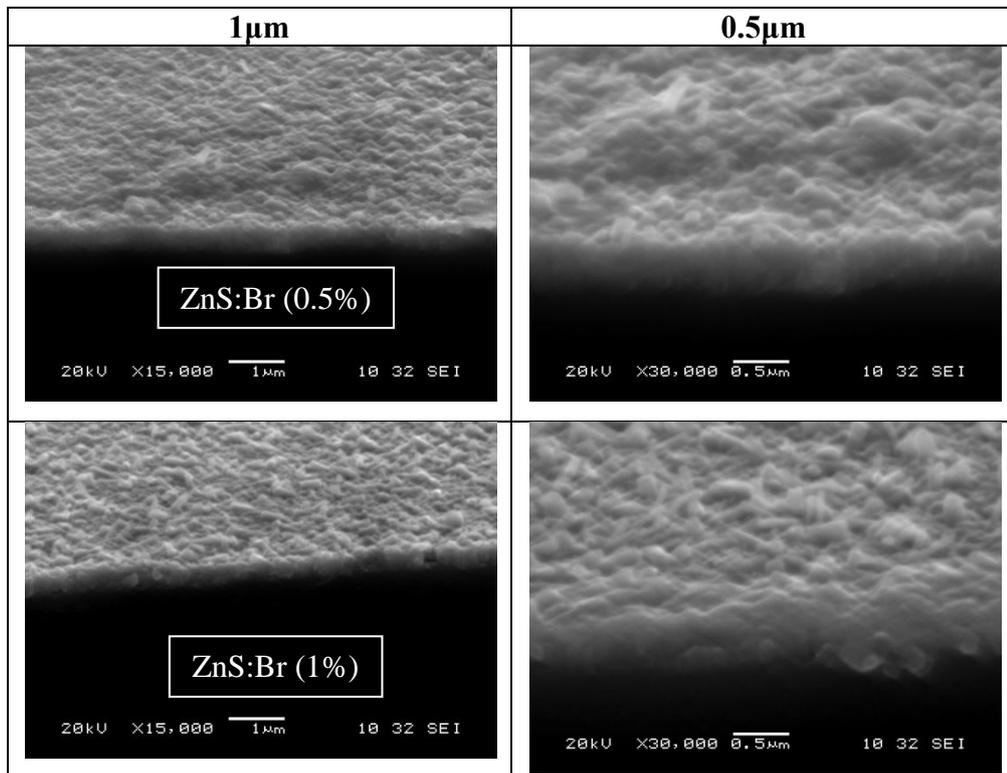
La contrainte intrinsèque en film de ZnS a son origine dans l'imperfection (c.-à-d. des défauts et des impuretés) des cristallites pendant la croissance. Plusieurs paramètres de croissance peuvent contribuer à la contrainte intrinsèque [40].

A partir de la figure V.11, on peut noter que Les valeurs des contraintes trouvées dans nos couches sont situées entre -0.74 et -2.99 GPa. Le signe des contraintes est négatif indiquant que ces contraintes sont de nature compressive. On observe que la contrainte augmente et le constant de maille a diminue avec l'augmentation Br concentration. L'augmentation de la concentration de Br dans les couches minces de ZnS peut introduire de nouveaux défauts dans le matériau pour provoquer une augmentation de l'imperfection cristalline. Il est raisonnable car le rayon de Br^- (0.182 nm) est plus grand que celle de S^{2-} (0.170 nm) [41]. En ce qui concerne la raison d'une telle diminution de la constante de réseau avec la concentration de Br pour le Br dopée ZnS nanoparticules, nous supposons que la génération de les postes vacants de Zn doit être la cause. D'ailleurs, parce que le Br^- et le S^{2-}

ont différents charges électriques, chaque deux ions de Br substitution peuvent générer une vacance Zn supplémentaire pour l'exigence de neutralité de charge électrique dans le réseau hôte du ZnS [42]. La génération de postes vacants de Zn supplémentaires a entraîné une distorsion (contraction) de la constante de réseau cristallin pour Br dopées ZnS, malgré le rayon ionique plus grand pour Br que S.

V.3.1.4. Analyse par Microscopie électronique à Balayage (MEB):

La rugosité de surface joue un rôle très important dans la physique des couches minces, dans ce travail l'état de surface des couches minces du ZnS dopées par le Br ont été étudiée par la microscopie électronique à balayage (MEB). La figure V. 12 présente des images MEB des couches du ZnS dopées par le Br à différentes concentrations de brome. Tous les échantillons montrent la rugosité, la densité et l'homogénéité de la surface sans piqures, pores et fissures. De la figure V.12 il est clair que la rugosité de surface augmente avec l'augmentation du taux de dopage de Br jusqu'à la valeur 1.5%, puis diminue pour la valeur 2%. Les films de ZnS montrent des morphologies uniformes et adhèrent bien sur les substrats de verre. Nous notons également la surface de la couche 1% et 1,5% est couverts presque entièrement des granules de forme sphérique, tandis que la surface de la couche 0,5% et 2% entièrement couverte par des grains en forme de tiges. Cela sont uniformément distribués sur tout le surface de substrat précédent avec un tailles et diamètre différent.



