

**RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE**  
**MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE**  
**SCIENTIFIQUE**

**UNIVERSITÉ CONSTANTINE 1**  
**FACULTÉ DES SCIENCES EXACTES**  
**DÉPARTEMENT DE PHYSIQUE**

N° d'ordre : .....  
Série : .....

**THÈSE**

Présentée pour obtenir le diplôme de Doctorat en Sciences en  
**PHYSIQUE**

**OPTION**  
SEMI-CONDUCTEURS

**THÈME**

**ÉLABORATION ET CARACTÉRISATION DES FILMS MINCES  
CHALCOGÉNURES À BASE DE CADMIUM ET DE CUIVRE POUR DES  
APPLICATIONS PHOTOVOLTAÏQUES**

Présentée Par

**Sana HARIECH**

Soutenue le : 01 / 07 / 2013

**Devant le jury :**

Président :	N. ATTAF	Prof.	Université Constantine 1
Rapporteur :	M. S. AIDA	Prof.	Université Constantine 1
Examineurs :	N. E. DEMAGH	M.C.A	Université F. Abbas de Sétif 1
	A. MEFTAH	Prof.	Université 20 Août 1955 de Skikda
	N. BRIHI	Prof.	Université M. S. Ben Yahia de Jijel
	T. KERBACHE	Prof.	Université Constantine 1



*Un très grand merci au bon DIEU qui est toujours présent avec moi dans le bonheur et dans le pire.*



# Dédicaces



*À mes très Chers Parents,*

*Tous les mots du monde ne sauraient exprimer l'immense amour que je vous porte, ni la profonde gratitude que je vous témoigne pour tous les efforts et les sacrifices que vous n'avez jamais cessé de consentir pour mon instruction et mon bien-être.*

*Je vous rends hommage par ce modeste travail en guise de ma reconnaissance éternelle et de mon infini amour.*

*Que Dieu tout puissant, vous procure santé, bonheur, longue vie et vous protège de tout mal.*

*À mes très Chers frère et sœurs, ADEL, MOUNA, SOFIA et CHAFIKA*

*Veillez trouver dans chaque phrase de ce travail, un modeste témoignage de mon admiration et toute ma gratitude, de mon affection la plus sincère et mon attachement le plus profond. Que Dieu vous garde.*

*À mes très Chères nièces, MARAME RIHEME, RAWSSENE LOUIZA, MAYAR RANIME et HAZAR ROUDINA.*

*Je vous souhaite tout le bonheur du monde, santé et prospérité. QUE Dieu vous protège.*

*À mes beaux-frères et ma belle-sœur, Kheireddine BEN MANSOUR, Ibrahim DELLOUL et Karima BOULKNAFET*

*Puisse ce travail témoigner de ma profonde affection et de ma sincère estime*

*À tous les membres de ma grande famille, les HARIECH et les BENLAHRACHE, tantes et oncles, cousines et cousins, en particulier à Khali Mohammed Tahar BENLAHRACHE, Professeur à l'Université Constantine 1, pour son aide, son soutien et ses encouragements.*

*À la mémoire de mes grands-parents paternels et maternels, à khalti NACIRA et khali CHARIF  
Que Dieu, le miséricordieux, vous accueille dans son éternel PARADIS*

*À tous ceux ou celles qui me sont chers et que j'ai omis involontairement de citer.*

Constantine, Mai 2013

Sana HARIECH

# Remerciements



*Un travail de thèse ne peut être mené à bien sans l'aide de autres scientifiques. Les lignes suivantes rendent hommage à plusieurs personnes sans lesquelles ce travail n'aurait jamais abouti.*

*Mes remerciements vont tout d'abord à Mr. M.S. Aida, Professeur à l'Université Constantine 1, avec qui j'ai eu la chance et l'honneur de travailler, d'être dirigé, d'être enseigné, en me faisant bénéficier de ses compétences scientifiques, sa riche expérience et ses qualités humaines. Qu'il trouve en ces quelques mots toutes mes reconnaissances, ma gratitude et mon profond respect pour son assistance, ses précieux conseils, sa compréhension, sa patience et sa disponibilité au long de ce travail. Je salue son esprit critique et encouragements qui m'ont permis de mener ce travail à terme dans d'excellentes conditions. Merci de m'avoir initié au photovoltaïque, de m'avoir appris à déposer des couches minces et fabriquer des hétérojonctions. Puisse ce travail qu'il a suivi pas à pas être le meilleur gage de ma respectueuse considération.*

*Je tiens à exprimer ma très grande reconnaissance et le témoignage de mon profond respect à Mr. N. Attaf, Professeur à l'Université Constantine 1, pour l'attention qu'il a porté à cette thèse, pour les encouragements, sa constante disponibilité et son aide précieuse. Je suis sensible à l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de relire ce manuscrit et de présider le Jury de Soutenance.*

*Que Messieurs : N. E. Demagh, Maître de conférences A à l'Université de Setif 1, A. Meftah, Professeur à l'Université de Skikda, N. Brihi, Professeur à l'Université de Jijel et T. Kerbache, Professeur à l'Université Constantine 1, trouvent ici l'expression de mes vifs remerciements pour l'honneur qu'ils me font en acceptant de consacrer une partie précieuse de leur temps pour examiner ce manuscrit et participer au Jury de Soutenance.*

*Une bonne partie expérimentale de ce travail de thèse a été effectuée au sein du département Chimie et Physique des Solides et Surfaces (CP2S) de l'institut Jean Lamour à la Faculté des Sciences et Technologies de l'Université de Lorraine (Vandœuvre-lès-Nancy-France).*

*Je tiens à témoigner ma sincère gratitude à Mr. J. Bougdira, Professeur et Directeur du pôle scientifique M4 de l'Université de Lorraine, Nancy-France, pour m'avoir accueilli en tant que stagiaire au sein de son laboratoire et pour ses conseils qui m'ont été d'une aide très précieuse.*

*J'exprime également toutes mes reconnaissances à Mr. M. Belmahi, Professeur et Co-Directeur d'équipe de recherche à l'Université de Lorraine, Nancy-France, pour sa disponibilité, ses conseils et avoir énormément facilité mes démarches afin de caractériser mes échantillons.*

*Mes remerciements vont également à Mr. G. Medjahdi, Professeur à l'Université de Lorraine, Nancy-France, pour son aide afin d'analyser mes couches minces par DRX et pour toutes les discussions scientifiques.*

*Pour l'ensemble des résultats expérimentaux présentés dans ma thèse et produits par les différentes techniques de caractérisation utilisées au cours de mon stage : Profilométrie, Ellipsométrie, Spectroscopie d'Auger, Photoluminescence et MEB-EDX, je tiens à remercier toutes les personnes non citées qui ont contribué à ces résultats et je leur transmets ma sincère gratitude.*

*Enfin je dédie ce travail à mes amis et connaissances pour leurs encouragements, en particulier : Leila G., Nadjia, Lamia, Saida, Mounira, Leila. B, Hadda, Lilia. B, Meriem L.Z, Asma, Ramzi, Fayssal et à tous les membres du groupe LCMI, Constantine 1, surtout à Mr. A. Benzaguoutta et F. Benlahrache, Professeurs à l'Université Constantine 1.*

Constantine, Mai 2013

**Sana HARIECH**

Tables des  
Matières

---

# Table des Matières

<b>Introduction générale</b> .....	i
------------------------------------	---

## Chapitre I

<b>I. Chalcogènes et chalcogénures métalliques</b> .....	01
<b>I.1. Chalcogènes</b> .....	01
I.1.1. Historique.....	01
I.1.2. Place de la famille d'éléments « chalcogènes » dans la classification périodique .....	01
<b>I.2. Chalcogénures métalliques</b> .....	02
<b>I.3. Sulfures métalliques</b> .....	02
I.3.1. Historique.....	02
I.3.2. Composition.....	03
<b>I.4. Techniques de dépôt des Sulfures métalliques en couches minces</b> .....	03
<b>I.5. Technique de dépôt par bain chimique (Chemical Bath Deposition CBD)</b> .....	04
I.5.1. Histoire du dépôt chimique.....	04
I.5.2. Avantages de la technique CBD.....	06
I.5.3. Principes de base du dépôt par CBD.....	07
a. Produit de solubilité.....	07
b. Complexation.....	09
I.5.4. Quels sont les matériaux qui peuvent être déposés par CBD?.....	10
I.5.5. Types de mécanismes de dépôt chimiques (CBD).....	10
I.5.6. Cinétique de déposition des films minces par CBD.....	14
I.5.7. Avantages et Applications des Chalcogénures métalliques.....	15

## Chapitre II

<b>II.A. Sulfure de Cadmium (CdS)</b> .....	16
<b>II.A.1. Semi-conducteurs <math>A^{II}B^{VI}</math></b> .....	16
<b>II.A.2. Choix du CdS</b> .....	16
<b>II.A.3. Quelques propriétés physiques du CdS</b> .....	16
II.A.3.1. Cinétique de croissance.....	16

---

II.A.3.2. Propriétés structurales.....	17
a. Structure cristalline.....	17
a.1. Structure de la blende.....	17
a.2. Structure de la wurtzite.....	18
b. Taille des grains.....	22
II.A.3.3. Propriétés optiques.....	22
a. Transmittance optique.....	22
b. Gap optique.....	23
c. Indice de réfraction.....	25
II.A.3.4. Morphologie des films.....	25
II.A.3.5. Propriétés électroniques et type de défauts.....	26
a. Diagramme de bandes électroniques.....	26
b. Photoluminescence.....	26
II.A.3.6. Propriétés électriques.....	28
a. Conductivité et résistivité électriques.....	28
b. Photoconductivité.....	29
<b>II.A.4. Applications des couches minces de CdS.....</b>	<b>30</b>
a. Cellules solaires.....	31
b. Photorésistances – photodiodes.....	32
c. Teinture et décoration.....	33
<b>II.B. Sulfure de Cuivre(Cu<sub>x</sub>S).....</b>	<b>34</b>
<b>II.B.1. Diverses compositions de Cu<sub>x</sub>S et le Système « Cuivre-Soufre » (Cu-S).....</b>	<b>34</b>
<b>II.B.2. Techniques de dépôt des films Cu<sub>x</sub>S.....</b>	<b>36</b>
<b>II.B.3. Sulfure de Cuivre (Cu<sub>x</sub>S) préparé par CBD.....</b>	<b>36</b>
<b>II.B.4. Quelques propriétés physiques du sulfure de cuivre Cu<sub>x</sub>S.....</b>	<b>39</b>
II.B.4.1. Cinétique de croissance des films.....	39
II.B.4.2. Propriétés structurales et Composition.....	41
II.B.4.3. Morphologie de surface des films Cu <sub>x</sub> S.....	45
II.B.4.4. Propriétés optiques.....	45
a. Transmittance.....	45
b. Valeurs du gap optique et nature de transition.....	47
II.B.4.5. Propriétés électriques.....	47
II.B.5. Applications du Cu <sub>x</sub> S.....	48

---

## Chapitre III

<b>III.1. Technique CBD</b> .....	49
<b>III.1.1. Rappel sur la technique CBD</b> .....	49
<b>III.1.2. Montage expérimental utilisé</b> .....	49
a. Description du montage expérimental utilisé.....	49
b. Facteurs influençant le processus de dépôt.....	50
<b>III.1.3. Préparation des substrats</b> .....	51
a. Choix du substrat de dépôt.....	51
b. Nettoyage des substrats.....	51
<b>III.2. Réalisation expérimentale de dépôts</b> .....	52
<b>III.2.1. <u>Etape 1</u> : Préparation des solutions sources</b> .....	52
<b>III.2.2. <u>Etape 2</u> : Préparation des couches minces</b> .....	52
<u>Partie A</u> .....	52
III.A.1. Préparation des couches minces de CdS.....	52
III.A.2. Mécanismes de dépôt chimique de CdS les plus probables.....	53
<u>Partie B</u> .....	53
III.B.1. Préparation des couches minces de Cu <sub>x</sub> S.....	54
III.B.2. Mécanismes de dépôt chimique de Cu <sub>x</sub> S les plus probables.....	55
<u>Partie C</u> .....	55
III.C. Préparation des hétérojonctions Cu <sub>x</sub> S/CdS.....	55
<b>III.3. Caractérisations expérimentales des couches</b> .....	56
<b>III.3.1. Mesure de l'épaisseur par profilométrie interférométrique</b> .....	56
<b>III.3.2. Caractérisations optiques</b> .....	57
III.3.2.1. Spectrophotomètre UV-Visible.....	57
a. Appareillage utilisé et principe de fonctionnement.....	57
b. Mesures des propriétés optiques.....	57
b.1. Spectre de transmittance.....	57
b.2. Gap optique et énergie d'Urbach.....	58
III.3.2.2. Spectroscopie d'Ellipsomètre.....	62
III.3.2.3. Photoluminescence.....	63
a. Principe physique.....	64
b. Appareillage utilisé.....	64
<b>III.3.3. Caractérisations structurales</b> .....	65
III.3.3.1. Diffraction des rayons X (DRX).....	65
a. Appareillage utilisé.....	65

b. Détermination de la structure du matériau et des plans diffractant.....	66
c. Détermination des propriétés structurales.....	67
c.1. Détermination de la taille des grains.....	67
c.2. Détermination des contraintes résiduelles.....	67
III.3.3.2. Caractérisation de morphologie de surface et composition de film.....	69
III.3.3.2.1. Microscopie électronique à Balayage (MEB).....	69
III.3.3.2.2. Spectroscopie Auger et EDXS.....	69
a. Principe de fonctionnement.....	69
b. Appareillage utilisé.....	70
<b>III.3.4. Caractérisations électriques.....</b>	<b>71</b>
III.3.4.1. Caractérisation électrique des couches de CdS et Cu <sub>x</sub> S préparées.....	71
a. Mesure de la conductivité électrique.....	72
b. Calcul de l'énergie d'activation.....	73
III.3.4.2. Caractérisation des hétérojonctions Cu <sub>x</sub> S/CdS.....	74

## *Chapitre IV*

<b>Partie IV.A Couches minces de sulfure de cadmium (CdS).....</b>	<b>75</b>
<b><u>Série IV.A.a</u> : Effet de la température de la solution.....</b>	<b>75</b>
IV.A.a.1. Cinétique de croissance.....	75
IV.A.a.2. Analyse structurale.....	76
α. Structure et orientation avant et après recuit.....	76
β. Taille des grains et contraintes.....	79
γ. Composition et morphologie de surface.....	81
IV.A.a.3. Propriétés optiques.....	82
α. Transmittance.....	82
β. Gap optique et désordre.....	84
IV.A.a.4. Propriétés électriques.....	86
α. Conductivité électrique et énergie d'activation.....	86
β. Observation de l'effet Meyer-Neldel dans les films CdS.....	88
<b><u>Série IV.A.b</u> : Effet du temps de dépôt.....</b>	<b>91</b>
IV. A.b.1. Cinétique de croissance.....	91
IV.A.b.2. Analyse structurale.....	92
α. Structure et orientation.....	92
β. Composition et morphologie de surface.....	94
IV.A. b. 3. Propriétés optiques.....	95

$\alpha$ . Transmittance.....	95
$\beta$ . Gap optique et énergie d'Urbach (désordre).....	96
$\gamma$ . Photoluminescence.....	97
<b>Partie IV.B Couches minces de Sulfure de Cuivre (<math>\text{Cu}_x\text{S}</math>).....</b>	<b>101</b>
IV.B.1. Cinétique de croissance.....	100
IV.B.2. Analyse structurale.....	101
$\alpha$ . Structure et orientation avant et après recuit.....	101
$\beta$ . Composition et morphologie de surface.....	102
IV.B.3. Propriétés optiques.....	109
$\alpha$ . Transmittance.....	109
$\beta$ . Gap optique et énergie d'Urbach.....	109
IV.B.4. Propriétés électriques.....	110
IV.B.5. Caractérisation électrique de l'hétérojonction à base de CdS et $\text{Cu}_x\text{S}$ .....	112
<b>Conclusion générale.....</b>	<b>114</b>
<b>Références bibliographiques.....</b>	<b>117</b>

---

Sommaire des

*Figures*

---

## Introduction générale

<b>Fig. 1</b> : Rendement de différents matériaux semi-conducteurs utilisés dans les applications photovoltaïques.....	ii
<b>Fig. 2</b> : Part de marché des différentes technologies photovoltaïques en 2007.....	iii

## Chapitre I

<b>Fig.I.1</b> : Différentes techniques de dépôt de couches minces de sulfures métalliques.....	04
<b>Fig.I.2</b> : Diagramme montrant les étapes probables du mécanisme ion par ion. ....	13
<b>Fig.I.3</b> : Diagramme montrant les étapes probables selon le mécanisme d'hydroxyde... ..	13
<b>Fig.I.4</b> : Diagramme illustrant les étapes possibles dans le mécanisme de la décomposition complexe... ..	13
<b>Fig.I.5</b> : Allure typique de la variation de l'épaisseur du film devant la croissance... ..	15

## Chapitre II

### Partie A CdS

<b>Fig. II.A.1</b> : Variation de l'épaisseur des films minces de CdS déposés par CBD en fonction de la température de dépôt.....	17
<b>Fig.II.A.2</b> : Apparence des nanostructures de CdS déposés par sol gel à différentes températures de recuit.. ..	17
<b>Fig.II.A.3</b> : Structure cubique (Blende) des composés II-VI .....	18
<b>Fig.II.A.4</b> : Structure hexagonale (wurtzite) des composés II-VI .....	19
<b>Fig.II.A.5</b> : Spectres de DRX des films CdS déposés par : (a) CBD à différentes températures et (b) MA-CBD pendant différents temps de dépôt... ..	20
<b>Fig. II.A.6</b> : Spectres de DRX des films CdS déposés à partir de quatre différentes solutions sources de Cd... ..	21
<b>Fig.II.A.7</b> : Spectres typiques de transmittance des films CdS déposés par différentes techniques : (a) bain chimique, (b) pulvérisation, (c) déposition par laser pulsé et (d) évaporation thermique... ..	23
<b>Fig.II.A.8</b> : Spectres de transmittance des films CdS produits en utilisant quatre différentes sources de Cd : CdSO <sub>4</sub> (0,108 μm), Cd(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> (0,19 μm) ; CdCl <sub>2</sub> (0,20 μm) et CdI <sub>2</sub> (0,185 μm).....	23

<b>Fig.II.A.9:</b> Images MEB des couches minces de CdS élaborées par : (a) pulvérisation, (b) évaporation thermique, (c) CBD avant le rinçage et (d) CBD après le rinçage.....	25
<b>Fig. II.A.10 :</b> Diagramme de bandes de la structure électronique du CdS de structure cristalline (a) cubique et (b) hexagonale.....	26
<b>Fig. II.A.11 :</b> Diagramme de bande interdite (gap) des films CdS montrant les niveaux localisés qui sont dus aux différents types de défauts.....	27
<b>Fig. II.A.12 :</b> Spectres de la photoluminescence des films minces de CdS à 27 °C.....	27
<b>Fig. II.A.13 :</b> Spectres de photoluminescence des films CdS : (a) non recuits et (b) recuits.....	28
<b>Fig. II.A.14 :</b> Graphes représentatifs de la variation de la résistivité électrique ( $\log \rho$ ) en fonction de l'inverse de la température ( $1000/T$ ) des couches minces CdS déposées et recuites à 150, 250 et 350 °C .....	29
<b>Fig.II.A.15:</b> Variation du courant mesuré à l'obscurité et sous éclairage des couches minces de CdS de différentes épaisseurs élaborées par CBD.....	30
<b>Fig. II.A.16 :</b> Coupes typiques des hétérojonctions (a) CdS-CuInSe <sub>2</sub> , (b) CdS-CdTe et (c) CdS-Cu <sub>2</sub> S.....	32
<b>Fig. II.A.17 :</b> Variation des cellules solaires préparées (a) avec différentes couches tampons et (b) avec CdS comme couche tampon déposée par diverses techniques.....	32
<b>Fig. II.A.18 :</b> Quelques dispositifs optoélectroniques à base de CdS : (a) photorésistance, (b) photodiode et (c) photomètre (luxmètre).....	32
<b>Fig. II.A.19 :</b> Casque de travail à base de CdS.....	33

### Partie B Cu<sub>x</sub>S

<b>Fig.II.B.1 :</b> Diagramme de phases du système Cuivre-Soufre, phases et composés de Cu <sub>s</sub> S à basses températures.....	35
<b>Fig.II.B.2 :</b> Variation de l'épaisseur des films Cu <sub>x</sub> S préparés par CBD (SGT) en fonction de : (a) temps de dépôt à 60 °C, (b) concentrations de solution source à 70 °C et (c) température de dépôt pendant 3,5heures.....	39
<b>Fig.II.B.3 :</b> Variation de l'épaisseur de films CuS (concentration du précurseur 1M, pH = 8) en fonction du temps de dépôt par la technique (a) MA-CBD et (b) CBD.....	40
<b>Fig.II.B.4 :</b> Schémas de deux structures hexagonales de Cu <sub>2</sub> S suggérés par Kashida et al: (a) Structure désordonnée (Chalcocite-haut) et (b) Structure ordonnée hypothétique.....	42
<b>Fig.II.B.5 :</b> Représentation de la structure cristalline du Covellite (CuS) donnée par : (a) Munce et (b) Evans (liaisons et angles).....	43

<b>Fig.II.B.6</b> : Images MEB des films minces déposés par SGT (CBD) sur des substrats en verre (a) CuS, (b) Cu <sub>1,4</sub> S et (c) Cu <sub>2</sub> S.....	45
<b>Fig.II.B.7</b> : Spectres de transmittance optique des films non recuits : (a) Cu <sub>2</sub> S (b) Cu <sub>1,8</sub> S (c) Cu <sub>1,4</sub> S et (d) CuS.....	45
<b>Fig.II.B.8</b> : Variation de la transmittance optique en fonction de l'épaisseur des films CuS déposés par : (a) CBD, (b) ou par spray pyrolyse, respectivement et (c) en fonction du temps de dépôt des films déposés par MA-CBD.....	46

## Chapitre III

<b>Fig.III.1</b> : Montage expérimental utilisé et son schéma pour les dépôts des films minces par CBD.....	50
<b>Fig.III.2</b> : Schéma du procédé CBD.....	54
<b>Fig.III.3</b> : Différentes étapes à suivre pour l'obtention d'une couche mince de Cu <sub>x</sub> S.....	55
<b>Fig.III.4</b> : Vue du Profilomètre KLA-Tencor P6.....	57
<b>Fig.III.5</b> : Spectres typiques de transmittance d'une couche mince de : (a) CdS préparé à 55 °C pendant 35 min et (b) Cu <sub>x</sub> S préparé à 37 °C pendant 4h58 min.....	58
<b>Fig.III.6</b> : Système d'une couche mince absorbante sur le substrat transparent.....	58
<b>Fig.III.7</b> : Densité d'état en fonction de l'énergie électronique dans un cristal (trait plein) et dans un amorphe (hachuré).....	59
<b>Fig.III.8</b> : Evolution du coefficient d'absorption $\alpha$ en fonction de l'énergie des photons incidents pour un matériau amorphe.....	60
<b>Fig.III.9</b> : Détermination du gap d'énergie par l'extrapolation à partir de la variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ pour une couche mince de : (a) CdS et (b) Cu <sub>x</sub> S.....	62
<b>Fig.III.10</b> : Détermination de l'énergie d'Urbach par l'extrapolation à partir de la variation de $\ln \alpha$ en fonction de $h\nu$ pour une couche mince de CdS ou Cu <sub>x</sub> S.....	62
<b>Fig.III.11.a</b> : Principe d'ellipsomètre.....	63
<b>Fig.III.11.b</b> : Vue de l'ellipsomètre spectroscopique de type Controlab (He-Ne, $\lambda=6328\text{\AA}$ ).....	63
<b>Fig.III.12.a</b> : Expérience typique d'une mesure de spectre de photoluminescence.....	64
<b>Fig.III.12.b</b> : Dispositif utilisé pour la mesure de la photoluminescence.....	65
<b>Fig.III.13</b> : Vue du diffractogramme « Panalytical X'Pert Pro Phillips ».....	65
<b>Fig.III.14</b> : (a) Diffusion des rayons X par un atome, (b) Principe de la diffraction des rayons X, (c) Diffractomètre Bragg-Brentano et (d) Schéma représentant les pics de diffraction et les plans atomiques.....	66

<b>Fig.III.15</b> : Spectre de diffraction des rayons-X (DRX) de couche mince de : (a) CdS et (b) $Cu_xS$ .....	67
<b>Fig.III.16</b> : Détermination de la taille des grains à partir de la mesure de la largeur à mi-hauteur ( $\beta$ ) d'une raie de diffraction X selon la méthode de Sherrer.....	67
<b>Fig.III.17</b> : Ecart sur la position du pic dû à une contrainte.....	68
<b>Fig.III.18</b> : Vue du MEB à effet de champ « Hitachi S-4800 ».....	69
<b>Fig.III.19.a</b> : Schéma illustrant l'effet de l'émission des électrons Auger.....	70
<b>Fig.III.19.b</b> : Vue du microscope Auger de type « Microlab 310D.....	71
<b>Fig.III.20.a</b> : Système des deux pointes.....	72
<b>Fig.III.20.b</b> : Principe de mesure électrique par la technique des deux pointes.....	72
<b>Fig.III.20.c</b> : Exemple d'une caractéristique courant-tension, pour la détermination de la résistance électrique du film :(a) CdS et (b) $Cu_xS$ .....	73
<b>Fig.III.20.d</b> : Tracé du logarithme de la conductivité en fonction de l'inverse de la température, pour la détermination de l'énergie d'activation de : (a) CdS et (b) $Cu_xS$ .....	74
<b>Fig.III.21</b> : Banc de test de la cellule $Cu_xS/CdS$ .....	74

## Chapitre IV

<b>Fig.IV.A.a.1</b> : Variation de la vitesse de croissance des films CdS déposés pendant 25 min en fonction de la température de la solution .....	76
<b>Fig.IV.A.a.2</b> : Spectres de rayons X des échantillons de CdS déposées à différentes températures de solution pendant 25min.....	76
<b>Fig.IV.A.a.3</b> : Evolution des spectres de diffraction des rayons X des couches minces de CdS à $T = 60\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 25 min (échantillon CdS B2) après recuit à différentes températures de $25\text{ }^\circ\text{C}$ jusqu'à $400\text{ }^\circ\text{C}$ avec un pas de $25\text{ }^\circ\text{C}$ et un temps de maintien d'une heure.....	78
<b>Fig.IV.A.a.4</b> : Evolution des spectres de diffraction des rayons X des couches minces de CdS déposées à $T = 60\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 25min, (a) avant recuit à $60\text{ }^\circ\text{C}$ , (b) après recuit à $400\text{ }^\circ\text{C}$ .....	79
<b>Fig.IV.A.a.5</b> : Evolution de la taille de grain ainsi que la vitesse de croissance des films CdS avec l'augmentation de la température de la solution du dépôt.....	80
<b>Fig.IV.A.a.6</b> : Variations de la vitesse de croissance et celle des contraintes dans les films CdS en fonction de la température de la solution.....	80
<b>Fig.IV.A.a.7</b> : Spectre EDS typique d'un film CdS déposé à $60\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 25 min.....	81
<b>Fig.IV.A.a.8</b> : Image MEB prise dans le cas d'un film CdS déposé à $60\text{ }^\circ\text{C}$ et pendant un temps de dépôt de 25 min.....	82

<b>Fig.IV.A.a.9</b> : Spectres de transmittance en fonction de la longueur d'onde obtenus dans des films CdS préparés à différentes températures de la solution et pendant 25min.....	83
<b>Fig.IV.A.a.10</b> : Fonction de distribution des états d'énergie dans les bandes.....	84
<b>Fig.IV.A.a.11</b> : Variation du gap optique et du désordre en fonction de la température de la solution des films minces de CdS déposés pendant 25 min.....	85
<b>Fig.IV.A.a.12</b> : Corrélation entre la variation de la contrainte et le désordre dans les films CdS déposés à différentes températures de la solution.....	86
<b>Fig.IV.A.a.13</b> : Variation de la conductivité à l'obscurité des différents échantillons CdS en fonction de la température du chauffage.....	87
<b>Fig.IV.A.a.14</b> : Variation de la conductivité électrique et l'énergie d'activation des films CdS en fonction de la température de la solution. La figure en insertion montre la variation de la quantité $2E_a/E_g$ .....	88
<b>Fig.IV.A.a.15</b> : Variation du facteur pré-exponentiel $\sigma_0$ de la conductivité des films CdS en fonction de l'énergie d'activation.....	90
<b>Fig.IV.A.a.16</b> : Corrélation entre la variation du désordre et de l'énergie d'activation des films CdS en fonction de la température de la solution du bain. ....	91
<b>Fig.IV.A.b.1</b> : Variation de la vitesse de croissance des couches CdS déposées à 55 °C en fonction du temps de dépôt.....	92
<b>Fig.IV.A.b.2</b> : Spectres de diffraction DRX des couches minces de CdS déposées à 55 °C pendant différents temps de dépôt.....	93
<b>Fig.IV.A.b.3</b> : (a) Images MEB et (b) spectres EDS typiques de l'échantillon CdS K9 déposé à 55 °C pendant 75 min.....	95
<b>Fig.IV.A.b.4</b> : Spectres de transmittance des couches minces de CdS préparées à 55 °C pendant différents temps de dépôt.....	95
<b>Fig.IV.A.b.5</b> : Variation du gap optique et de l'énergie d'Urbach en fonction du temps de dépôt des films minces de CdS déposés à 55 °C .....	96
<b>Fig.IV.A.b.6</b> : Spectres typiques de la photoluminescence (PL) des couches minces de CdS préparées à 55 °C pendant différents temps de dépôt.....	97
<b>Fig.IV.A.b.7</b> : Schéma illustrant les différentes transitions des électrons dans la bande interdite.....	98
<b>Fig.IV.A.b.8</b> : Spectres de photoluminescence des films CdS recuits à l'air à différentes températures.....	99
<b>Fig.IV.B.1</b> : Variation de l'épaisseur et de la vitesse de croissance des films $Cu_xS$ déposés à 37 °C en fonction du temps de dépôt.....	100

<b>Fig.IV.B.2</b> : Spectres de diffraction (DRX) des films $\text{Cu}_x\text{S}$ préparés à $T = 37^\circ\text{C}$ pendant différents temps de dépôt.....	101
<b>Fig. IV.B.3</b> : Spectres de diffraction (DRX) des films $\text{Cu}_x\text{S}$ obtenus après 4 heures de dépôt : (a) avant et (b) après recuit sous air pendant 1 heure à $520^\circ\text{C}$ .....	102
<b>Fig.IV.B.4</b> : Images MEB (a-b-e) et spectres EDX (c-d-f) des films $\text{Cu}_x\text{S}$ préparés par CBD après (4heures) de dépôt.....	103
<b>Fig.IV.B.5</b> : Images MEB, spectres EDX et composition des films $\text{Cu}_x\text{S}$ déposés à $37^\circ\text{C}$ pendant différents temps de dépôt : (a) 1h ( $\text{Cu}_x\text{S}$ Y1), (b) 2h ( $\text{Cu}_x\text{S}$ Y2), (c) 3h ( $\text{Cu}_x\text{S}$ Y3), (d) 4h ( $\text{Cu}_x\text{S}$ Y4), (e) 4h15min ( $\text{Cu}_x\text{S}$ Y5) et (f) 5h ( $\text{Cu}_x\text{S}$ Y6).....	105
<b>Fig.IV.B.6</b> : Variation de la composition des films $\text{Cu}_x\text{S}$ déposés à $37^\circ\text{C}$ en fonction du temps de dépôt.....	105
<b>Fig.IV.B.7</b> : Schéma illustrant les possibles mécanismes de croissance du film $\text{Cu}_x\text{S}$ par étape: (a, b) couche de $\text{Cu}_x\text{S}$ formée selon le mécanisme ion par ion au premier stade. (c, d) couche formée par cluster par cluster la taille des agrégations augmente avec le temps de croissance.....	107
<b>Fig.IV.B.8</b> : Spectres Auger mesurés sur les échantillons $\text{Cu}_x\text{S}$ Y1 et $\text{Cu}_x\text{S}$ Y2 déposés à $37^\circ\text{C}$ pendant 1 et 2h, respectivement, avant et après abrasion.....	108
<b>Fig.IV.B.9</b> : Spectres de transmittance des films $\text{Cu}_x\text{S}$ élaborés à $37^\circ\text{C}$ pendant différents temps de dépôt : (a) 1h ( $\text{Cu}_x\text{S}$ Y1), (b) 2h ( $\text{Cu}_x\text{S}$ Y2), (c) 3h ( $\text{Cu}_x\text{S}$ Y3), (d) 4h ( $\text{Cu}_x\text{S}$ Y4), (e) 4,25h ( $\text{Cu}_x\text{S}$ Y5) et (f) 5 h ( $\text{Cu}_x\text{S}$ Y6).....	109
<b>Fig.IV.B.10</b> : Variation du gap optique et énergie d'Urbach des films $\text{Cu}_x\text{S}$ déposés à $37^\circ\text{C}$ pendant différents temps de dépôt.....	110
<b>Fig.IV.B.11</b> : Influence du temps de dépôt à température ambiante sur la résistance des films $\text{Cu}_x\text{S}$ déposés à $37^\circ\text{C}$ .....	110
<b>Fig.IV.B.12</b> : Influence de la température de chauffage sur la résistance des couches mince de $\text{Cu}_x\text{S}$ Y4 déposé à $37^\circ\text{C}$ pendant 4h.....	111
<b>Fig.IV.B.13</b> : Evolution de la conductivité électrique et de l'énergie d'activation des films $\text{Cu}_x\text{S}$ en fonction du temps de dépôt.....	112
<b>Fig. IV.B.14</b> : Coupe schématique de la structure $\text{Cu}_x\text{S}/\text{CdS}$ réalisée.....	112
<b>Fig.IV.B.15</b> : Allure typique des courbes enregistrées obtenue dans une structure $\text{Cu}_x\text{S}/\text{CdS}$ après recuit.....	113
<b>Fig.IV.B.16</b> : Caractéristique I-V de la structure $\text{Cu}_x\text{S}/\text{CdS}$ réalisée : (a) avant et (b) après recuit.....	113

---

*Sommaire des  
Tableaux*

---

## Chapitre I

<b>Tab.I.1</b> : Eléments de la colonne 16 (VIb).....	01
<b>Tab.I.2</b> : Structures électroniques des éléments chalcogènes.....	02
<b>Tab.I.3</b> : Sommaire des chalcogénures binaires qui ont été préparés en couches minces par CBD.....	05
<b>Tab.I.4</b> : Sommaire des chalcogénures ternaires qui ont été préparés en couches minces par CBD.....	06
<b>Tab.I.5</b> : Valeurs du produit de solubilité (à 25 °C) pour des composés préparés par le CBD.....	08
<b>Tab.I.6</b> : Quatre possibles mécanismes de croissance des films minces de chalcogénures métalliques MS par la technique CBD.....	11
<b>Tab.I.7</b> : Différentes applications de quelques chalcogénures métalliques.....	15

## Chapitre II

### Partie A CdS

<b>Tab.II.A.1</b> : Paramètres de réseau de quelques composés II-VI.....	19
<b>Tab.II.A.2</b> : Structure, taille des grains et orientation préférentielle des films minces de CdS élaborés par différentes techniques.....	19
<b>Tab.II.A.3</b> : Influence de : nature de source de Cd, valeurs de pH et température du bain sur la structure cristallines de CdS.....	21
<b>Tab.II.A.4</b> : Influence de la nature de complexe de Cd sur la structure cristalline des films CdS.....	21
<b>Tab.II.A.5</b> : Sommaire des épaisseurs et des propriétés optiques des couches minces de CdS préparés à différentes températures.....	24
<b>Tab.II.A.6</b> : Sommaire de quelques valeurs du gap optique pour des films minces de CdS et les solutions sources du Cd correspondantes.....	24
<b>Tab.II.A.7</b> : Sommaire des compositions et des propriétés électriques des films CdS croissant par CBD à différentes températures de dépôt.....	28
<b>Tab.II.A.8</b> : Variations de la conductivité à l'obscurité et de la photoconductivité des films minces de CdS déposés par CBD dans différentes conditions.....	30

*Partie B Cu<sub>x</sub>S*

<b>Tab.II.B.1</b> : Quelques sulfures de cuivre stables et métastables.....	35
<b>Tab.II.B.2</b> : Sommaire de différentes solutions constituantes des bains pour la préparation des films Cu <sub>x</sub> S par CBD.....	36
<b>Tab.II.B.3</b> : Sommaire des temps de dépôt des couches minces de sulfure de cuivre déposées par CBD à différentes températures.....	38
<b>Tab.II.B.4</b> : Sommaire de quelques épaisseurs des films Cu <sub>x</sub> S, leurs compositions et couleurs correspondant.....	40
<b>Tab.II.B.5</b> : Paramètres de réseaux du Cu <sub>2</sub> S hexagonale : (a) Chalcocite-haut et (b) Hypothétique.....	42
<b>Tab.II.B.6</b> : Paramètres structuraux du Covellite (CuS).....	43
<b>Tab.II.B.7</b> : Sommaire des structures, compositions et taille des grains des films Cu <sub>x</sub> S préparés par différentes techniques de dépôt.....	43
<b>Tab.II.B.8</b> : Sommaire de quelques propriétés optiques des films minces Cu <sub>x</sub> S de différentes compositions et diverses techniques de dépôt.....	46

*Chapitre III*

<b>Tab.III.1</b> : Paramètres de dépôt de deux séries de couches minces de CdS.....	52
<b>Tab.III.2</b> : Réactions chimiques de deux mécanismes de croissance (ion par ion et cluster par cluster) des films CdS.....	54
<b>Tab.III.3</b> : Paramètres de dépôt des couches minces de Cu <sub>x</sub> S.....	54
<b>Tab.III.4</b> : Réactions chimiques du mécanisme de croissance des films minces de CuS et Cu <sub>2</sub> S ion par ion.....	55

*Chapitre IV*

<b>Tab. IV.A.b</b> : Fiches ASTM utilisées pour déterminer les différentes phases.....	93
--	----

Introduction

*Générale*

---

## *Introduction générale*

Depuis de nombreuses années l'humanité fait face à une demande croissante en énergie. Le scénario de référence de l'Agence Internationale de l'Energie (AIE) prévoit que les besoins mondiaux en énergie primaire vont augmenter de 55 % entre 2005 et 2030 [1]. Cette croissance est la conséquence directe de la croissance démographique mondiale et la mutation progressive des nombreuses économies primaires (basées sur l'agriculture) vers des économies secondaires (basées sur la production) dans les pays en voie de développement, entraînant une raréfaction des ressources naturelles utilisées pour répondre à ce besoin en énergie. Actuellement, une très grande partie de ces ressources est d'origine fossiles (des énergies de stock) : pétrole, charbon, gaz naturel. Bien que diversifiées et abondantes, la dilapidation folle de ces ressources par l'être humain est un indicateur irréfutable qui justifie leur épuisement d'en moins d'un siècle. Mais la sûreté énergétique à long terme des pays du monde n'est pas le seul péril que fait encourir le recours aux énergies fossiles. Leur utilisation génère considérablement de dioxyde de carbone, gaz en partie responsable de l'effet de serre [2].

Pour répondre à ces préoccupations, de plus en plus des états mettent en place des politiques incitant à l'économie de l'énergie, mais aussi à sa production grâce à d'autres moyens souvent qualifiés de « propres » en référence au fait qu'ils ne génèrent pas de dioxyde de carbone [2]. Ces moyens de production sont principalement issus des énergies renouvelables qui se définissent, selon l'Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie (ADEME) [1], comme des énergies produites par des processus dont leurs ressources sont inépuisables par nature des énergies de flux. Parmi celles-ci on peut citer l'énergie éolienne (issue du vent), marémotrice (issue des mouvements des marées) ou encore l'énergie « solaire » [2].

La terre baigne dans l'énergie solaire. Cette énergie est tellement présente qu'on l'oublie souvent. Pourtant, avec  $1,56 \cdot 10^{18}$  kWh/an, l'énergie solaire incidente représente plus de 10000 fois la consommation mondiale d'énergies (environ  $1,1 \cdot 10^{14}$  kWh, c-à-d, la consommation électrique de 5,9 milliards de personnes pendant 27ans [3]). Il s'agit donc d'une énergie abondante, renouvelable, qui pourrait parfaitement couvrir la totalité ou une grande part de nos besoins énergétiques futurs.

L'Algérie avec sa situation géographique, occupe une position privilégiée dans l'exploitation de l'énergie solaire avec une durée d'ensoleillement qui varie de 2650 heures /an dans le nord à 3500 heures/an dans le sud, est l'une des plus élevées au monde. Elle reçoit le maximum d'énergie lors du solstice d'été (21 ou 22 Juin) et le minimum lors du solstice d'hiver (21 ou 22 Décembre) [3].

L'énergie solaire recouvre en réalité de nombreuses technologies, telle que la conversion photovoltaïque qui a connu un développement formidable en l'espace de 50 ans. La recherche spatiale a permis de financer les recherches initiales. La compréhension des phénomènes physiques en relation avec ces recherches a permis à de nombreux matériaux d'être développés avec succès

par la suite, et petit à petit, avec la baisse du coût des matières utilisées et une meilleure maîtrise de la technologie [2].

La conversion photovoltaïque est la transformation de l'énergie du photon en énergie électrique grâce au processus d'absorption de la lumière. Le terme « photovoltaïque » vient du grec « phos, photo » qui désigne la lumière et de « voltaïque », mot dérivé du physicien italien Alessandro VOLTA, connu pour ses travaux sur l'électricité. Une cellule photovoltaïque est donc une machine à produire de l'électricité sans mouvement circulaire, sans vapeur d'eau sous pression, sans turbine, sans refroidissement (sauf dans le cas des systèmes à concentration). Dès qu'elle est éclairée par de la lumière, elle se met à fonctionner [1]. Il s'agit ici de transformer directement la lumière du soleil en électricité, sans intermédiaire, directement grâce à un matériau semi-conducteur.

De nombreuses filières technologiques existent, se caractérisant soit par les matériaux employés, soit par leur principe même. Cependant, le principal obstacle à la pénétration du marché par le photovoltaïque est le coût de cette technologie qui rend l'électricité produite relativement trop chère pour de nombreuses applications. En effet, la plupart des cellules solaires (~99%) sont fabriquées à partir du silicium, et malgré leur bon rendement, le coût des cellules reste élevé. L'industrie du photovoltaïque doit devenir plus concurrentielle et mettre au point des matériaux, des procédés de fabrication et des systèmes de conversion plus rentables. On a donc besoin de trouver d'autres matériaux moins chers et possédant un bon rendement [3]. Dans ce contexte, une nouvelle technologie de fabrication de cellules solaires à base de chalcogénures métalliques en couches minces prometteuse et moins coûteuse (Figure 1), permettant ainsi d'obtenir des rendements tout à fait convenables (16,5% en laboratoire pour la cellule à base de CdTe et >10% pour la cellule  $\text{Cu}_x\text{S}/\text{CdS}$ ) est en train de se développer [4,5].

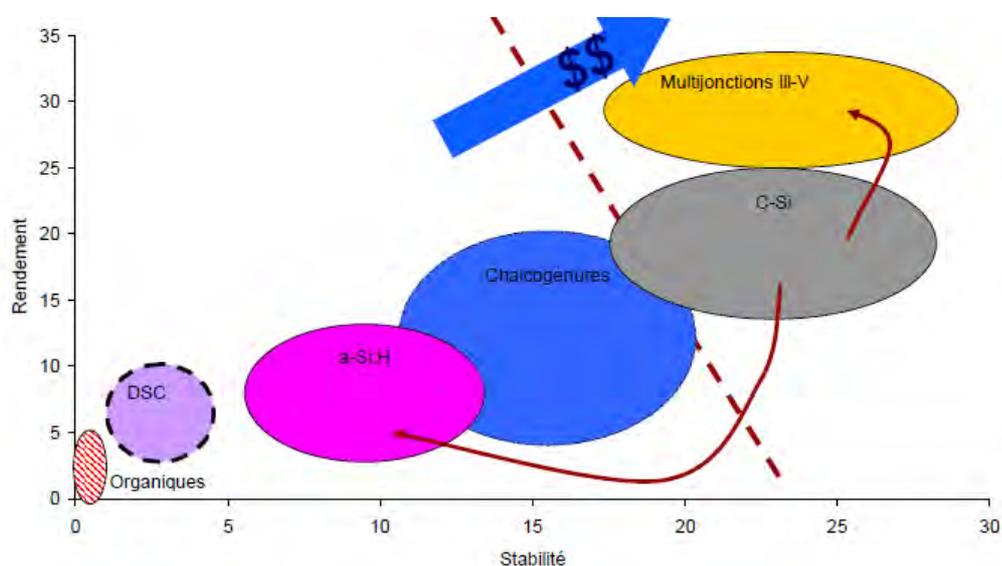


Fig. 1 : Rendement de différents matériaux semi-conducteurs utilisés dans des applications photovoltaïques [6].

Les chalcogénures métalliques sont des semi-conducteurs de plus en plus étudiés et utilisés (Figure 2), en raison de leurs propriétés physiques remarquables, dans des applications optoélectroniques ainsi que dans la fabrication des cellules solaires en tant que couches minces tampon telles que le sulfure de cadmium (CdS) ou absorbantes telles que : le sulfure de cuivre ( $\text{Cu}_x\text{S}$ ), le tellure de cadmium (CdTe) et le cuivre indium sélénium ( $\text{CuInSe}_2$ ).

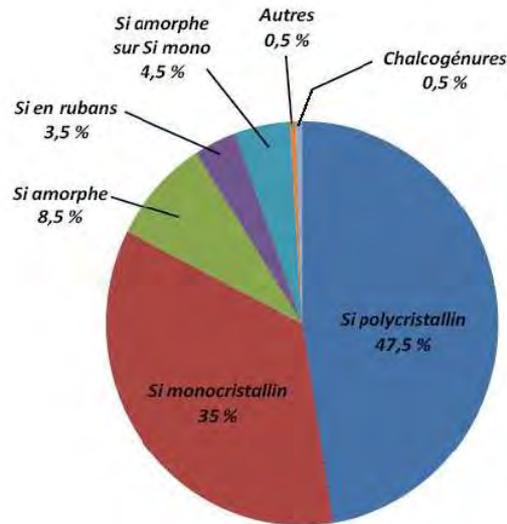


Fig. 2 : Part de marché des différentes technologies photovoltaïques en 2007 [2,6].

Dans ce travail, on s'est intéressés à l'élaboration et la caractérisation des couches minces des semi-conducteurs de types IIB-VIA et IB-VIA, les sulfures de cadmium (CdS) et de cuivre ( $\text{Cu}_x\text{S}$ ), respectivement, ainsi qu'à l'étude de leurs propriétés structurales, optiques et électriques.

Ces couches ont été préparées par une technique simple et peu coûteuse, en l'occurrence le « bain chimique CBD (Chemical Bath Deposition) ».

Le CdS et le  $\text{Cu}_x\text{S}$  sont des matériaux relativement faciles à déposer, leurs domaines d'applications sont très vastes; ils entrent dans la fabrication de divers dispositifs utilisés dans l'électronique et l'optoélectronique.

Le but de notre travail de recherche a été d'une part, de déposer des couches minces de CdS et  $\text{Cu}_x\text{S}$ , par bain chimique sous différentes conditions expérimentales et, de caractériser les propriétés physiques de ces couches ainsi que fabriquer une structure CdS/ $\text{Cu}_x\text{S}$ .

Ce manuscrit de thèse se présente en quatre chapitres :

➤ Le premier chapitre est consacré en premier lieu à présenter, en général, quelques propriétés physico-chimiques des chalcogénures métalliques, en particulier les sulfures. En deuxième lieu, nous allons décrire, en détail, la technique de dépôt de couches minces « bain chimique (CBD) » et les différents mécanismes de croissance de ces couches.

➤ Le second chapitre est une synthèse bibliographique de deux sulfures métalliques, les sulfures de cadmium et de cuivre, en rapportant, en général, leurs propriétés structurales, optiques et électriques ainsi que leurs différents domaines d'applications.

➤ Le troisième chapitre décrit les différentes étapes suivies, afin d'élaborer ces couches minces. En première partie, nous détaillons les conditions de dépôt pour chacune des trois séries de couches de CdS et  $\text{Cu}_x\text{S}$  et aussi pour une structure  $\text{Cu}_x\text{S}/\text{CdS}$  préparées par CBD. Dans la deuxième partie, nous citons les différentes techniques d'analyse utilisées pour la caractérisation de nos échantillons.

➤ Le quatrième chapitre présente les résultats expérimentaux obtenus et les discussions portant sur ces résultats observés au cours de ce travail.

Enfin, nous présentons une conclusion générale retraçant l'ensemble des résultats significatifs obtenus qui entrent dans l'amélioration de la qualité des films CdS et  $\text{Cu}_x\text{S}$ .

Chapitre 1    Chalcogénures métalliques  
Et leur  
technique de dépôt CBD

---

*Introduction*

Dans ce chapitre, nous abordons tout d'abord une généralité sur les chalcogènes et les chalcogénures métalliques, en particulier les sulfures et ensuite nous présentons une revue sur la technique de dépôt par bain chimique (CBD) de couches minces.

---

## I. Chalcogènes et chalcogénures métalliques

### I.1. Chalcogènes

#### I.1.1. Historique

En 1869, lorsque Mendeleïev proposa sa classification des éléments chimiques, les quatre premiers éléments de la famille de l'oxygène étaient déjà connus. Le groupe de ces éléments représente plus tard ceux qu'on appelle " Chalcogènes ".

Le terme « Chalcogène » a été proposé autour de 1930 par Warner Fisher, quand il a travaillé dans le groupe de "Wilhelm Biltz" à l'Université de Hanovre, pour désigner les éléments du groupe 16. Ce terme dérivant du grec ancien χαλκός (*khalkós*) signifiant « cuivre – airain (bronze) », suivi du suffixe grec γεννάω (*gène*) ou latin generare (naissance) était rapidement accepté par les chimistes allemands, dont Heinrich Remy a recommandé son usage officiel en 1938, avec l'accord des membres de la commission de l'Union Internationale de la Chimie Inorganique (plus tard IUPAC). Ensuite, il a été internationalement reconnu que les éléments : oxygène, soufre, sélénium et tellure ; qui étaient appelés « Chalcogènes » et leurs composés « Chalcogénures ».

La famille de chalcogènes compte à ce jour, six éléments : l'oxygène (O), le soufre (S), le sélénium (Se), le tellure (Te), le polonium (Po) et l'élément 116 - ununhexium (Uuh) [1].

#### I.1.2. Place de la famille d'éléments « chalcogènes » dans la classification périodique

La colonne 16 ou VIA (chalcogènes) de la classification périodique, située à droite de ce groupe de quatre colonnes (Tableau I.1), est constituée de trois éléments non-métaux (O, S, Se), de deux métalloïdes (Te, Po) et d'un métal (Uuh).

	Colonne N°			
Période N°	13	14	15	16
2	B	C	N	O
3	Al	Si	P	S
4	Ga	Ge	As	Se
5	In	Sn	Sb	Te
6	Tl	Pb	Bi	Po
7	Uut	Uuq	Uup	Uuh

Tab. I.1 : Eléments de la colonne 16 (VIA).

Tous les éléments de cette famille possèdent six électrons sur la couche de valence ( $ns^2 np^4$ ) ou  $ns^2 (n-1) d^{10} np^4$  comme le montre le tableau I.2. C'est pour cela qu'ils ont une forte tendance à capter deux électrons ou à former deux liaisons covalentes pour acquérir une couche saturée, afin de respecter la règle de l'octet [1].

