



**UNIVERSITE MOHAMED KHIDER –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

**Habiba Benamra**

**Thème :**

---

---

**L'effet du dopage sur les propriétés des couches  
minces de sulfure de zinc (ZnS) élaborées par voie  
Chimique douce en vue d'applications photovoltaïques**

---

---

Soutenue publiquement le : 06 / 06 /2024

Devant le jury composé de :

Dr : Moustaf Moumni	Président	Professeur	Université de Batna1
Dr : Hanane Saidi	Rapporteur	Professeur	Université de Biskra
Dr : Abdallah Attaf	Co-Rapporteur	Professeur	Université de Biskra
Dr : Adel Bouhdjer	Examineur	Maître de conférences	Université de Batna2
Dr : Ahmed Gueddime	Examineur	Professeur	Université de djelfa

**Année universitaire : 2023-2024**



## Dédicace

Je dédie ce travail:

A mes chers parents, qui m'ont toujours soutenue.

A mes frères et sœurs qui m'ont beaucoup aidée.

A tous mes amis. Surtout Ammar Derbali

A tous ceux qui ont crus en moi.

A toutes les personnes qui ont participées de près ou de loin à la réalisation de ce mémoire.

Et à tous ceux qui m'ont soutenue.

Habiba

## 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 **Hanane Saidi** 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 Professeur **Abdallah Attaf**, Co-directeur de ma thèse, Professeur 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 M. Moumni, Professeur à l'Université de Batna 1, ait accepté de présider le jury de ma thèse. Je le remercie chaleureusement.

J'exprime toute ma gratitude à monsieur A. Bouhdjer, Maître de conférences à l'université de Batna 2 l'honneur d'être examinateur de ce travail

Mes vifs remerciements sont distingués aussi vers Monsieur A. **Gueddim** professeur de l'université de Djelfa, qui a bien voulu accepter de faire partie du jury et d'examiner mon travail

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

## *Introduction générale*

---

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, 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 A. Derbali.**

# Table des matières

Introduction générale .....	1
Références .....	4
<b><i>Chapitre I : Notions générales sur les couches minces et techniques de dépôt</i></b>	
I.1 Introduction .....	5
I.2 Notion des couches minces .....	5
I.3 Bref historique sur les couches minces .....	7
I.4 Nuance sur quelques domaines d'application des couches minces .....	8
I.4.1 Couches minces dans les composants et dispositifs électroniques .....	8
I.4.1.1 L'interconnexion .....	8
I.4.1.2 Les couches techniques pour des dispositifs électroniques .....	8
I.4.2 Technologies pour les capteurs .....	9
I.4.2.1 Substrat silicium .....	9
I.4.2.2 Substrat céramique .....	9
I.4.2.3 Substrat métallique .....	9
I.5 Mécanismes de croissance des couches minces .....	10
I.6 Techniques de déposition des couches minces .....	12
I.6.a Processus physique (PVD) .....	13
I.6.a.1 Évaporation thermique .....	13
I.6.a.2 Pulvérisation cathodique .....	14
I.6.a.3 Canon à électrons .....	16
I.6.a.4 Ablation laser (Pulse Laser Déposition PLD) .....	17
I.6.b Dépôt chimique (CVD) .....	18
I.6.b.1 Dépôt par spray pyrolyse .....	20
I.6.b.2 Dépôt par bain chimique .....	21
I.6.b.3 Méthode de sol gel .....	22
a) La méthode de trempage ou "Dip coating" .....	22
b) La méthode de tournette ou « Spin coating » .....	23
I.7. Conclusion .....	24
<b><i>Chapitre II : Les semiconducteurs II-VI et propriétés physiques du sulfure de zinc (ZnS)</i></b>	
II.1 introduction .....	26
II.2 Les semi-conducteurs II-VI .....	26

II.3 Propriétés des composés II-VI .....	27
II.3.1 Propriétés physico-chimiques des composés II-VI .....	27
II.3.2 Propriétés cristallographiques des composés II-VI.....	27
II.3.2.a Structure de la blende .....	28
II.3.2.b Structure de la wurtzite.....	29
II.4 sulfure de zinc .....	29
II.4.1 Introduction.....	29
II.4.2 Les avantages principaux des couches minces de ZnS .....	30
II.4.3 Propriétés générales des couches minces de sulfure de zinc .....	30
II.4.3.1 Propriétés cristallographiques.....	30
II.4.3.2. Propriétés électriques.....	32
II.4.3.3 Propriétés optiques de sulfure de zinc (ZnS) .....	33
II.4.3.4 Propriétés thermodynamiques de sulfure de zinc.....	34
II.4.4 Structure électrique de bandes.....	34
II.5. Dopage de semiconducteur .....	35
II.5.1. Conduction dans les semi-conducteurs .....	35
II.5.2 Modification de la structure de bandes d'énergie.....	37
II.6 Les applications des couches minces de sulfure de zinc.....	38
II.6.1 Applications aux dispositifs photovoltaïques.....	38
II.6.2 Applications optoélectroniques dans les régions visibles et UV.....	40
II.7.Conclusion .....	41

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

III.1 Introduction.....	43
III.2 La technique de dépôt spray ultrasonique.....	43
III.2.1 Principe général du procédé spray.....	43
III.2.1.1 Solutions de départ (source).....	44
III.2.1.2 Génération des gouttelettes (transport).....	45
III.2.1.3 Réaction sur le substrat (dépôt).....	45
III.2.2 Principe du procédé spray ultrasonique.....	46
III.3 Conditions expérimentales.....	46
III.3.1 Montage expérimental utilisé dans notre étude.....	47
III.3.2 Procédure expérimentale .....	48
III.4 Caractérisations structurale des couches minces .....	51

III.4.1	Caractérisation cristallographique en utilisons la D.RX .....	51
III.4.1.1	Le spectromètre à Rayons X .....	52
III.4.1.2	Paramètres de maille et groupe d'espace .....	57
III.4.1.3	Taille des cristallites .....	58
III.4.1.4	Détermination des contraintes .....	59
III.4.2	L'appareillage utilisé dans cette étude.....	60
III.5	Caractérisations morphologique des couches minces .....	61
III.5.1	Caractérisation morphologique par le M.E.B. ....	61
III.5.2	Le M.E.B. utilisé dans cette étude .....	64
III.6	Caractérisations optique .....	64
III.6.1	La spectroscopie UV-visible .....	65
III.6.2	Le spectromètre utilisé dans cette étude .....	66
III.6.2.1	Méthode des enveloppes .....	66
III.7..	Caractérisations électriques (Mesure de résistivité) .....	71
III.7.1.	La méthode quatre points .....	71
III.7.2.	Dispositif de mesure.....	72
III.8	Test d'adhérence .....	72
III.9.	Conclusion.....	73

#### ***Chapitre IV : Condition optimales d'élaboration des couches minces de ZnS***

IV.1	Introduction.....	75
IV.2	Effet de la température sur les propriétés de sulfure de zinc.....	75
IV.1.1	Propriétés structurales.....	75
IV.1.1.1	Vitesse de croissance.....	78
IV.1.1.2	Taille des cristallites.....	79
IV.1.1.4.	Les contraintes et les déformations.....	81
IV.1.2	Propriétés morphologiques .....	82
IV.1.3	Propriétés optiques .....	84
IV.1.3.1	Transmittance .....	84
IV.1.3.2	Gap optique et désordre .....	85
IV.1.4	Propriétés électriques.....	87
IV.2	Effet de la molarité sur les propriétés de sulfure de zinc.....	88
IV.2.1	Propriétés structurales .....	88
IV.2.1.1	Vitesse de croissance .....	90
IV.2.1.2	Taille des cristallites .....	90

IV.2.1.3 Déformations et contraintes .....	92
IV.2.2 Propriétés morphologiques .....	93
IV.2.3 Propriétés optiques .....	95
IV.2.3.1 Transmittance .....	95
IV.2.3.2 Gap optique et désordre .....	96
IV.2.4 Propriété électrique .....	97
IV.5. Conclusion .....	98

***Chapitre V : Dépôts des Couches minces de ZnS dopés en Aluminium (Al) et Fluor (F)***

V.1 Introduction .....	101
<b>V.2 Effet de dopage par Al sur les propriétés du sulfure de zinc .....</b>	<b>101</b>
V.2.1. La diffraction des rayons X .....	101
V.2.1.1 Taille des cristallites .....	102
V.2.1.2 Étude des contraintes .....	104
<b>V.2.2. Propriétés morphologiques .....</b>	<b>105</b>
V.2.3. Propriétés Optiques .....	105
V.2.3.1. Transmittance .....	106
V.2.3.2. Étude du gap .....	108
V.2.4 Propriétés électriques .....	109
V.3 Effet de dopage par F sur les propriétés de sulfure de zinc .....	110
V.3.1 Propriétés structurales.....	111
V.3.1.1. Taille des cristallites .....	112
V.3.1.2. Étude des contraintes .....	114
V. 3.2. Propriétés Optiques .....	115
v.3.2.1. Transmittance .....	115
V.3.2.2. Étude du gap .....	116
V.3-3. Propriétés électriques. ....	117
V.4. Conclusion .....	118
<b>Conclusion générale .....</b>	<b>116</b>
<b>Référence .....</b>	<b>126</b>

---

---

# *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. et pour répondre les ensemble de besoins de grandissant, un important effort de recherche a été prendre ces dernières années dans plusieurs domaines technologiques. et Parmi ces nouvelles technologies, l'énergie solaire apparaît comme une technologie prometteuse et répond à la volonté d'utiliser des énergies compatibles avec l'environnement. Les orientations actuelles des recherches et développements dans le domaine du photovoltaïque sont basées sur deux axes. Le premier consiste à développer de nouveaux procédés moins couteux, d'élaboration des matériaux utilisés dans la fabrication des cellules photovoltaïques, de réduire les épaisseurs et d'améliorer les dispositifs. Le second axe est orienté vers l'utilisation dans des couches minces de nouveaux semi-conducteurs, parmi lesquelles on trouve le Sulfure de zinc.

Le Sulfure de Zinc (ZnS) est un semiconducteur de large gap par conséquent, transparent. Une discussion assez détaillée de leurs propriétés importantes est donnée dans ce thèse. ZnS présente un ensemble de propriétés qui permettent son utilisation dans un certain nombre d'applications : dans le domaine optique, ZnS peut être employé comme réflecteur, en raison de son indice de réfraction élevé [1], et filtre diélectrique en raison de son transmittance élevée dans la gamme visible [2]. Le ZnS peut également trouver son application en optoélectronique ; comme matériau principale pour les diodes luminescentes ; et les tubes de rayon cathodique [3.4], électroluminescence [5].couches antireflet pour les cellules solaires.

Le dopage de ZnS par des éléments appropriés peut améliorer ses caractéristiques optiques et accélérer la course pour ses applications pratiques. En particulier le dopage du ZnS par l'Aluminium et fluor modifie considérablement ses propriétés électrique.

De nombreuses techniques de dépôt ont été utilisées la fabrication des couches minces, telles que : l'ablation laser [6], pulvérisation cathodique RF, le dépôt chimique en phase vapeur CVD [7], le spray ultrasonique, l'évaporation thermique [8], le sol gel [9], le bain chimique (CBD) [10] et le spray pyrolyse [11]...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 une grande surface des films sont nécessaire [12].

### **L'objectif de thèse:**

L'objectif de ce travail de thèse est est la préparation des couches minces de Sulfure de zinc dopée et non dopée de bonne qualité. Pour optimiser leurs performances et leurs utilisations dans des dispositifs technologiques comme les cellules solaires (les cellules photovoltaïques).

### **Organisation du manuscrit:**

Ce travail de recherche est présenté dans un manuscrit structuré en cinq chapitres comme suit:

- Le premier chapitre est consacré à la présentation de quelques notions sur les couches minces et en suite, la description de quelques méthodes d'élaborations des ces couches.
- Dans le deuxième chapitre, nous faisons une présentation assez générale sur les semi-conducteurs du type IV-VI, suivi d'une synthèse bibliographique sur le sulfure de zinc et de ses applications sous forme de couches minces.
- Dans le troisième chapitre. nous avons également présenté dans cette partie la technique d'élaboration que nous avons utilisé dans cette étude ainsi que les différentes conditions. ET les techniques de caractérisations (Diffraction des rayons X, Microscopie électronique a balayage, Spectroscopie UV-Visible-NIR, et la méthode des quatre pointes)

- Dans le quatrième chapitre, nous regroupons et discutons les résultats expérimentaux concernant l'influence de la molarité et la température sur la variation de : la structure, la morphologie, les propriétés optiques et électriques des couches minces de sulfure de zinc .
- Dans le cinquième chapitre, nous présentons et discutons les résultats expérimentaux concernant l'effet de la nature de dopant sur les propriétés structurales, les propriétés optiques et électriques des couches minces de ZnS.

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

---

---

# *Chapitre I*

---

---

## *Notions générales sur les couches minces et techniques de dépôt*

---

---

## **I.1 Introduction**

Les technologies basées sur l'exploitation des propriétés spécifiques des couches, dites minces, se sont fortement développées à la fin du 20ème siècle et sont devenues l'une des voies les plus importantes de progrès tant en ce qui concerne la compréhension théorique des propriétés de la matière condensée que la miniaturisation ou le développement de nouveaux capteurs, dont la réalisation ne pourrait se faire sans cette technologie. C'est pour cela que nous porterons dans ce chapitre un grand intérêt au couche mince. (leurs définition, domaines d'application, leurs mécanisme de croissance, les techniques de dépôt....), dans le seul objectif de comprendre ces derniers pour pouvoir réaliser un travail optimal dans ce mémoire.

## **I.2. Notion des couches minces**

Par principe, une couche mince d'un matériau donné est un élément de ce matériau dont l'une des dimensions qu'on appelle l'épaisseur, a été fortement réduite, de telle sorte qu'elle varie de quelques nanomètres "nm" à quelques micromètres " $\mu\text{m}$ " (typiquement ce sont des couches de 10 ... 100 nanomètres d'épaisseur) [1] .

Cette très faible distance entre les deux surfaces limites (ce quasi bidimensionnalité) entraîne une perturbation de la majorité des propriétés physiques. La différence essentielle entre le matériau à l'état massif et à l'état de couche mince est en effet liée au fait que, dans l'état massif, on néglige, généralement avec raison, le rôle des limites dans les propriétés, tandis que, dans une couche mince, ce sont au contraire les effets liés aux surfaces limites qui peuvent être prépondérants.

Il est assez évident que plus l'épaisseur sera faible et plus cet effet de bidimensionnalité sera exacerbé, et qu'inversement, lorsque l'épaisseur d'une

couche mince dépassera un certain seuil, l'effet d'épaisseur deviendra minime et le matériau retrouvera les propriétés bien connues du matériau massif.

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

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

Il résulte cependant de ces deux caractéristiques essentielles d'une couche mince (bidimensionnalité et présence d'un substrat support de fabrication sur lequel la couche est construite par empilement successif d'atomes) la conséquence suivante: une couche mince est anisotrope par construction.

### **I.3. Bref historique sur les couches minces**

La principale ambiguïté attachée à la technologie des couches minces est contenue dans son nom, à savoir la notion de couche mince comparée à celle de couche épaisse.

Les couches minces sont utilisées depuis plusieurs décennies dans un grand nombre d'applications. Les plus anciennes et encore les plus répandues sont probablement les applications optiques. La métallurgie et la photographie ont également utilisé les couches minces mais dans les applications les plus modernes, on rencontre maintenant la chimie, la biochimie et la médecine, autour de capteurs de toutes sortes, de gaz mais aussi d'ADN (les biopuces).

Le développement de la micro-électronique a comme point de départ l'invention des premiers transistors, à la fin des années 1940. Les premiers circuits intégrés apparus quelques années plus tard (1958) en utilisant principalement les matériaux en couches minces tels que des couches de métal, des couches de semi-conducteurs, des revêtements d'oxyde diélectrique, etc...[2]

Dès les années 1960, le besoin d'intégrer les fonctions électroniques a conduit à utiliser la technologie des couches minces pour la réalisation des tout premiers circuits intégrés, les circuits intégrés hybrides ou CIH, en concurrence avec les technologies d'intégration monolithiques sur silicium.

Au début des années 1980, les technologies à couches épaisses détrônent les premières, handicapées par leur coût de réalisation et certaines difficultés techniques à réaliser des multicouches. Seules des applications très spécifiques comme les réseaux de haute précision, les circuits hyperfréquences, certains capteurs, subsistent alors en couches minces.

Et au cours des années la technologie des couches minces n'a cessé d'accroître dans des divers domaines comme l'industrie de la microélectronique qui a largement exploitées le silicium. On peut citer aussi l'alliage SiGe dérivés, des semi-conducteurs du groupe IV-IV, et les alliages de InAs et GaAs du groupe III-V comme étant largement étudiés.

Aujourd'hui, les couches minces sont utilisées dans une logique de miniaturisation des composants dans de nombreux domaines tels que l'électronique, l'optique, photonique et du magnétisme dans ses applications pour les capteurs, les actionneurs micro ou l'enregistrement sur bande (stockage d'une grande densité) [3]

#### **I.4 Nuance sur quelques domaines d'application 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 types de substrat (rigide, flexible...) [4]

La mise en œuvre 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.

#### **I.4.1 Couches minces dans les composants et dispositifs électroniques**

##### **I.4.1.1 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).

##### **I.4.1.2 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).

## **I.4.2 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.

### **I.4.2.1 Substrat silicium**

Lorsqu'on utilise des couches sur support silicium, c'est qu'on associe toutes les technologies silicium (nanotechnologies) aux technologies couches minces. Le silicium va servir à la fois de support pour les couches minces, mais aussi de corps d'épreuve pour le capteur et de support pour les composants électroniques associés au capteur.

### **I.4.2.2 Substrat céramique**

Dans un certain nombre de cas les couches sont déposées sur un substrat de céramique ou de verre spécial. Notons que pour un certain nombre d'applications capteurs, et tout particulièrement dans le domaine des capteurs chimiques on aura des empilements de couches. C'est dans ce type d'applications que les caractéristiques spécifiques (électriques et structurales) des couches minces sont véritablement la mieux exploitées.

### **I.4.2.3 Substrat métallique**

Parfois le support est métallique (membrane de capteur de pression par exemple.) et ici encore on va retrouver un empilement sophistiqué de couches diélectriques assurant la liaison mécanique entre la membrane et l'élément

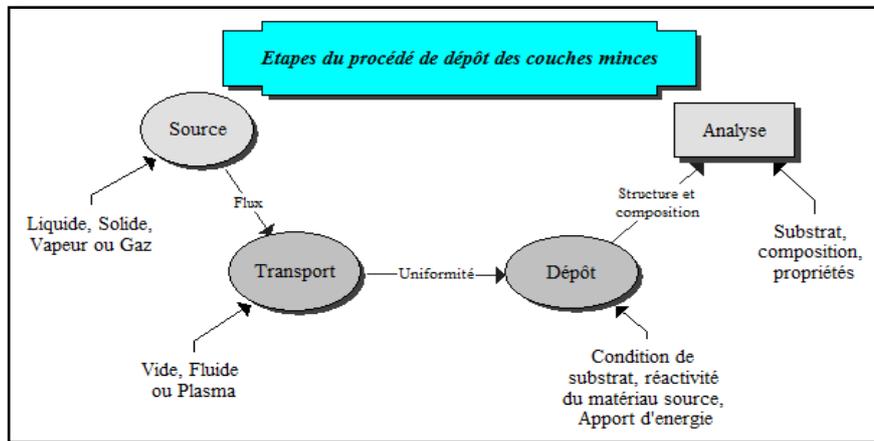
sensible qui sera souvent une couche mince d'alliage.(exemple des capteurs de pression).

### **I.5 Mécanismes de croissance des couches minces**

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

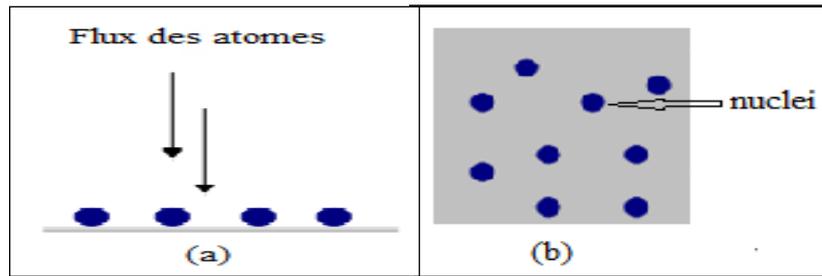
- La production des espèces ioniques, moléculaires, atomiques appropriées
- Le transport de ces espèces vers le substrat
- La condensation sur ce même substrat soit directement soit par l'intermédiaire d'une réaction chimique ou électrochimique afin de former le dépôt solide.

Les procédés de déposition de couches minces sont illustrés dans la figure suivante:

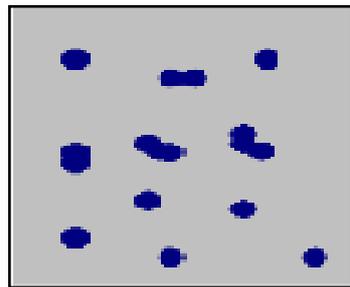


**Figure I-1 :** Carte conceptuelle représente les étapes du procédé de fabrication de couches minces

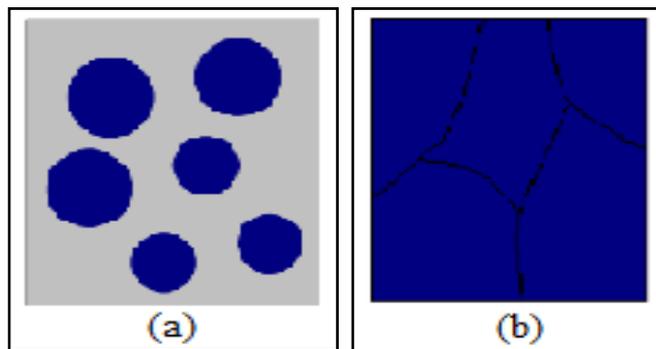
Le processus de croissance d'une couche mince peut être résumer en disant que, c'est une suite statistique de nucléation, puis une croissance par diffusion de surface et formation d'Ilots, puis une formation d'Iles de plus grandes dimensions, et enfin la formation d'une couche continue par remplissage des espèces entre ces Iles. Selon les paramètres thermodynamiques du dépôt et de la surface du substrat.



**Figure I-2 :** Schéma de la nucléation des couches minces. (a) : l'arrivée des atomes sur un substrat. (b) : la morphologie du substrat [4].



**Figure I-3 :** schéma qui représente la coalescence [4].

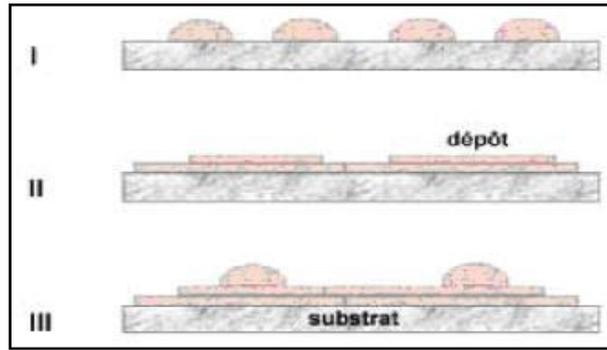


**Figure I-4 :** la croissance des couches minces. (a): étape après coalescence. (b) : la croissance [4].

Les étapes de nucléation et de croissance d'Ilots peuvent être décrites comme étant :

- ✓ Du type Iles (appelé Volmer-Weber).
- ✓ Du type couche (appelé Frank-van der Merwe).
- ✓ Du type mixte (appelé Stranski-Krastanov).

La figure I-5 représente les trois types de formation d'une couche mince[5] .



**Figure I-5 :** *Les trois modes de croissance d'une couche mince, I) Volmer-Weber, II) Frank-van der Merwe, III) Stranski-Krastanov [5].*

Dans la quasi-totalité des cas pratiques, la croissance de la couche se fait par formation d'îlots, puis d'îles, puis d'une surface continue. Sauf dans les cas des conditions spéciales de dépôts (température du substrat, nature et énergie des espèces incidentes, nature chimique du substrat, caractéristiques du gaz ambiant...), les orientations cristallographiques et les détails topographiques des îlots sont distribués d'une façon aléatoire. Ceci signifie que, lorsque ces îlots vont se rencontrer au cours du processus de croissance, des joints de grains et des défauts (dislocations diverses) vont être inclus dans la couche à la suite des désaccords de configuration géométrique et d'orientation cristallographique [5].

## **I.6 Techniques de dépôt des couches minces**

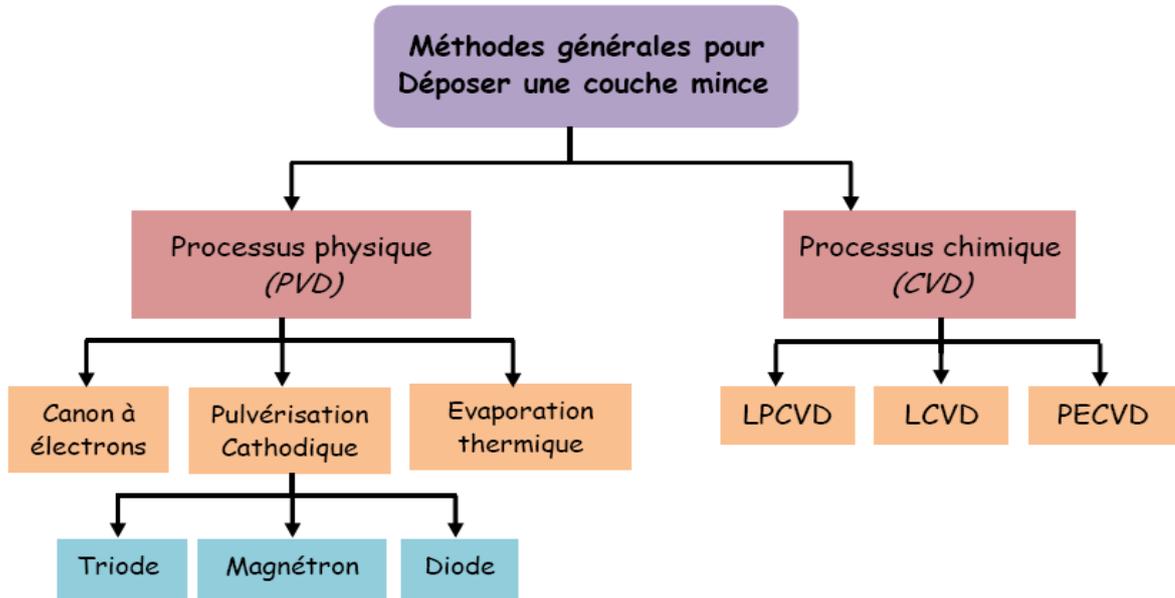
Les méthodes utilisées pour le dépôt des couches minces peuvent être divisées en deux groupes basés sur la nature du processus physique ou chimique du dépôt. Les méthodes physiques incluent le dépôt physique en phase vapeur dite "PVD" (Physical Vapor Deposition).

Les méthodes chimiques incluent, les méthodes de dépôt en phase gazeuse et en phase liquide. Les méthodes en phase gazeuse sont : le dépôt à vapeur chimique (Chemical Vapor Deposition CVD)

Les méthodes physiques sont en général utilisées dans la recherche, alors que les méthodes chimiques sont utilisées dans l'industrie, car ces méthodes

permettant d'obtenir de films de meilleure qualité et avec une vitesse de dépôt plus grande. Dans ce qui suit nous donnons le principe des techniques utilisées.

La classification des méthodes est présentée sur le schéma de la figure I-6.



**Figure I-6:** *Méthodes générales de dépôt des couches minces sous vide*

### **I.6.a Processus physique (PVD)**

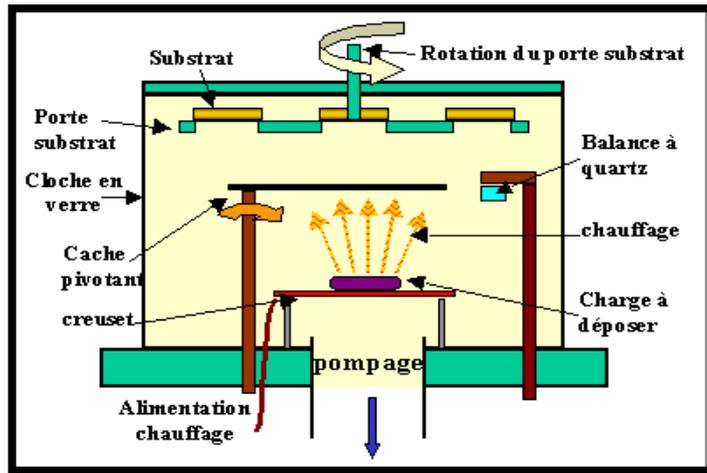
Le dépôt en phase vapeur physique (PVD) « Physical Vapor Deposition », présente beaucoup d'avantages par rapport au dépôt en phase vapeur chimique, par exemple les films sont denses, le processus est facile à contrôler et il n'y a pas de pollution.

#### **I.6.a.1 Évaporation thermique**

La technique d'évaporation thermique est très simple et consiste simplement à chauffer par effet Joule un matériau qui, vaporisé, va se déposer sur les substrats. La charge du matériau à déposer est placée dans un creuset (en tungstène). Cette technique est applicable notamment pour le dépôt d'aluminium, la température d'évaporation de ce métal étant

inférieure à la température de fusion du creuset (en tungstène). La figure I-14 montre le principe de cette technique ; le bâti est similaire à celui de la technique de dépôt par canon à électrons. Afin d'améliorer l'homogénéité des couches déposées (très faible variations d'épaisseur), on déplace en permanence les substrats. Dans le cas du bâti ci-dessous, le porte substrat est tournant.

Afin de contrôler l'épaisseur des couches déposées, on utilise une balance à quartz. Le principe de celle-ci consiste à détecter la dérive de la fréquence d'oscillation du quartz par la modification de sa masse lors de la croissance de la couche déposée (le dépôt s'effectue aussi sur la quartz). C'est donc une mesure électrique qu'il faut bien évidemment étalonner. A chaque début d'expérience, la fréquence de référence est redéfinie. En mesurant le décalage de fréquence en fonction du temps, on peut aussi déterminer la vitesse de croissance des couches déposées.

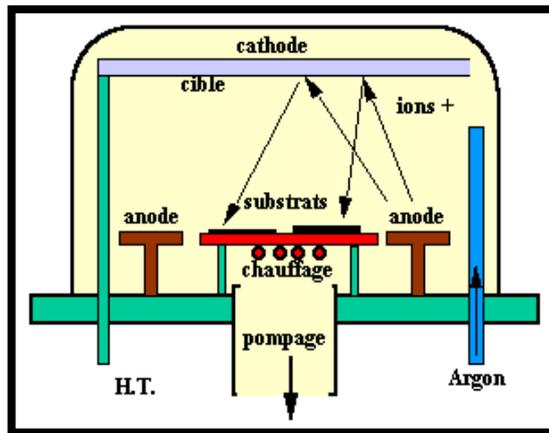


**Figure I-7: Bâti de dépôt par évaporation thermique [6].**

### **I.6.a.2 Pulvérisation cathodique**

La pulvérisation cathodique consiste à bombarder une cible par des ions, à arracher les ions de la cible et à les envoyer se déposer sur le substrat. Dans le cas de la figure I-15, montrant de façon simplifié le principe de cette technique, les ions argon, créés par l'excitation haute tension, arrachent de la cible les composés à déposer sur la surface des substrats.

Les systèmes de pulvérisation cathodique bénéficient d'une très grande popularité en milieu industriel. Ils sont moins performants que le procédé CVD au niveau du nombre de couches traitées simultanément et de la vitesse de dépôt, mais incontestablement, ils sont plus simples à mettre en œuvre et ils permettent le dépôt de n'importe quel matériau solide à température ordinaire, surtout des matériaux difficiles à évaporer. Bien entendu, on ne peut pas pulvériser les solides organiques peu stables à cause de l'augmentation de la température. Les polymères, qui possèdent de très longues chaînes moléculaires, ne peuvent pas être pulvérisés non plus. Les matériaux très volatils posent souvent des problèmes de déficience conduisant à des films non stoechiométriques à cause du système de pompage. Ces mêmes effets sont observés dans le cas de la méthode d'évaporation.



**Figure I-8:** *Bâti de dépôt par pulvérisation cathodique [7].*

La pulvérisation cathodique est un phénomène d'éjection des particules à partir de la surface d'un matériau, lorsque celui-ci est bombardé par un flux de particules énergétiques. Le schéma de principe de la pulvérisation cathodique diode est présenté dans la figure I-9:

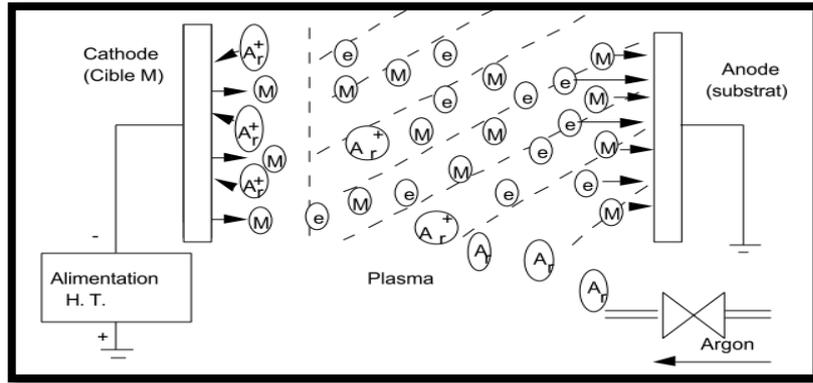


Figure I-9: Schéma de principe de la pulvérisation cathodique diode [7].