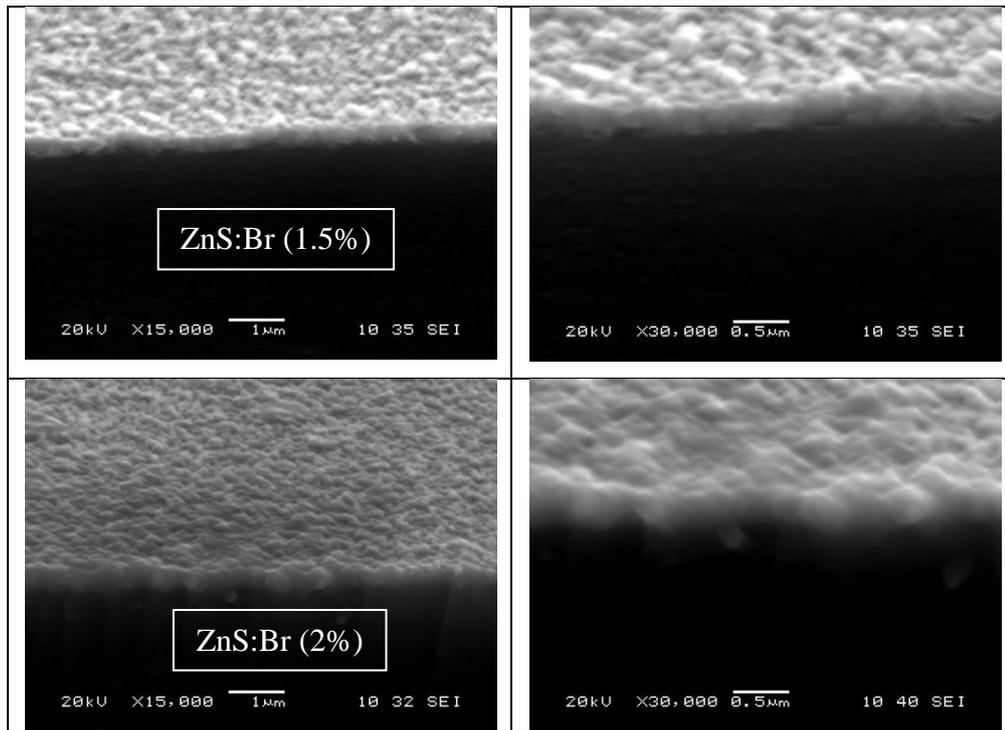


Figure V.12 : Micrographies MEB de la surface des couches minces de ZnS:Br par différentes concentrations de Br (0.5%, 1%, 1.5% et 2%) déposées par spray ultrasonique.

Sur la fig V.12, les micrographes de MEB indiquent également que le Br enduisant les couches minces de ZnS peut réduire la taille moyenne de grains. Ce résultat est en bon accord avec les mesures de DRX.

V.3.2. Propriétés Optiques

V.3.2.1. Vitesse de croissance et l'épaisseur de ZnS:Br:

Nous avons estimé l'épaisseur des échantillons par l'image de microscope électronique à balayage (MEB). La figure V.13 donne l'évolution de la vitesse de croissance et l'épaisseur en fonction de la concentration de Br.

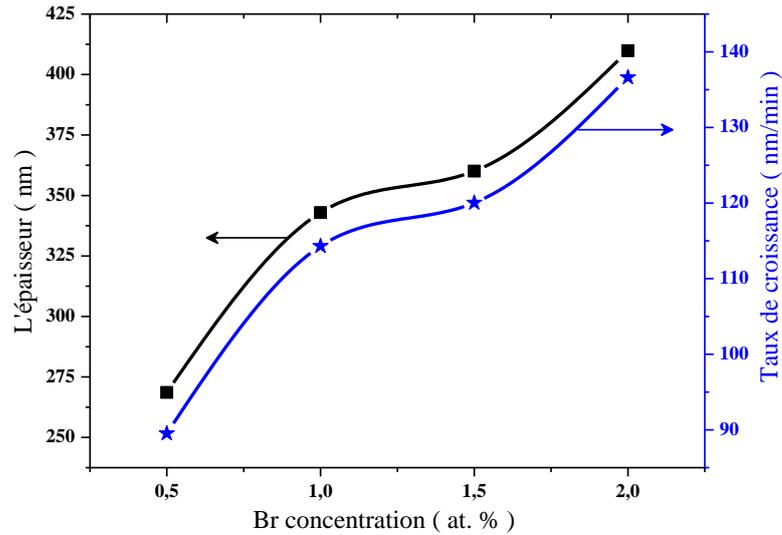


Figure V.13: La variation de l'épaisseur et la vitesse de croissance en fonction de la concentration de Br a une température de substrat de 450°C

Il est clair que le dopage de Br change le mécanisme de croissance; à partir de la figure (V.13) nous avons trouvé que la vitesse de croissance et l'épaisseur croît avec la concentration de Br. Cette augmentation peut être expliquée par l'activation de la réaction cinétique sur la surface des espèces qui contribuent à la formation du film parce que la température élevée le solvant est évaporé juste à l'arrivée des gouttelettes sur le substrat, le produit restant est immédiatement dissocié [43]. Cette augmentation est probablement due au rayon ionique d'ions de S^{2-} et de Br^- . Le rayon ionique de S^{2-} (1.70 Å) est plus petit comparé à celui du Br^- (1.82 Å). Par conséquent la liaison ionique entre le Br et le Zn est plus forte que la liaison ionique entre le Zn et le S. La liaison ionique forte entre le Zn et le Br réduit le taux d'évaporation de S, qui alternativement, augmente les taux de croissance et l'épaisseur des films [11]. Cette augmentation peut être provenir aussi à des erreurs de mesure résultant du temps de dépôt et la forme du dépôt près de la marche. D'autres groupes de recherche est souvent observée similaire augmentation de l'épaisseur [44,45].

V.3.2.2. Transmittance :

L'utilisation des couches du ZnS comme couche tampon dans les cellules solaires demande des couches minces ayant une grande transparence optique. Pour cette raison les spectres de transmissions des différentes couches du ZnS:Br sont effectués dans la gamme des longueurs d'onde du visible. Les spectres de la transmission $T(\lambda)$ pour les couches minces du

ZnS:Br déposées sur les substrats en verre sont obtenus à la température ambiante dans la gamme de longueur d'onde (300 nm- 1100 nm), et sont reportés dans la figure (V.14).