Elément	Symbole	Structure électronique
Oxygène	O	[He] 2s <sup>2</sup> 2p <sup>4</sup>
Soufre	S	[Ne] 3s <sup>2</sup> 3p <sup>4</sup>
Sélénium	Se	[Ar] 3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup> 4p <sup>4</sup>
Tellure	Te	[Kr] 4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>4</sup>
Polonium	Po	[Xe] 4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup> 6p <sup>4</sup>
Unumhexium	Uuh	[Rn] 5f <sup>14</sup> 6d <sup>10</sup> 7s <sup>2</sup> 7p <sup>4</sup>

Tab.I.2: Structures électroniques des éléments chalcogènes.

L'élément soufre représente 0,60 % de la masse de la terre mais seulement 0,34 % de la masse de la croûte terrestre. Ce sont des sulfures et des sulfates (seizième place pour le classement d'abondance).

Le soufre favorise le degré d'oxydation +VI, le sélénium et le tellure le degré d'oxydation +IV.

## I.2. Chalcogénures métalliques

Les éléments de la colonne 16 forment avec les métaux et les non-métaux des composés binaires et ternaires. Tandis que, avec les métaux de transitions, S, Se et Te, forment des composés non stœchiométriques, des verres et parfois des alliages. Certains d'entre eux sont étudiés pour leurs propriétés optiques, électriques et magnétiques [1]. Aujourd'hui les recherches sur les chalcogénures préparés par diverses techniques ont abouti à de nombreuses applications : optique infrarouge, fibres optiques, imagerie thermique, cellules photovoltaïques de troisième génération, matériaux pour stockage magnétique de l'information.

Les chalcogénures sont connus pour leurs propriétés suivantes :

➤ Ils sont des substances non-équilibrées et fortement métastables. L'exposition à la lumière peut provoquer leur transformation à un état proche de l'équilibre.

➤ Ils possèdent des orbitales non-liées (paires libres), qui forment la partie supérieure des états de bande de valence. Ces orbitales peuvent être transférées à des orbitales liées et vice versa.

➤ « le volume libre » du chalcogène est relativement grand, ce qui rend la structure flexible. Le plus grand changement photo-induits des propriétés optiques a été trouvé pour des systèmes avec le plus grand volume libre.

D'après ce qui précède, les changements importants, dû à l'exposition à la lumière, dans la structure et ces propriétés sont les changements de : structure, indice de réfraction, photo-décomposition, épaisseur, coefficient d'absorption et réactivité (solubilité dans les solvants chimiques). Une partie de ces changements peut être causée par la densification, la polymérisation, l'homogénéisation des films, la formation des défauts (chargés ou neutres) et les états électroniques localisés dans les queues de bandes de conduction et de valence, etc, ...

## I.3. Sulfures métalliques

### I.3.1. Historique

Depuis longtemps déjà, un grand nombre de chimistes ont dirigé leurs recherches dans une voie qui appartient au domaine de la minéralogie autant qu'à celui de la chimie proprement dite : ils ont cherché à reproduire les différents minéraux à l'aide des moyens de laboratoires. Ces essais ont

enrichi les collections minéralogiques d'espèces dont la perfection des formes a permis de compléter et même de rectifier les connaissances des minéralogistes sur les espèces naturelles. Les sulfures métalliques ont déjà donné lieu à de nombreux travaux importants.

Le soufre possède la propriété de s'unir directement avec presque tous les métaux. Assez souvent même, la combinaison a lieu avec dégagement de lumière : c'est ce que nous offre surtout les métaux alcalins, le zinc, le plomb, le cuivre, etc. à cause de grande affinité entre le soufre et ces composés [2].

L'existence des sulfures métalliques est connue depuis longtemps ; car le soufre a toujours été regardé par les mineurs comme le minéralisateur des métaux. Les sulfures ont dû être, d'après cela, l'objet d'un grand nombre de recherches. En effet, la plupart des chimistes, les ont étudiés; mais presque tous n'ont fait que des observations partielles sur ces sortes de composés; deux seulement en ont fait de synthèse que l'expérience a confirmée : ce sont MM. Gay-Lussac et Berzelius [2].

### **I.3.2. Composition**

Certains chimistes pensent que le soufre peut se combiner en un grand nombre de proportions avec un même métal; tandis que d'autres, au contraire, croient qu'il n'existe qu'un petit nombre de combinaisons possibles entre ce corps combustible et un métal quelconque. Un métal se combine tout au plus en un aussi grand nombre de proportions avec le soufre qu'avec l'oxygène.

**a.** le proto-sulfure d'un métal quelconque contient, à quelques choses près, deux fois autant de soufre que le protoxyde de ce métal contient d'oxygène; qu'il en est de même du soufre des deuto et trito-sulfures, par rapport aux deutoxydes et tritoxydes.

**b.** dans les proto-sulfures, le soufre et les métaux sont dans les mêmes proportions que dans les sulfates et les sulfates neutres de protoxyde.

Nous appellerons proto-sulfures ceux qui correspondent au premier degré d'oxydation ; deuto-sulfures, ceux qui correspondent au second degré, etc. ; et par les sulfures, ceux qui ne correspondent à aucun degré d'oxydation. Tous les sulfures sont solides et inodores et ils n'existent pas dans la nature ; on n'en trouve que treize, savoir, les sulfures : de zinc, de fer, de manganèse, d'étain, d'arsenic, de molybdène, d'antimoine, de bismuth, de cuivre, de plomb, de mercure, d'argent, de cobalt. Quelques-uns de ces sulfures sont rares, tels que les sulfures : d'étain, de manganèse, de cobalt; tous les autres le sont beaucoup moins [2].

### **I.4. Techniques de dépôt des sulfures métalliques en couches minces**

Diverses méthodes (Figure I.1) ont été traditionnellement adoptées afin de préparer des couches minces de haute qualité de chalcogénures de métal de transition. Chaque technique a ses limites. Par exemple, les réactions à l'état solide ne se réalisent qu'à des températures élevées afin d'assurer la transition en états fondus des réactifs solides. Cependant, les techniques telles que : Spray pyrolyse, déposition en phase vapeur et évaporation sous vide exigent des températures élevées pour permettre la réussite de la formation du chalcogénures ou en particulier du sulfure, et contrairement

aux méthodes chimiques en solution telles que le dépôt hydrothermique, solvothermique, et bain chimique (CBD) qui peuvent être employées à des températures plus basses [3].

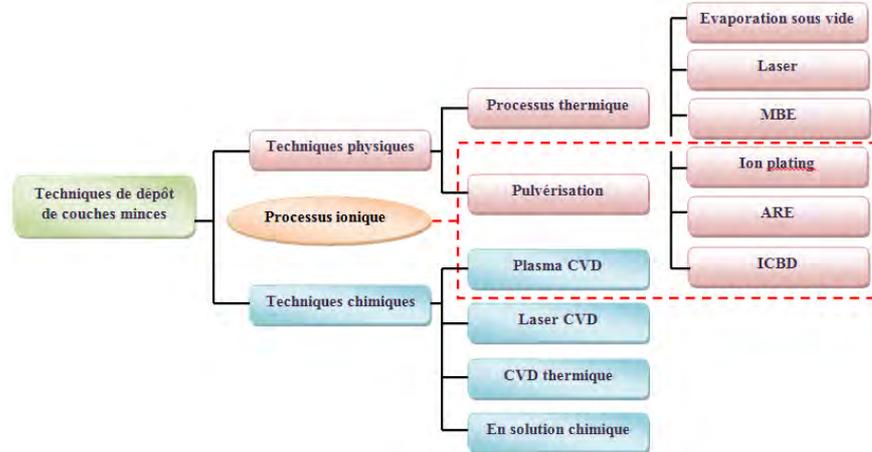


Fig.1.1 : Différentes techniques de dépôt de couches minces de sulfures métalliques [4] : (CVD) Chemical Vapor Deposition, (MBE) Molecular Beam Epitaxy, (ARE) Activated Reactive Evaporation et (ICBD) Ionized Cluster Beam Deposition.

## I.5. Technique de dépôt par bain chimique (Chemical Bath Deposition CBD)

### I.5.1. Histoire du dépôt chimique

Le dépôt chimique (DC ou CBD) des films est une technique très ancienne, nommée également, technique de croissance en solution (solution growth). Dès 1835, Liebig a présenté le premier dépôt de l'argent (le dépôt argenté de miroir) en utilisant une technique chimique en solution [5, 6]. Le premier film d'un composé semi-conducteur obtenu par CBD semble être formé de couleurs brillantes sur divers métaux à partir de solutions de thiosulfate d'acétate de plomb  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb}$ , de sulfate de cuivre  $(\text{CuSO}_4)$ , et de tartrate d'antimoine, donnant les films de PbS, le Cu-S ou le Sb-S, qui ont des couleurs "splendides" (couleurs résultant des interférences de diverses épaisseurs des films déposés) [7]. Des études récentes de ce processus général ont utilisé un mécanisme électrochimique pour quelques dépôts de thiosulfate, basé sur la dépendance du dépôt selon la nature du substrat métallique (potentiel électrochimique standard).

Beutel et al. [8-10] ont travaillé sur plusieurs types de dépôts à partir des solutions de thiosulfate en utilisant les deux techniques CBD et électrochimique. En 1884, Emerson-Reynolds [11] a présenté un dépôt des films de PbS selon la réaction entre la thiourée (thiocarbonate) et le tartrate de plomb alcalin, où le sulfure métallique est devenu très attaché comme couche spéculaire aux parois du récipient (bêcher par exemple). Une large gamme de substrats ont été employés avec succès pour ce dépôt; la porcelaine, l'ébonite, le fer, l'acier et le laiton ont été spécifiquement mentionnés.

Pendant longtemps, le CBD a été essentiellement limité à PbS et à PbSe. Le premier dépôt de CdS a eu lieu en 1961, maintenant c'est le matériau le plus étudié par cette technique [12] (bien que le dépôt de CdS à partir d'une solution de thiosulfate qui colle obstinément au « verre » a été mentionné en 1912 [13]).

Inspiré par des considérations de simplicité, d'économie et d'énergie, les techniques chimiques ont été nécessairement employées afin de déposer des couches minces en grandes surfaces et à partir d'une phase liquide en l'occurrence : le dépôt électrolytique (électrodéposition), électrophorèse, électroless, spray pyrolyse, dip coating et dépôt par bain chimique [14,15].

La gamme des chalcogénures métalliques, déposés par CBD, a été graduellement développée, en particulier dans les années 80, pour inclure des sulfures et des séléniures " binaires ou ternaires " de plusieurs métaux et également quelques oxydes (Tableaux I.1 et I.2). En revanche, ces dernières années, la recherche sur les sulfures métalliques semi-conducteurs du type  $M_xS_y$ , tels que, les composés de groupe IB-VIA, IIB-VIA, IVA-VIA, VA-VIA, VIB-VIA et  $A_2S_3$ - $M_2S_3$ - $M'S$  ( $A = Ga, In$ ;  $M =$  métal trivalent,  $M' =$  métal divalent) avait été rapidement développé en raison des excellentes propriétés physiques aussi bien que chimiques de ces matériaux [16].

Le Tableau I.3 montre quelques chalcogénures binaires ayant été préparés à l'aide de la technique CBD et rapportés par plusieurs auteurs [3]:

Chalcogénures binaires			
Sulfures métalliques		Séléniures métalliques	
Composition	Famille de chalcogénures	Composition	Famille de chalcogénures
$As_2S_3$	VA-VIA	-	-
$Ag_2S$	IB-VIA	-	-
$BeS$	IIA-VIA	-	-
$Bi_2S_3$	VA-VIA	$Bi_2Se_3$	VB-VIB
$CdS$	IIB-VIA	$CdSe$	IIB-VIB
$CoS$	VIII-VIA	$CoSe$	VIII-VIB
$Cu_xS$	IB-VIA	$Cu_xSe$	IB-VIB
$HgS$	IIB-VIA	$HgSe$	IIB-VIB
$In_2S_3$	IIIA-VIA	-	-
$MnS$	VIIIB-VIA	-	-
$MoS_2$	VIB-VIA	$MoSe_2$	VIA-VIB
$NiS$	VIII-VIA	$NiSe$	VIII-VIB
$PbS$	IVB-VIA	$PbSe$	IVB-VIB
$PdS_2$	VIII-VIA	-	-
$Sb_2S_3$	VB-VIA	$Sb_2Se_3$	VB-VIB
$SnS_x$	IVB-VIA	$SnSe_x$	IVB-VIB
$TiS$	IIIB-VIA	$TiSe$	IIIB-VIB
$ZnS$	IIB-VIA	$ZnSe$	IIB-VIB

Tab. I.3 : Sommaire des chalcogénures binaires qui ont été préparés en couches minces par CBD [3].

Le Tableau I.4 présente un sommaire des chalcogénures ternaires actuellement connus, préparés par la technique CBD :

Chalcogénures ternaires			
Sulfures métalliques		Sélénures métalliques	
Composition	Famille de chalcogénure	Composition	Famille de chalcogénure
AgBiS <sub>2</sub>	IB-VB-VIB	AgSbSe	IB-VB-VIB
CdCr <sub>2</sub> S <sub>4</sub>	IIB-VIA-VIB	CdHgSe	IIB-IIB-VIB
Cd <sub>x</sub> Pb <sub>1-x</sub> S	IIB-IVB-VIA	Cd <sub>1-x</sub> Pb <sub>x</sub> Se	IIB-IVB-VIB
Cd <sub>x</sub> Zn <sub>1-x</sub> S	IIB-IIB-VIA	Cd <sub>x</sub> Zn <sub>1-x</sub> Se	IIB-IIB-VIB
CdTe <sub>x</sub> Se <sub>1-x</sub>	IIB-VIB-VIA	CdS <sub>x</sub> Se <sub>1-x</sub>	IIB-VIB-VIB
CuBiS <sub>2</sub>	IB-VB-VIA	-	-
CuInS <sub>2</sub>	IB-IIIIB-VIA	CuInSe <sub>2</sub>	IB-IIIIB-VIB
HgCr <sub>2</sub> S <sub>4</sub>	IIB-VIA-VIB	In(OH) <sub>x</sub> S <sub>y</sub>	IIIIB(VIBIA)VIB
Pb <sub>1-x</sub> Fe <sub>x</sub> S	IVB-VIII-VIB	-	-
Pb <sub>1-x</sub> Hg <sub>x</sub> S	IVB-IIB-VIB	PbSnS <sub>3</sub>	IVB-IVB-VIB
ZnS <sub>x</sub> (OH) <sub>1-x</sub>	IIB-VIB(VIBIA)	ZnS <sub>x</sub> Se <sub>1-x</sub>	IIB-VIB-VIB

Tab. I.4 : Sommaire des chalcogénures ternaires qui ont été préparés en couches minces par CBD [3].

### I.5.2. Avantages de la technique CBD

En 1982, on comptait, approximativement vingt matériaux chalcogénures qui peuvent être synthétisés par cette technique. Le nombre de matériaux connus excède maintenant 50, dont la plupart sont des semi-conducteurs. Les raisons de cette augmentation peuvent être liées aux avantages de la technique prometteuse et attrayante CBD. Cette technique :

- semble être relativement simple et sûre [17] en raison de la facilité d'application sur une large gamme de composés chalcogénures.
- a une grande flexibilité concernant le choix de substrat.
- Peu coûteuse. Cependant, des équipements expérimentaux très économiques et non nombreux requis dans le dépôt de film. C'est une technique utile et excellente pour le dépôt des nanomatériaux [18-20] tels que les films polycristallins de CdS pour des applications de dispositifs photovoltaïques optimaux.
- a la possibilité de déposer des films minces homogènes, adhérents et reproductibles sur une grande surface [21].
- se réalise à basses températures aussi bien qu'à températures relativement élevées.
- est un processus lent, qui favorise la meilleure orientation des cristallites avec une structure améliorée de grain [22].

Des études ont montré que la méthode CBD est lente, dans laquelle le temps de réaction exigé est parfois, de plusieurs heures, voire des dizaines d'heures [23].

Depuis 1982, plusieurs articles et revues ont été publiés se rapportant à la préparation des couches minces de chalcogénures par CBD. Les chalcogénures de : cadmium, plomb et zinc sont les composés les plus fréquemment préparés par la technique CBD. Un certain nombre de chalcogénures ternaires ont été également préparés [3]. Le dépôt chimique est d'une grande importance surtout après avoir déposé chimiquement des films de CdS sur CdTe (et, plus tard, sur des films de CuInSe<sub>2</sub>) afin de fabriquer des cellules photovoltaïques (PV) plus efficaces en comparant à celles du CdS obtenues par évaporation. Le premier travail de CdS déposé par CBD utilisé en couche mince dans les cellules photovoltaïques a été mené par d'Uda et al. [24]. Birkmire

et al. [25] ont montré que la couche de CdS obtenue par CBD était aussi bonne que celle de (Cd,Zn)S préparée par évaporation en tant qu'associé d'hétérojonction dans les cellules solaires de CuInSe<sub>2</sub>, donnant 10,6% d'efficacité. Deux ans après, le rendement des cellules de CuInSe<sub>2</sub> employant CdS (CBD) avait augmenté jusqu'à 12,8 % [26].

### I.5.3. Principes de base du dépôt par CBD

Le dépôt chimique des films sur un substrat solide est dû à des réactions qui se produisent dans une solution aqueuse (bain chimique). Le CBD est une technique dans laquelle les couches minces sont déposées sur des substrats immergés dans des solutions diluées contenant des ions métalliques et une source de chalcogénure [23]. Un agent complexant est employé pour limiter l'hydrolyse de l'ion métallique et pour donner une certaine stabilité au bain. La technique dans ces conditions se porte sur le dégagement lent des ions chalcogènes (le soufre par exemple) dans la solution dans laquelle l'ion métallique libre est complexé à basse concentration. La formation de film sur le substrat a lieu quand le produit ionique excède le produit de solubilité  $K_{sp}$ .

Dans le CBD, il faut contrôler le taux des réactions de telle sorte qu'elles se produisent assez lentement pour permettre au chalcogénure métallique de se former progressivement sur le substrat ; soit de diffuser et d'adhérer au substrat lui-même (premières phases du dépôt) ou sur un film croissant, plutôt que d'avoir des agrégats de grandes particules (clusters) dans la solution. Ce contrôle du taux peut être accompli en produisant lentement du soufre dans la solution de dépôt. Le taux de génération du chalcogène, donc le taux de réaction, peut être contrôlé par un certain nombre de paramètres, en particulier la concentration du précurseur source de soufre (comme la thiourée), la température et le pH de la solution.

Bien que le CBD puisse être effectué dans les solutions acides et alcalines, la plupart des réactions CBD sont effectuées dans des solutions alcalines. Pour empêcher la précipitation des hydroxydes métalliques dans la solution de dépôt ou, en général, pour réduire la précipitation spontanée, l'ion métallique doit être complexé. Le complexant ne doit pas être trop faible, afin d'empêcher la précipitation en solution de l'hydroxyde, et pas trop fort pour ne pas empêcher le dépôt du film [5].

La déposition des couches minces de sulfures métalliques tels que CdS ou Cu<sub>x</sub>S est basée sur la précipitation contrôlée du matériau. En revanche, le dégagement lent des ions de soufre par l'intermédiaire de l'hydrolyse contrôlée de la thiourée, la présence du sel de métal (cadmium ou de cuivre) et du NH<sub>3</sub> facilitent la précipitation uniforme sur le substrat [27,28].

#### a. Produit de solubilité

Les principes de base du procédé CBD sont similaires à ceux de toutes les réactions de précipitation à partir d'une solution aqueuse et ils sont basés sur la solubilité relative du matériau à déposer. Un concept nécessaire pour comprendre les mécanismes du dépôt chimique est celui du

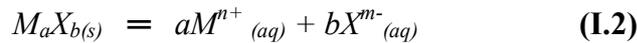
produit de solubilité ( $K_{sp}$ ) qui est souvent utile pour avoir une idée sur les concentrations exigées des ions en solution avant qu'il n'y ait précipitation.

Les concentrations d'équilibre des ions en solution sont définies par la formule du produit de solubilité ( $K_{sp}$ ) (équation I.1) qui donne la solubilité d'un sel ionique faiblement soluble (sel considéré insoluble tel que CdS ou  $Cu_xS$ ) à l'équilibre [3,29]:

$$K_{sp} = [M_n^+]^a [X_m^-]^b \quad (I.1)$$

où  $K_{sp}$  est la constante de solubilité et  $[M_n^+]^a [X_m^-]^b$  est le produit ionique de solubilité ( $PI$ ). La précipitation se produit quand  $PI > K_{sp}$ .

Les ions  $aM_n^+$  et  $bX_m^-$  sont formés à partir du solide comme le montre l'équation de dissolution (équation I.2) :



Plus le sel est plus soluble, plus le produit ionique est grand et par conséquent le  $K_{sp}$  est grand.

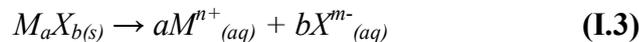
Une liste des valeurs approximatives de  $K_{sp}$  pour certains semi-conducteurs et sels utilisés dans le processus (CBD) est donnée dans le Tableau I.5:

Solide	$K_{sp}$	Solide	$K_{sp}$	Solide	$K_{sp}$	Solide	$K_{sp}$
Ag <sub>2</sub> S	$3.10^{-50}$	CdSe	$4.10^{-35}$	FeS	$10^{-18}$	Pb(OH) <sub>2</sub>	$10^{-15}-10^{-20}$
Ag <sub>2</sub> Se	$10^{-54}$	CdTe	$10^{-42}$	HgS	$6.10^{-53}$	PbS	$10^{-28}$
AgCl	$2.10^{-10}$	Co(OH) <sub>2</sub>	$5.10^{-15}$	HgSe	$4.10^{-59}$	PbSe	$10^{-37}$
AgBr	$8.10^{-13}$	CoS	$10^{-21}$	In(OH) <sub>3</sub>	$6.10^{-34}$	Sn(OH) <sub>2</sub>	$5.10^{-28}$
AgI	$10^{-16}$	CuOH	$10^{-14}$	In <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	$6.10^{-76}$	Sn(OH) <sub>4</sub>	$10^{-56}$
As <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	$2.10^{-22}$	Cu(OH) <sub>2</sub>	$2.10^{-20}$	Mn(OH) <sub>2</sub>	$5.10^{-13}$	SnS	$10^{-26}$
Bi <sub>2</sub> Se <sub>3</sub>	$6.10^{-31}$	<b>Cu<sub>2</sub>S</b>	<b><math>10^{-48}</math></b>	MnS	$10^{-13}$	SnS <sub>2</sub>	$6.10^{-57}$
Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	$10^{-100}$	<b>CuS</b>	<b><math>5.10^{-36}</math></b>	Ni(OH) <sub>2</sub>	$3.10^{-16}$	SnSe	$5.10^{-34}$
Bi <sub>2</sub> Se <sub>3</sub>	$10^{-130}$	CuSe	$2.10^{-40}$	NiS	$10^{-21}$	Zn(OH) <sub>2</sub>	$10^{-16}$
Cd(OH) <sub>2</sub>	$22.10^{-14}$	Fe(OH) <sub>2</sub>	$5.10^{-17}$	NiSe	$2.10^{-26}$	ZnS	$3.10^{-25}$
<b>CdS</b>	<b><math>10^{-28}</math></b>	Fe(OH) <sub>3</sub>	$3.10^{-39}$	PbCO <sub>3</sub>	$10^{-13}$	ZnSe	$10^{-27}$

Tab. I.5 : Valeurs du produit de solubilité (à 25 °C) pour des composés préparés par le CBD [5, 29].

Les valeurs de  $K_{sp}$  pour des oxydes ne sont pas aussi facilement disponibles par rapport à celles des sulfures et des séléniures. Cependant, il est à noter que le dépôt des oxydes se réalise souvent par l'intermédiaire d'un hydroxyde ou d'un oxyde hydraté, et la valeur appropriée de  $K_{sp}$  sera celle de l'hydroxyde ou de l'oxyde hydraté.

Le  $K_{sp}$  peut être tiré théoriquement des énergies libres de formation des espèces participantes dans les équilibres de dissolution. Ainsi, pour l'équilibre :



L'énergie libre de dissolution est donnée par :

$$\Delta G^0 = a \Delta G^0(aM^{c+}_{(aq)}) + b \Delta G^0(X^{m-}_{(aq)}) - \Delta G^0(M_aX_{b(s)}) \quad (I.4)$$

et d'après :

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_{sp} \quad (I.5)$$

On tire la constante  $K_{sp}$  :

$$\ln K_{sp} = -\frac{\Delta G^0}{RT} \quad (I.6)$$

### b. Complexation

Le procédé CBD est modifié afin de contrôler les réactions chimiques afin d'éliminer ou de réduire la formation rapide et spontanée en solution (c'est la précipitation homogène : elle se produit en solution et non pas sur le substrat) du composé souhaité. La plupart des réactions CBD sont effectuées dans une solution alcaline. Alors pour contrôler la réaction chimique en solution:

#### ➤ Première méthode

Elle est assurée par la complexation des ions métalliques, en ajoutant un agent complexant (souvent appelé ligand, puisque les agents complexant aux cations « des ions positifs » sont des donneurs d'électrons), car le complexant abaisse également la concentration des ions libres du métal, qui aide à empêcher la précipitation homogène [30]. Pendant que le complexe dissocie, l'équation I.7 s'applique (en assumant qu'un ion de métal est avec une charge de 2+) :



À n'importe quelle température, la concentration des ions libres du métal est donnée par

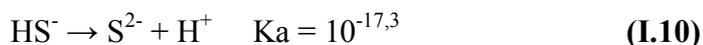
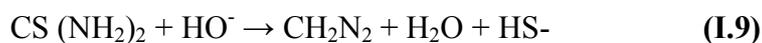
l'équation I.8 :

$$K_s = \frac{[M^{2+}][A]}{[M(A)^{2+}]} \quad (\text{I.8})$$

Dans cette équation,  $K_s$  est la constante de stabilité de l'ion complexe. Un complexe avec une valeur petite de  $K_s$  est plus stable que celui ayant une constante plus élevée et il aura donc en solution, une concentration des ions du métal plus faible. En contrôlant la concentration et la température du réactif complexant, la concentration des ions du métal en solution peut également être contrôlée. Si ces ions peuvent atteindre une surface solide, alors cela mène à la formation d'un film par CBD.

#### ➤ Deuxième méthode

Elle est assurée par la génération lente et uniforme des ions chalcogènes en solution. La thiourée est généralement choisie comme source d'ion de soufre pour des sulfures métalliques et elle est considérée comme un producteur des ions de soufre selon les équations I.9 et I.10 :



L'équation I.10 peut également être écrite en termes de concentration d'ion d'hydroxyde  $HO^-$ :



Dans les solutions modérément alcalines avec  $pH \sim 11$  (une valeur de  $pH$  de beaucoup de bains chimiques des techniques CBD), la concentration des ions de soufre  $S^{2-}$  peut être écrite en termes de  $HS^-$ , en donnant  $[HS^-] = 10^{-4,3}$ . Ceci démontre que la plupart des ions de soufre seront présents sous forme de  $HS^-$  plutôt que  $S^{2-}$ . Les facteurs principaux qui contrôlent le taux de génération des ions  $M^{2+}$  et  $S^{2-}$  sont : la concentration des ions, le  $pH$  et la température du bain.

Également avec la précipitation homogène des sulfures métalliques, la formation des couches minces se produit seulement quand le produit ionique des ions de métal et de chalcogène excède le produit de solubilité du chalcogénure métallique correspondant.

#### **I.5.4. Quels sont les matériaux qui peuvent être déposés par CBD?**

En principe, le CBD peut être employé pour déposer un composé qui doit satisfaire quatre conditions générales de base [5, 31, 32] :

- a. Le composé peut être formé par une simple précipitation. Généralement, cette précipitation se rapporte à la formation d'un composé stœchiométrique constitué par une réaction ionique.
- b. Le composé doit être relativement (et de préférence fortement) insoluble dans la solution utilisée ( $K_S = 10^{-28}$  pour le CdS,  $10^{-48}$  et  $5.10^{-36}$  pour le CuS et Cu<sub>2</sub>S, respectivement).
- c. Le composé doit être chimiquement stable dans la solution.
- d. Si la réaction se fait par l'intermédiaire de l'anion libre (l'ion S<sup>2-</sup> dans le dépôt de CdS ou Cu<sub>x</sub>S), alors cet anion doit être, relativement, produit lentement (pour empêcher toute précipitation brusque). Si la réaction est de type décomposition complexe, alors la décomposition du complexe métallique doit, pareillement, se produire lentement (voir le paragraphe I.5.5).

#### **I.5.5. Types de mécanismes de dépôt chimiques (CBD)**

Le mécanisme du procédé CBD est souvent peu clair malgré que la technique CBD ait été adoptée pendant longtemps et que les réactions impliquées semblent être tout à fait directes. Il y a une bonne raison pour cela : plusieurs mécanismes impliqués lors de la déposition chimique CBD sont possible pour la préparation d'un composé. En revanche, il y a deux types fondamentaux différents de mécanismes de croissance des films par la technique CBD [33-35] à savoir :

- **Mécanisme de croissance ion par ion** : la formation de groupes de molécules simples et isolées (des noyaux de chalcogénures) à partir de la réaction entre des ions sur la surface du substrat suivie par la croissance de ces noyaux formant par la suite un cristal ou une particule.
- **Mécanisme de croissance cluster par cluster** : la formation d'une phase solide intermédiaire (hydroxyde métallique) sous forme des colloïdes dans la solution, dont ils s'adsorbent sur le substrat et se coagulent (deviennent des clusters ou des amas) pour former un film. Les particules colloïdales peuvent également s'agréger en solution pour former des clusters stables qui ne se déposent pas sur une surface solide.

Ces deux mécanismes peuvent être, à leur tour, divisés en deux comme le montre le tableau I.6.

En conclusion, il y a quatre types fondamentaux différents et possibles de mécanismes de croissance par CBD [33-35], en utilisant de la thiourée (CS(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>) comme exemple pour la déposition d'un chalcogénure métallique MS (assumant que le nombre d'oxydation de l'ion métallique est 2+ (M<sup>2+</sup>)). Les recherches sur les mécanismes de croissance des couches minces déposées par la technique CBD se sont concentrées sur les chalcogénures de : cadmium, plomb et

zinc. O'Brien et Mc Aleese [36] suggèrent que ces mécanismes de croissance ne sont pas bien définis.

Mécanismes de croissance	Type de mécanisme	Réactions chimiques possibles
ion par ion	Simple	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Dissociation du complexe pour libérer les ions de <math>M^{2+}</math> :  <math>M(NH_3)_4^{2+} \rightarrow M^{2+} + 4NH_3</math> (I.12)</li> <li>- Formation de l'ion de soufre :  <math>CS(NH_2)_2 + HO^- = S^{2-} + CN_2H_2 + 2H_2O</math> (I.13)</li> <li>- Formation de MS par une réaction ionique :  <math>M^{2+} + S^{2-} \rightarrow \text{noyau « MS »} \rightarrow \text{particule « MS »}</math> (I.14)            (Nucléation et croissance)</li> </ul>
	Complexe	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Complexation des ions libres <math>Cd^{2+}</math> et la formation d'un ion complexé:  <math>CS(NH_2)_2 + M^{2+} = [(NH_2)_2SC-M]^{2+}</math> (I.15)</li> <li>- Hydrolyse de l'ion complexé par la cassure de la liaison S-C pour former le MS :  <math>[(NH_2)_2SC-M]^{2+} + 2HO^- \rightarrow MS + CN_2H_2 + 2H_2O</math> (I.16)            (Nucléation et croissance)</li> </ul>
Cluster par cluster	Simple	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Formation de l'hydroxyde métallique :  <math>M^{2+} + 2HO^- \rightarrow \text{noyau « M(OH)}_2 \text{ »}</math> (I.17)</li> <li>- Formation de l'ion de soufre :  <math>CS(NH_2)_2 + HO^- = S^{2-} + CN_2H_2 + 2H_2O</math> (I.18)</li> <li>- Réaction de l'hydroxyde avec l'ion de soufre : (I.19)  <math>\text{noyau « M(OH)}_2 \text{ »} + S^{2-} \rightarrow \text{noyau « MS »} + 2HO^- \rightarrow \text{particule « MS »}</math>            (Nucléation et croissance)</li> </ul>
	Complexe	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Formation d'un complexe contenant un ligand d'Amine :  <math>[M(OH)_2]_n + CS(NH_2)_2 = [M(OH)_2]_{n-1}(OH)_2M-S-C(NH_2)_2</math> (I.20)</li> <li>- Formation de MS par la décomposition du complexe où la liaison S-C de la thiourée se brise : (I.21)  <math>[M(OH)_2]_{n-1}(OH)_2M-S-C(NH_2)_2 \rightarrow [M(OH)_2]_{n-1}MS + CN_2H_2 + 2H_2O</math>            (Nucléation et croissance)</li> </ul>

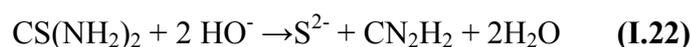
Tab. I.6 : Quatre possibles mécanismes de croissance des films minces de chalcogénures métalliques MS par la technique CBD.

En revanche, pour former un film épais de MS, des conditions doivent être choisies de sorte que, la précipitation en volume (en solution) soit empêchée ou au moins ralentie énergétiquement.

On utilise la thiourée comme source de soufre qui se décompose lentement permettant ainsi la formation lente du chalcogénure métallique MS [33-35].

Les précurseurs de chalcogène (sources de soufre) possèdent beaucoup de faveurs. D'une part ils peuvent former des ions chalcogènes (mécanisme simple), et d'autre part, des complexes avec des ions métalliques (mécanisme complexe).

Dans le cas de la décomposition de la thiourée en ions de soufre  $S^{2-}$  (mécanisme simple) qui s'effectue dans une solution alcaline (équation I.22), un complexant, tel que  $NH_4OH$  est nécessaire pour garder, aussi, l'ion métallique  $M^{2+}$  dans la solution et, en même temps, pour empêcher l'hydroxyde  $M(OH)_2$  de se précipiter dans la solution (comme expliqué par I.17).



La décomposition du précurseur de chalcogène (équations I.12 et I.13) et le taux de formation de MS peuvent être contrôlés simultanément par plusieurs paramètres tels que la température, le pH et la concentration. Le contrôle du taux de réaction permet d'avoir une concentration des ions  $S^{2-}$  aussi faible et possible (en utilisant de basses températures et/ou de pH relativement faible en milieu alcalin  $\sim 9$ ). En principe, même aux concentrations des ions libres  $M^{2+}$  relativement élevées, le taux de dépôt de MS devrait être facilement contrôlé. Cette concentration  $[S^{2-}]$  est plus importante à haute température que celle à température ambiante à cause de la décomposition de la thiourée à température élevée. Naturellement, le MS devrait former un film sur le substrat et (au moins idéalement) ne se précipite pas dans la solution [5].

Le précurseur de chalcogène est, également, un complexant fort pour le métal ou l'hydroxyde métallique (mécanisme complexe), alors, il peut également être employé, en général, en tant que complexant (équations I.16 et I.21). Cependant, le M-thiourée ( $[(NH_2)_2CS-M]^{2+}$ ) est un complexe très instable.

Dans le cas de la complexité forte entre le composé de chalcogène (la thiourée  $CS(NH_2)_2$ ) et l'ion métallique  $M^{2+}$  (équation I.16) [ou l'hydroxyde métallique  $M(OH)_2$  (équation I.21)], il semble plus logique que la liaison faible de C-S dans la thiourée se casse plus facilement que celle du complexe métal-composé de chalcogène [ou du hydroxyde – composé de chalcogène] qui est une liaison très forte [5]. Aussi, la production de film MS par la formation intermédiaire de l'hydroxyde métallique  $M(OH)_2$  est réalisée que si le  $K_{sp}$  du MS est beaucoup plus petit que celui du  $M(OH)_2$  ( $2 \times 10^{-14}$  du  $Cd(OH)_2$ ). Autrement dit l'énergie libre de formation de MS est beaucoup plus élevée que celle de  $M(OH)_2$ ; le soufre remplacera facilement l'hydroxyde dans le cas du  $M(OH)_2$ . Toutefois, la conversion du  $M(OH)_2$  en MS n'est possible que s'il y a une faible concentration des ions  $S^{2-}$ .

Le rôle du  $M(OH)_2$  dans le dépôt des sulfures métalliques MS (et d'autres chalcogénures métalliques) a été amplement étudié. Kitaev et al. [37,5] ont présenté un traitement thermodynamique théorique du système  $Cd^{2+}/NH_4OH/CS(NH_2)_2$  pour montrer quand est-ce que le  $Cd(OH)_2$  en particulier ou le  $M(OH)_2$  en général, devrait être présent comme phase solide intermédiaire dans la solution de dépôt de MS. Betenekov et al. [38, 5] ont suggéré que le  $Cd(OH)_2$  se forme initialement sur le substrat et favorise, par conséquent, la décomposition de la thiourée.

Les figures I.2 et I.3, montrent les dispositifs de base des mécanismes ion par ion et hydroxyde (cluster par cluster) formant des films, respectivement.

La formation de film selon la décomposition complexe est similaire aux mécanismes précédents (Figure I.4) [5].

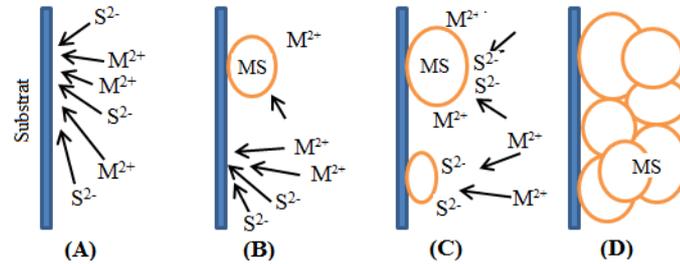


Fig. I.2 : Diagramme montrant les étapes probables du mécanisme ion par ion.

**A:** Diffusion des ions  $M^{2+}$  et  $S^{2-}$  au substrat. **B:** Nucléation des ions  $M^{2+}$  et  $S^{2-}$  formant un nucléon de MS sur le substrat, **C:** Croissance du nucléon de MS par l'adsorption des ions  $M^{2+}$  et  $S^{2-}$  de la solution et la nucléation de nouveaux cristaux de MS. (croissance et nucléation simultanées), **D:** Croissance continue des cristaux de MS, liés entre eux par des forces de Van Der Waals (probablement aussi par des interactions chimiques).

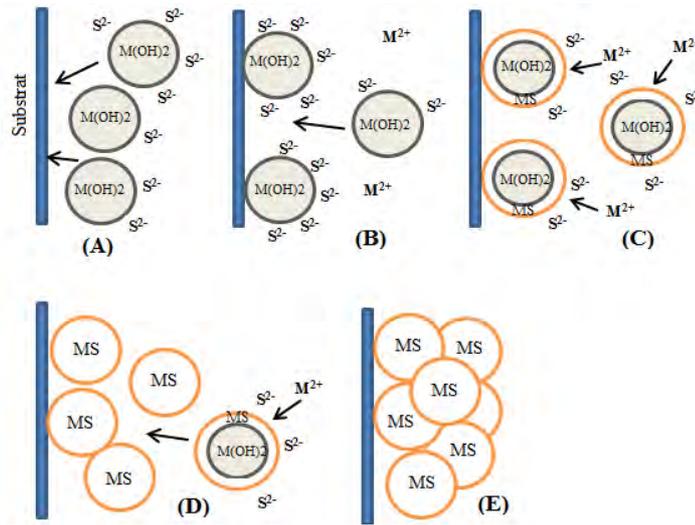


Fig. I.3 : Diagramme montrant les étapes probables selon le mécanisme d'hydroxyde.

**A :** Diffusion des particules colloïdales d'hydroxyde  $M(OH)_2$  au substrat, où elles adhèrent (**B**) et réagissent avec des ions  $S^{2-}$  (soit générées de manière homogène en solution ou catalysées par la surface d'hydroxyde).

Cette réaction a comme conséquence l'échange de l'hydroxyde HO par le soufre  $S^{2-}$ , elle commence probablement à la surface du colloïde et progresse vers l'intérieur (**C**). Cette réaction se produira simultanément aux surfaces des colloïdes adsorbés par le substrat et à ceux dispersés dans la solution. La réaction continuera (aussi longtemps que l'approvisionnement en soufre continue) jusqu'à ce que la plupart des hydroxydes soient transformés en soufre (**D**); par la suite les premières particules formées de MS adhèrent entre elles et s'agrègent pour donner un film (**E**); habituellement les particules non adsorbées agrègeront et se précipiteront dans la solution.

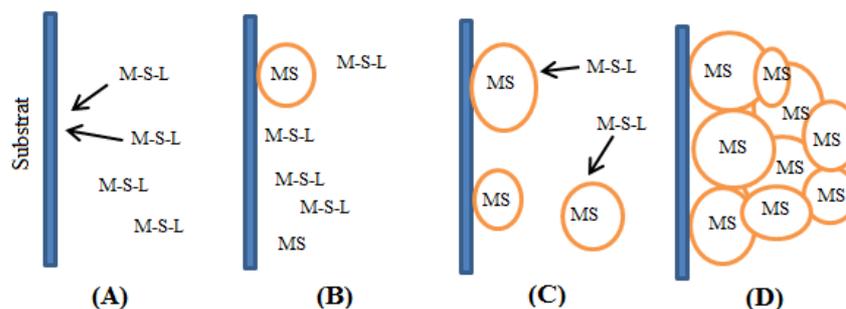


Fig. I.4 : Diagramme illustrant les étapes possibles dans le mécanisme de la décomposition complexe. le complexe ( $M-S-L$ , où  $L$  est un ligand ou une partie de  $S$  formant des espèces) se décompose en MS sur le substrat (probablement catalysé par le substrat) et, jusqu'à un degré plus ou moins élevé, aussi de façon homogène dans la solution (**A**, **B**). Les noyaux de MS formés se développent par l'adsorption et la décomposition d'une espèce plus complexe (**C**) jusqu'à ce qu'un film de cristaux agrégés soit formé (**D**) de la même manière que celle des deux mécanismes précédents.

Les études entreprises sur les chalcogénures métalliques préparés par le procédé CBD fournissent des informations importantes et utiles afin d'identifier les mécanismes de croissance des films minces de sulfure de cadmium ou de cuivre. Cependant, il y a des différences entre le sulfure de cuivre et d'autres chalcogénures métalliques. Par exemple, pour le sulfure de cadmium CdS, les mécanismes impliquent simplement la combinaison des ions de cadmium et ceux de soufre (ou par la formation intermédiaire de l'hydroxyde métallique) afin de former une seule structure cristalline. Cependant, dans le système de sulfure de cuivre, il y a des étapes supplémentaires à considérer, la plus particulière est la transformation requise de  $\text{Cu}^{2+}$  à  $\text{Cu}^+$  pour la formation de toutes les phases du sulfure de cuivre  $\text{Cu}_x\text{S}$  [3].

### **I.5.6. Cinétique de déposition des films minces par CBD**

En raison des différents mécanismes qui peuvent exister dans le processus de CBD, la cinétique peut varier largement d'un dépôt à un autre, ceci est due à la variété de gammes d'énergies d'activation trouvées (généralement non mesurées, mais souvent pour tirer quelques conclusions).

Quant à la durée, que peut prendre un dépôt, est de quelques minutes ; mais il y a des dépôts qui peuvent durer plusieurs jours.

Les études de la cinétique, qui concerne la croissance des films par CBD, présentent trois étapes ; dans la plupart des cas : une période d'incubation au début du processus où aucune croissance ne s'est révélée, une région de croissance approximativement linéaire, et en dernier une étape d'arrêt de croissance (Figure I.5). Il a été constaté que la cinétique de croissance est souvent indépendante du type du mécanisme de dépôt.

Il est très simple d'expliquer la croissance du mécanisme d'ion par ion. Le dépôt commence dès que la concentration du chalcogénure métallique est assez forte (atteindre le produit de solubilité  $K_{sp}$ ) pour permettre à la nucléation de se former (c'est la période d'incubation correspondant au revêtement du substrat par des nucléons de chalcogénure métallique). Par conséquent, la croissance s'effectue alors sur ces premiers nucléons simultanément avec une continuité de nucléation (c'est la région approximativement linéaire de la croissance). Une fois le réactif limitateur est épuisé, la croissance commence à ralentir et s'arrêter par la suite (c'est la troisième région de la figure I.5).

Pour le mécanisme de cluster par cluster, la croissance et l'arrêt peuvent être expliqués de manière similaire que précédemment. Cependant, la période d'incubation est moins évidente. Le cluster d'hydroxyde commence à être adsorbé par le substrat juste après son immersion dans la solution, néanmoins les expériences ont prouvé que la croissance du film ne se produit qu'après un certain temps (c'est le temps d'incubation). Cette assertion n'est pas toute à fait claire, elle est due au fait que les particules d'hydroxyde ne forment pas souvent un film, malgré l'adsorption primaire en surface. Toutefois, le film ne commence à se développer qu'après la formation de chalcogénure métallique (un minimum de concentration d'ion de chalcogène est indispensable).

Si la réaction est menée jusqu'à sa fin (l'étape d'arrêt est atteinte), l'épaisseur finale de plusieurs films déposés par CBD peut atteindre quelques centaines de nanomètres, elle peut même atteindre un micron ou plus dans certains cas. L'épaisseur finale dépend énormément des paramètres de dépôt. Pour un cas extrême, l'ajout du soufre à une solution des ions de métal (Cd ou Cu par exemple) donnera immédiatement un précipité de CdS ou  $\text{Cu}_x\text{S}$ . Pour une réaction CBD normale, si la précipitation se produit de manière homogène en solution, l'épaisseur de la couche finale reste très réduite à cause de la perte du précipité en solution. Par conséquent, on constate que le processus d'ion par ion, très peu lié à une précipitation homogène, aura une plus grande épaisseur finale que celui du processus de cluster, pour les mêmes concentrations initiales en réactifs [5, 39, 40].

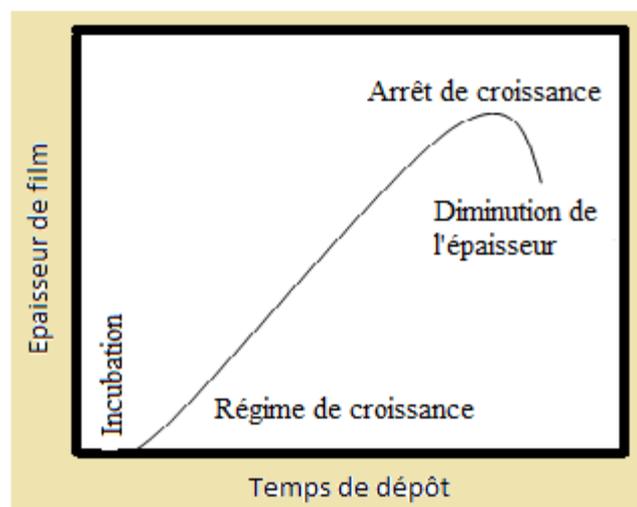


Fig. I.5: Allure typique de la variation de l'épaisseur du film devant la croissance.

### I.5.7. Avantages et applications des chalcogénures métalliques

Le champ d'application des films minces de chalcogénures métalliques semi-conducteurs (SC) est très vaste tels que (Tableau I.7) :

Famille du SC	SC	Applications
II-VI	$\text{Sb}_2\text{S}_3$ , $\text{Sb}_2\text{Se}_3$	Tube vidicon de télévision
	CdS, CdSe, $\text{Cu}_x\text{S}$	Photoconducteurs, Cellules solaires, Dispositifs optoélectroniques et Détecteurs de gaz
III-VI	InAs, InSb	Dispositifs galvamagnétiques
	PbS, $\text{Ag}_2\text{S}$ , HgS	Détecteurs infrarouge (IR)

Tab.I.7 : Différentes applications de quelques chalcogénures métalliques [15].

## Chapitre II

« Sulfures métalliques »

Sulfure de Cadmium (CdS)

Et

Sulfure de Cuivre (Cu<sub>x</sub>S)

---

### *Introduction*

Ce chapitre donne un aperçu sur les différentes propriétés physiques fondamentales des sulfures métalliques, à savoir le sulfure de cadmium (CdS) et le sulfure de Cuivre (Cu<sub>x</sub>S).

---

## Partie A

### Sulfure de Cadmium CdS

#### II.A. Sulfure de Cadmium (CdS)

##### II.A.1. Semi-conducteurs A<sup>II</sup>B<sup>VI</sup>

Les semiconducteurs A<sup>II</sup>B<sup>VI</sup> sont des composés chimiques constitués de deux éléments, dont A est un élément du groupe II du système périodique tels que : Zinc (Zn), Cadmium (Cd) et Mercure (Hg) et B est un élément du groupe VI : Oxygène (O), Soufre (S), Sélénium (Se) et Tellure (Te).

Tous ces éléments des groupes II et VI peuvent former entre eux des composés : Oxydes (ZnO, CdO), Sulfures (ZnS, CdS), Séléniures (ZnSe, CdSe), Tellurures (ZnTe, CdTe), ainsi que les composés HgS, HgSe et HgTe.

Les gaps optiques et les paramètres constants de réseau sont les facteurs clefs pour différencier les matériaux semiconducteurs II-VI de ceux I-VI, par exemple [1].

Les films formés des semiconducteurs II-VI à large gap optique sont d'intérêt technologique considérable, car leurs émissions couvrent les régions spectrales bleue et verte. À cause de cela, ces semiconducteurs (II-VI) ont été particulièrement utilisés dans une grande masse d'applications tels que : dispositifs optoélectroniques, lasers infrarouge et détecteurs, lasers bleu-vert, diodes d'émission de lumière (LED), matériaux d'optique non-linéaire, dispositifs magnéto-optiques et détecteurs de radiation. De telles applications ont sensiblement amélioré les domaines de l'optique, l'ordinateur, les télécommunications aussi bien que beaucoup d'autres technologies.

##### II.A.2. Choix du CdS

En particulier, les films minces de sulfure de cadmium (CdS) suscitent beaucoup d'attention ces dernières années à cause de leurs propriétés optiques, électriques et structurales favorables, permettant de les utiliser largement dans diverses hétérojonctions comme couche très mince tampon (fenêtre) des cellules solaires photo-électrochimiques (PEC) bien connues, telles que : CdS/CdTe, CdS/CuInSe<sub>2</sub>, CdS/CuInS<sub>2</sub>, CdS/InP, CdS/Cu<sub>2</sub>S, etc. Le CdS appartenant au groupe IIB-VIA est un matériau semiconducteur de type n et à gap optique direct dont sa résistivité électrique est assez élevée à température ambiante et son émission prévue du gap optique se trouve très proche de la sensibilité la plus élevée de l'œil humain [2,3]. De même, il a une structure hexagonale qui est fortement convenable pour de telles applications en raison de sa stabilité [4].

La structure de la cellule solaire basée sur le CdS fournit une meilleure captivité optique et des rendements d'efficacité élevés [5].

##### II.A.3. Quelques propriétés physiques du CdS

###### II.A.3.1. Cinétique de croissance

L'épaisseur des films CdS varie en fonction de plusieurs paramètres de dépôt, tels que la température et le temps de dépôt. La figure II.A.1, montre la variation de l'épaisseur de films CdS

déposés par une technique chimique (CBD) en fonction de la température de dépôt. La cinétique de croissance des films se fait, en général, en trois étapes : incubation ou nucléation, croissance de nucléons ou de films, arrêt de la croissance des films et une quatrième étape correspondante à la réduction de l'épaisseur. Tout cela a été bien expliqué dans le chapitre I (cinétique de croissance des films par CBD).