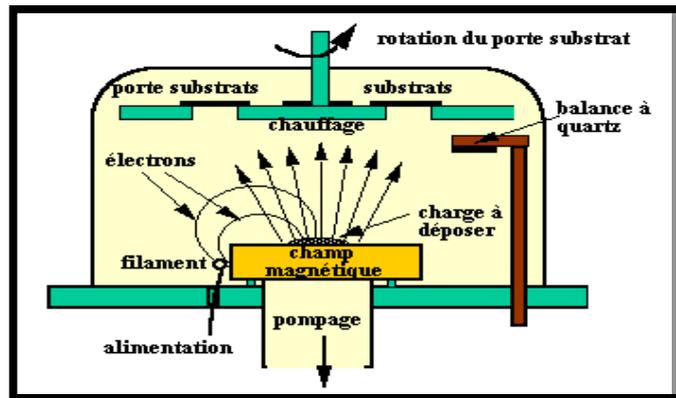
Ces particules sont généralement les ions d'argon  $Ar^+$  du plasma, accélérés dans le champ électrique de la cible, portée à une tension négative par rapport à celle du plasma. Les particules pulvérisées sont en général électriquement neutres. Elles sont diffusées dans toute l'enceinte. Un certain nombre d'entre elles sont recueillies sur un support appelé substrat, placé en face de la cible, et sur lequel elles forment une couche mince. Donc le plasma, appelé aussi la décharge luminescente, est la base de la pulvérisation cathodique. Afin de bien comprendre la décharge luminescente, nous allons analyser les mécanismes mis en jeu dans la pulvérisation cathodique diode car il s'agit de la méthode la plus simple mais aussi la plus ancienne pour créer une décharge luminescente.

### I.6.a.3 Canon à électrons

La technique du canon à électron consiste à apporter suffisamment d'énergie (très concentrée) sur un matériau souvent réfractaire à l'aide d'un faisceau d'électrons focalisé. Les électrons sont créés par effet thermoélectrique (chauffage d'un filament) et leurs trajectoires focalisées grâce à l'action conjuguée d'une différence de potentiel électrique et d'un champ magnétique. Ce dernier incurve la trajectoire du faisceau pour focaliser celui-ci sur la cible. La figure suivante montre de façon simplifiée le principe de cette technique. Notons, qu'afin d'améliorer l'homogénéité des couches déposées, il est

souhaitable de déplacer en permanence les substrats. Sur la figure I-10, on peut remarquer que le porte substrat est tournant.

Les techniques de pulvérisation cathodique et canon à électrons, de par leur principe, permettent d'effectuer des dépôts de couches isolantes mais aussi de couches métalliques (aluminium, tungstène, titane, chrome, etc.). Elles interviendront donc principalement pour la réalisation de couches d'interconnexion dans les dispositifs intégrés.



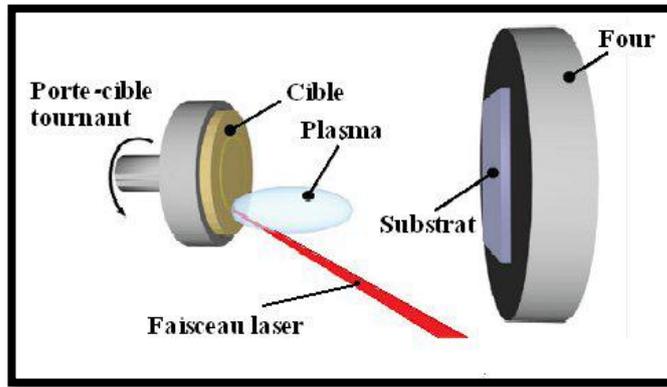
**Figure I-10:** *Bâti de dépôt par canon à électrons.*

Le filament chauffé sert de source d'électrons. Les électrons sont déviés par le champ magnétique et envoyés sur la charge à vaporiser.

#### **I.6.a.4 Ablation laser (Pulse Laser Déposition PLD)**

Le principe de base de la PLD est schématisé sur la figure (I.11) ci-dessus. La technique consiste à focaliser un rayonnement laser intense à travers le hublot d'une enceinte à vide sur la surface d'une cible massive où le faisceau est partiellement absorbé. A partir d'une certaine densité de puissance fournie à la cible, une quantité significative de matière est arrachée de la cible sous la forme d'une vapeur dense et lumineuse (plasma) dont la forme rappelle celle d'une plume. Le seuil de densité de puissance à partir duquel une telle plume se développe dépend du matériau cible, de sa morphologie mais aussi et surtout des caractéristiques de la source laser comme la longueur d'onde et la durée de

l'impulsion. Ce seuil d'ablation est très généralement de l'ordre de 10 à 50 MW/cm<sup>2</sup> pour les lasers de type UV. Un substrat est situé à quelques centimètres face à la cible et les espèces de la plume d'ablation viennent se condenser à sa surface. La croissance du film est obtenue par impulsion après impulsion. Au cours du procédé de croissance, un gaz neutre ou réactif peut être introduit dans l'enceinte, qui peut affecter les espèces de la plume ou en surface du film en croissance. Le substrat peut également être chauffé durant la croissance pour apporter de l'énergie supplémentaire aux espèces adsorbées et ainsi favoriser la cristallisation du film mince[8].

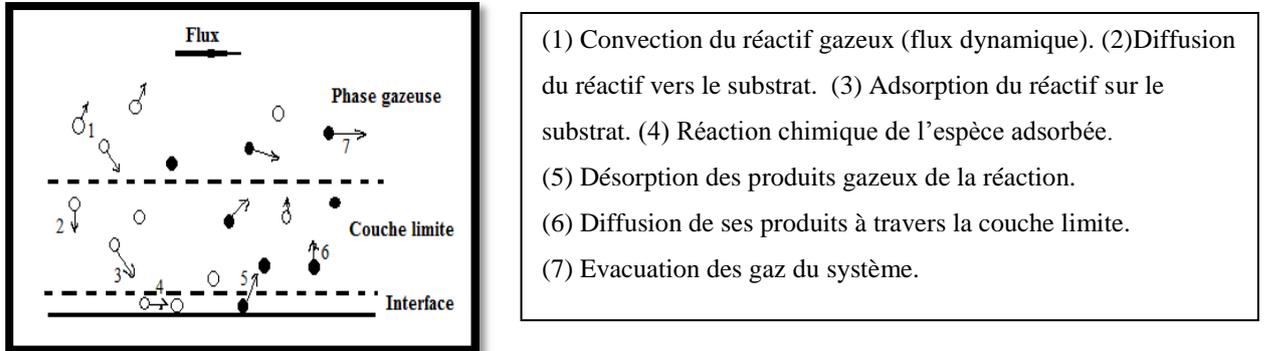


**Figure I.11.** Principe de l'ablation par faisceau laser pulsé [8]

### **I.6.b Dépôt chimique (CVD)**

Le dépôt en phase vapeur chimique (CVD) « *Chemical Vapor Deposition* » est une méthode dans laquelle le ou les constituants d'une phase gazeuse réagissent pour former un film solide déposé sur un substrat. Les composés volatils du matériau à déposer sont éventuellement dilués dans un gaz porteur et introduits dans une enceinte où sont placés les substrats. Le film est obtenu par réaction chimique entre la phase vapeur et le substrat chauffé. Dans certains cas, une élévation de température est nécessaire pour maintenir la réaction chimique. Le CVD est un domaine interdisciplinaire, il comprend un ensemble de réactions chimiques, un processus thermodynamique et cinétique, un phénomène de transport. La réaction chimique est au centre de ces disciplines: elle détermine la

nature, le type et les espèces présentes. La figure I-12 montre que la cinétique du procédé dépend de plusieurs étapes.

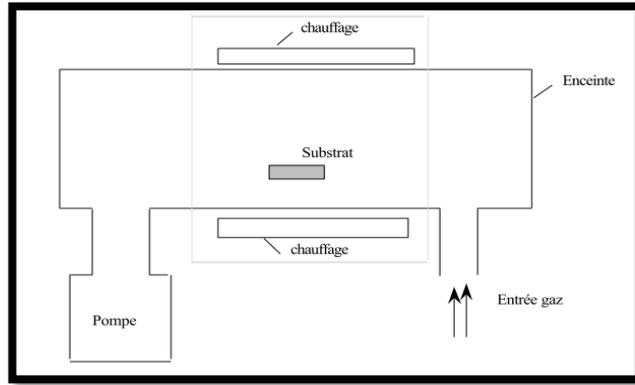


**Figure I-12:** *Schéma représentatif de la cinétique du procédé CVD*

Tout système de CVD, quelque soit sa sophistication, comporte toujours trois parties :

- Un système d'alimentation en vapeur(s) de précurseur(s).
- Le réacteur CVD (four ou tout autre système de chauffage de substrat).
- Un système de traitement des effluents gazeux.

Il existe deux types de réacteurs: le réacteur à paroi chaude et le réacteur à paroi froide. Dans le cas du réacteur à paroi chaude, ce dernier est chauffé directement, ce qui permet d'opérer à plus faible pression, à peu près  $7.5 \cdot 10^{-2}$  torr, pour lesquels des dépôts se produisent bien sur les substrats, mais aussi sur les parois (technique LPCVD: *Low-Pressure Chemical Vapor Deposition*). Dans le cas du réacteur à paroi froide, seul le substrat est chauffé, si bien que la réaction n'est effective qu'au niveau du substrat chauffé; elle se produit à pression atmosphérique. Le principe de cette méthode de dépôt est présenté dans la figure I-13, dans le cas de la paroi chaude.

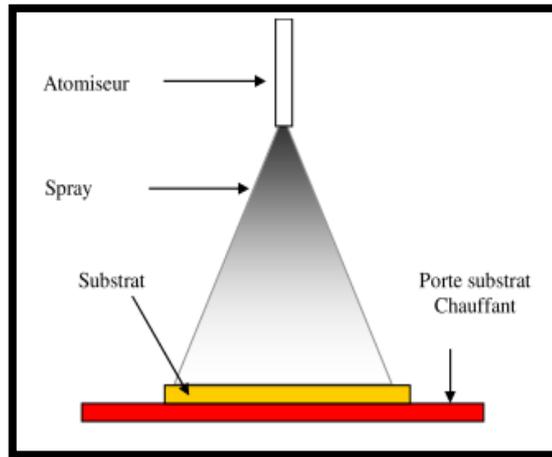


**Figure I-13:** *Schéma de principe de dépôt en phase vapeur chimique (CVD), réacteur à parois chaudes*

### **I.6.b.1 Dépôt par spray pyrolyse**

Le spray pyrolyse est une technique de dépôt utilisée pour préparer les films minces et épais. A la différence de beaucoup d'autres techniques de dépôt de film, le spray pyrolyse représente une méthode très simple, n'exige pas de produits chimiques de haute qualité. Cette méthode a été utilisée pour le dépôt des films denses et poreux. Même des films multicouches peuvent être facilement préparés en utilisant cette technique. L'équipement typique du spray pyrolyse se compose d'un atomiseur, une solution de précurseur, réchauffeur de substrat et un régulateur de température. Les atomiseurs ultrasoniques sont utilisés dans la technique de spray pyrolyse. Dans un atomiseur ultrasonique les fréquences ultrasoniques produisent les ondes courtes nécessaires pour l'atomisation fine [9]

Le dépôt de couches minces par la technique spray pyrolyse se traduit par la pulvérisation d'une solution d'un sel de métal sur un substrat chauffé (figure I-13). Les gouttelettes arrivant sur le substrat conduisent à la formation d'un dépôt après décomposition et réaction chimique en surface [9].



**Figure I-14 :** *Schéma synoptique d'un équipement de dépôt par spray pyrolyse* [9].

Cette technique sera plus détaillée dans le prochain chapitre.

### **I.6.b.2 Dépôt par bain chimique**

Le dépôt par bain chimique (Chemical Bath Deposition ; CBD) se rapporte au dépôt des films sur un substrat solide par une réaction produite dans une solution aqueuse. Le dépôt par bain chimique peut se produire de deux façons selon le mécanisme de dépôt : par nucléation homogène en solution ou par hétéronucléation sur un substrat. Dans la nucléation hétérogène, les particules, ou même les ions individuels, peuvent adsorber sur le substrat.

L'énergie exigée pour former une interface entre les particules et le substrat solide est souvent inférieure à celle exigée pour la nucléation homogène. La nucléation hétérogène est donc énergétiquement préférée à la nucléation homogène [9].

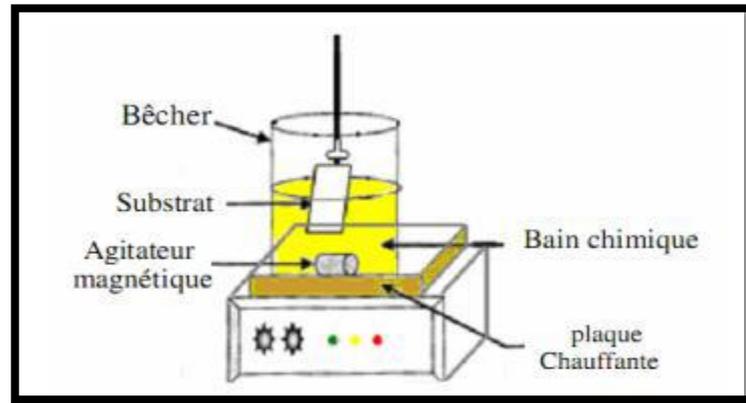


Figure I-15: Schéma représentatif d'un équipement de dépôt par bain chimique.

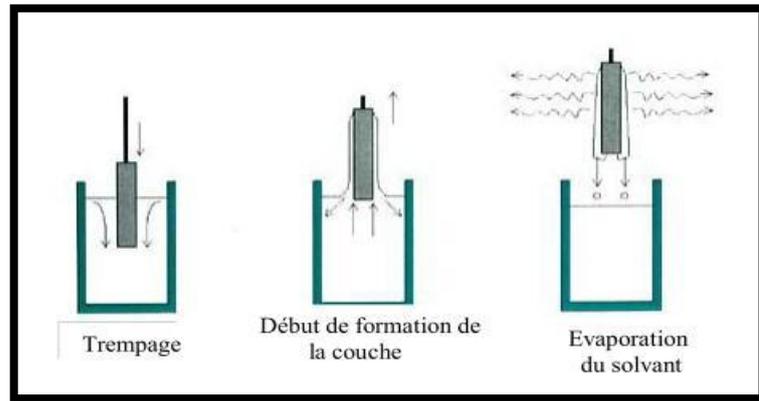
### I.6.b.3 Méthode de sol gel

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. Le processus sol-gel comprend trois étapes :

- Préparation de la solution de déposition.
- Formation des couches minces par la méthode de trempage ou bien par la méthode de tournette.
- Traitement thermique.

### I.6.b.4 La méthode de trempage ou « Dip coating »

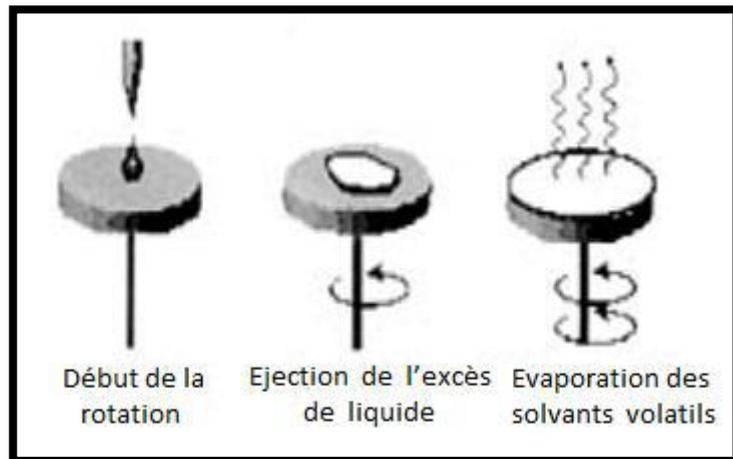
Le principe est de plonger le substrat dans une solution contenant le précurseur. Après chaque trempage, le substrat est séché et recuit sous air ou sous atmosphère d'oxygène, ces deux opérations (trempage et recuit) sont répétées plusieurs fois afin d'obtenir des couches épaisses. Finalement, les échantillons sont recuits sous Argon à 550 °C ou sous hydrogène afin d'étudier l'effet de ce recuit sur les propriétés de photo-catalysé [10].



**Figure I-16 :** Schéma représentant le principe de préparation de film mince par La méthode de trempage [11].

### b) La méthode de tournette ou « Spin coating »

La méthode est basée sur le même principe que la précédente, sauf que la solution contenant le précurseur tombe goutte à gouttes sur un substrat en rotation sur un support [12].



**Figure I-17 :** Schéma représentant le principe de préparation de film mince par La méthode de tournette [11].

## I.7 Conclusion

À partir de ce chapitre nous avons essayé de donner une description qualitative sur les couches minces, et les différentes techniques d'élaboration de ces derniers dans l'intérêt de balayer la nature de l'étude qui nous a été confiée, et de plus pour donner une idée sur les vastes domaines d'application de cette

technologie pour apparaitre leurs importances surtout en micro et nanotechnologie.

---

---

## *Chapitre II*

---

---

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

---

---

## II.1 introduction

Dans ce chapitre, nous allons rappeler brièvement 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 celles de sulfure de zinc ZnS particulièrement. Ce rappel sera suivi de quelques applications des couches minces de ZnS dans les différents domaines.

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

Les semiconducteurs 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

<b>IA-B</b>	<b>IIA-B</b>	<b>IIIB</b>	<b>IVB</b>	<b>VB</b>	<b>VIB</b>	<b>VIIB</b>
<b>Li</b> <sup>Z=3</sup>	<b>Be</b> <sup>4</sup>	<b>B</b> <sup>5</sup>	<b>C</b> <sup>6</sup>	<b>N</b> <sup>7</sup>	<b>O</b> <sup>8</sup>	<b>F</b> <sup>9</sup>
<b>Na</b> <sup>11</sup>	<b>Mg</b> <sup>12</sup>	<b>Al</b> <sup>13</sup>	<b>Si</b> <sup>14</sup>	<b>P</b> <sup>15</sup>	<b>S</b> <sup>16</sup>	<b>Cl</b> <sup>35</sup>
<b>Cu</b> <sup>29</sup>	<b>Zn</b> <sup>30</sup>	<b>Ga</b> <sup>31</sup>	<b>Ge</b> <sup>32</sup>	<b>As</b> <sup>33</sup>	<b>Se</b> <sup>34</sup>	<b>Br</b> <sup>35</sup>
<b>Ag</b> <sup>47</sup>	<b>Cd</b> <sup>48</sup>	<b>In</b> <sup>49</sup>	<b>Sn</b> <sup>50</sup>	<b>Sb</b> <sup>51</sup>	<b>Te</b> <sup>52</sup>	<b>I</b> <sup>53</sup>
<b>Au</b> <sup>79</sup>	<b>Hg</b> <sup>80</sup>	<b>Tl</b> <sup>81</sup>	<b>Pb</b> <sup>82</sup>	<b>B</b> <sup>i83</sup>	<b>Po</b> <sup>84</sup>	<b>At</b> <sup>85</sup>

(Colonnes II et VI en gras).

Les queles 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<sup>3</sup> 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 électronégatif [1].

### **II.3 Propriétés des composés II-VI**

#### **II.3.1 Propriétés physico-chimiques des composés II-VI**

À la différence de leurs éléments constituants, les composés II-VI se caractérisent par des points de fusion relativement élevés et des pressions de vapeur notablement plus petites. Les équilibres de phase des systèmes II-VI peuvent être décrits par les diagrammes caractéristiques de systèmes binaires (MN) donnant lieu à la formation d'un seul composé (MN). Ces matériaux se dissocient par élévation de température selon l'équation d'équilibre générale :



Des recherches ont permis d'établir que la phase gazeuse est composée d'atome et de molécules des éléments constituants et que la vapeur des éléments du groupe VI est essentiellement composée de molécules diatomiques ( $n = 2$ ). Les pressions de vapeur partielles des constituants M (II) et N (VI) sont reliées entre elles par l'équation:

$$K_p = P_M^n P_N^n \quad (\text{II.2})$$

Où  $K_p$  (ou  $K_s$ ) est la constante d'équilibre de la réaction (II.1) [2].

#### **II.3.2 Propriétés cristallographiques des composés II-VI**

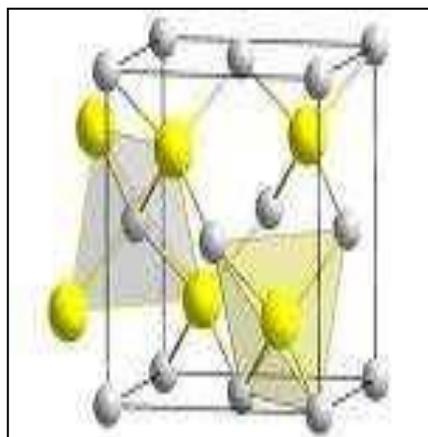
La cristallographie des composés II-VI pose quelques problèmes du fait du polymorphisme de ces composés. Ils peuvent avoir des structures cristallines de deux types Principaux : structure cubique du type sphalérite, et structure hexagonale du type wurtzite. Dont toutes les deux se caractérisent par une disposition tétraédrique d'atomes. Aussi ils peuvent former différents poly types de structure analogue, qui maintiennent la disposition tétraédrique des atomes et qui ne sont en fait que des structures dérivées de la sphalérite et de la wurtzite.

Sous l'action de fortes pressions extérieures certains de ces composés peuvent acquérir Une structure de sel gemme (NaCl), caractérisée par une disposition octaédrique des atomes, bien que ces phases soient instables dans les conditions usuelles, elles peuvent subsister aux basses températures [3].

### **II.3.2.a Structure de la blende**

Tous les composés II-VI peuvent former des cristaux de la même structure que la blende ZnS (fig. II-1). Le groupe spatial de ce composé est  $F\bar{4}3m$ . Chaque maille élémentaire comporte quatre molécules de ZnS, dont les atomes occupent des positions bien déterminées, définies par les coordonnées suivantes : Quatre atomes de S dans les positions : (0, 0, 0); (0, 1/2, 1/2); (1/2, 0, 1/2); (1/2, 1/2, 0), et quatre atomes de Zn dans les positions: (1/4,1/4,1/4); (1/4,3/4,3/4); (3/4,1/4,3/4); (3/4,3/4,1/4).

Tout atome d'une espèce possède un entourage de 4 atomes de l'autre espèce placés aux sommets d'un tétraèdre régulier, se trouvent à une distance  $\frac{\sqrt{3}}{4}a$ . Tout atome à un entourage de 12 atomes de la même espèce dans la deuxième sphère de coordination ; ces derniers sont à une distance de  $\frac{1}{\sqrt{2}}a$  de l'atome considéré [4].

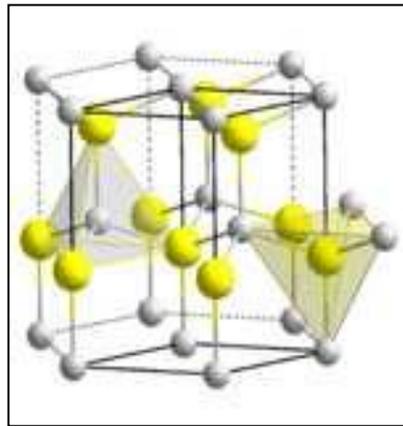


**Figure.1I.1.:** Structure cubique Blende des composées ZnS [3]

### **II.3.2.b Structure de la wurtzite**

Les composés II-VI peuvent former des cristaux ayant la structure de la wurtzite qui est la variété hexagonale de ZnS ou du zincate (ZnO). La figure (II-2) illustre la répartition des atomes métalliques (M) et non-métalliques (N) dans la structure de la wurtzite.

Le groupe spatial de cette structure est P6<sub>3</sub>mc. Chaque maille élémentaire comporte deux molécules de ZnS, les deux atomes de Zn occupent les positions  $(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{8})$  et  $(0, 0, \frac{5}{8})$  ; et les deux atomes de S occupent les positions  $(0, 0, 0)$  et  $(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{2})$  avec  $u = a/c u=3/8$ . Chaque atome Zn est lié à quatre atomes S disposés aux sommets d'un tétraèdre [4].



**Figure. II.2** : Structure hexagonale (wurtzite) des composés ZnS [3].

## **II.4 sulfure de zinc**

### **II.4.1 Introduction**

Le sulfure de zinc est un important semi-conducteur à large bande interdite dont le gap direct est de l'ordre de 3.65 eV. Il a un vaste potentiel d'utilisation dans les dispositifs photo luminescents et électroluminescents, il est aussi utilisé comme fenêtre optique de type n dans les cellules solaires. Le matériau sulfure de zinc peut être élaboré en utilisant différentes techniques de croissance [5].

Le sulfure de zinc existe sous deux formes cristallines qui ont été fréquemment décrites, par exemple par Roth (1967): la blende cubique et la

wurtzite hexagonale. Ce sont l'une et l'autre des structures compactes, que l'on peut considérer comme un empilement de double-couches, une d'atomes de zinc et une d'atomes de soufre, avec une périodicité de trois double-couches pour la blende, et deux pour la wurtzite [6].

#### **II.4.1 Les avantages des couches minces de ZnS**

Les principaux avantages de ZnS sont les suivants :

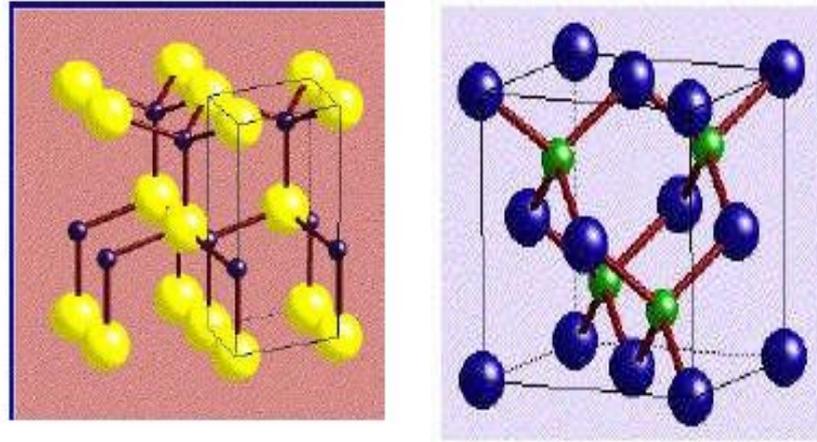
- ❖ Non toxique pour l'environnement.
- ❖ Le gap du ZnS est plus large, ce qui permet au photon d'énergie plus élevée d'être transmis et augmente l'absorption de la lumière au niveau de la couche absorbante.
- ❖ Une énergie de liaison d'exciton relativement élevée (34 meV).
- ❖ Module de cisaillement très grand  $\sim 45.5$  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 élevé (2.35).
- ❖ produit un meilleur accord de réseau avec des absorbons ayant des bandes d'énergie dans la gamme (1,3-1,5 eV) [7].

#### **II.4.3 Propriétés générales des couches minces de sulfure de zinc (ZnS)**

##### **II.4.3.1 Propriétés cristallographiques**

Les propriétés de sulfure de zinc sont très importantes tant que matériau transparent dans la région visible. Les principaux types de structure de ZnS se présentent sous deux formes,  $\alpha$ -phase (structure hexagonale de wurtzite) et  $\beta$ -phase (structure cubique de sphalérite) [8]. La bande interdite est de l'ordre de 3.72 eV pour forme cubique et 3.77eV pour fourme hexagonale [9]. Le réseau de la blende ZnS (sphalérite, structure cubique) est une variante du réseau du silicium, puisqu'il est constitué de deux réseaux cubiques faces centrés, l'un de Zn et l'autre de S, décalés du quart de la diagonale principale. Le réseau da la

wurtzite de ZnS (structure hexagonale) est constituée de l'alternance de plans de Zn et S, chacun présentant un arrangement hexagonal des atomes correspondants comme on peut le voir sur la (figure II.3) [10].



**Figure II.3 : structure cristalline de ZnS.**

Les principales propriétés des deux structures de ZnS sont représentées sur le tableau suivant :

**Tableau II.2 :** Comparaison entre la structure cubique (Blende) et la structure hexagonale (wurtzite).

Structure	Blende	Wurtzite
Motif formulaires	ZnS	ZnS $Z' = 2$
Maille et mode de réseau	Cubique F , $a = 5.409$ , $Z = 4$	Hexagonale, $a = 3.811$ $\text{Å}$ , $c = 6.234 \text{ Å}$ Translations de réseau $+(0, 0, 0)$
Motif périodique	ZnS	$Zn_2S_2$ $Z = 1$

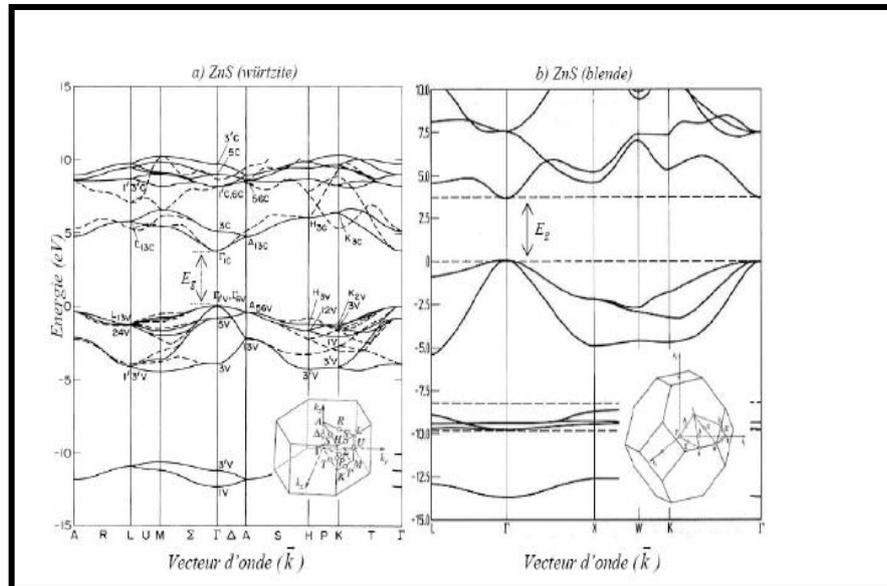
<b>Positions atomiques</b>	Zn <sup>2+</sup> (0, 0, 0) S <sup>2-</sup> (1/4, 1/4, 1/4)	Zn <sup>2+</sup> (0, 0, 0) (2/3, 1/3, 1/2) S <sup>2-</sup> (0, 0, 5/8) (2/3, 1/3, 1/8)
<b>Principales données numériques</b>	<b>Compacité</b> $\tau = 0.702$	<b>Compacité</b> $\tau = 0.702$
	<b>Distances interatomiques</b> $d_{C-C} = 2.342$ ( $r_{Zn^{2+}} = 0.74$ , $r_{S^{2-}} = 1.84$ )	<b>Distances interatomiques</b> $d_{C-C} = 2.342 \text{ \AA}$ ( $r_{Zn^{2+}} = 0.60 \text{ \AA}$ , $r_{S^{2-}} = 1.84 \text{ \AA}$ )
	<b>Coordinance</b> [Zn <sup>2+</sup> ] = 4 , [S <sup>2-</sup> ] = 4	<b>Coordinance</b> [Zn <sup>2+</sup> ] = 4 , [S <sup>2-</sup> ] = 4
	<b>Densité massique</b> $\rho = 4.10 \text{ g.cm}^{-3}$	<b>Densité massique</b> $\rho = 3.98 \text{ g.cm}^{-3}$

### II.4.3.2. Propriétés électriques

En général, le ZnS est un semi-conducteur de type n [11], l'origine de 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 stœchiométrie (ou défauts dans la structure). La déviation à la stœchiométrie 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 [12].

Le ZnS est un semi conducteur à gap direct [13], le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence est situé au point  $r$  de la zone de Brillouin, la bande interdite est de l'ordre de 3.65 eV qui permet des transitions verticales entre la bande de valence et la bande de conduction, et

aussi d'avoir des transitions verticales[7]. Cette valeur de bande interdite peut varier suivant le mode de préparations et le taux de dopage entre 3.65eV et 3.7eV [14].



**Figure II.4 :** Structure de bande de ZnS, avec la première zone de Brillouin de la structure würtzite et blende [12].

### II.4.3.3 Propriétés optiques de sulfure de zinc (ZnS)

La transparence optique du ZnS dans les régions visibles du spectre solaire est une conséquence de son large gap ( $E_g = 3.65$  eV), le seuil fondamental d'absorption de ZnS se situant dans l'ultraviolet. ZnS est transparent au dessous du niveau de l'absorption à presque 340 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 .

Le sulfure de Zinc (ZnS) est un matériau à gap direct .Il y a une certaine anomalie dans la littérature concernant l'énergie du gap; Vamage et Yshokawa réclament 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 . 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 [7].