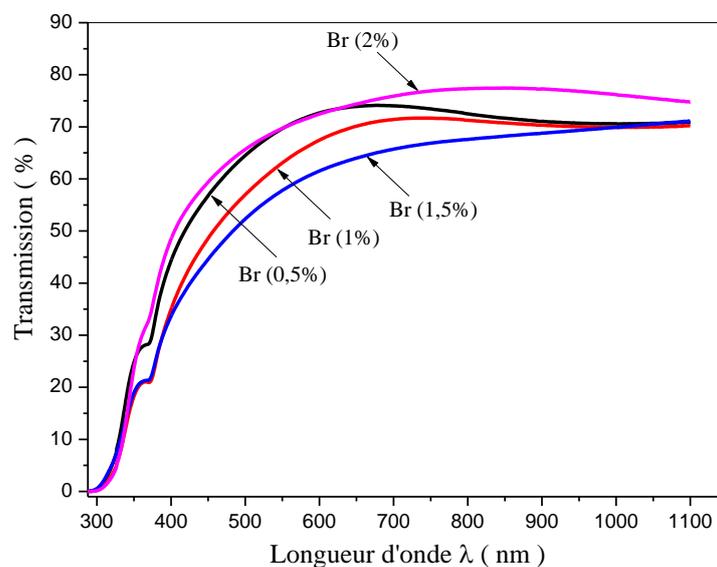


Figure V.14: spectres de transmission des couches minces de ZnS préparées par ultrasonique pour des différentes concentrations de Br

Toutes les couches montrent une grande transparence dans le domaine de visible (400 - 800 nm) avec une valeur de transmission qui varie entre 60% et 77%. Cette transmission optique diminue avec le taux de dopage de Br, cette diminution de la transmission est généralement attribuée à l'augmentation de l'épaisseur des films (loi de Beer-Lambert)[46] (figure V.13). On peut remarquer l'absence de franges d'interférence, dues à des réflexions à la surface de la couche, à l'interface couche/substrat ainsi qu'à la diffusion de la lumière qui est favorisée par les faibles tailles des grains. Ceci indique que la surface du film est rugosité et uniforme. En outre, une absorption forte a été obtenue dans la région ultra-violette ($\lambda < 400\text{nm}$), avec un décalage le bord de bande vers grand longueur d'onde pour le différent de taux de dopage, ce qui correspond à l'absorption fondamentale due à la transition électronique inter-bandes, on voit dans la région d'énergie plus élevée des photons [47]. La caractérisation optique indique que la transmission de ces couches est peu sensible à la variation de la concentration de Br.

V.3.2.3. Gap optique (E_g) et désordre (E_u) :

A partir La région de forte absorption dans des spectres de la transmittance plus la relation de Tauc, on peut rapidement déterminer le gap optique. Un autre paramètre important qui caractérise le désordre du matériau est l'énergie d'Urbach.

L'influence de la concentration de dopage sur l'énergie du gap optique et le désordre des couches minces de ZnS dopées brome est représentée sur la figure V.15.

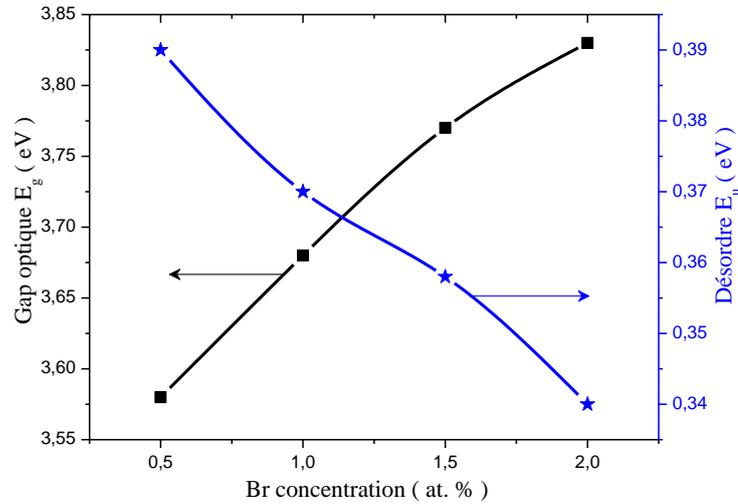


Figure V.15: la variation, en fonction de la concentration de dopage, du gap optique et du désordre des couches minces de ZnS:Br.

Lorsque la concentration de dopage augmente de 0.5% à 2%, On remarque l'existence d'une variation inverse entre le gap optique et l'énergie d'Urbach. Nous remarquons que l'énergie de gap augmente dans l'intervalle [3.58 à 3.83 eV] avec l'augmentation de la concentration de Br. Cette augmentation peut être interprétée à l'effet de la taille de grains [48,49] provoquée par la diminution de la taille de nanoparticule de ZnS comme représenté sur le figure V.10. Lorsque la taille de grain est diminuée, le nombre d'atomes à la surface des nano-cristaux est augmenté et les propriétés optiques des nano-cristaux sont améliorées ainsi. On peut expliquer aussi l'élargissement de gap optique énergie par l'effet de Burnstein-Moss (BM) [50] : le dopage crée des niveaux d'énergie dégénérés avec la bande de remplissage qui provoque le niveau de Fermi est situé dans la bande de conduction.

La variation de gap optique est en accord avec le comportement rapporté dans la littérature [51,52]. Cette courbe (Figure V.15) montre que le désordre des échantillons diminue avec l'augmentation de la concentration de dopage (0.5% à 2%). Zebbar et al [53] ont 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. Cette diminution du désordre avec l'augmentation de la concentration Br peut être interprétée par le désordre structural diminue (la diminution de la densité de désordre) et de défaut dans la structure des films [54] parce que la diminution de la taille des cristallites a formé sur la surface des films à empêcher les défauts extérieurs et les défauts intrinsèques [55]. Ce résultat est confirmé par Abdelhak Jrad et

autres [56], ont été préparés les couches minces de ZnS par le dépôt bain chimique (CBD : chemical bath deposition) en utilisant différentes concentrations du gallium (0 à 10 at%).