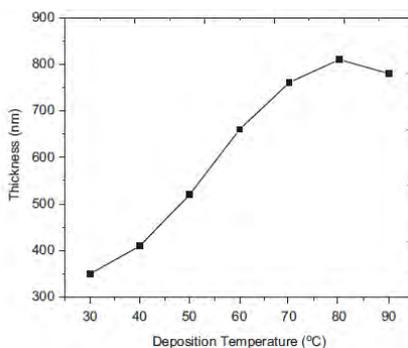


Fig. II.A.1: Variation de l'épaisseur des films minces de CdS déposés par CBD en fonction de la température de dépôt [6].

À l'œil nue, le CdS est un matériau qui apparaît stable, homogène avec une couleur changeant du jaune transparent en orange [7]. C'est pour cela qu'on l'appelle aussi cadmium golden ou cadmium yellow.

La figure II.A.2, montre quelques échantillons de CdS déposés par la technique sol gel à différentes températures de recuit et ayant différentes couleurs [7].

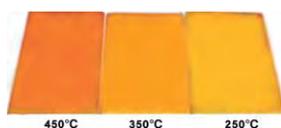


Fig. II.A.2 : Apparence des nanostructures de CdS déposés par sol gel à différentes températures de recuit.

### II.A.3.2. Propriétés structurales

#### a. Structure cristalline

La cristallographie des composés A<sup>II</sup>B<sup>VI</sup> pose quelques problèmes du fait du polymorphisme de ces composés. Ces derniers peuvent être formés par des cristaux de deux principaux types de structures : structure hexagonale de la wurtzite et structure cubique du zinc blende. Toutes les deux se caractérisent par une disposition tétraédrique des atomes, analogue à celle que l'on observe dans les semiconducteurs du groupe IV [8]. En outre, les poly-types étroitement liés peuvent aussi exister car il y a une corrélation étroite entre les structures de la blende et de la wurtzite. Ces poly-types ont la même coordinance tétraédrique que celles de la blende ou la wurtzite et ils ont des structures essentiellement dérivées du zinc blende et de la wurtzite.

Certains composés A<sup>II</sup>B<sup>VI</sup> sont transformés sous l'action de fortes pressions extérieures en structure du sel gemme (NaCl), caractérisée par une disposition octaédrique des atomes, et bien que ces phases soient instables dans des conditions normales elles peuvent parfois subsister aux basses températures [8,9].

Par conséquent, on peut en déduire quatre structures suivantes :

- Hexagonale de la wurtzite (phase  $\alpha$ -CdS),
- Cubique de la sphalérite ou zinc blende (phase  $\beta$ -CdS),
- Cubique de la structure de sel gemme,
- Cubique tordue (déformée) de la structure de sel gemme.

En revanche, sous une pression de 2,6 à 4,2 GPa, la structure hexagonale se transforme en structure de sel gemme. À une pression plus élevée de 60 à 86 GPa, la structure de sel gemme se transforme en structure tordue [9].

### a.1. Structure de la blende

Tous les atomes A<sup>II</sup>B<sup>VI</sup> peuvent former des cristaux de structure blende.

La figure II.A.3, illustre la répartition des atomes [10]. Chaque maille élémentaire comporte quatre molécules de ZnS, dont les atomes occupent des positions bien déterminées, définies par les coordonnées : 4 atomes de S dans les positions | a | (0,0,0) ; (0, 1/2, 1/2) ; (1/2, 0, 1/2) ; (1/2, 1/2, 0) ; quatre atomes de Zn dans les positions | c | (1/4, 1/4, 1/4) ; (1/4, 3/4, 3/4) ; (3/4, 1/4, 3/4) ; (3/4, 3/4, 1/4).

La structure de la blende est composée d'atomes d'espèces différentes. Chaque atome Zn (ou S) a donc quatre voisins S (ou Zn) occupant les sommets d'un tétraèdre régulier, et se trouvant à une distance  $\frac{1}{4}\sqrt{3a}$  du premier, 'a' étant le paramètre du réseau cubique [8,9].

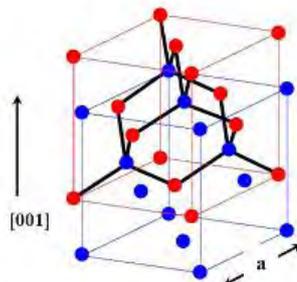


Fig.II.A.3 : Structure cubique (Blende) des composés II-VI [1].  
● élément métallique ● élément non métallique

### a.2. Structure de la wurtzite

Les composés A<sup>II</sup>B<sup>VI</sup> peuvent former des cristaux ayant la structure de la wurtzite (ou du zincate (ZnO) (Figure II.A.4) [11]. La maille orthogonale est caractérisée par les paramètres:  $a = \sqrt{3}a$  (du réseau hexagonal),  $b=a$  (du réseau hexagonal) et  $c=a$  (du réseau hexagonal), les arêtes de la maille formant entre elles des angles droits. Chaque maille élémentaire comporte deux molécules ZnS, les deux atomes de Zn occupant les positions (0,0,0); (1/3,2/3,1/2) et les deux atomes S occupant les positions (0,0,4); (1/3, 2/3, 1/1+ u) avec  $u \approx 3/8$  [8].

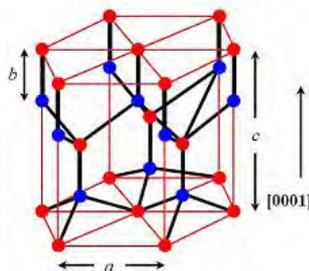


Fig. II.A.4 : Structure hexagonale (Wurtzite) des composés II-VI [1].

Les valeurs des paramètres du réseau des différents composés y compris le CdS sont regroupées dans le tableau II.A.1:

Composé II-VI	Structure cristalline	Paramètres du réseau (Å°)	Ref.
ZnS	ZB	a = 5,42	[8]
	W	a = 3,82 c = 6,26	
ZnSe	ZB	a = 5,65	[12]
	W	a = 3,996 c = 6,62	
ZnTe	ZB	a = 6,10	[12]
	W	a = 4,27 c = 6,99	
CdS	ZB (β-CdS)	a = 5,83	[1,8]
	W (α-CdS)	a = 4,16 c = 6,75	
	Sel gemme (NaCl)	a = 5,32	
	Sel gemme tordue	a = 3,471 b = 4,87 c = 3,399	
CdSe	ZB (β-CdSe)	a = 6,05	[8]
	W (α-CdSe)	a = 4,30 c = 6,00	
CdTe	ZB	a = 6,48	[12]
	W	a = 4,57 c = 7,47	
HgS	ZB	a = 5,84	[8]
HgSe	ZB	a = 6,08	
HgTe	ZB	a = 6,46	

**ZB** : Zinc Blende (cubique), **W** : Wurtzite (hexagonale).

Tab. II.A.1 : Paramètres de réseau de quelques composés II-VI.

En général, la liaison dans les composés II-VI est ionique aussi bien que covalente, mais elle est uniquement ionique dans ceux qui ont la structure de sel gemme.

La structure cristalline et les propriétés physiques des couches minces de CdS sont sensibles à la méthode et aux conditions de dépôt. Dans le tableau II.A.2 nous avons récapitulé la structure, la taille des grains et l'orientation préférentielle rapportées dans la littérature pour le CdS déposé par différentes techniques de dépôt [1].

Technique	Paramètres étudiés	Structure	D(nm)	(hkl)
Pulvérisation à magnétron RF	Puissance (60-120W) Puissance RF 75-150W Température de substrat 100-250 °C Recuit	•Hexagonale	-	(002)
		•Mixte C/H à basse pression	-	C(111)/H(002)
		Hexagonale à forte pression (150W)	-	(002)
		•Hexagonale	-	(002)
Evaporation thermique	Temps de dépôt	• Hexagonale • Hexagonale	54-62 25	(002) (002)
PLD	Dopage par C	• Hexagonale	52-72	(001)
ED		•Hexagonale	13-25	(002)
Spray	Température de substrat Température de substrat	•Mixte à basse T •Hexagonale avec	10-33	C(111)/ H(101)(002)

		l'augmentation de T	15-30	(101)
CBD	Temps de dépôt	• Cubique	26-34	(111)
	Concentration du cadmium	• Hexagonale	10-12	(002)
		• Hexagonale	-	(002)
	Agent complexant NTA			
	Température de solution	• Cubique	170	(111)
	Température de solution	• Mixte hexagonale/Cubique	50-300	(002)/(111)
Nature de substrat				
Source de cadmium	• Mixte hexagonale/Cubique	-	(002)/(111)	
D : Taille des grains (hkl) : Orientation préférentielle				

Tab. II.A.2: Structure, taille des grains et orientation préférentielle des films minces de CdS élaborés par différentes techniques [1].

Parmi toutes ces structures, l'hexagonal est la plus thermodynamiquement stable et ainsi la plus commune observée. En raison du caractère métastable de la phase cubique, cette dernière peut se transformer en hexagonale sous l'effet de la température du recuit [1]. En revanche, beaucoup d'études ont confirmé l'influence des autres facteurs sur la structure cristalline des films CdS déposés par la technique CBD [8,13]. Parmi lesquels il faut citer : la température du bain, le temps de dépôt, la nature et les concentrations des solutions sources, le pH du bain, la nature du substrat et parfois l'agitation de la solution [8]. Cependant, à basse température quelques films de CdS sont amorphes avec une faible cristallinité hexagonale et/ou cubique qui s'améliore avec l'augmentation de la température ou du temps de dépôt, comme le montrent les figures II.A.5. a et b, respectivement [14]. L'augmentation de la température favorise également la transformation de la structure du cubique à l'hexagonale.

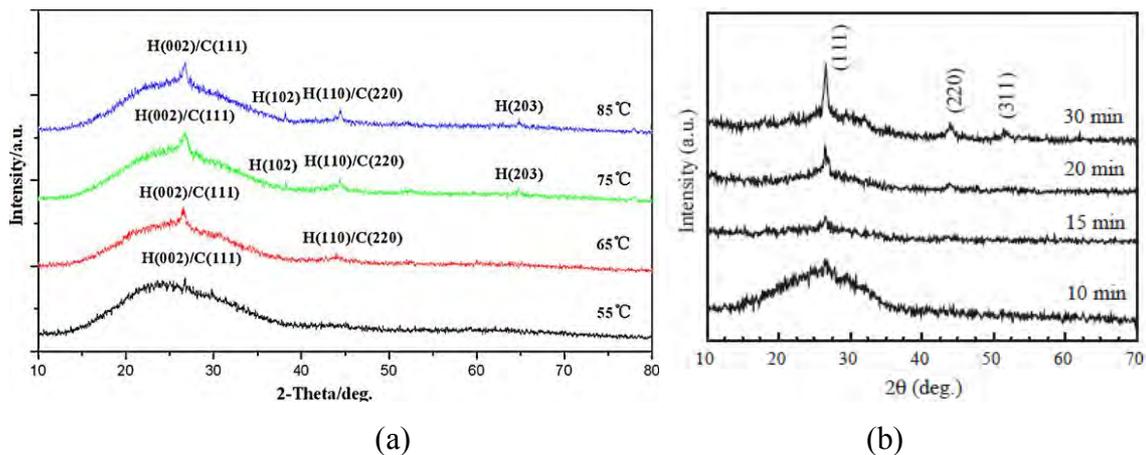


Fig.II.A.5 : Spectres de DRX des films CdS déposés par : (a) CBD à différentes températures [14] et (b) MA-CBD pendant différents temps de dépôt [15].

Egalement, la nature de précurseur source du cadmium et par conséquent, la nature des complexant de ses ions Cd<sup>2+</sup> peuvent être décisives pour la structure du futur film [8]. Le tableau II.A.3 rapporte selon la nature de la solution source du Cd quelques types de structures cristallines obtenues pour des films CdS déposés par CBD à différentes températures et à partir des bains dont tous sont alcalins.

Source de Cd	Autres précurseurs utilisés dans la solution	pH du bain	T <sub>déposition</sub> T (°C)	Structure cristalline
CdCl <sub>2</sub> CdAc <sub>2</sub> <sup>(a)</sup>	NH <sub>4</sub> OH/NH <sub>4</sub> Cl/Tu <sup>(b)</sup>	11	80	Hexagonale Amorphe
CdCl <sub>2</sub>	NH <sub>4</sub> OH/NH <sub>4</sub> Cl/Tu	11,5	> 40	Cubique
CdI <sub>2</sub>	NH <sub>4</sub> OH/NH <sub>4</sub> I/Tu	-	> 60	Hexagonale
CdSO <sub>4</sub>	NH <sub>4</sub> OH/Tu	-	60-85	Hexagonale
CdSO <sub>4</sub>	NH <sub>4</sub> OH/N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> /Tu	-	60	Mixte
CdSO <sub>4</sub>	NH <sub>4</sub> OH/Tu	11-12	70	-
CdAc <sub>2</sub>	NH <sub>4</sub> OH/NH <sub>4</sub> Ac/Tu	-	85	-
CdAc <sub>2</sub>	NH <sub>4</sub> OH/NH <sub>4</sub> Ac/Tu	9	50-90	Mixte
CdAc <sub>2</sub>	TEA+NH <sub>4</sub> OH/Tu	-	30-85	-
CdAc <sub>2</sub>	Na <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub> /NH <sub>4</sub> OH/TU	-	50-90	-
Cd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> /NaOH/Tu	7,8-13,5	20	Cubique
<sup>(a)</sup> Ac = Acétate (CH <sub>3</sub> COO) <sup>-</sup>				
<sup>(b)</sup> Tu = Tiourée SC(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>				

Tab. II.A.3 : Influence de : nature de source de Cd, valeurs de pH et température du bain sur la structure cristallines de CdS [16].

Le tableau II.A.4, regroupe les différents sels complexant de Cd et la structure cristalline correspondante des films CdS déposés toujours par CBD :

Nature du complexe de Cd	Structure	Ref.
Halides, Citrate,	Hexagonale	[9]
nitrate	Hexagonale	[17,18]
Sulfate, Acétate, Chlorure, Sel d'ammonium	Cubique	[9]
Triéthanolamine	Structure mixte	[9]

Tab. II.A.4 : Influence de la nature de complexe de Cd sur la structure cristalline des films CdS.

Khallaf et al. [16] ont trouvé que la structure cristalline est cubique pour tous les films CdS élaborés par CBD quelle que soit la nature de précurseur source de Cd utilisé dans le bain. Ceci a été confirmé par leur résultat DRX montré dans la figure II.A.6 indiquant également que tous les films déposés à partir de différentes solutions sources sont polly-cristallines avec une orientation préférentielle selon le plan (111) où le degré de texturation augmente selon cet ordre : CdCl<sub>2</sub>, CdI<sub>2</sub>/Cd(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>, CdSO<sub>4</sub>.

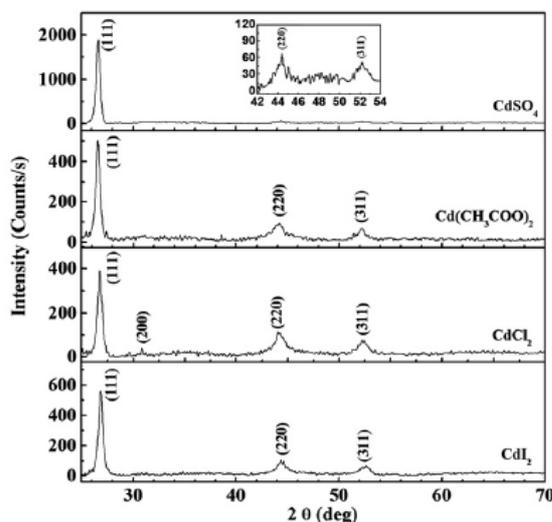


Fig. II.A.6 : Spectres de DRX des films CdS déposés à partir de quatre différentes solutions sources de Cd [16].

La nature de substrat et les conditions de dépôt changent la structure de film ainsi que l'orientation cristallographique.

### **b. Taille des grains**

Il a été rapporté que la structure cubique peut être stable seulement à des tailles de cristallites plus petites qu'à 4 nm, toutefois la structure hexagonale est observée pour les tailles plus grandes que 6 nm. Kozhevnikova et al. [82] avaient étudié l'évolution de la taille des nanoparticules de sulfure de cadmium préparées par le dépôt chimique en milieu aqueux. Ils ont constaté que les particules de CdS, plus petites que 5 nm ont une structure cubique, tandis que les particules supérieures à 5 nm ont une structure hexagonale.

Le pH du bain chimique affecte également la taille des grains des films minces de CdS. Il a été rapporté que l'épaisseur et la taille des cristallites de tels films diminuent en augmentant le pH de la solution, en fixant la température et le temps de dépôt [19].

### **II.A.3.3. Propriétés optiques**

L'importance de l'étude des propriétés optiques de CdS provient de son application utile comme couche fenêtre (ou tampon) dans les cellules solaires. Les propriétés optiques les plus généralement rapportées sont : la transmittance et l'absorbance optiques, le gap optique avec quelques études de la photoluminescence.

#### **a. Transmittance optique**

Tous les films de CdS ont une transparence optique très élevée, en général entre 60 et 90%, dans les régions visibles du spectre solaire (520-850) nm, ce qui permet de les utiliser comme des couches fenêtres dans les cellules solaires (cellules photovoltaïques) [20]. Cependant, ces films sont uniformes, et ont une forte adhérence et une excellente transmittance dans le spectre visible [21]. En général, la transmittance est une fonction des paramètres de dépôt, de l'épaisseur, du gap, et de la structure cristalline de film [22].

Dans la figure II.A.7, nous avons rapporté des spectres typiques de transmittance de film CdS déposés par les techniques : CBD, pulvérisation, déposition par laser pulsé (PLD) et évaporation thermique. Les films déposés par évaporation thermique et pulvérisation sont caractérisés par la présence des franges d'interférence dans leurs spectres de transmittance dans la longue gamme de longueurs d'onde, dont ces franges sont rarement observées dans les spectres de transmittance des films préparés par CBD. Ceci indique que les films déposés par CBD ont parfois des surfaces rugueuses comparées à celles des films déposés par d'autres techniques [1].

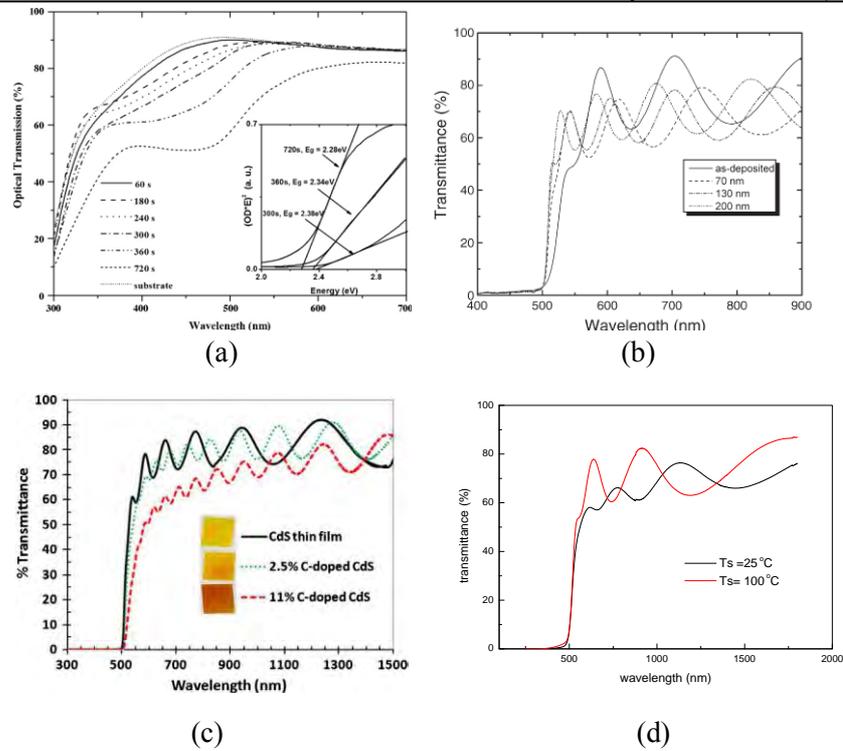


Fig. II.A.7: Spectres typiques de transmittance des films CdS déposés par différentes techniques : (a) bain chimique, (b) pulvérisation, (c) déposition par laser pulsé et (d) évaporation thermique [1].

La figure II.A.8 montre les spectres de transmittance de tous les films CdS élaborés à partir de quatre précurseurs sources de Cd et qui ont été mentionnés précédemment. Tous les films ont une transmittance élevée, dont la plus élevée est notée pour les films déposés à partir de CdCl<sub>2</sub> par rapport à celles des trois autres films [16].

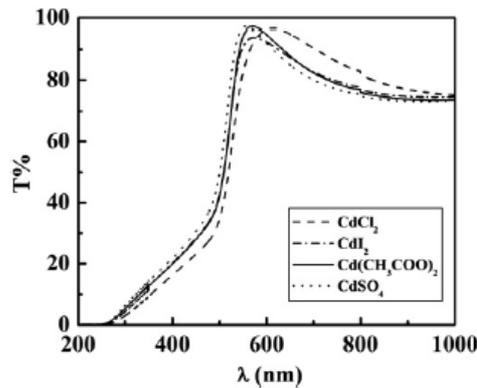


Fig.II.A.8 : Spectres de transmittance des films CdS produits en utilisant quatre différentes sources de Cd : CdSO<sub>4</sub> (0,108 μm), Cd(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> (0,19 μm) ; CdCl<sub>2</sub> (0,20 μm) et CdI<sub>2</sub> (0,185 μm) [16].

### b. Gap optique

La transmittance ou l'absorbance optiques, qui correspond à la transition à partir de la bande de valence à la bande de conduction est généralement employée pour déterminer le gap optique E<sub>g</sub> du matériau (voir le chapitre III).

La valeur du gap du sulfure de cadmium (CdS) dans la plupart des études est : 2,45 eV à température ambiante [22]. En général, la variation de sa valeur est due à l'influence de divers facteurs tels que : la température du bain, l'épaisseur de film, la taille des grains, les paramètres structuraux ou le type de la structure, la concentration des porteurs de charges libres, la présence des

impuretés, le décalage de la stœchiométrie du film, la diminution de la contrainte du réseau [23-28], l'énergie d'Urbach et la nature des solutions chimiques constituant le bain.

Il a été constaté que le gap décroît avec l'augmentation de la température du dépôt ou l'épaisseur du film [29,30,14], comme il est indiqué dans le tableau II.A.5, dont ses résultats correspondent à des films minces CdS de structure hexagonale préparés par CBD [14].

Température T (°C)	Épaisseur d (nm)	Transmittance T (%)	Gap optique E <sub>g</sub> (eV)
55	35	96,4	2,56
60	60	94,5	2,55
65	100	86,3	2,50
70	230	65,0	2,40
75	280	84,5	2,41
80	260	68,3	2,42
85	250	68,6	2,38

Tab. II.A.5 : Sommaire des épaisseurs et des propriétés optiques des couches minces de CdS préparés à différentes températures [14].

Calixto et Sebastien [90] ont signalé que les couches minces semi-conductrices de CdS peuvent posséder un gap avec une valeur égale à ~2 eV. Ramaiah et al. [4] ont rapporté que le gap diminue avec l'augmentation de la taille des grains. Ceci pourrait être dû à l'effet de confinement de porteur libre ou le confinement quantique.

Le tableau II.A.6 rapporte, suivant la nature de la solution source du Cd, quelques valeurs du gap optique obtenues pour des films CdS préparés par CBD dans les mêmes conditions de dépôt. Cependant, on peut déduire que la structure elle-même affecte la valeur du gap optique [16]. Un gap égal à 2,45 eV est obtenue pour la structure hexagonale ou cubique dont la source de Cd est la même « CdCl<sub>2</sub> ou CdSO<sub>4</sub> ». Par ailleurs, le gap des films CdS peut être plus élevé dans la structure hexagonale (2,62 eV) par rapport à celle obtenue pour la structure cubique (2,45 eV) des films CdS préparés de CdI<sub>2</sub> ou CdCl<sub>2</sub>, respectivement.

D'autres auteurs ont rapporté un résultat similaire : une valeur égale à 2,4 eV pour la structure cubique et à 2,5 eV pour l'hexagonale [1]. En général, le gap de couche mince CdS peut varier de 2,1 jusqu'à 2,6 eV selon la technique et les paramètres de dépôt [1, 21, 31].

Sources de Cd	Gap optique E <sub>g</sub> (eV)	Structure cristalline
CdCl <sub>2</sub>	2,45	Hexagonale
CdAc <sub>2</sub> <sup>(a)</sup>	2,50	Amorphe
CdCl <sub>2</sub>	2,45	Cubique
CdI <sub>2</sub>	2,62	Hexagonale
CdSO <sub>4</sub>	2,45	Hexagonale
CdSO <sub>4</sub>	2,38-2,45	Mixte
CdSO <sub>4</sub>	2,47	-
CdAc <sub>2</sub>	2,39	-
CdAc <sub>2</sub>	2,35	Mixte
CdAc <sub>2</sub>	-	-
CdAc <sub>2</sub>	2,58	-
Cd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-	Cubique

Tab. II.A.6 : Sommaire de quelques valeurs du gap optique pour des films minces de CdS et les solutions sources du Cd correspondantes [16].

L'influence du recuit sur le gap des films CdS a été également signalée : les films recuits exhibent des valeurs du gap plus élevées que celles des films non recuits. Ce type de tendance est observé généralement pour les films semi-conducteurs [32]. Ce changement du gap ne peut être expliqué que par les effets de l'amélioration de la cristallinité et ceux des facteurs de taille de grain.

### c. Indice de réfraction

Peu d'études ont été consacrées pour étudier l'indice de réfraction. Ce dernier a été déduit de la caractérisation ellipsométrique. Sa valeur peut varier dans la gamme de 1,6 à 2,1 et peut atteindre la valeur 2,5 dans certaines études [29].

#### II.A.3.4. Morphologie des films

La morphologie des films CdS est généralement étudiée par le MEB (microscopie électronique à balayage) et l'AFM (microscopie à force atomique). Il a été établi que la morphologie de CdS dépend de la technique de dépôt. La figure II.A.9, montre des images typiques de MEB des films CdS déposés par différentes techniques. Les films déposés par la technique PVD telle que : pulvérisation, évaporation thermique, PLD sont plus homogènes, plus denses et plus lisses que ceux déposés par la technique chimique CBD. La différence en morphologie des films préparés par diverse techniques est due à la différence des mécanismes de croissance des films relatifs à ces techniques [1].

Dans les techniques PVD (pulvérisation, évaporation thermique et PLD), la formation de films est réalisée par la condensation des espèces chimiques sur le substrat, cependant dans la technique CBD, les films sont formés par la réaction chimique entre les ions (processus ion par ion) ou entre les colloïdes ou clusters (processus cluster par cluster) venant de la solution. Les films déposés par, ion par ion sont denses et lisses, et ceux déposés par, clusters par clusters sont très rugueux avec la présence des colloïdes faiblement liés à la surface du film [1].

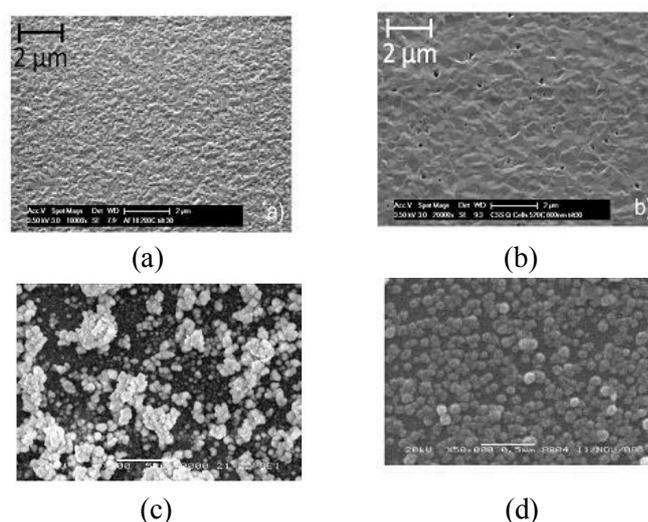


Fig. II.A.9: Images MEB des couches minces de CdS élaborées par : (a) pulvérisation, (b) évaporation thermique, (c) CBD avant le rinçage et (d) CBD après le rinçage [1].

La température de substrat peut influencer sur la morphologie des films CdS préparés par les techniques suivantes : pulvérisation ou évaporation thermique. Dans le cas des films élaborés par la

technique CBD, l'uniformité de ces films est influencée par plusieurs paramètres tels que : le type de substrat, le temps de dépôt, la concentration du réactif, le pH, la température de dépôt et la nature de solution source de Cadmium [1, 16].

### II.A.3.5. Propriétés électroniques et type de défauts

#### a. Diagramme de bandes électroniques

Le sulfure de cadmium dans les deux structures hexagonale et cubique est un semi-conducteur à gap optique direct très réduit au centre de la zone de Brillouin  $\Gamma$  comme le montre les figures II.A.10. a et b des structures électroniques de CdS hexagonale et cubique, respectivement.

Les valeurs du gap optique 2,5 et 2,4 eV ont été calculées pour les structures de CdS hexagonale et cubique, respectivement, par la théorie de densité de fonction (DFT) en utilisant l'approximation locale de densité [1].

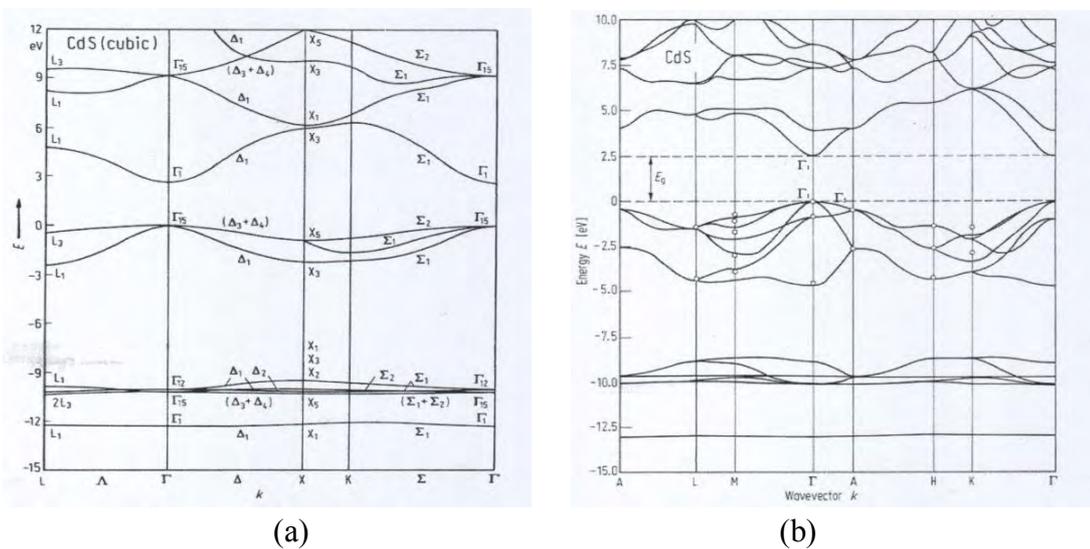


Fig. II.A.10 : Diagramme de bandes de la structure électronique du CdS de structure cristalline : (a) cubique et (b) hexagonale.

#### b. Spectroscopie de photoluminescence

Plusieurs types de défauts peuvent être présents dans le gap optique de CdS. Ces types sont étudiés par la caractérisation de la photoluminescence (PL) qui est une technique fiable et habituellement utilisée pour ce genre d'étude. En se basant sur les mesures de la PL, différents types de niveaux de transition possibles liés à ces défauts sont présents dans la bande interdite (Figure II.A.11), dont trois niveaux de défauts peuvent exister [1] :

- Niveau  $I_{Cd}$  des atomes de Cd interstitiels situé à 2,012 eV au-dessus de la bande de valence,
- Niveau  $I_S$  des atomes de S interstitiels situé à 2,275 eV en-dessous de la bande de conduction,
- Et niveau  $V_S$  des lacunes de S situé à 2,175 eV au-dessus de la bande de valence.

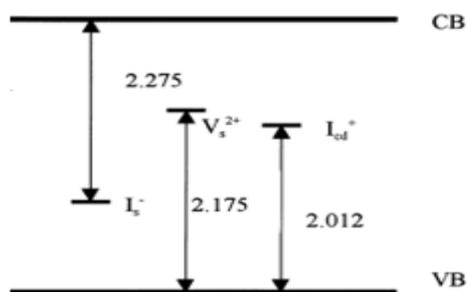


Fig. II.A.11 : Diagramme de bande interdite (gap) des films CdS montrant les niveaux localisés qui sont dus aux différents types de défauts.

Les semi-conducteurs des groupes II-VI et III-V possèdent une efficacité quantique élevée de photoluminescence intrinsèque due aux transitions directes de bande [7]. Une émission rouge de défaut (1,8 eV) est souvent constatée. Des pics des émissions vertes, jaunes, et infrarouges ont été également rapportés [22]. Les diverses longueurs d'onde sont liées aux différents défauts dans les cristaux; l'émission verte est due à une émission peu profonde de défaut [22].

La figure II.A.12 rapportée par Park [33], montre des spectres de la photoluminescence à température ambiante pour des films minces de CdS déposés par CBD sur des substrats en verre (à  $T = 80\text{ °C}$  et  $\text{pH} = 10$ ). La bande large de l'émission rouge autour de 1,7 eV et celle autour de 2,7 eV sont attribuées aux lacunes  $V_s$  de soufre S et à la transition de bande-à-bande (le gap), respectivement.

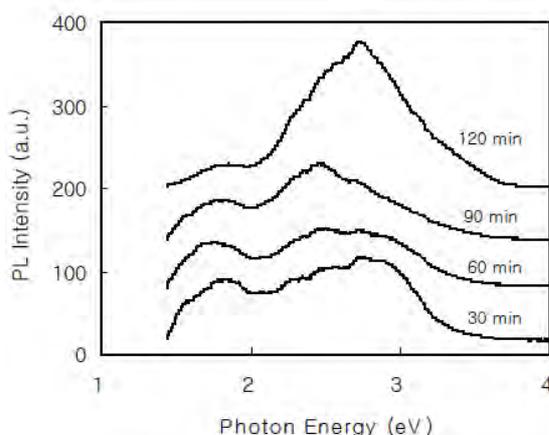


Fig. II.A.12 : Spectres de la photoluminescence des films minces de CdS à 27 °C [33].

Ramaiah et al. [32] ont constaté que le pic de luminescence des couches minces non recuits de CdS déposées par CBD apparaît à 616,2 nm (2,012 eV) avec d'autres pics de faibles intensités à différentes longueurs d'onde, comme le montre la figure II.A.13. Dans d'autres travaux, Ariza-Calderon et al. [83] ont remarqué un décalage de la longueur d'onde de l'émission de bande jaune vers des valeurs plus élevées pour les films déposés par CBD et recuits. Ce décalage est expliqué par le changement de phase du cubique à l'hexagonale, dont il n'apparaît pas dans le cas étudié de la figure II.A.13.

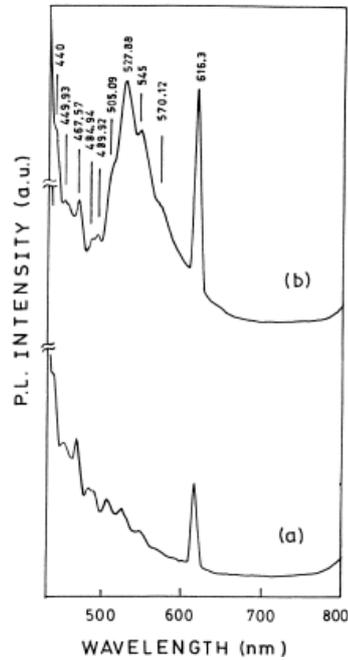


Fig. II.A.13 : Spectres de photoluminescence des films CdS : (a) non recuits et (b) recuits [32].

### II.A.3.6. Propriétés électriques

#### a. Conductivité et résistivité électriques

À l'obscurité, la résistivité intrinsèque des films CdS est élevée. Son intervalle de variation en fonction des conditions de dépôt est grand, plus de dix décades. Elle est de l'ordre de  $3 \cdot 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$  pour des films de CdS déposés par CBD. Cet ordre de résistivité a été rapporté par Ramaiah et al. [32] et confirmé à d'autres résultats donnés par Mahanty et al. [3].

À température ambiante, les résistivités électriques de surface des films CdS déposés par une autre technique « évaporation sous vide » varient de 0,333 à 18,9  $\Omega \cdot \text{cm}$  selon la température de dépôt. En revanche, les résistivités en volume des films CdS sont approximativement huit fois plus élevées que celles de surface [35].

Le tableau II.A.7 donné par Fangyang Liu et al. [14], regroupe des résultats électriques (concentration des porteurs, résistivité et mobilité) correspondant à des films de différentes compositions S/Cd préparés par la technique CBD à différentes températures. D'après ce tableau, on peut conclure que leurs propriétés électriques sont affectées par la température de dépôt. Cependant, les films élaborés à température élevée (85 °C) possèdent la plus faible résistivité et la plus élevée mobilité par rapport à ceux déposés à températures plus basses.

Température de dépôt T (°C)	Composition S/Cd	Concentration des porteurs (cm <sup>-3</sup> )	Résistivité (Ω.cm)	Mobilité (cm <sup>2</sup> /(Vs))
55	1,20	$-3,502 \cdot 10^{13}$	$5,522 \cdot 10^5$	$3,228 \cdot 10^{-1}$
60	1,15	$-2,313 \cdot 10^{13}$	$2,286 \cdot 10^5$	1,181
65	1,33	$-2,616 \cdot 10^{12}$	$8,237 \cdot 10^5$	2,897
70	1,14	$-3,261 \cdot 10^{12}$	$4,382 \cdot 10^5$	4,368
75	1,18	$-1,882 \cdot 10^{12}$	$5,089 \cdot 10^5$	6,517
80	1,27	$-1,265 \cdot 10^{12}$	$7,577 \cdot 10^4$	$6,513 \cdot 10^1$
85	1,23	$-6,152 \cdot 10^{12}$	$8,576 \cdot 10^3$	$1,183 \cdot 10^2$

Tab. II.A.7 : Sommaire des compositions et des propriétés électriques des films CdS croissant par CBD à différentes températures de dépôt [14].

Egalement, il a été rapporté que la résistivité des films CdS est influencée par la nature de substrat [35]. Des valeurs extrêmes de la résistivité (de 15 à 10<sup>9</sup> Ω.cm) ont été obtenues pour des films CdS non dopés et des valeurs plus faibles pour ceux qui sont dopés [22].

La résistivité des films diminue considérablement sous l'effet du recuit soit sous air ou sous vide [3]. La résistivité diminue progressivement avec l'augmentation de la température de recuit (Figure II.A.14).

La résistivité élevée et la faible conductivité observées dans le cas des couches minces nanocristallines non recuites sont dues à l'influence des dislocations, déformation du réseau cristallin et les centres pièges aux joints des grains. La théorie des joints des grains et centres pièges a été donnée par Steo et Baccarani. Les centres pièges aux joints des grains deviennent des centres chargés en capturant les porteurs libres et créent, par conséquent, des barrières qui influencent sur le transport de porteurs [36].

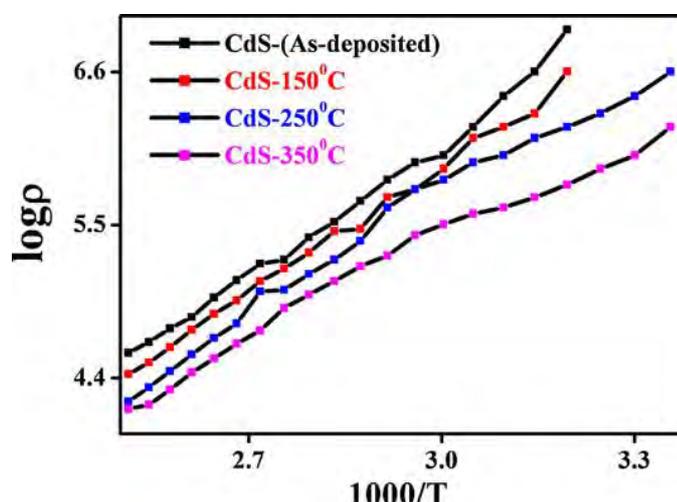


Fig. II.A.14 : Graphes représentatifs de la variation de la résistivité électrique ( $\log \rho$ ) en fonction de l'inverse de la température ( $1000/T$ ) des couches minces CdS déposées et recuites à 150, 250 et 350 °C [36].

### b. Photoconductivité

La figure II.A.15 montre la réponse optique caractéristique des couches minces de CdS avec différentes épaisseurs élaborées par CBD, dont le courant photoélectrique  $I_{ph}$  est dû seulement aux porteurs photo-générés. Le  $I_{ph}$  est calculé à partir de la relation :  $I_{ph} = I_{\text{éclairage}} - I_{\text{obscurité}}$ . Pour les couches les plus minces, et juste après l'extinction de la lumière, on remarque l'affaiblissement rapide de l'intensité du courant ce qui peut être dû, à la présence d'une faible concentration de centres de piégeage des porteurs libres. Le courant photoélectrique  $I_{ph}$  augmente de 10<sup>-10</sup> à 10<sup>-5</sup>A avec l'augmentation de l'épaisseur de film de 26 à 95 nm [30]. Cette augmentation en  $I_{ph}$  est due à l'augmentation du produit « mobilité. temps de vie » de ces porteurs [23,27,37,38].

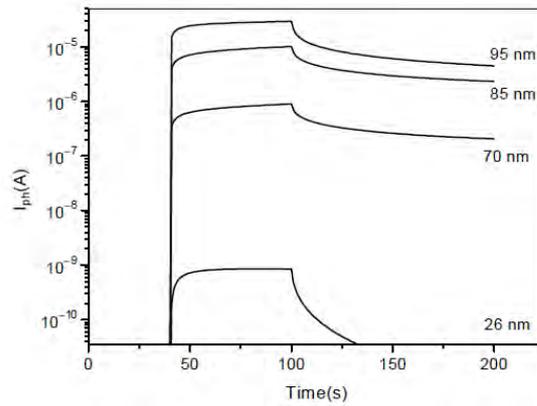


Fig.II.A.15: Variation du courant mesuré à l'obscurité et sous éclairage des couches minces de CdS de différentes épaisseurs élaborées par CBD [30].

Des rapports du courant photoélectrique sur le courant à l'obscurité  $I_{ph}/I_{obs}$  (nommés aussi sensibilités), plus élevés que  $10^9$  ont été signalés [22]. Le temps de relaxation est environ 0,5 - 1s. Cependant, dans beaucoup de cas, ce temps est mesuré en heures. Ceci est expliqué, d'une manière générale, par des états lents, dont leur nature n'est pas toujours connue [22]. D'autres chercheurs avaient noté que leurs films CdS élaborés par CBD sont fortement photo-actifs (photosensibles) sous éclairage ( $100 \text{ mW.cm}^{-2}$ ). Leur conductivité augmente approximativement d'un ordre de grandeur et le temps de montée est plus long que celui de la descente causée par la réaction des phonons du réseau cristallin avec des photons [21].

Dans le tableau II.A.8 nous avons rapporté quelques résultats des valeurs de la résistivité à l'obscurité et sous éclairage de CdS en couches minces déposés par la technique CBD dans différentes conditions [1] :

Conditions du bain			Résistivité $\rho$ ( $\Omega.cm$ )	
Précurseur	Température T ( $^{\circ}C$ )	pH	à l'obscurité	Sous éclairage
CdCl <sub>2</sub>	90	-	$10^9$	700
CdSO <sub>4</sub>	70	-	$10^8$	1000
CdAc <sub>2</sub> ou CdCl <sub>2</sub>	80	-	$10^6-10^7$	$10^3-10^4$
CdAc <sub>2</sub>	-	-	$10^4-10^6$	10-1000
Cd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Température ambiante	-	$10^{12}$	Pas d'effet
CdSO <sub>4</sub>	90	-	$10^4$	-
-	80-95	10-11	340-360	-
CdCl <sub>2</sub>	-	-	$10^6-10^8$	$10^2-10^4$
CdI <sub>2</sub>	-	-	$10^8-10^{10}$	$10^3-10^5$
CdAc <sub>2</sub> NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	85	-	$10^3-10^4$	-

Tab. II.A.8 : Variations de la conductivité à l'obscurité et de la photoconductivité des films minces de CdS déposés par CBD dans différentes conditions [1].

#### II.A.4. Applications des couches minces de CdS

Le sulfure de cadmium (CdS) dû à ses bonnes propriétés optiques et électriques est le matériau le plus généralement utilisé en optoélectronique. Il est employé en couches minces dans divers dispositifs.

Le CdS est utilisé principalement dans les pigments, notamment les pigments fluorescents comme colorant pour les textiles, le papier, le caoutchouc, les plastiques, les verres et les émaux (décorations). Il est également utilisé dans l'industrie électronique (transistors à effet de champ), dans le domaine de l'optoélectronique (diodes luminescentes, diodes luminescentes multicouches, détecteurs optiques, filtres optiques, les cellules photoélectriques), dans les détecteurs nucléaires de rayonnement et les sondes de gaz [39].

#### a. Cellules solaires

En raison de son gap optique moyen, coefficient élevé d'absorption, basse résistivité et contact ohmique facile, le CdS est connu pour être le partenaire le plus convenable pour la réalisation de plusieurs hétérojonctions des cellules solaires. L'importance des couches minces de CdS dans les piles solaires a été identifiée pendant plusieurs années. En l'occurrence, la cellule solaire en couches minces basée sur l'hétérojonction Cu<sub>2</sub>S/CdS est la première réalisée en 1950 avec 6% de rendement solaire qui a pu atteindre plus tard la valeur proche de 10% en améliorant les différentes propriétés physiques de ces couches [40]. Actuellement, il est considéré en tant que matériau principal, le plus utilisé comme couche tampon pour les cellules à base de CdTe et Cu(InGa)Se<sub>2</sub> qui ont atteint des rendements de 16 et 20% , respectivement. En effet, un grand nombre d'études ont été procédées afin de produire des couches minces de CdS avec des propriétés optoélectroniques convenables pour une large application photovoltaïque. Pour une telle application, les couches de CdS doivent posséder quelques propriétés :

- une transparence relativement élevée,
- pas trop épaisses pour permettre l'absorption dans la couche absorbante de CIS ou CdTe,
- pas trop minces pour éviter le court-circuit,
- conductivité relativement élevée pour réduire les pertes électriques de piles solaires et photoconductivité plus élevée pour ne pas altérer la réponse spectrale de la pile solaire.

Il a été rapporté que les films de structures hexagonales sont préférables pour la production des piles solaires. Cependant, dans les hétérojonctions Cu<sub>2</sub>S/CdS, le désaccord de maille (mismatch) des constantes du réseau cristallin est égal à 4,5, 4,8 et 0,4 % selon les directions a, b et c, respectivement, de la structure hexagonale [41]. Cet écart est égal à 1,2% et 0,7 % pour le α-CdS hexagonale et le β-CdS cubique, respectivement, par rapport au CuInSe<sub>2</sub> [1].

Les coupes typiques des piles solaires de CIGS, de CdTe et Cu<sub>2</sub>S sont montrées sur les schémas a, b et c, respectivement de la figure II.A.16 :

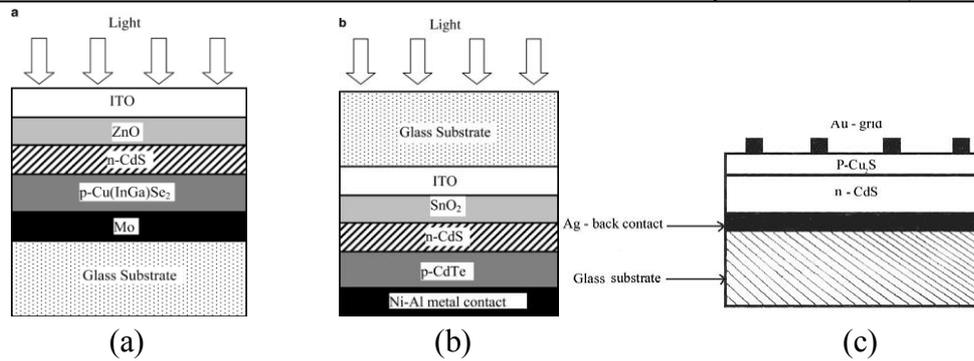
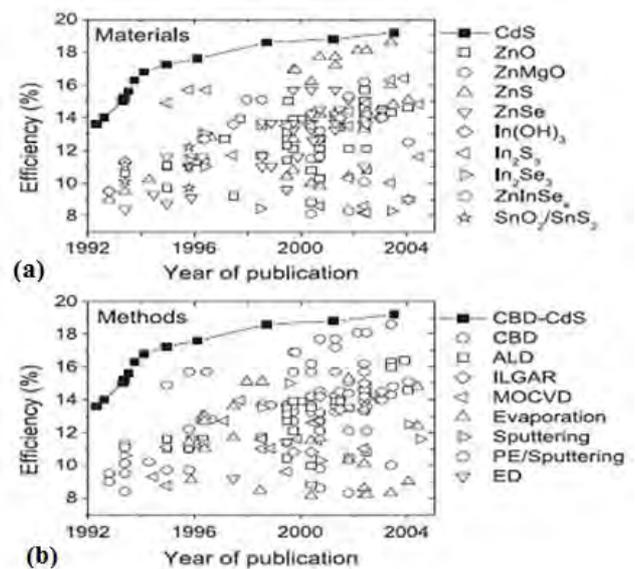


Fig. II.A.16: Coupes typiques des hétérojonctions : (a) CdS-CuInSe<sub>2</sub>, (b) CdS-CdTe et (c) CdS-Cu<sub>2</sub>S.

Plusieurs couches minces de différents matériaux ont été étudiées pour remplacer le CdS dans les piles solaires à cause de la toxicité du Cd. D'autres efforts ont été consacrés pour remplacer le processus chimique CBD par un autre, physique tel que le PVD. Les films de CdS, préparés par CBD, fournissent des dispositifs de rendement supérieur comparés à ceux déposés par les techniques PVD et aussi à d'autres matériaux, comme le montrent les figures II.A.17. a et b [1].

Fig. II.A.17: Variation des cellules solaires préparées (a) avec différentes couches tampons et (b) avec CdS comme couche tampon déposée par diverses techniques [1].



**b. Photorésistances -photodiodes**

Les couches minces de CdS ont été employées afin de produire des dispositifs optoélectroniques tels que : Photorésistance, photodiode et photomètre. La figure II.A.18, montre quelques types de dispositifs optoélectroniques à base de CdS. Le temps de réponse d'une photorésistance est assez grand, de sorte qu'elle n'est guère utilisable en commutation pour des fréquences supérieures à 1 KHz [42].

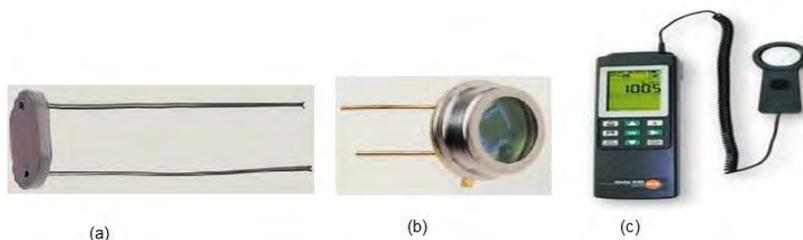


Fig. II.A.18: Quelques dispositifs optoélectroniques à base de CdS : (a) photorésistance, (b) photodiode et (c) photomètre (luxmètre).