#### **II.4.3.4 Propriétés thermodynamiques de sulfure de zinc**

Le sulfure de zinc possède, la plus haute température de fusion parmi tous les autres semi-conducteurs II-VI, d'où la difficulté d'établissement de son diagramme d'équilibre. La réaction de formation du composé s'écrit :



La constante d'équilibre de cette réaction  $K_P$  s'écrit :

$$K_p = p^2_{\text{Zn}} \cdot p_{\text{S}_2}$$

Cette constante d'équilibre est reliée à l'énergie libre par :

$$K_p = \exp (\Delta G^\circ)/KT \text{ où } \Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ$$

$H^\circ$  et  $S^\circ$  sont donné expérimentalement par :

$\Delta H^\circ$  (298°C) de ZnS ( $\beta$ ) = 48.5Kcal/mol,  $\Delta H^\circ$  (298°C) de ZnS ( $\alpha$ ) = 45.3 Kcal/mol,  $\Delta S^\circ$  (298°C) de ZnS ( $\alpha$ ) = 13.8 Kcal/mol [7].

#### **II.4.4 Structure électrique de bandes**

On rappelle que les structures électriques de soufre et du zinc sont :

❖ Zinc (Zn) : [Ar] 4d<sup>10</sup>5s<sup>2</sup>.

❖ Soufre (S) : [Ne] 3s<sup>2</sup> 3p<sup>4</sup>.

Les états 3p de soufre forment la bande de valence, les états 5s de zinc constituent la zone de conduction.

Le ZnS est un semi conducteur à gap directe comme ZnO, le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence est situé au point rde la zone de Brillouin. La bande interdite est de l'ordre de 3.65eV, lui permet des transitions verticales entre la bande de valence et la bande de conduction, et aussi d'avoir des transitions radiatives [7].

## **II.5. Dopage en semiconducteur**

Dans le domaine des semi-conducteurs, le dopage est l'action d'ajouter des impuretés en petites quantités à une substance pure afin de modifier ses propriétés de conductivité. Les propriétés des semi-conducteurs sont en grande partie régies par la quantité de porteurs de charge qu'ils contiennent. Ces porteurs sont les électrons ou les trous. Le dopage d'un matériau consiste à introduire, dans sa matrice, des atomes d'un autre matériau. Ces atomes vont se substituer à certains atomes initiaux et ainsi introduire davantage d'électrons ou de trous.

Les atomes de matériau dopant sont également appelés impuretés, et sont en phase diluée : leur concentration reste négligeable devant celle des atomes du matériau initial.

### **II.5.1. Conduction dans les semiconducteurs :**

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 [15].

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.

On a toujours la loi d'action de masse:

$$pn = n_i^2 \quad (\text{II-11})$$

- 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 [16].

- 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  $\Delta E$  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.5.2 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 [17].

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 [17].

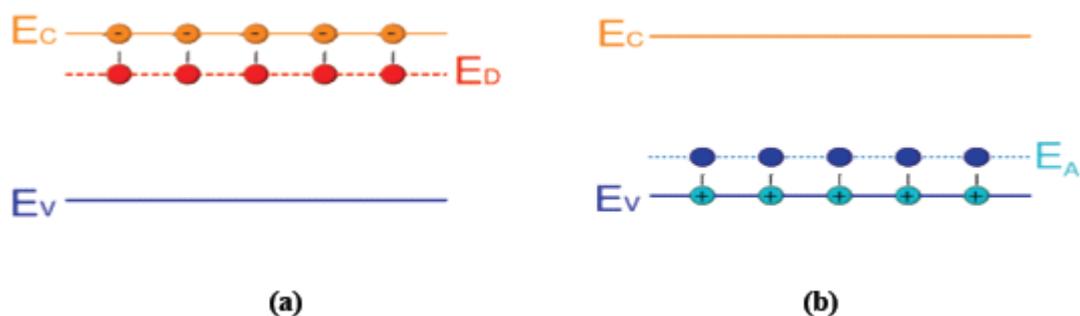


Figure II.18: Représentation du niveau énergétique de l'élément dopant  
Dopage de type n, (b) Dopage de type p [17].

## II.6 Les applications des couches minces de sulfure de zinc

Le sulfure de zinc présente un ensemble de propriétés physiques susceptibles de recevoir des nombreuses applications dans le domaine de l'électronique et de l'optoélectronique.

### II.6.1 Applications aux dispositifs photovoltaïques

Les progrès réalisés durant les dernières années dans la filière des photopiles solaires en couches minces à base de ZnS sont remarquables. La structure de base d'une telle cellule est donnée par la figure II.6.

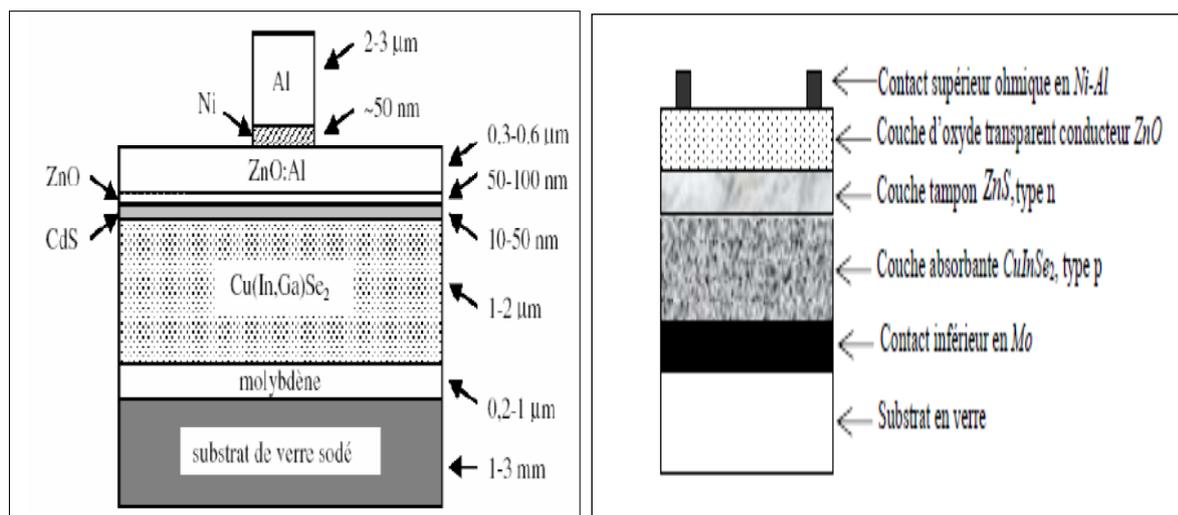


Figure II.5: Schéma simplifié d'une photopile en couches minces de type CIGS et couche tampon entre la couche absorbante et la couche d'oxyde transparent conducteur (OTC).

Ce schéma nous illustre les éléments principaux dans la photopile en couches minces, à savoir:

- le substrat : le plus utilisé est le verre ; on peut aussi utiliser des Substrats flexibles (type Upolex) ou métalliques.
- un contact ohmique inférieur : souvent le Mo
- une couche absorbante : dans le cas présenté, le CIGS, de type p
- une couche tampon : souvent le CdS ou bien le ZnS, de type n. c'est à cette interface que se situe la jonction p-n
- un oxyde transparent conducteur (OTC) : ITO, ZnO
- un contact ohmique supérieur (grille métallique) : Ni-Al

À ceci est parfois ajoutée une couche anti-reflet ( $MgF_2$ ). Ces matériaux ne sont bien évidemment pas choisis au hasard et doivent posséder des propriétés physico-chimiques bien particulières que nous allons voir maintenant.

Le ZnS est substitué à la couche CdS à cause de risque de cette dernière, et on utilise le ZnS comme une couche tampon entre la couche absorbante et la couche d'oxyde transparent conducteur (OTC). Si un contact couche absorbante/OTC est directement réalisé, une jonction photovoltaïque peut exister mais son rendement sera limité par:

- ✓ l'inadaptation des bandes interdites
- ✓ les courants de fuite dus à la présence de zones désordonnées aux joints de grains.

De ce fait il est préférable d'introduire une fine couche, dite couche tampon, entre ces deux composés afin d'optimiser les performances de la cellule. Cette couche doit avoir les propriétés suivantes:

\* Une bande interdite intermédiaire permettant une transition «souple » entre celle du semi- conducteur et celle de l'OTC, soit une valeur comprise entre 2,4 et 3,2 eV.

\* Une conductivité de type n pour former la jonction avec la couche absorbante qui est de type p; de plus, afin d'éviter les effets de fuites de courant, sa

conductivité doit être plus faible que celle de la couche absorbante, soit de l'ordre de  $10^{-3} (\Omega.cm)^{-1}$ .

\* Elle doit être morphologiquement très homogène pour éviter tout effet de court circuit au niveau des joints de grains [8].

## II.6.2 Applications optoélectroniques dans les régions visibles et UV

Depuis plusieurs années, un effort de recherche important a été développé dans les domaines des applications des semi-conducteurs à large bande interdite tel que le ZnS en optoélectroniques. Les principaux objectifs sont la réalisation de détecteurs ultraviolets UV et la fabrication de diodes laser émettant dans le bleu ou l'UV. Cependant, l'enjeu du développement des émetteurs bleus est considérable puisque l'émission bleue est le dernier élément nécessaire en émetteur solide à la reconstitution de la lumière blanche. Les films de ZnS peuvent alors trouver des applications dans les affiches couleurs sur écrans plats.

**Tableau. II.3** : La comparaison des principales propriétés des composés Semi-conducteurs.

Matériau	Structure cristalline	Paramètres de la maille		Energie du gap (ev)	Energie de Cohésion (ev)	Energie de fusion (ev)	Energie d'excitons (ev)
		a (Å)	c (Å)				
ZnO	Wurtzite	3.25	5.207	3.37	1.89	2248	60
ZnS	Wurtzite	3.82	6.261	3.8	1.59	2103	30
ZnSe	Zinc blende	5.66		2.7	1.29	1793	20
GaSe	Zinc blende	5.65		1.43	-	-	4.2
GaN	Wurtzite	3.19	5.185	3.39	2.24	1973	21
6H-SiC	Wurtzite	3.18	15.117	2.86	3.17	>2100	-

D'autres part, le développement de laser bleus et UV permet de réduire le diamètre de focalisation du faisceau émis, et donc, la mise au point de têtes de lecteurs capables de lire des données stockées en grande densité [18] .

## **II. 7 Conclusion**

Les études qui ont été faites sur le composé binaire « Sulfure d'étain » ont révélé que ce dernier jouit d'un certain nombre de propriétés physiques (structurales, optiques, électriques..) importantes au niveau des applications photovoltaïques en particulier.

---

---

## *Chapitre III*

---

---

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

---

---

### **III.1 Introduction**

Comme il est connu, que les techniques de caractérisation des couches minces sont très nombreuses, c'est pour cela que nous allons ce limité seulement à décrire le principe ainsi que le type des appareils utilisés pour la caractérisation des couches minces utilisé dans cette étude. C'est pour ces raisons là que plusieurs recherches mené par les différentes technique d'élaboration ont été consacré à l'étude de se matériau. Et parmi ces techniques en trouve celle du Spray Ultrasonique que nous l'avons utilisé dans cette recherche. À la fin de ce chapitre nous avons essayé à partir de ce dernier de donné le principe de fonctionnement et les méthodes de calcules de chaque technique de caractérisation utilisé dans cette étude.

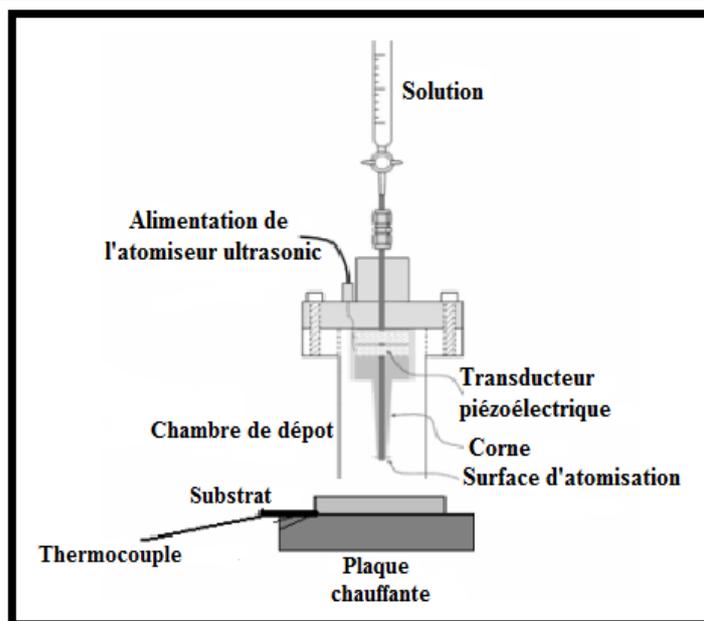
### **III.2 La technique de dépôt spray ultrasonique**

#### **III.2.1 Principe général du procédé spray**

Le principe général de cette technique est basé sur la vaporisation et la projection d'une solution de différents composés réactifs, à l'aide d'un atomiseur, sur un substrat chauffé. La température du substrat permet l'activation de la réaction chimique entre les composés. L'expérience peut être réalisée à l'air, et peut être préparée dans une enceinte (ou bien dans une chambre de réaction) sous un vide, environ, de 50 Torr.

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.



**Figure III-1 :** Schéma descriptif de dépôt par spray-pyrolyse avec atomiseur ultrasonique.

### III.2.1.1 Solutions de départ (source)

La composition de la solution finale est déterminée par les corps ou les réactifs dissous dans le dissolvant (solution de départ) selon le rapport stoechiométrique prédéterminé. Comme précurseurs, on emploie des matériaux, habituellement peu coûteux, tels que les nitrates, les chlorures et les acétates qui sont rangés dans la catégorie des réactifs. L'eau distillée ou l'alcool est souvent employé comme dissolvant. Dans la solution de base il est nécessaire d'éliminer les problèmes de solubilité et de ségrégation de phase, où les différents composants se précipitent à des temps différents. Pour pallier à cela et obtenir des solutions homogènes, nous préconisons d'ajouter, pendant la préparation, une petite quantité d'acide (par exemple, nitrique). La concentration globale de la solution peut être variée de 0.01 à quelque mole/litre. Notons que ce paramètre a pour effet de changer la taille moyenne des particules fluides éjectées.

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. Ceci permet d'accroître la vitesse de dépôt et d'améliorer la qualité des films résultants [1].

### **III.2.1.2 Génération des gouttelettes (transport)**

L'homogénéité du matériau déposé peut être déterminée 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, dispositif de la production des gouttelettes et leurs dispersions 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), ultrasonique, par gravitation, etc. Dans le dispositif de dépôt, la solution de base peut être véhiculée jusqu'au substrat sous l'effet de la compression d'un gaz. La conduite de gaz a deux avantages, d'une part, l'écoulement peut être commandé avec beaucoup de sensibilité et d'autre part, les gaz utilisés peuvent, également, être employés en tant qu'éléments réactifs entrant dans la composition du matériau à déposer, tel qu'O<sub>2</sub> pour ZnO. Cependant, pour la plupart des semi-conducteurs composés, de l'azote N<sub>2</sub> 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 N<sub>2</sub> et H<sub>2</sub> est employé en tant que gaz porteur [2].

### **III.2.1.3 Réaction sur le substrat (dépôt)**

Quand les gouttelettes d'aérosol s'approchent de la surface du substrat chauffé (450°C), dans les 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 gouttelettes, et donnent la croissance de la couche [3].

### **III.2.2 Principe du procédé spray ultrasonique**

Le principe 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'ont souhaite déposé), mais dans cette méthode la pulvérisation se fait a l'aide d'un générateur a ultrasons France 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 (les ultrasons ; dans notre étude nous avons utilisé la fréquence de 40 KHz, qui est la plus adéquate suivant les études faites par d'autre chercheurs), pour fractionner des films liquides en une multitude de très fines gouttelettes de 40  $\mu\text{m}$  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.

Ensuite le jet arrivera sur la surface des substrats qui sont chauffé, à la température désirée et qui permettra l'activation de la réaction chimique a ce niveau la. Et à cette température (Choisit d'une 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 [1, 2].

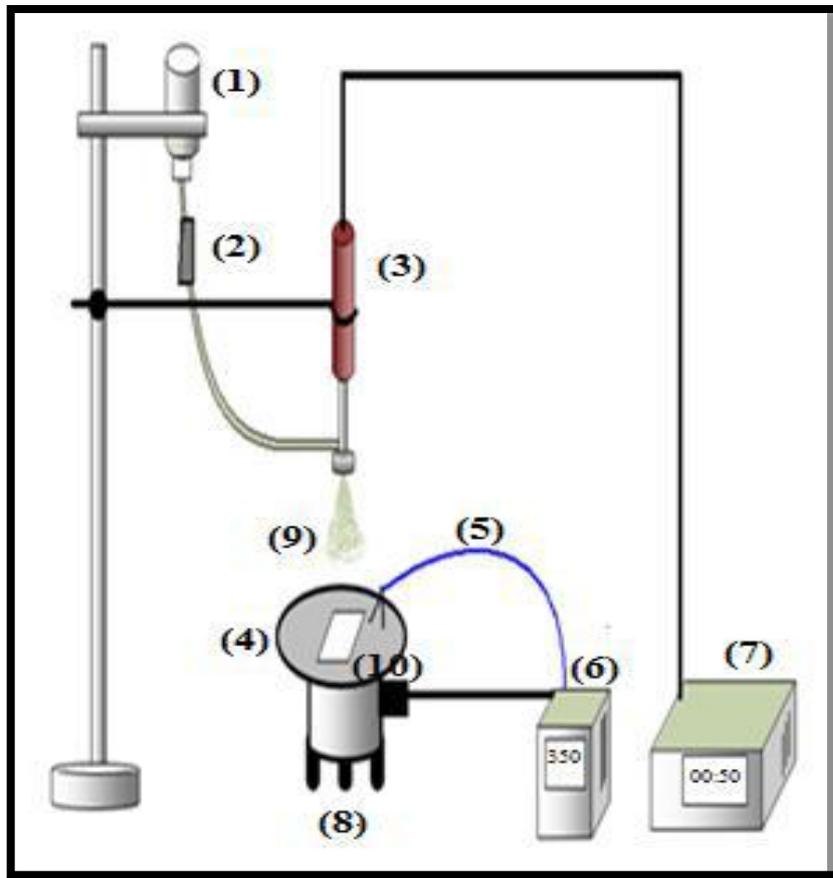
### **III.3 Conditions expérimentales**

Dans cette partie, nous allons présenter les conditions expérimentales (matériels utilisé, ... etc.) sous lesquelles les couches minces de sulfure de Zinc ont été élaborées. La procédure de préparation des substrats que nous avons

utilisés pour l'élaboration de ces couches minces, ainsi que la composition chimique envisagée pour l'élaboration des couches minces de sulfure de Zinc.

### **III.3.1 Montage expérimental utilisé dans notre étude**

Le matériel que nous avons utilisé pour déposer nos couches minces de sulfure de Zinc au niveau du laboratoire des matériaux semi-conducteurs et métalliques de l'université de Med Khider Biskra, est un bâti du technique spray ultrasonique, ce dernier est illustré sur la figure suivante :



- 1- flacon porte solution.      2- contrôleur de débit.      3- Atomiseur.  
4- porte substrat.      5- thermocouple.      6- régulateur de température.  
7- un générateur ultrason de 40 KHz.      8- résistance.      9- le jet.  
10- substrat.

**Figure III-2 :** *Montage utilisé dans la technique de dépôt par Spray Ultrasonique.*

### **III.3.2 Procédure expérimentale**

#### **A-Préparation des substrats**

Pour le dépôt des couches minces de sulfure de zinc par la technique de pulvérisation chimique réactive «spray ultrasonique», nous avons utilisé des substrats de verre ordinaire.

Avant d'utiliser les lames de verre pour le dépôt des couches de Sulfure de zinc, un traitement de ces substrats est effectué.

- En premier lieu, à plonger ces lames dans l'eau distillée pendant cinq minutes afin d'éliminer les impuretés qui peuvent exister sur le substrat.
- Ensuite, ces lames sont dégraissées avec le méthanol durant cinq minutes puis lavées une deuxième fois avec l'eau distillée pendant cinq minutes
- Puis on rince ces substrats dans l'éthanol et aussi durant cinq minutes .
- Enfin ces substrats sont rincés avec de l'eau distillée et séchées à l'aide d'un séchoir pendant un bon moment.

Et tout ce traitement est afin d'éviter la pollution provenant du dégagement de la poussière et d'autres impuretés.

#### **B. Préparation des solutions**

Dans cette étude nous avons élaboré à une température de 450 °C pendant dix minutes, et à une distance (bec-substrat) fixé à 4.5 cm ; des couches minces de sulfure de zinc, sur des substrats de verre, les substrats préalablement traités comme déjà indiqué. La solution de croissance du matériau renferme les réactifs suivant

<b>Réactifs</b>	<b>Chlorure de zinc <math>ZnCl_2</math></b>	<b>La thiourée <math>CS(NH_2)_2</math></b>	<b>La température</b>
<b>Molarité (mol/l)</b>	0.075 0.05 0.1 0.2	0.1	Pour ce constituant la température fixée à 450°C
<b>Temperature(°C)</b>	Pour ce constituant la chlorure de zinc 0.1(mol/l)	Pour ce constituant La thiourée 0.1(mol/l)	300 350 400 450

Dans l'élaboration des couches minces de sulfure de Zinc par spray ultrasonique nous ne cherchons pas seulement à obtenir ce composé dans la durée la plus courte, mais aussi à le déposer en couches minces homogènes et adhérentes sur un substrat (verre), et parallèlement étudier l'impact des conditions expérimentales (molarité, différentes de température) sur l'ensemble des propriétés physiques de ce matériau. Pour le dépôt des couches minces de sulfure de zinc par cette technique de dépôt, nous avons travaillé à volume et

le temps de déposition constants. Les masses des réactifs sont pesées à l'aide d'une balance à affichage numérique, ces masses sont introduites dans un bicher pour les dissoudre dans un volume de 30 ml de méthanol. L'ensemble est agité pendant quelques instants à l'aide d'un agitateur magnétique chauffant. La figure suivante montre en détaille les étapes expérimentale suivie pour que la solution à déposé soit prête :

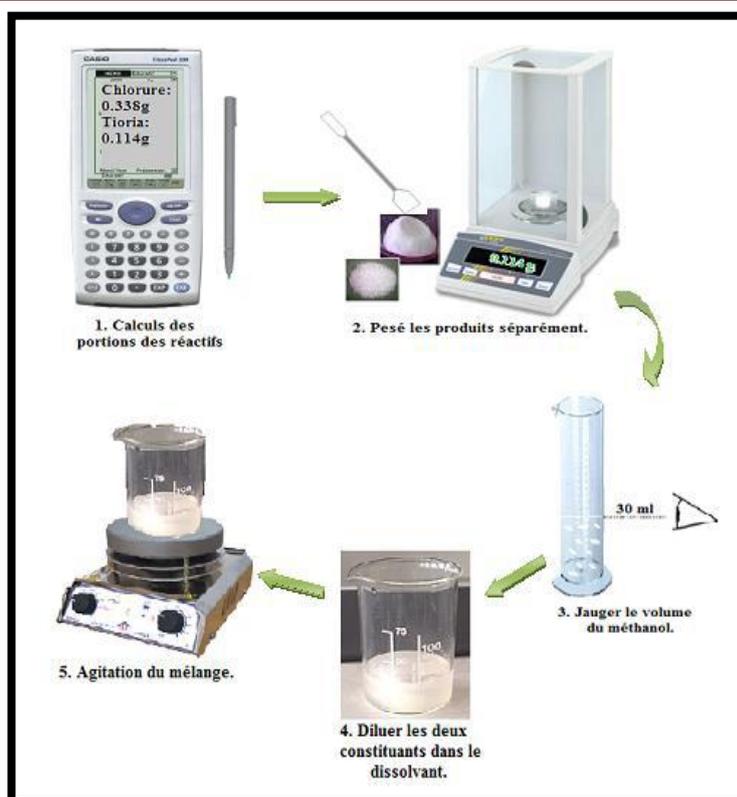


Figure III-3 : Etapes suivies pour préparer la solution a déposé.

Les mêmes étapes sont suivies pour préparé les solutions de la deuxième et la troisième série et dans les mêmes conditions. Finalement la solution est prête pour qu'elle soit déposée.

### C-Dépôt des couches

Après la préparation des substrats et des solutions, vient la procédure de dépôt qui est formé de plusieurs étapes : On premier lieu en place le porte substrat avec les substrats nettoyés, au-dessus de la résistance dont l'alimentation est reliée à un régulateur de température (comme indiqué dans la figure III-1). Pour éviter le choc thermique des substrats le porte substrat est chauffé progressivement de la température ambiante jusqu'à la température de dépôt (450 °C). Ensuite, on fixe le débit de la solution, l'amplitude de l'onde sonore, et le type de pulsation (dans notre travail nous avons utilisé des pulsations continues). Le processus se déroulera après comme nous l'avons

détaillé au paravent (voir : principe du procédé spray ultrasonique). Et finalement, après que le dépôt soit réalisé pendant le temps estimé (10 min dans cette étude), on arrête le chauffage et les substrats vont se refroidir jusqu'à se qu'ils atteignent la température normale.

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

<b>La série</b>	<b>Molarité (mol/l)</b>	<b>Distance (cm)</b>	<b>Température (C°)</b>	<b>Temps (min)</b>	<b>Volumé (mol/h)</b>	<b>Dopage (%)</b>
<b>Série de molarité</b>	0.05	4	450	10	30	/
	0.075					
	0.1					
	0.2					
<b>Série de température</b>	0.1	4	300	10	30	/
			350			
			400			
			450			
<b>Série de dopé Al - F</b>	0.1	4	450	10	30	0
						2
						4
						6
						8

### **III.4 Caractérisations structurale des couches minces**

#### **III.4.1 Caractérisation cristallographique**

La diffraction des rayons X est une technique d'analyse idéale pour l'étude d'échantillons solides cristallisés. En métallurgie des poudres ou des

monocristaux, on a coutume d'analyser la structure des matériaux par le biais de la diffraction des rayons X.

### III.4.1.1 Le spectromètre à Rayons X

Les rayons X, comme toutes les ondes électromagnétiques, provoquent un déplacement du nuage électronique par rapport au noyau dans les atomes ; ces oscillations induites provoquent une réémission d'ondes électromagnétiques de même fréquence ; ce phénomène est appelé diffusion Rayleigh. La longueur d'onde des rayons X étant de l'ordre de grandeur des distances inter atomiques (quelques angströms), les interférences des rayons diffusés vont être alternativement constructives ou destructives. Selon la direction de l'espace, on va donc avoir un flux important de photons X, ou au contraire très faible ; ces variations selon les directions forment le phénomène de diffraction X. Ce phénomène a été découvert par Max von Laue (Prix Nobel en 1914), et longuement étudié par sir William Henry Bragg et son fils sir William Lawrence Bragg (prix Nobel commun en 1915).

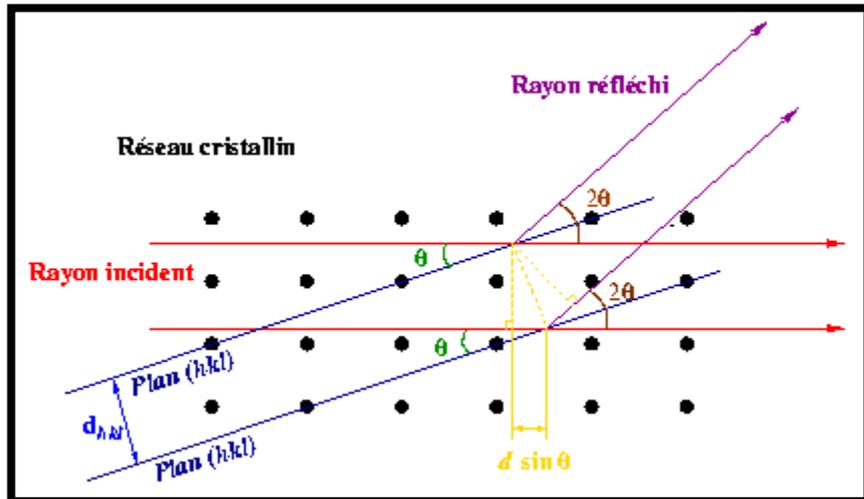


Figure III-4 : Principe de la loi de Bragg.

Les directions dans lesquelles les interférences sont constructives, appelées «pics de diffraction», peuvent être déterminées très simplement par la formule suivante, dite loi de Bragg :

$$2d\sin(\theta) = n\lambda \quad \text{III-1}$$

avec :

d : distance inter réticulaire, c'est-à-dire distance entre deux plans cristallographiques ;

$\theta$  : demi angle de déviation (moitié de l'angle entre le faisceau incident et la direction du détecteur) ;

n : ordre de réflexion (nombre entier) ;

$\lambda$  : longueur d'onde des rayons X.

Comme les plans cristallographiques peuvent être repérés par les indices de Miller (hkl), on peut indexer les pics de diffraction selon ces indices. L'intérêt de cette méthode est qu'elle permet de distinguer les différentes formes de cristallisation d'un même composé. En effet, cette méthode permet l'identification des phases présentes dans la couche et leurs orientations éventuelles par comparaison des distances inter-réticulaires et des intensités relatives avec celles des fichiers de références établis par le Joint Committee for Powder Diffraction File (JCPDF). Cette technique permet de savoir l'état cristallin des couches minces obtenues et de fournir de précieuses informations sur les différents composés et/ou phases présents. La figure III-5 montre le schéma du montage de l'installation diffractométrique. Le pilotage de l'appareil est commandé par ordinateur.

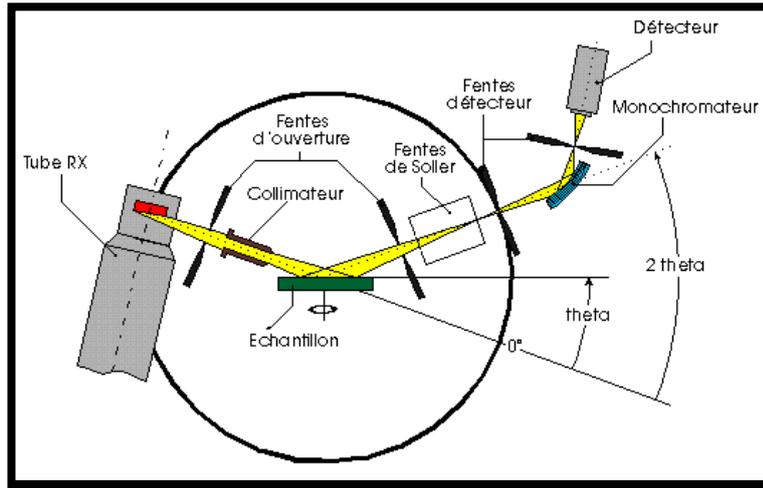


Figure III-5 : Schéma de principe du diffractomètre.

L'identification de ces composés et/ou phase est établie en comparant les valeurs des distances inter-réticulaires et des intensités correspondantes  $d_{hkl}$  et  $I_{hkl}$  fournies par la diffraction des rayons X à celles des références fournies par les fiches JCPDF. Cette technique permet aussi d'évaluer les paramètres de maille du réseau cristallin qui s'expriment dans le cas d'un réseau cubique, à partir des distances inter-réticulaire  $d_{hkl}$  par [4] :

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad \text{III-2}$$

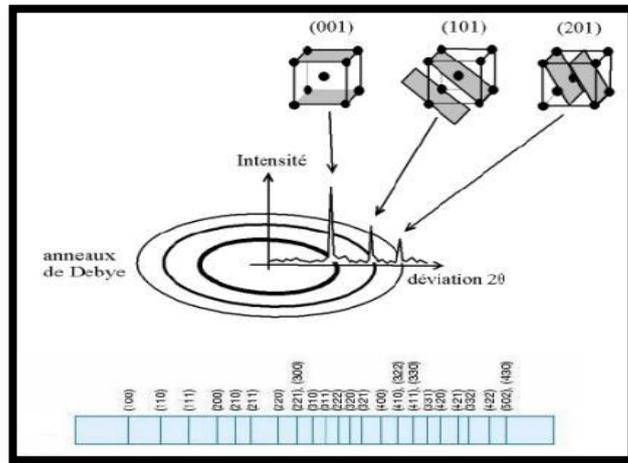
Ou :

$d$  : distance inter réticulaire ;

$a$  : paramètre cristallin ;

$(hkl)$  : indices de Miller.

Donc les positions angulaires des raies de diffraction sont caractéristiques des paramètres du réseau cristallin, et ils permettent de calculer les distances inter réticulaires des plans atomiques diffractant et ainsi d'accéder aux paramètres de mailles. Autrement dit ; lorsqu'on travaille avec une longueur d'onde du faisceau incidente bien définie, les familles de plans du cristal  $(hkl)$  diffractent en des angles  $2\theta_{hkl}$ .