V.3.3. Propriétés électriques :

Les propriétés électriques des couches minces du ZnS:Br sont mesurées à la température ambiante en utilisant la méthode de Van Der Pauw (technique de quatre point). L'influence du pourcentage de dopage brome sur la résistivité électrique des couches minces de ZnS dopées est représentée sur la figure V.16. Sur cette figure nous montrons aussi l'effet de dopage sur la conductivité électrique. Dans la figure V.16, on notée que la résistivité électrique augmenté avec l'augmentation de la concentration de dopage Br. On remarque également que la résistivité est trouvée à $3.1 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ pour la concentration 2% de Br et atteint une valeur minimum $7.35 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ pour la concentration 0.5% de Br et la conductivité électrique diminue avec une augmentation de la concentration de dopage Br. L'augmentation de la résistivité des films minces de ZnS:Br peut être expliquée par la réduction de la taille des grains et ce qui conduit à augment les joins de grains et cela provoqué à l'augmentation du nombre de centre de diffusion et des centres de pièges dans les joins de grains. Ces pièges deviennent électriquement chargés après la capture d'électrons libres et créent une barrière d'énergie potentielle, cette barrière diminué la mobilité des porteurs charges et la concentration d'électronset par conséquent la réduction de la conductivité électrique et augmentation la résistivité électrique. La variation de la résistivité peut être également expliquée par l'effet de l'épaisseur de films. Prathap et al [57] observé similaire augment de la résistivité dans le cas du In_2O_3 dopé par Mo et déposé par la méthode de spray pyrolyse.

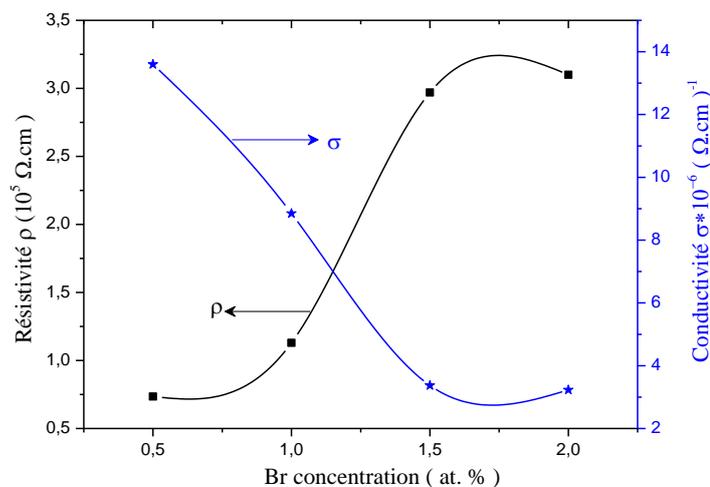


Figure V.16: La variation de la résistivité et la conductivité électrique des couches minces de ZnS en fonction de la concentration de Br a la température ambiante.

V.4. Conclusion :

Dans ce chapitre, nous avons étudié les films minces de sulfure de zinc dopés par le plomb et le brome à différentes concentrations ont été déposées par la méthode spray ultrasonique sur des substrats en verre. L'effet de ces dopants sur les propriétés structurales, morphologiques, optiques et électriques ont été étudiées. Les résultats obtenus montrent que les propriétés des films sont fortement influencées par la concentration des dopants utilisés. Nous avons trouvé que tous les films sont poly-cristallins, un mélange de phase hexagonale (α) et cubique (β), avec une orientation préférentielle selon suivant la direction $(111)_\beta$. L'étude de la morphologie par MEB montre une surface rugosité, granulaire, homogène, dense et bien ordonnée et uniforme. Les couches déposées sur le substrat verre peuvent avoir des bonnes propriétés optiques. Dans le cas des films minces de ZnS dopé Pb, la transmission optique varie entre 60 et 70 % dans le domaine visible et pour les couches minces de ZnS dopé Br, transmission optique varie entre 60 et 77 % dans le domaine visible. Ce résultat est approprié pour le dispositif optoélectronique comme les cellules photovoltaïques application. Les caractéristiques électriques des couches minces de ZnS dopées montrent l'effet positif apporté par l'introduction de Pb et négative par l'introduction de Br, dans la matrice de ZnS.

Références du Chapitre V :

- [1] A. El Hichou, M. Addou, J.L. Bubendorff, J. Ebothe, B. El Idrissi, M. Troyon, *Semicond. Sci. Technol.* 19 (2004) 230.
- [2] K. Ben Bacha, A. Timoumi, N. Bitri, H. Bouzouita, *Structural, morphological and optical properties of sprayed ZnS thin films on various substrate natures*, *Optik* 126 (2015) 3020–3024.
- [3] A. M. Badalyan, V. I. Belyi, N. V. Gel'fond, I. K. Igumenov, M. L. Kosinova, N. B. Morozova, A. A. Rastorguev, Yu. M. Rumyantsev, T. P. Smirnova, N. I. Fainer, and L. V. Yakovkina, *Chemical composition and structure of thin films produced by chemical vapor deposition*, *Journal of Structural Chemistry*, Vol. 43, No. 4, pp. 556-580, 2002.
- [4] Yoshiyama. H, Tanaka. S, Mikami. I, Oshio. S, Nishiura. J, Kawakami. H, and Kobayashi. H, *Role of surface energy in the thin film growth of electroluminescent ZnS, CaS, and SrS*, *Journal of Crystal Growth*, 86 (1988) 56–60.
- [5] K. Nagamani, P. Prathap, Y. Lingappa, R. W. Miles and K.T. R. Reddy, *Properties of Al-doped ZnS Films Grown by Chemical Bath Deposition*, *Physics Procedia* 25 (2012) 137 – 142.
- [6] Mehmet Yilmaz, Şakir Aydoğan, *The effect of Pb doping on the characteristic properties of spin coated ZnO thin films: Wrinkle structures*, *Materials Science in Semiconductor Processing* 40 (2015)162–170.