### c. Teinture et décoration

On distingue parmi les substances colorées, les pigments et les teintures. Les pigments sont des composés inorganiques généralement insolubles qui apportent leur couleur en se fixant en surface sur les objets. Le  $CdS$  est un pigment jaune. Il manifeste une solidité élevée vis-à-vis de la lumière. Il peut être mélangé dans diverses proportions avec du séléniure de cadmium ( $CdSe$ ; rouge), du sulfure de mercure(II) ( $HgS$ ; vermillon), du sulfure de zinc ( $ZnS$ ; blanc) et avec du sulfate de baryum ( $BaSO_4$ ; blanc), de cette manière, on peut obtenir un grand nombre de couleurs mixtes. On utilise ces pigments dans la peinture, le verre (par exemple dans des feux de circulation), les textiles, le papier, le caoutchouc, les matières synthétiques (par exemple pour des vestes de survie et des casques de travail), l'émail et la céramique (Figure II.A.19) [42].

Fig. II.A.19: Casque de travail à base de  $CdS$ .



**Partie B**  
**Sulfure de Cuivre Cu<sub>x</sub>S**

## II.B. Sulfure de Cuivre(Cu<sub>x</sub>S)

### II.B.1. Diverses compositions de Cu<sub>x</sub>S et le Système « Cuivre-Soufre » (Cu-S)

Depuis la découverte historique des propriétés photovoltaïques des couches minces de sulfure de cuivre (Cu<sub>x</sub>S) en contact avec des films de CdS, les systèmes de cuivre-soufre ont suscité une attention particulière [43] dû à leurs : différentes compositions, états de valence, morphologies nanocristallines et structures complexes [44]. Cependant, les sulfures de cuivre sont des composés IB-VIA, existent dans une grande variété de compositions : stables, métastables et intermédiaires, s'étendant du composé riche en cuivre Cu<sub>2</sub>S (Chalcocite) à celui pauvre en cuivre CuS<sub>2</sub> (Villamaninite), ainsi que d'autres composés intermédiaires, tels que : Djurleite Cu<sub>1,95</sub>S (ou Cu<sub>1,97</sub>S ou Cu<sub>1,96</sub>S [45,46], Digénite Cu<sub>1,80</sub>S, Anilite Cu<sub>1,75</sub>S, et entre d'autres une phase pauvre en cuivre CuS (Covellite) [46-49]. Par conséquent, le système cuivre-soufre (Cu<sub>x</sub>S) est très complexe, avec ces cinq phases stables citées au-dessus, connues se trouvant dans la nature.

Deux autres phases métastables, le Yarrowite (Cu<sub>1,12</sub>S) et le Spionkopite (Cu<sub>1,40</sub>S), également désignés sous le nom Covellite de blaubleibender, ont été identifiés [46]. Cependant, leur composition change en fonction de la valeur de x, dont l'intervalle de variation est 1,1 - 1,4. En plus de toutes ces phases qui sont déjà mentionnées, il existe une autre nommée le Geerite (Cu<sub>1,60</sub>S) qui a été identifiée par Goble et Robinson [46].

Dans le chalcocite, la valeur de x dans la formule Cu<sub>x</sub>S change de 1,997 à 2. En revanche, les composés qui ont des valeurs de x plus élevées ou plus faibles sont désignés sous les noms Chalcocite haut ou Chalcocite bas, respectivement. Le Djurleite a également une gamme de compositions, avec x = 1,94 - 1,97, et eux aussi sont nommés Djurleite haut et Djurleite bas [46].

Les phases stables et métastables du sulfure de cuivre (Cu<sub>x</sub>S) ont été rapportées dans le tableau II.B.1 [50]:

Nom du composé	Formule utilisée dans la littérature	Ou Intervalle de x dans Cu <sub>x</sub> S
<b>• Phases de températures élevées</b>		
- Digénite-haut	Cu <sub>2</sub> S, γ-Cu <sub>2</sub> S, α-Cu <sub>2</sub> S, Cu <sub>1,8</sub> S, Cu <sub>2-δ</sub> S, β-Cu <sub>2-δ</sub> S, <b>Cu<sub>2-γ</sub>S</b>	2,002-1,732
- Chalcocite-haut	Cu <sub>2</sub> S, <b>β-Cu<sub>2</sub>S</b> , β-Cu <sub>2-δ</sub> S	2,000-1,988
<b>• Phases de températures basses</b>		
- Chalcocite-bas	Cu <sub>2</sub> S, <b>α-Cu<sub>2</sub>S</b> , γ-Cu <sub>2</sub> S, Cu <sub>2-δ</sub> S	2,000-1,993
- Djurleite	Cu <sub>1,97</sub> S, α-Cu <sub>1,97</sub> S, <b>Cu<sub>1,95</sub>S</b>	1,965-1,934
- Anilite	<b>Cu<sub>1,75</sub>S</b> , Cu <sub>7</sub> S <sub>4</sub>	1,750
- Covellite (Hexagonale)	<b>CuS</b>	1,000
<b>Phases métastables</b>		
- Phase tétragonale	<b>Cu<sub>1,96</sub>S</b> , Cu <sub>2-δ</sub> S	2,00-1,95 (1,89) ou 1,99-1,92
- Digénite-bas(Rhomboédrique)	α-Cu <sub>2-δ</sub> S, <b>Cu<sub>1,8</sub>S</b> , Cu <sub>1,81</sub> S, Cu <sub>7,2</sub> S <sub>4</sub> , Cu <sub>9</sub> S <sub>5</sub> , Cu <sub>9+y</sub> S <sub>5</sub> , Cu <sub>9-y</sub> S <sub>5</sub> , Cu <sub>7</sub> S <sub>4</sub>	1,83-1,77 ou 1,89-1,71
- Roxbyite	Cu <sub>1,74-1,82</sub> S, Cu <sub>7</sub> S <sub>4</sub>	1,82-1,74
- Covellite (restant bleu), Yarrowite	<b>Cu<sub>1,1</sub>S</b> , Cu <sub>9</sub> S <sub>8</sub> , Cu <sub>1+y</sub> S	1,0-1,2 ou 1,1-1,2

Tab. II.B.1 : Quelques sulfures de cuivre stables et métastables [50].

En 1966, Rosebloom [46] a préparé le premier diagramme de diverses phases, bien que Djurle ait employé des techniques de rayon X pour définir ces diverses phases.

À leur tour, Chakrabarti et Laughlin [50, 87] ont présenté en 1983 un diagramme de phase comme le montre la figure II.B.1.

Le système cuivre-soufre est dominé par le Cu<sub>2-y</sub>S, Digénite-haut (Dg), qui fond à 1130°C. À températures plus basses, une large gamme d'homogénéité est divisée en plusieurs régions de phases différentes comme l'indique le tableau II.B.1 et la figure II.B.1.

Quelques transformations de phase sont influencées par des traitements thermomécaniques ou mécano-chimiques [50]. Bloss et al. [51] ont rapporté également un diagramme de différentes phases du système Cu-S avec leurs structures correspondantes.

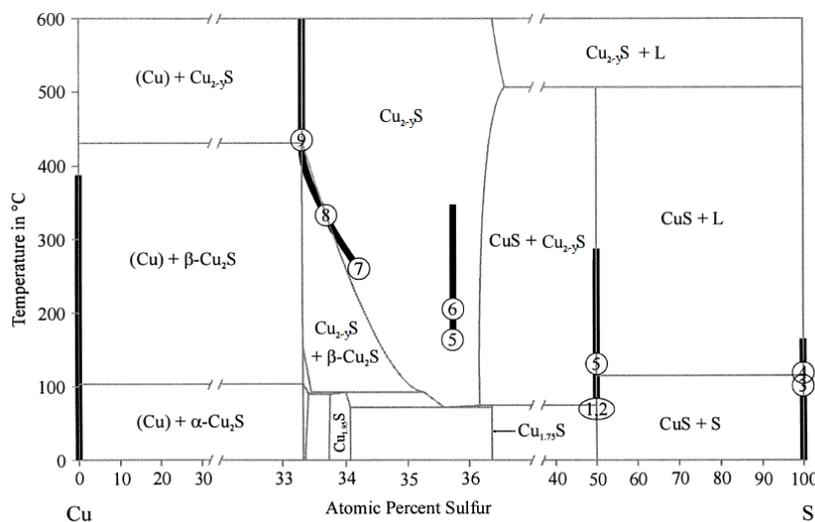


Fig.II.B.1. Diagramme de phases du système Cuivre-Soufre, phases et composés de Cu<sub>x</sub>S à basses températures [50].

### II.B.2. Techniques de dépôt des films Cu<sub>x</sub>S

Les méthodes les plus utilisées pour le dépôt des films de Cu<sub>x</sub>S sont : dépôt par bain chimique (CBD), spray pyrolyse, dépôt en couche atomique (ALD), déposition en phase vapeur (CVD), évaporation sous vide [52], adsorption et réaction de couche ionique successive (SILAR), électrodéposition et dépôt photochimique. En revanche, les films de Cu<sub>x</sub>S peuvent également être déposés en utilisant : méthodes hydrothermique/solvothermique [53], croissance en solution à température élevée, technique de réaction en état solide et micro-onde. Parmi toutes ces techniques d'élaboration, la technique CBD est la plus prometteuse, en raison de sa simplicité dont elle n'exige pas des instruments sophistiqués et aussi parce que la formation du sulfure de cuivre à partir de la solution aqueuse du bain est sûre et peut se produire sur des substrats de grandes surfaces [46,52].

La complexité du système « sulfure-cuivre » mène à la formation des produits de phases mixtes par plusieurs méthodes de synthèse, y compris le CBD. En revanche, beaucoup d'applications du sulfure de cuivre nécessitent une phase spécifique, pour cela il est exigé de choisir la méthode de production la plus convenable pour l'obtention de la phase voulue des sulfures de cuivre.

### II.B.3. Sulfure de Cuivre (Cu<sub>x</sub>S) préparé par CBD

Une gamme variée des bains chimiques constitués de différents composants « solutions sources de Cu, de S et des complexants » a été employée afin de préparer et à partir de chaque bain, des couches minces de bonne qualité. Ceci indique la polyvalence du processus CBD. Le tableau II.B.2 montre quelques solutions utilisées dans divers bains de la technique CBD: sel de cuivre, réactif complexant, pH de la solution et réactif sulfurant [46].

Sel de cuivre	Réactif complexant	Sources de soufre	pH
CuCl	EDTA	Tu	8,5-11,5
CuCl <sub>2</sub>	TEA/NH <sub>3</sub>	Tu	-
CuCl <sub>2</sub>	TEA/NH <sub>3</sub>	Tu	9,8
CuSO <sub>4</sub>	TEA/NH <sub>3</sub>	Tu	-
CuSO <sub>4</sub>	NH <sub>3</sub>	Tu	-
Cu(En) <sub>2</sub> (ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	-	Tu	-
CuCl <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	DiTu	-
CuCl <sub>2</sub>	SC	TA	-
CuSO <sub>4</sub> /Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5
CuSO <sub>4</sub>	-	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,5
CuSO <sub>4</sub>	-	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,2
CuSO <sub>4</sub>	-	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,5
CuSO <sub>4</sub>	-	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-
[Cu(cyclam)] <sup>2+</sup>	-	Na <sub>2</sub> S	-

**EDTA** : Acid Ethylenediaminetétraacétique C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>8</sub>  
**TEA** : Triéthanolamine (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>3</sub>N  
**NH<sub>3</sub>**: Ammoniaque en solution  
**Tu** : Thiourée CS(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>  
**DiTu** : Diméthylthiourée CH<sub>3</sub>CS(NH)<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>  
**TA** : Thiocétamide C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NS  
**SC** : Citrate de sodium Na<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>  
**En** : Ethylenediamine C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>  
**Cyclam** : 1,4,8,11Tétraazacyclotétradécane C<sub>10</sub>H<sub>24</sub>N<sub>4</sub>

Tab. II.B.2 : Sommaire de différentes solutions constituant des bains pour la préparation des films Cu<sub>x</sub>S par CBD [46].

La complexation des ions du métal (Cu) est un aspect important de la technique CBD. La décomposition du complexe formé est un facteur majeur pour contrôler la cinétique de la réaction chimique. L'ammoniaque et la triéthanolamine (TEA) sont généralement les réactifs complexants les plus utilisés pour la production du sulfure de cuivre par CBD, aussi le Citrate sodique, l'EDTA, l'Ethylenediamine (En) et le 1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane (cyclam) ayant été également employés. L'utilisation de deux réactifs complexant différents dans le même bain chimique est habituelle. En revanche, dans les onze solutions de bain citées dans la table II.B.2, les ions de cuivre étaient complexés avec de l'ammoniaque et la triéthanolamine en conduisant à la coexistence de plusieurs et différents complexes de cuivre dans le même bain chimique tels que :  $[\text{Cu}(\text{TEA})_n]^{2+}$ ,  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_m]^{2+}$ ,  $[\text{Cu}(\text{Tu})_6]^{2+}$ , et des combinaisons d'équilibre de ces derniers [46].

Le contrôle du pH de la solution du bain est important pour la préparation de plusieurs matériaux chalcogénures, sachant que, les bains alcalins sont essentiels pour la décomposition commandée de la thiourée comme dans le cas du CdS. Dans la littérature, plusieurs documents ne rapportent pas les valeurs du pH des bains préparés pour le dépôt du Cu<sub>x</sub>S par CBD, mais l'utilisation de l'hydroxyde de sodium (NaOH) dans la plupart de ces bains était suffisante pour assurer qu'ils étaient alcalins.

Varkey [88] a mentionné des valeurs de pH de 8,5 à 11,5, dont la valeur égale à 10 est considérée comme une valeur optimale pour le système employé. Quoique, quelques documents ont signalé que le Cu<sub>x</sub>S peut également être déposé à partir des bains acides constitués par exemple de sulfate et de thiosulfate de cuivre avec des valeurs de pH entre 0,5 – 5. L'ajout de l'acide phosphorique afin d'ajuster le pH à une valeur égale à 2,5 était aussi rapporté.

La source de soufre dans les bains de CBD est souvent le facteur prédominant qui détermine si le bain doit être acide ou alcalin. Parmi les cinq différentes sources de soufre citées dans le tableau II.B.2, le thiosulfate était la seule source de soufre utilisée dans les solutions acides. Cependant, l'utilisation du thiosulfate a souvent éliminé le besoin d'ajout d'un réactif complexant de cuivre car il joue à la fois les deux rôles : source de soufre aussi bien que complexant de Cu. Dans les solutions alcalines, plusieurs sources de soufre telles que : Thiourée, Diméthylthiourée, Thioacétamide et sulfure de sodium ont été utilisées afin de produire des couches minces de Cu<sub>x</sub>S, dont la Thiourée est la source la plus couramment employée dans ce type de bain [46].

À cause du numéro d'oxydation (I ou II) de cuivre, le sulfure de cuivre préparé par CBD est différent par rapport à la plupart des autres matériaux chalcogénure parce que le produit résultant est composé dans la plupart des cas, du cuivre (I). Ceci signifie que, la réduction ou la transformation de l'ion de cuivre (II) en cuivre (I) est exigée à un certain moment pendant le procédé de dépôt, quand les sels de cuivre (II) tel que le CuCl<sub>2</sub> sont utilisés comme source d'ions de cuivre. La thiourée peut garantir une telle transformation, une fois qu'elle est utilisée dans le processus de CBD où l'ion sera stabilisé sous forme de complexe de thiourée [46].

Plusieurs composés utilisés comme source de soufre sont également connus comme des agents réducteurs ou transformateurs de Cu (II) en Cu (I). Luther et al. [89] ont proposé qu'une telle transformation à partir d'une solution aqueuse ne se produira que dès qu'on ajoute de l'ion de soufre et avant l'apparence ou la formation d'aucune particule de Cu<sub>x</sub>S.

Les sels inorganiques simples tels que le chlorure de cuivre (II) et le sulfate de cuivre (II) sont, en général, les sels les plus utilisés, car leurs compositions ne sont pas compliquées. Il a été rapporté que les bains préparés par Varkey sont très intéressants car il a régulièrement utilisé dans ses bains le sel de cuivre (I) beaucoup plus que le sel de cuivre (II) comme source d'ion de cuivre [46, 88].

Il est conseillé de contrôler la température du bain chimique et le temps de dépôt par CBD du sulfure de cuivre, car ces deux paramètres affectent fortement le taux de formation de film. Le tableau II.B.3, rapporte des épaisseurs des films Cu<sub>x</sub>S formées pendant différents temps de dépôt en fonction de la température du bain [46]. Nair et al. [84] ont remarqué qu'à température ambiante, le temps de dépôt de Cu<sub>x</sub>S par CBD pourrait être prolongé de 12 – 20 heures si la concentration de la thiourée était réduite en moitié.

Température du bain T (°C)	Temps de dépôt t (heures)	Epaisseurs des films d (nm)
10	5,5	
22	3 - 4,5	
25	2 – 48	
25	12	100 – 350
26	3 ; 6	100, 300
27	4 ; 8	75, 100
30	5,5	
50	2,5	100 -350
50	1	180
50	0,5 – 2,5	
60	0,67	370
60	0,5 ; 2	
70	0,5 ; 2	

Tab. II.B.3: Sommaire des temps de dépôt des couches minces de sulfure de cuivre déposées par CBD à différentes températures.

Fatas et al. [85] avaient proposé un mécanisme de croissance des couches minces de sulfure de cuivre déposées par CBD. Leur modèle est basée sur la formation des noyaux (des clusters) d'hydroxyde de cuivre (II) sur la surface de substrat, et ensuite l'interaction de la thiourée avec les surfaces de ces noyaux provoquent l'oxydation de la thiourée en formant le bisulfure de formamidine (FDS : C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>N<sub>4</sub>S<sub>2</sub>, 2HCl) accompagné par la réduction simultanée du cuivre (II) en cuivre (I). La dissociation du bisulfure de formamidine produit des ions de soufre qui entrent en réaction chimique avec ceux de cuivre (I) et forment par la suite du Chalcocite (Cu<sub>2</sub>S). Tout cela est en cas de l'utilisation seulement des sources de cuivre et de soufre dans le bain.

### II.B.4. Quelques propriétés physiques du sulfure de cuivre Cu<sub>x</sub>S

Les sulfures de cuivre Cu<sub>x</sub>S jouissent des propriétés métalliques ou semi-métalliques, des semi-conductivités intrinsèques et dans certains cas, d'une ductilité. Les propriétés des couches minces de Cu<sub>x</sub>S sont affectées par la stœchiométrie du composé qui dépend à son tour des conditions de préparation de ces couches [54].

#### II.B.4.1. Cinétique de croissance des films

La cinétique de croissance des couches minces de Cu<sub>x</sub>S élaborées par CBD, passe comme dans le cas de la croissance des films de CdS par quatre étapes de croissance : une période d'incubation, une région de croissance linéaire, une étape d'arrêt de croissance où l'épaisseur finale est atteinte et en dernier une quatrième étape qui est due au décollage et /ou la dissolution de Cu<sub>x</sub>S dans la solution du bain qui cause la réduction de l'épaisseur du film [55]. La dernière étape est spécifique aux films déposés par les techniques chimique (CBD, SILAR, ...) comme le rapporte la plus part des documents dans la littérature [56-60]. En général, les variations de l'épaisseur en fonction du temps de dépôt (Figure II.B.2.a) [57], des concentrations molaires des composants constituant le bain chimique (Figure II.B.2.b) [58-60] ou de la température du dépôt (Figure II.B.2.c) [58] ont des allures linéaires ou quasi linéaires.

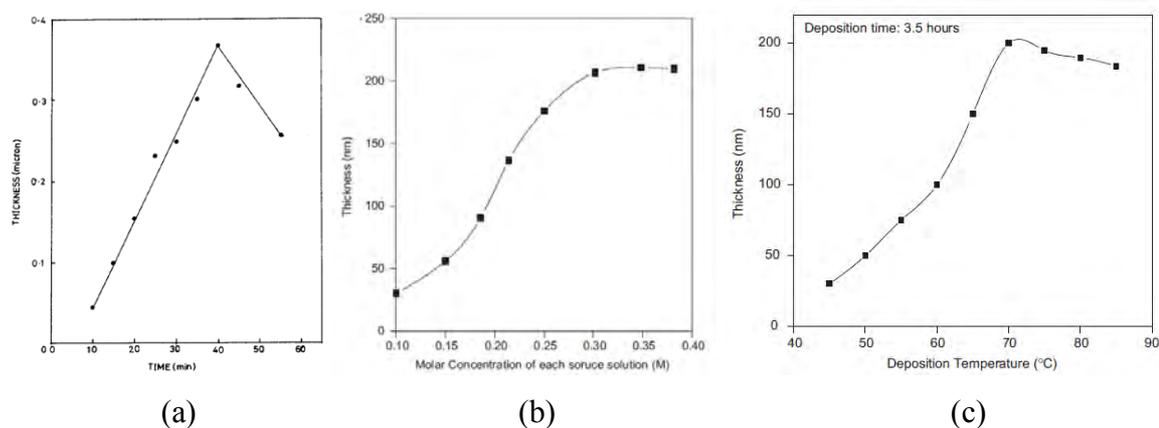


Fig.II.B.2 : Variation de l'épaisseur des films Cu<sub>x</sub>S préparés par CBD (SGT) en fonction de : (a) temps de dépôt [56] à 60 °C, (b) concentrations de solution source [58] à 70 °C et (c) température de dépôt pendant 3,5 heures [58].

La température de dépôt influe fortement sur l'épaisseur des films Cu<sub>x</sub>S comme le confirme la figure II.B.2.c rapportée par Bagul et al. [58]. Nair et Nair [86] ont constaté que, pour une composition de bain constante en solutions et en concentrations, l'augmentation de la température de bain réduit la période d'induction (d'incubation), mais elle provoque aussi la formation des films avec une adhérence faible aux substrats en verre. Deux mécanismes concurrentiels, en l'occurrence, ion par ion et cluster par cluster sont responsables de la croissance des films ainsi que de la saturation. Le film formé par le mécanisme ion par ion correspondant faiblement à la précipitation homogène, a une épaisseur finale plus grande que celle du film formé par le mécanisme cluster par cluster, pour les mêmes concentrations initiales des réactifs [61-63]. L'étape de saturation apparaît à

des températures de dépôt élevées à cause de la précipitation homogène. En conclusion, l'épaisseur finale de film dépend énormément des paramètres de dépôt.

Il a été noté que la cinétique lente de croissance des films préparés par CBD peut être améliorée en employant le chauffage par microondes au cours de la déposition des films (MA-CBD) car la fréquence élevée des radiations électromagnétiques accélère le taux de croissance des films  $Cu_xS$  dont ils deviennent plus épais par rapport à ceux déposés par CBD [55]. La figure II.B.3 montre la variation de l'épaisseur des films  $CuS$  en fonction du temps de dépôt par deux techniques CBD et MA-CBD.

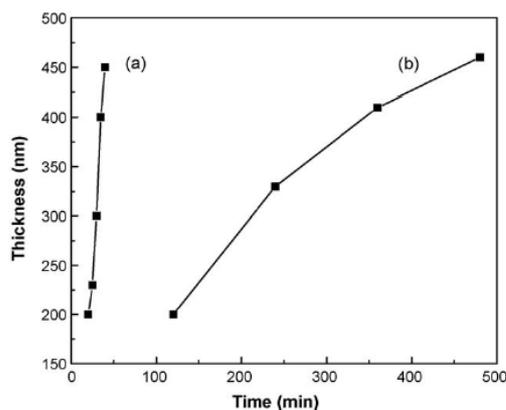


Fig.II.B.3 : Variation de l'épaisseur de films  $CuS$  (concentration du précurseur 1M,  $pH = 8$ ) en fonction du temps de dépôt par la technique (a) MA-CBD et (b) CBD [55].

Le tableau II.B.4 regroupe quelques épaisseurs des films  $Cu_xS$  élaborés par diverses techniques ainsi que leurs différentes compositions et couleurs rapportés dans la littérature. La couleur de différents films déposés par CBD dépend des concentrations des solutions sources et épaisseurs des films  $Cu_xS$  [43,64]. Il a été constaté que la couleur du film  $Cu_xS$  devient plus sombre au noirce avec l'augmentation rapide de l'épaisseur [55]. La couleur des films  $Cu_xS$  riche en cuivre est marron à cause de la présence de l'oxygène en grande quantité par rapport à ceux pauvres en cuivre dont leur couleur est verte.

Technique de dépôt	Paramètres étudiés	Rapport molaire Cu:S dans le bain	Composition	Épaisseur du film d(nm)	Couleur du film	Réf.
Solvothermique	T = 120 °C t = 12 h et 1, 2, 4 h	-	CuS	20 -30	-	[65]
CBD microonde	T = 20 °C 2,45 GHz 700 W	-	CuS	-	Vert foncé	[55]
Electroless CBD	T = 50 °C t = 30 min pH = 5	1 :2 1 :1 1 :2,5 1 :3	Cu <sub>2</sub> S Cu <sub>1,8</sub> S Cu <sub>1,4</sub> S CuS	80 120 100 90	Jaune / doré Jaune/pourpre Jaune/ Vert Jaune-Vert/Vert foncé	[43]
Corrosion assisted reaction (évaporation sous vide)	T = 60 °C	-	CuS	-	Bleu foncé	[48]

APUSP (Spray)	T = 150-220°C t = 90-120 min	1 :4 (150-200°C) 1 :2 (150-200°C) 1 :2(220 °C)	CuS CuS+Cu <sub>2</sub> S Cu <sub>2</sub> S	300-600	-	[66]
CBD	T = 40 °C t = 1 h pH = 9,4	-	Cu <sub>1,8</sub> S	50	Marron foncé	[53]
Photochemical deposition	T = 15-20 °C t = 2 h pH = 3	0,005 :0,1 0,0025 :0,1 0,015 :0, 01 0,05 :0, 05 0,05 :0,025	Cu <sub>1,3</sub> S Cu <sub>1,5</sub> S Cu <sub>2</sub> S Cu <sub>2,3</sub> S	200 150 250-350 250	Vert foncé Vert Jaune-Vert/ Marron foncé Marron	[75]
Electroless CBD	T = 50 °C t = 30 min pH = 5	1:1 1:2 1:2,5 1:3 1:4 1:5	Cu <sub>1,8</sub> S Cu <sub>2</sub> S Cu <sub>1,4</sub> S CuS CuS CuS	120 50 100 90 110 90	Marron Jaune Jaune/Vert Vert/Jaune Vert Vert	[54]

Tab. II.B.4 : Sommaire de quelques épaisseurs des films  $Cu_xS$ , leurs compositions et couleurs correspondant.

Il est clair, d'après le tableau II.B.4, que la formation du film  $Cu_xS$  avec une certaine composition voulue dépend des concentrations des solutions sources de cuivre ou de soufre utilisées dans le bain chimique. Cependant, la formation de CuS se réalise en utilisant une solution source de soufre (Thiourée par exemple) avec une concentration plus élevée en soufre que dans celle utilisée pour la formation de  $Cu_2S$ . Les concentrations moyennes entre ces deux phases peuvent produire des phases mixtes ou moins stœchiométriques. Ceci est confirmée par les résultats rapportés dans les références [43,54,66,75]. La couleur des films CuS est verte [43,55,57,66] et celle des films  $Cu_2S$  est marron ou bleue [43, 66,75]. Ce changement de couleur en fonction de la composition du film a été, également observé sous l'effet du recuit. En revanche, des chercheurs ont constaté qu'à températures élevées (200-300 °C), les films  $Cu_2S$  de couleur verte se transforment en CuS de couleur marron due à la réaction du  $Cu_2S$  avec de la thiourée.

#### II.B.4.2. Propriétés structurales et Composition

La structure du sulfure de cuivre  $Cu_xS$  est compliquée. Dans la nature, le Chalcocite ( $Cu_2S$ ) et le Djurleite ( $Cu_{1,97}S$ ) se confondent, il est difficile de distinguer l'un de l'autre physiquement car il n'y a pas de différence entre leurs compositions. Leurs structures cristallines co-existantes sont similaires et toutes les deux sont basées sur une maille unitaire monoclinique [46]. Il a été aussi rapporté que les structures cristallines de ces deux composés « Chalcocite ( $Cu_2S$ ) et Covellite (CuS) », qui semblent être stœchiométriques ne sont pas conformes à leurs formules chimiques simples en tant que sulfures de Cu(I) et de Cu (II) [45,54] puisque leurs structures sont compliquées.

Il a été confirmé expérimentalement, que la méthode et les conditions de préparation influencent fortement la structure cristalline et la composition de phase de sulfure de cuivre ( $Cu_xS$ ) [56].

Au-dessus de 743 K, le  $Cu_2S$  (chalcocite minéral) a une structure cubique. Entre 743 et 377K, le  $Cu_2S$  se transforme en structure hexagonale désordonnée (Chalcocite-haut) où les atomes de soufre

forment un réseau hexagonal compact (hcp) régulier, alors que les atomes de cuivre se partagent partiellement dans les sites (Figure II.B.4.a et Tableau II.B.5.a) [45]. À température ambiante,  $Cu_2S$  prend une superstructure appelée le Chalcocite-bas, son groupe d'espace est  $P2_1/c$  ( $a = 3a_h$ ;  $b = 4\sqrt{3}a_h$ ;  $c = 2c_h$  and  $Z = 48$ ).

La figure II.B.4.b (Tableau II.B.5.b) montre la version hexagonale « ordonnée » de la fluorite cubique. Dans la structure hexagonale, les atomes de Cu occupent alternativement les sites tétraédriques et octaédriques [45]. Ce résultat a été également constaté par Evans qui montre dans son modèle que la structure de  $Cu_2S$  se compose de couches hexagonales, avec des ions alternatifs de cuivre et de soufre formant des anneaux [46].

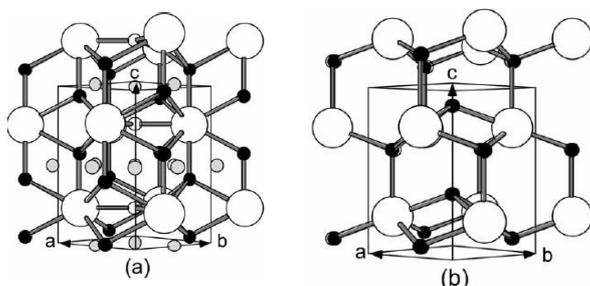


Fig. II.B.4 : Schémas de deux structures hexagonales de  $Cu_2S$  suggérés par Kashida et al: (a) Structure désordonnée (Chalcocite-haut) et (b) Structure ordonnée hypothétique. Les atomes de Cu sont indiqués par les petits cercles, ceux de S par les grands cercles [46].

Structure cristalline du $Cu_2S$ (Hexagonale)	Groupe d'espace	Paramètres structuraux		Coordination atomique			
		a	c	Atomes	X	y	z
(a) Structure désordonnée (Chalcocite-haut)	$P6_3/mmc$	3,89	6,88	S	1/3	2/3	0,250
				Cu(1)	0,000	0,000	1/4
				Cu(2)	1/3	2/3	0,578
				Cu(3)	0,000	1/2	0,000
(b) Structure ordonnée (Hypothétique)	$P6_3$	3,89	6,88	S	1/3	2/3	1/4
				Cu(1)	0,000	0,000	0,375
				Cu(2)	1/3	2/3	0,545

Tab.II.B.5 : Paramètres de réseaux du  $Cu_2S$  hexagonale : (a) Chalcocite-haut et (b) Hypothétique [45].

Un composé légèrement non-stœchiométrique, c'est le Djurleite minérale  $Cu_{1,96}S$  qui a une autre superstructure avec un groupe d'espace  $P2_1/n$  et des paramètres structuraux :  $a = 4c_h$ ;  $b = 4a_h$ ;  $c = 2\sqrt{3}a_h$  and  $Z = 64$ , dont sa cellule de base est une structure ortho-hexagonale. À température ambiante la structure du Djurleite ( $Cu_{1,96}S$ ) est plus stable que celle du Chalcocite-bas ( $Cu_2S$ ).

La structure du Digénite minérale ( $Cu_{1,8}S$ ) est celle de la fluorite cubique où sa constante du réseau ( $a = 5,575 \text{ \AA}$ ) est plus petite que celle du Chalcocite  $Cu_2S$  cubique ( $a = 5,735 \text{ \AA}$ ) [45].

La configuration du Covellite ( $CuS$ ) a été le sujet de beaucoup de discussions durant plusieurs années. Il a une structure inhabituelle et compliquée. Le Covellite contient 6 formes de maille élémentaire, avec quatre ions de cuivre ayant une coordination tétraédrique et deux ions avec une coordination triangulaire (Figure II.B.5 et Tableau II.B.6).

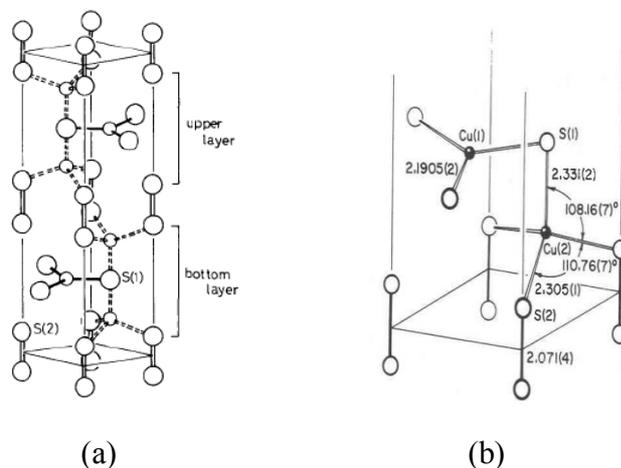


Fig.II.B.5 : Représentation de la structure cristalline du Covellite (CuS) donnée par : (a) Munce [46] et (b) Evans (liaisons et angles) [67].

Atomes	Paramètres structuraux de CuS		
	x	y	Z
Cu(1)	2/3	1/3	1/4
Cu(2)	1/3	2/3	0,10733
S(1)	1/3	2/3	1/4
S(2)	0	0	0,06337

Tab.II.B.6 : Paramètres structuraux du Covellite (CuS) [67].

La plus part des couches minces de Cu<sub>x</sub>S sont amorphes et parfois elles se cristallisent en structures : surtout hexagonale, monoclinique ou orthorhombique et rarement cubique. En revanche, il a été rapporté que les couches minces CuS ont, en général, une structure hexagonale polycristalline [43,45,48,52,68-72] et tantôt amorphe [59] ou amorphe avec la présence de petites cristallites monocliniques [66,73] (Tableau II.B.7). En réalité, plusieurs facteurs peuvent influencer sur la structure de Cu<sub>x</sub>S tels que : composition du matériau, nature des solutions sources de Cu et S, type et paramètres de dépôt.

Technique de dépôt	Paramètres de dépôt	Composition	Structure cristalline	Taille des grains D(nm)	Orientation préférentielle	Réf.
SGT (CBD)	T= 25- 80 °C t = 1-5 h pH = 2,3	CuS Cu <sub>1,76</sub> S Cu <sub>2</sub> S	Amorphe	80 120 160	-	[58]
SGT (CBD) (acide) sur le verre	T= 50 °C t = 5- 6 h pH = 11	CuS Cu <sub>1,4</sub> S Cu <sub>2</sub> S	Hexagonale - Monoclinique	8 10 13	-	[68]
Electroless CBD	T= 50 °C t = 30 min pH ~ 5	CuS Cu <sub>1,4</sub> S Cu <sub>1,8</sub> S Cu <sub>2</sub> S	Polycristalline - - Amorphe	D <sub>Cu2S</sub> << D <sub>CuS</sub>	-	[43]
SILAR sur le verre	T ~ 27 °C pH = 6	Cu <sub>2</sub> S et Cu <sub>x</sub> S (1,83 < x < 1,96)	Amorphe ou considéré de très petits grains	-	-	[60]
SILAR sur ITO	T = 25 °C t <sub>immersion</sub> = 20 s	Cu <sub>2</sub> S	Amorphe	-	-	[74]
SILAR	pH ~ 3	CuS	Hexagonale	16,4	-	[69]
Solvothermique	T= 90-180 °C t = 4 - 24 h	CuS	Hexagonale	-	-	[77]

Solvothermique microonde		CuS	Hexagonale	-	-	[71]
Solvothermique	T = 200 °C t = 1 – 5 h	CuS	Hexagonale	-	-	[70]
CBD	T = 30 °C t = 18-20 h pH = 9	CuS	Polycristalline (nanocristalline)	D < 100 10 – 15	2θ(°) = 27,68° (101) et 47,03°(110)	[52]
Electroless CBD		CuS Cu <sub>2</sub> S	Mélange Amorphe+ monoclinique Amorphe + Orthorhombique	-	-	[73]
CBD	T = 160 °C t = 2 h	CuS	Hexagonale	-	-	[45]
CBD	T = 60 °C t = 40 min	Cu <sub>1,8</sub> S		60 – 80	-	[57]
CBD		CuS		-	-	[56]
CBD	T = 40 °C t = 1 h pH = 9,4	Cu <sub>1,8</sub> S	Amorphe	-	-	[53]
CBD sur verre et Si	T = 25 °C t = 4 h pH ~ 8	Cu <sub>2</sub> S	Amorphe	D < 10	-	[64]
Modified chemical deposition (SILAR)	T = 27 °C	Cu <sub>2</sub> S	Hexagonale	24	-	[59]
Corrosion assisted reaction (Cu et S en poudres)	T = 60 °C	CuS	Polycristalline Hexagonale	-	-	[48]
Co-evaporation	T = 450 °C	CuS + CuO + (β-Cu <sub>2</sub> S)	Polycristalline	-	-	[72]
APUSP Asynchronous pulse ultrasonic spray pyrolyse	T=150-220 °C t = 90 – 120 min	CuS et Cu <sub>2</sub> S	Amorphe ou pauvrement polycristalline	-	-	[66]
Microwave assisted elemental direct reaction route(Cu et S en poudres)	-	Cu <sub>9</sub> S <sub>8</sub> a = 3,8 Å, c = 27,629 Å Cu <sub>7</sub> S <sub>4</sub> a = 7,9 Å b = 7,8 Å c = 11,07 Å		D <sub>Cu<sub>9</sub>S<sub>8</sub></sub> = 20,6-32,7	-	[76]
Electrodéposition	Potential more than – 60 V ( = - 40 V)	Cu <sub>2</sub> S	polycristalline	-	2θ(°) = 36,4°, 43,4° et 48,4°	[47]
Photochemical deposition sur ITO	T = 5-10 °C t = 1-2 h pH = 6-3	CuS Cu <sub>2</sub> S	Pauvrement polycristalline Cubique	-	2θ(°) = 29,10°, 31,15° et 47,7° 2θ(°) = 26°, 32,77° et 37,10°	[75]

Tab. II.B.7 : Sommaire des structures, compositions et taille des grains des films Cu<sub>x</sub>S préparés par différentes techniques de dépôt.

La technique CBD favorise, en général, la formation des films minces nanocristallins de phases stœchiométriques CuS et Cu<sub>2</sub>S ou presque et aussi des phases mixtes. Cependant, la structure la plus rapportée pour le CuS est l'hexagonale dont elle est plus stable que la structure amorphe ou

monoclinique de  $Cu_2S$ . La faible cristallinité du  $Cu_2S$  est peut être due à la forte concentration des défauts (excès de soufre).

### II.B.4.3. Morphologie de surface des films $Cu_xS$

Les micrographes électroniques de balayage MEB des couches minces de sulfure de cuivre ( $Cu_xS$ ) déposées par différentes techniques chimiques telles que : (CBD) [68] et SILAR [59,60] sur des substrats en verre ont montré que ces films sont uniformes, denses, lisses, homogènes (absence de visibles pores) et couvrent très bien les surfaces de leurs substrats [43,57,59,60,68] comme le montre la figure II.B.6.

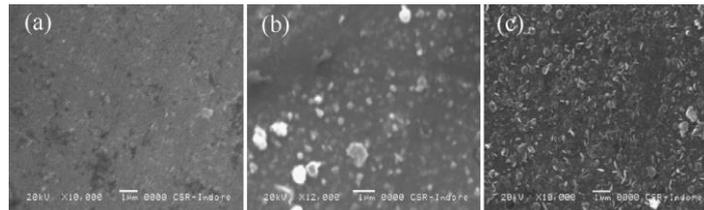


Fig.II.B.6 : Images MEB des films minces déposés par SGT (CBD) sur des substrats en verre (a)  $CuS$ , (b)  $Cu_{1,4}S$  et (c)  $Cu_2S$  [68].

Sous l'effet du recuit à températures élevées, les surfaces des films  $Cu_xS$  deviennent plus lisses avec des couleurs plus sombres, en comparant à ceux non recuits. Ces changements indiquent qu'il y a une transformation en composition du film recuit. Ce résultat a été rapporté dans la littérature par plusieurs auteurs [43,64,66,68,72].

### II.B.4.4. Propriétés optiques

Le  $Cu_xS$  est un matériau semi-conducteur intéressant, puisque la variation de la valeur de  $x$  entre 1 et 2, peut produire une gamme des phases cristallines distinctes avec une variation significative en transmittance et en gap optique en fonction des paramètres de dépôt.

#### a. Transmittance

Les spectres optiques de transmittance dans la région Vis-Nir (Visible –Infrarouge) des films de sulfure de cuivre  $Cu_2S$ ,  $Cu_{1,8}S$ ,  $Cu_{1,4}S$ ,  $CuS$  déposés par la technique CBD à  $T = 50\text{ }^\circ\text{C}$  dans un milieu acide ( $pH = 5$ ) sur des substrats en verre ont été enregistrés dans la région spectrale de longueur d'ondes de 300 à 2500 nm et ils sont présentés dans la figure II.B.7 [43].

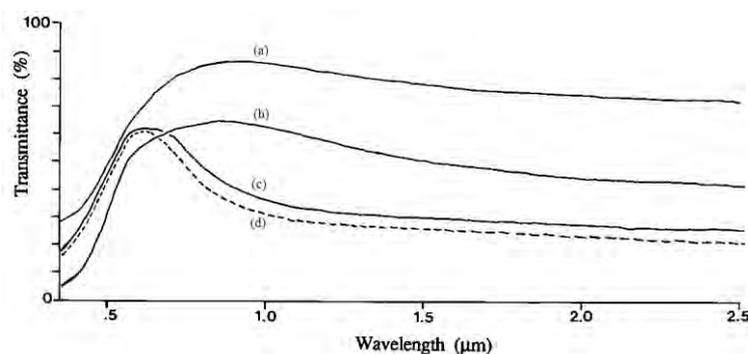


Fig. II.B.7 : Spectres de transmittance optique des films non recuits [43] : (a)  $Cu_2S$  (b)  $Cu_{1,8}S$  (c)  $Cu_{1,4}S$  et (d)  $CuS$ .

La transmittance augmente d'une façon abrupte au début de la région visible (Vis) à environ 400 nm, elle est plus remarquable autour de 560-650 nm, quelle que soit la composition de film ou la technique de dépôt [43,75,78,79]. Tous les films montrent une transmittance faible dans toute la région infrarouge (800 –2500 nm) sauf ceux de Cu<sub>2</sub>S. Cependant, les films de CuS s'avèrent fortement absorbant dans toute la région proche-infrarouge (NIR) contrairement à ceux de Cu<sub>2</sub>S.

Grozdanov et al. [43] ont signalé que la transmittance des films varie fortement en fonction de leurs compositions chimiques Cu<sub>x</sub>S dans la région NIR. La transmittance la plus élevée a été notée pour les films de Cu<sub>2</sub>S et elle a diminué progressivement pour les films dont leurs compositions s'approchent de la stœchiométrie CuS en raison de l'augmentation de la concentration du soufre dans les films.

En général, la transmittance de film mince diminue avec l'augmentation de son épaisseur ou avec l'augmentation du temps de dépôt. Les figures II.B.8.a.b.c, confirment telles variations en fonction de ces deux paramètres pour des films Cu<sub>x</sub>S déposés par diverses techniques.

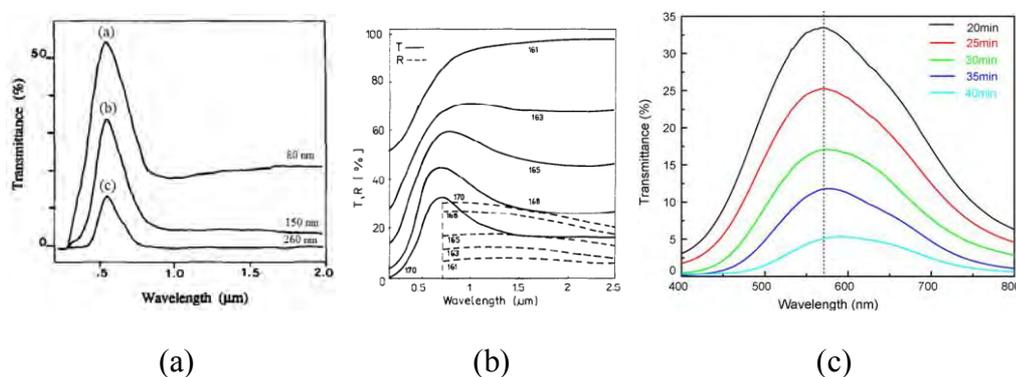


Fig.II.B.8: Variation de la transmittance optique en fonction de l'épaisseur des films CuS déposés par : (a) CBD [43], (b) ou par spray pyrolyse [80], respectivement et (c) en fonction du temps de dépôt des films déposés par MA-CBD [55].

Le tableau II.B.8 rapporte quelques résultats optiques concernant différentes phases de Cu<sub>x</sub>S :

Technique de dépôt	Composition de film Cu <sub>x</sub> S	T (%)	Gap optique E <sub>g</sub> (eV)	Nature du Gap	Réf.
<b>SGT (CBD)</b> CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O CS(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	Cu <sub>2</sub> S <sup>(1)</sup> Cu <sub>1,96</sub> S CuS <sup>(2)</sup>	T ↓ : T% <sup>(2)</sup> < T% <sup>(1)</sup>	2,31 1,96 1,26	-	[68]
<b>CBD</b> CuSO <sub>4</sub> , Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Sodiumthiosulfate	Cu <sub>2</sub> S <sup>(1)</sup> Cu <sub>1,8</sub> S Cu <sub>1,4</sub> S CuS <sup>(2)</sup>	T(Vis, NIR)=80% T ↓ T% <sup>(2)</sup> < T% <sup>(1)</sup> T ↓ T(Vis)=60% et T(NIR)<30%	1,8 – 2,40 2,0 – 2,55 2,0 – 2,50 2,18 – 2,58	Directe - Indirecte Directe - Indirecte Directe - Indirecte Directe - Indirecte	[43]
<b>CBD</b> CuCl <sub>2</sub> CS(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	Cu <sub>2</sub> S	-	1,2-1,75	Indirecte	[64]
<b>CBD</b> CuSO <sub>4</sub> CS(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	Cu <sub>1,8</sub> S 1,83 ≤ x ≤ 1,85	-	2,58 et 2,28 1,45	-	[53]
<b>CBD</b> Cu(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O CS (NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	CuS	-	2,2 – 3,0	-	[52]

SGT (CBD) CuCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O CS(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Cu <sub>2</sub> S <sup>(1)</sup> Cu <sub>1,76</sub> S CuS <sup>(2)</sup>	T↓: T(Vis)=40% T↓ T% <sup>(2)</sup> < T% <sup>(1)</sup> T(Vis) < 30%	2,48 2,11 1,72	Directe	[58]
CBD CuSO <sub>4</sub> Thioacetamide	CuS	-	2,8	Directe	[56]
CBD CuSO <sub>4</sub> Sodium thiosulfate	Cu <sub>1,8</sub> S	T(Vis)=55% T(NIR)=20%	2,4	-	[57]
CBD microonde Cu(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> Thioacetamide	CuS	-	2,11 – 2,28	Directe	[55]
SILAR CuCl <sub>2</sub> Na <sub>2</sub> S	CuS non recuit Recuit : 200 °C 300 °C 400 °C	T↓	2,03 1,99 1,97 1,87	-	[69]
SILAR CuSO <sub>4</sub> .5H <sub>2</sub> O Na <sub>2</sub> S.H <sub>2</sub> O	Cu <sub>2</sub> S	T(Vis)=55% T(NIR)<55%	2,35	-	[59]
SILAR CuSO <sub>4</sub> .5H <sub>2</sub> O CS(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	Cu <sub>2</sub> S	-	2,36	-	[60]
Solvothermique	CuS	-	2,03	-	[70]
Evaporation sous vide (Cu et S en poudres)	CuS + β-Cu <sub>2</sub> S	T(Vis) < 50% T(NIR) < 20%	1,53 – 1,85	Indirecte	[72]
Evaporation sous vide (disques de Cu <sub>2</sub> S évaporés)	Cu <sub>1,95-1,91</sub> S <sup>(1)</sup> Cu <sub>1,86-1,80</sub> S <sup>(2)</sup> Cu <sub>1,68-1,65</sub> S <sup>(3)</sup> Cu <sub>1,40-1,36</sub> S <sup>(4)</sup> CuS <sup>(5)</sup>	T↓	E <sub>g</sub> <sup>(1)</sup> < E <sub>g</sub> <sup>(2)</sup> < E <sub>g</sub> <sup>(3)</sup> ) < E <sub>g</sub> <sup>(4)</sup> < E <sub>g</sub> <sup>(5)</sup>	-	[79]
Photo- chemical CuSO <sub>4</sub> Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cu <sub>2,3</sub> S Cu <sub>2</sub> S Cu <sub>1,5</sub> S Cu <sub>1,3</sub> S	T(Vis) < 30% T(NIR) < 10% pour tous les films Cu <sub>x</sub> S et selon leurs compositions	2,35 2,15 et 2,43 2,53 2,31	Directe	[75]

Tab.II.B.8 : Sommaire de quelques propriétés optiques des films minces Cu<sub>x</sub>S de différentes compositions et diverses techniques de dépôt.

L'utilisation des solutions sources de cuivre telles que le CuCl<sub>2</sub> ou le CuSO<sub>4</sub> permet d'obtenir une phase de Cu<sub>2</sub>S avec une faible transmittance (60 % ou moins) dans la région visible du spectre solaire. Cette phase est prometteuse pour la fabrication des cellules solaires.

### b. Valeurs du gap optique et nature de transition

D'après le tableau II.B.8, la valeur du gap E<sub>g</sub> des films minces Cu<sub>x</sub>S varie de 1,2 à 2,8 eV. Il dépend de plusieurs facteurs tels que : composition du film (la valeur de x) [64,68,72], de la technique de dépôt, nature et concentration des précurseurs qui constituent le bain de dépôt [75].

La majorité des films Cu<sub>x</sub>S ont une transition bande à bande directe, une caractéristique préférable des couches absorbantes dans les cellules solaires.

### II.B.4.5. Propriétés électriques

Le Cu<sub>x</sub>S est un semi-conducteur de conductivité électrique de type-p dans lequel les lacunes de cuivre agissent en tant qu'accepteurs ce qui indique la dépendance forte des propriétés électriques sur le manque d'atomes de cuivre dans le Cu<sub>x</sub>S [60,64].

Les films de CuS ont une conductivité plus élevée de  $10^2$  et  $10^3$  fois que celles des films de Cu<sub>1,4</sub>S et de Cu<sub>2</sub>S, respectivement [68]. Elle dépend de la composition des films dont elle augmente avec la diminution de la valeur de x (dans le sens Cu<sub>2</sub>S → CuS) ce qui indique que les films Cu<sub>2</sub>S sont plus résistifs électriquement en comparant aux autres films tels que Cu<sub>1,8</sub>S, Cu<sub>1,4</sub>S et CuS.