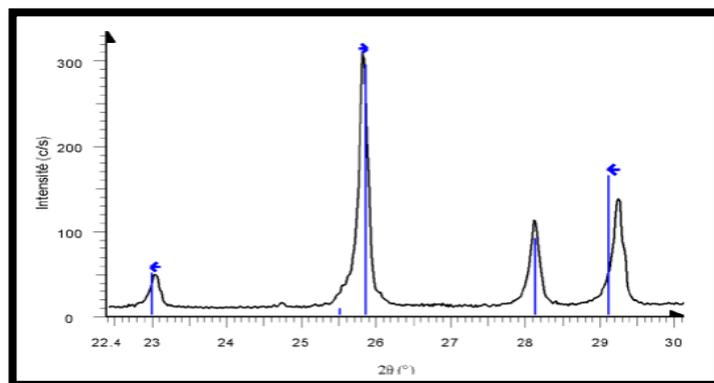


**Figure III-6 :** Diffraction des familles de plans (hkl) en position de diffraction a des angles  $2\theta_{hkl}$ .

Mais il arrive généralement dans l'étude expérimentale des phénomènes inattendus dans la conduction du spectre de diffraction des rayons X, et parmi ces phénomènes en trouve :

**a. Décalage des pics**

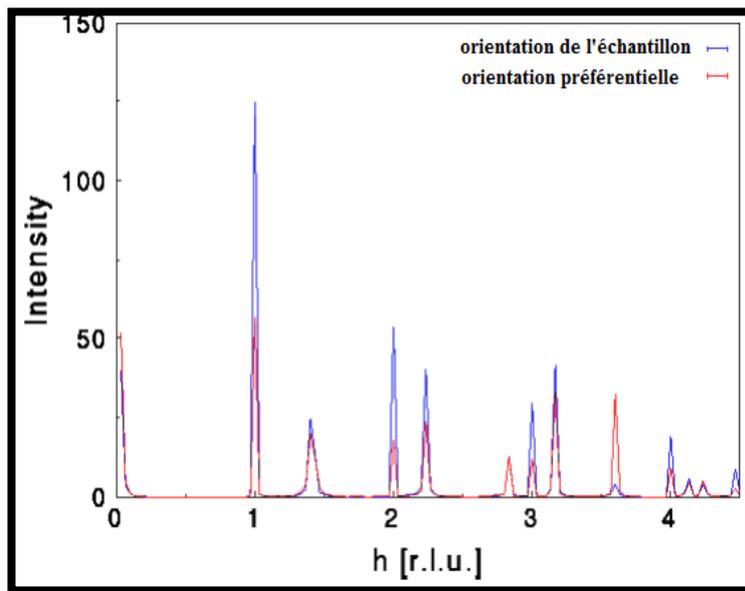
Il arrive souvent dans l'étude expérimentale et lors de la caractérisation des échantillons par DR.X des décalages en angle des pics de leurs positions réelles de certaines familles de raies hkl, comme il est illustré dans la figure III-7. Ce phénomène est dû généralement aux contraintes qui sont appliqués au cours de précipitation de ces échantillons.



**Figure III-7 :** Illustration du phénomène de décalage (le diagramme expérimental est décalé par rapport aux positions théoriques des angles de diffraction représentées par les traits verticaux) [2.]

### c-Orientation préférentielle

Le phénomène d'orientation préférentielle est l'un des phénomènes qu'on peut l'avoir aussi durant l'étude expérimental ; il agit sur les intensités relatives des pics de diffraction. Cela vient du fait que les cristallites n'ont pas une répartition aléatoire de leur orientation dans l'espace. Certaines familles de plans (hkl) sont donc surreprésentées par rapport à d'autres, ce qui favorise certaines directions de diffraction. Les intensités sont donc modifiées par rapport au diagramme qu'on obtiendrait avec une orientation totalement aléatoire des cristallites, comme il est indiqué sur la Figure III-8. Ce phénomène est particulièrement important dans le cas des morphologies plates ou en aiguilles : les grains de la poudre auront alors une très forte tendance à s'orienter de façon cohérente entre eux lors de la préparation de l'échantillon.



**Figure III-8 :** Illustration du phénomène d'orientation préférentielle [5].

Il est à noter que l'angle de l'orientation préférentielle n'est pas ajustable, il faut donc essayer différentes orientations préférentielles pour voir laquelle donne les facteurs d'accord les plus faibles. De plus cet angle n'est pas caractéristique d'un matériau et change d'une préparation d'échantillon à l'autre.

### III.4.1.2 Paramètres de maille et groupe d'espace

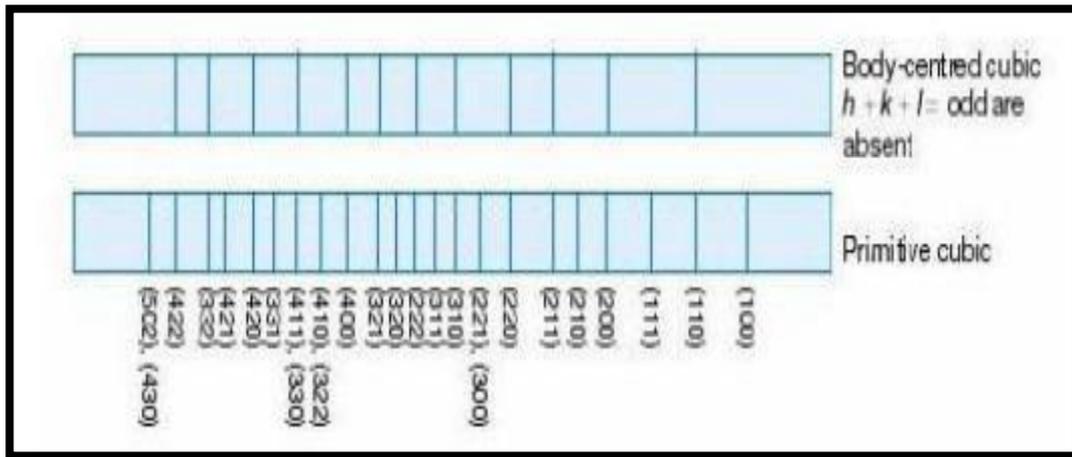
#### a-Paramètres de maille

La position des raies de diffraction est avant tout dépendante des paramètres de maille des phases cristallines présentes. La relation de Bragg (équation III-1) permet de relier l'angle de diffraction  $2\theta$  d'une famille de plan (hkl) à la distance entre deux plans successifs de cette même famille dhkl (comme nous l'avons illustré dans le passage I-1-1 et sur la Figure III-4). Par traitement mathématique de cette relation, on pourra, à partir des positions des pics retrouver les paramètres de mailles a, b, c,  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  et inversement générer les raies connaissant ces paramètres.

Une bonne précision sur la mesure de la position des raies de diffraction permettra d'obtenir une grande précision sur les paramètres de maille. Lorsque le diffractomètre est bien réglé (alignement des différents éléments de l'appareillage), l'affinement des paramètres de maille en fonction des positions des raies peut conduire à une précision sur les paramètres de maille *inférieure au millième d'Angström*, ce qui fait de la diffraction sur poudre l'outil le plus efficace pour la recherche précise des paramètres de maille [5].

#### B. Groupe d'espace

En fonction de l'arrangement particulier des atomes au sein de la maille cristalline (relations permettant à partir d'un atome, de retrouver un ou plusieurs autre(s) atome(s)), on attribue alors à cette structure son groupe d'espace [6] Ces positions entraînent des extinctions systématiques pour certaines familles de plans (hkl) (ces conditions portant sur les valeurs des termes h, k, l). Donc pour certains groupes d'espace, il existe des familles de raies d'intensité nulle. Ainsi, par exemple, la condition de réflexion  $h+k+l=2p+1$  d'intensité nulle, implique que l'on a une maille centrée (Figure III-9).



**Figure III-9 :** Extinctions systématiques dans le diagramme d'un cristal cubique centré par rapport au cubique simple.

Un examen attentif des extinctions systématiques permet de limiter le nombre de groupe d'espace possible lors de la recherche de la structure [5].

### III.4.1.3 Taille des cristallites

Et un autre paramètre qui peut être déterminé à l'aide des spectres de diffractions ; et cela en mesurant la largeur à mi-hauteur (FWHM : full width at half maximum) des pics les plus intenses, alors on peut estimer la taille moyenne «D» des cristallites par la formule de Scherrer [7] qui s'écrit :

$$D = \frac{(0.9\lambda)}{\beta \cos \theta_{hkl}} \quad \text{III-3}$$

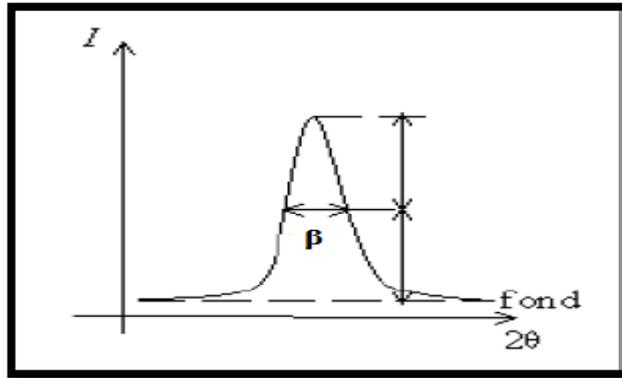
Où :

D : Taille des grains en  $\text{\AA}$  ou en **nm** ;

$\lambda$  : Longueur d'onde du faisceau de rayon X ;

$\theta$  : Angle de diffraction ;

$\beta$  : Largeur à mi-hauteur des pics les plus intenses en **radiant**.



**Figure III-10** : La définition de  $\beta$  à partir de la courbe de diffraction des rayons X.

L'utilisation de la formule de Scherrer suppose que le profil des pics de diffraction ne résulte que des effets de la taille apparente de ses cristaux et de la géométrie du diffractomètre [5].

#### III.4.1.4 Détermination des contraintes

Les contraintes, ce sont des forces internes dans la matière. Si chaque cristallite est soumis à une contrainte différente, on a alors une juxtaposition des pics voisins qui se superposent. Et si ces derniers induisent des déformations de la maille cristalline (déformation élastique), elles vont faire varier les distances interréticulaires  $d$ , et donc décaler la position des pics. Si on mesure le décalage des pics, on peut donc en déduire l'état de contrainte de l'échantillon. Ces contraintes internes peuvent être sources d'imperfections[9].

La relation qui relie les contraintes ( $\sigma_{ij}$  [pa] ), les tenseurs de déformation ( $\epsilon_{hkl}$  ), et les constantes d'élasticité ( $C_{ijkl}$ ) est donnée par la loi de **Hooke** :

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl} \cdot \epsilon_{hkl} \quad \text{III-4}$$

les constantes d'élasticité ne sont pas toujours disponibles dans la littérature (comme dans le cas de notre matériau), et tant que la déformation varie d'une manière proportionnelle avec la contrainte, on peut utiliser cette relation entre ses deux variables pour avoir une idée sur la variation des contraintes des

couches étudié et cela a l'aide de la formule de la déformation ( $\varepsilon$ ) suivante [10.] :

$$\varepsilon = \frac{\beta \cos \theta}{4} \quad \text{III-5}$$

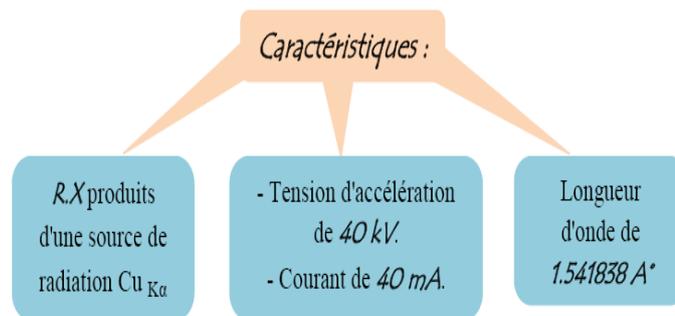
Où :

$\beta$  : largeur à mi-hauteur des pics les plus intenses ;

$\theta$  : l'angle de diffraction.

### III.4.2 L'appareillage utilisé dans cette étude

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, caractérisé par les paramètres suivant :



Ce dernier est représenté sur la figure III-11 :



**Figure III-11 : Diffractomètre du type BRUKER-AXS type D8**

### III.5 Caractérisations morphologique des couches minces

Cette caractérisation permet de visualiser la surface des couches. Et pour caractériser les couches minces a une échelle macroscopique il est généralement utiliser un microscope électronique à balayage (SEM en anglais).

#### III.5.1 Caractérisation morphologique par le M.E.B.

La technique de caractérisation morphologique à l'aide de la microscopie électronique à balayage est utilisée dans beaucoup de laboratoires dans des variétés de recherches car elle nous fournit des idées importantes et claires sur la morphologie des couches étudier plus d'autres informations que nous pouvons les tirées à l'aide de cette méthode.

Le schéma suivant illustre le principe de fonctionnement du microscope électronique à balayage.

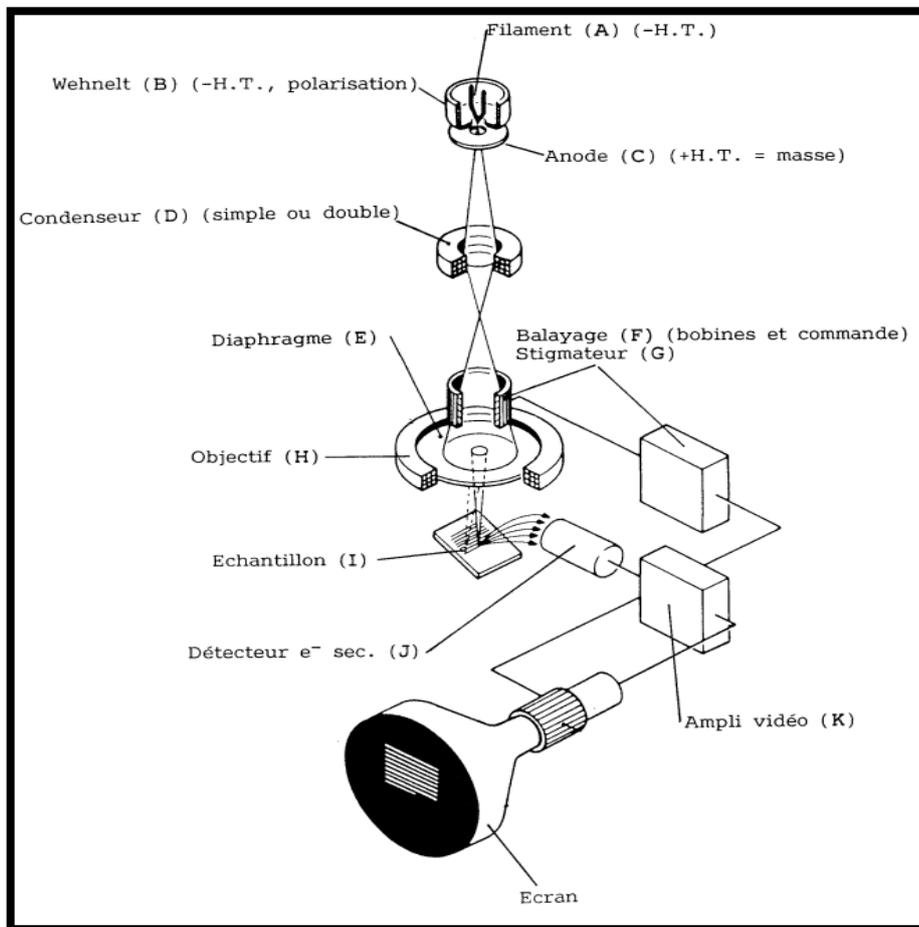


Figure III-12 : *Schéma de principe du microscope électronique à balayage.*

Le microscope électronique à balayage permet d'obtenir des images de surfaces de pratiquement tous les matériaux solides, à des échelles allant de celle de la loupe (x10) à celle du microscope électronique en transmission (x500.000 ou plus). Ces images frappent en premier par le rendu très parlant du relief et la grande profondeur de champ.

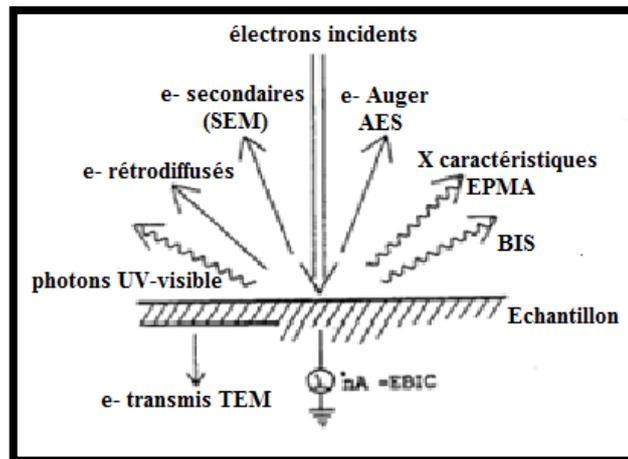
Le MEB conventionnel fonctionne dans un vide ordinaire ( $10^{-5}$  à  $10^{-6}$  mbar) ; les échantillons peuvent être massifs, de dimension allant de quelques  $1\mu\text{m}$  (particules) à une dizaine de cm de diamètre, voire plus (prélèvements industriels). Ils doivent supporter le vide sans le polluer et être conducteurs. La préparation est en général simple.

Le MEB à pression contrôlée (dit environnemental ou low vacuum) permet l'observation dans un vide allant jusqu'à 30 mbar, rendant ainsi possible l'examen d'échantillons humides ou gras (ech. Biologiques), d'isolants sans métallisation préalable (céramiques, métaux corrodés), voire en présence de liquide.

Equipé de détecteurs appropriés, le MEB permet de faire entre autres de la microanalyse X, analyse élémentaire locale.

Le microscope à balayage fournit une image reconstituée : une sonde « ponctuelle » excite l'échantillon et l'explore en le balayant ligne après ligne, et une panoplie de détecteurs permet de faire une cartographie des différents signaux émis lors de la désexcitation. Le contraste traduit l'intensité d'un signal. Seule la sonde, en l'occurrence la source d'électrons associée aux lentilles électromagnétiques, a une parenté avec le MET (microscope électronique à transmission). Le principe de formation de l'image est en revanche apparenté à l'AFM et au STM. C'est une image reconstituée. L'image de base du MEB est formée à partir d'un mélange en proportions variables des signaux d'électrons secondaires et rétrodiffusés. On pourra selon le cas discriminer ces deux signaux. Avec des équipements complémentaires, on pourra former des images à partir de la rétrodiffusion cohérente (canalisation, EBSP, -métallurgie, semi-cond.), de la luminescence (CLS – minéralogie, céramiques), de la conductivité

électrique (EBIC – semi-conducteurs), des rayons X (tous domaines, analytique élémentaire) ou des électrons Auger (analyse de surface).



**Figure III-13 :** *Signaux émis sous l'impact du faisceau d'électron, utilisables et utilisés en MEB*

Parmi les renseignements que nous pouvons tirer du MEB on à :

***a-L'analyse par spectroscopie à dispersion***

L'EDS (*Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy*), et un appareille relié au MEB et qui nous fournit des informations sur la composition élémentaire de l'échantillon ; et son principe de fonctionnement et presque similaire à celui du MEB (bombardement électronique de l'échantillon, arrachement des électrons de la couche, émission des RX et collecte des informations)



**Figure III-14 :** *Exemple d'un MEB équipé d'un EDS.*

### ***b-Mesure de l'épaisseur***

C'est un autre renseignement qui peut être tiré de cette appareil ; et à l'aide des logiciels tel que le visiomètre.

### **III.5.2 Le M.E.B. utilisé dans cette étude**

Pour l'étude morphologique des échantillons nous avons utilisé un microscope électronique à balayage de type "JEOL modèle JSM 6400, équipé d'un système d'analyse EDS" du centre de microscopie électronique à balayage et micro-analyse de l'université Rennes I.



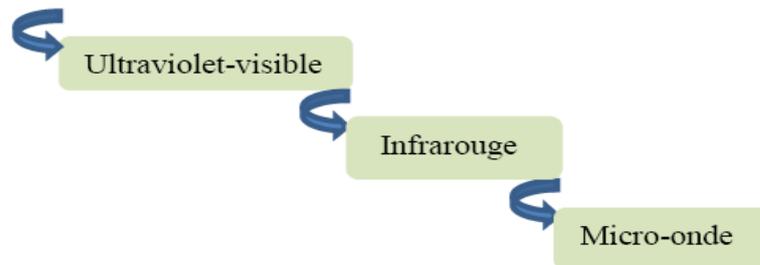
**Figure III-15 :** *Microscope électronique à balayage JEOL, modèle JSM 6400 équipé d'un système d'analyse EDS*

### **III.6 Caractérisations optique**

Récemment, la technologie photovoltaïque basée sur les matériaux semi-conducteurs binaires à connu un succès afin de rendre compétitive l'énergie solaire. Dans ce sens, les propriétés optiques d'un matériau en couches minces jouissent d'une très grande importance.

### III.6.1 La spectroscopie UV-visible

Cette méthode est une technique de caractérisation optique. Elle nous fournit plusieurs paramètres importants des films étudiés, aussi elle permet de mesurer l'épaisseur de couches minces qui ont une réflexion détectable. En effet, les couches ayant des surfaces très diffuses ne peuvent être caractérisées par cette méthode. L'un des avantages majeurs de cette technique est que la réflectométrie est une méthode non destructive et ne nécessite aucune préparation préalable des échantillons. Mais généralement dans le domaine de la spectroscopie il existe des intervalles de longueurs d'ondes dans lesquels les mesures sont effectuées ; telles que :



Le principe de fonctionnement du spectrophotomètre UV-VIS-NIR est représenté sur la figure suivante :

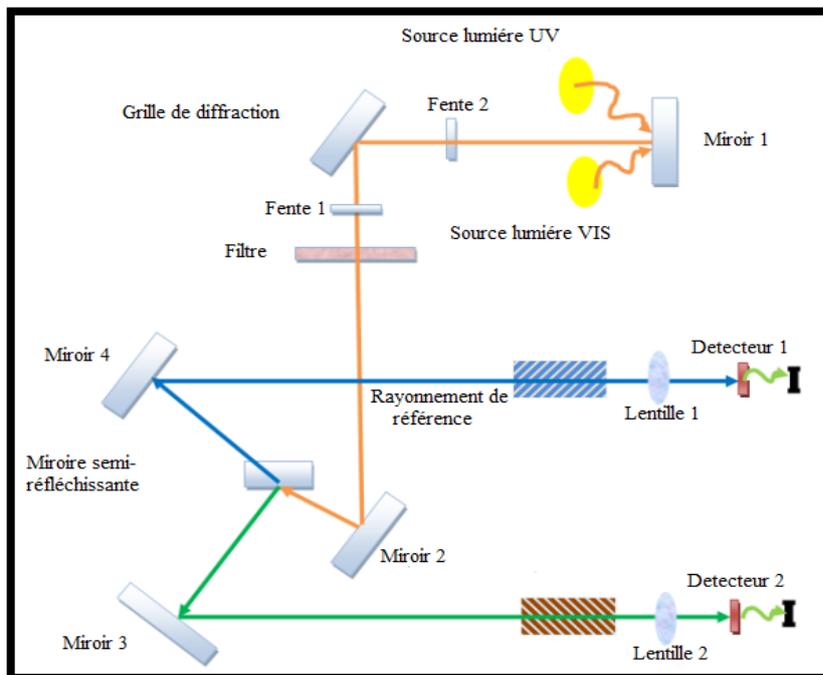
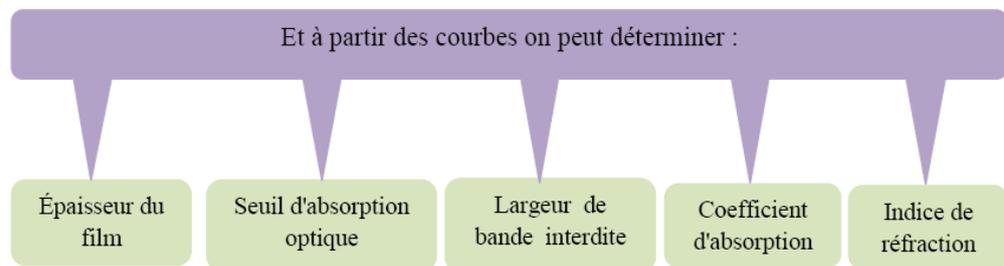


Figure III-16 : Schéma de principe d'un spectrophotomètre UV-VIS-NIR

### III.6.2 Le spectromètre utilisé dans cette étude

Pour notre étude, nous avons utilisé un spectrophotomètre UV-VIS-NIR d'université de Rennes1 à France de type (PerkinElmer LAMBDA1050 UVVISNIR Spectrometer) à double faisceau l'un pour la référence (le verre) l'autre à l'échantillon (le verre + la couche) ; la gamme spectrale s'étend de la longueur d'onde  $\lambda=300$  à 1500 nm avec une résolution de 5nm. Les spectres obtenus donnent la variation relative de la transmittance (%) en fonction de la longueur d'onde (nm).



Et cela en utilisant les méthodes suivantes :

#### III.6.2.1 Méthode des enveloppes

La méthode des enveloppes est souvent utilisée pour la détermination de l'épaisseur et des constantes optiques dans la zone de transparence d'un tel matériau semi-conducteur. Son exploitation pratique dans la détermination des propriétés optiques des couches minces à destination de la technologie photovoltaïque n'est pas fréquente, vue qu'elle est basée sur l'exploitation des franges d'interférences qui apparaissent dans la zone de transparence du spectre de transmission du matériau, ce qui n'est pas le cas pour tous les semiconducteurs [11]. Dans le but de déterminer les constantes optiques et l'épaisseur d'une couche mince semiconductrice, J C Manificier et collaborateur [12] ont examiné le cas d'un faisceau en incidence normale arrivant à l'interface air film d'une couche mince, caractérisée par un indice de réfraction complexe, déposée sur un substrat transparent et infiniment épais .Les constantes physiques utilisées dans les calculs sont définies dans la figure III-15.

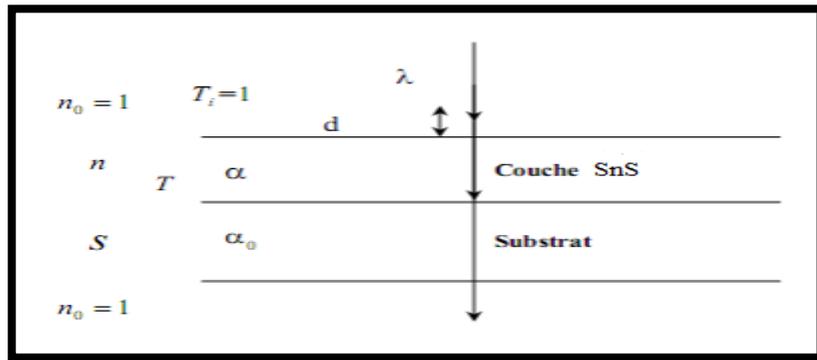


Figure III-17 : Système d'une couche mince absorbante sur le substrat transparent épais.

Ou :

$T$  : coefficient de transmission ;

$\alpha$  : coefficient d'absorption du film ;

$\lambda$  : longueur de la lumière incidente ;

$n$  et  $s$  : indices de réfraction du film et de substrat respectivement ;

$d$  : l'épaisseur du film.

Comme il à déjà été évoqué au début de cette partie, et en utilisant les paramètres physiques définis dans la figure III-17 et le spectre de transmission obtenu, nous pouvons déterminer les paramètres suivants :

#### a. Epaisseur de la couche

Dans le cas où la couche est épaisse par rapport au substrat, des réflexions multiples de la lumière se font entre la surface inférieure en contact avec le substrat et la surface libre de la couche, il en résulte dans le spectre de transmission des franges d'interférences comme on l'a déjà signalé avec des minima et des maxima en fonction de la longueur d'onde.

Soit  $\lambda_1$  et  $\lambda_2$  les longueurs d'ondes de deux maxima **TM1** et **TM2**, Les transmissions respectives, **Tm** la transmission du minima qui se trouve entre les deux (Figure III-18). L'épaisseur de la couche est déterminée à partir de la relation suivante [13] :

$$d = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{2(\lambda_1 n_1 - \lambda_2 n_2)} \quad \text{III-6}$$

**Remarque :** à cause de l'absence des franges d'interférences dans les spectres de transmission de cette étude (comme nous allons le voir dans le prochain chapitre) nous avons utilisé le logiciel origine 8.5 mené d'un programme de calcul tiré de l'étude de D. Poelman et P. Frederic Smet [14], pour déterminer l'épaisseur à partir de ces spectres.

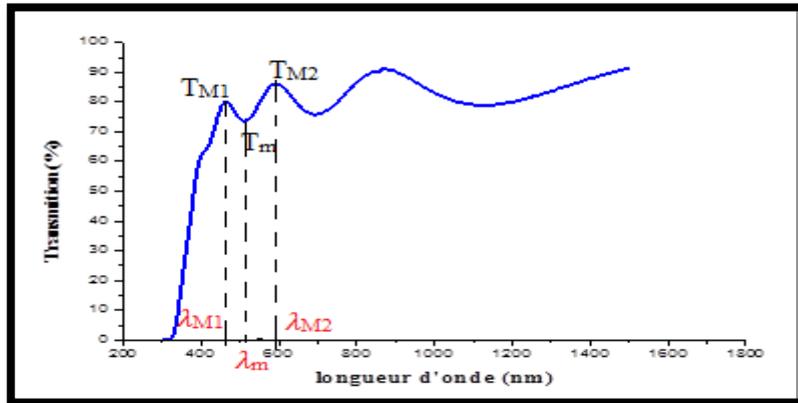
### B. Indices de réfractions

Les indices de réfractions  $n_1$  et  $n_2$  de la couche correspondant aux longueurs d'onde  $\lambda_1$  et  $\lambda_2$  sont déterminés à partir de la relation [12] :

$$N_{12} = [N_{12} + (N_{12}^2 - S^2)^{\frac{1}{2}}]^{\frac{1}{2}} \quad \text{III-7}$$

$N_{12}$  est calculé par la relation [12] :

$$N_{12} = \frac{2S(T_M - T_m)}{T_M T_m} + \frac{(S^2 + 1)}{2} \quad \text{III-8}$$



**Figure III-18 :** Méthode des franges d'interférences pour la détermination de l'épaisseur.

Dans le domaine spectral où la lumière est absorbée, et en connaissant l'épaisseur de la couche, on peut déterminer le coefficient d'absorption pour chaque valeur de la transmittance  $T$  en (%) qui correspond à une énergie par la loi de Beer-Lambert.

$$T = \frac{I}{I_0} \times 100$$

Où

III-9

$$\frac{I}{I_0} = e^{-\alpha d}$$

$I_0$  est l'intensité de la lumière incidente,  $I$  l'intensité lumineuse transmise, le coefficient d'absorption et  $d$  l'épaisseur de la couche. Cette relation peut s'écrire :

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln\left(\frac{I_0}{I}\right) \quad \text{III-10}$$

Et si on exprime  $T$  ( $\lambda$ ) en %, cette expression devient :

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln\left(\frac{100}{T}\right) \quad \text{III-11}$$

Cette relation approximative est établie, en négligeant les réflexions à toutes les interfaces ; air/couche, air/substrat.

### C. Gap optique

Dans le domaine de forte absorption ( $\alpha > 10^4 \text{ cm}^{-1}$ ) pour un gap direct tel que celui de sulfure de zinc, s'exprime en fonction du gap ( $E_g$ ) selon l'équation suivante :

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^{1/2} \quad \text{III - 12}$$

Où :

$A$  : constante ;

$E_g$  : gap optique en eV ;

$h\nu$  : L'énergie d'un photon. Ensuite on trace  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de l'énergie du photon  $E$  (or :  $E = h\nu$  (eV) =  $\frac{hc}{\lambda} = \frac{12400}{\lambda(\text{Å})}$ ) et on prolonge la partie linéaire de  $\alpha^2$  jusqu'à l'axe des abscisses, on obtient la valeur de  $E_g$  comme il est illustré dans la figure III-19.

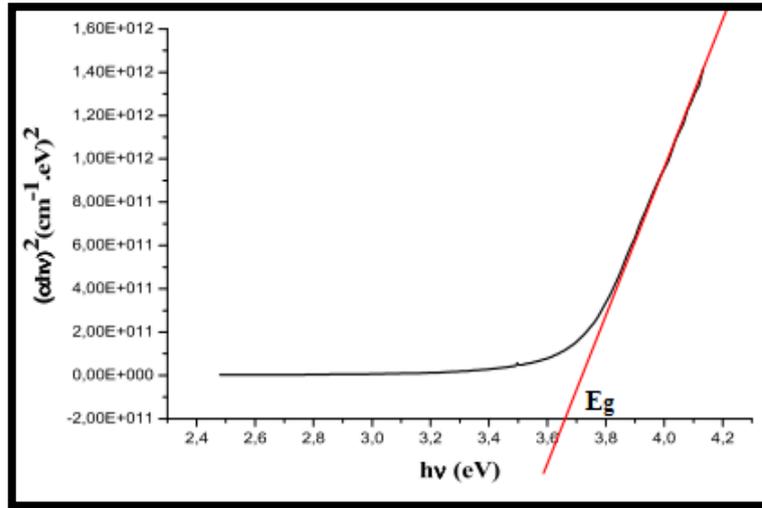


Figure III-19 : Détermination du gap d'énergie

#### D. Le désordre

Le paramètre qui caractérise le désordre du matériau est l'énergie de queue d'Urbach ( $E_{00}$ ). D'après la loi d'Urbach, l'expression du coefficient d'absorption est de la forme :

$$\alpha = \alpha_0 \cdot \exp\left(\frac{hv}{E_{00}}\right) \quad \text{III-13}$$

En traçant  $(\ln\alpha)$  en fonction de  $(hv)$ , on peut déterminer la valeur de  $(E_{00})$  comme il est indiqué sur la figure suivante :

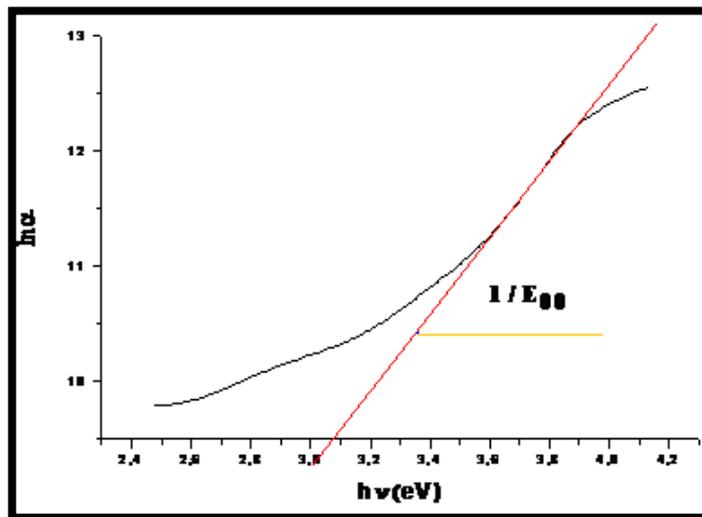


Figure III-20 : Variation de  $\ln\alpha$  en fonction de  $hv$ .