- [7] G. Lia, X.Zhu, X.Tang, W.Song, Z.Yang, J.Dai, Y.Sun, X.Pan, S.Dai, Doping and annealing effects on ZnO: Cd thin films by sol–gel method, *J.Alloys Compd.* 509 (2011) 4816–4823.
- [8] Ma L, Chen W. *Nanotechnology* 21 (2010) 385604–8.
- [9] Yoonjoon Choi, Subra Suresh, Size effects on the mechanical properties of thin polycrystalline metal films on substrates, *Acta Materialia* 50 (2002) 1881–1893.
- [10] Mohamed Shaban, A.M. El Sayed, Influences of lead and magnesium co-doping on the nanostructural, optical properties and wettability of spin coated zinc oxide films, *Materials Science in Semiconductor Processing* 39(2015)136–147
- [11] A. Rmili, F. Ouachtari, A. Bouaoud, A. Louardi, T. Chtouki, B. Elidrissi, H. Erguig, Structural, optical and electrical properties of Ni-doped CdS thin films prepared by spray pyrolysis, *Journal of Alloys and Compounds* 557 (2013) 53–59.
- [12] Soumaia Abbas, Atman Benhaoua, Boubakar Benhaoua et Achour Rahal, Caractérisation spectroscopique des couches minces du SnO₂ non dopées et dopées fluore élaborées par spray ultrasonique, *Annales des Sciences et Technologie*, Vol 6, N° 1, Mai 2014.
- [13] N.F. Mott, E.A. Davis, *Electronics Processes in Non-Crystalline Materials*, 428 Oxford Clarendon, 1979.
- [14] S. Abed , H. Bougharraf, K. Bouchouit, Z. Sofiani, B. Derkowska-Zielinska, M.S. Aida, B. Sahraoui, Influence of Bi doping on the electrical and optical properties of ZnO thin films, *Superlattices and Microstructures*, 85 (2015) 370–378.
- [15] B. Touati, A. Gassoumi, I. Dobryden, M. Maria Natile, A.Vomiero, N. K. Turki, Engineering of electronic and optical properties of PbS thin films via Cu doping, *Superlattices and Microstructures* 97 (2016) 519-528.
- [16] X. Xiu, Z.Y. Pang, M. Lv, Y. Dai, L. Ye, S. Han, Transparent conducting molybdenum-doped zinc oxide films deposited by RF magnetron sputtering, *Applied Surface Science* 253 (2007) 3345–3348.
- [17] K. S. Wanjala, W. K. Njoroge, J. M. Ngaruiya, Optical and Electrical Characterization of ZnS:Sn Thin Films for Solar Cell Application, *International Journal of Energy Engineering* 2016, 6(1): 1-7.
- [18] A.P. Rambu, D. Sîrbu, A.V. Sandu, G. Prodan, V. Nica, Influence of In doping on electro-optical properties of ZnO films, *Bull.Mater.Sci.*36(2013)231–237.
- [19] S. Aksoy, Y.Caglar, S. Ilcan, M. Caglar, Sol–gel derived Li–Mg co-doped ZnO films: preparation and characterization via XRD, XPS, FESEM, *J.Alloys Compd.* 512(2012)171–178.

- [20] F. Boudjouan, A. Chelouche, T. Touam, D. Djouadi, Y. Ouerdane, Influence of Pb doping on the structural, morphological and optical properties of sol-gel ZnO thin films, *Materials Science in Semiconductor Processing* 41 (2016) 382–389.
- [21] Iftikhar M.Ali, Raad M.Al-Haddad, Khalid T. Al-Rasoul, Structural and Optical Properties of Synthesized Manganese doped ZnS Quantum Dots, *International Journal of Innovative Science, Engineering & Technology*, Vol. 1(2014) 104-114.
- [22] P.P. Hankare, S.D. Delekar, P.A. Chate, S.D. Sabane, K.M. Garadkar, V.M. Bhuse, *Semicond. Sci. Technol.* 20 (2005) 257.
- [23] Layth M. Abduljabbar, Study the Effect of Annealing on Optical and Electrical Properties of ZnS Thin Film Prepared by CO₂ Laser Deposition Technique, *Iraqi J. Laser*, Part, Vol. 13, pp. 29-35 (2014)
- [24] Yildirim .A, Aytunc .A, and Aykut .A, Annealing Effect on Structural, Optical and Electrical Properties of ZnS Thin Films, 41:1365-1372. (2009).
- [25] Nadeem. M, and Ahmed. W, Optical properties of ZnS thin films, *Turk. J.Phys.* 24 (2000) 651-659.
- [26] N. Chahmat, T. Souier, A. Mokri, M. Bououdina, M.S. Aida, M. Ghers, Structure, microstructure and optical properties of Sn-doped ZnO thin films, *Journal of Alloys and Compounds* 593 (2014) 148–153.
- [27] Imen Bouhaf Kherchachi, Hanane Saidi, Abdallah Attaf, Nadir Attaf, Adel bouhdjar, Hamza bendjididi, youcef Benkhetta, Rahil Azizi, Mohamed Jlassi, Influence of solution flow rate on the properties of SnS₂ films prepared by ultrasonic spray, *Optik* 127 (2016) 4043–4046
- [28] A. Bouhdjer, A. Attaf, H. Saidi, H. Bendjedidi, Y. Benkhetta, and I. Bouhaf, Correlation between the structural, morphological, optical, and electrical properties of In₂O₃ thin films obtained by an ultrasonic spray CVD process, *Journal of Semiconductors*, 2015, 36(8).
- [29] Mustafa Oztas, Metin Bedir, A. Necmeddin Yazici, E. Vural Kafadar, Huseyin Toktamis, Characterization of copper-doped sprayed ZnS thin films, *Physica B* 381 (2006) 40–46
- [30] Benny Joseph, P.K. Manoj, V.K. Vaidyan, Studies on the structural, electrical and optical properties of Al-doped ZnO thin films prepared by chemical spray deposition, *Ceramics International* 32 (2006) 487–493.
- [31] Hyun Joo Lee, Soo Il Lee, Deposition and optical properties of nanocrystalline ZnS thin films by a chemical method, *Current Applied Physics* 7 (2007) 193–197