### II.B.5. Applications du Cu<sub>x</sub>S

Les couches minces de chalcogénures métalliques ont été étudiées largement au cours de ces dernières décennies à cause de leurs diverses applications dans les domaines de la science et la technologie [52], tels que : la minéralogie, la géologie, et la science de corrosion [48].

Une intense activité de recherche a été concentrée sur le Cu<sub>x</sub>S depuis 1980 due à ses propriétés optiques et électriques intéressantes surtout dans les applications photovoltaïques [58] et afin de réaliser la production à grande échelle des dispositifs solaires stables avec le CdS. Cependant, le Cu<sub>x</sub>S a une large gamme d'applications commerciales dans les :

- colorants,
- piles solaires de semi-conducteurs [64] et filtres optiques (photo-détecteurs en tant qu'absorbants de rayonnement solaires) [59,81],
- dispositifs fluorescents et super-conducteurs [64],
- capteurs solaires tabulaires d'air-verre (revêtement pour absorbance),
- conversion photo-thermique de l'énergie solaire, en tant que filtres sélectifs de rayonnement sur les fenêtres architecturales et automobiles,
- Revêtement électro-conducteur déposés sur des polymères organiques [81],
- matériaux de la cathode dans les batteries rechargeables en lithium [47].

Récemment, les films épais du Cu<sub>x</sub>S ont été également consacrés pour la fabrication des sondes de détection des traces de l'éthanol, l'acétone et quelques molécules gazeuses qui incluent le groupe (NH<sub>3</sub>)<sub>n</sub> (capteurs de gaz). Ces sondes de Cu<sub>x</sub>S fonctionnent à température ambiante plutôt qu'à température élevée, contrairement aux sondes d'oxyde qui fonctionnent à des températures plus élevées [68].

Le Cu<sub>2-y</sub>S, est un matériau prometteur pour la fabrication des transformateurs thermo et photo-électriques et des thermistances à hautes températures. Le CuS, en particulier, a une conductivité d'un métal et il peut se transformer à 1,6 K en super-conducteur [50].

---

# *Chapitre III Techniques expérimentales de dépôt et de caractérisation des couches minces élaborées*

---

## *Introduction*

Ce chapitre est dédié à la description des différentes techniques expérimentales utilisées dans ce travail. Dans un premier temps, on décrit la technique de dépôt (CBD) que nous avons adopté pour préparer les couches minces de CdS et  $\text{Cu}_x\text{S}$ . Par la suite, nous allons décrire les diverses techniques expérimentales de caractérisations de nos échantillons.

---

### **III.1. Technique CBD**

#### **III.1.1. Rappel sur la technique CBD**

Le dépôt chimique en solution ou Chemical Bath Deposition (CBD) est l'analogie du dépôt chimique en phase vapeur (CVD). La réaction entre les précurseurs dissous, généralement en solution aqueuse, a lieu à basse température ( $< 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). La CBD a souvent été utilisée pour le dépôt de films semi-conducteurs de chalcogénures, principalement des sulfures et des séléniures, mais depuis le milieu des années 1970 et particulièrement dans les années 1990, des travaux concernant l'extension de cette technique à l'étude de la croissance d'oxydes ont été publiés [1,2].

La CBD consiste à former un film solide en contrôlant la précipitation d'un composé sur un substrat adapté par une simple immersion dans un bain où, comme pour la CVD, tous les précurseurs chimiques sont dissous en même temps.

Contrairement aux techniques sous vide, la CBD est une technique peu onéreuse. L'appareillage consiste en une simple plaque chauffante munie d'un agitateur magnétique, couplée à une sonde de contrôle de température (ou à un simple thermomètre). Les précurseurs employés sont d'utilisation courante et relativement bon marché. Comme la recommandation spécifique sur la nature où les propriétés du substrat ne sont pas exigées, une large variété de substrats, comme les métaux, les céramiques et les polymères, peut être utilisée. Les faibles températures de dépôt ( $< 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) permettent d'éviter l'oxydation et la corrosion des substrats métalliques. L'épaisseur de la couche déposée ainsi que la vitesse de croissance des films dépendent de grandeurs facilement contrôlables telles que la température du bain, la vitesse d'agitation, le pH de la solution et la concentration des réactifs. Ces paramètres, alliés à la capacité de la CBD à recouvrir de grandes surfaces de façon reproductible et à faible coût, permettent d'envisager cette technique d'un point de vue industriel [1,3], comme c'est le cas pour l'élaboration de couches minces de CdS pour les cellules photovoltaïques CIGS ( $\text{CuIn(Ga)Se}_2$ ) sur des surfaces allant jusqu'à  $1\text{ m}^2$  [4].

Le dépôt par CBD est basé sur les transformations chimiques des précurseurs par l'échange d'une entité de nature définie au cours de la réaction. Lorsque cette entité est un électron, on parle de CBD redox ou de « electroless deposition ou électrodéposition » (ED), si c'est un ligand (la valence de l'élément ne change pas), il s'agit de CBD d'échange de ligand ou « liquid phase deposition » (LPD).

Dans le cas où une réaction de dissociation des précurseurs a lieu et qu'un élément chimique est échangé, la méthode est souvent simplement appelée « Chemical Bath Deposition (CBD) » [5].

#### **III.1.2. Montage expérimental utilisé**

**a. Description du montage expérimental utilisé :** Il s'agit d'un bâti réalisé au laboratoire des couches minces et interfaces (LCMI) de l'université Constantine 1 (Figures III.1.a et b). Nous avons utilisé donc un système de dépôt de couches minces par la méthode du bain chimique en solution qui est construit à partir de dispositifs simples.

Le processus de dépôt se passe à l'intérieur d'une chambre métallique où les gaz toxiques, surtout le cadmium, sont dégagés à travers une hotte aspirante. Le montage comprend :

- un bûcher contenant les solutions de dépôt,
- une résistance à plaque chauffante servant à chauffer la solution,
- un agitateur magnétique doté d'un bouton pour garantir l'agitation et contrôler la vitesse de celle-ci à l'intérieur de la solution en faisant tourner ce dernier,
- un pH mètre pour mesurer la valeur du pH de solution de dépôt
- un thermomètre pour mesurer la température du dépôt et un chronomètre pour estimer le temps de dépôt.

Le substrat, accroché à un support, est immergé dans un bûcher contenant la solution aqueuse des précurseurs chimiques qui est agitée à l'aide de l'agitateur magnétique.

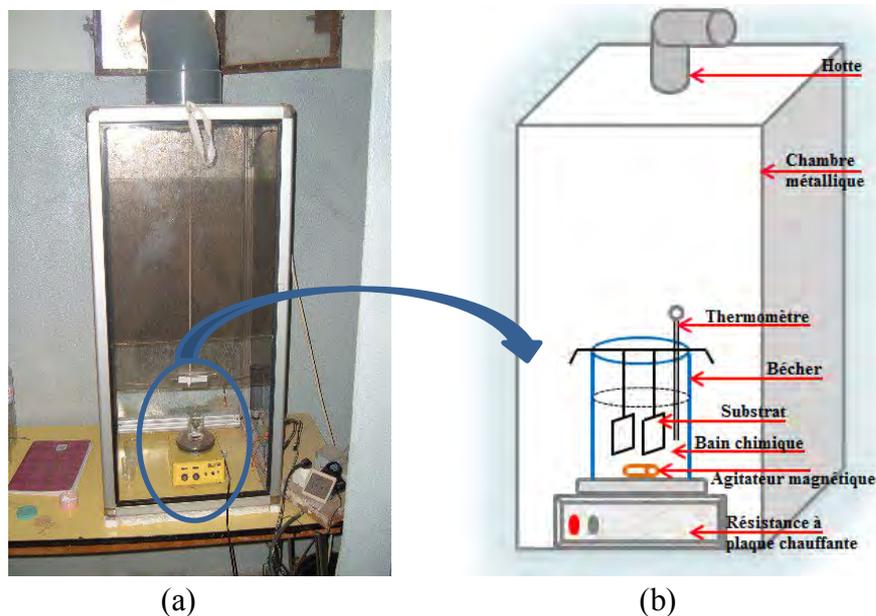


Fig. III.1 : Montage expérimental utilisé et son schéma pour les dépôts des films minces par CBD.

### **b. Facteurs influençant le processus de dépôt**

Les différents facteurs qui peuvent influencer le processus de dépôt par CBD, menant ainsi à une influence sur les propriétés des couches sont :

- Température de la solution : qui ne doit pas être trop faible pour que le dépôt ne prend des heures pour se former, ni trop élevée pour éviter l'évaporation de la solution et par conséquent l'absence de formation de la couche,
- pH de la solution : dans la plupart des réactions CBD où la Thiourée est utilisée comme source de soufre, la solution doit être basique (alcaline) dont la valeur typique du pH est de 9 à 12,
- Temps de dépôt,
- Nature et concentrations des réactifs et des agents complexants,
- Nature, dimensions, design et position de substrat.

Notre objectif est d'optimiser les conditions de dépôt afin d'obtenir un matériau ou un film homogène ayant de bonnes qualités optoélectroniques.

Les paramètres modulables utilisés dans ce travail sont : la température (T) et le temps (t) de dépôt.

### III.1.3. Préparation des substrats

#### a. Choix du substrat de dépôt

Les diverses couches de CdS et Cu<sub>x</sub>S étudiées sont déposées sur trois types de substrats différents. Le choix du substrat dépend de la caractérisation à effectuer sur la couche. Les substrats en verre sont utilisés pour l'étude des propriétés structurales et optiques, ceux en silicium polycristallin pour l'étude des propriétés électriques et optiques, tandis que ceux en ITO pour la fabrication d'une hétérojonction Cu<sub>x</sub>S/CdS.

##### Substrats en verre

Les substrats sont des lames de verre découpées sous forme de rectangles de dimensions de (4×1,5 cm<sup>2</sup>) et d'épaisseur égale à 2 mm environ, par un stylo à pointe en diamant. Ce choix de verre est dû en plus de critère économique; Il permet d'effectuer une bonne caractérisation optique des couches qui s'adapte bien pour leur transparence.

##### Substrat en Silicium (poly-cristallin de type p)

Ces substrats (Si) sont bien adaptés à la caractérisation optique dans le domaine de l'infrarouge, où une résistivité élevée et une épaisseur relativement importante sont indispensables pour éviter, respectivement, l'absorption due aux porteurs libres et les effets d'interférence. Dans notre étude nous avons choisi ces substrats pour les mesures des épaisseurs de nos échantillons CdS et Cu<sub>x</sub>S par la technique d'ellipsométrie et pour la détermination de la composition des films Cu<sub>x</sub>S par la caractérisation des électrons Auger.

##### Substrats en ITO

Pour la réalisation de l'hétérojonction Cu<sub>x</sub>S/CdS.

#### b. Nettoyage des substrats

La qualité du dépôt et par suite celle de l'échantillon dépend de la propreté et de l'état de surface du substrat. Les substrats devraient être bien nettoyés, puisque les films habituellement n'adhèrent pas bien aux surfaces "sales". Leur nettoyage est donc une étape très importante : il faut éliminer toute trace de graisse ou de poussière (élimination des contaminations organiques) et vérifier, même à l'œil, que la surface du substrat ne comporte, ni rayures ni défaut de planéité. Ces conditions sont indispensables à la bonne adhérence du dépôt sur le substrat et à son uniformité. Les substrats sont soumis successivement aux produits de nettoyage comme suit :

- Rinçage pendant 10 min dans un bain de méthanol activé aux ultrasons.
- Rinçage à l'eau distillée pendant 15min.
- Séchage des substrats à l'air.

## III.2. Réalisation expérimentale de dépôts

### III.2.1. Etape 1 : Préparation des solutions sources (les précurseurs)

Dans notre travail, nous avons utilisé comme solutions pour le :

**a. Bain de dépôt des couches minces de CdS :**

- Sources de Cadmium : Acétate de Cadmium ( $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) ou Sulfate de Cadmium ( $\text{CdSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ).
- Source de Soufre : Thiourée  $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ .
- Agent complexant : Hydroxyde d'Ammonium  $\text{NH}_4\text{OH}$  (30 %).

**b. Bain de dépôt des couches minces de  $\text{Cu}_2\text{S}$  :**

- Source de Cuivre : Chlorure de Cuivre (II) ( $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ).
- Source de Soufre : Thiourée  $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ .
- Agents complexant : Triéthanolamine ( $\text{CH}_2\text{OHCH}_2)_3\text{N}$  (TEA 50 %), Hydroxyde d'Ammonium  $\text{NH}_4\text{OH}$  (30 %) et Hydroxyde de Sodium  $\text{NaOH}$ .

Ces solutions « aqueuses » ont été préparées à partir des poudres (réactifs solides) dissous dans l'eau distillée (comme un solvant), selon les différentes concentrations désirées.

### III.2.2. Etape 2 : Préparation des couches minces

#### Partie A :

#### III.A.1. Préparation des couches minces de CdS

Nous avons utilisé ces solutions avec des concentrations molaires (molarités) constantes pour chaque série d'échantillons préparés de CdS en variant la température du bain ou le temps de dépôt (Tableau III.1).

Composition du bain de dépôt de couches minces de CdS					
Solutions sources	Molarités	Volumes utilisés	Echantillons de CdS		
CdSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O NH <sub>4</sub> OH CS(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	1 M	0,2 ml	Série CdS B : t = ct = 25 min et en variant la température du bain T (°C)		
	9,5 M	8,25 ml	CdS B <sub>1</sub>	CdS B <sub>2</sub>	CdS B <sub>3</sub>
	1 M	0,8 ml	55	60	65
Cd(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O NH <sub>4</sub> OH CS(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	1 M	0,2 ml	Série CdS K : T = cte = 55 °C et en variant le temps de dépôt t (min)		
	9,5 M	8,25 ml	CdS K <sub>1</sub>	CdS K <sub>2</sub>	CdS K <sub>3</sub>
	1 M	0,8 ml	20	25	30
			CdS K <sub>5</sub>	CdS K <sub>8</sub>	CdS K <sub>9</sub>
			40	60	75

Tab. III.1 : Paramètres de dépôt de deux séries de couches minces de CdS.

✚ **Série 1 des couches de CdS** : On commence par mettre en marche la hotte (pour absorber les gaz dégagés) de la chambre métallique, en mettant dedans la résistance, ensuite sur la plaque chauffante un bécher contenant 30 ml de l'eau distillée, on règle la température souhaitée (55 °C) et on la laisse chauffée pendant un moment. Dès que la température atteint 55 °C, en utilisant une

seringue, on ajoute 0,2 ml du sulfate de cadmium  $\text{CdSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  de concentration 1 M et 8,25 ml de la solution d'Hydroxyde d'Ammonium  $\text{NH}_4\text{HO}$  de concentration 9,5 M (sans oublier d'en mettre en marche l'agitateur magnétique en choisissant une vitesse moyenne). On continue d'ajouter 0,8 ml de Thiourée  $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$  de concentration 1M. On arrête l'agitation après quelques secondes (dépôt sans agitation, l'agitation a pour but d'homogénéiser la solution avant le dépôt). On mesure le pH du mélange, puis on immerge les substrats en verre (à l'aide d'un support) dans le bain, et on couvre le bécher avec du papier aluminium.

La durée de l'expérience est fixée au préalable. Le matériau se précipite sur les substrats et on obtient une couche mince de Sulfure de Cadmium CdS visible à l'œil nue, d'une couleur jaune.

Quand le dépôt désiré est atteint, les substrats sont retirés du bécher et rincés avec de l'eau. Ils peuvent également être immergés dans un bain ultrasonique, qui enlève plus efficacement les bavures faiblement liées, ensuite on les laisse sécher à l'air.

Le CdS se forme habituellement d'une manière homogène en solution et il peut se déposer sur le substrat (formation hétérogène), où il forme un dépôt d'un film adhérent.

✚ **Série 2 des couches de CdS** : On suit la même procédure afin de préparer une deuxième série des couches minces de CdS en utilisant l'acétate de cadmium hydraté  $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  comme source de Cd, mais cette fois-ci on fixe la température de dépôt à 55 °C et on varie le temps de dépôt de 20 à 75 min.

### **III.A.2. Mécanismes de dépôt chimique de CdS les plus probables**

Malgré le fait que le DC a été utilisé pendant un long temps et que les réactions impliquées semblent être tout à fait comprises, le mécanisme du processus CBD est souvent peu clair.

Dans ce paragraphe, nous discutons sur les diverses réactions du mécanisme le plus proche à celui de la formation du CdS préparés en couche mince par CBD.

Le dépôt chimique en solution de la couche mince de CdS est basé sur la précipitation contrôlée de CdS dans le bain. Le produit de solubilité de CdS dans le milieu aqueux est très petit, environ  $10^{-28}$ . Par conséquent, le contrôle de la précipitation peut être réalisé par le contrôle de la concentration des ions libres du cadmium métallique  $\text{Cd}^{2+}$  ou des ions libres  $\text{S}^{2-}$ . Généralement l'ammoniaque (ou l'hydroxyde d'ammonium) est employée comme agent complexant pour réguler la concentration d'ions libres de cadmium et la thiourée pour contrôler la concentration d'ions libres de soufre.

Le dépôt de CdS dans le bain chimique a lieu soit sur la surface du substrat de verre, menant à la croissance de film par la réaction hétérogène, ou dans le bain chimique par la réaction homogène, menant à la formation des colloïdes. Le complexe de cadmium et la thiourée diffusent aux sites actifs du substrat, où il y aura la formation de CdS et la croissance de film. L'augmentation de la concentration des ions de cadmium renforce la réaction homogène qui mène à la formation des précipités colloïdaux de CdS dans les solutions de croissance.

Les mécanismes de réaction de la formation de CdS sont donnés dans la figure III.2 (Tableau III.2) comme suit :

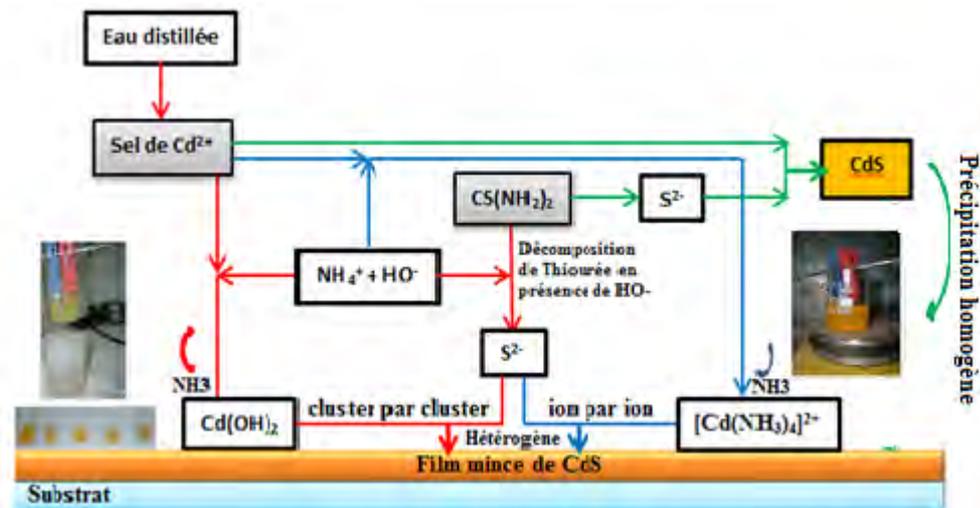


Fig. III.2 : Schéma du procédé CBD. Le film de CdS se forme par le mécanisme ion par ion (en bleu) ou cluster par cluster (en rouge) ou par les deux en même temps (précipitation homogène en solution ou en volume (en vert) et hétérogène sur le substrat (en bleu et rouge)).

Formation de CdS	
Mécanisme ion par ion	Mécanisme cluster par cluster
$CdX = Cd^{2+} + nX^{n-}$ $Cd^{2+} + 4(NH_4^+ + HO^-) = [Cd(NH_3)_4]^{2+} + 4H_2O$ , complexe métastable et faible $[Cd(NH_3)_4]^{2+} = Cd^{2+} + 4NH_3$ $CS(NH_2)_2 = SH + \text{Cyanamide } CH_2N_2 + H_2O$ $SH + HO^- = S^{2-} + H_2O$ $Cd^{2+} + S^{2-} \rightarrow CdS$ $X^{n-}$ : ion de sulfate $SO_4^{2-}$ ou de l'acétate $(CH_3COO)^-$	$CdX = Cd^{2+} + nX^{n-}$ $Cd^{2+} + 2HO^- = Cd(OH)_2$ $Cd(OH)_2 + nS^{2-} \rightarrow CdS + 2HO^-$

Tab. III.2 : Réactions chimiques de deux mécanismes de croissance (ion par ion et cluster par cluster) des films CdS.

**Partie B :**

**III.B.1. Préparation des couches minces de  $Cu_xS$**

On a suivi les mêmes étapes décrites précédemment pour la formation de CdS mais en utilisant les solutions avec des concentrations et des volumes comme le montre le tableau III.3 :

Composition du bain de dépôt de couches minces de $Cu_xS$			Echantillons de $Cu_xS$					
Solutions sources	Molarités	Volumes utilisés	Série Y : T = cte = 37 °C en variant le temps de dépôt t (heure)					
CuCl <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O	0,5 M	10 ml	Cu <sub>x</sub> S	Cu <sub>x</sub> S	Cu <sub>x</sub> S	Cu <sub>x</sub> S	Cu <sub>x</sub> S	Cu <sub>x</sub> S
TEA	3,7 M	5 ml	Y <sub>1</sub>	Y <sub>2</sub>	Y <sub>3</sub>	Y <sub>4</sub>	Y <sub>5</sub>	Y <sub>6</sub>
NH <sub>4</sub> OH	7,6 M	16 ml	1	2	3	4	5	
NaOH	1 M	10 ml					4h15min	
CS(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	1 M	6 ml					ou 4,25 h	

Tab. III.3 : Paramètres de dépôt des couches minces de  $Cu_xS$ .

Nous avons utilisé un bécher dans lequel nous avons fait le mélange des différentes solutions. L'introduction des solutions a été faite dans l'ordre suivant (Figure III.3) :

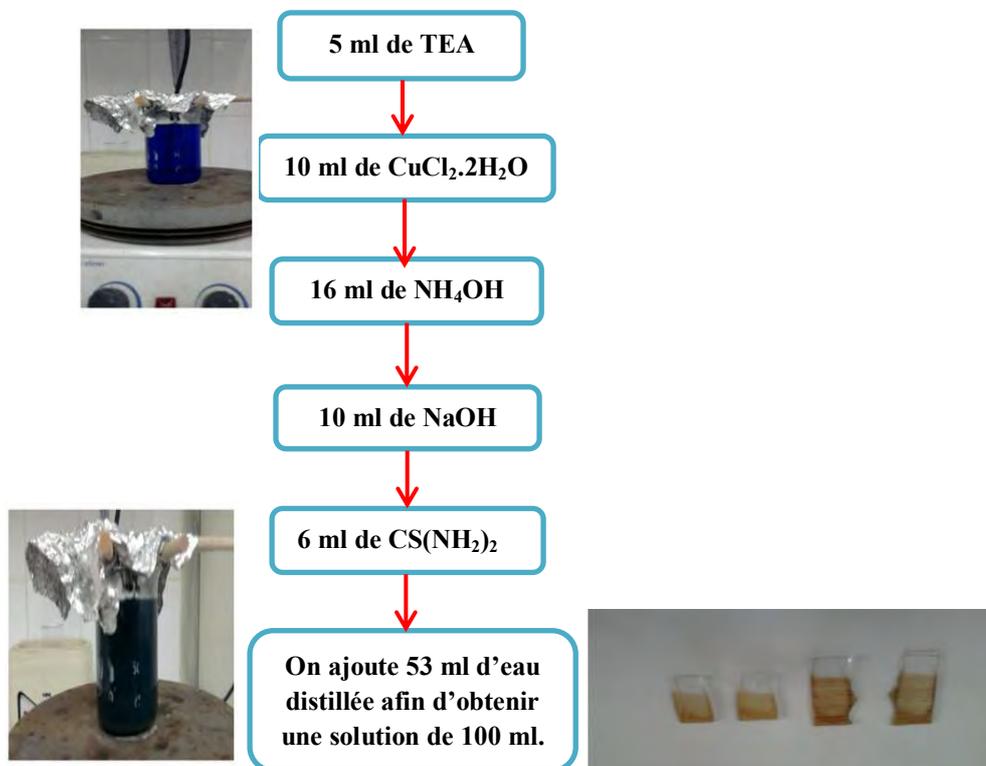


Fig. III.3 : Différentes étapes à suivre pour l'obtention d'une couche mince de  $\text{Cu}_x\text{S}$ .

Le mélange de différentes solutions a été fait sous agitation à l'aide du barreau magnétique pour assurer l'homogénéisation de la solution finale. La température de la solution a été fixée à 37 °C. Une fois que la solution est bien agitée et la température de la solution atteint la température du dépôt, on arrête l'agitation et on immerge les substrats.

**III.B.2. Mécanismes de dépôt chimique de  $\text{Cu}_x\text{S}$  les plus probables :** sont montrés dans le tableau III.4 :

Formation de $\text{CuS}$	
Mécanisme ion par ion	Mécanisme cluster par cluster
$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{TEA} = \text{Cu}(\text{TEA})^{2+} + 2\text{Cl}^- + 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{TEA} = \text{Cu}(\text{TEA})^{2+} + 2\text{Cl}^- + 2\text{H}_2\text{O}$
$\text{Cu}(\text{TEA})^{2+} = \text{Cu}^{2+} + \text{TEA}$	$\text{Cu}(\text{TEA})^{2+} = \text{Cu}^{2+} + \text{TEA}$
$\text{NH}_4\text{OH} = \text{NH}_4^+ + \text{HO}^-$	$\text{NH}_4\text{OH} = \text{NH}_4^+ + \text{HO}^-$
$\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{HO}^-$	$\text{Cu}^{2+} + 2\text{HO}^- \rightarrow \text{Cu}(\text{OH})_2$
$\text{CS}(\text{NH}_2)_2 + \text{HO}^- = \text{CH}_2\text{N}_2 + \text{HS}^- + \text{H}_2\text{O}$	$\text{NaOH} = \text{Na}^+ + \text{HO}^-$
$\text{SH}^- + \text{HO}^- = \text{S}^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	$\text{CS}(\text{NH}_2)_2 + \text{HO}^- = \text{CH}_2\text{N}_2 + \text{HS}^- + \text{H}_2\text{O}$
$\text{Cu}^{2+} + \text{S}^{2-} \rightarrow \text{CuS}$	$\text{SH}^- + \text{HO}^- = \text{S}^{2-} + \text{H}_2\text{O}$
$\text{CuS} + \text{Cu}^{2+} + 2 e^- \rightarrow \text{Cu}_2\text{S}$	$\text{Cu}(\text{OH})_2 + \text{S}^{2-} \rightarrow \text{CuS} + 2\text{HO}^-$
	$\text{CuS} + \text{Cu}^{2+} + 2 e^- \rightarrow \text{Cu}_2\text{S}$

Tab. III.4 : Réactions chimiques du mécanisme de croissance des films minces de  $\text{CuS}$  et de  $\text{Cu}_2\text{S}$  par les deux mécanismes : ion par ion et cluster par cluster.

### Partie C :

#### III.C. Préparation des hétérojonctions $\text{Cu}_x\text{S}/\text{CdS}$

Dans ce travail, nous avons réalisé l'hétérojonction  $\text{Cu}_x\text{S}/\text{CdS}$ , la procédure de réalisation d'une hétérojonction est schématisée par les étapes suivantes :

- 1- Couche d'oxyde d'étain transparent ITO a été matérialisé, nous l'avons utilisé directement.
- 2- Elaboration de la couche tampon CdS sur ITO par la technique CBD à  $T = 55\text{ °C}$  pendant  $t = 75\text{ min}$  (la solution source de Cd est  $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ,
- 3- Elaboration de la couche absorbante  $\text{Cu}_x\text{S}$  à  $T = 37\text{ °C}$  pendant 4 h 15 min sur la couche de CdS par la technique CBD.
- 4- Fabrication du contact supérieure en Or par pulvérisation.

### **III.3. Caractérisations expérimentales des couches**

Le CdS et le  $\text{Cu}_x\text{S}$  sont des matériaux très sensibles aux conditions de préparation. Pour être certain de préparer des matériaux ayant de bonnes propriétés optoélectroniques, un réel travail d'optimisation est nécessaire pour définir les meilleures conditions de préparation. Ceci exige une analyse systématique des propriétés structurales, optiques et électriques des matériaux élaborés.

Pour cela, il est nécessaire d'effectuer différentes caractérisations et étudier l'influence des paramètres de déposition. Les diverses techniques d'analyse des couches utilisées dans ce travail sont :

- Ellipsométrie et Profilométrie, pour les mesures des épaisseurs,
- Spectrophotométrie UV-Visible, pour l'étude de la transmittance,
- Photoluminescence pour la détermination de défauts et impuretés de structure,
- Diffraction de rayons X (DRX), pour la caractérisation structurale,
- Microscopie électronique à balayage (MEB) et technique d'analyse associée (EDS), pour l'étude de la surface de couche et la composition des matériaux, respectivement,
- Spectroscopie des électrons Auger pour l'étude de la composition des matériaux,
- Technique de deux pointes, pour les mesures électriques.

Ce paragraphe détaille ces principales techniques utilisées pour la caractérisation des couches déposées durant ce travail.

#### **III.3.1. Mesure de l'épaisseur par profilométrie**

La caractéristique essentielle d'une couche mince étant sa faible épaisseur, il paraît légitime de préciser celle-ci en premier lieu. Les diverses propriétés physiques d'une couche mince sont fortement dépendantes de l'épaisseur, il importera donc de connaître celle-ci avec la plus grande précision possible.

Les mesures d'épaisseurs sont faites dans la salle blanche du centre de compétences MINALOR à l'institut Jean Lamour (Univ. de Lorraine, Nancy-France). On a utilisé un profilomètre de type: KLA-Tencor P6 présenté sur la photo (Figure III.4).



*Fig. III.4 : Vue du Profilomètre KLA-Tencor P6 (Institut Jean Lamour, Univ. de Lorraine, Nancy - France).*

### **III.3.2. Caractérisations optiques**

Les méthodes optiques permettent de caractériser un grand nombre de paramètres. Elles présentent l'avantage sur les méthodes électriques, d'être non destructives et de ne pas exiger la réalisation, toujours délicate, de contacts ohmiques. Elles exigent seulement un substrat transparent dans la gamme de longueur d'onde. On peut distinguer deux types de méthodes optiques :

➤ Les méthodes qui analysent les propriétés optiques du matériau telles que ; les mesures par spectrophotométrie UV-Vis, et les mesures par ellipsométrie. Ces mesures spectroscopiques permettent de déterminer l'épaisseur du matériau, la transmittance et la réflectance, le gap optique et l'indice de réfraction.

➤ Les méthodes qui étudient la réponse optique du matériau à une excitation telle que la photoluminescence.

#### **III.3.2.1. Spectrophotomètre UV-Visible**

##### **a. Appareillage utilisé et principe de fonctionnement**

Les domaines de la spectroscopie sont généralement distingués selon l'intervalle de longueur d'onde dans lequel les mesures sont réalisées. On peut distinguer les domaines suivants : ultraviolet, visible, infrarouge et micro-onde. Dans notre cas, et pour déterminer la transmittance de nos couches, nous avons utilisé un spectrophotomètre enregistreur UV-Vis de type (UV-3101 PC-SHIMADZU) à doubles faisceaux qui permet de soustraire l'influence du substrat (le verre) et d'acquérir le spectre de transmittance de la couche étudiée (CdS ou  $\text{Cu}_x\text{S}$ ), dont la gamme spectrale s'étend de la longueur d'onde  $\lambda = 200$  à  $3200$  nm avec une résolution de  $5$  nm. Les mesures ont été faites au Laboratoire des Couches minces et Interfaces (LCMI) à l'Université Constantine 1.

En exploitant ces spectres, il est possible d'estimer l'épaisseur du film, et de déterminer ses caractéristiques optiques ; le seuil d'absorption optique, le coefficient d'absorption, la largeur de la bande interdite (gap optique de Tauc), l'énergie d'Urbach et l'indice de réfraction [6,7].

##### **b. Mesures des propriétés optiques**

###### **b.1. Spectre de transmittance**

Les spectres obtenus donnent la variation relative de la transmittance  $T(\%)$  en fonction de la longueur d'onde  $\lambda$  (nm). Sur les figures III.5.a et b, nous avons rapporté deux allures typiques des spectres obtenus pour deux de nos films CdS et  $\text{Cu}_x\text{S}$ , respectivement :

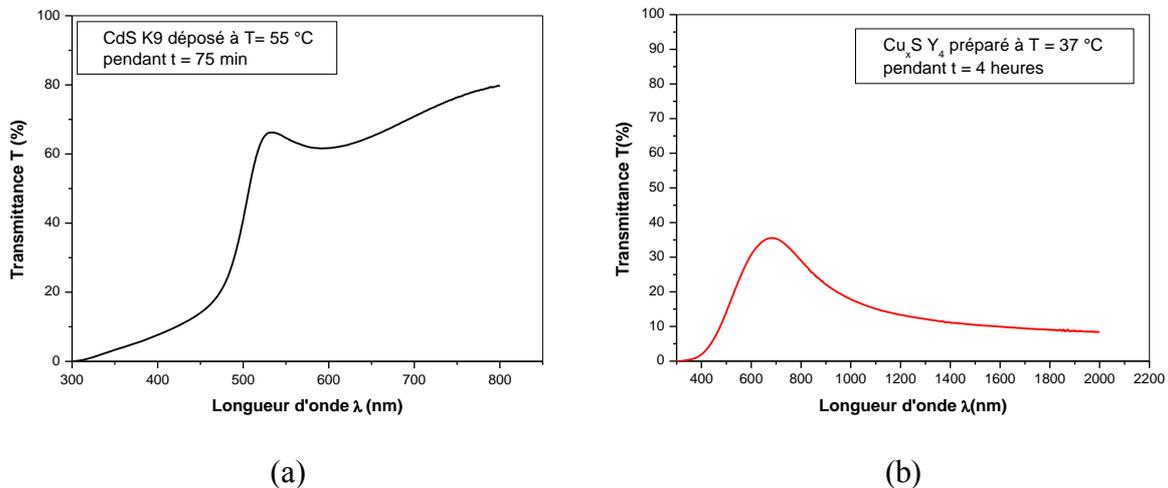


Fig. III.5 : Spectres typiques de transmittance d'une couche mince de : (a) CdS préparé à 55 °C pendant 75 min et (b)  $Cu_xS$  préparé à 37 °C pendant 4h.

Les constantes physiques utilisées dans les calculs sont définies dans la figure III.6 :

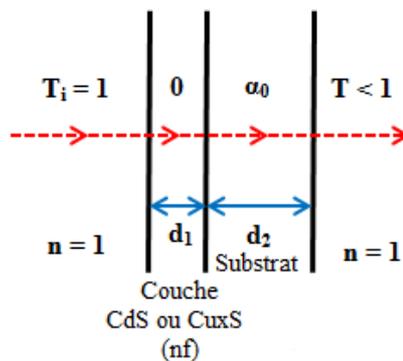


Fig. III.6 : Système d'une couche mince absorbante sur le substrat transparent.

$T$  est la transmission ou la transmittance,  $\alpha$  est le coefficient d'absorption du film,  $\lambda$  est la longueur d'onde de la lumière incidente,  $n$  et  $s$  sont les indices de réfraction du film et de substrat, respectivement et  $d$  est l'épaisseur de film.

Pour déterminer le coefficient d'absorption ( $\alpha$ ), nous avons utilisé la relation de Bouguer-Lambert-Beer ou souvent appelée tout simplement ; la loi de Beer [8] :

$$T = e^{-\alpha d} \quad (\text{III.1})$$

$$\alpha(\text{cm})^{-1} = \frac{1}{d(\text{cm})} \ln\left(\frac{100}{T(\%)}\right) \quad (\text{III.2})$$

Cette relation approximative est établie, en négligeant la réflexion à toutes les interfaces; air/couche, air/substrat et couche/substrat [8]. Connaissant l'épaisseur de la couche,  $d$ , il est donc possible de déterminer le coefficient d'absorption pour chaque valeur de la transmittance qui correspond à une énergie.

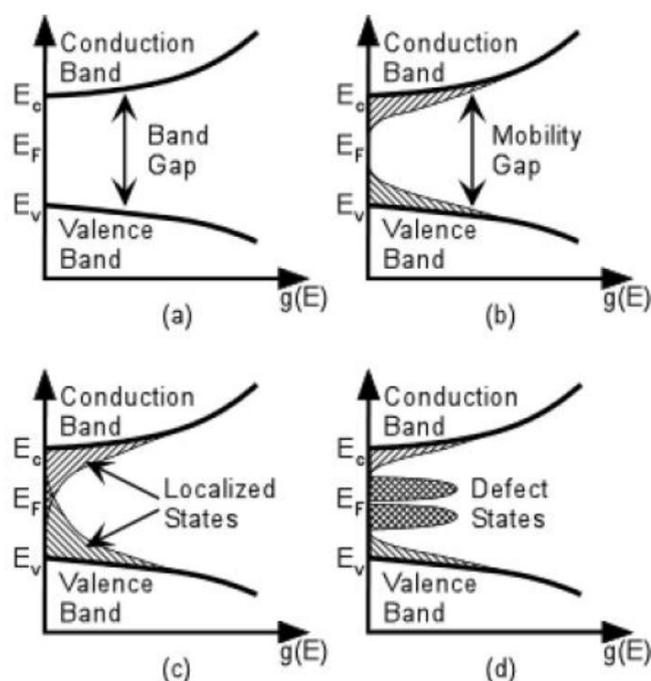
## b.2. Gap optique et énergie d'Urbach

Un cristal est défini par une structure ordonnée composée d'un réseau périodique parfait. Un électron appartenant à un atome ressent alors le potentiel des autres atomes du réseau. Le modèle

simple du puits de potentiel créé par un atome seul est modifié par ce réseau périodique et l'électron n'est plus localisé autour de son atome. Les électrons du solide ont une probabilité non nulle de présence dans tout le cristal. Cet ordre à longue distance conduit à l'existence de bandes de conduction et de bandes de valence séparées par une bande d'énergie interdite appelé gap en anglais. Ces bandes d'énergies sont représentées par des densités d'état ( $g(E)$ , qui définissent le nombre d'états d'électron par unité énergie par électron à d'énergie  $E$ ) en fonction de l'énergie dont les bords sont paraboliques comme le montrent les traits pleins pour la figure III.7.a [9].

Un développement quantitatif de la structure électronique des matériaux amorphes est beaucoup plus difficile en raison de l'absence d'ordre topologique à longue distance. En effet, la structure désordonnée des semi-conducteurs amorphes a mené beaucoup à croire que le diagramme de bande amorphe est énormément différent du diagramme de bande cristallin. Cependant, on a découvert que les solides amorphes possèdent les mêmes propriétés électroniques et optiques de base que les solides cristallins, a été conclu, que seul l'ordre à courte distance dans la structure atomique est nécessaire pour que la théorie de bande soit applicable.

Dans un semi-conducteur amorphe, des légères variations existent dans l'angle et la longueur des liaisons entre les atomes (liaisons interatomiques) dans le réseau. Ces légères variations sont suffisantes pour détruire la périodicité spatiale du réseau au-dessus des distances plus grandes que quelques rayons atomiques. Le désordre dans le réseau est la cause de la parution des états électroniques localisés; états où la fonction d'onde de l'électron est localisé autour d'une position particulière dans le semi-conducteur (Figure III.7.b).



*Fig.III.7 : Densité d'état (DOS) en fonction de l'énergie électronique dans un cristal (trait plein) et dans un amorphe (hachuré) : (a) Densité d'état d'un semi-conducteur cristallin; (b) modèles de densité d'état proposés par Mott, (c) modèles de densité d'état proposés par Cohen , Fritzsche et Ovshinski (CFO), et (d) modèles de densité d'état proposés par Marshall et Owen [10].*

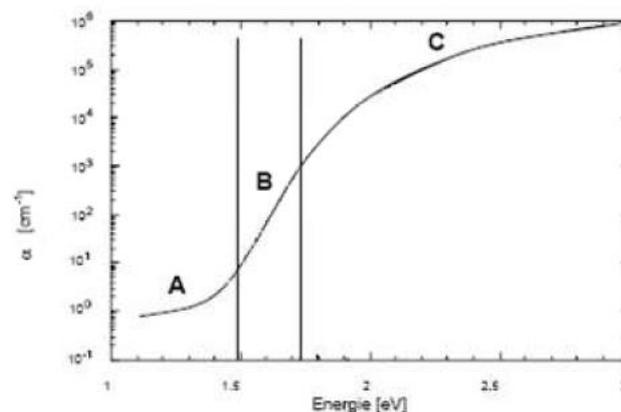
Les structures atomiques des semi-conducteurs cristallins et amorphes contiennent des défauts qui affectent leurs propriétés. Dans un réseau cristallin, n'importe quel atome qui n'est pas dans sa position d'équilibre est un défaut.

Ces défauts agissent comme des perturbations locales du potentiel. Les charges peuvent alors être piégées dans ces puits de potentiel induisant des états électroniques localisés qui s'étendent sous la forme de queues de bande dans le gap figurées par les lignes hachurées de la figure III.7.c. Il existe également des défauts de coordination pour certains atomes, que l'on nomme défauts profonds. Ce type de défaut crée des états localisés à l'intérieur de la bande interdite avec de larges bandes d'énergies (Figure III.7.d).

#### **✚ Détermination des constantes optiques des films (Gap optique et énergie d'Urbach)**

L'étude de l'absorption en fonction de la longueur d'onde permet de remonter aux caractéristiques optiques du matériau. Dans les semi-conducteurs amorphes, l'absorption optique fait intervenir en plus des états étendus (bande de valence et de conduction), les états localisés des queues de bandes et de la bande interdite. Les spectres d'absorption (l'évolution du coefficient d'absorption  $\alpha$ ) présentent alors, en fonction de l'énergie des photons, 3 régions de transitions électroniques (Figure III.8):

➤ Des transitions entre des états localisés de milieu de gap et des états étendus. Elles sont peu probables en raison de la faible densité des états localisés mis en jeu. Ces transitions entraînent une faible absorption qui apparaît aux grandes longueurs d'onde dans la zone de transparence représentée par la zone A sur la figure III.8 [9]. Cette absorption résiduelle est en général directement associée à la présence de défauts localisés (impuretés...) qui interviendraient par leur absorption ou leur vibration. Certains auteurs considèrent également la contribution due à la présence d'inhomogénéités macroscopiques qui induiraient des pertes de lumière par diffusion [10].



*Fig.III.8 : Evolution du coefficient d'absorption  $\alpha$  en fonction de l'énergie des photons incidents pour un matériau amorphe.*

➤ Des transitions entre des états localisés des queues de bande et des états étendus (queue de la bande de valence  $\rightarrow$  bande de conduction ou de la bande de valence  $\rightarrow$  queue de la bande de conduction). Les énergies d'absorption sont légèrement inférieures à l'écart énergétique entre les

deux bandes d'énergies permises. Ces transitions donnent lieu à une zone de moyenne absorption qui correspond à la zone B [9]. La variation exponentielle de l'absorption a été signalée pour la première fois par Urbach. Elle aurait pour origine des transitions qui impliquent les états localisés des queues de bandes et il y aurait donc corrélation étroite avec la forme exponentielle de ces queues de bandes [9]. Le coefficient d'absorption en fonction de l'énergie dans cette zone suit une loi exponentielle appelée loi d'Urbach [9,11] :

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{h\nu}{E_{00}}\right) = \alpha_0 \exp\left(\frac{E}{E_u}\right) \quad \text{(III.3)}$$

avec  $\alpha_0$ , le coefficient d'absorption d'Urbach, et  $E_u$  ou  $E_{00}$ , l'énergie d'Urbach. Le paramètre  $E_u$  détermine la pente des queues de bande exponentielles et caractérise le désordre dû aux variations des longueurs interatomiques et d'angles entre les liaisons.

Dans les semi-conducteurs amorphes, une composante due au désordre structural s'ajoute à celle du désordre thermique pour contribuer à cette queue d'Urbach [10].

➤ Des transitions entre des états étendus (délocalisés) de la bande de valence et de la bande de conduction. Ces transitions sont responsables d'une forte absorption qui correspond à la **zone C**. Elle suit une loi de puissance appelée loi de Tauc [9,12,13,14]:

$$\begin{aligned} \alpha h\nu &= A(h\nu - E_g)^n \\ \text{ou bien} \quad \alpha E &= A(E - E_g)^n \end{aligned} \quad \text{(III.4)}$$

A : coefficient de Tauc (en  $\text{cm}^{-1}\text{eV}^{-1}$ )

$E_g$  (eV) : gap optique de Tauc (Le gap de Tauc est une valeur très communément employée dans la littérature pour caractériser le gap des matériaux amorphes)

$h\nu = E$  : l'énergie d'un photon

$n$  : sa valeur dépend de type de transition. Il peut avoir les valeurs 1/2, 2, 3/2 et 3 qui correspondent aux transitions permises directs et indirect ou interdites direct et indirect.

**Remarque :**

$$\ln(\alpha h\nu) = \ln A + n \ln(h\nu - E_g) \quad \text{(III.5)}$$

$$\frac{d(\ln(\alpha h\nu))}{d(h\nu)} = \frac{n}{h\nu - E_g} \quad \text{(III.6)}$$

Pour un gap direct tel que celui du CdS ou  $\text{Cu}_x\text{S}$ ,  $n$  est égale à 1/2. En balayant tout le domaine d'énergie, on a tracé  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de l'énergie d'un photon  $h\nu$  et que l'on prolonge la partie linéaire jusqu'à l'axe des abscisses, on obtient la valeur de  $E_g$  (Figures III.9.a et b) :

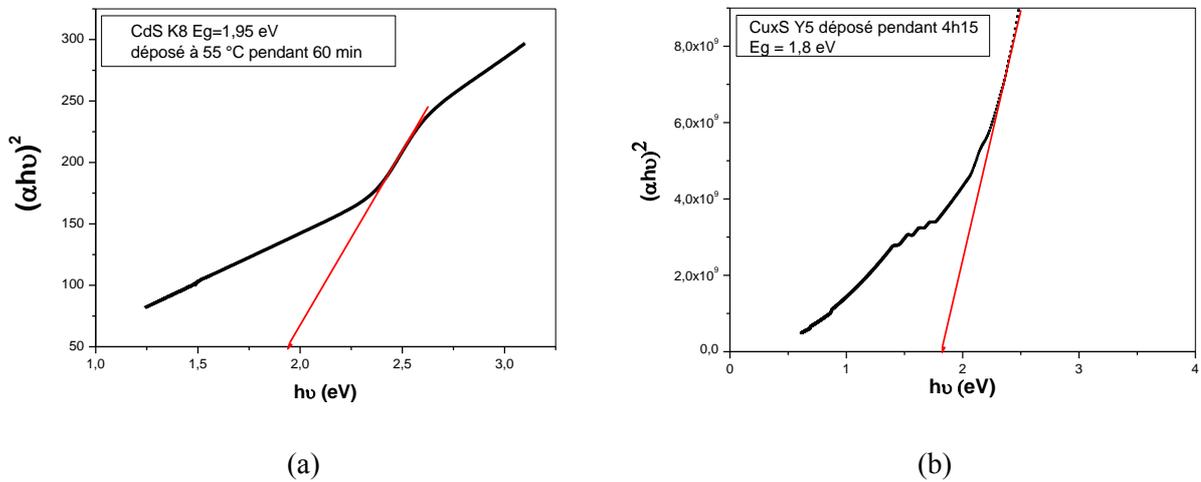


Fig.III.9: Détermination du gap d'énergie par l'extrapolation à partir de la variation de  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de  $h\nu$  pour une couche mince de : (a) CdS et (b) Cu<sub>x</sub>S.

Expérimentalement, les limites des zones sont déterminées en traçant  $\ln \alpha = f(E)$  (Figure III.10). La partie linéaire de la courbe correspond à la zone d'Urbach et par conséquent, on peut accéder à la détermination de la valeur de  $E_u$  ou  $E_{00}$  :

$$\ln \alpha = \ln \alpha_0 + \frac{h\nu}{E_{00}} \quad \text{(III.7)}$$

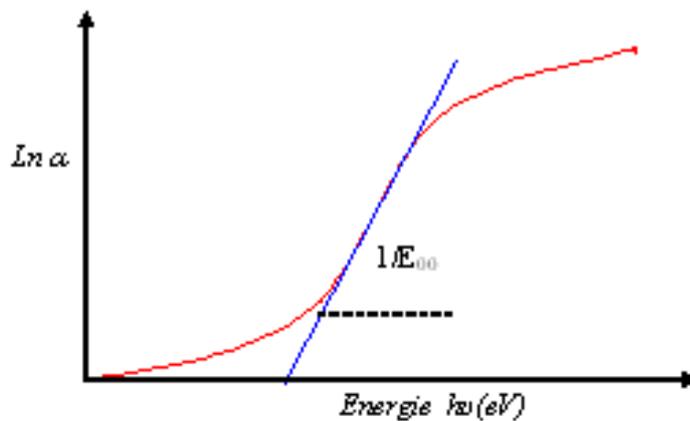


Fig. III.10: Détermination de l'énergie d'Urbach par l'extrapolation à partir de la variation de  $\ln \alpha$  en fonction de  $h\nu$  pour une couche mince de CdS ou Cu<sub>x</sub>S.

### III.3.2.2. Spectroscopie d'Ellipsomètre

L'Ellipsométrie est une technique d'analyse optique qui repose sur l'interaction d'un faisceau laser avec la surface de l'échantillon (Figure III.11.a). L'appareil est constituée d'une source à laser (He-Ne ;  $\lambda=6328\text{\AA}$ ), d'un polariseur, d'un analyseur, un compensateur, un filtre et un détecteur. On peut fixer l'angle d'incidence du faisceau laser à 30,50, ou 70° (Figure III.11.b). Une fois l'appareil est mis en marche, on fixe les bras du polariseur et de l'analyseur sur l'angle 70°, puis on déplace l'échantillon pour que le rayon réfléchi soit bien centré sur l'orifice de l'analyseur, on manœuvre les tambours du polariseur et de l'analyseur pour avoir une extinction maximale du rayon réfléchi au niveau du détecteur, et on relève les azimuts de l'appareil. Un logiciel (ELIPSO-AUTOST) est utilisé pour calculer l'épaisseur de la couche et son indice de réfraction.

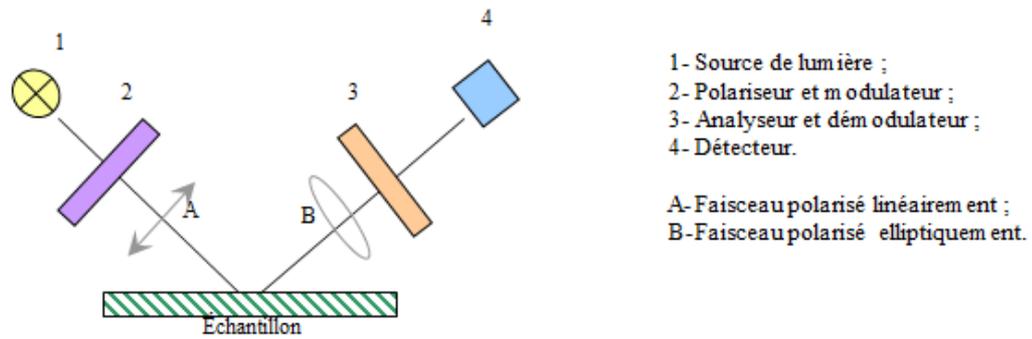


Fig. III.11.a: Principe d'ellipsomètre [15].