### III.7. Caractérisations électriques (Mesure de résistivité)

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

#### III.7.1. 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 [15]. 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.21).

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 :

$$\frac{U}{I} = K \frac{\rho}{d} \quad \text{III-14}$$

Où :

$\rho$  : 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  $RS$  et s'exprime en  $\Omega$ . A un coefficient  $K$  prêt,  $RS$  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 :  $1/K = 4.532$ )

$$\rho = \left( \frac{\pi U}{\ln 2 I} \right) d = R_s d \quad \text{III-15}$$

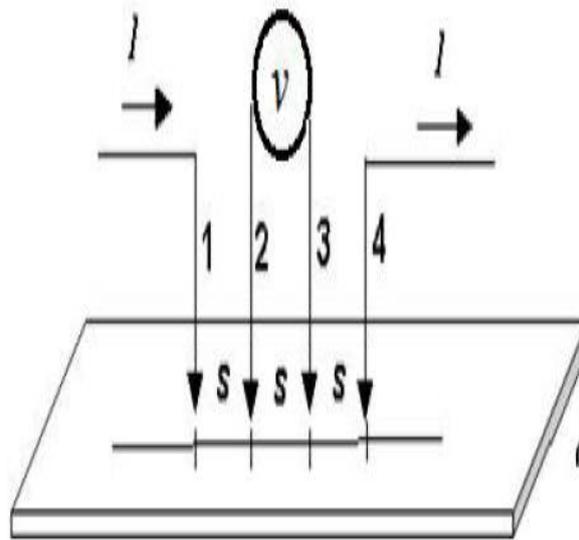


Figure III.21 : Schéma de principe de la méthode de quatre pointes.

### III.7.2. 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.22. 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.22 : Photographie du dispositif de mesure 4 pointes [LPCMA Université de Mohamed kheider]

### **III.8 Test d'adhérence**

Les recherches bibliographiques sur les essais d'adhérence pour les couches minces montrent qu'il existe de très nombreux travaux sur la mesure de l'adhérence, ce qui est justifié par l'intérêt croissant que suscite ce domaine d'activité. L'adhérence bien que ne faisant pas partie directement des propriétés désirées, est un paramètre essentiel dans la fiabilité de la couche déposée. L'adhérence caractérise la tenue d'un ensemble de deux matériaux solidaire par adhésion qui représente la liaison de surface d'un matériau à un autre.

On peut distinguer deux grandes familles d'essais; l'essai qui endommage l'échantillon « méthodes destructives », et celle qui maintiennent l'échantillon intact « méthodes non destructives » [14].

Mais tant que nous n'avons pas ce type de matérielles couteux à notre disposition nous avons fait de simples tests d'adhérence, comme le scotch par exemple que nous l'avons utilisé pour voir si notre couche est bien adhérent au substrat, est nous avons pu remarquer que celle-ci été très bien collé au substrat et cela nous a permis de continuer notre étude.

### **III.9 Conclusion**

Les études qui ont été faites sur le composé binaire « Sulfure de zinc » ont révélé que ce dernier jouit d'un certain nombre de propriétés physiques (structurales, optiques, électriques..) importantes au niveau des applications photovoltaïques en particulier, quelque soit la technique d'élaboration adoptée dans la synthèse des matériaux.

La technique du spray ultrasonique est peut être une technique simple et peu sophistiqué. Mais nous avons put avoir de très bon résultats, car cette technique nous a permis d'obtenir des films minces de sulfure d'étain de haute qualité. Les résultats obtenus sur les propriétés physiques du matériau sulfure d'étain croissant en couches minces par spray ultrasonique seront présentés dans les chapitres suivants

---

---

## *Chapitre IV*

---

---

### *Condition optimales d'évaporation des couches minces de ZnS*

---

---

## **IV.1 Introduction**

L'objet de ce chapitre est de présenter et d'interpréter les résultats obtenus dans ce travail concernant l'élaboration et la caractérisation des couches minces de Sulfure de zinc déposées par spray ultrasonique.

Nous présentons l'influence de la température du substrat et la molarité de la solution sur les propriétés des films. Nous commençons par l'étude de la première série sur les propriétés structurales, morphologiques, optiques, et électriques des films. Ensuite nous abordons l'influence de la deuxième série de la molarité de la solution aussi sur les propriétés structurales, morphologiques, optiques et électriques pour nos films.

## **IV.2 Effet de la température du substrat sur les propriétés de Sulfure de zinc .**

Comme il a été déjà évoqué, Cinq échantillons ont été préparés dans cette série avec différentes températures (300 ; 350 ; 400 ; 450 et 500°C), tout en fixant les autres paramètres (telle que : molarité 0.1mol/l,  $t = 10$  min, Quantité de solution = 30 ml).

### **IV.2.1 Propriétés structurales**

Un diffractomètre a été utilisé pour analyser les caractéristiques structurales de cette série, donnant ainsi un aperçu de son organisation. La figure IV-1 affiche les spectres de diffraction des rayons X mesurés sur la figure IV-1.

La figure IV-1 présente le spectre de diffraction des rayons X de films formés à une température de substrat de 300 et 350°C. La figure IV.1 présente une structure amorphe comparable uniquement à celle de la phase amorphe du sulfure de zinc ZnS, sans pic associé à cette dernière étant la faible structure de l'épaisseur et de la taille des cristallites [1.2.3.4], ce qui constitue une évidence évidente. Indication de sa nature amorphe.

On remarque que pour des températures du substrat comprises entre 400 et 500°C, on peut également observer que les films ont été caractérisés par des spectres, et qu'ils sont clairement bien cristallisés, avec une orientation majoritairement

perpendiculaire aux plans cristallographiques (002) caractéristiques de la structure hexagonale (wurtzite) [5.6]. Nos films présentaient a différentes orientations : (100), (002), (110), (103) [7]. On observe également que l'intensification du pic de diffraction avec l'augmentation de la température du substrat (400 et 450 °C) est liée à l'augmentation du nombre de cristallites et à l'agrandissement de leurs tailles. Les travaux de Subbaiah et d'autres personnes [8] .A 500°C, nous observons une diminution de l'intensité du pic de diffraction et une augmentation de la valeur de l'angle de diffraction  $2\theta$  .On comparant les deux figures IV-1 et IV-2, on peut extraire les données qui sont détaillées dans le tableau IV-1 :

**Tableau IV-1 : Les résultats de la DRX pour toutes les température..**

<b>Échantillon</b>	<b>300°C</b>	<b>350°C</b>	<b>400°C</b>	<b>450°C</b>	<b>500°C</b>
<b>2θ (°)</b>	-	-	28,6025	28,7064	28,6696
<b>(hkl)</b>	amorphe	amorphe	(002)	(002)	(002)
<b>Intensité (counts)</b>	-	-	70	140	80
<b>Paramètres de maille (Å)</b>	-	-	a=3,826, c=6,236	a=3,815, c=6,219	a=3,821, c=6,227
<b>Fichier ASTM</b>					
<b>2θ (°)</b>			<b>(hkl)</b>	<b>Paramètres de maille (Å)</b>	
<b>28,87</b>			(002)	a=3,820, c=6,257	

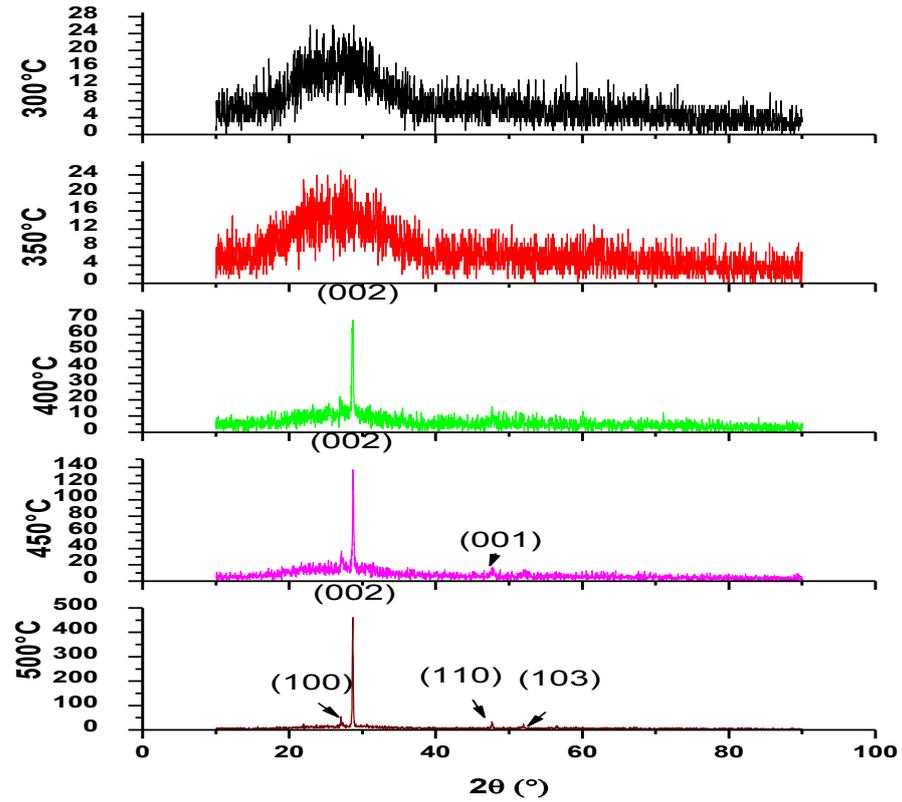


Figure IV-1 : Spectres de rayons X des échantillons de Sulfure de zinc, déposés à différentes température du substrat.

Ces résultats sont comparés avec les résultats des fiches ASTM (American Society for Testing and Materials) de Sulfure de zinc, afin de tirer les indices de Miller (hkl), ainsi que le type de variété de ce matériau.

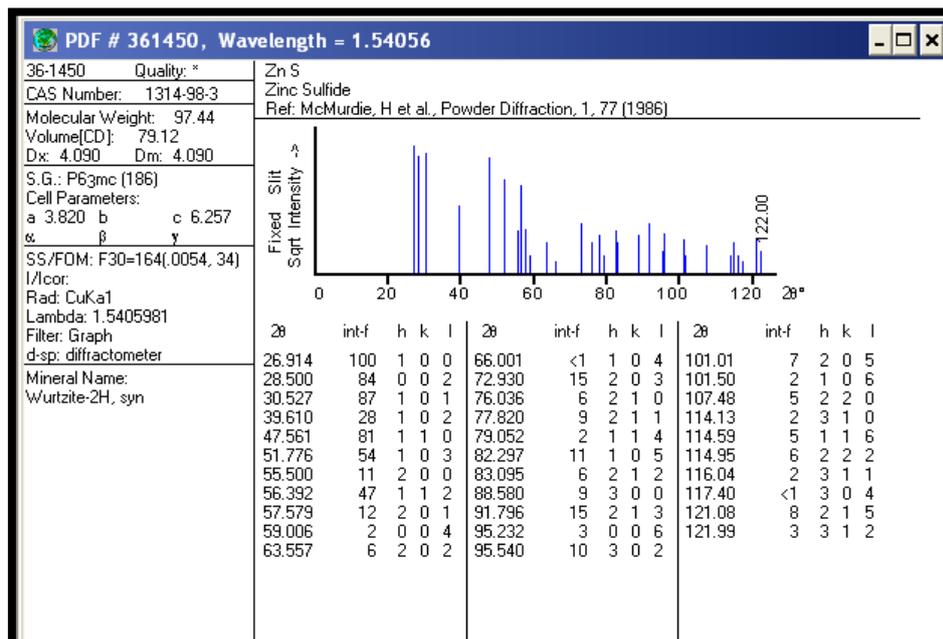
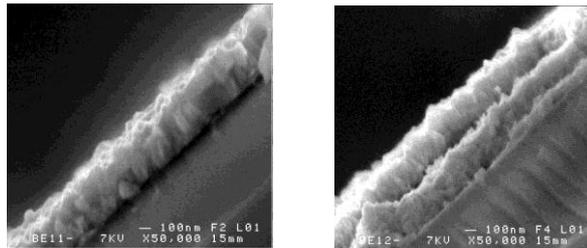


Figure IV-2 : Fiche ASTM de ZnS.W

À partir des résultats expérimentaux, et des données de la fiche ASTM, on remarque qu'il y a quelques différences entre les positions des pics, et les constantes de maille (a et c). Cela peut être causé par la manifestation d'un défaut de la maille du cristal.[9] (faute d'empilement,...), ce qui entraîne des modifications locales des paramètres de maille. Ces modifications décalent plus ou moins les angles de diffraction des familles de plan selon leur affectation par le défaut.

#### **IV.2..1.1 Vitesse de croissance**

Dans cette partie nous allons présenter la variation de la vitesse de croissance des films en fonction de température de substrat. La vitesse de croissance a été estimée en divisant l'épaisseur par le temps de dépôt.



**Figure IV.3 :** Morphologie des couches minces de ZnS utilisées pour le calcul de l'épaisseur.

Cette variation est présentée sur la figure IV-4. De cette courbe on remarque que la vitesse de croissance augmente avec une augmentation de la température du substrat.

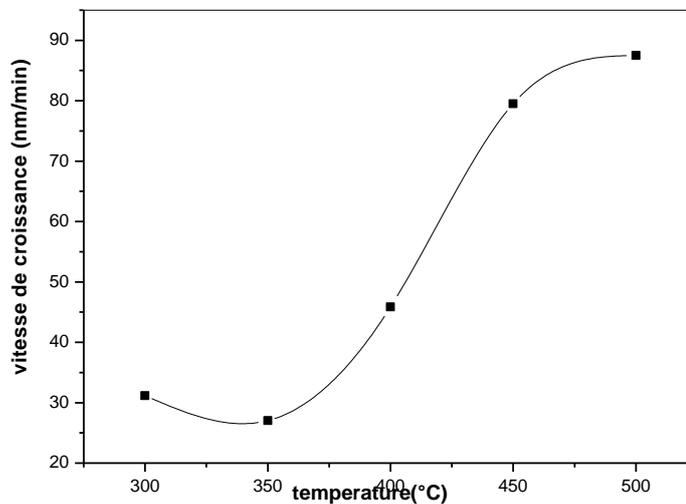
La vitesse de croissance diminue lentement dans la première section de la courbe (de 300 à 350°C) avec une pente presque égale. Par conséquent, cette dernière subit une rapide augmentation de hauteur, dépassant les 350°C. Cette variation quasi stationnaire dans la première partie est probablement causée par la température faible ; qui a un effet sur l'énergie d'activation des espèces qui arrivent sur la surface du substrat, car les atomes ou les molécules qui arrivent sur la surface froide vont se coller directement aux points ou ils tombent parce qu'ils ne

trouvent pas l'énergie thermique de laquelle ils acquies leurs énergie cinétique qui leurs permet de ce déplacer sur la surface à la recherche des sites moins énergétique pour les situé et former des liaisons chimiques entre eux. Alors cette cinétique diminue les réactions chimiques d'où la chute de la vitesse de croissance [10].

L'augmentation de cette vitesse est prévisible car : Ceci peut être expliqué comme suit :

A des températures plus élevées, la concentration en ions  $Zn^{2+}$  et  $S^{2-}$  libérées augmente considérablement suite à la décomposition rapide du complexe d'amine et de la thiourée dans la solution ce qui conduit à des taux plus élevés de dépôt.

Le taux de croissance de film de ZnS est également augmenté en raison de l'énergie cinétique des ions et donc une interaction est désormais déployée entre eux [11]. La combinaison de ces processus conduit à l'augmentation de l'épaisseur de film [12,13 ].



**Figure IV.4 :** Variation de la vitesse de croissance en fonction de la température de substrat

#### **IV.2.1.2 Taille des cristallites**

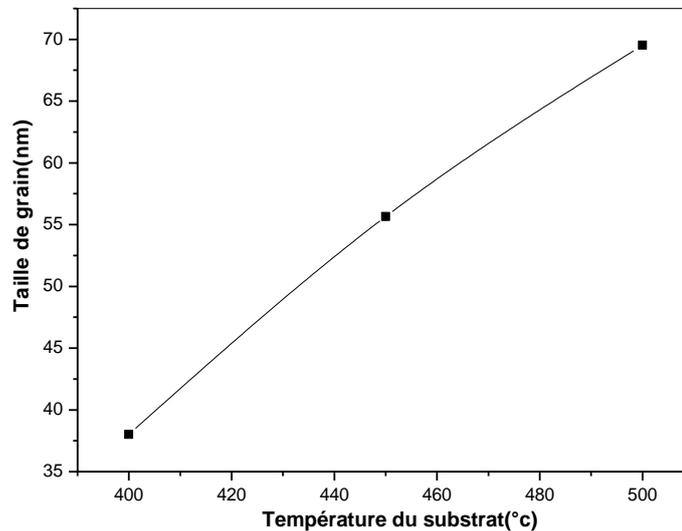
La taille des grains « D » des films de ZnS a été déterminée par spectres de diffraction des rayons X pour identifier leur taille de grain « D ». La formule de Scherrer, qui calcule la taille des cristallites à partir de la largeur à mi-hauteur

(FWHM) des pics les plus intenses, a été évoquée précédemment dans le 3ème chapitre et son importance dans la détermination de la taille. Le tableau IV-2 affiche les paramètres structuraux calculés ainsi que leurs valeurs numériques.

**Tableau IV.2 :** Paramètres structuraux des couches minces de ZnS déposées à différentes température du substrat.

T(°C)	2θ	Taille des grains D (nm)	(hkl)
300	-	-	-
350	-	-	-
400	28,6025	38,0048	(002)
450	28,764	55.6470	(002)
500	28,7031	69,5259	(002)

La figure IV-4 reporte la variation de la taille des grains avec la température du substrat :



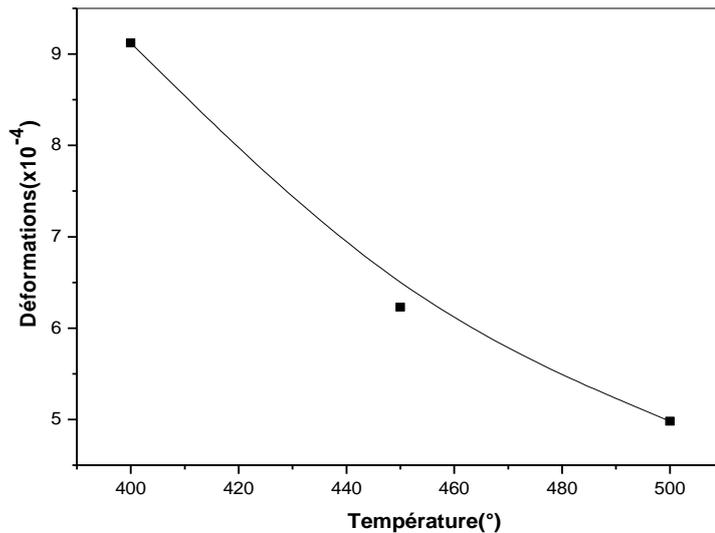
**Figure IV.4 :** la variation de la taille de grain de la couche mince de sulfure de zinc en fonction de la température du substrat.

À partir de cette figure on remarque que les tailles des grains augmentent avec de la température du substrat. Comme on peut le voir, l'augmentation de la température du substrat est accompagnée par l'élargissement de la taille des

gains. Ceci est logique car l'augmentation de la température du substrat ou de traitement thermique est toujours accompagnée par l'augmentation de la taille des grains (venkata et al) [13].

### IV2.1.3. Les contraintes et les déformations

La contrainte intrinsèque est liée à la nature et à la structure du dépôt. Mais comme nous l'avons déjà évoqué, à cause de la non disponibilité des constantes d'élasticité nous avons étudié la variation de la déformation en ayant recours au décalage des pics de diffraction. Dans le cas des matériaux cristallins, la mesure des contraintes s'effectue généralement directement par le repérage du décalage des raies de diffraction X. La figure IV- 6 représente la variation des déformations en fonction de la température du substrat.

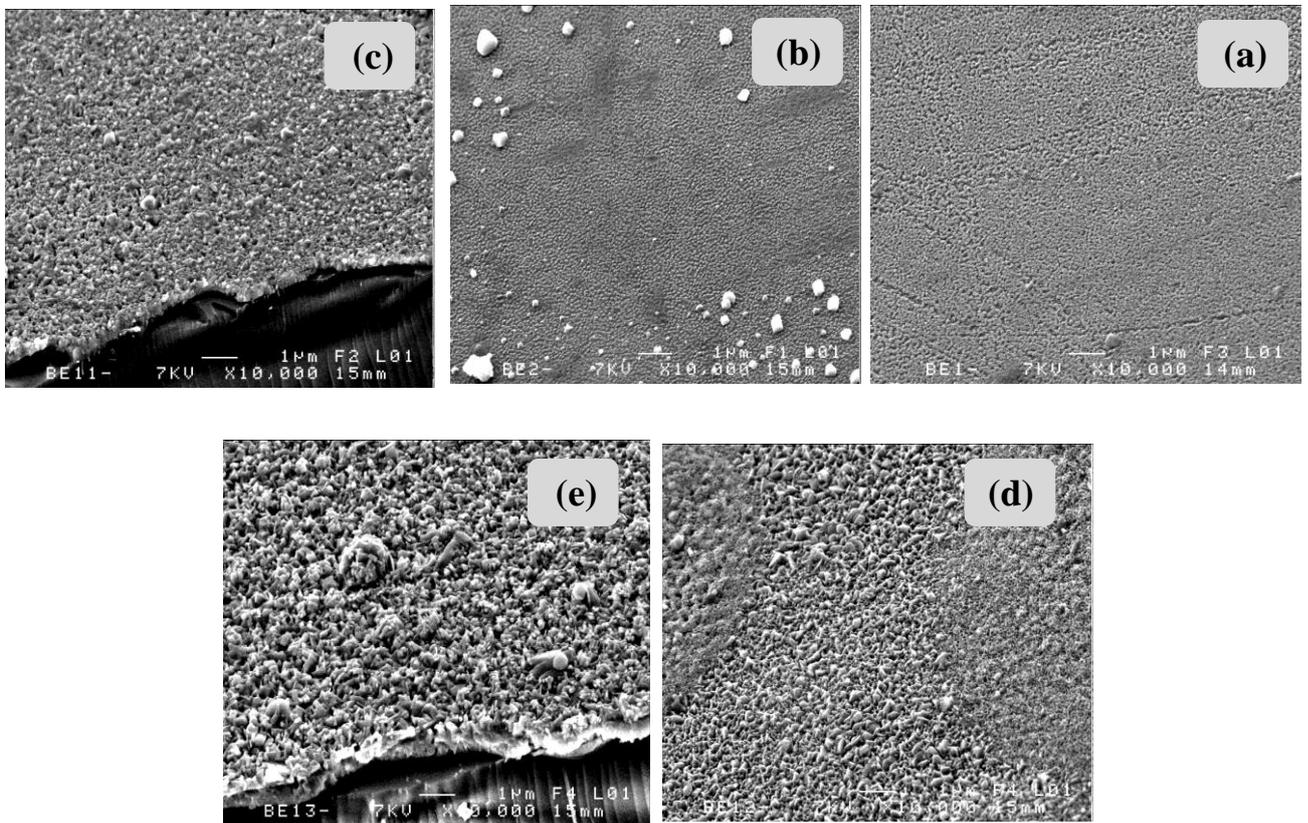


**Figure IV.6 :** la variation des déformations des couches minces de ZnS en fonction de la température du substrat.

Les déformations diminuent avec l'augmentation de la température, qui est directement liée à la température du substrat, car la croissance des grains entraîne une réduction des joints de grains et une meilleure cristallisation [14].

### IV.2.2 Propriétés morphologiques

Une étude microstructurale a été faite sur les couches de sulfure de zinc, élaborés par spray ultrasonique pour mettre en évidence certains effets dus au changement de la température du substrat. Les micrographies de la surface des couches obtenues par le MEB, et les spectres EDS de leurs compositions chimiques sont représentées sur la figure IV-7 et la figure IV-8. Comme on le voit ; la morphologie des films présente une structure rugueuse et homogène. La surface est compacte et petits cristallites uniformes, que les films sont bien adhérents à la surface du substrat.



**Figure IV.7 :** Micrographies MEB de la surface des couches minces de ZnS non dopé en fonction de la température du substrat (a : 300°C, b : 350°C, c : 400°C, d : 450°C et e : 500°C).

L'analyse par la technique EDS a été utilisée pour calculer la composition chimique des couches minces de ZnS. Selon les spectres EDS on voit que (Zn et S) sont présents d'une proportion variante autour de presque 45% et 55%, ce

qui confirme que les couches élaborées sont des couches de ZnS. À côté de ces éléments on trouve aussi d'autres éléments avec une faible quantité telle que le Si qui vient du verre de substrat, et le Cl qui vient de la solution de départ.

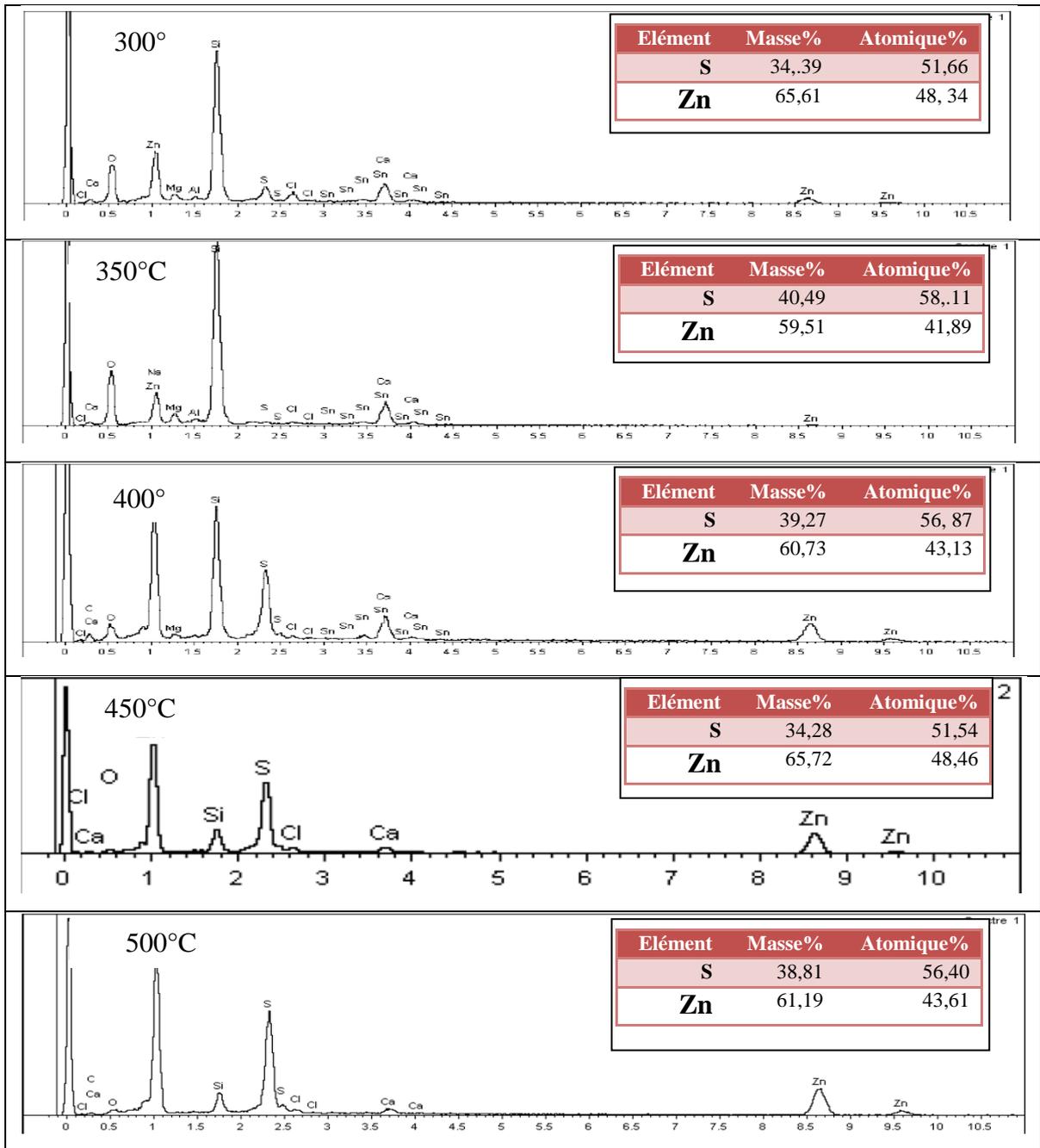


Figure IV.8 : Spectres EDS des couches minces de sulfure de zinc .

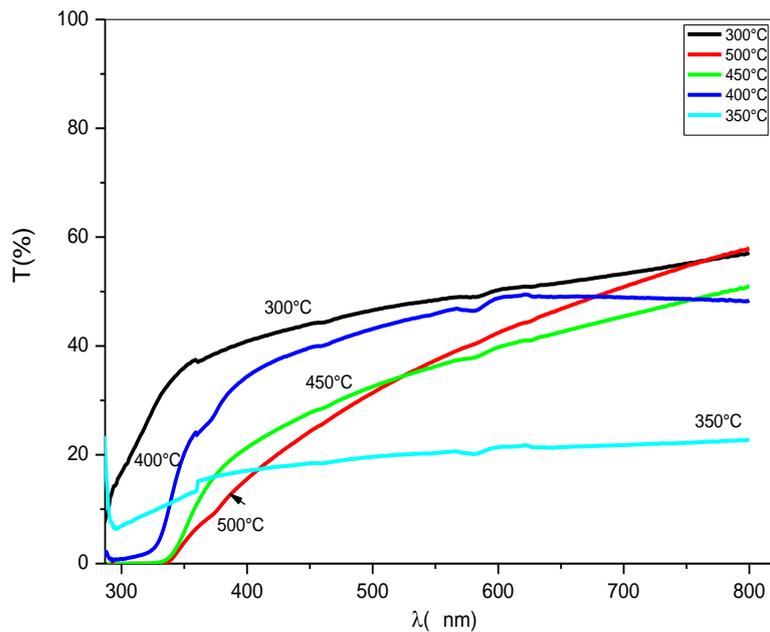
### IV.2.3 Propriétés optiques

Dans cette partie, nous allons étudier par spectrophotométrie UV-VIS les propriétés optiques des couches minces de Sulfure de zinc élaborées par spray ultrasonique

#### IV.2.3.1 Transmittance

La figure IV-9 représente la variation de la transmittance en fonction de la longueur d'onde pour les échantillons préparés à différentes température de substrat.

Les mesures de la transmittance ont été porté dans la gamme des longueurs d'ondes 300–800 nm



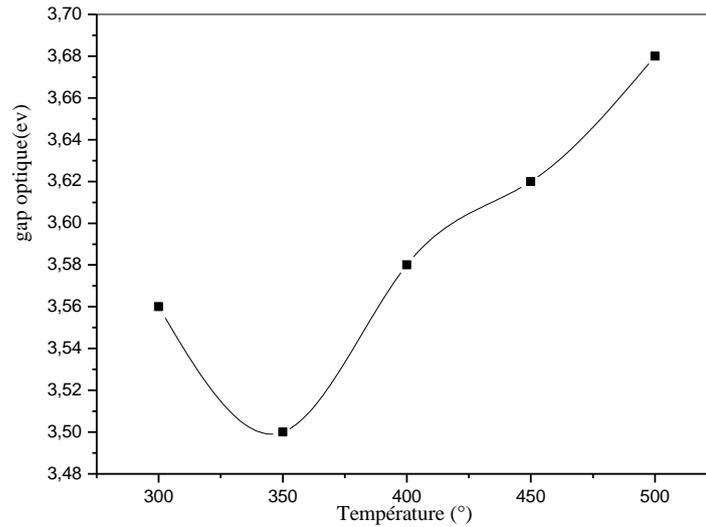
**Figure IV.9 :** Spectres de transmission de sulfure de zinc élaborés à différentes températures de substrat.

Les courbes (figure IV.9) montrent une transparence de l'ordre de 20% à 60%. On note l'absence des franges d'interférence qui sont dues aux réflexions multiples [15]. De ce fait, l'absence de ces franges dans nos films indique que

ces derniers ont un aspect rigoureux [16]. L'absence de ces franges d'interférences dans nos échantillons est due à la rugosité de la surface libre de nos échantillons. Cette rugosité cause la diffusion de la lumière au lieu de la réflexion sur l'interface. La rugosité de surface est souvent une caractéristique des films obtenus par spray. En effet, le mécanisme de croissance de cette technique, qui est basé sur l'arrivée de gouttelettes sur la surface du substrat, est à l'origine de la formation de ces aspérités et par suite le caractère rugueux de nos films. On remarque que la transparence des films est décroissance en fonction de l'augmentation de la température du substrat, à cause du fait que lorsqu'on augmente la température du substrat la réaction chimique pour former le ZnS sera complète donc plusieurs éléments volatiles sont éliminés. Par conséquent, les couches obtenues à haute température sont plus stœchiométriques. D'autre part, la variation de la transmittance peut s'expliquer par la variation des épaisseurs des films sachant que les films les plus épais sont les moins transparents. On voit clairement que l'augmentation de l'épaisseur d est accompagnée par une réduction de la transmittance [ 6 ].