- [32] Evren Turan, Muhsin Zor, A. Senol Aybek, Metin Kul, Thermally stimulated currents in ZnS sandwich structure deposited by spray pyrolysis, *Physica B* 395 (2007) 57–64.
- [33] J. Ebothé, A. El Hichoua, M. Troyon, Cathodoluminescent behaviour of sprayed ZnS specimens, *Thin Solid Films* 487 (2005) 54– 57
- [34] Qadri SB, Skelton EF, Hsu D, Dinsmore AD, Yang J, Gray HF, et al. Size-induced transition-temperature reduction in nanoparticles of ZnS. *Phys Rev B* 1999, 60:9191–3
- [35] B. Elidrissi, M. Addou, M. Regragui, A. Bougrine, A. Kachouane, J.C. Bernède, Structure, composition and optical properties of ZnS thin films prepared by spray pyrolysis, *Materials Chemistry and Physics* 68 (2001) 175–179.
- [36] Tayfur Kucukomeroglu, Emin Bacaksiz, Cabir Terzioglu, Ahmet Varilci, Influence of fluorine doping on structural, electrical and optical properties of spray pyrolysis ZnS films, *Thin Solid Films* 516 (2008) 2913–2916.
- [37] J.A. Najim, J.M. Rozaiq, Effect Cd doping on the structural and optical properties of ZnO thin films, *Int. Lett. Chem. Phys. Astron.* 10 (2) (2013) 137–150.
- [38] C.V. Thompson, Structure evolution during processing of polycrystalline films, *Annu. Rev. Mater. Sci.* 30 (2000) 159–190.
- [39] Zhong Chen, Xiao Xia Li, Guoping Duc, Quanmao Yu, Photoluminescence spectra of ZnS:X⁻ (X = F and I) nanoparticles synthesized via a solid-state reaction, *Optical Materials* 36 (2014) 1007–1012.
- [40] Gautam Sheel Thool, Ajaya Kumar Singh, R.S. Singh, Ashish Gupta, Md. Abu Bin Hasan Susan, Facile synthesis of flat crystal ZnO thin films by solution growth method: A micro-structural investigation, *Journal of Saudi Chemical Society* (2014) 18, 712–721
- [41] R.D. Shannon, Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides, *Acta Crystallographica A* 32 (1976) 751–767.
- [42] Xiao Xia Li, Zhong Chenb, Guoping Du, Nan Chen, Quanmao Yu, Synthesis and photoluminescence properties of Cl⁻-doped ZnS nanoparticles prepared by a solid-state reaction, *Materials Science and Engineering B* 178 (2013) 917– 922.
- [43] Daranfad Ouarda, Élaboration et caractérisation des couches minces de Sulfure de Zinc préparées par spray ultrasonique, Thèse de Magister, Université Mentouri-Constantine, (2009).
- [44] F.Z. Bedia, A. Bedia, N. Maloufi, M. Aillerie, F. Genty, B. Benyoucef, Effect of tin doping on optical properties of nanostructured ZnO thin films grown by spray pyrolysis technique, *Journal of Alloys and Compounds* 616 (2014) 312–318.

- [45] Sihem Abed, élaboration et étude des propriétés optiques non linéaires des couches minces de ZnO dopées par Nickel, Fer et Bismuth, Thèse de Doctorat , Université Mentouri Constantine, (2012).
- [46] Boubaker Benhaoua, Soumaia Abbas, Achour Rahal, Atmane Benhaoua, M.S. Aida, Effect of film thickness on the structural, optical and electrical properties of SnO₂: F thin films prepared by spray ultrasonic for solar cells applications, *Superlattices and Microstructures* 83 (2015) 78–88.
- [47] A. Hafdallah, F. Yanineb, M.S. Aida, N. Attaf, In doped ZnO thin films, *Journal of Alloys and Compounds* 509 (2011) 7267–7270.
- [48] T. Takagahara, K. Takeda, Theory of the quantum confinement effect on excitons in quantum dots of indirect-gap materials, *Phys. Rev. B* 46 (1992) 15578.
- [49] N. Chestnoy, T.D. Harris, R. Hull, L.E. Brus, Luminescence and photophysics of cadmium sulfide semiconductor clusters: the nature of the emitting electronic state, *J. Phys. Chem.* 90 (1986) 3393-33399.
- [50] E. Burstein, Anomalous Optical Absorption Limit in InSb, *Phys. Rev.* 93 (1954) 632.
- [51] K. Ravichandran, V. Senthamilselvi, Effect of indium doping level on certain physical properties of CdS films deposited using an improved SILAR technique, *Applied Surface Science* 270 (2013) 439– 444.
- [52] C.T. Tsai, S.H. Chen, D.S. Chu, W.C. Chu, Fabrication and physical properties of radio frequency sputtered Cd_{1-x}Mn_xS thin films, *Phys. Rev. B* 54 (1996) 11555-11560.
- [53] N. Zebbar, Y. Kheireddine, K.Mokeddem, A.Hafdallah, M. Kechouane, M.S. Aida, *Materials Science in Semiconductor Processing* 14 (2011) 229–234.
- [54] A.Kennedy, K.Viswanathan, K.Pradeev raj, Study of the influence of substrate temperature on structural, optical, and electrical properties of Zn-doped MnIn₂S₄ thin films prepared by chemical spray pyrolysis, *Physics Letters A*
- [55] G. Bakiyaraj, N. Gopalakrishnan, R. Dhanasekaran, *Chalcogenide Lett.* 8(7) (2011) 419–426.
- [56] Abdelhak Jrad, Wafa Naffouti, Tarek Ben Nasr, Najoua Turki-Kamoun, Comprehensive optical studies on Ga-doped ZnS thin films synthesized by chemical bath deposition, *Journal of Luminescence* 173(2016)135–140.
- [57] P. Prathap, N. Revathi, K.T. Ramakrishna Reddy, R.W. Miles, Thickness dependence of structure and optoelectronic properties of In₂O₃: Mo films prepared by spray pyrolysis, *J. Thin Solid Films* 518 (2009) 1271–1274.

Conclusion générale

Conclusion générale:

En ce travail de thèse, nous avons élaborée et caractérisé des couches minces de ZnS pures et dopées au plomb et brome par voie spray ultrasons sur des substrats de verre à une température de 450°C pour en vue d'application photovoltaïque. Le choix de cette méthode est justifié par sa simple, non coûteuse, elle permet d'obtenir des dépôts avec des propriétés contrôlables suivant les conditions d'élaboration.