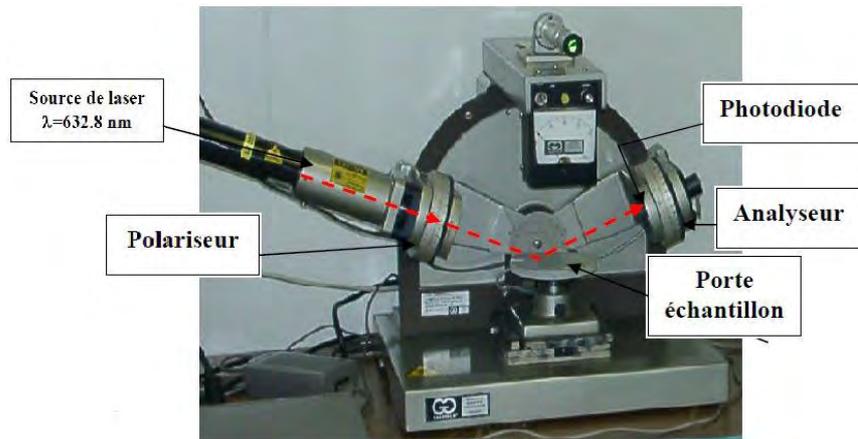


Fig. III.11.b : Vue de l'ellipsomètre spectroscopique de type Controlab (He-Ne,  $\lambda=6328\text{\AA}$ ) (Lab. LCMI, Univ. de Constantine).

On a utilisé cette technique afin de confirmer les résultats des mesures des épaisseurs obtenus par profilométrie.

### III.3.2.3. Spectroscopie de photoluminescence

La spectroscopie de photoluminescence (PL) est une technique optique permettant de caractériser les semi-conducteurs et les matériaux isolants. Son principe est basé sur l'excitation des électrons par une source radiative monochromatique de faible longueur d'onde de type laser ou autres lampes. Le spectre émis en retour par cette excitation radiative est appelé phénomène de photoluminescence.

L'énergie émise par le matériau étudié est toujours plus faible que la source excitatrice. En général, l'émission pour un solide est très faible, d'où l'utilisation de laser et d'un système de détection performant. La photoluminescence peut être utilisée pour étudier la structure de bande ou les niveaux des impuretés dans un semi-conducteur.

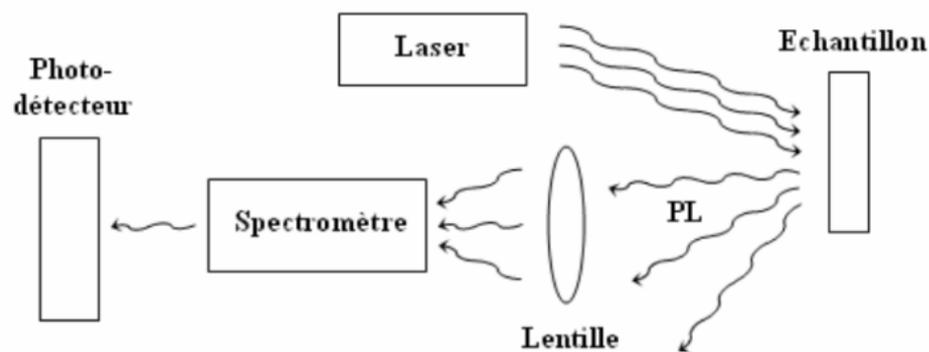
D'autres phénomènes de luminescence utilisant d'autres sources excitatrices existent, comme ce qui suit. L'électroluminescence est la lumière émise par un corps traversé par un courant électrique, la catholuminescence résulte du bombardement par un faisceau d'électrons, la triboluminescence est due à une excitation mécanique tandis que la chimiluminescence fait suite à une réaction chimique.

### **a. Principe physique**

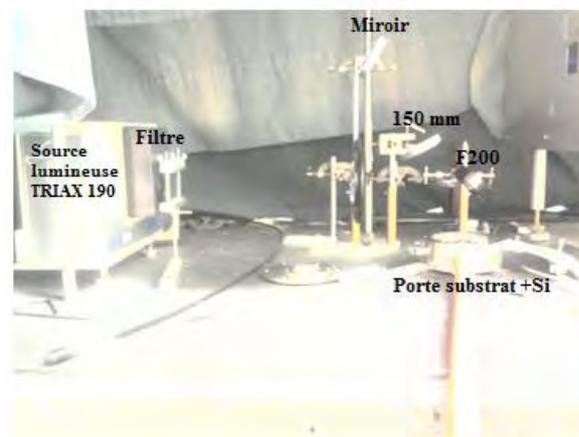
Dans la spectroscopie de photoluminescence, les photons sont dirigés sur la surface du semi-conducteur avec une énergie plus élevée que l'énergie du gap du matériau étudié. Les photons incidents monochromatiques de la source laser, sont soit réfléchis, soit absorbés ou encore transmis par le matériau. Les photons ainsi absorbés créent des paires électrons-trous dans le semi-conducteur. En effet, l'électron absorbant le photon incident passe de la bande de valence à la bande de conduction. Quand l'électron perd son énergie par recombinaisons radiatives et se recombine avec le trou, les photons émis composent le spectre de photoluminescence. Les différentes longueurs d'onde composant ce spectre reflètent les différents niveaux d'énergie de transitions autorisées dans le matériau. Par conséquent, le spectre PL donne des informations sur la nature des défauts comme des vacances (des lacunes), des atomes interstitiels ou des impuretés dans le réseau.

### **b. Appareillage utilisé**

Pour les films CdS ayant des bandes interdites plus de 2 eV, l'excitation a été obtenue à partir d'une lampe Hg et un laser de type He – Cd est utilisé avec une longueur d'onde de **325 nm** ( $E = 3,82$  eV). Le signal de PL a été détecté avec un système caméra CCD (Charge Coupled Device) et un tube photo-multiplier (Figure III.12.a). La figure III.12.b, illustre un dispositif d'acquisition de spectre PL.



*Fig.III.12.a : Expérience typique d'une mesure de spectre de photoluminescence.*



*Fig.III.12.b : Dispositif utilisé pour la mesure de la photoluminescence à l'institut Jean Lamour (Univ. de Lorraine, Nancy - France).*

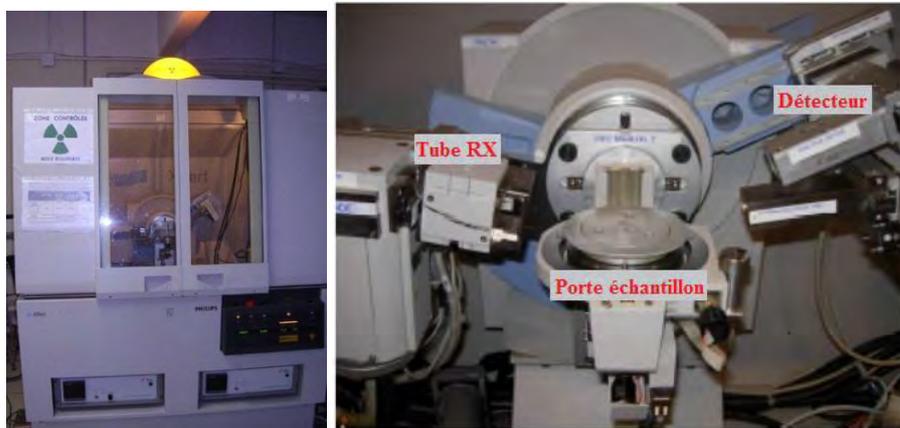
### III.3.3. Caractérisations structurales

#### III.3.3.1. Diffraction des rayons X (DRX)

##### a. Appareillage utilisé

La diffraction des rayons X est une technique de caractérisation non destructive, très répandue et puissante permettant de corréler les paramètres d'élaboration aux propriétés structurales et physiques des matériaux en couches minces.

L'appareillage utilisé pour la caractérisation de nos couches est un diffractomètre Bragg-Brentano (Panalytical Philips X'Pert Pro) en configuration  $\theta-2\theta$  piloté par les logiciels X'Pert data Collector qui assure l'acquisition des données et X'Pert High Score qui assure le traitement des données situé dans le centre de compétence X-gamma (Institut Jean Lamour, Nancy-France). Dans cette géométrie, l'échantillon est horizontal, le tube et le détecteur de rayons X se déplacent symétriquement, l'angle  $2\theta$  correspond à la déviation du faisceau (Figure III.13). Le dispositif expérimental est muni d'une anticathode de cuivre (longueurs d'onde du cuivre  $\lambda_{K\alpha 1} = 1,54056 \text{ \AA}$ ,  $\lambda_{K\alpha 2} = 1,54439 \text{ \AA}$ ) et d'un monochromateur ( $I = 40 \text{ mA}$ ,  $V = 40 \text{ kV}$ ), placé après l'échantillon, devant le détecteur où le balayage a été fait pas par pas entre  $10$  et  $90^\circ$ .



*Fig. III.13 : Vue du diffractomètre « Panalytical X'Pert Pro Phillips » (Institut Jean Lamour, Univ. de Lorraine, Nancy - France).*

##### b. Détermination de la structure du matériau et des plans diffractant

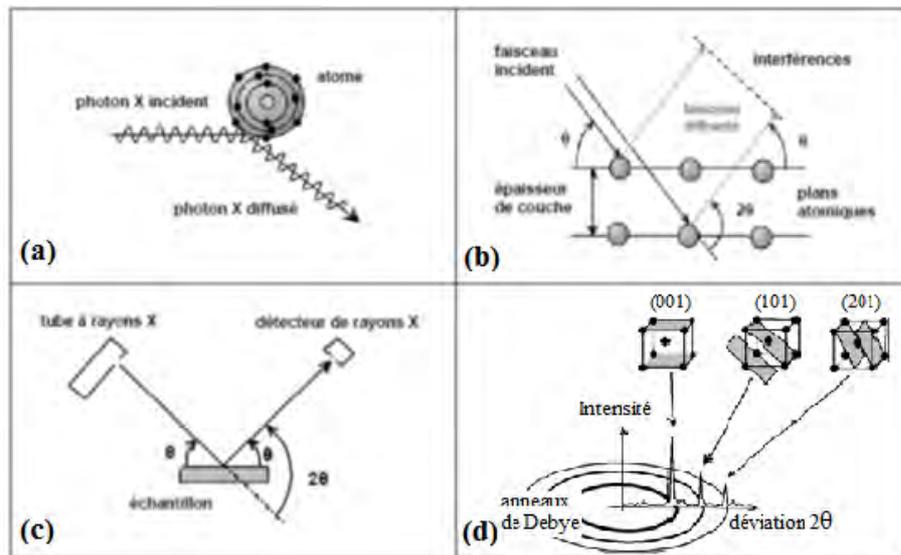
Les rayons X sont des rayonnements électromagnétiques dont la longueur d'onde est du même ordre de grandeur que les distances interatomiques, ils interagissent avec le nuage électronique des atomes par diffusion élastique (Figure III.14.a). Lorsque les rayons X frappent un solide ordonné, ils sont diffusés de façon cohérente (= diffractés) par les plans (hkl) vérifiant les conditions de Bragg (Figure III.14.b). Dans le cas d'un diffractomètre de Bragg-Brentano, ces plans sont parallèles à la surface de l'échantillon. À chaque famille de plans (désignée par les indices de Miller hkl) de distance inter-réticulaire  $d_{hkl}$ , correspond un pic du diffractogramme donné par l'angle  $2\theta$ ,  $\theta$  étant le demi-angle entre le faisceau incident et le faisceau diffracté (Figures III.14.c et d). Ces angles de déviation sont caractéristiques de l'organisation des atomes dans la maille cristalline. Les ondes diffusées interfèrent alors entre elles [16].

Dans le cas d'un cristal, les atomes sont ordonnés, ils sont placés à des intervalles réguliers, les interférences peuvent alors être constructives dans certaines directions de l'espace (les amplitudes s'additionnent) et destructives dans d'autres (les amplitudes s'annulent). Les angles de déviation correspondant aux interférences constructives, sont donnés par la loi de Bragg :

$$2d_{hkl}\sin\theta = \lambda \quad \text{(III.8)}$$

où  $d_{hkl}$  est la distance entre les plans,  $\theta$  est la moitié de l'angle de déviation et  $\lambda$  est la longueur d'onde des rayons X.

L'organisation de la matière cristalline peut-être sondée : les symétries cristallines, les paramètres de maille, la taille des cristallites.



*Fig. III.14 : (a) Diffusion des rayons X par un atome, (b) Principe de la diffraction des rayons X, (c) Diffractomètre Bragg-Brentano et (d) Schéma représentant les pics de diffraction et les plans atomiques [16].*

L'exploitation du spectre de diffraction des rayons X donne beaucoup d'informations, en particulier :

1. La finesse de la raie renseigne sur la qualité cristalline,
2. La position des pics permet d'évaluer les contraintes,
3. Le nombre de raies donne des indications sur le caractère mono ou poly-cristallin,
4. La largeur à mi-hauteur des raies permet de mesurer la taille des grains, etc.

Les spectres de diffraction des rayons X (DRX) des couches minces de CdS et Cu<sub>x</sub>S, sont présentés sur les figures III.15. a et b, respectivement :

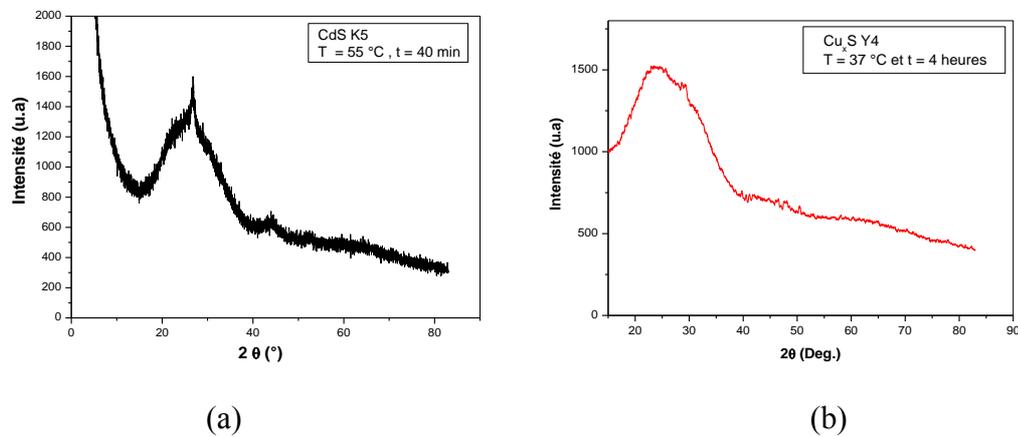


Fig.III.15 : Spectre de diffraction des rayons-X (DRX) de couche mince de : (a) CdS et (b)  $Cu_xS$ .

### c. Détermination des propriétés structurales

#### c.1. Détermination de la taille des grains

La taille des grains des différents échantillons a été déterminée à partir des spectres de diffractions de rayons X. Comme schématisé sur la figure III.16. La taille  $D$  des cristallites est calculée en utilisant la formule de Sherrer [17,18] :

$$D = \frac{K\lambda}{\Delta(2\theta) \cdot \cos \theta_{hkl}} \quad \text{(III.9)}$$

$D$  : Taille moyenne des cristallites.

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

$\Delta(2\theta) = \beta$  : Elargissement réel de la raie de diffraction.

$K$  : Constante ( $K=0,94$  correspond à des grains de forme sphériques).

Les distances sont exprimées en (Å) et les angles en radian.

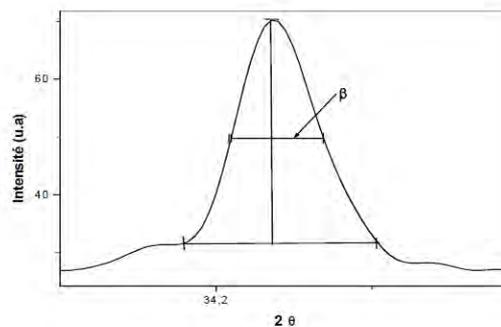


Fig.III.16 : Détermination de la taille des grains à partir de la mesure de la largeur à mi-hauteur ( $\beta$ ) d'une raie de diffraction X selon la méthode de Sherrer.

#### c.2. Détermination des contraintes résiduelles

Les contraintes, sont les forces internes à la matière. Ces forces vont faire varier les distances interréticulaires  $d$ , et donc décaler la position des pics lorsqu'ils induisent des déformations de la maille cristalline (déformation élastique). La mesure du décalage des pics, peut déduire l'état de contrainte de l'échantillon (la déformation de la maille) et sa valeur peut être calculée si l'on connaît les coefficients d'élasticité [19].

La figure III.17 montre les écarts sur la position du pic dus à une contrainte :

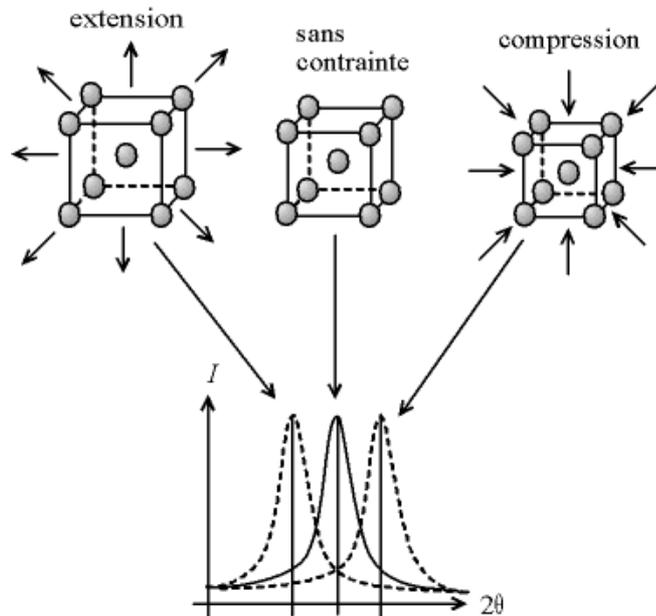


Fig.III.17: Ecart sur la position du pic dû à une contrainte.

Selon la loi de Hooke (équ. III.10) [21] :

$$\sigma = \frac{1}{S} \times \varepsilon \quad \text{ou} \quad C = \frac{1}{S}$$

$$\text{Donc, } \sigma = C \times \varepsilon \quad \text{(III.10)}$$

Avec,  $\sigma$  : contrainte ( $\text{N/m}^2$ ),  $S$  : coefficient d'élasticité ( $\text{m}^2/\text{N}$ ),  $\varepsilon$  : déformation (sans unité) et  $C$  : constante de rigidité ( $\text{N/m}^2$ ). Pour les contraintes «  $\sigma$  » suffisamment faible (domaine élastique), la déformation «  $\varepsilon$  » est proportionnelle linéairement à la contrainte. Chaque composante de la déformation homogène  $\varepsilon_{ij}$  est liée au composante  $\sigma_{ij}$  par la relation linéaire (équ. III.10). La déformation, nous donne, donc, une idée sur la contrainte.

Le calcul des contraintes exige la connaissance des constantes d'élasticité  $S_{ij}$  (ou de rigidité  $C_{ij}$  de chaque phase. Comme les valeurs de ces constantes ne sont pas toujours disponibles dans la littérature ( $S_{ij}$  de CdS et  $\text{Cu}_x\text{S}$ ), on a eu recours à d'autres approches pour l'estimation de la contrainte du film, comme le rapport de la déformation  $\varepsilon = \Delta d / d_0$ .

Généralement, les déformations dans les films sont calculées à partir du décalage ( $\Delta d$ ) de l'inter plan par rapport à sa valeur ( $d_0$ ) dans le cas monocristallin. Ce décalage est estimé à partir de la position du pic de diffraction.

Dans notre cas, les déformations "ε" ont été calculés par la formule suivante [20] :

$$\varepsilon = \frac{\Delta(2\theta) \cdot \cos \theta}{4} \quad \text{(III.11)}$$

En réalité, la déformation  $\varepsilon$  ainsi calculée est une grandeur sans unité qui est proportionnelle aux contraintes structurales bien connues causées par la distorsion du réseau.

### **III.3.3.2. Caractérisation de morphologie de surface et composition de film**

#### **III.3.3.2.1. Microscopie électronique à Balayage (MEB)**

Le microscope électronique à balayage est un instrument de base pour l'étude des surfaces. Il possède un gain nettement supérieur au microscope optique, aussi bien en profondeur de champ qu'en résolution latérale.

Cette technique permet d'examiner la morphologie de la surface et mesurer la taille et l'évolution des grains et de déterminer la composition des phases [9]. Comme elle peut donner des informations sur le mode de croissance du film [19].

Les surfaces des échantillons CdS et  $\text{Cu}_x\text{S}$  préparés par CBD ont été systématiquement étudiées pour obtenir des informations sur la morphologie et la composition des films.

L'appareillage utilisé est un MEB à effet de champ de type « Hitachi S-4800 » (Figure III.18). En fonction des échantillons et notamment de leur caractère résistif, différentes tensions d'accélération ont été utilisées entre 0,5 et 15 kV : les échantillons de CdS et ceux de  $\text{Cu}_x\text{S}$  ont été opérés avec une tension égale 15 kV et 1kV, respectivement.



*Fig.III.18 : Vue du MEB à effet de champ « Hitachi S-4800 » (Institut Jean Lamour, Univ. de Lorraine, Nancy - France).*

#### **III.3.3.2.2. Spectroscopie des électrons Auger et EDXS**

D'autres techniques ont été plus rarement utilisées telles que la spectroscopie d'électrons Auger et l'analyse dispersive en énergie de rayons X (EDS Energy Dispersion Spectroscopie ou EDAX: Energy Dispersion Analysis of X-rays).

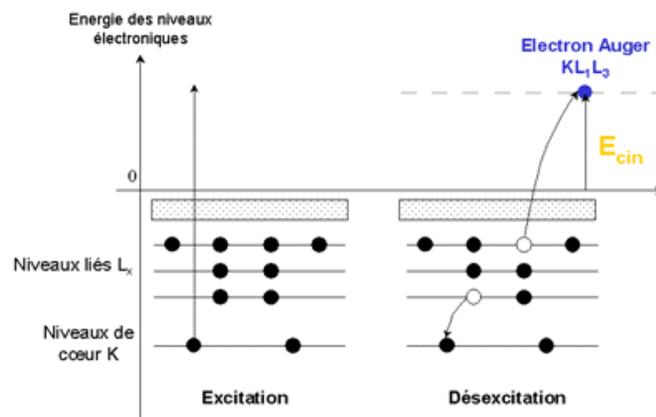
##### **a. Principe de fonctionnement**

Ces techniques d'analyse sont souvent couplées à un MEB et elles reposent en effet sur l'éjection d'électrons de cœur (de couches profondes) des atomes lorsque ceux-ci subissent un bombardement primaire ionisant provenant d'un canon électronique dont ses électrons possèdent une grande énergie (plusieurs kV). Lors de l'éjection d'un électron d'un niveau de cœur d'un atome, un réarrangement des électrons sur les couches électroniques va avoir lieu. La lacune créée par cet électron va être comblée par un électron des couches supérieures, et donc moins lié que l'électron initial. L'excédent d'énergie peut être évacué sous la forme d'un photon X (EDXS) ou transmis à un troisième électron qui est l'électron Auger (Figure III.19.a). Selon la nature de

l'atome, ces électrons secondaires sont éjectés avec une énergie cinétique qui est caractéristique de l'atome étudié. Alors, la mesure des photons X dans le cas de l'EDXS ou des électrons Auger pour la spectroscopie d'électrons Auger (AES), en fonction de leur énergie, permet ainsi de déterminer la nature chimique des atomes, et le mode balayage permet de dresser une cartographie chimique de la surface de l'échantillon.

Les électrons Auger ayant une faible énergie, seuls ceux provenant des premières couches atomiques sortent de l'échantillon, c'est donc une méthode d'analyse superficielle (quelques nanomètres de profondeurs). Pour la même raison, il faut travailler en vide poussé (de l'ordre de  $10^{-8}$  Pa).

Par ailleurs, ce sont les éléments légers (faible numéro atomique  $Z$ ) qui produisent le plus d'électrons Auger, les atomes lourds ( $Z$  élevé) produisant surtout des photons X. L'analyse chimique est donc limitée aux éléments légers [9].



*Fig.III.19.a : Schéma illustrant l'effet de l'émission des électrons Auger.*

### **b. Appareillage utilisé**

Dans ce travail, l'EDXS a été réalisée durant les observations au MEB de quelques échantillons alors que la spectroscopie Auger a été employée afin d'obtenir des profils de concentration atomique à l'aide de la Microsonde des électrons Auger de type « Microlab 310D » (Figure III.19.b) connecté à un ordinateur.

Dans la chambre d'analyse d'Auger, la pression était de  $8.10^{-9}$  mbar (sous vide poussé). Les compositions superficielles ont été mesurées en balayant des surfaces d'environ  $3600 \mu\text{m}^2$  avec un faisceau d'électrons primaires à haute énergie fixé à 10 kV et le courant d'échantillon à 20 nA.



*Fig. III.19.b : Vue du microscope Auger de type « Microlab 310D » (Institut Jean Lamour, Univ. de Lorraine, Nancy - France)*

### **III.3.4. Caractérisations électriques**

#### **III.3.4.1. Caractérisation électrique des couches de CdS et Cu<sub>x</sub>S préparées**

Pour calculer la résistivité de nos échantillons, nous avons utilisé la méthode des deux pointes. Cette méthode basée sur la loi d'Ohm, utilise la mesure d'un courant électrique traversant la couche (CdS ou Cu<sub>x</sub>S) générée par l'application d'une différence de potentiel aux bornes de l'échantillon.

La caractérisation électrique de la couche intrinsèque nécessite, dans le cas le plus simple, deux électrodes métalliques entre lesquelles un champ électrique externe oriente les porteurs vers une direction bien déterminée en utilisant un substrat résistif. Le résultat est un courant de conduction qui varie en fonction de la tension de polarisation appliquée entre les électrodes. Ces dernières, dans un même plan, donnent une structure appelée "coplanaire". Si les électrodes sont intercalées par une ou plusieurs couches, la structure résultante est appelée "sandwich". Dans notre caractérisation, nous avons utilisé la structure coplanaire. Sur un substrat en verre, nous avons déposé par pulvérisation deux électrodes métalliques en or séparées par une distance inter-électrodes de l'ordre de millimètre (Figures III.20. a et b). Ces dépôts d'or ont été effectués à l'aide d'un pulvérisateur (Edward sputter coter S 150B). Une tension variable (U) appliquée sur l'échantillon créant ainsi un courant (I) mesuré à l'aide d'un KEITHLEY 617 qui permet de mesurer des faibles courants.

La différence de potentielle U entre les deux points est :

$$U = R \cdot I$$

Cette relation représente une variation linéaire entre le courant et la tension (contact Ohmique).

*I* : le courant qui passe entre les deux points.

*R* : la résistance de la couche.



Fig.III.20.a : Système des deux pointes, réalisé au LCMI (Univ. Constantine 1).

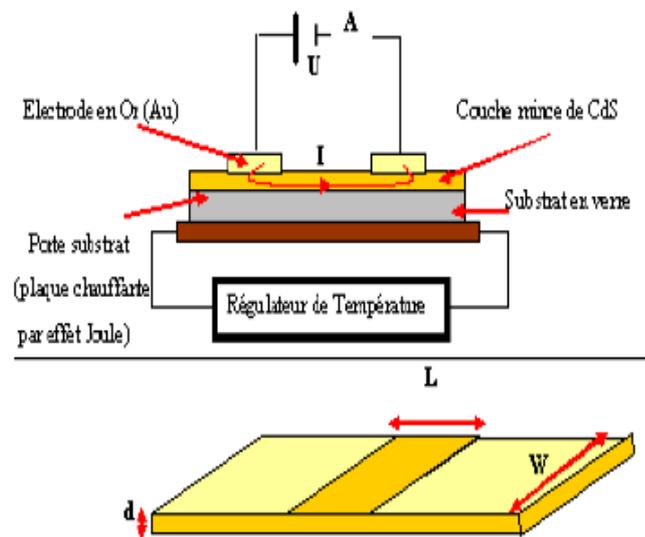


Fig.III.20.b : Principe de mesure électrique par la technique de deux pointes.

### a. Mesure de la conductivité électrique

Les mesures électriques que nous avons effectuées sont principalement des caractéristiques courant-tension ( $I = f(U)$ ). En variant la tension de polarisation de 0 – 20 V le courant qui circule dans l'échantillon est mesuré à l'aide d'un pico-ampèremètre (KEITHLEY 617) qui peut mesurer des courants jusqu'à  $10^{-12}$  A.

La mesure de la pente de la caractéristique courant- tension conduit à la valeur de résistance, à partir de la loi d'ohm :

$$U = R \cdot I \quad \text{(III.12)}$$

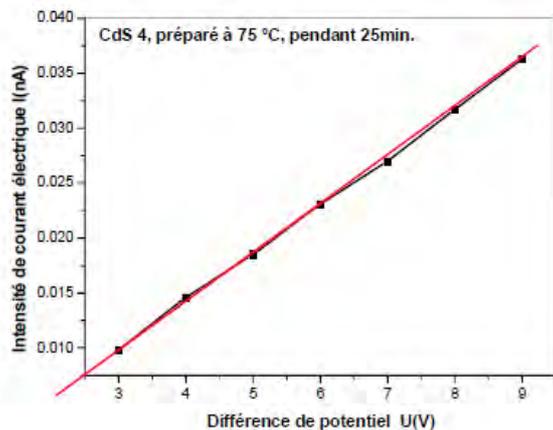
Cette loi représente une variation linéaire entre le courant et la tension (contact ohmique). Tenant compte de la géométrie (distance inter-électrodes L, l'épaisseur d et la section de la couche conductrice S), la résistance des échantillons est donnée par :

$$R = \frac{\rho \cdot L}{S} = \frac{\rho \cdot L}{w \cdot d} = \left( \frac{1}{\sigma} \right) \cdot \left( \frac{L}{w \cdot d} \right) \quad \text{(III.13)}$$

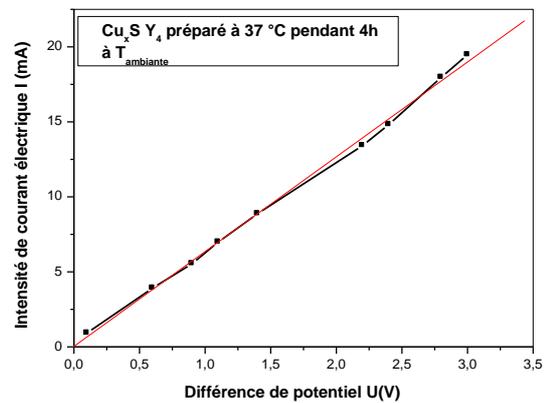
Donc à partir de la caractéristique ohmique  $I = f(U)$ , on peut déduire la conductivité  $\sigma$  à différentes températures (Figure III.20.c). La conductivité est donnée par l'expression suivante (pour chaque température) :

$$\sigma = \left( \frac{L}{w.d} \right) \left( \frac{1}{R} \right) \quad \text{(III.14)}$$

- $\sigma$  : la conductivité électrique du film
- $R$  : la résistance électrique du film
- $w$  : la largeur de l'électrode
- $d$  : l'épaisseur du film
- $L$  : la distance entre les deux électrodes
- $S$  : la section de la couche conductrice.



(a)



(b)

Fig.III.20.c : Exemple d'une caractéristique courant-tension, pour la détermination de la résistance électrique du film : (a) CdS et (b)  $Cu_xS$ .

### b. Calcul de l'énergie d'activation

Les mesures (courant-tension) sont effectuées dans l'obscurité en fonction de la température de l'ambiante jusqu'à 120 °C. Sachant que l'augmentation de la température du semi-conducteur entraîne une augmentation progressive de la densité des porteurs libres, et par conséquent la conductivité croît suivant la relation :

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \quad \text{(III.15)}$$

Donc

$$\ln \sigma = \ln \sigma_0 - \frac{E_a}{kT} \quad \text{(III.16)}$$

$E_a$  : énergie d'activation,  $k$  : constante de Boltzmann,  $\sigma_0$  : constante,  $T$  : température du chauffage

Le tracé logarithme de la conductivité en fonction de l'inverse de la température  $\ln \sigma = f(1/T)$ , donne une courbe linéaire, et l'exploitation de la pente permet d'obtenir l'énergie d'activation (Figure III.20.d).

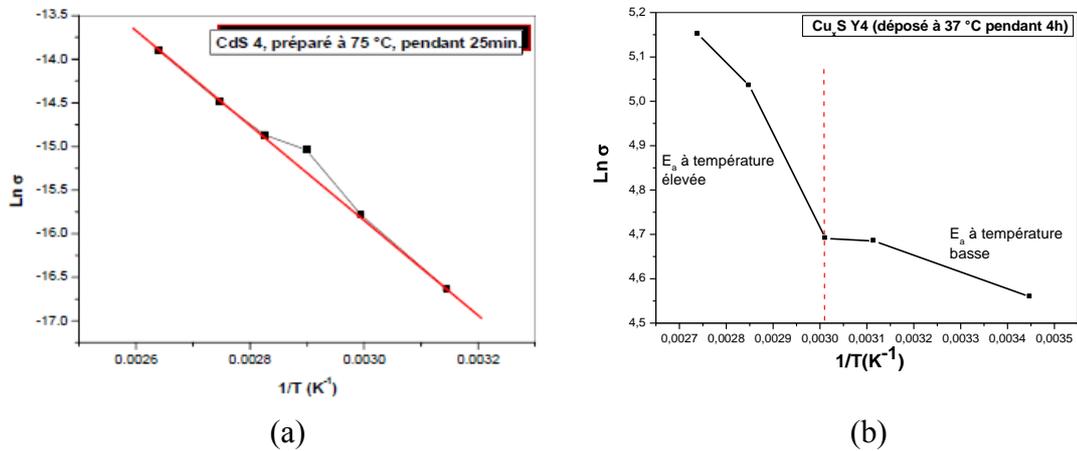


Fig.III.20.d : Tracé du logarithme de la conductivité en fonction de l'inverse de la température, pour la détermination de l'énergie d'activation de : (a) CdS et (b) Cu<sub>x</sub>S.

### III.3.4.2. Caractérisation des hétérojonctions Cu<sub>x</sub>S/CdS

Les caractéristiques I-V des hétérojonctions Cu<sub>x</sub>S/CdS réalisées ont été mené à l'aide d'un diodoscope (Figure III.21). Les caractéristique courant-tension permet de renseigner sur le caractère redresseur des structures réalisées et par suite la possibilité de l'utilisation de cette structure comme cellule solaires.



Fig.III.21: Banc de test de la cellule Cu<sub>x</sub>S/CdS (Labo. LCMI, Univ. Constantine 1).

# Chapitre IV      Résultats et Discussions

---

## Introduction

Le but de ce chapitre est de présenter les différents résultats obtenus dans ce travail concernant l'élaboration et la caractérisation des couches minces de sulfure de cadmium (CdS) et celles de sulfure de cuivre ( $\text{Cu}_x\text{S}$ ) déposées par bain chimique. Nous discutons, tout d'abord, l'effet des paramètres de dépôt qui ont été envisagés pour optimiser ces couches (tels que : la température T et le temps de dépôt) et ensuite nous allons essayer d'interpréter les caractéristiques I(V) des hétérojonctions  $\text{Cu}_x\text{S}/\text{CdS}$  réalisées en vue des applications photovoltaïques.

---

**Partie IV.A**  
**Couches minces de sulfure de cadmium**  
**(CdS)**

**Série IV.A.a : Effet de la température de la solution**

**IV.A.a.1. Cinétique de croissance**

À partir de la variation de l'épaisseur avec le temps de dépôt, nous avons déduit la vitesse de croissance qui n'est autre que le rapport épaisseur sur le temps de dépôt. Comme on peut le constater la vitesse de croissance n'est pas une fonction constante de temps. Ceci est une caractéristique intrinsèque de la méthode CBD contrairement aux autres techniques où la vitesse est généralement constante avec le temps.

La figure IV.A.a.1 représente la variation de la vitesse de croissance " $V_d$ " en fonction de la température de la solution du dépôt pour un pH constant (pH = 11) de la solution, et un temps de dépôt de 25 minutes, cependant les autres paramètres ont été maintenu fixes. Comme on peut le voir, la vitesse de croissance augmente avec la température de la solution, à basse température (entre 55 et 60 °C), cette augmentation est lente, en revanche à hautes températures (à partir de 60 °C) elle est plus prononcée. Le taux de déposition obtenu à 75 °C est égal à 20,22 nm/min, et deux fois plus élevé que celui obtenu à 55 °C. L'augmentation de la vitesse de croissance avec la température  $T$  (°C) du bain est évidente dans ce genre de technique puisque à température élevée, la décomposition de la thiourée est plus rapide. En plus, la constante de stabilité de l'hydroxyde métallique  $Cd(OH)_2$  est habituellement faible, ce qui se traduit par une forte concentration d'ions métalliques libres  $Cd^{2+}$ . Par conséquent, le produit d'ions  $Cd^{2+}$  et  $S^{2-}$  augmente fortement avec la température ce qui explique l'augmentation de la vitesse de croissance. Si on augmente davantage la température de la solution, la précipitation homogène en solution peut avoir lieu, ce qui nous a amené à limiter la température de la solution à 80 °C.

Par contre à basse température, la décomposition de la thiourée est lente et la stabilité du complexe devient forte, ce qui a comme conséquence une faible concentration d'ions libres chalcogénures  $S^{2-}$  et métalliques  $Cd^{2+}$  responsables de la formation du film CdS. De ce fait, à faible température, la concentration des réactifs en surface du substrat est faible ainsi que leur agrégation pour former un dépôt.

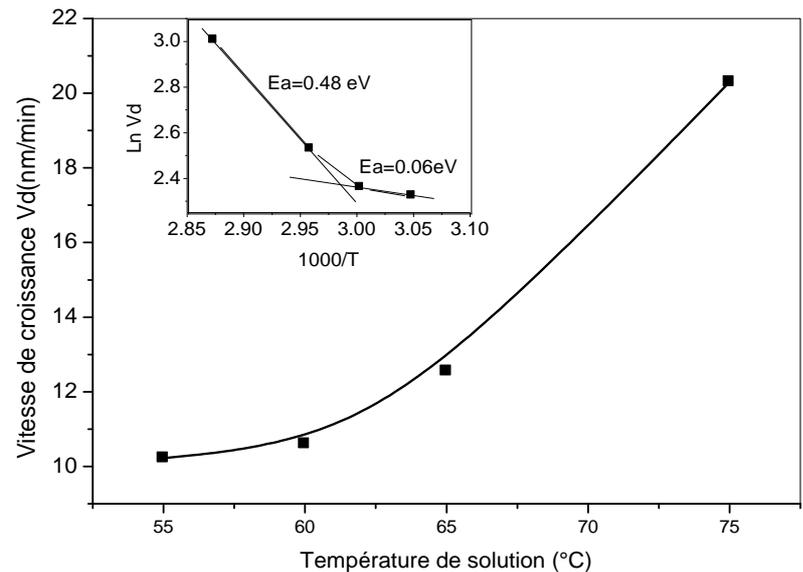
Les mêmes conclusions ont été rapportées par Çetinörgü et al. [1,2] qui ont utilisé les mêmes solutions que les notre et travaillé dans la même gamme de température.

Comme il est généralement admis par l'ensemble des auteurs, la vitesse de croissance est activée thermiquement (Figure VI.A.a.1). Nous avons déduit l'énergie d'activation de la cinétique de croissance à partir de la figure IV.A.a.1. Les résultats obtenus sont représentés (en insertion) sur le zoom de la figure IV.A.a.1. On constate deux énergies d'activation l'une à basse température dans la

gamme de 55-60 °C, l'énergie d'activation calculée est de 0,06 eV et l'autre à haute température, dans la gamme de 65 à 75 °C dont l'énergie d'activation vaut 0,48 eV.

La croissance dans la première gamme de température est dominée par le mécanisme ion par ion. Cependant à haute température la croissance est dominée par le mécanisme cluster par cluster; ce mécanisme exige plus d'énergie car il se produit par deux étapes, ce qui explique la valeur élevée de l'énergie d'activation trouvée dans cette gamme de température.

Fig. IV.A.a.1 : Variation de la vitesse de croissance des films CdS déposés pendant 25 min en fonction de la température de la solution



#### IV.A.a.2. Analyse structurale

##### a. Structure et orientation avant et après recuit

La caractérisation structurale des solides cristallins peut être faite par plusieurs moyens et en particulier par la diffraction des rayons X.

La figure IV.A.a.2 représente les spectres DRX des échantillons de CdS déposés à différentes températures en fixant le temps de dépôt à 25 minutes.

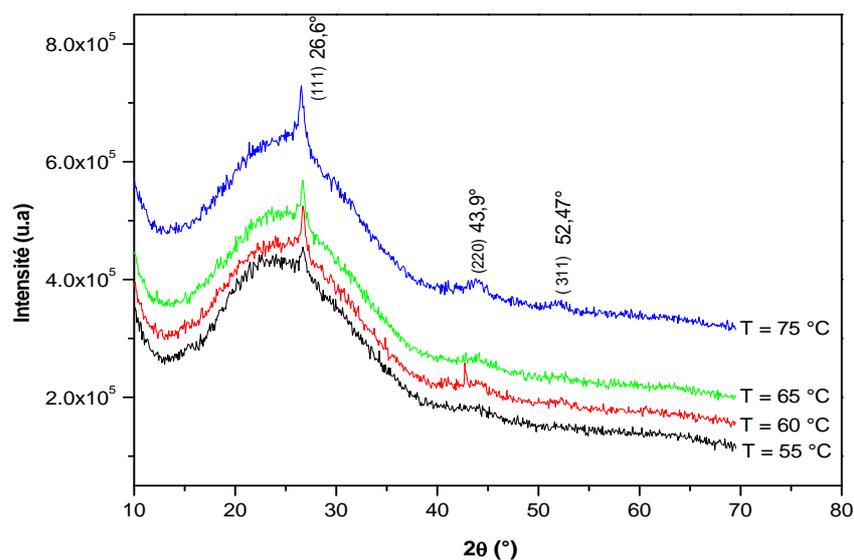


Fig. IV.A.a.2 : Spectres de rayons X des échantillons de CdS déposés à différentes températures de solution pendant 25min.

Les spectres de diffraction obtenus dans l'ensemble de nos films sont caractéristiques du CdS. (d'après la comparaison aux fiches JCPDS relatifs au CdS). L'ensemble des spectres sont composés d'un pic situé à  $26,6^\circ$ , nous constatons l'émergence de deux faibles pics situés à  $43,9^\circ$  et  $52,47^\circ$  dans les films déposés à température relativement élevée.

D'autre part, à faible angle de diffraction nous notons la présence d'un pic très large sous forme d'une bosse. Ce dernier est caractéristique de la présence d'une phase amorphe dans nos films. Ce qui nous amène à conclure que nos films sont composés d'une matrice amorphe dans laquelle sont noyées des cristallites de faible taille. Avec l'élévation de la température de la solution ou le temps de dépôt, le nombre de ces cristallites devient important et leur taille s'élargit, ce qui se traduit respectivement, par l'augmentation de l'intensité des pics et leur finesse (Figure IV.A.a.2). Du point de vue cristallographique, les couches minces de CdS sont connues pour leur polymorphisme, ils peuvent avoir deux possibles structures soit cubique soit hexagonale. L'indexation des pics de diffraction est toujours un sujet controversé. En effet, les pics de diffraction situés à  $26,6^\circ$ ,  $43,9^\circ$  et  $52,47^\circ$  sont assignés soit : au plans (111), (220) et (311) dans la phase cubique respectivement soit au plans de diffraction (002), (103) et (112) dans la phase hexagonale. La difficulté du problème réside donc dans le fait que la diffraction DRX n'arrive pas à discerner la structure. Ainsi plusieurs auteurs ont rapporté, d'une manière spéculative dans la majorité des cas, que leurs films ont une structure cubique, structure hexagonale ou mixte avec la présence de deux phases [2,3].

Cependant, seul l'observation par MET arrive à confirmer la nature de la phase comme il a été exploité par Ramaiah et al. [4]. Des études ont montré que plusieurs facteurs peuvent affecter la structure cristalline [2,5]. Parmi lesquels il faut citer, la nature du substrat, le pH de la solution, sa concentration, le dépôt avec agitation de la solution et la nature de la solution [5].

Vu que nous avons utilisé dans notre étude le sulfate de cadmium comme source du Cd et d'après le tableau II.A.5 (voir chapitre II), nous concluons que nos films ont une structure cubique. Ceci est en accord avec les résultats de la littérature [5,6].

Afin d'étudier l'influence du traitement thermique sur la structure cristalline de nos films, nous avons fait subir à l'échantillon, déposé à  $60^\circ\text{C}$  pendant 25 minutes, un recuit à différentes températures à partir de l'ambiante jusqu'à  $400^\circ\text{C}$  avec un pas de  $25^\circ\text{C}$ , la durée de chaque palier est d'une heure. Sur la figure IV.A.a.3, nous avons rapporté les différents spectres de diffraction enregistrés après la fin de chaque palier. D'après ces spectres il est très difficile de noter la variation dans la structure du film durant le recuit. Il faut signaler l'apparition d'un pic à  $33,11^\circ$  après le recuit à  $75^\circ\text{C}$  et sa disparition durant les autres températures pour réapparaître au-delà du recuit à  $325^\circ\text{C}$  ; son intensité augmente avec la température du traitement.

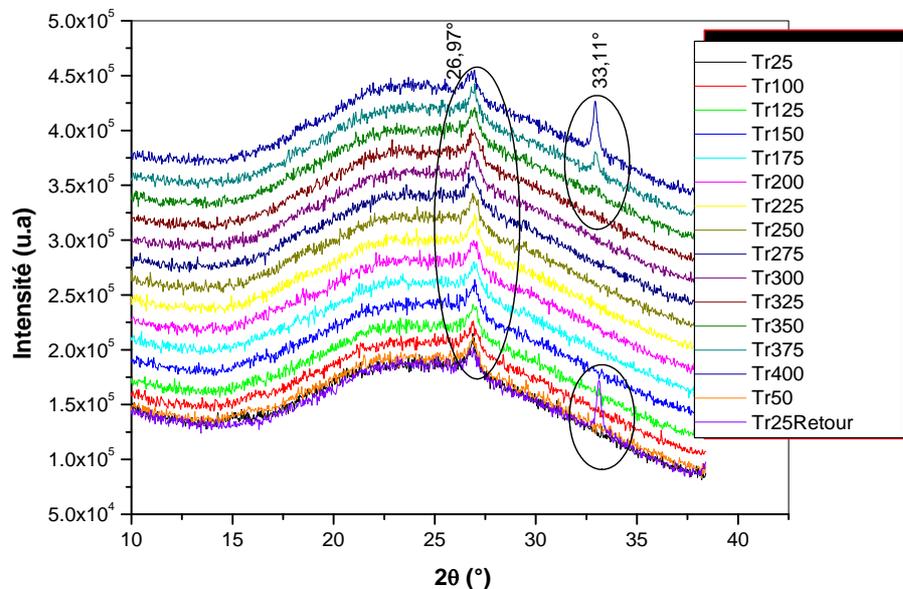


Fig. IV.A.a.3 : Evolution des spectres de diffraction des rayons X des couches minces de CdS à  $T = 60^\circ\text{C}$  pendant 25 min (échantillon CdS B2) après recuit à différentes températures de  $25^\circ\text{C}$  jusqu'à  $400^\circ\text{C}$  avec un pas de  $25^\circ\text{C}$  et un temps de maintien d'une heure.

Le pic à  $33,11^\circ$  qui apparaît après traitement à  $75^\circ\text{C}$  est assigné à la phase hydroxyde de cadmium  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  qui se forme suite à la désorption de la vapeur d'eau absorbé dans le réseau du film.

Cette phase se résorbe en élevant la température en se décomposant pour former de nouveau du CdS suivi de l'exodiffusion de la vapeur d'eau, ce qui explique la disparition du pic juste après. Cependant, le pic qui apparaît dans la même position après recuit à  $325^\circ\text{C}$  est assigné à l'oxyde du cadmium  $\text{CdO}$  qui commence à se former à partir de cette température sachant que le traitement a été fait sous air. Plusieurs auteurs ont mentionné l'oxydation des films CdS après traitement sous air [1,7,8].

Sur la figure IV.A.a.4, nous avons rapporté les spectres de diffraction du film déposé à  $75^\circ\text{C}$  pendant 25 min avant et après recuit à  $400^\circ\text{C}$  afin de mieux voir l'influence du recuit. Comme on peut le voir, plusieurs pics ont émergé suite au traitement thermique. Ces pics sont caractéristiques de la phase hexagonale. Le changement de la structure de notre film de la cubique vers la structure hexagonale était prévisible étant donné que la phase cubique est métastable par comparaison à la phase hexagonale stable [1,6].

Le recuit thermique fournit l'énergie nécessaire aux atomes pour se déplacer vers les positions stables. Ichimura et al. [3] ont également observé la même transition structurale de phase après traitement à des températures de  $400$  à  $450^\circ\text{C}$ . Ce même comportement a été rapporté par Narayanan et al. [9].

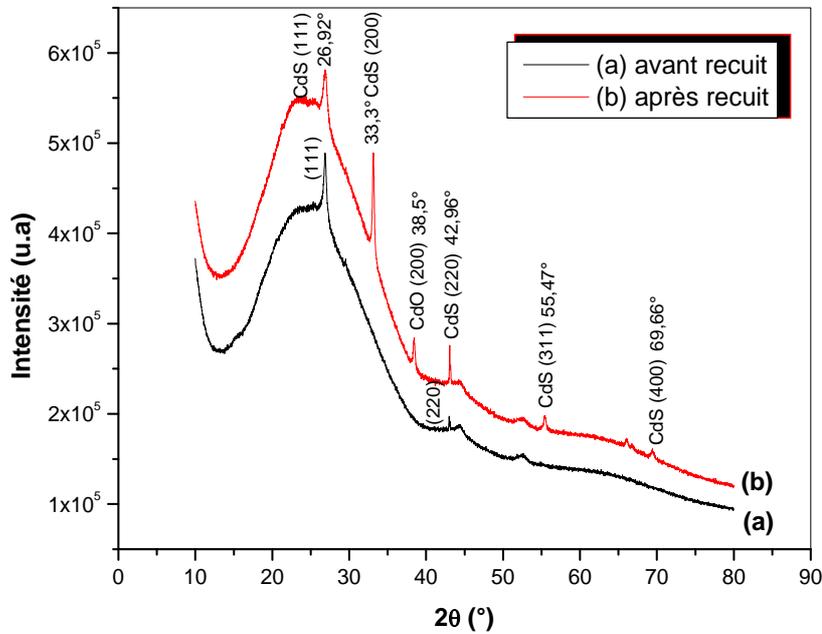


Fig. IV.A.a.4 : Evolution des spectres de diffraction des rayons X des couches minces de CdS déposées à  $T = 75\text{ °C}$  pendant 25min, (a) avant recuit et (b) après recuit à  $400\text{ °C}$ .

### β. Taille des grains et déformations (ou contraintes)

Les spectres de diffraction des rayons X ont été exploités pour déterminer la taille des grains "D", et les contraintes "ε" dans les films de CdS. L'exploitation des pics de diffraction pour la détermination de la taille de grain est largement utilisée, en revanche, les grandeurs telles que les contraintes sont nouvellement introduites par Ray et al. [10].

Prabahar et al. [11] ont utilisé récemment ce calcul pour compléter la caractérisation structurale des films de CdS.