#### **IV.2.3.2 Gap optique et désordre**

À partir des spectres de transmittance nous avons déduit les gaps optiques  $E_g$  et le désordre  $E_{00}$  dans les films ZnS suivant les méthodes détaillées dans le chapitre précédent. La valeur du gap optique  $E_g$  correspond aux transitions directes à été déduite a partir de la courbe de la variation de  $(\alpha hv)^2$  en fonction de  $hv$ .



**Figure IV-10 :** Variation du gap optique en fonction des différentes températures du substrat.

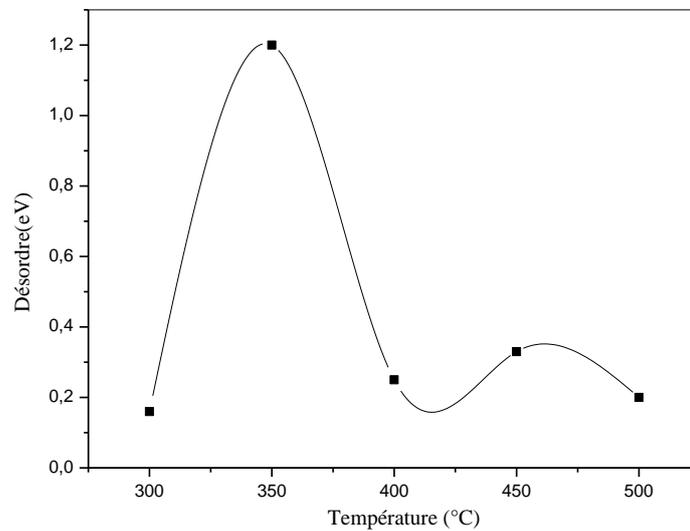
On remarque que le gap optique a augmenté avec l'augmentation de la température du substrat, les valeurs des gaps optiques obtenus entre 3,5 et 3,68 eV selon les conditions d'élaborations. Généralement le gap des couches minces ZnS obtenus dans la littérature varie entre (3,5 – 3,7 eV) [17]. Cette augmentation est probablement due à la minimisation des défauts et des impuretés provenant d'atomes interstitiels lorsque la température augmente. L'augmentation de  $E_g$  peut aussi être corrélée avec la taille de grain due à la formation des grains fins [18].

Mais pour la variation de désordre, on voit clairement que le désordre est contrôlé par la variation du gap optique en fonction de la température. Le désordre est caractérisé par la largeur de queue de bande (valence et de conduction). Le gap optique est l'écart énergétique entre les deux bandes de queue de bande. Par conséquent, la courbe du désordre se divise en deux parties.

La première partie : L'augmentation du désordre d'environ 300°C à 350°C peut être observée dans la première partie de la température, qui augmente avec l'augmentation de la température. Cette remontée est

probablement due à la structure des fines couches amorphes (se référer à la section de l'étude structurale par DRX).

La deuxième partie : À des températures comprises entre 350°C et 500°C, il y a une diminution du désordre dû à l'augmentation de la température du substrat, ce qui conduit à une cristallisation et à des défauts, entraînant une meilleure formation des grains et moins de défauts (figure IV-6). La réduction du désordre se produit à mesure que l'espace optique [6] s'élargit, ce qui indique également une diminution de dimension.



**Figure IV-12 :** Variation du désordre en fonction des différentes températures de substrat.

#### **IV.2.4 Propriétés électriques**

Notre étude a utilisé l'effet Hall et la technique à deux points, mais dans les deux cas, nous n'avons observé aucun courant électrique traversant notre matériau, ce qui suggère que notre matériau est isolant, bien que cette caractéristique importante puisse nécessiter une enquête plus approfondie.

### **IV.3 Effet de la molarité sur les propriétés de sulfure de zinc**

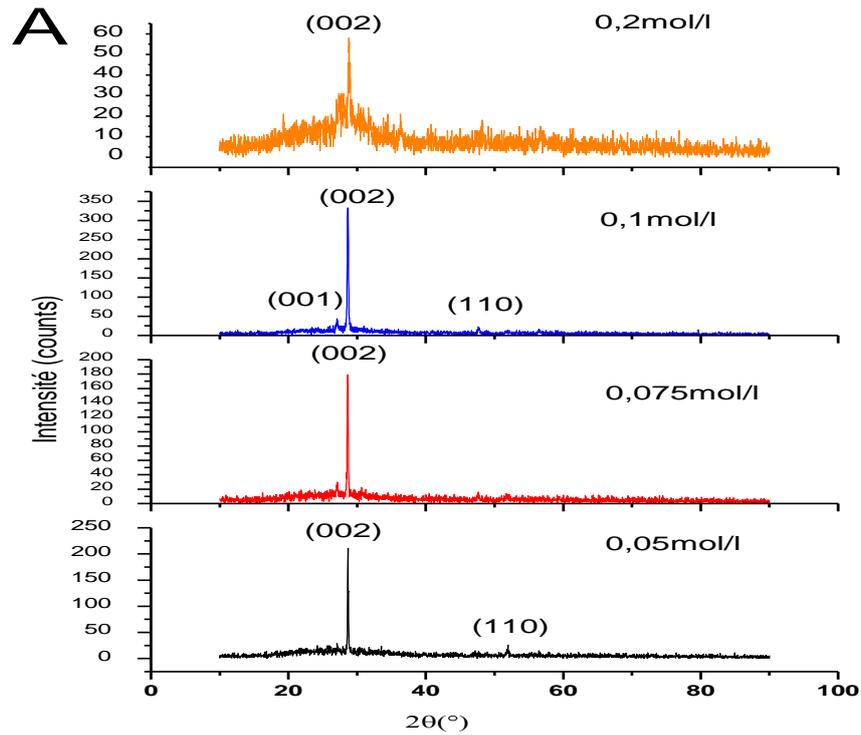
Pour cette série nous avons poursuivi les mêmes étapes que celles de la première, nous avons préparé quatre échantillons avec différentes molarité (0.05, 0.75, 0.1 et 0.2 mol/l), par ailleurs les autres paramètres ont été fixés (telle que :  $T = 450\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $t = 10\text{ min}$ , Quantité de solution = 30 ml).

#### **IV.3.1 Propriétés structurales**

L'étude structurales de cette série à été faite à l'aide de diffractomètre (dont on à parler dans le chapitre précédent).

La figure IV-11, représente les spectres de diffraction des rayons-X obtenus dans les films préparés à une température fixe à  $450\text{ }^{\circ}\text{C}$  mais avec différentes molarité.

La figure IV-11 présente le spectre de diffraction des rayons X de films de ZnS (structure hexagonale) pour différentes molarités. Les films sont cristallisés et ont une direction de croissance bien définie dans la direction des plans (002) à  $2\theta = 28,6^{\circ}$ , avec un axe perpendiculaire au substrat et une direction de croissance « C » perpendiculaire au substrat. Ces résultats sont très similaires à ceux déterminés par A. Fathy et al. [23]. On observez ; que l'intensité maximale du pic (002) diminue avec l'augmentation de la molarité et commence à diminuer après 0,1 mol/l, Ceci s'explique par ; en raison des joints de grains, ce qui ralenti la croissance de la taille des particules pour a supérieure à la molarité . La diminution de l'intensité du pic (002) des films après 0,1 ml/l peut également s'expliquer par la différence de tailles des atomes de zinc et du sulfure, ce qui entraîne la formation de tensions réduisant l'intensité du pic (002) des films.



**Figure IV-11 :** Spectres de rayons X des échantillons de sulfure de zinc , déposés à différentes molarité

On comparant les deux figures IV-11 et IV-2, on peut extraire les données qui sont détaillées dans le tableau IV-5:

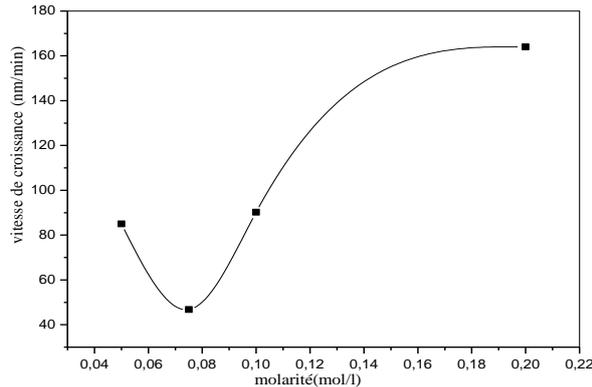
**Tableau IV.5 :** Comparaison entre nos résultats et la fiche ASTM

Échantillon	0.05mol/l	0.075mol/l	0.1mol/l	0.2mol/l
<b>2θ (°)</b>	28,667	28,649	28,779	28,626
<b>(hkl)</b>	(002)	(002)	(002)	(002)
<b>Intensité (counts)</b>	225	180	350	60
<b>Paramètres de maille (Å)</b>	a=3,820, c=6,228	a=3,823, c=6,231	a=3,823, c=6, 231	a=3,803, c=6,219
<b>Fichier ASTM</b>				
<b>2θ (°)</b>	<b>(hkl)</b>		<b>Paramètres de maille (Å)</b>	

28,87	(002)	a=3,820. C=6,257
-------	-------	------------------

### IV.3.1.1 Vitesse de croissance

Sur la figure IV-13, nous avons représenté la variation de la vitesse de croissance des films en fonction de la molarité de la solution. Cette variation est présentée sur la figure IV-13.



**Figure IV-13** : Variation de la vitesse de croissance en fonction de la molarité.

Comme il est illustré sur cette figure, la vitesse de croissance augmente avec l'augmentation de la molarité de la solution. Donc la vitesse de croissance est une fonction croissante de la molarité. Cette influence est probablement due à l'augmentation de la probabilité de la liaison des espèces qui contribuent à la formation du film entre eux. C'est-à-dire cet accroissement est expliqué par l'augmentation de la molarité de la solution par la concentration de l'étain dans la solution.

### IV3.1.2 Taille des cristallites

Les spectres de diffraction des rayons X ont été exploités pour déterminer la taille des grains "D" dans les films de ZnS, la taille des cristallites a été calculée à partir de la largeur à mi-hauteur (FWHM) des pics les plus intenses, en utilisant la formule de Scherrer. Les paramètres structuraux calculés sont présentés dans le tableau IV-6.

M(mol/l)	$2\theta$ (°)	Taille des grains D (nm)	(hkl)
0,05	28,6676	55,06	(002)
0,075	28,6267	56,98	(002)
0,1	28,6499	46,36	(002)
0,2	28,7795	28,51	(002)

La figure IV-14 reporte la variation de la taille des grains avec la molarité du précurseur :

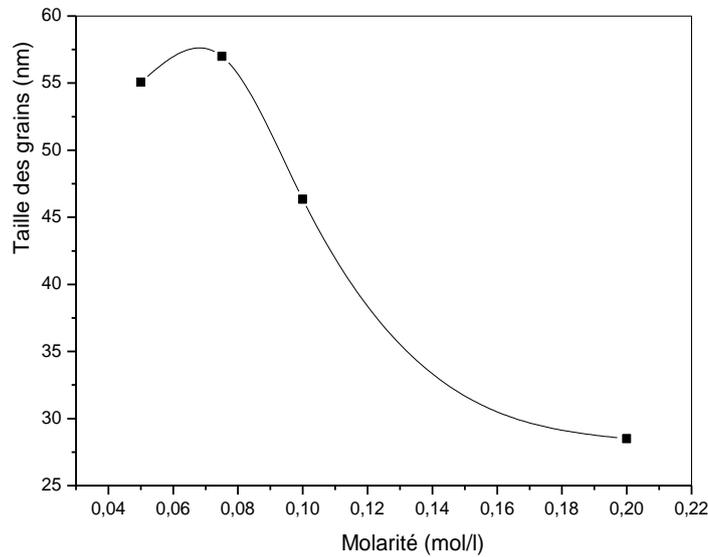


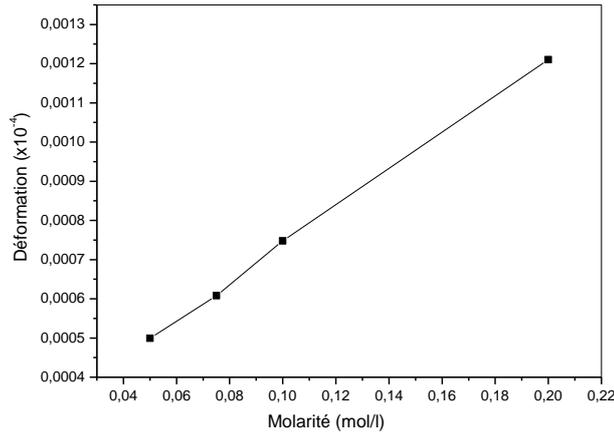
Figure IV-14 : Taille des cristallites en fonction de différentes molarités de la solution.

À partir de cette figure on remarque que les tailles estimées des particules sont comprises entre 55 et 28 nm. La réduction de la taille des cristallites en fonction de la molarité dans le cas des films élaborés est probablement, causée par l'émergence d'autres plans de croissance au détriment de l'orientation [002], cette dernière a été utilisée pour le calcul de la taille des cristallites, et ceci pourrait s'expliquer par l'augmentation des défauts dans le réseau de film, ce

permer à l'augmentation de la déformation interne dans le forme des cristallites. [32].

**IV.3.1.3 Déformations et contraintes**

La figure IV-15 représente la variation des déformations en fonction de la molarité de la solution.



**Figure IV.15 :** Variation des déformations en fonction de la molarité de la solution.

À partir de l'évolution des déformations on aperçoit une augmente de ces derniers de  $4,99 \times 10^{-4}$  à  $1,21 \times 10^{-3}$ . Lorsque la molarité augmente de 0.05 à 0.2 mol/l. Cette augmentation est adhérente avec la diminution de la taille des grains (Figure IV-14) ; qui conduisent à une augmentation des joints de grains d'où la haute des déformations. Et dû fait que les déformations ont une variation proportionnel a celle des contraintes, donc on peut déduire que les contraintes augmente avec l'augmentation de la molarité.

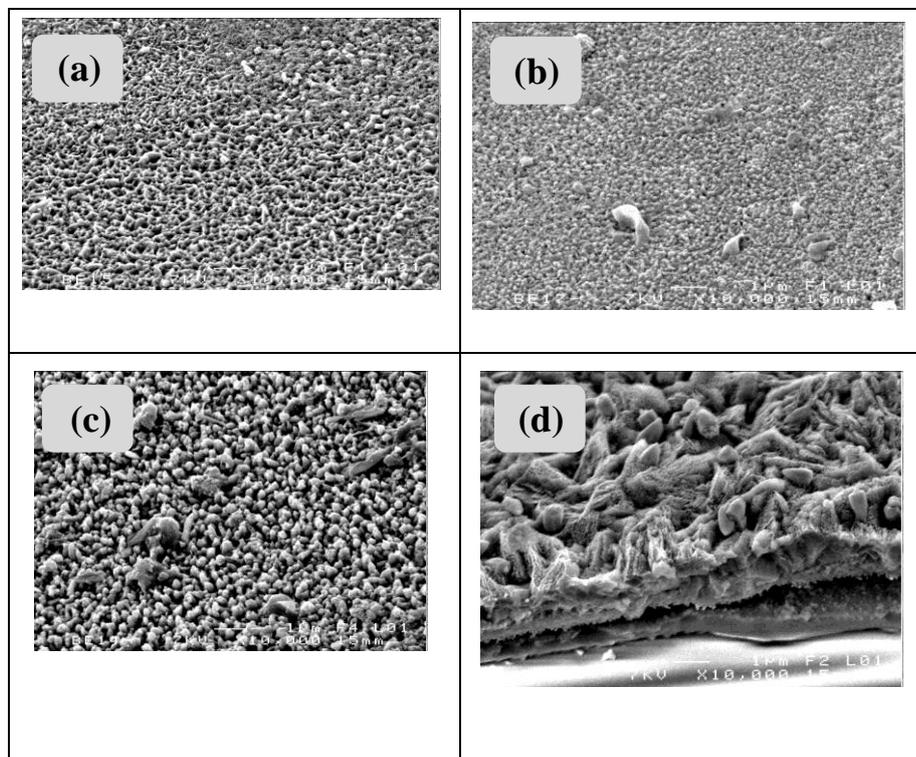
**Tableau IV.7 :** Variation des déformations en fonction de la molarité de la solution

Molarité (mol/l)	0,05	0,075	0,1	0,2
$\epsilon = \frac{\beta \cos \theta}{4}$	$4,99 \times 10^{-4}$	$6,08 \times 10^{-4}$	$7,48 \times 10^{-4}$	$1,21 \times 10^{-3}$

### IV.3.2 Propriétés morphologiques

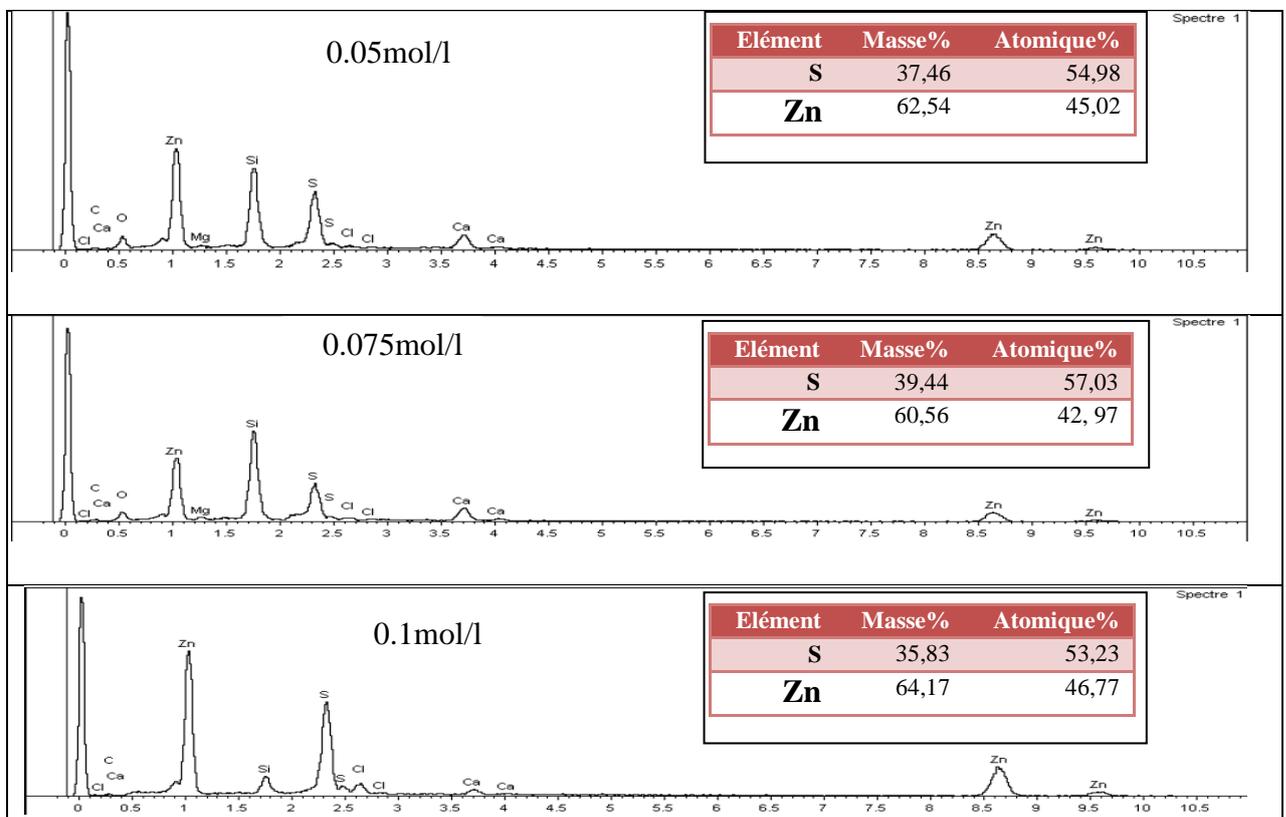
Les micrographies MEB des surfaces des échantillons et les spectres EDS de leurs compositions chimiques sont représentées sur la figure IV -16. Ces micrographes, montrent que les films sont de la même morphologie.

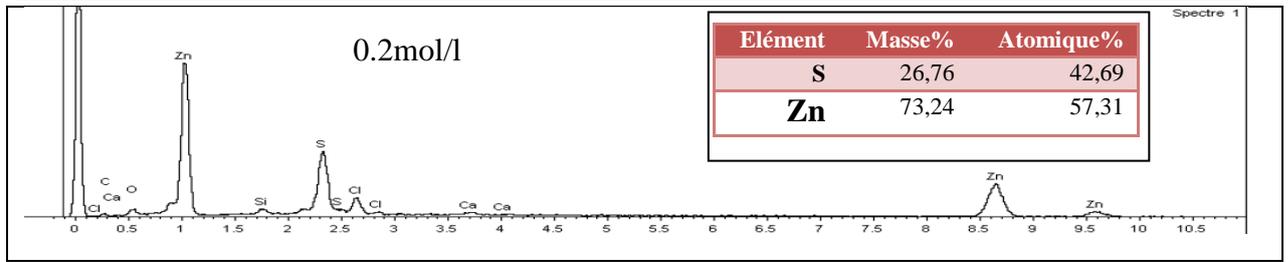
Nous avons observé pour une faible molarité que la surface des films elles sont rugueuses, la surface est granulaire, compacte, dense et uniforme. et contient des grains ayant différentes tailles avec un espace entre eux. La présence de ces particules de surfaces des films contribue à l'augmentation de la rugosité. Ce qui en bon accord avec l'absence des franges d'interférence dans les spectres de transmittance. En augmentant la molarité de Soufre, la molarité des ions de  $S^{2-}$  augmente, alors le nombre de particule augmente plus rapide et couvre tout le substrat comme le montre les figures (VI 16) , par conséquent la surface devient dense et plus rugueux par rapport à la surface à des films préparés avec des faibles molarités. En effet, lorsque la molarité est plus élevée on a beaucoup de matière donc beaucoup d'ions de  $Zn^{2+}$  et  $S^{2-}$  qui vont former les particules de ZnS.



**Figure IV.16 :** Images MEB de la surface des couches minces du ZnS non dopé par différentes concentrations de la molarité (a : 0.05mol/l, b : 0.075mol/l, c : 0.1mol/l et d : 0.2mol/l) déposées par spray ultrasonique.

Afin de confirmer la composition de nos films nous avons eu recours à l'analyse par EDS à l'aide d'un microscope électronique à balayage équipé d'une telle analyse. Sur les figures (IV.17) nous avons rapporté des spectres EDS typiques obtenus dans nos films. Comme on peut le voir, dans les spectres EDS on retrouve les différents constituants du film en l'occurrence l'oxygène, le Zn et de S. Les autres éléments présents dans le spectre (Si, C) proviennent du substrat, le chlore peut provenir du précurseur ZnCl<sub>2</sub> utilisé et la présence de l'oxygène n'est pas totalement liée au zinc car le pic d'oxygène dans. Les pics relatifs au S sont faibles par rapport du zinc, parce que nos films sont minces d'une part et la profondeur de pénétration des électrons est élevée ce qui explique l'apparition des pics relatifs au substrat. Nous avons noté que le taux du soufre est plus faible que celui du zinc, car le soufre est plus volatil que le zinc. Cependant nous avons remarqué que l'élévation de la concentration améliore le contenu du soufre dans le film ceci est dû à la forte décomposition de la thiourée qui est la source des ions du soufre (S<sup>2-</sup>).





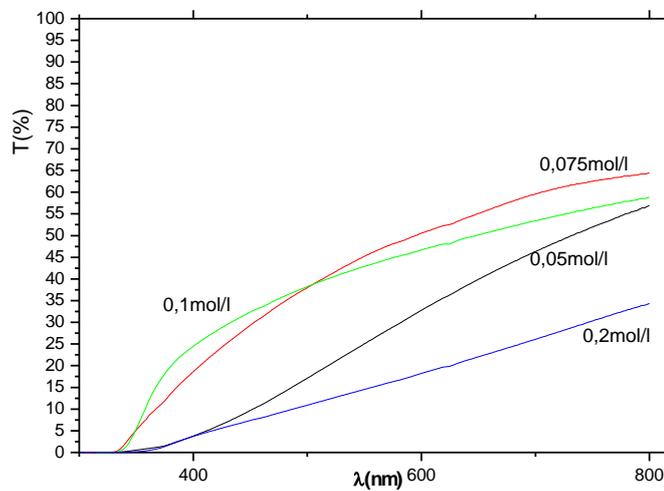
**Figure IV.18** Spectres EDS des couches minces de sulfure de zinc élaborées a différentes molarités

### IV.3.3 Propriétés optiques

Les caractérisations optiques ont été basées sur la spectroscopie de transmission dans l'UV-Visible. Dans cette partie, nous allons étudier les propriétés optiques des couches minces de Sulfure de zinc.

#### IV.3.3.1 Transmittance

La figure IV-18 représente la transmittance des couches déposées avec différentes molarité en fonction de la longueur d'onde.



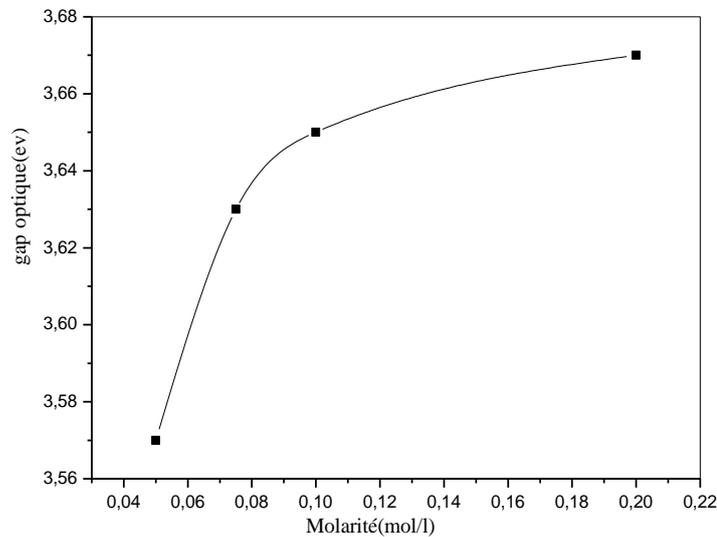
**Figure V.20** : Spectres de transmission en fonction de la longueur d'onde

De cette figure des films de Sulfure de zinc , on remarque que la transmittance augmente [55%-65%] respectivement pour les molarités (0,05 – 0,1 mol/l) et une proportion d'environ 35% pour la molarité 0.2%. Cette

variation peut s'expliquer par, la structure de surface de nos couches (voir la partie de l'étude morphologique IV-18), qui induit une réflexion et réfraction des rayonnements, et donc la chute de la transmission et aussi ce résultat peut être expliqué par la croissance de l'épaisseur du film provient de l'augmentation du nombre des molécules (loi de Beer-Lambert) [20]. On note là aussi (comme dans la première série), l'absence des franges d'interférence qui sont dues aux réflexions multiples [15]. De ce fait, l'absence de ces franges indique que ces derniers ont un aspect rigoureux

### **IV.3.3.2 Gap optique et désordre**

Sur la figure IV-19 nous avons représenté la variation du gap optique et du désordre en fonction des différentes molarités molarité. À partir des spectres de transmittance nous avons déduit les gaps optiques  $E_g$  et le désordre  $E_{00}$  dans nos films suivant la méthode décrite dans le chapitre précédent.

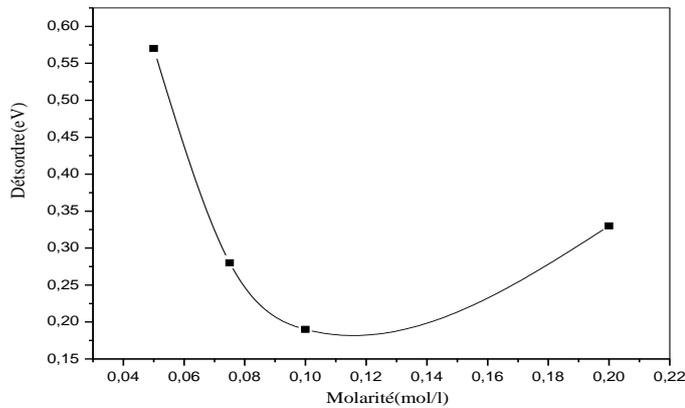


**Figure IV.21** : variation du gap optique en fonction de la molarité.

Cette figure indique que l'augmente du gap avec l'augmentation de la molarité. Cette élévation est due probablement à diminution de la taille des grains, car il à été montré que l'augmentation de la taille des cristallites réduit le

gap optique. Il a été montré aussi que la réduction de la taille de cristallite dans un semi-conducteur à Large gap réduit le gap optique [21]. Or une élévation du gap probablement par l'augmentation des porteurs libres car avec l'augmentation de la concentration de la solution il-y-a plus d'atomes en position interstitiel, c'est ce qui génère plus d'électrons libres d'où l'augmentation de  $E_g$  [20].

Sur la figure IV-21 nous avons représenté la variation du désordre en fonction des différentes molarités.



**Figure IV.22 :** variation du désordre en fonction de la molarité.

La figure montre que le désordre diminue généralement avec l'augmentation de la molarité. Et si on compare sa variation avec celle du gap on constate qu'ils ont une variation inverse. On voit clairement que le désordre est contrôlé par la variation du gap optique en fonction de la molarité. Le désordre est caractérisé par la largeur de queue de bande (valence et de conduction). Le gap optique est l'écart énergétique entre les deux bandes de queue de bande. Par conséquent, une réduction de désordre est accompagnée par un élargissement du gap optique [6,22]

### **IV.3.4 Propriété électrique**

Les propriétés électriques des couches minces de ZnS déposées à différentes molarité ont été caractérisées par deux techniques (comme nous

avons déjà dit dans le chapitre précédent). Malgré l'utilisation de l'effet Hall (décrit au chapitre 3 dans notre laboratoire), nous n'avons détecté aucun courant électrique dans notre laboratoire au cours de l'expérience, ce qui suggère que nos couches sont des isolants. . Nous avons utilisé la technique en deux points, qui est la deuxième technique de caractérisation, pour vérifier ces résultats, mais nous avons observé les mêmes résultats lorsque nous l'avons utilisée pour confirmer les mêmes résultats. La résistivité des films de ZnS est assez élevée (70 000 cm) et leur conductivité électrique est très faible (comme l'ont noté Olsen et al [23], tandis que la résistivité du film est significativement plus élevée (c'est ce qu'on appelle électriquement chargé, les films de ZnS sont également appelés comme films électriquement conducteurs).

Une étude est nécessaire pour améliorer l'efficacité des résultats obtenus, car ces résultats ne correspondent pas aux applications envisagées.

#### **IV.5 Conclusion**

Dans ce travail nous avons élaboré des couches minces de sulfure de zinc par spray ultrasonique sur des substrats de verre. L'objectif de ce travail est d'étudier l'effet de la molarité et de la température du substrat sur les propriétés de ce matériau. Pour ceci nous avons analysées nos couches par diverses techniques: structurale, morphologique, optique et électrique; on divisant notre étude sur deux parties. La première série : Changement de la température du substrat de verre de 300°C jusqu'à 500°C, et les autres paramètres fixe, tels que la molarité de la solution et le temps de dépôt (0.1mol/l, 10min). La deuxième série : variation de la molarité de la solution de 0.05 mol/l jusqu'à 0.2mol/l en même temps les autres paramètres fixe, par exemple la température et le temps de dépôt (450°C, 10min). La caractérisation structurale des films par D.RX a montré que les films sont amorphe à la température inférieure à 350°C, et que leurs structure est poly cristalline à la température supérieur 350°C, cette étude nous à permis aussi de calculer la taille des grains et les déformations. Et la microscopie électronique à balayage nous à permis de connaître la nature de la

surface de nos couches. La caractérisation optique des films a été réalisée à l'aide de la spectrométrie UV- Visible dans la gamme spectrale allant de 300 nm à 850 nm. L'analyse des spectres de transmittance nous a permis de déterminer le gap et le désordre des films. La caractérisation électrique faite par l'effet Hall et la technique de deux pointes, nous a permis de déduire que nos couches sont isolantes.