L'analyse des propriétés de ces échantillons a été effectuée par différentes méthodes de caractérisations. Dans ce contexte, nous avons effectués des caractérisations structurales par diffraction des rayons X (DRX), de morphologie des différents films par microscopie électronique à balayage (MEB), optiques par spectrométrie UV-VIS et enfin la caractérisation électrique par mesure quatre pointes.

Dans la première partie de ce travail nous avons élaboré une série de dépôt des films minces de ZnS non dopé avec différents paramètres pour étudier l'effet de l'épaisseur (le temps de dépôt (de 2 à 10 minutes) et le débit de solution (de 10 à 50 ml/h)) sur les propriétés structurales, optiques et électriques.

L'étude structurale a montré que les films préparés à température 450°C avec l'augmentation de temps de dépôt et le débit de solution se cristallisent dans la structure cubique de type blende avec une seule orientation préférentielle (111). L'intensité de ce dernier pic augmentée généralement avec l'augmentation de l'épaisseur, ce indique l'amélioration de la cristallinité de film avec des temps de dépôt et débit de solution. D'autre part, l'analyse de pic (111) a montré que la taille des grains et les contraintes des couches minces de ZnS varient dans l'intervalle [37.99 à 102.58nm] et [-0.44 à -0.94GPa] pour différent de temps de dépôt, et de [37.99 à 82.07nm] et [-0.4 à -0.92GPa] pour différent de débit de dépôt.

La caractérisation optique UV-visible par spectrophotométrie a montre que toutes les couches minces ont une transmission optique enlevée d'environ 75% dans le domaine du visible. Les valeurs des énergies de bande interdite sont déterminées à partir des spectres de transmission. Elles sont variées généralement entre 3.48 à 3.92 eV pour les deux paramètres (temps de dépôt et débit de solution), et présente un déplacement vers les hautes énergies (bleu-shift). L'indice de réfraction calculé par le modèle de Herve-Vandamme est le plus adapté avec nos résultats expérimentaux.

Les mesures électriques par la technique quatre point ont montre que les couches minces de ZnS non dopées présentent une résistivité électrique sont de l'ordre de 10^5 (Ω cm), et ce dernière diminue par la diminution de temps de dépôt et débit de solution. Les meilleures valeurs de la résistivité électrique sont respectivement de l'ordre de $1.51 \times 10^5 \Omega$

cm et $3.51 \times 10^5 \Omega \text{ cm}$ obtenues respectivement dans les couches minces de ZnS non dopé à 2 min et 10 ml/h.

Dans la deuxième partie de notre travail, nous avons élaboré de dépôt des films minces de ZnS dopés Pb et Br par la méthode de spray ultrasonique. Nous avons étudié l'effet du taux de dopage de plomb et brome contenu dans la couchesur les propriétés physiques des couches minces obtenues.

La diffraction des rayons X a révélé que toutes les couches sont poly-cristallines où tous les pics observés correspondent à la structure hexagonale wurtzite (α) et cubiques sphalérite (β) de ZnS avec une orientation préférentielle le long de la direction $(100)_\alpha$ et $(111)_\beta$. Le spectre de diffraction des films déposés montre aussi la plus forte orientation de croissance préférentielle perpendiculaire aux plans cristallographiques $(111)_\beta$. La taille de grain s'élargit de (25.33 à 37.18 nm) quand le taux de dopage de Pb varie (de 0.5 à 2%) et nos couches soumises à des contraintes de l'ordre de -1.26 Gpas. Un autre côté nous avons trouvé que la taille des grains diminue avec le pourcentage de dopage Br entre de 54.34nm jusqu'à 25.85 nm qui explique une dégradation de la cristallinité des films et les contraintes de nos couches varient dans l'intervalle [-0.74 à -2.99GPa]. L'analyse de la surface des couches minces de ZnS dopé Al et ZnS dopé Br à partir des images obtenues par la microscopie électronique à balayage (MEB), a montré que la rugosité de la surface est affectée par le taux de dopage.

Pour les spectres de la transmittance nous observons l'absence de franges d'interférence pour tous les spectres ce qui confirme que la surface de nos couches est rugosité et homogène, ainsi que toutes les couches sont transparentes avec une transmittance de l'ordre de 60 à 77 % dans le domaine visible. Ces résultats montrent bien que ce matériau peut être utilisé comme une couche tampon dans les composants photovoltaïques. Ainsi que le gap optique est augment entre 3.58 et 3.83 eV pour les couches ZnS dopé au brome, et par contre le gap optique diminue entre 3.92 eV et 3.6 eV pour les couches ZnS dopé au plomb, et on peut expliqué cette diminution à l'effet Burstein-Moss. Généralement le changement de variation du gap optique est lié à l'état de valence des ions des dopants utilisés.

Les mesures électriques nous ont permis de déterminer la résistivité des films minces de ZnS. Les valeurs de la résistivité électriques des couches minces de ZnS dopées montrent que la résistivité augmente entre 7.35×10^4 à $3.1 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ avec l'accroissement de la concentration des dopants de brome dans la solution, et ce résultat a été interprété par la réduction de la taille des grains. D'autre part la résistivité diminue entre 2.84×10^5 à $1.86 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ avec l'accroissement de la concentration des dopants de plomb dans la solution. Ce résultat a été interprété par l'augmentation du nombre des porteurs de charges (électrons)

Conclusion générale

provenant des ions donneurs Pb^{2+} incorporés dans les emplacements substitutionnels ou interstitiels de cation de Zn^{2+} .

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.