La taille des grains "D" a été calculée en appliquant la formule bien connue de Sherrer :

$$D = \frac{K \cdot \lambda}{\Delta(2\theta) \cdot \cos \theta} = \frac{0,9\lambda}{\Delta(2\theta) \cdot \cos \theta} \quad (\text{IV.1})$$

Où  $\Delta(2\theta)$ ,  $\lambda$  et  $\theta$  sont la largeur à mi-hauteur du pic (111), la longueur d'onde des rayons X qui correspond à la raie  $K_{\alpha}$  du Cu, elle vaut  $1,542\text{ \AA}$ , et l'angle de diffraction relatif au pic (111).

Les déformations "ε" ont été calculées par la formule suivante [11] :

$$\varepsilon = \frac{\Delta(2\theta) \cdot \cos \theta}{4} \quad (\text{IV.2})$$

La figure IV.A.a.5, représente les variations de la vitesse de croissance des films et la taille des grains en fonction de la température de la solution du dépôt. Comme on peut le constater la taille des grains évolue dans le sens inverse de la vitesse de croissance indépendamment de la température de dépôt. Ceci suggère que la température influe sur la taille des cristallites à travers son influence sur la cinétique de croissance.

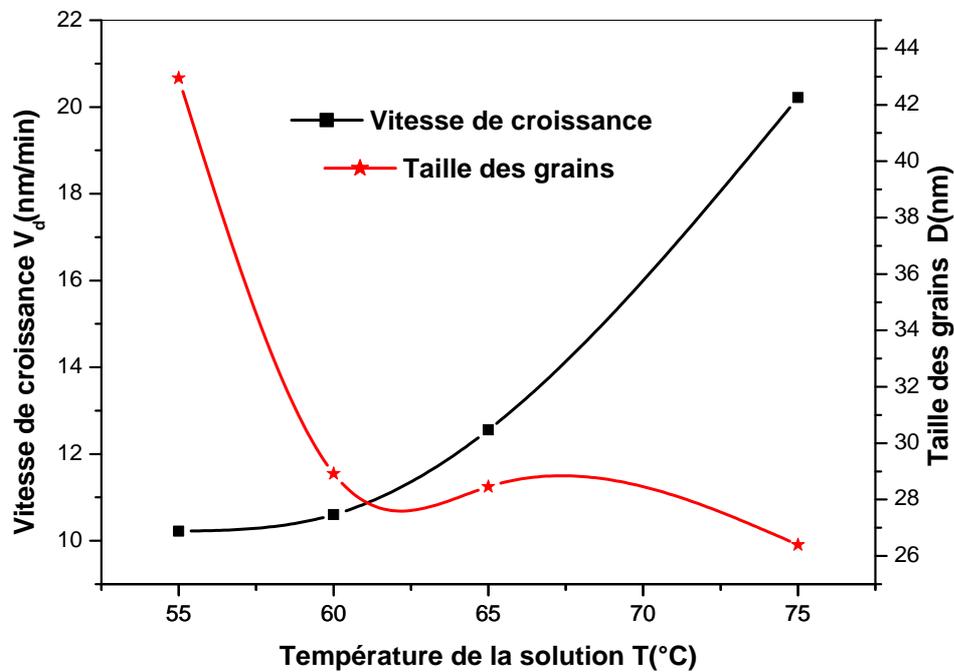


Fig. IV.A.a.5: Evolution de la taille de grain ainsi que la vitesse de croissance des films CdS avec l'augmentation de la température de la solution du dépôt.

Les films déposés à grande vitesse de croissance sont formés de grain de faible taille. En effet, quand la vitesse de croissance est rapide, la phase de nucléation et la phase de croissance sont aussi rapide, en d'autres termes, quand la vitesse de croissance est élevée (température de solution élevée), la concentration des nucleus (nucléons) est grande; par conséquent, leur rapide juxtaposition limite leur élargissement, ce qui se traduit par des grains de faible taille.

Sur la figure IV.A.a.6, nous avons rapporté les variations de la vitesse de croissance et celle des déformations (ou contraintes) dans les films CdS préparés à différentes températures de solution.

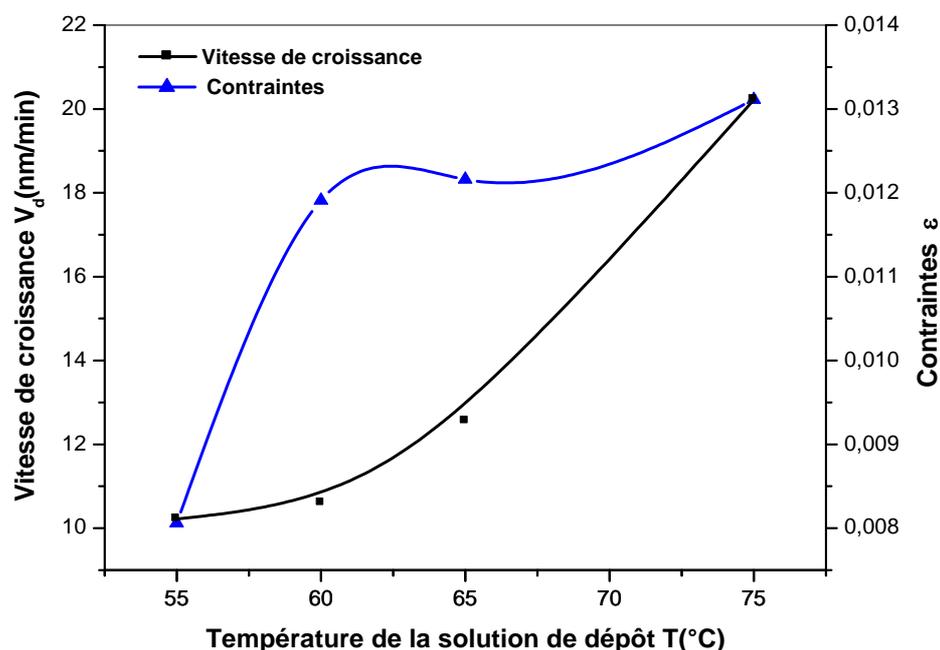


Fig. IV.A.a.6: Variation de la vitesse de croissance et celle des déformations (ou contraintes) dans les films CdS en fonction de la température de la solution.

La variation des contraintes est en parfaite corrélation avec celle de la vitesse de croissance. Contrairement à la taille des grains, les contraintes suivent la variation de la vitesse de croissance. Comme il a été mentionné ci-dessus, en augmentant la vitesse de croissance, le processus de croissance devient un processus hors équilibre thermodynamique. En effet, les étapes de nucléation, de coalescence et de croissance deviennent rapides ce qui cause l'apparition de contraintes et distorsions dans le réseau du film formé. Ceci est valable pour l'ensemble des techniques de dépôt de couches minces, une vitesse de croissance élevée abouti toujours à des films ayant une forte concentration des défauts et de contraintes structurales. À titre d'exemple, dans le cas du silicium amorphe déposé par pulvérisation ou PECVD, les travaux d'optimisation de ces techniques, ont conclu que la production de couche avec une faible densité de défauts exige une faible vitesse de croissance de l'ordre de  $1\text{Å/s}$  [12].

### **γ. Composition et morphologie de surface**

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 (chapitre III). Sur la figure IV.A.a.7, nous avons rapporté un spectre EDS typique obtenu dans un de films. Comme on peut le voir, nos films sont composés de Cd et de S. Les autres éléments présents dans le spectre proviennent du substrat en verre. Les pics relatifs au Cd et au S sont faibles pour deux raisons d'abord parce que nos films sont minces d'une part et la profondeur de pénétration des électrons est élevée ce qui explique l'apparition des pics relatifs au substrat. Nous avons noté que le taux du soufre est plus faible que celui du cadmium. Ceci est en accord avec l'ensemble des auteurs [5] car le soufre est plus volatil que le cadmium. Cependant nous avons remarqué que l'élévation de la température de la solution 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 ( $S^{2-}$ ). Une étude plus poussée avec des moyens de caractérisation plus performants (analyse RBS) est nécessaire pour la détermination exacte de la stœchiométrie des films et l'influence des paramètres de dépôt.

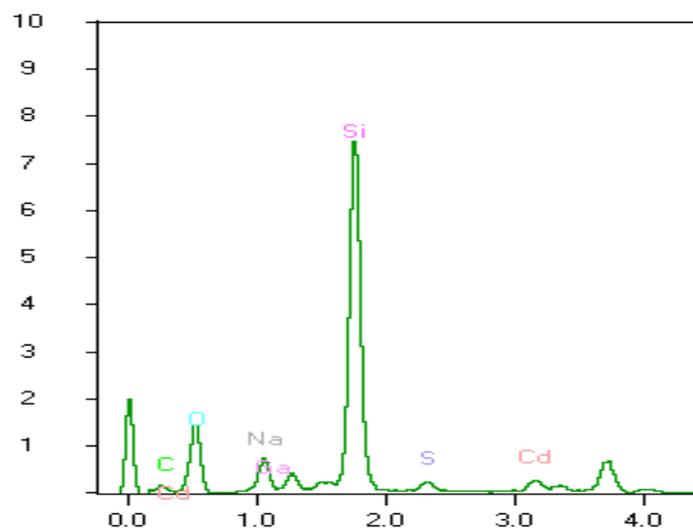


Fig. IV.A.a.7: Spectre EDS typique d'un film CdS déposé à  $60\text{ °C}$  pendant 25 min.

La figure IV.A.a.8, représente une image MEB d'un film CdS déposé à 60 °C et une durée de 25 minutes. La morphologie du film est dense formée de granulés en surface. Ces granulés peuvent être des groupements de CdS faiblement liés. L'ensemble des chercheurs travaillant sur le CdS déposé par bain chimique ont mentionné la présence de la matière faiblement liée, ce qui exige un rinçage à l'ultrason après chaque dépôt.

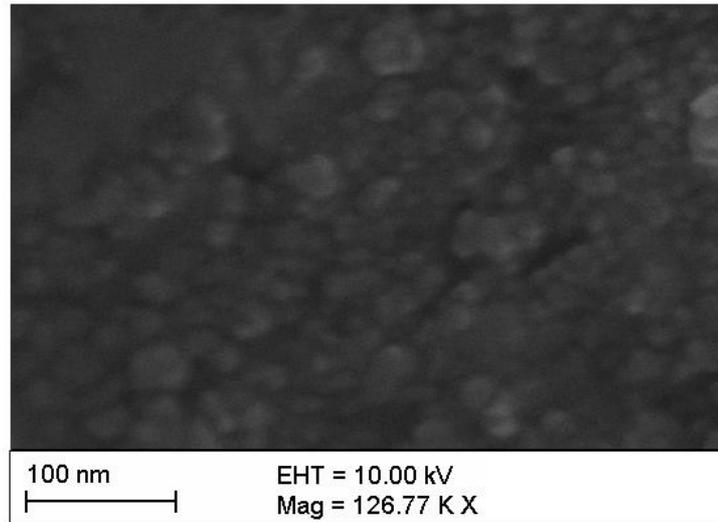


Fig. IV.A.a.8: Image MEB prise dans le cas d'un film CdS déposé à 60 °C et pendant un temps de dépôt de 25 min.

### IV.A.a.3. Propriétés optiques

#### a. Transmittance

Les propriétés optiques des films CdS ont été caractérisées à l'aide d'un spectrophotomètre de type (UV-3101 PC-SHIMADZU) à double faisceau piloté par un ordinateur, travaillant dans la gamme UV-Visible de 300 à 3200 nm. Puisque les couches de CdS sont généralement utilisées comme fenêtre optique dans les cellules solaires à base de  $\text{CuInSe}_2$  (CIS), leurs propriétés optiques, en l'occurrence la transmittance dans le visible est une propriété importante. Cette dernière est également exploitée pour le calcul du gap optique comme il a été détaillé dans le chapitre III.

Généralement, les couches minces de CdS sont transparentes quel que soit la méthode de dépôt utilisée. Les spectres types de transmission obtenus pour des couches préparées dans les conditions expérimentales standards, à différentes températures pendant 25 minutes sont montrés sur la figure IV.A.a.9.

L'allure générale des spectres se ressemble, on peut distinguer deux domaines distincts de transmission selon la longueur d'onde :

☒ Un domaine caractérisé par une forte absorption et une faible transmission du rayonnement lumineux par la couche, et qui correspond à l'absorption fondamentale pour  $\lambda < 500$  nm pour ces films.

☒ Un domaine de forte transparence situé entre 500 et 1000 nm (domaine visible), la transmission augmente brusquement et tend vers des valeurs situées entre 40 et 65 %. Ces valeurs

sont rapportées par plusieurs auteurs (entre 60 et 80 %). La longueur d'onde de transition électronique interbande se situe au voisinage de 480 nm, qui correspond à la largeur de la bande interdite (l'extrapolation linéaire de la courbe  $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$  permet de déterminer la valeur de la largeur de la bande interdite : le gap optique. Un exemple de courbes obtenues est montré dans le chapitre III).

D'autre part, nous notons l'absence des franges d'interférence dans la région de grande longueur d'onde. Ces derniers sont dues aux réflexions multiples aux niveaux des interfaces film/substrat et film/air. Il faut rappeler que ces franges d'interférence n'apparaissent que lorsque l'interface film/air est parfaitement lisse, en présence de rugosité en surface, la lumière sera diffusé au lieu qu'elle y soit réfléchi. Par conséquent nous concluons que la surface de nos films est rugueuse ce qui en parfait accord avec l'observation MEB (Figure IV.A.a.8) qui révèle l'aspect rugueux de nos films.

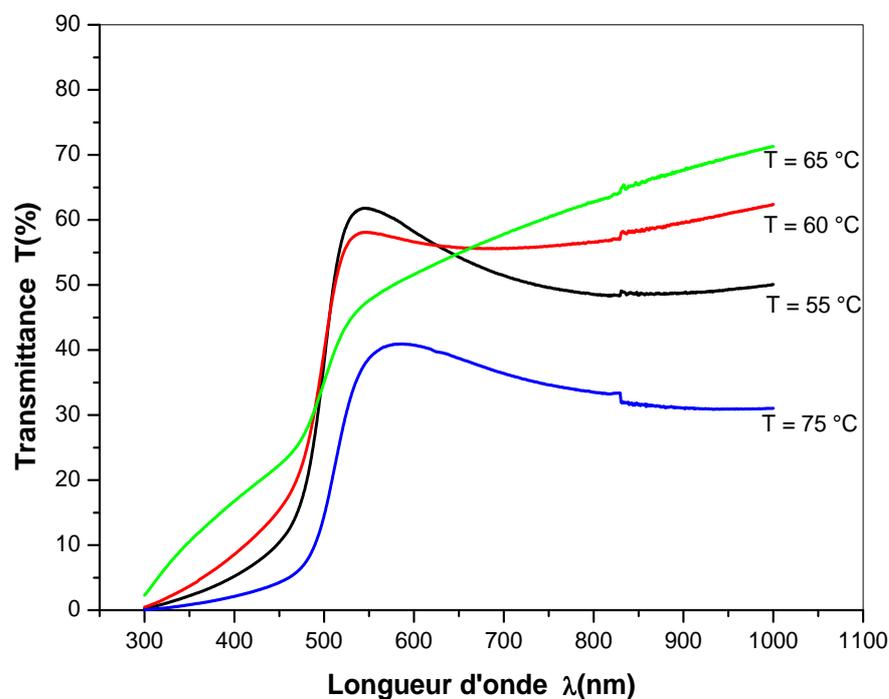


Fig. IV.A.a.9 : Spectres de transmittance en fonction de la longueur d'onde obtenus dans des films CdS préparés à différentes températures de la solution et pendant 25min.

La réduction de la transmittance des films déposée à 75 °C est dû à l'augmentation de l'épaisseur. Ces effets sont conformes à la loi de Beer-Lambert qui relie la transmittance à l'épaisseur et la longueur d'onde par la relation suivante :

$$T \propto \exp[-\alpha(\lambda).d] \quad (\text{IV.3})$$

On remarque que l'augmentation de la température de 55 à 65 °C entraîne un déplacement du seuil d'absorption vers les hautes énergies de 480 vers 400 nm. Ce décalage, qui est synonyme de l'élargissement du gap optique du film, est dû aux effets quantiques causés par la faible taille des grains présents dans le réseau du film. En effet comme nous l'avons rapporté dans la figure IV.A.a.5, la taille de grain dans nos films diminue de 20 nm à 12 nm en augmentant la température de la solution de 55 à 65°C.

Il est aussi possible de déduire à partir du profil de la décroissance de la transmittance dans la région de forte absorption, la nature du film semi-conducteur CdS et le type de son gap, s'il est direct ou indirect. La présence d'une pente unique et abrupte dans les courbes de transmittance suggère que les films CdS obtenus par la technique du bain chimique sont des semi-conducteurs à gap direct.

### β. 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 CdS suivant la méthode décrite dans le chapitre précédent. Le désordre traduit les déviations de la distance des liaisons formant le réseau et leurs angles dans le film de leurs valeurs idéales dans un réseau cristallin. Nous rappelons que le dépôt par bain chimique est une technique dans laquelle la croissance du film se fait par réaction chimique en surface des ions anioniques ( $S^{2-}$ ) et cationiques ( $Cd^{2+}$ ) ou par précipitation contrôlée du matériau CdS selon le mécanisme de croissance mis en jeu. Dans cette situation les ions arrivant sur le substrat peuvent se coller au point de leur atterrissage. Par conséquent, les atomes dans le réseau du film ne sont pas généralement dans une position idéale, d'où l'apparition des écarts dans la longueur ou l'angle de la liaison Cd-S.

Ces écarts, qui sont considéré comme défauts de structure, se manifestent par l'apparition des états continus près de bord de bande. Ces états sont aussi appelés états localisés de queues de bande, dont la largeur  $E_{00}$ , connu aussi sous le nom de l'énergie d'Urbach, caractérise le désordre (Figure IV.A.a.10). Lorsque le désordre devient trop important (par exemple avec l'apparition de liaisons pendantes ou d'impuretés dans le matériau), les queues peuvent s'empêtrer.

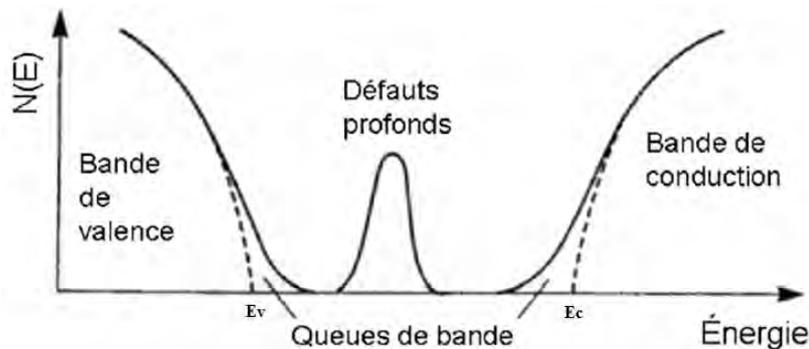


Fig. IV.A.a.10 : Fonction de distribution des états d'énergie dans les bandes.

Il est possible d'estimer le désordre existant dans les couches en étudiant les variations du coefficient d'absorption  $\alpha$ . En effet, le coefficient d'absorption peut s'exprimer par la relation :

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{h\nu}{E_{00}}\right) \quad (\text{IV.4})$$

où  $E_{00}$  est la largeur de queue de bande, qui caractérise le désordre. La pente de la courbe  $\ln \alpha = f(h\nu)$  permet de remonter à la largeur de la queue de bande  $E_{00}$  (voir la Figure III.11).

La figure IV.A.a.11, montre la variation de ces deux grandeurs obtenues dans les films déposés à différentes température de la solution du dépôt.

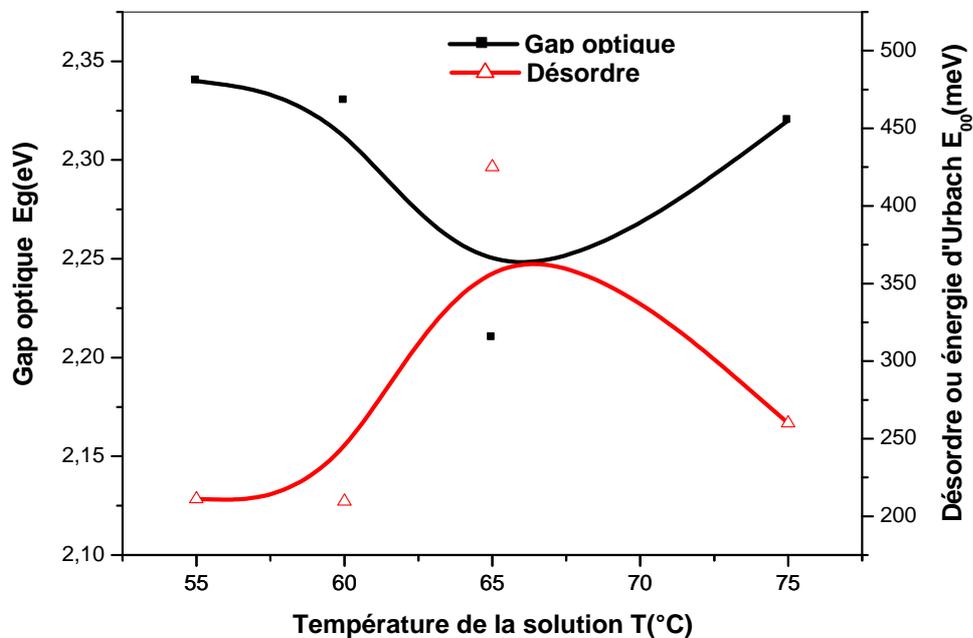


Fig. IV.A.a.11: Variation du gap optique et du désordre en fonction de la température de la solution des films minces de CdS déposés pendant 25 min.

Nos valeurs du gap et du désordre sont comparables à celles trouvées par Rakhshani et al. [13]. Pour l'ensemble de nos films le gap varie dans la gamme de 2,22 à 2,35 eV, ces valeurs sont proches des valeurs du gap optique du CdS rapportées dans la littérature. D'après la figure IV.A.a.11, on peut déduire que la température de la solution influe très peu sur la variation du gap, dans la gamme de température étudiée, la variation est de l'ordre de 0,13 eV.

Le désordre dans les films déposés à différentes températures augmente avec l'élévation de la température de la solution, il passe par un maximum pour diminuer en augmentant davantage la température de la solution. La température de 65 °C est une température critique correspondant au désordre maximal, cette température correspond à l'apparition d'un régime de croissance mixte ion par ion et cluster par cluster (voir le paragraphe IV.A.a.1).

D'autre part, la vitesse de croissance élevée est aussi synonyme d'un désordre élevé dans le film car le réseau du film n'est pas parfaitement équilibré. La figure IV.A.a.12, montre la corrélation entre la contrainte (ou la déformation) et le désordre dans les films élaborés à différentes températures.

Comme on peut le voir sur ces figures, l'augmentation de la contrainte est accompagnée par un désordre élevé dans les films.

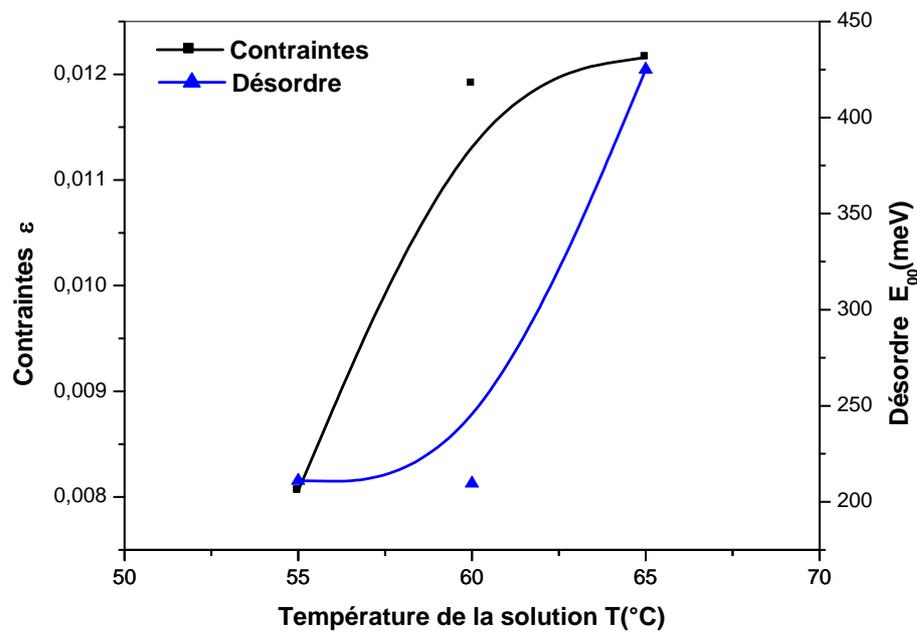


Fig. IV.A.a.12: Corrélation entre la variation de la contrainte et le désordre dans les films CdS déposés à différentes températures de la solution.

#### IV.A.a.4. Propriétés électriques

##### a. Conductivité électrique et énergie d'activation

Les mesures électriques ont été faites à l'obscurité sur des structures coplanaires, comme il a été mentionné dans le chapitre III. Nous avons utilisé des contacts en or déposés par pulvérisation.

L'ensemble des caractéristiques courant-tension obtenues sont ohmiques comme le montre la linéarité de la caractéristique I(V) typique obtenu dans l'échantillon CdS B4 préparé à 75 °C pendant 25 min (Figure III.20.c). Les conductivités électriques  $\sigma$  des films ont été déduites des pentes des courbes I(V). Cependant les énergies d'activation de la conductivité ont été estimées à partir de la représentation Arrhenius des variations  $\ln \sigma = f(1/T)$  comme le montre la figure III.20.d.

Dans la figure IV.A.a.13, nous avons rapporté la variation de la conductivité à l'obscurité des différents échantillons en fonction de la température.

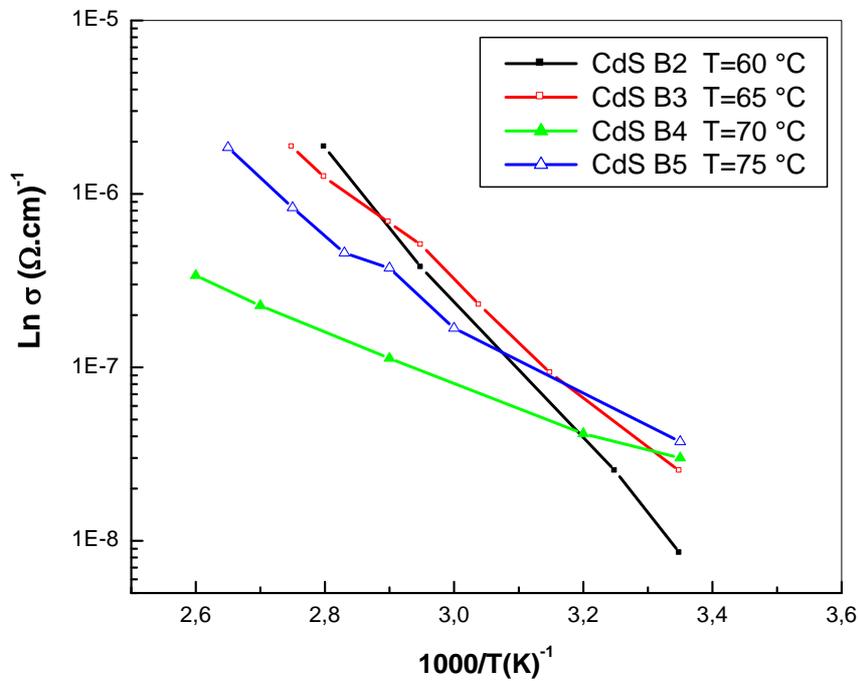


Fig. IV.A.a.13 : Variation de la conductivité à l'obscurité des différents échantillons CdS en fonction de la température du chauffage.

Comme on peut le constater la conductivité suit la loi d'Arrhenius en augmentant la température de mesure, indiquant que la conductivité des films CdS est activée thermiquement. L'énergie d'activation de la conductivité peut être déduite à partir de la pente de la variation de la conductivité en fonction de l'inverse de la température comme le montre la figure IV.A.a.13. On peut déduire que la température de bain influe sur l'énergie d'activation des films.

Sur la figure IV.A.a.14 est rapporté la variation de la conductivité et l'énergie d'activation des films CdS préparés à différentes température du bain. Comme on peut le voir l'augmentation de la température de la solution de 60 à 70 °C cause une croissance rapide de la conductivité qui varie d'une décade ; et au-delà de 70°C ; la variation de la conductivité varie légèrement et a tendance à se saturer. Cependant l'énergie d'activation diminue avec la température de la solution.

Afin d'avoir une idée sur le type de la conductivité des films CdS ; nous avons rapporté la variation du rapport  $2E_a/E_g$  en fonction de la température du bain (insérée sur la Figure IV.A.a.14). En effet, ce rapport peut renseigner sur la position du niveau de Fermi par sa valeur dans le matériau intrinsèque, plus ce rapport est proche de l'unité plus le niveau de Fermi dans la bande interdite s'approche de sa position intrinsèque. Par contre si ce rapport est faible, le niveau de Fermi s'approche des bords de bande de conduction (dans le cas des semi-conducteurs de type n) ou de valence dans le cas des semi-conducteurs de type p. Sachant que les films CdS sont nativement du type n [14,15]. D'après la figure IV.A.a.14 ; le rapport  $2E_a/E_g$  diminue avec l'augmentation de la température de la solution indiquant que l'élévation de la température de la solution fait déplacer le niveau de Fermi dans la bande interdite vers le bas de la bande de conduction. Ceci est en parfait accord avec le fait que les films CdS sont nativement de type n [14,15]. Ce qui indique que

l'élévation de la température de la solution fait apparaître des défauts donneurs dans le réseau des films.

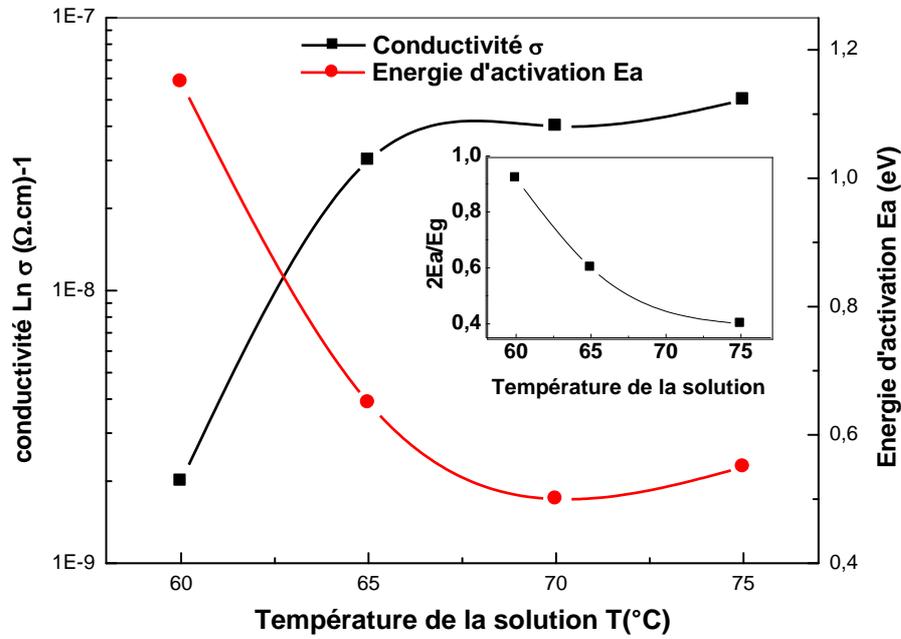


Fig. IV.A.a.14: Variation de la conductivité électrique et l'énergie d'activation des films CdS en fonction de la température de la solution. La figure en insertion montre la variation de la quantité  $2E_a/E_g$ .

Il faut rappeler que les défauts donneurs dans le CdS sont les lacunes de soufre ( $V_S$ ) et les interstices de cadmium ( $I_{Cd}$ ) ; d'autre part les films CdS sont généralement pauvre en Soufre ce qui explique le fait que les films CdS sont nativement de type n. Par ailleurs, à cause de la volatilité du soufre ; les lacunes de ce dernier augmente avec l'élévation de la température du dépôt. Par conséquent, le niveau de Fermi et la conductivité des films minces de CdS peuvent être contrôlés simplement par la variation de la température de la solution.

### β. Observation de l'effet Meyer-Neldel dans les films CdS

D'une manière générale, la conductivité électrique dans les semi-conducteurs est activée thermiquement. La variation de la conductivité avec la température suit la loi d'Ahrenius décrite par la relation ci-dessous :

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \quad (\text{IV.5})$$

où  $\sigma_0$  est le pré-facteur ;  $E_a$  est l'énergie d'activation.

L'énergie d'activation dépend du niveau de dopage dans le semi-conducteur et la composition du matériau. Malgré qu'à première vue le pré-facteur  $\sigma_0$  et l'énergie d'activation  $E_a$  semblent indépendant, ils sont au fait relié par une relation, souvent dans les matériaux semi-conducteurs, connu sous le nom « la loi exponentielle Meyer-Neldel (MNR) » [16] définie par :

$$\sigma_0 = \sigma_{00} \exp\left(\frac{E_a}{kT_M}\right) \quad (\text{IV.6})$$

$T_M$  est une température ( $kT_M$  est aussi appelé énergie de Meyer-Neldel ).

Un fait attrayant de cette loi connu aussi sous le nom de l'effet de compensation a été observé dans un bon nombre de matériaux cristallins, poly-cristallins, amorphes, semi-conducteurs liquides, solides organiques. Il a été observé dans plusieurs propriétés telles que la conductivité électrique, la diffusion; la recristallisation, le phénomène d'adsorption en surface, la cinétique d'adsorption .etc [17-30]. C'est pourquoi cette loi a attiré une grande attention, plusieurs modèles ont été présentés pour expliquer son origine qui reste un sujet très controversé [27-29]. Certains chercheurs associent la loi MNR à la présence du désordre dans les matériaux. Cependant d'autres auteurs l'associent au mécanisme de transport dans le matériau. Il a été aussi reporté que la loi MNR est une conséquence du processus de transport par multi-piégeage [27]. La majorité des travaux sur cette loi ont été focalisées sur son apparition dans les verres à base de chalcogénures [31-40]. Cependant, peu d'étude ont porté sur la présence de cette loi dans les semi-conducteurs. Les seules études notables sont celle dans le silicium amorphe [41-45] et récemment dans les films ZnO dopés Al [17]. Malgré que les couches minces de CdS ont vu un intérêt scientifique important, la présence de la loi MNR dans ces films n'a pas été étudiée.

Afin de pouvoir étudier la présence de la loi MNR, il faut pouvoir varier l'énergie d'activation de la conductivité. Dans les verres chalcogènes ; l'énergie d'activation a été variée en changeant la composition des verres [34-36] ou par exposition à la lumière [37,38]. Dans le cas des films ZnO, Sagar et al [17] ont modifié le taux du dopage en Al pour faire varier l'énergie d'activation  $E_a$ . Par contre dans le cas du silicium amorphe l'énergie d'activation a été modifiée par le dopage, l'exposition à la lumière et la variation des conditions d'élaboration des films [43-45].

Sur la figure IV A.a.15, nous avons rapporté la variation semi-logarithmique du pré-facteur  $\sigma_0$  en fonction de l'énergie d'activation. Comme on peut le voir la variation du pré-facteur avec l'énergie d'activation suit la loi d'Arrhenius ; ceci confirme la présence de la loi MNR dans les couches minces CdS. L'expression du pré-facteur  $\sigma_0$  peut s'écrire donc sous la forme :

$$\sigma_0 = \sigma_{00} \exp\left(\frac{E_a}{kT_M}\right) = \sigma_{00} \exp\left(\frac{E_a}{E_{MN}}\right) \quad (\text{IV.7})$$

où  $E_{MN}$  et  $T_M$  sont l'énergie et la température caractéristique de la loi Meyer-Neldel respectivement.  $T_M$  (ou  $T_{MN}$ ) est le rapport  $E_{MN}/k$ .

Dans notre cas, nous avons trouvé une valeur de  $E_{MN}$  égale à 29,32 meV. Cette valeur se situe dans la gamme 25-100 meV généralement rapporté dans les semi-conducteurs [46]. Cette énergie correspond à la température  $T_{MN}$  égale à 340 K ; dont cette valeur se situe aussi dans la gamme 260-950 K rapportée dans la littérature [38].

Plusieurs mécanismes ont été avancés pour expliquer l'origine de la loi MNR dans les semi-conducteurs. Jakson [27] a stipulé que le mécanisme de transport à multi-piégeage est accompagné par l'apparition de la loi MNR. Par ailleurs, Sagar et al. [17] dans une étude de la loi MNR dans les films ZnO, ont expliqué l'apparition du MNR, qui est dû à la présence d'une distribution

exponentielle des états localisés dans la bande interdite du semi-conducteur. Dans un récent travail, une étude comparative du MNR dans le silicium monocristallin et le silicium amorphe, Abteu et al. [19] ont montré que le MNR n'apparaît que dans le silicium amorphe seulement à cause de la large densité de défaut de structure présent dans ce dernier. Par conséquent la loi MNR est étroitement liée à la présence des états localisés dans les queues des bandes qui sont associées aux défauts de structure dans le réseau du film.

D'autre part, il est bien admis que la valeur du pré-facteur  $\sigma_0$  peut renseigner sur le mécanisme de conduction dans les couches minces. En effet la simple connaissance de la valeur de  $\sigma_0$  permet de distinguer si la conduction se fait dans les états étendus ou dans les états localisés au niveau des queues des bandes. Si la conduction se fait dans les états étendus ; la valeur de  $\sigma_0$  varie dans la gamme de  $10^3$ - $10^4$  ( $\Omega\cdot\text{cm}$ )<sup>-1</sup>. En revanche, si la conduction se produit dans les états localisés les valeurs de  $\sigma_0$  sont en dessous de cette gamme [47]. D'après la figure IV.A.a.15, les valeurs calculées de  $\sigma_0$  sont nettement inférieures à  $10^3$  ( $\Omega\cdot\text{cm}$ )<sup>-1</sup>, ceci indique clairement la contribution des états localisés près de bord de bande dans la conductivité électrique dans les films CdS.

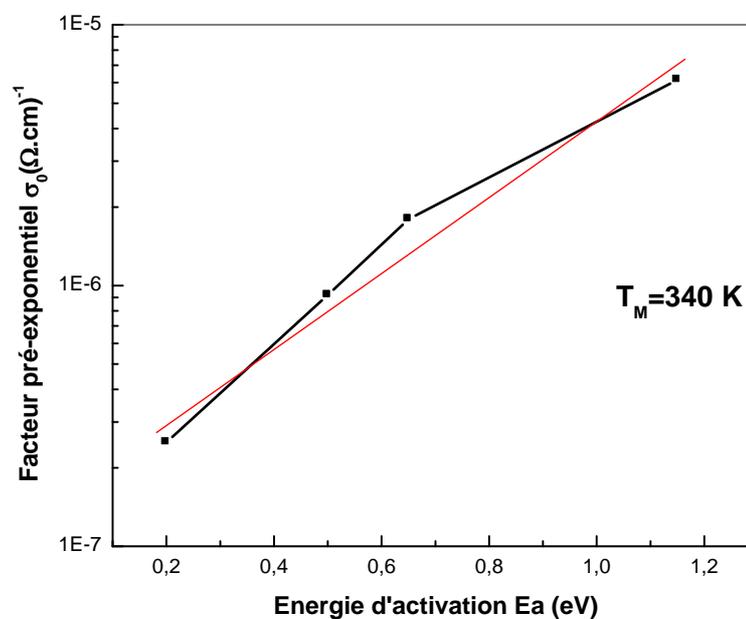


Fig. IV.A.a.15: Variation du facteur pré-exponentiel  $\sigma_0$  de la conductivité des films CdS en fonction de l'énergie d'activation.

Dans la figure IV.A.a.16, nous avons rapporté la variation du désordre dans le réseau du film CdS en fonction de la température du bain et avec celle de l'énergie d'activation thermique.

Comme on peut le voir la variation du désordre à la forme d'une cloche, cette variation peut être expliquée en terme de la variation du mécanisme de croissance et son passage du mécanisme ion par ion vers le mécanisme cluster par cluster d'une part et par l'effet de la température du bain sur la cinétique de croissance [48].

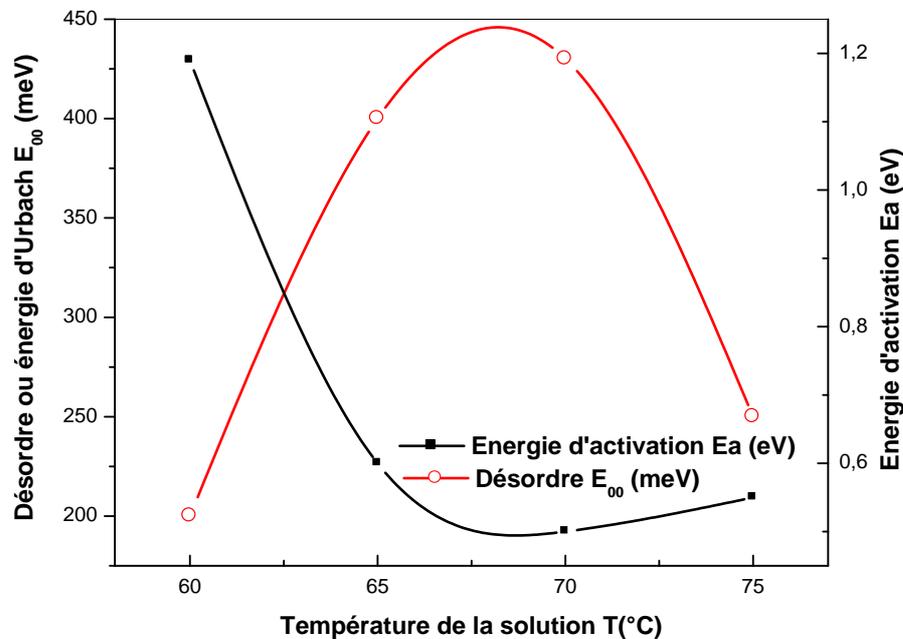


Fig. IV.A.a.16: Corrélation entre la variation du désordre et de l'énergie d'activation des films CdS en fonction de la température de la solution du bain.

Comme il a été mentionné ci-dessus; d'après les valeurs du pré-facteur, la conductivité dans les films minces CdS est assurée par le mécanisme de multi-piégeage dans les états localisés dans les queues de bandes. Ceci explique aussi l'apparition de la loi MNR dans ces films.

Dans les semi-conducteurs désordonnés, le transport électrique peut être assuré par trois mécanismes : (i) le saut des porteurs d'un état localisé à un autre état localisé (ii) saut d'un porteur d'un état localisé vers un état étendu dans la bande de conduction (ou de valence pour les trous) (iii) déplacement des porteurs dans les états étendus au niveau des bandes. Les deux premiers mécanismes exigent l'assistance d'un phonon pour faire déplacer les porteurs d'un état à un autre, ces mécanismes apparaissent à basse ou à moyenne températures. Ce mécanisme de conduction a été introduit pour la première fois par Yelon et Movaghar [49] pour expliquer la loi MNR dans les semi-conducteurs désordonnés. En revanche le troisième mécanisme; apparaît à haute température.

## **Série IV.A.b : Effet du temps de dépôt**

### **IV. A.b.1. Cinétique de croissance**

La figure IV.A.b.1 représente l'influence du temps de dépôt sur la vitesse de croissance "V<sub>d</sub>" où la température de dépôt est maintenue fixe à 55 °C.

Au début, la vitesse de croissance est lente elle vaut 6 à 6,5 nm/min, ce qui correspond au régime de croissance ion par ion. La vitesse de croissance dans ce régime est due aux faibles concentrations des ions libres Cd<sup>2+</sup> et S<sup>2-</sup> responsables du dépôt.

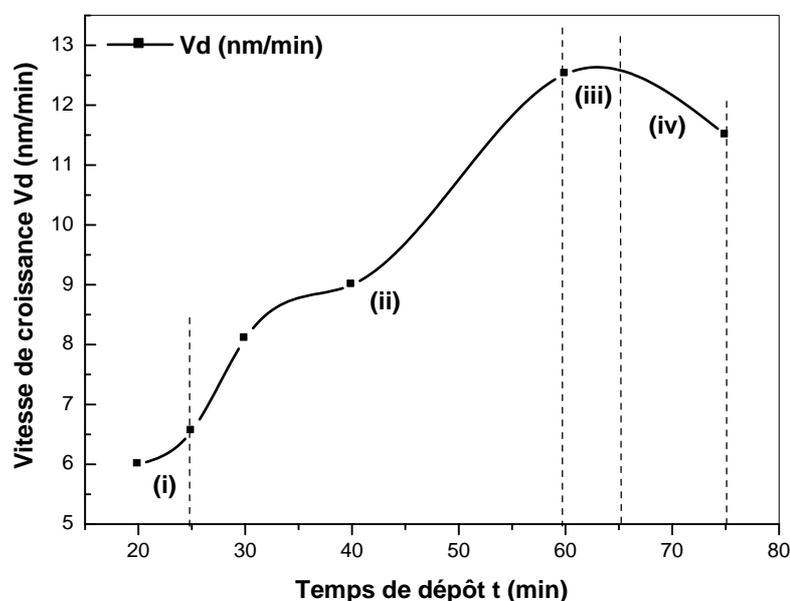


Fig. IV.A.b.1 : Variation de la vitesse de croissance des couches CdS déposées à 55 °C en fonction du temps de dépôt.

Entre 25 et 60 min de dépôt, on constate une augmentation presque linéaire de la vitesse de croissance, cette augmentation est due à la richesse de la solution en ions libres (régime de croissance ion par ion) ou à la contribution des colloïdes  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  (régime de croissance cluster par cluster) à cause de la forte dissolution de la thiourée et l'acétate de cadmium avec le temps. Par conséquent, les réactions chimiques, en surface, des espèces qui participent à la formation du film deviennent plus actives. Au-delà de 60 min, la vitesse de croissance atteint la saturation (une vitesse de l'ordre de 12,5 nm/min). Cependant, l'augmentation du temps de dépôt entraîne une croissance de l'épaisseur des films élaborés. Les travaux effectués par M.A. Barote et al. [50] sur les couches de CdS préparés par la méthode de bain chimique (CBD), où l'épaisseur des films déposés augmente de 300 à 800 nm avec le temps de dépôt de 30 min à 60 min et diminue de nouveau jusqu'à 700 nm, ont donné des résultats proches aux nôtres ainsi que ceux de Ran Zhai et al. [51].

M.A. Barote et al. [50] ont interprété la réduction de l'épaisseur, comme dans notre cas, qu'à partir un long temps de dépôt (60 min), les réactions chimiques s'achèvent ou ralentissent suite à l'appauvrissement de la solution du bain en soufre et en cadmium ou probablement à la dissolution du film dans le bain.

#### IV.A.b.2. Analyse structurale

##### a. Structure et orientation

Les couches minces de CdS présentent, généralement, une structure de type hexagonal ou cubique ou mixte. Sur la figure IV.A.b.2, nous avons présenté les diffractogrammes des couches CdS déposées à température fixe (55 °C) pendant différents temps.

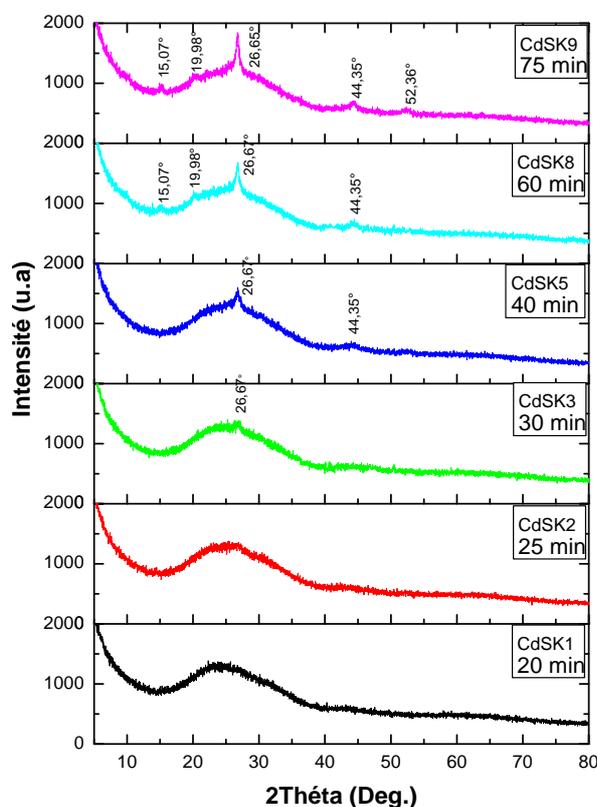


Fig. IV.A.b.2 : Spectres de diffraction DRX des couches minces de CdS déposées à 55 °C pendant différents temps de dépôt.

On remarque que les structures des couches déposées pendant un court temps (20 et 25 min) sont amorphes. À partir de 30 min de dépôt, les spectres de diffraction montrent que tous les films contiennent le pic situé à 26,67° correspondant au plan (002) ou (111) et qui représente la structure stable : hexagonale ( $\alpha$ -CdS, le Greenockite), ou métastable : cubique ( $\beta$ -CdS, le Hawleyite), respectivement. Ce pic a été identifié en se basant sur les fiches ASTM (77-2306 : hexagonale et 10-0454 : cubique) du CdS (tab. IV.A.b).

2Théta(°)	Cubique 10-0454 $\beta$ -CdS	CdO 02-1102	Hexagonal 77-2306 $\alpha$ -CdS	Hexagonal 02-0563 $\alpha$ -CdS
15,07		CdO 15,033(111)		
19,98				19,82(110)
26,67	26,53(111)		26,53(002)	
44,35	44(220)		43,738(110)	
52,38	52,18(311)		51,89(112) 52,87(201)	

Tab. IV.A.b : Fiches ASTM utilisées pour déterminer les différentes phases.

L'augmentation du temps de dépôt est accompagnée par celle de l'intensité du pic de diffraction situé à 26,7°. Ceci est en parfait accord avec l'augmentation de l'épaisseur du film avec le temps de dépôt. La même conclusion a été rapportée par Ran Zhai et al. [51], Enríquez et al. [52] qui ont étudié l'effet du temps de dépôt sur la croissance des films CdS. On note, également, l'émergence d'autres faibles pics avec l'augmentation du temps de dépôt (plus de 30 min). Ces pics qui sont

localisés aux angles de diffraction  $2\theta = 44,35$  et  $52,38^\circ$  correspondent aux plans (110) et (112) de la phase hexagonale ou (220) et (311) de la phase cubique (Tableau IV.A.b). On peut déduire que les structures des couches minces de CdS ont une faible cristallinité qui s'améliore avec l'augmentation du temps de dépôt et peuvent être mixtes (hexagonale et cubique). D'autre part, on observe la présence de la phase CdO qui a été identifiée grâce au pic situé à  $15,07^\circ$ , dont cette phase apparaît dans les films préparés après un temps de dépôt élevé.

De plus, on constate que, tous les pics présentent un décalage par rapport aux positions des mêmes pics de la poudre CdS présentés sur les fiches N° : 77-2306 (CdS : H), 02-0563 (CdS : H), 10-0454 (CdS : C) (Tableau IV.A.b). Ces décalages indiquent la présence de contraintes dans les couches déposés.

### **β. Composition et morphologie de surface**

Les surfaces de nos couches ont été révélées par microscopie électronique à balayage. L'observation des surfaces des films en MEB permet à la fois de vérifier l'homogénéité des films, la forme des grains et des agrégats ainsi que l'analyse qualitative des couches.

Les images du MEB des films CdS déposés à  $55^\circ\text{C}$  pendant 75 min (l'échantillon CdS K9) sont représentées sur les figures IV.A.b.3 (a). La surface des échantillons apparaît régulière (zone A) même si quelques aspérités micrométriques (zone B) distribuées de manière aléatoire sont visibles.