---

---

## *Chapitre V*

---

---

# *Dépôts des Couches minces de ZnS dopés en Aluminium (Al) et Fluor (F)*

---

---

## V.1 Introduction

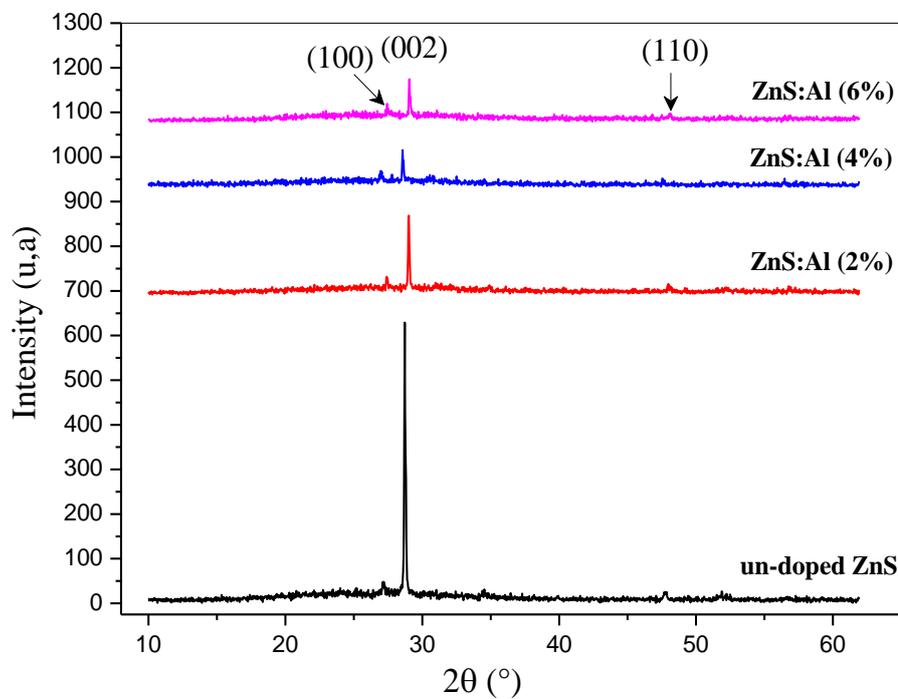
L'objet de ce chapitre est de présenter et d'interpréter les résultats obtenus dans ce travail concernant l'élaboration et la caractérisation des couches minces de Sulfure de zinc déposées par spray ultrasonique. Et Nous présentons l'influence du dopage sur les propriétés structurales, optiques, et électriques des films.

## V.2 Effet du dopage par Al sur les propriétés des films de ZnS.

### V.2.1 Propriétés structurales

Comme il à été déjà évoqué, quatre échantillons ont été préparé dans cette série avec différentes concentration du dopage (0, 2, 4, et 6%), tout en fixant les autres paramètres (telle que :  $T= 450\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $t= 8\text{ min}$ , Quantité de solution= 30 ml).

La figure IV-1, représente les spectres de diffraction des rayons-X obtenus dans les films préparés à une température fixe à  $450\text{ }^{\circ}\text{C}$  mais avec différentes concentration du dopage.



**Figure. V.1** : spectres de diffraction des rayons X dopées par différentes concentrations du dopage ZnS :Al .

Les spectres de diffractions des rayons X des couches minces de ZnS :Al (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  $2\theta$  égaux à  $27.4^\circ$ ,  $28.05^\circ$  et  $47.44^\circ$  qui correspondent respectivement aux pics (100) , (002) et (110) de la structure hexagonale de ZnS (fiche JCPDF n° 89-2942 [1]) Soltan [2] et Daranfed et al. [3]). Des résultats similaires rapportés pour des couches minces de ZnS préparés par pyrolyse par pulvérisation, avec une préférence orientée le long du plan (002) [4], on remarque qu'il-y-à quelques différences entre les positions des pics, et les constantes de maille (a et c). Cela peut être causé par la manifestation d'un défaut de la maille du cristal [5] (faute d'empilement,...), ce qui entraîne des modifications locales des paramètres de maille. Ces modifications décalent plus ou moins les angles de diffraction des familles de plan selon leur affectation par le défaut. De plus on remarque une diminution dans l'intensité des pics, ce qui indique peut être dû au remplacement des rayons inférieurs  $Al^{3+}$  (0,054 nm) par des rayons supérieurs  $Zn^{2+}$  (0,074 nm) dans les films de ZnS.

**Tableau V.1** : les résultats de la DRX pour toute la concentration du dopage.

<b>Al concentration</b>	<b>0%</b>	<b>2%</b>	<b>4%</b>	<b>6%</b>
<b><math>2\theta</math> (<math>^\circ</math>)</b>	28.72	29.02	28.57	29.05
<b>(hkl)</b>	(002)	(002)	(002)	(002)
<b>Intensité (counts)</b>	526.53	174.30	75.38	88.34
<b>Paramètres de maille (<math>\text{Å}</math>)</b>	a=3,108 c=6,216	a=3,077 c=6,154	a=3,124 c=6,248	a=3,074 c=6,148

### V.2.1.2 Taille des cristallites

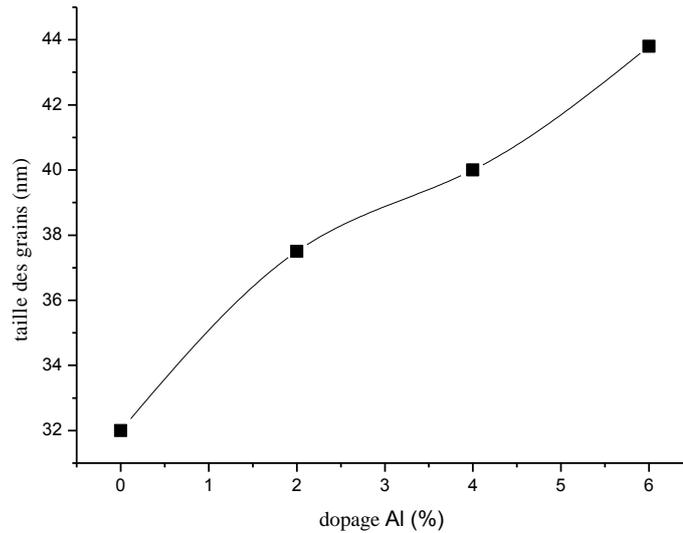
La taille des grains des diverses couches ZnS a été calculée à partir de la largeur à mi- hauteur du pic (002). Notons que ce pic est le plus intense dans le

cas des couches ZnS. Les résultats, de la taille des grains relatifs les concentrations en fonction du dopage, sont regroupés au tableau V.2.

**Tableau IV.2 :** Influence du dopage en Al sur la taille des grains des couches minces de ZnS déposées par spray ultrasonique.

<b>Al<sup>3+</sup> Concentration</b>	<b>Peak (hkl)</b>	<b>2θ°</b>	<b>FWHM (β°)</b>	<b>D (nm)</b>	<b>Taille moyenne D (nm)</b>
<b>ZnS :Al (0%)</b>	(100)	27.19	0.30	28.76	32
	(002)	28.72	0.24	35.71	
<b>ZnS :Al (2%)</b>	(100)	27.4	0.22	39.39	37.5
	(002)	29.02	0.24	35.74	
<b>ZnS :Al (4%)</b>	(100)	26.95	0.20	42.70	40
	(002)	28.57	0.23	37.25	
<b>ZnS :Al (6%)</b>	(100)	27.46	0.17	49.98	43.8
	(002)	29.05	0.23	37.62	

À partir de cette (FigureV.2), On observe que la taille des grains de ZnS :Al augmente de 32 nm à 43,8 nm avec l'augmentation de la concentration du dopage. Les variations de la taille des grains avec la concentration du dopage peuvent s'expliquer par : La mobilité accrue des espèces entrantes à une température de substrat plus élevée (500°C) favorisant la coalescence des grains. Ceci est cohérent avec Nasir et al. [6]. Et la limite de solubilité des atomes d'Al dans le réseau hôte de ZnS, cela conduit à une augmentation de la taille des cristallites [7]. L'augmentation des atomes de Al, 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 [8]. Cet effet rend la taille des grains plus grande. La couche dopée à 6% présente les tailles les plus grandes présentant ainsi une meilleure cristallinité par rapport aux autres couches dopées par la l'aluminium.



**Figure V-2** : la taille des cristallites des films ZnS avec la concentration du dopage Al.

### V2.1.3 Étude des contraintes

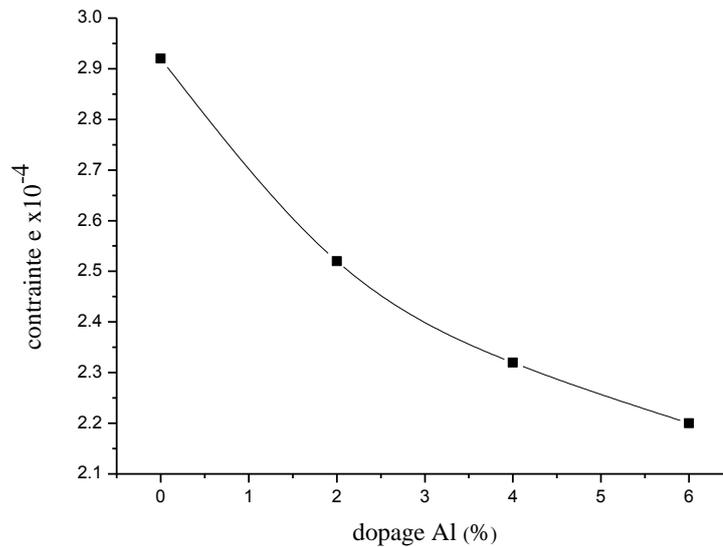
Les contraintes dans les films ont été estimées à partir des spectres de diffraction en exploitant le décalage de la position du pic (002). Les valeurs des contraintes trouvées dans nos couches sont indiquées au tableau V. 3.

**Tableau V. 3** : les valeurs des contraintes sur les couches minces de ZnS déposées à différentes concentrations d'Al.

Al <sup>3+</sup> Concentration	ZnS :Al (0%)	ZnS :Al (2%)	ZnS :Al (4%)	ZnS :Al (6%)
contrainte $\epsilon \times 10^{-4}$	2.92	2.52	2.32	2.20

Sur la (Figure V.3), nous avons rapporté la variation de contrainte en fonction de concentration du dopage. Comme on peut le voir, l'augmentation de cette dernière est accompagnée par la diminution des contraintes. Un résultat similaire est également rapporté par Sheng Zhou et al. [9]. La présence des contraintes est probablement due à l'insertion d'atomes étrangers dans le réseau cristallin (les atomes des dopants en position interstitielle....). Ceci est tout à fait

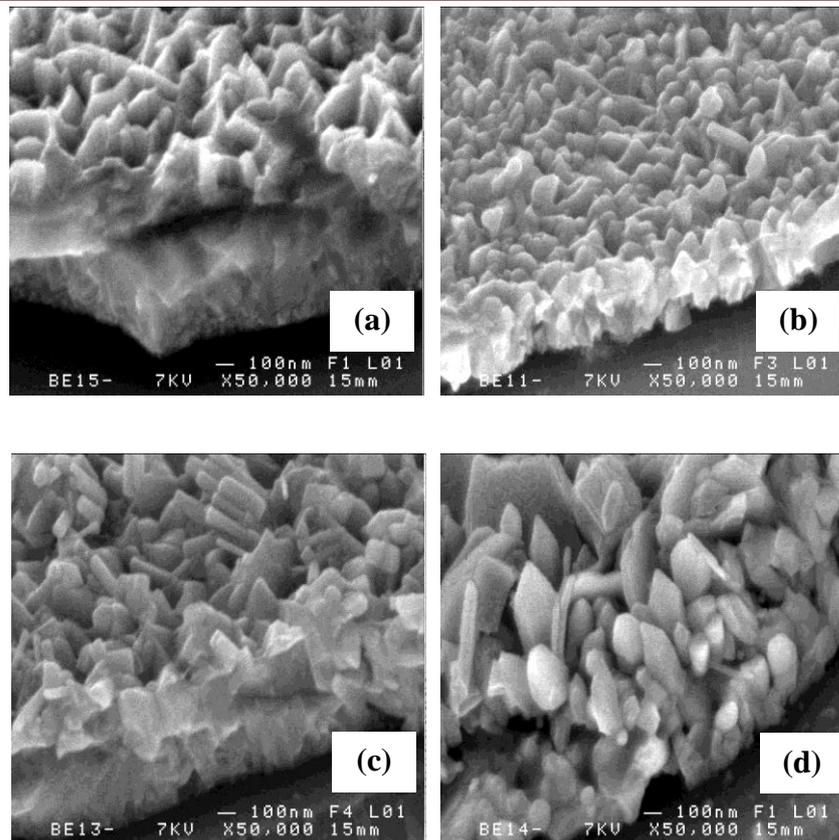
raisonnable car l'incorporation d'ions  $Al^{3+}$  dans le réseau de ZnS peut fournir une force de retardement au joint de grain qui conduit à la contraction, ce qui signifie l'application d'une contrainte de compression [10]. L'augmentation de la cristallinité et de la taille des grains dans une couche mince de ZnS est à l'origine de la diminution des contraintes.



**Figure V.3.** la variation de la contrainte en fonction de concentration du dopage.

### V.2.2. Propriétés morphologiques

La figure (IV.5) présente les images de la surface des couches minces du ZnS :Al obtenues par la microscopie électronique à balayage. Les résultats obtenus montrent que la surface morphologique des couches minces de ZnS :Al avec différentes concentrations du dopage sont rugueuses, granulaires, homogènes, denses avec l'absence de fissures et de pores. L'incorporation du Al dans le réseau cristallin a provoqué le changement de la morphologie sur la surface des couches minces de ZnS. la taille des grains augmente et les joints de grains diminuent, et ces résultats démontrent la validité des variations des tailles de grains obtenues par analyses de DRX.



**Fig. 5.** SEM micrographs of: (a) undoped ZnS, (b) ZnS:Al (2 at.%), (c) ZnS:Al (4 at.%) and (d) ZnS:Al (6 wt.%) films.

### V.2.3. Propriétés Optiques

La caractérisation optique de nos couches ZnS : Al est obtenu en utilisant les mesures spectro-photométriques et cela par exploitation des résultats de la transmission et de la réflectivité des échantillons.

#### V.2.3.1. Transmittance

La (Figure V.4) présente les spectres expérimentaux de réflectivité et transmittance dans la gamme (300-1200nm) des couches minces de ZnS enregistrés à concentration du dopage. Les valeurs de transmittance trouvées dans nos couches sont indiquées au tableau V. 4.

**Tableau V. 4.** Les valeurs de transmittance en fonction de valeur de concentration du dopage.

<b>Al concentration (at.%)</b>	<b>l'épaisseur (nm)</b>	<b>Transmittance (%)</b>
<b>0</b>	600	60
<b>2</b>	520	67
<b>4</b>	390	70
<b>6</b>	336	73

La transmittance présente un palier important et qui atteint une valeur variant de 60 % à 73 %, ce qui nous permet de dire que le matériau est bien transparent dans le visible. Cette transparence élevée suggère que les films ZnS préparés peuvent trouver une application comme couche tampon alternative de CdS dans les CIGS à base cellules solaires. Comme on peut le voir sur la Figure .V.4, le dopage par Al améliore la transmittance optique dans la région visible du film mince de ZnS. Shu-Wen et al. [11].ont fondé le comportement similaire dans la transmittance des couches minces de ZnS dopé Na. Les résultats obtenus sont en bon accord avec les valeurs rapportées par Abdelhak Jrad et al. [12]. Il est à remarquer que la plage de la transmittance augmente avec la concentration du dopage. Cet effet est peut être dû à l'augmentation de la taille des grains [13]. La transmittance augmente pour les différentes de concentration du dopage, ce qui pourrait être attribué à l'amélioration de la cristallinité du film, qui conduit à une diminution la diffusion de la lumière [14], 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 aux joints de grains due à la surface d'interface air/film rugueuse . Ceci est en bon accord avec l'ensemble des auteurs [14.15.16].

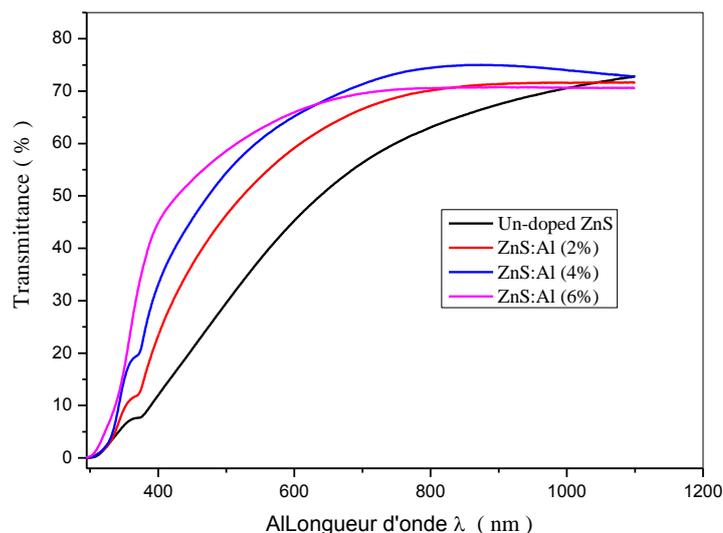


Figure. V.4 : les spectres de transmittance des couches minces de ZnS :Al .

### V.2.3.2. Étude du gap

Nous avons étudié le gap en fonction de la concentration d'Aluminium. La( Figure V.5) montre le tracé de  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de l'énergie pour une couche mince de ZnS dopée par Al. . Le point d'intersection avec l'axe horizontal indique la valeur du gap.

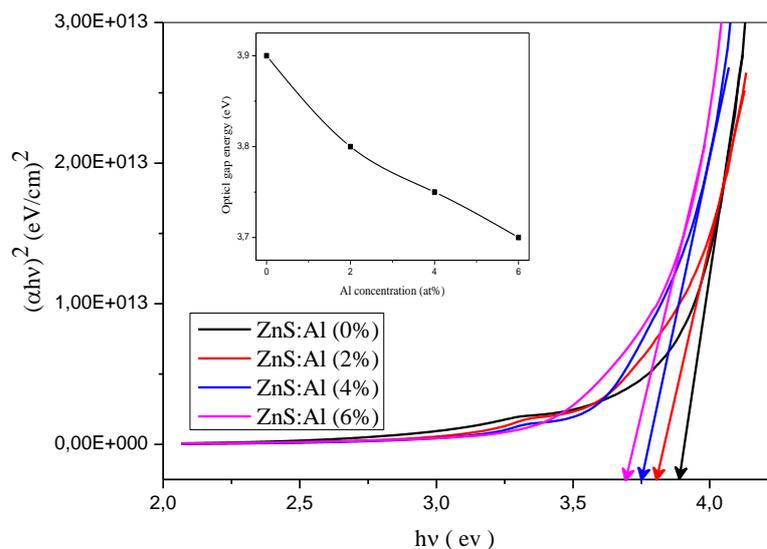
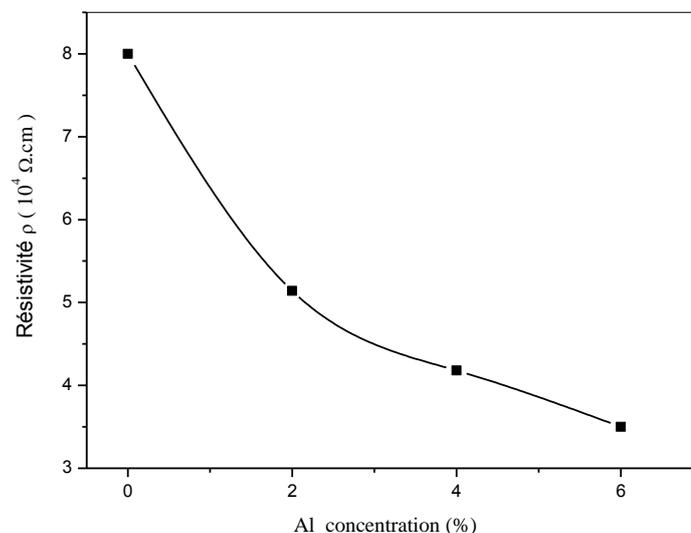


Figure.V.5.Tracé de  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de l'énergie pour une couche mince de ZnS dopée.

L'évolution du gap optique de nos films en fonction du dopage est rapportée à la Figure V.5. Comme on peut le constater, le gap des films diminue avec l'augmentation du dopage de 3,9 eV à 3,7. Ces valeurs du gap optique sont comparables à celles trouvées par Poornaprakash et al. [17] et qui varient entre 3,93 eV et 3,70 eV. Et Wei et al. [18]. qui varient entre 3,87 et 3,76 eV. Cette diminution du gap avec le taux du dopage est essentiellement due aux distorsions provoquées dans le réseau du ZnS suite à l'introduction d'impureté (dopage) et à l'augmentation de la concentration des électrons libres et à l'augmentation de la taille des cristallites [19]. La bande interdite des non dopés l'échantillon est plus grand que celui rapporté pour le ZnS en vrac ; ceci est dû à la contrainte résiduelle, comme mentionné précédemment [20,21]. La bande interdite plus large du ZnS permet aux photons incidents de haute énergie d'atteindre la couche absorbante [22]. Ce qui entraîne une amélioration du courant dans les cellules solaires.

### V.3.4. Propriétés électriques

La (Figure 6) montre l'évolution de la résistivité électrique des couches minces de sulfure de zinc en fonction de concentration du dopage par l'aluminium.



**Figure V. 6 :** Variation de la résistivité en fonction du dopage.

La ( **Figure V.6**) montre l'évolution de la résistivité électrique des couches minces de sulfure de zinc en fonction de concentration de dopage en aluminium. On peut observer que la résistivité décroît d'une valeur  $8 \times 10^4$  à  $3,35 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$  de pour les couches minces de ZnS .Les résultats obtenus sont similaires à ceux précédemment rapportés [23,24]. Cette diminution de la résistivité avec l'augmentation de dopage est due probablement au nombre d'électrons libres provenant des ions donneurs  $\text{Al}^{3+}$  incorporés dans les emplacements substitutionnels ou interstitiels des cations  $\text{Zn}^{2+}$ . Des petites quantités du dopant (Al) introduisent dans le réseau du ZnS un grand nombre de porteurs libres et décroissent dans ce cas la résistivité [25]. La diminution de la résistivité peut s'expliquer aussi, 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 [26 , 27]. En plus de l'affect de l'épaisseur sur la résistivité. Mustafa Oztas et al [28].

### **V.3 Effet du dopage par F sur les propriétés des films de ZnS.**

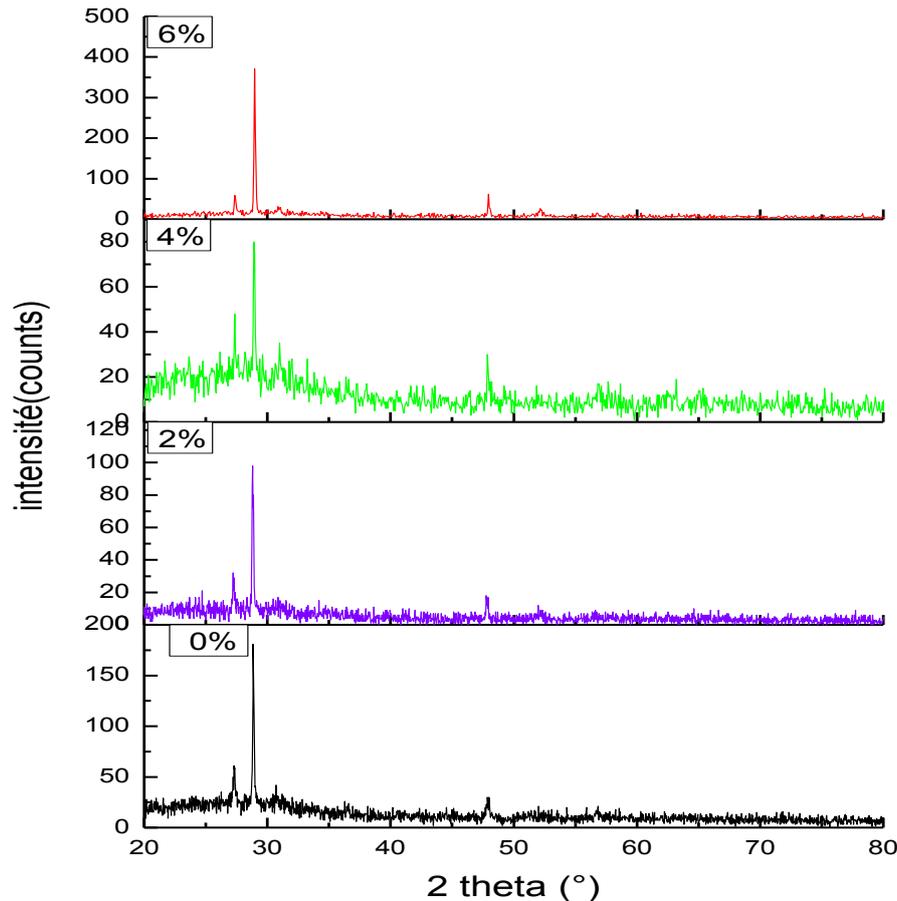
Pour cette série nous avons poursuivi les mêmes étapes que celles de la première, nous avons préparé quatre échantillons avec différentes concentration du dopage (0, 2, 4 et 6%), par ailleurs les autres paramètres ont été fixés (telle que : T= 450 °C, t= 8 min, Quantité de solution= 30 ml).

#### **V.3.1 Propriétés structurales**

L'étude structurales de cette série à été faite à l'aide de diffractomètre (dont on à parler dans le chapitre précédent).

La figure V-7, représente les spectres de diffraction des rayons-X obtenus dans les films préparés à une température fixe à 450 °C mais avec différentes concentration du dopage .

On sait que sur un diffractogramme, la position des pics en  $2\theta$ , leurs surfaces et leurs largeurs étaient porteurs d'information sur le matériau.



*Figure V.7. : Spectres de diffraction des rayons X des couches minces de ZnS :F*

Généralement le sulfure de zinc (ZnS) existe en deux phases : cubique et hexagonale. La forme cubique est stable à température ambiante, tandis que la forme hexagonale moins dense (wurtzite) est stable au-dessus de 1020°C à pression atmosphérique. [29, 30 ,31] .On peut voir sur la (**Figure V.7**), que les films prépare a concentration du dopage entre a 0 et 2% sont polycristallins avec une structure hexagonale wurtzite [3.32]. (Joint Committee on Powder Diffraction Standard, JCPDS Card No. 39-1369). Et d'une orientation

préférentielle d'axe c perpendiculaire au substrat. On n'a observé aucune différence significative pour les couches minces non dopées et dopées . Les deux spectres représentent le pic dominant (111) qui est situé à  $2\theta=28.85^\circ$  et à  $28.82^\circ$ , respectivement. On observe autre pics qui situés aux angles  $2\theta$  qui égale a  $27.3^\circ, 28.8^\circ$  et  $47.9^\circ$  correspondant respectivement au plan (100), (111), et (220). On observe aussi que l'augmentation de la concentration du dopage 4 et 6%, les pics du spectre XRD indiquent que tous les films obtenus sont polycristallins avec une structure cubique , et d'une orientation préférentielle (111) autour de l'angle  $28,9^\circ$  [33, 34] .Le plan (111) est le plan qui exige la plus faible énergie de formation [35].On note aussi que l'absence des pic qui lié à fluor F, qu'indique qu'aucun changement dans la phase cristalline de ZnS.Le film dopé 6% F a montré la plus haute intensité du pic de diffraction (111).

### V.3.1.2 Taille des cristallites

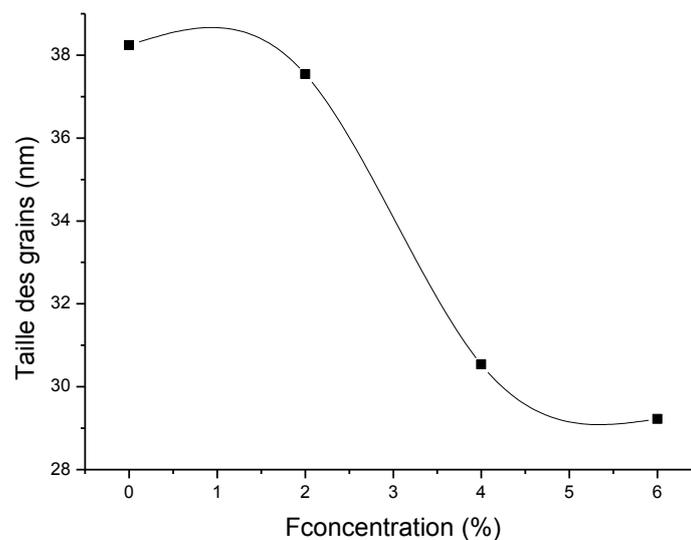
A l'aide des valeurs de la largeur à mi-hauteur (FWHM) des pics (103) et (111) et la formule de Scherrer, on a obtenu les valeurs des tailles des grains illustrées dans le tableau V.5 et la (figure V.8) pour les couches minces de ZnS :F déposée à  $450^\circ\text{C}$ .

**Tableau V.5 :** Influence du dopage en F sur la taille des grains des couches minces ZnS déposées par spray ultrasonique.

ZnS	2 theta (°)	FWHM	D(nm)	D <sub>moy</sub> (nm)
0%	27.3098	0.2362	34.63899915	38.2410
	28.8599	0.1181	69.51279039	
	47.9104	0.432	20.1385521	
2%	27.2543	0.1771	46.19294176	37.5406
	28.8297	0.1476	55.6158818	
	47.8307	0.432	20.13233585	
4%	28.9403	0.252	32.58311486	30.5486

<b>6%</b>	27.4026	0.2066	39.60960445	29.224
	28.9776	0.2066	39.74653997	
	47.9945	0.2066	42.12340052	
	52.0674	1.008	8.778031689	

Sur la (figure V.8), On remarque que la taille des grains diminue avec l'augmentation de concentration du dopage. Cette variation explique, par la changé dans la structure cristalline de sulfure de zinc, confirmé les résultats par la DRX. Cette diminution des tailles de grain avec l'augmentation de concentration du F peut être expliquée par l'augmentation des centres de nucléation. Ces atomes appliquent des forces de résistance à l'avancement sur le mouvement de joint et la croissance de cristallite [36,37]. Ou bien cette réduction peut être due à la formation d'une phase intermédiaire constituée par le zinc et le fluor, est probablement causée par les atomes de Zn et F qui prennent les positions de défauts c'est pour cela on observe cette diminution de la taille de grains. Le même comportement a été observé par Zhong Chen et al [38] sur des couches de ZnS dopé au fluor (F) et iode (I) préparées par la technique de « solid-state reaction » [39].



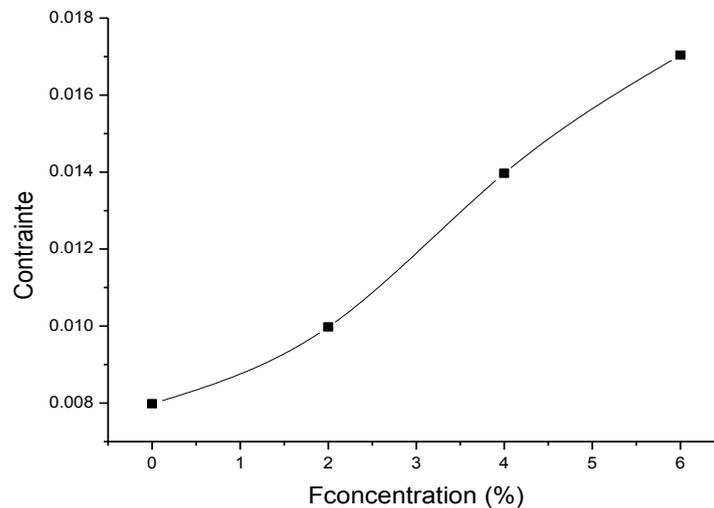
**Figure V.8 :** la variation de la taille des grains en fonction de la concentration du dopage.

### V.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 (103)et (111). Les valeurs des contraintes trouvées dans nos couches sont indiquées au tableau V. 6.

**Tableau V.6 :** Les valeurs des contraintes en fonction à différentes concentration du dopage.

ZnS :F	0	2	4	6
Contrainte( $\epsilon$ )	0.007984833	0.009980027	0.013964687	0.017034835



**Figure V.9 :** La variation des contraintes des films minces ZnS en fonction de la concentration de F.

La figure (V.9) montre que les contraintes augmentées avec l'augmentation de concentration du dopage F. Cette augmentation est adhérente avec la diminution de la taille des cristallites qui conduisent à une augmentation des joints de grains d'où la haute des déformations.

### **V. 3.2 .Propriétés Optiques**

La caractérisation optique de nos couches ZnS : F est obtenu en utilisant les mesures spectrophotométriques et cela par exploitation des résultats de la transmission et de la réflectivité des échantillons.

#### **V.3.2.1. Transmittance**

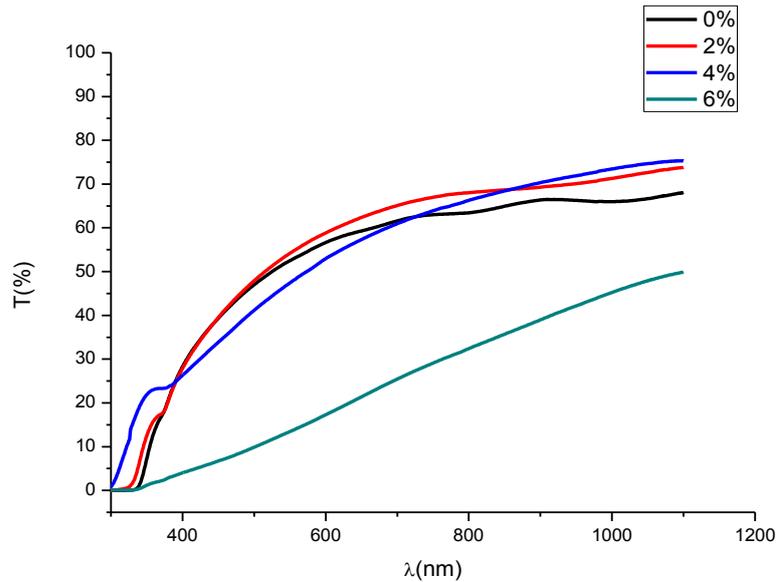
L'effet du dopage de fluor sur les spectres de transmission optique dans la région visible du spectre des couches minces de ZnS non dopés et dopés est présenté à la (**Figure V.10**).