Élaboration et Caractérisations Physico-chimiques des Couches Minces de Sulfure de Zinc (ZnS) En Vue d'applications Photovoltaïques

Résumé:

Ce travail de recherche porte sur l'élaboration et la caractérisation des couches minces de sulfure de zinc non dopées et dopées (Plomb et Brome) préparées par spray ultrasonique sur des substrats de verre à température 450°C. Le premier objectif est de donner une étude compréhensive sur l'effet des paramètres de déposition (temps de dépôt et débit de solution) sur les propriétés physico-chimiques de ce matériau. Et le deuxième objectif est à améliorer la qualité de ces couches par l'étude de l'influence des dopants sur les propriétés physico-chimique. Pour cela, nous avons utilisé deux sources différent de dopant ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ et NaBr), à chaque fois, le taux de dopage a été varié de 0.5 à 2%. Les couches obtenues ont été analysées par diverses techniques de caractérisation structurale, optique et électrique.

L'analyse par diffraction X des couches minces de ZnS dopé par Pb et Br montre que le matériau final cristallise dans les structures cubique et hexagonale et ceci quel que soit la quantité du dopant. Par contre les spectres des rayons X de ZnS non dopé identifient la phase cubique pour ces couches avec une orientation préférentielle suivant l'axe (111). L'observation de la surface des couches par MEB montre que la surface devient dense et rugueux en augmentant le pourcentage de dopage.

Les résultats de la caractérisation optique montrent que les couches minces de ZnS sont transparentes (60-77%) dans le domaine visible. L'indice de réfraction, l'énergie d'urbach et le gap optique varient en fonction de l'épaisseur (temps de dépôt et débit de solution) et le taux de dopage.

Les mesures de la résistivité électrique des films confirment que ces résistivité sont de l'ordre de 10^6 ($\Omega\cdot\text{cm}$) pour les films non dopés, et sont de l'ordre de 10^5 ($\Omega\cdot\text{cm}$) pour les films dopés.

Mots-clés : Couches minces, Sulfure de zinc (ZnS), Spray ultrasonique, Plomb (Pb), Brome (Br), DRX, MEB, propriétés physico-chimiques.

تحضير وتشخيص فيزيو - كيميائي لشرائح الرقيقة لكبريتات الزنك من أجل التطبيقات الكهروضوئية

ملخص:

يرتكز هذا البحث على تحضير و تشخيص الشرائح الرقيقة لكبريت الزنك (ZnS) الغير مطعم و المطعم (بالرصاص و البروم) بتقنية الرش فوق صوتي على صفائح من الزجاج في درجة حرارة 450°C . الهدف الأول من هذا العمل هو تقديم دراسة نوعية حول تأثير عوامل الترسيب (زمن الترسيب و معدل تدفق المحلول) على الخواص الفيزيائية و الكيميائية لهذه المادة. و الهدف الثاني هو دراسة تأثير التطعيم على الخصائص الفيزيائية و الكيميائية و ذلك من أجل تحسين نوعية هذه الطبقات، لذلك استعملنا مصدرين مختلفين من المطعمات (Pb(NO₃)₂ et NaBr)، بحيث نغير نسبة التطعيم من 0.5 الى 2 % . حللت هذه الشرائح بعدة تقنيات بتشخيص بنيوي، صوتي و كهربائي.

بينت أطيايف انعراج الأشعة السينية (DRX) أن طبقات الرقيقة لـ ZnS المطعم بـ Pb و Br قد تبلورت في البنية المكعبة و السداسية مهما كانت كمية التطعيم، في حين أطيايف انعراج الأشعة السينية لـ ZnS الغير مطعم حددت الطور المكعب لهذه الشرائح ذات اتجاه نمو مفضل (111). الملاحظة لسطح الشرائح المرسبة و المطعمة عن طريق المجهر الالكتروني الماسح (MEB) تبين إن سطح العينات كثيف و خشن و تزداد هذه الخشونة مع ازدياد نسبة التطعيم.

بينت الخصائص الضوئية أن الشرائح الرقيقة لكبريت الزنك (ZnS) المحضرة تكون شفافة في المجال المرئي (60 – 77 %). قرينة الانكسار، طاقة ايرباش و النطاق الممنوع تتغير بدلالة السمك (زمن الترسيب و معدل تدفق المحلول) و كذلك بكمية التطعيم.

قياسات المقاومة الكهربائية للشرائح المحضرة بينت أن المقاومة من رتبة 10^6 ($\Omega\cdot\text{cm}$) بالنسبة للعينات الغير مطعمة، و هي من رتبة 10^5 ($\Omega\cdot\text{cm}$) بالنسبة للعينات المطعمة.

الكلمات المفتاحية:

الشرائح الرقيقة، كبريت الزنك (ZnS)، الرش فوق صوتي، الرصاص (Pb)، البروم (Br)، DRX، MEB، الخواص الفيزيائية و الكيميائية.

Elaboration and characterization Physico-chemical of the Zinc sulphide (ZnS) thin films For Photovoltaic applications

Abstract

This research focuses on the development and characterization of thin films of zinc sulphide undoped and doped (with Lead and Brome) prepared by ultrasonic spray on glass substrates at temperature 450°C. The first objective is to provide a comprehensive study on the effect of the deposition parameters (deposition time, solution flow rate) on the physico-chemical properties of this material. And the second objective is to improve quality of these layers by the study of the influence of the doping on the properties physico-chemical. For that, we used two sources different from doping ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ and NaBr), has each time, the rate of doping was varied from 0.5 to 2%. The structural, optical and electrical properties of the obtained films were characterized by various techniques.

X-ray diffraction analysis of Pb and Br doped ZnS thin films shows that the final material crystallizes in the cubic and hexagonal structures and this irrespective of the dopant amount. Against by the X-ray spectra of ZnS undoped identify the cubic phase for these layers with a preferential orientation along the axis (111).

The optical analysis shows that the ZnS thin films are transparent (60-77%) in the visible region. The refractive index, the energy of urbach and optical gap depend on vary the thickness of films (time of deposition time and flow rate), and the content of iron doping.

Measurements of the electrical resistivity of the films confirm that these resistivity are of the order 10^6 ($\Omega\cdot\text{cm}$) for films undoped, and are about 10^5 ($\Omega\cdot\text{cm}$) for films doped.

Keywords: Thin films, Zinc Sulphur, spray ultrasonic, Lead (Pb), Brome (Br), XRD, SEM, properties physico-chemical.