A la (**FigureV.10**), on peut voir que l'absence de franges d'interférence, dues a des réflexions a la surface de la couche, a l'interface couche/substrat ainsi qu'a 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.

La transmittance présente un palier important et qui atteint une valeur variant de 68 % à 50% .Les valeurs de transmittance trouvées dans nos couches sont indiquées au tableau **V. 7**. 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 [40] .

**Tableau V. 7.** Les valeurs de transmittance en fonction de valeur de concentration du dopage.

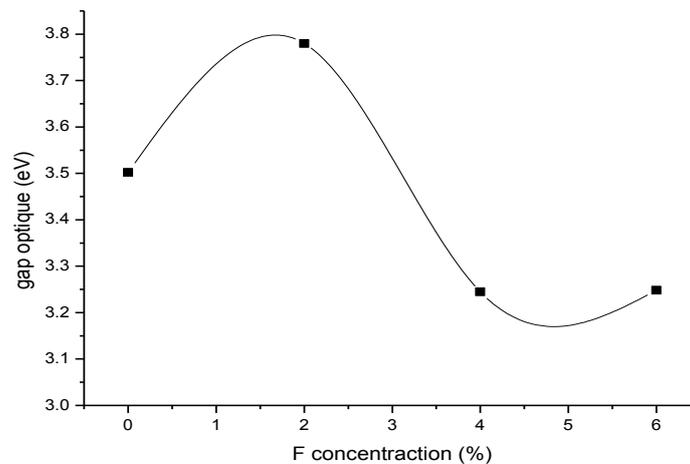
<b>F concentration (%)</b>	<b>L'épaisseur(nm)</b>	<b>D</b>	<b>Transmittance (%)</b>
<b>ZnS :0%</b>	483.3	38.20	68
<b>ZnS :2%</b>	243.90	37.54	73
<b>ZnS :4%</b>	312.19	30.54	75
<b>ZnS :6%</b>	317.66	29.22	50



**Figure V.10 :** Spectres de transmission des couches minces de ZnS avec différentes concentrations en F.

### V.3.2.2. Étude du gap

Nous avons étudié le gap en fonction de la concentration fluor. La (figure V.11) montre le tracé de  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de l'énergie pour une couche mince de ZnS dopée F différentes. Nous avons vu que la largeur de la bande interdite d'un matériau à gap direct peut s'obtenir par extrapolation de la courbe  $(\alpha h\nu)^2$ .

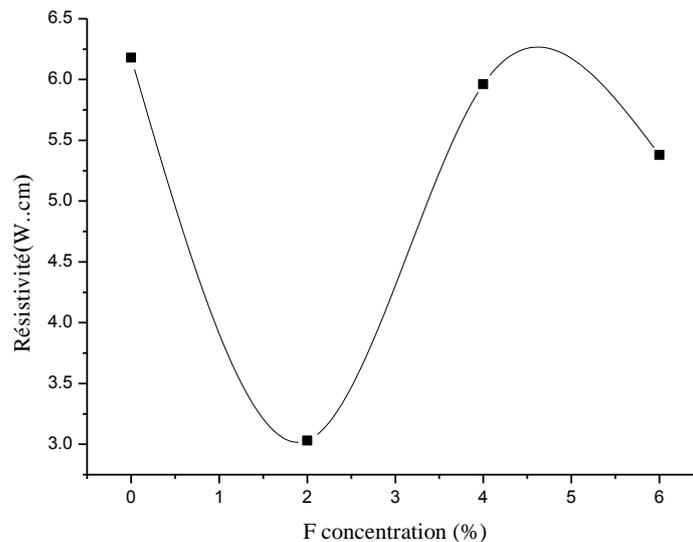


**Figure v.11 :** la variation du gap optique avec différentes concentrations en F.

Comme on peut le constater, le gap des films diminue avec l'augmentation de dopage. Cette diminution du gap avec le taux de dopage est essentiellement due aux distorsions provoquées dans le réseau du ZnS suite à l'introduction d'impureté (dopage) et à l'augmentation de la concentration des électrons libres. Ou bien cette réduction peut être due à diminution de la taille des grain [41,42] et l'augmentation de l'épaisseur [ 43, 44]

### V.3-3. Propriétés électriques

Les propriétés électriques des couches minces du ZnS :F sont mesurées à la température ambiante en utilisant la méthode de Van Der Pauw (technique de quatre point). Les valeurs de la résistivité des couches minces de ZnS dopées en fonction des concentrations du F est représentée sur la figure V.8.



**Figure V.12 :** Variation de la résistivité en fonction du dopage.

On observe que la résistivité diminue avec l'augmentation de la concentration de dopage (0 à 2%). La diminution de la résistivité peut s'expliquer par la diminution de la densité des joints de grains et la substitution du fluor 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 .après la concentration de dopage 2%, on remarque que la résistivité électrique augmenté avec l'augmentation de la concentration de dopage F. L'augmentation de la résistivité des films minces de ZnS :F 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 [7]

#### **V.4. Conclusion :**

Dans ce chapitre, 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 concentration de dopage sur les propriétés structurales optiques et électriques des films . Nous avons montré, par diffraction des rayons X pour les concentrations de dopage varie entre 0% et 2%, les spectres révèlent la présence Ces films que la structure hexagonale, avec une orientation préférentielle perpendiculaire aux plans cristallographiques (111), A concentration de dopage plus élevées la DRX montré que la structure cubique .Les caractérisations optiques par UV-Visible se rejoignent et montrent que les couches sont transparentes d'environ 75%. L'étude des propriétés électriques a donné une résistivité diminué avec la diminution de dopage.

---

---

# *Conclusion générale*

---

---

**Conclusion générale:**

Le travail présenté dans ce mémoire porte sur l'élaboration et l'étude des propriétés des couches minces de sulfure de zinc. Pour réaliser ces dépôts, nous avons utilisé la technique de spray ultrasonique. Cette technique nous a permis d'obtenir des dépôts ayant des propriétés qui varient selon les conditions d'élaboration. Nous avons effectué des dépôts en variant la molarité de la solution, la température des substrats et la nature du dopage. Afin d'étudier leurs effets sur la composition et la structure des couches minces réalisées.

Afin d'étudier les effets de ces paramètres sur les propriétés structurales, morphologiques, optiques et électriques des couches de Sulfure de zinc, ils ont été caractérisés par des méthodes variées. Tel que; la diffraction de rayons X (DRX) pour l'étude structurale, la microscopie électronique à balayage (MEB) pour l'étude de la microstructure, la spectroscopie UV-visible pour l'étude des propriétés optiques, et enfin la méthode des quartes pointes pour déterminer la résistivité électrique de nos couches.

L'étude structurale des films par DRX a montré que les dépôts ont une structure cristalline amorphe avec des températures inférieures à 350°C, et Hexagonale avec une orientation préférentielle [002] avec des températures supérieures à 350°C, et la structure Hexagonale pour la série de molarité. Mais il a été remarqué que la molarité et la température ont une grande influence sur la taille des cristallites car ces derniers varient entre (38nm– 69.53nm) pour la série de température et [55nm et 28.5nm] pour la série de molarité.

La caractérisation microstructurale; montre que les films sont de la même morphologie. Elles sont rugueuses, et la surface est compacte. Ces résultats sont notés pour les deux séries.

Les caractéristiques optiques des couches de Sulfure de zinc sont modifiées par les températures des substrats ainsi que les molarités. La transmittance varie entre [20%- 55%]. Pour la série de la température, et entre [35%-65 %] pour la série de molarité. Ainsi que le gap optique est modifié entre

3.5 et 3.67 eV pour la 1<sup>ère</sup> série, et entre 3.57 eV et 3.67 eV pour la 2<sup>ème</sup> série

Finalement pour la caractérisation électrique, elle nous a permis de déduire que la conductivité électrique de ce semi-conducteur est dépendante de la molarité de solution et la température du substrat. nous avons trouvé l'inverse noté aucun passage du courant électrique malgré, que cette caractérisation a été faite par deux techniques différentes et plusieurs fois, ce qui implique que nos couches sont isolantes.

On va donc essayer d'améliorer les propriétés électriques en utilisant d'autres techniques comme le dopage. Car le résultat obtenu ne répond pas aux applications désiré.

Dans le troisième et quatrième série, nous avons élaboré de dépôt des couches minces de ZnS dopés par Al et F par la méthode de spray ultrasonique.

L'étude structurale des films par DRX a montré que les dépôts ont une structure cristalline hexagonale avec des dopages inférieures à 2% ,et structure cubique avec des dopages supérieurs à 2% pour la série de F , et la structure Hexagonale pour la série de Al

. la taille des grain varie entre (32nm– 44nm) pour la série du Al et [38nm et 29nm] pour la série de F.

Les caractéristiques optiques des couches de Sulfure de zinc sont modifiées par le dopage Al ainsi les F, que La transmittance varie entre [60%-73%]. Pour la série de la Al, et entre [68%-50 %] pour la série de F. Ainsi que le gap optique est modifié entre 3.9 et 3.7 eV pour la 1<sup>ère</sup> série, et entre 3.5 eV et 3.3 eV pour la 2<sup>ème</sup> série.

Les valeurs de la résistivité électrique des couches minces de ZnS dopées montrent que la résistivité diminue avec l'accroissement de la concentration des F et Al dans la solution. Ce résultat a été interprété par l'augmentation du nombre des porteurs de charges (électrons). En perspective on peut dire qu'une poursuite de ce travail est nécessaire et des efforts doivent être faits pour

### *Conclusion générale*

---

optimiser les performances de ce matériau prometteur, et pour améliorer qu'ils soient plus adéquats pour l'application aux cellules photovoltaïques.

## **Références de l'introduction**

- [1] J.A. Ruffner, M.D. Hilmel, V. Mizrahi, G.I. Stegeman, Gibson, Appl.Opt. 28 (1989) 5209.
- [2] A.M. Ledger, Appl. Opt. 18 (1979) 2979.
- [3] S. Yamaga, A. Yoshokawa, H. Kasain, Cryst. Growth 86 (1998) 250.
- [4] T.E. Varitimos, R.W. Tustison, thin Solide Films 151 (1987) 27.
- [5] J. Vidal, O. De Melo, O. Vigil, N. Lopez, G. Contreras-Puente, O. Zelaya-Angel, Thin Solid Films 419 (2002) 118.
- [6] 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.
- [7]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(S<sub>2</sub>COCHMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub> , J. Am. Chem. Soc. 119 (1997) 163-168.
- [8] J. Tate, Dimitrova, Thin Solid Films, 365 (1) (2000) 134.
- [9] W. Tang, D.C. Cameron, Thin Solid Films, 280 (1996) 221.
- [10] J.M. Dona, J. Herrero, Thin Solid Films, 5 (1995) 268.
- [11] R.R. Chamberlin, J.S. Skarman, J. Electrochem. Soc., 113 (1966) 86.
- [12] 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.

## **Références du Chapitre I**

- [1] S. Hariech, « Elaboration et caractérisation des couches minces de sulfure de cadmium (CdS) préparées par bain chimique (CBD ». Mémoire de Magister, Université Mentouri-CONSTANTINE, 2009.

- [2] O. Daranfad, « Elaboration et caractérisation des couches minces de Sulfure de Zinc préparées par spray ultrasonique », Mémoire de Magister, Université Mentouri-Constantine.
- [3] R. Bachelet, « Couches minces d'oxydes élaborées par voie sol-gel, épitaxiées et nanostructurées par traitements thermiques », Thèse de doctorat, université LIMOGES, 2006.
- [4] Z. Hedef, « Etude de l'adhérence dans les couches minces », Mémoire de Master, Université Badji Mokhtar Annaba, 2010.
- [5] M. Khechba, « Caractérisation de la réaction interfaciale entre une couche mince de tungstène et un substrat d'acier », Mémoire de Magister, Université de Mentouri-Constantine, 2008.
- [6] A. Derbali, « L'effet de la distance du bec et la température du substrat sur les propriétés des couches minces d'oxyde de zinc (ZnO) », mémoire de magister, Université Med Khider-Biskra, 2011.
- [7] A. Chennoufi, « L'effet de la molarité et de la température du substrat sur les propriétés des couches minces d'Oxyde d'Indium ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ) par spray ultrasonique », mémoire de magister, Université Med Khider-Biskra, 2012.
- [8] S. Tricot « Comparaison des procédés d'ablation par faisceau laser et par faisceau d'électrons pour la croissance de couches minces », Thèse de Doctorat, université d'orléans, (2008)..
- [9] H. Moualkia, « Elaboration et Caractérisation de Couches Minces de Sulfure de Cadmium (CdS) », Thèse de Doctorat, Mentouri-Constantine, 2010.
- [10] M. Dolata, P. Kedzierzawski, J. Augustynski., *Electrochimica Acta*. 41(7/8) (1996) PP. 1287-1293.
- [11] H. Barkahoum, « Etude des propriétés optiques des nanocristaux du semi-conducteur CdS dispersés dans des films minces du polymère polystyrène et de la silice.

[12] A. Shiga, A. Tsujiko, T. Ide, S. Yae, Y. Nakato., J. Phys. Chem. B 102 (1998) 6049-6055.

### **Références du Chapitre II :**

[1]H. Barkahoum, « étude des propriétés optiques des nanocristaux du semi-conducteur CDS dispersés dans des films minces du polymère polystyrène et de la silice SiO<sub>2</sub> », mémoire de magistère, université Constantine, 2006.

[2]lilia salmi « caractérisation des états d'interfaces des joints de grains dans CdTe » mémoire de magistère université -Constantine (2006) .

[3 ]A. Chaieb, « Etude structurale par diffraction X et optique linéaire et non linéaire de composites à base de nanocristaux semi-conducteurs (CdSe, ZnSe) dispersés dans des matrices hôtes organique (PMMA) et minérale (KBr, KCl). », thèse de doctorat, Université d'Angers, 2009.

[4]S. Zeroual, « Dispersion des nanocristaux des semiconducteurs ZnS et CdTe dans la matrice cristalline KBr et étude de leurs propriétés optiques», mémoire de magister, Université Constantine.

[5]T. Ben Nasr, N. Kamoun, M. Mnari, A. Belhadj Amara, and J. Bonnet, Phys. Chem. News 27(2006) 82-86.

[6] P. Bugnet, J. Deforges et S. Durand, J. Phys. D: Appl. Phys. 6 1986 ,1973.

[7]O.Daranfad, « élaboration et caractérisation des couches minces de sulfure de zinc préparées par spray ultrasonique », mémoire de magister, universite Constantine.

[ 8]D. Nithyaprakash, M. Ramamurthy, P.Thirunavukarasu, T. Balasubramaniam. J. Chandrasekaran and P. Maadeswaran Journal of Optoelectronic and Biomedical Materials Volume 1, -1, (2009) p. 42-51.

[9]I. Altina, I'. Polatb, E. Bacaksızb, M. Sokmena, - Applied Surface Science 258 , (2012)4861– 4865.

- [10] T. BUCH, A. GEOFFROY et B. LAMBERT JOURNAL DE PHYSIQUE Colloque C3, supplément au no 4, Tome 35, Auri/, (1974) page C3-159.
- [11] M.A. Hernández-Fenollosa, , M.C. López, V. Donderis, M. González, B. Marí, J.R. Ramos-Barrado Thin Solid Films 516 ,(2008)1622–1625.
- [12] T. Kirouani, « Élaboration et caractérisation des couches minces de sulfure de zinc (ZnS) par électrodéposition », mémoire de master, université de Tébessa.
- [13] E. Bacaksiz, , O. Görür, M. Tomakin, E. Yanmaz, M. Altunbaş Materials Letters 61 , (2007)5239–5242.
- [14] H.H. Afifi, S.A. Mahmoud, A. Ashour-Thin Solid Films 263 ,(1995)248-251.
- [15] 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.
- [16] J.L. Santaller, Croissance de monocristaux de ZnO: état de l'art, Journée thématique INP Grenoble – Minatec, 2007.
- [17] Lamri Sabah, Elaboration et Caractérisation des Couches Minces de ZnO Dopées par l'Indium, thèse de magister, Université Mohamed kheider-Biskra, (2012).
- [18] A. Bouhalouane, « Elaboration et caractérisation de couches minces piézoélectrique d'oxyde de zinc obtenue par pulvérisation cathodique pour les applications SAW », mémoire de magister, université des science et de la technologied'Oran (2003).

### **Références du Chapitre III :**

- [1] 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)», Mémoire de magister, Université Mohamed khider-Biskra, 2011.
- [2] M. Othmane, «Dépôt et caractérisation des couches minces d'oxyde de Zinc par spray pyrolyse ultrasonique», Mémoire de magister, Université Mohamed khider-Biskra, 2010.
- [3] A. Hafdallah, «Étude du Dopage des Couches Minces de ZnO Elaborées par Spray Ultrasonique», Mémoire de magister, Université Mentouri-Constantine, 2007.
- [4] M. J. BUERGER, John Wiley & Sons, X-ray crystallography, INC. P 23.
- [5] M. LIFASAID, « Synthèse, Caractérisation et Etude Structurale Par DRX de l'oxalate mixte de Cuivre et de Sodium  $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , et de l'acide oxalique  $2[\frac{1}{2}(\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4)]\text{C}_2\text{H}_1\text{O}_4 - (\text{H}_3\text{O}^+)_2(\text{H}_2\text{O})$  ». Mémoire de magister en chimie, Université Mentouri Constantine 2009.
- [6] M.J. BUERGER, Elementary Cristallography, Wiley, New York, pp 235-273 (1963).
- [7] B. Ghosh, M. Das, P. Banerjee, S. Das, Appl. Surf. Sci. 254 (2008) 6436–6440.
- [8] J. VERSTRAETE ; « Approche multi-technique et multi-échelle d'étude des propriétés structurales des matériaux hétérogènes : application à un granulats siliceux naturel » ; Thèse de doctorat ; Université de Mulhouse, 2005.
- [9] I.Waller, Annalen der Physik, 83 (1927) 153-183
- [10] F. YNINEB, « Contribution à l'élaboration de couches minces d'Oxydes Transparents Conducteurs (TCO) », Mémoire de magister, Université Mentouri Constantine, 2010.
- [11] A. AKKARI, «Synthèse et caractérisation physico-chimiques de couches minces de sulfure d'étain en vue de leur utilisation dans des

dispositifs photovoltaïques», Thèse de doctorat, Université de Montpellier, 2011.

[12] J C MANIFACIER, J GASLOT and J P FILLARD, Journal of Physics E: Scientific Instruments 1976 Volume 9 Printed in Great Britain 1976.

[13] A. BOUGRINE, A. EI HICHOU, M. ADDOU, J. EBOTHÉ, A. KACHOUNA, M. TROYON, Material Chemistry and Physics. 80 (2003) 438-445.

[14] D. Poelman, P. Frederic Smet, J. Phys. D: Appl. Phys. 36 (2003) 1850–1857.

[15] E. Karmazsin, Thermoconductivité du solide, Techniques de l'ingénieur, Vol P1300 (2001) 1.

### **Références du Chapitre IV :**

[1] H.H. Afifi, S.A. Mahmoud, A. Ashour, Thin Solid Films 263 (1995) 248-251

[2] B. Elidrissi, M. Addou, , M. Regragui, A. Bougrine, , A. Kachouane, J.C. Bernède, Materials Chemistry and Physics 68 (2001) 175–179.

[3] F. Gode, Physica B 406 (2011) 1653–1659. -208 [208] Z. Limei, X. Yuzhi, Li. Jianfeng , Journal of Environmental Sciences Supplement (2009) S76–S79.

[4] Z. Limei, T. Nan, Wu. Sumei, Surface & Coatings Technology 228 (2013) S146–S149.

[5] Z. Limei, T. Nan, Sumei Wu, Xiaofei Hu, Yuzhi Xue, Physics Procedia 22 (2011) 354 – 359.

[6] E. Turan, M. Zor, A. Senol Aybek, M. Kul- Physica, B 395(2007) 57–64

[7]I. Altina, I.Polatb, E Bacaksızb, M Sokmena, Applied Surface Science 258(2012)4861– 4865.

[8]W. Daranfede, M.S. Aida, A. Hafdallah, H. Lekiket, Thin Solid Films 518 (2009) 1082–1084..

- [8] Y.P.V. Subbaiah, P. Prathap, K.T.R. Reddy. Appl. Surf. Sci., 253 (2006). 4909.
- [10] Sawsan Abdul Zahra, Influence of Heat Treatment on the Structural and Electrical Properties of ZnS Thin Films, College of Basic Education ,Science Department, Al-Mustasirya University, (2012).
- [11] M. Lifa Said, « Synthèse, Caractérisation et Etude Structurale Par DRX de l'oxalate mixte de Cuivre et de Sodium  $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , et de l'acide oxalique  $2[\frac{1}{2}(\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4)]\text{C}_2\text{H}_1\text{O}_4 - (\text{H}_3\text{O}^+)_2(\text{H}_2\text{O})$  ». Mémoire de magister en chimie, Université Mentouri Constantine 2009.
- [12] A. Mondal, T.K. Chaudhuri, P. Pramanik, Sol. Energy Mater 7 (1983) 431.
- [13] K.L. Chopra, S.R. Das, Thin Film Solar Cells, Plenum Press, New York, 1983. [14] M. Dona, J. Herrero, J. Electrochem. Soc. 141 (1994) 205.
- [15] Y.P. Venkata Subbaiah, P. Prathap, K.T. Ramakrishma Reddy. Applied Surface Science 253 (2006) 2409-241 .
- [16] 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 A288 (2000) 223 – 230.
- [17] R. Ghosh, D. Basak, S. Fujihara, J. Appl. Phys. 96 (2004) 2689–2692.
- [18] K. R.Murali, S. Kumaresan, Chalcogenide Letters 6-1(2009)17 – 22
- [19] C. Ray, K. Karanjai, D. DasGupta, Thin Solid Films 350 (1999) 72-78.
- [20] C. Ray, K. Karanjai, D. DasGupta, Thin Solid Films 350 (1999) 72-78.
- [21] A. Mosbah, «Elaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc», Thèse de doctorat, Université de Mentouri Constantine, 2009.

- [23] X. Wang, Q. Zhang, B. Zou, A. Lei, P. Ren, Applied Surface Science 257(2011)10898–10902
- [24] Z.Y. Zhong, E. S. Cho, S. J. Kwon, Materials Chemistry and Physics 135 (2012) 287-292.

### **Références du Chapitre V :**

- [1] Jae Kyung Lee, Gun-Joo Sun, Woo Seok Lee, Soong Keun Hyun, Kyoung-Kook Kim, Seung-Bok Choi, Lee Chongmu, Ultraintense UV emission from ZnO-sheathed ZnS Nanorods , Sci. Rep. 7 (2017) 13034.
- [2] S. Soltan, Absence of room temperature ferromagnetism in Mn-doped ZnSnanocrystalline thin film, Solid State Commun. 155 (2013) 29–33.
- [3] W. Daranf, 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.
- [4] Anil M. Palve, Shivram S. Garje, Preparation of zinc sulfide nanocrystallites from single-molecule precursors, J. Cryst. Growth 326 (2011) 157–162.
- [5] Jae Kyung Lee, Gun-Joo Sun, Woo Seok Lee, Soong Keun Hyun, Kyoung-Kook Kim, Seung-Bok Choi, Lee Chongmu, Ultraintense UV emission from ZnO-sheathed ZnS nanorods, Sci. Rep. 7 (2017) 13034.
- [6] Eman M. Nasir, Surface morphology and structural properties of ZnS and ZnS:Al thin films, Int. J. Innov. Res. Scie., Eng. Technol. 3 (2014) 8114–8120.
- [7] P. Prathap, N. Revathi, Y.P.V. Subbaiah, K.T. Ramakrishna Reddy, R.W. Miles, Preparation and characterization of transparent conducting ZnS:Al films, Solid State Sci. 11 (2009) 224–232
- [8] 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.

- [9] Sheng Zhou, Yang Li, Zhong Chen, Xiao Xia Li, Nan Chen, Guoping Du, Luminescence enhancement of zinc blende ZnS:Cl- nanoparticles synthesized by a low temperature solid state reaction method, *Ceram. Int.* 39 (2013) 6763–6768.
- [10] Muhammad R. Islam, Mukhlasur Rahman, S.F.U. Farhad, J. Podder, Structural, optical and photocatalysis properties of sol–gel deposited Al-doped ZnO thin films, *Surf. Interfaces* 16 (2019) 120–126.
- [11] Xue Shu-wen, Chen Jian, Zou Chang-wei, Preparation and characterization of cubic lattice ZnS:Na films with (111) preferred orientation, *Optoelectron. Lett.* 10 (3) (2014) 0206–0208.
- [12] Abdelhak Jrad, Wafa Naffouti, Tarek Ben Nasr, Najoua Turki Kamoun, Comprehensive optical studies on Ga-doped ZnS thin films synthesized by chemical bath deposition, *J. Luminesc.* 173 (2016) 135–140.
- [13] K. Ramamoorthy, C. Sanjeeviraja, M. Jayachandran, K. Sankaranarayanan, P. Misra, L.M. Kukreja, *Current Applied Physics* 6 (2006) 103.108.
- [14] A. Derbali, A. Attaf, H. Saidi, H. Benamra, M. Nouadji, M.S. Aida, N. Attaf, H. Ezzaouia, Investigation of structural, optical and electrical properties of ZnS thin films prepared by ultrasonic spray technique for photovoltaic applications, *Optik* 154 (2018) 286–293..16,17.
- [15] 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.
- [16] 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.
- [17] B. Poornaprakash, D. Amaranatha Reddy, G. Murali, R.P. Vijayalakshmi, B.K. Reddy, Defect induced paramagnetism in lightly doped ZnS:Fe nanoparticles, *Physica E* 73 (2015) 63–68.

- [18] Aixiang Wei, Jun Liu, Mixue Zhuang, Yu Zhao, Preparation and characterization of ZnS thin films prepared by chemical bath deposition, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 16 (2013) 1478–1484.
- [19] H. Bendjedidi, A. Attaf, H. Saidi, M.S. Aida, S. Semmari, A. Bouhdjar, Y. Benkhetta, Properties of n-type SnO<sub>2</sub> semiconductor prepared by spray ultrasonic technique for photovoltaic applications, *J. Semicond.* 36 (12) (2015) 123002(1-4).
- [20] Y.F. Li, B. Yao, Y.M. Lu, Y.Q. Gai, C.X. Cong, Z.Z. Zhang, D.X. Zhao, J.Y. Zhang, B.H. Li, D.Z. Shen, X.W. Fan, Z.K. Tang, Biaxial stress-dependent optical band gap, crystalline, and electronic structure in wurtzite ZnO: experimental and ab initio study, *J. Appl. Phys* 104 (2008) 083516.
- [21] J.A. Hoy-Benítez, R.A. Colina-Ruiz, J.S. Lezama-Pacheco, J. Mustre de León, F.J. Espinosa-Faller, Local atomic structure and lattice defect analysis in heavily Codoped ZnS thin films using X-ray absorption fine structure spectroscopy, *J. Phys. Chem. Solids* 136 (2020) 109154.
- [22] 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, *Appl. Surf. Sci.* 334 (2015) 138–144.
- [23] F. Ozutok, K. Erturkand, V. Bilgin, Growth, Electrical, and Optical Study of ZnS:Mn Thin Films, *Proc. Int. Congr. Adv. Appl. Phys. Mater. Sci., Antalya* 121 (2012) (2011) 221–223.
- [24] M. Oztas, M. Bedir, A.N. Yazici, E.V. Kafadar, H. Toktamis, Characterization of copper-doped sprayed ZnS thin films, *Physica B* 381 (2006) 40–46.
- [25] Abdelouahab Gahtar, Said Benramache, Boubaker Benhaoua, Foued Chabane, Preparation of transparent conducting ZnO:Al films on

- glass substrates by ultrasonic spray technique, *J. Semicond.* 34 (7) (2013) 073002(15).
- [26] Imen Bouhaf Kherchachi, Hanane Saidi, Abdallah Attaf, Nadir Attaf, Adel bouhdjar, Hamza bendjidi, youcef Benkhetta, Rahil Azizi, Mohamed Jlassi, Influence of solution flow rate on the properties of SnS<sub>2</sub> films prepared by ultrasonic spray, *Optik* 127 (2016) 4043–4046 .
- [27] A. Bouhdjer, A. Attaf, H. Saidi, H. Bendjedidi, Y. Benkhetta, and I. Bouhaf, Correlation between the structural, morphological, optical, and electrical properties of In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films obtained by an ultrasonic spray CVD process, *Journal of Semiconductors*, (2015), 36(8).
- [28] 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.
- [29] K. BenBacha, 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.
- [30] Xiao sheng 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.
- [31] H. Hiramatsu, H. Ohta, M. Hirano, H. Hosono, *Solid State Commun.* 124 (2002) 411.
- [32] H.M.M.N. Hennayaka, Ho Seong Lee" Structural and optical properties of ZnS thin film grown by pulsed electrodeposition", *Thin Solid Films* 548 (2013) 86–90.
- [33] 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.

- [34] Daniela E.Ortíz-Ramos, Luis A. González, Rafael Ramirez-Bon "p-Type transparent Cu doped ZnS thin films by the chemical bath deposition method", *Materials Letters* 124(2014)267–270.
- [35] K. Wright, G.W. Watson, S.C. Parker, D.J Vaughan, *J. Am. Mineral* 83 (1998) 14.
- [36] 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.
- [37] C.V. Thompson, Structure evolution during processing of polycrystalline films, *Annu. Rev. Mater. Sci.* 30 (2000) 159–190.
- [38] 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.
- [39] Ammar Derbali , *Élaboration et Caractérisations Physico-chimiques des Couches Minces de Sulfure de Zinc (ZnS) En Vue d'applications Photovoltaïques*, universite mohamed kheider –biskra, (2018).
- [40] 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..
- [41] A. Mosbah, S. Abed, N. Bouhssira, M.S. Aida, E. Tomasella, Preparation of highly textured surface ZnO thin films, *Mater. Sci. Eng. B.* 129 (2006) 144–149 .
- [42] M. Caglar, S. Ilican, Y. Caglar, F. Yakuphanoglu, Electrical conductivity and optical properties of ZnO nanostructured thin film, *Appl. Surf. Sci.* 255 (2009)4491–4496.
- [43] B. Kherchachi., A. Attaf, H. Saidi, A. Bouhdjer, H. Bendjedidi, Y. Benkhetta, and R. Azizi-Structural, optical and electrical properties of

SnxSy thin films grown by spray ultrasonic-Journal of Semiconductors-  
Vol. 37, No.( 2016.)

## L'effet du dopage des couches minces de sulfure de zinc (ZnS) élaborées par voie chimique douce en vue d'applications photovoltaïque

### Résumé:

Ce travail de recherche porte sur l'élaboration et la caractérisation des couches minces de sulfure de zinc préparées par spray ultrasonique. L'objectif est de donner une étude compréhensive sur l'effet des trois paramètres de déposition (températures de substrat, molarité et dopage par Aluminium et Fluor ) sur les propriétés physico-chimiques de ce matériau. Notre travail a été divisé en trois série l'une on utilisant le température de substrat et l'autre on variant la molarité et le troisième série dopée par Al et F . Par la suite les trois séries ont été caractérisées par différentes méthodes. Finalement nous pouvons dire que nous avons obtenu des résultats satisfaisants.

**Mots-clés :** Couches minces, Sulfure de zinc, Spray ultrasonique, Propriétés physico-chimiques, dopage, Aluminium, Fluor.

تأثير تطعيم الطبقات الرقيقة من كبريتيد الزنك (ZnS) المنتجة بوسائل كيميائية على التطبيقات الكهروضوئية

### ملخص:

يرتكز هذا البحث على تحضير وتشخيص الشرائح الرقيقة لكبريتات الزنك باستخدام تقنية الرش فوق الصوتي. ونهدف من خلا ذلك الى تقديم دراسة نوعية واضحة حول تأثير : درجة الحرارة ،المولارية و كذلك التطعيم بالألمنيوم و الفلور على الخواص الفيزيائية و الكيميائية لهاته المادة . ولأجل ذلك قمنا بتقسيم هذا العمل الى ثلاث سلاسل : الاولى تأثير درجة الحرارة ، الثانية تأثير المولارية و الثالثة تأثير التطعيم بالألمنيوم و الفلور من اجل تحسين الخصائص الكهربائية . بعد ذلك قمنا بالتشخيص بأساليب مختلفة وفي الاخير حصلنا على نتائج مرضية .

### الكلمات المفتاحية:

الشرائح الرقيقة، كبريت الزنك (ZnS) ، الرش فوق صوتي، الخواص الفيزيائية و الكيميائية، التطعيم، الألمنيوم (Pb) ، الفلور (Br).

## The doping effect of thin films of zinc sulfide (ZnS) produced by chemical technique for photovoltaic applications

### Abstract

This research focuses on the development and characterization of thin films of **zinc sulfide** prepared by ultrasonic spray. Our objective is to provide a comprehensive study on the effect of the three deposition parameters (the substrate temperature, molarity , aluminum and fluorine doped) on the physico-chemical properties of this material. This work has been divided into three series one on using the substrate temperature, and varying the molarity in the two series, and varying the doping in the three series. Subsequently, the three series were characterized by different methods. Finally we can say that we have obtained satisfactory results

**Keywords:** Thin films, Zinc Sulphur, spray ultrasonic, properties physico-chemical, Doping Aluminium (Al), Fluor (F).