Ceci suggère qu'avec l'augmentation du temps de dépôt, la surface du film globalement devient moins rugueuse ou lisse, plus homogène, dense, constituée de grains sphériques et uniformes. Ces propriétés de surface sont confirmées par la présence des franges d'interférence dans le spectre de transmittance (Figure IV.A.b.4).

Sur les figures IV.A.b.3 (b), on a rapporté les spectres EDS typiques obtenus de deux régions A et B du film CdS K9. On constate, la présence de deux éléments Cd et S constituant le film et on remarque, également, la présence d'autres éléments dans le spectre provenant du verre formant le substrat et les précurseurs utilisés dans le bain de dépôt. Comme on peut le voir et à partir de ces spectres, l'échantillon K9 est un film de CdS de composition stœchiométrique (zone A) avec la coexistence d'une phase oxydée (CdO) dans la zone B sous forme des agrégats denses et superficiels. Ce qui est en accord avec l'analyse DRX.

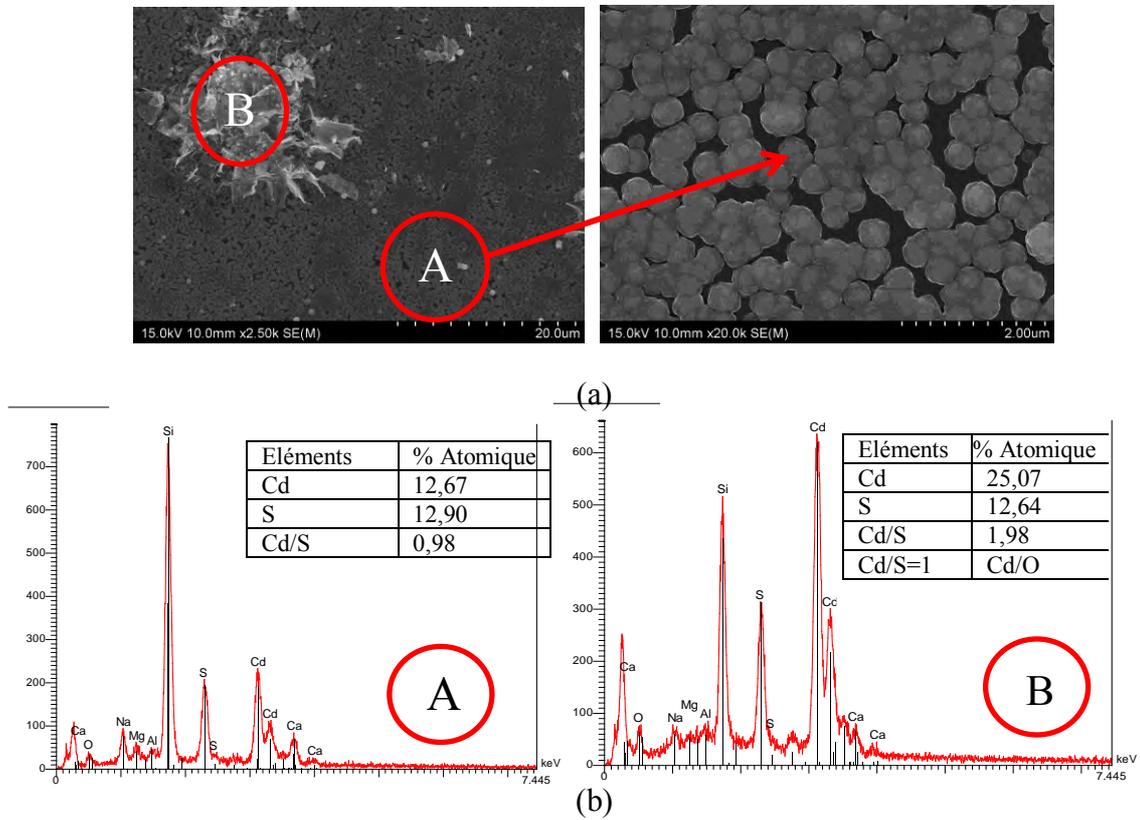


Fig. IV.A.b.3 : (a) Images MEB et (b) Spectres EDS typiques de l'échantillon CdS K9 déposé à 55 °C pendant 75 min.

### IV.A. b. 3. Propriétés optiques

#### a. Transmittance

Les spectres de transmittance de couches CdS préparées durant différents temps de dépôt en fixant la température à 55 °C sont illustrées sur la figure IV.A.b.4.

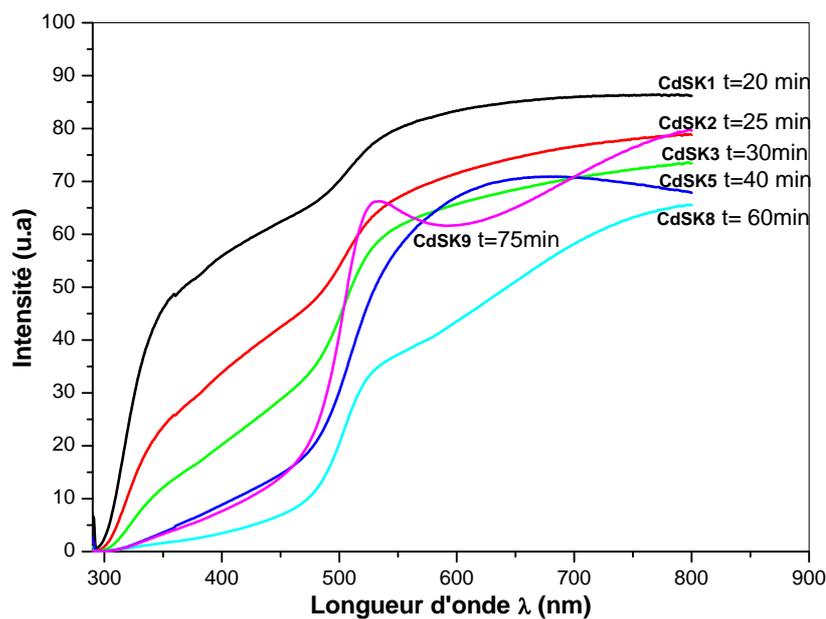


Fig. IV.A.b.4: Spectres de transmittance des couches minces de CdS préparées à 55 °C pendant différents temps de dépôt.

Toutes les couches sont relativement transparentes avec une transmittance qui varie entre 60 et 80 % en fonction du temps de dépôt dans le domaine visible, bien qu'un déplacement vers les énergies faibles a été clairement observé. Ce résultat est très important car notre but est de préparer des couches transparentes qui servent comme couche tampon pour la fabrication des cellules solaires à base d'hétérojonctions. Cependant, on constate une diminution de la transmittance avec l'augmentation du temps de dépôt à cause de l'augmentation de l'épaisseur du film. Ce résultat a été rapporté par d'autres chercheurs [52]. Comme on peut le voir, la diminution de la transmittance est abrupte au voisinage de la bande d'absorbance pour les couches déposées pendant plus de 30 min indiquant que ces couches sont semi-conductrices à gap directe. Dans un tel semi-conducteur la transition électronique inter bande se produit avec conservation du vecteur d'onde sans recours à phonon. Plusieurs auteurs ont rapportés ce type de transition [1,11,53,54].

On remarque également, un début de la formation des franges d'interférence pour des temps de dépôt un peu prolongés (60-70 min) correspondant aux échantillons codés CdS K8 et K9. Ces franges, caractérisées par les ondulations des courbes, sont dues à la réflexion multiple du rayonnement sur les interfaces du film. Ceci suggère que les durées longues de dépôt amènent à la formation des films avec des surfaces lisses et homogènes. Ce résultat est en parfaite concordance avec les résultats du MEB (figure IV.A.b.3).

### β. Gap optique et énergie d'Urbach (désordre)

La figure IV.A.b.5, montre les variations du gap optique et de l'énergie d'Urbach (désordre) dans les films CdS déposés à 55 °C pendant différents temps. On constate une augmentation significative du gap optique de 1,67 à 2,2 eV avec l'augmentation du temps de dépôt de 20 à 75 min. Ces valeurs sont proches des valeurs du gap optique du CdS rapportées dans la littérature. Cependant, le temps de dépôt influe intensivement sur le gap, comme on peut le voir sur cette figure, dont la variation du gap est de 0,53 eV dans la gamme de temps étudié.

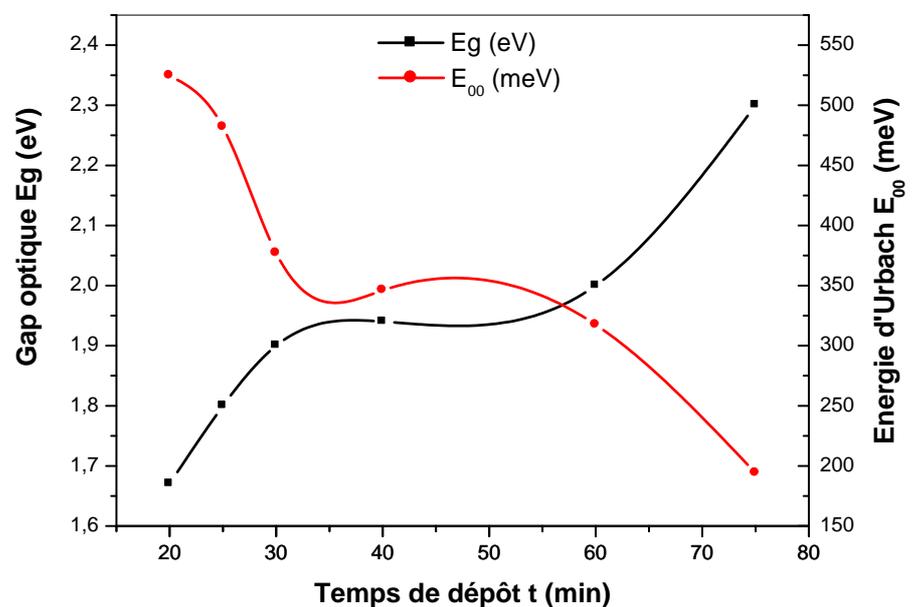


Fig. IV.A.b.5 : Variation du gap optique et de l'énergie d'Urbach en fonction du temps de dépôt des films minces de CdS déposés à 55 °C.

Contrairement au gap, le désordre dans les films diminue avec le temps du dépôt (fig.IV.A.b.5) La réduction du désordre ou en d'autre terme la réorganisation du réseau des films avec le temps du dépôt est en accord avec l'augmentation de l'épaisseur des films.

En effet, il est bien admis que les films les plus minces sont fortement désordonnés, du fait que les premières monocouches ne sont pas organisées.

On remarque, aussi que le gap optique et le désordre varient de manière inverse. Ceci suggère que le gap optique dans nos films est contrôlé par le désordre. Comme il est montré sur la figure IV.A.a.10, une diminution dans la largeur des queues de bandes cause une augmentation dans le gap optique.

### γ. Photoluminescence

La figure IV.A.b.6 montre les spectres typiques de la photoluminescence de la série CdS K des films déposés à 55 °C pendant différentes durées de dépôt.

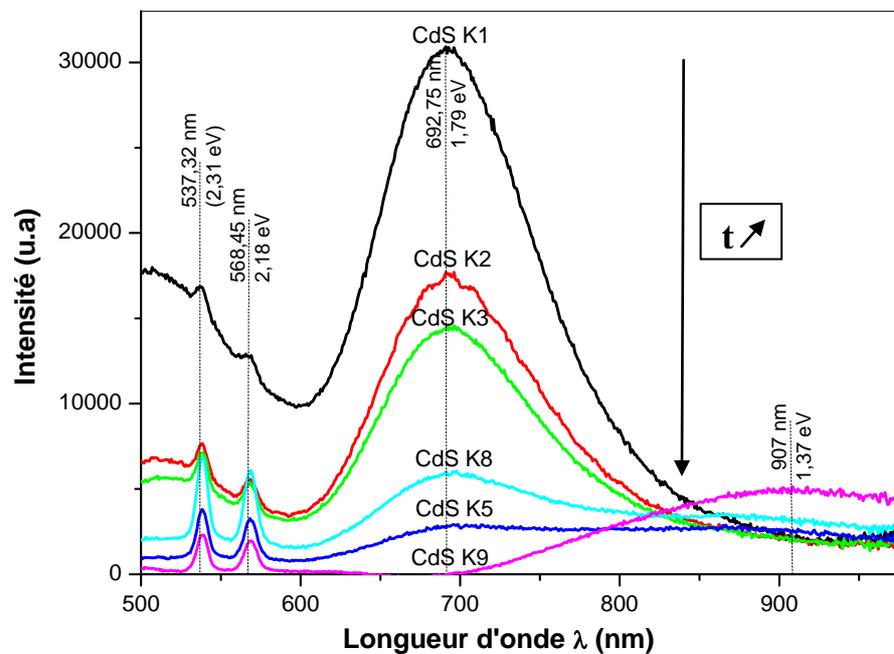


Fig. IV.A.b.6 : Spectres typiques de la photoluminescence (PL) des couches minces de CdS préparées à 55 °C pendant différents temps de dépôt : CdSK1 (20 min), CdSK2 (25 min), CdSK3 (30 min), CdS K5 (40min), CdSK8 (60 min) et CdS K9 (75 min).

Sur ces spectres on constate la présence de deux pics fins situés à 537,32 nm (2,3 eV), 568,45 nm (2,18 eV) respectivement et un large pic situé à 692,72 nm (1,79eV)

La première émission à 537,32 nm est causée par la transition bande à bande, l'énergie de cette raie est égale à celle du gap ( $E_c-E_v$ ) des films CdS. Cependant la deuxième émission peut provenir d'un état excitonique où l'énergie de la raie est un peu inférieure à celle du gap.

Par contre le large pic de l'émission rouge est assigné à la présence des états localisés dans la bande interdite. Plusieurs interprétations ont été rapportées pour expliquer l'origine de cette bande rouge (Figure IV.A.b.7):

- Transition des électrons libres de la bande de conduction vers un niveau accepteur dans la bande interdite (transition (a) sur la Figure IV.A.b.7).
- Transition des électrons liés d'un niveau donneur dans la bande interdite vers la bande de valence (transition (b) sur la Figure IV.A.b.7).
- Transition des électrons d'un niveau donneur vers un niveau accepteur (transition (c) sur la Figure IV.A.b.7) ; appelé pair DAP (donneur-accepteur paire).

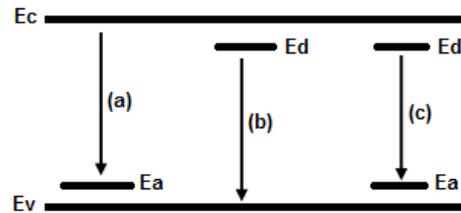


Fig. IV.A.b.7 : Schéma illustrant les différentes transitions des électrons dans la bande interdite.

En réalité la transition DAP est caractérisée par une raie fine vu que les énergies de départ et celle d'arrivée de la transition sont uniques. Ainsi, l'émission rouge ne peut pas avoir comme origine une paire DAP vu la largeur de cette raie. En effet une raie large est synonyme de la présence d'une densité d'état soit dans le niveau du départ ou dans le niveau d'arrivée. Donc la radiation rouge a pour origine possible les transitions (a) ou (b) (voir Figure IV.A.b.7). Il faut rappeler que les mesures optiques ont montré que les films sont désordonnés et ce désordre est caractérisé par la présence d'une densité d'état localisé au bord de la bande de conduction et de valence. Les états de queue de la bande de conduction seront le point de départ de la transition (a) vers un niveau accepteur et les états de queue de la bande de valence seront les niveaux d'arrivée de la transition (b) partant d'un niveau donneur. D'autre part les défauts donneurs dans les couches CdS sont les interstices de Cd noté  $I_{Cd}$  et les défauts accepteurs sont les lacunes de soufre  $V_S$ .

Les défauts les plus probables sont les lacunes de soufre et cela à cause de la faible concentration des ions de soufre  $S^{2-}$  provenant de la dissolution de la thiourée. Ainsi la raie rouge centrée à 692,72 nm est reliée à la présence de défauts causés par les lacunes de soufre ( $V_S$ ). La réduction de l'intensité de cette raie avec l'augmentation du temps de dépôt s'explique par la réduction de ces défauts indiquant que les films préparés avec un temps plus lents sont stœchiométriques ce qui est en parfait accord avec l'analyse EDX (Figure IV.A.b.3).

Comme il a été noté ci-dessus ; les analyses DRX et les mesures optiques confirment l'amélioration de la structure cristalline des films avec l'augmentation du temps de dépôt. Ceci corrobore parfaitement avec l'augmentation des intensités de deux pics localisés à 537,32 nm et 568,45 nm avec le temps du dépôt (Figure IV.A.b.6). En effet la qualité du pic assigné à la transition bande à bande et du pic excitonique sont sensibles à l'état cristallin du matériau ; ils sont entravés par la présence des défauts de structure ou désordre. Ceci est en accord avec le travail de A. A. Ziabari et al. [55], qui ont noté l'augmentation du pic de la transition bande à bande avec la température du recuit de leurs films (Figure IV.A.b.8)

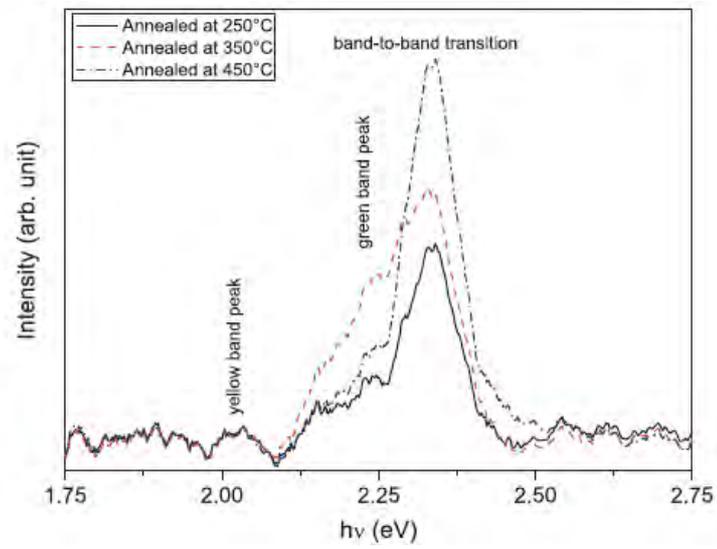


Fig. IV.A.b.8 : Spectres de photoluminescence des films CdS recuits à l'air à différentes températures [55].

**Partie IV.B**  
**Couches minces de Sulfure de Cuivre**  
**(Cu<sub>x</sub>S)**

#### IV.B.1. Cinétique de croissance

Les informations générales du processus de croissance des films Cu<sub>x</sub>S peuvent être déduites de la variation de l'épaisseur en fonction du temps de dépôt. La pente de la courbe de cette variation est liée au taux de croissance (vitesse de croissance) de ces films comme le montre la figure IV.B.1. Le temps de dépôt que nous avons utilisé pour élaborer nos échantillons varie de 1 à 5 heures.

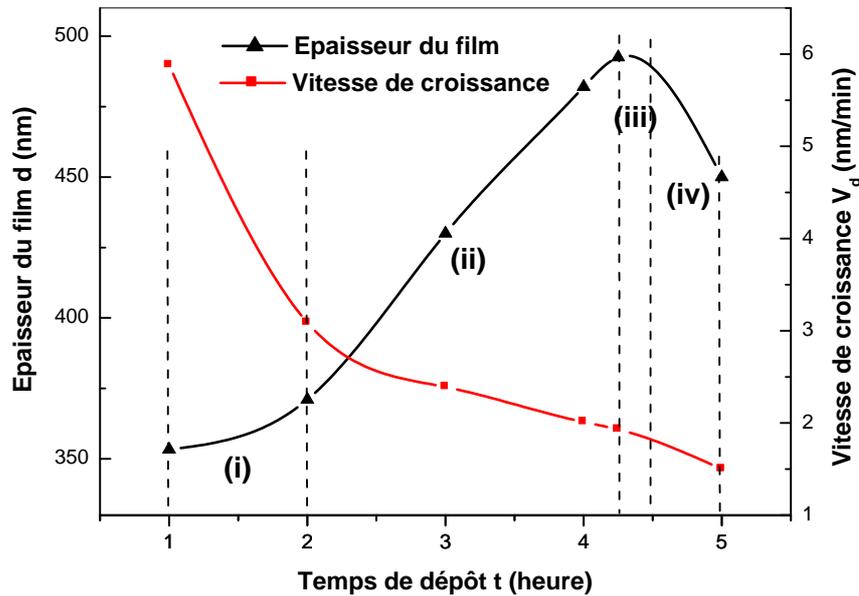


Fig.IV.B.1 : Variation de l'épaisseur et de la vitesse de croissance des films Cu<sub>x</sub>S déposés à 37 °C en fonction du temps de dépôt.

Comme on peut le voir l'épaisseur du film augmente avec le temps de dépôt. Au début entre 1 et 2 heures, l'accroissement de l'épaisseur se fait lentement. Cependant à partir de 2 h, l'épaisseur augmente plus rapidement d'une manière linéaire. À partir de 4h15 min, l'épaisseur du film diminue légèrement ceci est probablement due à l'appauvrissement de la solution en éléments précurseurs (ions Cu et S) d'une part et l'apparition de réaction chimique inverse entre la solution et le film déposé ou probablement, ou à la décomposition du film (cas des films : Y6 déposé pendant 5h et aussi pendant 15 h).

L'épaisseur maximale mesurée dans nos films est de 492,5 nm, elle a été obtenue dans le film préparé à 4h15. En réalité cette valeur optimale du temps de dépôt dépend de la quantité de la solution utilisée au départ.

Sur la même figure nous avons rapporté la variation de la vitesse de croissance, estimée à partir du rapport de l'épaisseur sur le temps de dépôt. Comme on peut le constater la vitesse de croissance diminue d'une manière exponentielle avec le temps de dépôt. Cette décroissance est due au tarissement des précurseurs dans la solution.

## IV.B.2. Analyse structurale

### a. Structure et orientation avant et après recuit

La technique de diffraction des rayons X permet de remonter à des informations très importantes sur la nature des phases qui constitue le matériau, sa structure cristalline et ses paramètres cristallographiques.

Les diagrammes de diffraction (DRX) de nos échantillons ont été obtenus grâce à un diffractomètre du type (X'Pert pro). Sur la figure IV.B.2 nous avons rapporté des spectres de diffraction typiques obtenus dans les échantillons déposés à 37 °C durant 1 à 5 heures.

Les films préparés à des temps variant de 1 à 4 h sont amorphes comme on peut le constater sur la figure IV.B.2, vu qu'aucun pic relatif à la phase  $\text{Cu}_x\text{S}$  n'est présent dans ces spectres. Le caractère amorphe de ces films est dû à la faible température de la solution utilisée. En revanche, après un temps de dépôt plus long (4h15 min), le diffractogramme révèle des pics situés à 14,69, 21,42 et 23,76 °. Ces pics sont assignés au plan (103), (110) et (114) de la structure hexagonale du covellite  $\text{CuS}$ . Cependant l'augmentation du temps de dépôt au-delà de 4h15, fait réapparaître la phase amorphe du film. Ceci confirme l'influence de l'épaisseur sur la structure du film étant donné que les films préparés à des temps élevés ont une faible épaisseur (Figure IV.B.1).

D'autre part, on peut conclure que les cristallites, de très faible taille vu qu'il est impossible de distinguer la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction, apparaissent en surface et non pas dans tout le volume du film.

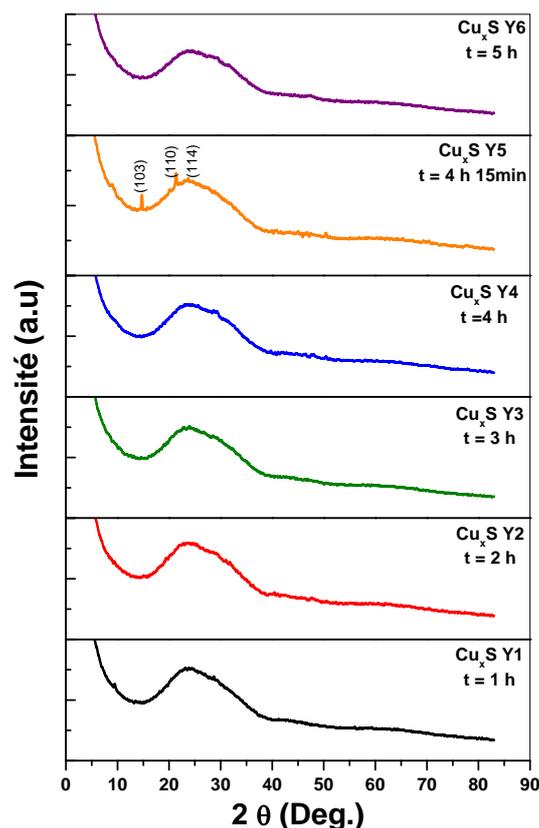


Fig.IV.B.2 : Spectres de diffraction (DRX) des films  $\text{Cu}_x\text{S}$  préparés à  $T = 37$  °C pendant différents temps de dépôt.

L'échantillon Y4 préparé à 37 °C pendant 4h a subi un recuit à une température de 520 °C pendant 1 heure sous air ; avec relevé in situ de spectre DRX à l'aide du diffractomètre (X'Pert pro).

Sur les figures IV.B.3 (a) et (b), nous avons rapporté le diagramme de diffraction du film avant et après traitement. Le recuit cause l'apparition des pics de diffraction dû aux plans (013), (131), ( $\bar{3}33$ ) et (114) caractéristique de la phase  $\text{Cu}_2\text{S}$ . L'émergence des pics de la phase  $\text{CuO}$  est dû au fait que le recuit a été mené sous air ce qui a provoqué l'oxydation du Cu. Les deux phases ont été identifiées en se basant sur les fiches ASTM :  $\text{Cu}_2\text{S}$  (83-1462) et  $\text{CuO}$  (80-0076).

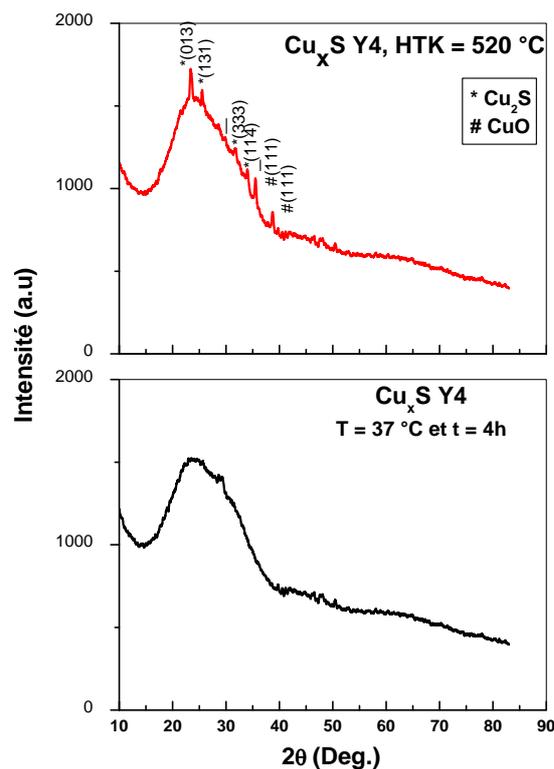


Fig. IV.B.3 : Spectres de diffraction (DRX) des films  $\text{Cu}_x\text{S}$  obtenus après 4 heures de dépôt : (a) avant et (b) après recuit sous air pendant 1 heure à 520 °C.

## β. Composition et morphologie de surface

### ➤ MEB et EDS

L'observation des surfaces des films en microscope électronique à balayage et l'analyse EDS permettent à la fois de vérifier l'homogénéité des films, la forme des grains et des agrégats ainsi que l'analyse qualitative des couches.

Dans la technologie des cellules solaires en couches minces, une couche absorbante épaisse est recommandée, c'est pourquoi on s'est intéressé au film Y4 et Y5 (dépôtés à 4 et 4h15min) qui sont les couches les plus épaisses. Sur les figures IV.B.4 a, b et e, nous avons rapporté les images MEB de ces films. Comme on peut le voir les films sont denses mais ils présentent une inhomogénéité en surface. La surface des films est lisse et contient des grains ayant différentes tailles, réparties d'une manière aléatoire. Un zoom sur ces grains (Figure IV.B.4 b) montre qu'ils ont une structure dense et compacte composée de grains longilignes.

L'analyse par EDX de la composition de ces films a révélé que ces derniers n'ont pas une composition homogène. Les grains sont formés essentiellement de covelite  $\text{CuS}$  (Figure IV.B.4 c). Cependant en dehors des grains, la composition des films est hétérogène, en effet des régions riches en soufre telles que  $\text{Cu}_{0,73}\text{S}$  (Figure IV.B.4 d) et des régions riches en cuivre telles que  $\text{Cu}_{1,3}\text{S}$  (Figure IV.B.4 f) ont été observées.

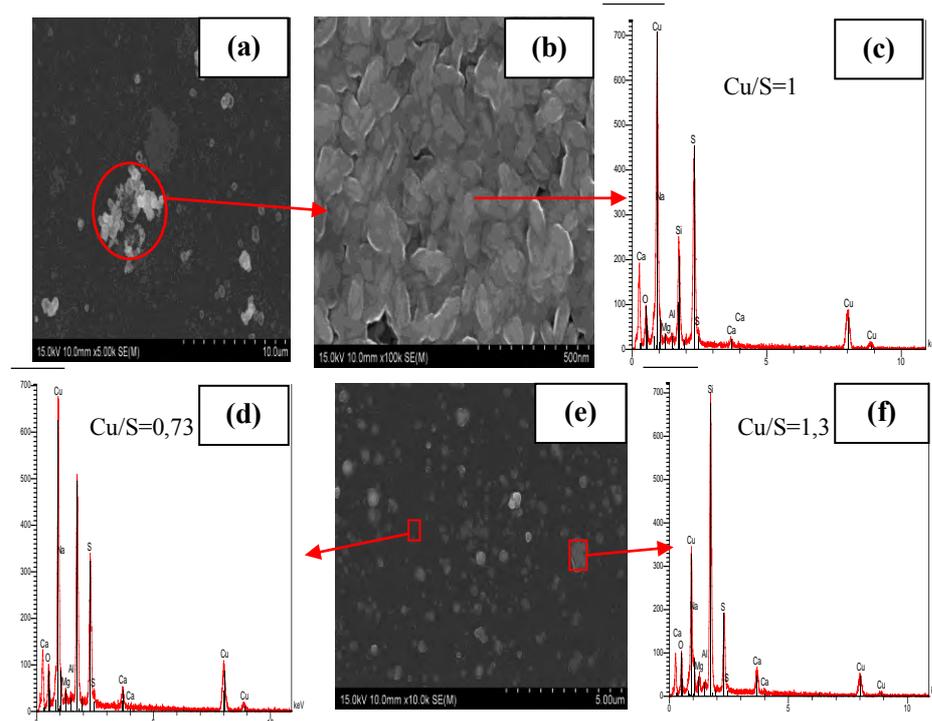
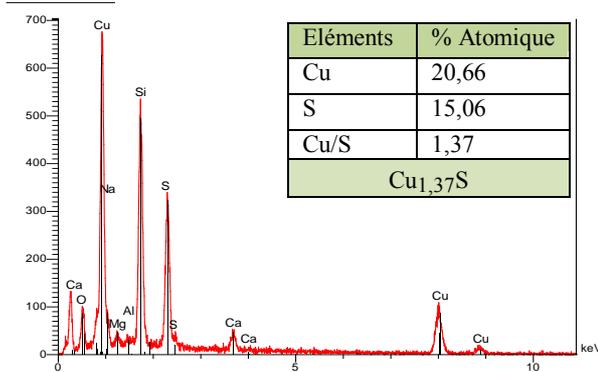
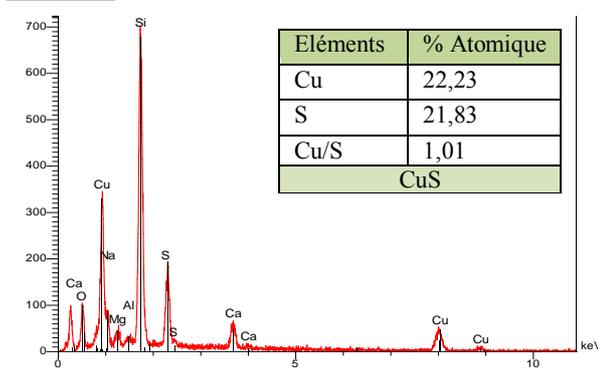
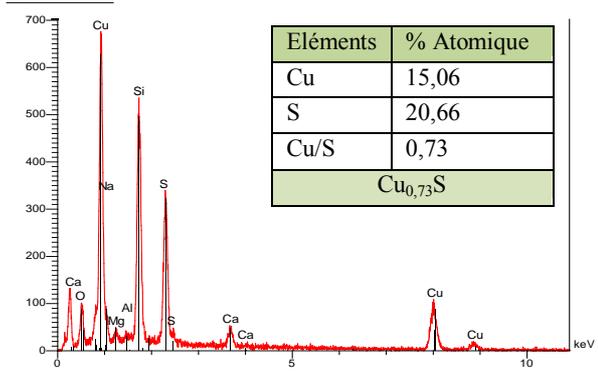
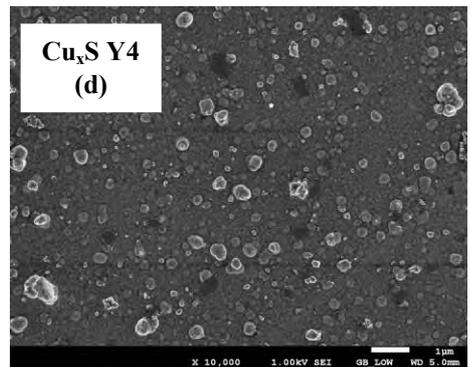
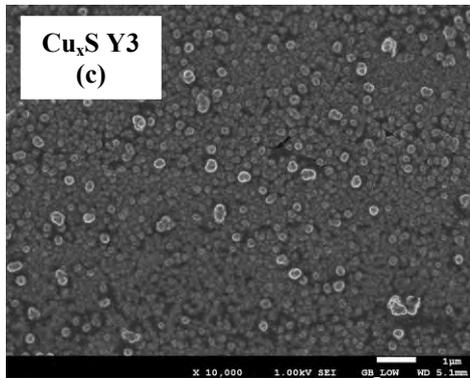
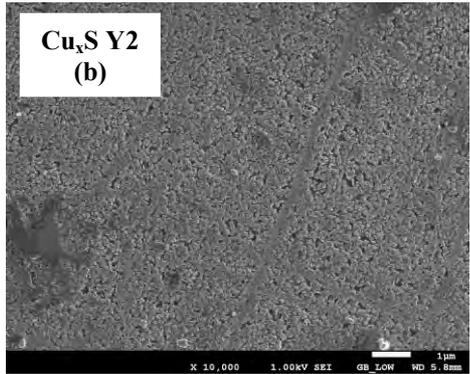
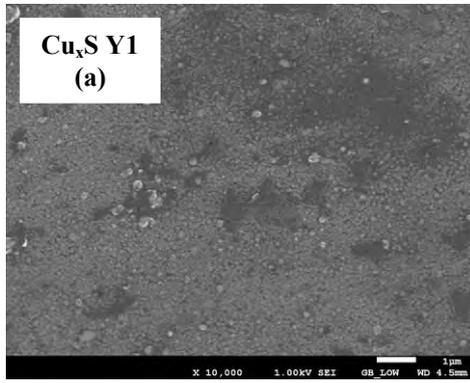


Fig.IV.B.4 : Images MEB (a-b-e) et spectres EDX (c-d-f) des films  $\text{Cu}_x\text{S}$  préparés par CBD pendant 4heures de dépôt.

Les images du MEB des surfaces des films  $\text{Cu}_x\text{S}$  préparés pendant différents temps de dépôt, sont représentées sur la figure IV.B.5. La morphologie des films prise à différents temps de dépôt peut être un bon outil pour tirer une idée sur l'évolution avec le temps de la structure de ces films et permet de comprendre aussi leurs mécanismes de croissance.

- ✓ À faible temps de dépôt ; la morphologie des films a un aspect lisse, continu, dense et homogène (Figures IV.B.5 a et b),
- ✓ Au-delà 2 heures de dépôt, il apparaît sur la surface des films des grains de forme sphérique arrondis répartis aléatoirement (Figures IV.B.5 c et d). La taille de ces grains s'élargit avec le temps de dépôt. Ces grains se rejoignent à partir de 4h15min de dépôt (Figures IV.B.5 e, film Y5) pour redonner un aspect continu de la surface du film.



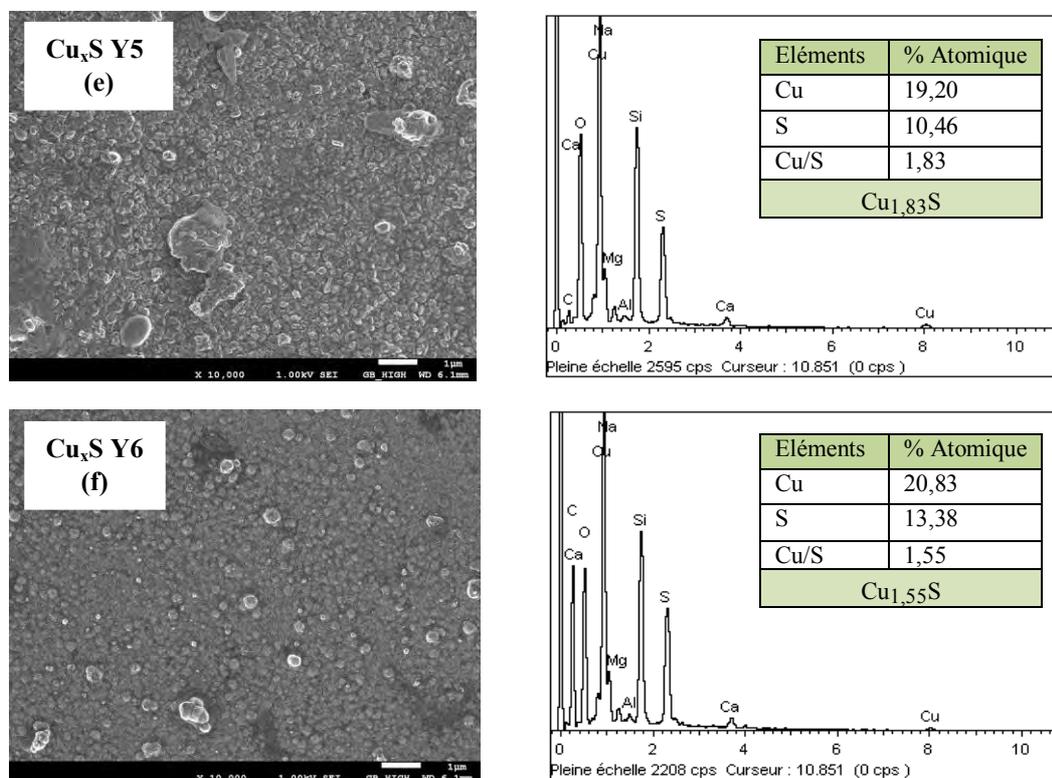


Fig.IV.B.5 : Images MEB, spectres EDX et composition des films  $\text{Cu}_x\text{S}$  déposés à  $37^\circ\text{C}$  pendant différents temps de dépôt : (a) 1h ( $\text{Cu}_x\text{S}$  Y1), (b) 2h ( $\text{Cu}_x\text{S}$  Y2), (c) 3h ( $\text{Cu}_x\text{S}$  Y3), (d) 4h ( $\text{Cu}_x\text{S}$  Y4), (e) 4h15min ( $\text{Cu}_x\text{S}$  Y5) et (f) 5h ( $\text{Cu}_x\text{S}$  Y6).

Les résultats d'EDS (Figure IV.B.5) montrent, tout comme la morphologie, que la composition de nos couches  $\text{Cu}_x\text{S}$  change en fonction du temps de dépôt. Les premières couches sont moins stœchiométriques avec une faible concentration de cuivre par rapport à celles déposées pendant un temps plus long. Sur la figure IV.B.6, nous avons rapporté la variation du rapport  $x = \text{Cu} / \text{S}$  en fonction du temps de dépôt, on y voit clairement que le rapport varie pseudo-linéairement avec le temps de dépôt. Ce résultat indique clairement que la composition du film évolue du caractère pauvre en Cu au début de la croissance vers un matériau riche en Cu.

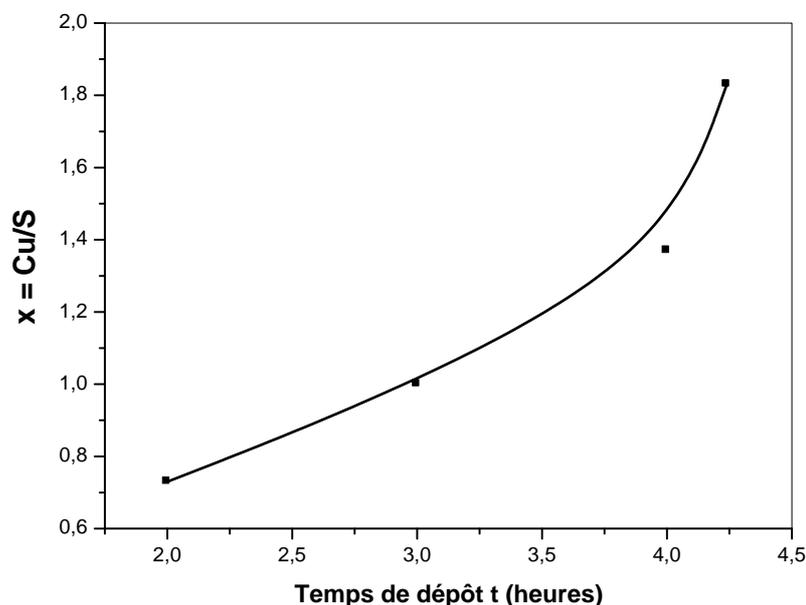


Fig.IV.B.6 : Variation de la composition des films  $\text{Cu}_x\text{S}$  déposés à  $37^\circ\text{C}$  en fonction du temps de dépôt.

### ➤ Modèle de croissance des films $\text{Cu}_x\text{S}$

L'analyse de la variation de la morphologie et la composition des films avec le temps de croissance nous amène à proposer un modèle de croissance de films  $\text{Cu}_x\text{S}$  préparés par bain chimique. Il faut rappeler que la croissance des films minces par la technique CBD est assuré par deux mécanismes (i) ion par ion basé sur le concours des ions du Cu ( $\text{Cu}^{2+}$ ) et du soufre ( $\text{S}^{2-}$ ) et (ii) cluster par cluster basée sur la transformation du complexe  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  en  $\text{Cu}_x\text{S}$  par la substitution de  $2\text{HO}^-$  par l'ion du soufre  $\text{S}^{2-}$ . La complexation intermédiaire du  $\text{Cu}^{2+}$  dans le mécanisme ion par ion est assurée par l'ajout de la triéthanolamine (TEA) et/ou l'hydroxyde d'ammonium  $\text{NH}_4\text{OH}$  (voir chapitre II) dans la solution en produisant des complexes intermédiaires  $[\text{Cu}(\text{TEA})_n]^{2+}$  et/ou  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  afin de contrôler la libération des ions de cuivre pour éviter la formation « homogène » de poudre en solution au lieu de la croissance d'un film sur les parois solide dont le substrat.

Vu leurs grande mobilité, les ions de cuivre et du soufre peuvent atteindre plus rapidement le substrat. En conséquence, la formation du film commence par le processus ion par ion. Après expiration des ions du cuivre ( $\text{Cu}^{2+}$ ), le processus cluster par cluster prend le relai avec le concours des complexes  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  en passant par une étape mixte où les deux mécanismes coexistent. D'autre part, nous avons noté dans la première partie de ce travail (traitant le CdS, voir Figure IV.A.a.1) que le mécanisme ion par ion a une plus faible énergie d'activation (0,06 eV) par comparaison à celui du cluster par cluster (0,48 eV) ce qui suggère que le premier mécanisme s'installe plus rapidement que le second. Ainsi, la croissance des films  $\text{Cu}_x\text{S}$  commence par le mécanisme ion par ion pour s'achever avec celui du cluster par cluster.

D'après la littérature, le mécanisme ion par ion conduit à des films lisses, denses et homogènes contrairement au mécanisme cluster par cluster qui conduit à des films rugueux et inhomogènes [21]. Les images MEB confirment donc, que le dépôt de films  $\text{Cu}_x\text{S}$  commence par le processus ion par ion vu que les films sont lisses et denses (Figures IV.B.5 a, b) dans le cas des films préparés à 1 et 2 heures de dépôt. Au-delà de 3h le processus cluster par cluster est dominant ce qui en accord avec la formation des grains en surface et qui s'élargissent avec le temps (Figures IV.B.5 c, d).

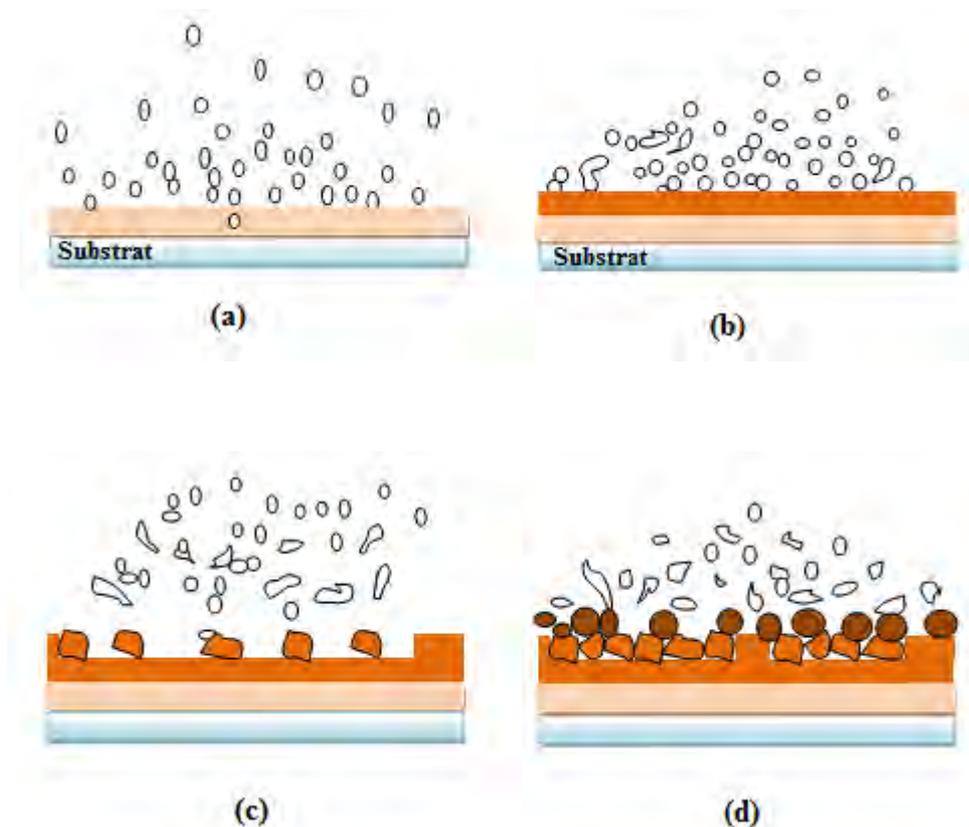
Du point de vu composition, et d'après la figure IV.B.6, nous pouvons conclure que les films commence par avoir une composition plutôt  $\text{CuS}$  à faible temps de dépôt pour finir par avoir une composition proche de  $\text{Cu}_2\text{S}$  à des temps de croissance élevée. Ceci est en parfait accord avec le fait que la croissance de films  $\text{Cu}_x\text{S}$  commence par le processus ion par ion pour s'achever par celui du cluster par cluster.

Il faut rappeler que l'atome de cuivre a deux essentiels degré d'oxydation  $\text{Cu}^{++}$  et  $\text{Cu}^+$ . Vu que le second degré d'oxydation est instable, le processus est assuré donc par la réaction  $\text{Cu}^{++}$  et  $\text{S}^-$  ce qui produit des couches  $\text{CuS}$  et explique la présence de cette phase au début de la croissance.

Cependant, après expiration des ions  $\text{Cu}^{++}$  le mécanisme cluster par cluster devient dominant. Le dépôt de films par ce processus est assuré par les réactions mettant en jeu les chaînes de complexe à base de Cu, en passant par des réactions intermédiaires qui réduisent le degré d'oxydation du Cu ( $\text{Cu}^{++}$  vers  $\text{Cu}^+$ ) dont résulte la formation de la phase  $\text{Cu}_2\text{S}$  en fin du processus. Ce changement de degré d'oxydation du Cu a été aussi noté par [56].

L'apparition de la phase CuS à des faibles temps de dépôt, puis la phase  $\text{Cu}_2\text{S}$  à des forts temps de dépôt est aussi confirmée par la couleur des dépôts. En effet, nous avons noté que les films au début ont une couleur bleue verte, qui est caractéristique de la phase CuS puis en fin une couleur marron caractéristique de la phase  $\text{Cu}_2\text{S}$ . Ce résultat a été rapporté par plusieurs auteurs [57-62].

La figure IV.B.7, présente un schéma illustrant les possibles mécanismes de croissance des films  $\text{Cu}_x\text{S}$  élaborés par bain chimique à température fixe pendant différents temps de dépôt selon le modèle proposé ci-dessus.



*Fig.IV.B.7 : Schéma illustrant les possibles mécanismes de croissance du film  $\text{Cu}_x\text{S}$  par étape: (a, b) couche de  $\text{Cu}_x\text{S}$  formée selon le mécanisme ion par ion au premier stade. (c, d) couche formée par cluster par cluster, où la taille des agrégations augmente avec le temps de croissance.*

#### ➤ Spectrométrie des électrons Auger (AES)

Les échantillons ont été observés par microscopie électronique et analysés par spectrométrie Auger. L'énergie des électrons a été fixée à 10 kV et le courant d'échantillon à 20 nA.

Les compositions superficielles ont été mesurées sur des surfaces d'environ  $3600 \mu\text{m}^2$ . L'abrasion ionique a été utilisée pour éliminer les polluants adsorbés sur la surface de l'échantillon

et pour réaliser des mesures de concentration en profondeur des éléments composant la surface des échantillons. Les concentrations ont été calculées à l'aide de facteurs de sensibilité définis sur des corps purs.

Sur les figure IV.B.8.a, b, c et d, nous avons rapporté des spectres typiques d'Auger avant et après abrasion pendant 45 min pour deux échantillons :  $\text{Cu}_x\text{S}$  Y1 et  $\text{Cu}_x\text{S}$  Y4 déposés à 37 °C pendant 1 et 4 heures, respectivement. Avant abrasion, et à partir des pics de transition Auger émergés dans ces spectres, on constate que :

Les films sont constitués de carbone (C), d'oxygène (O), d'azote (N), de soufre (S) et de cuivre (Cu). Ceci confirme la présence principale des éléments qui composent les films  $\text{Cu}_x\text{S}$  et leur contamination avec du carbone, de l'azote et de l'oxygène. Après 45 minutes d'abrasion, une grande partie des atomes polluant (N, O et C) ont été éliminés (Figures IV.B.8. b et d), ce qui est accompagné par l'augmentation des pics relatifs aux atomes constituant les films, en l'occurrence, Cu et S. Ceci indique que la contamination s'est produite en surface des films durant leur stockage (il y a eu un long temps entre l'élaboration des films et leur caractérisation Auger) et non pas durant leur croissance.

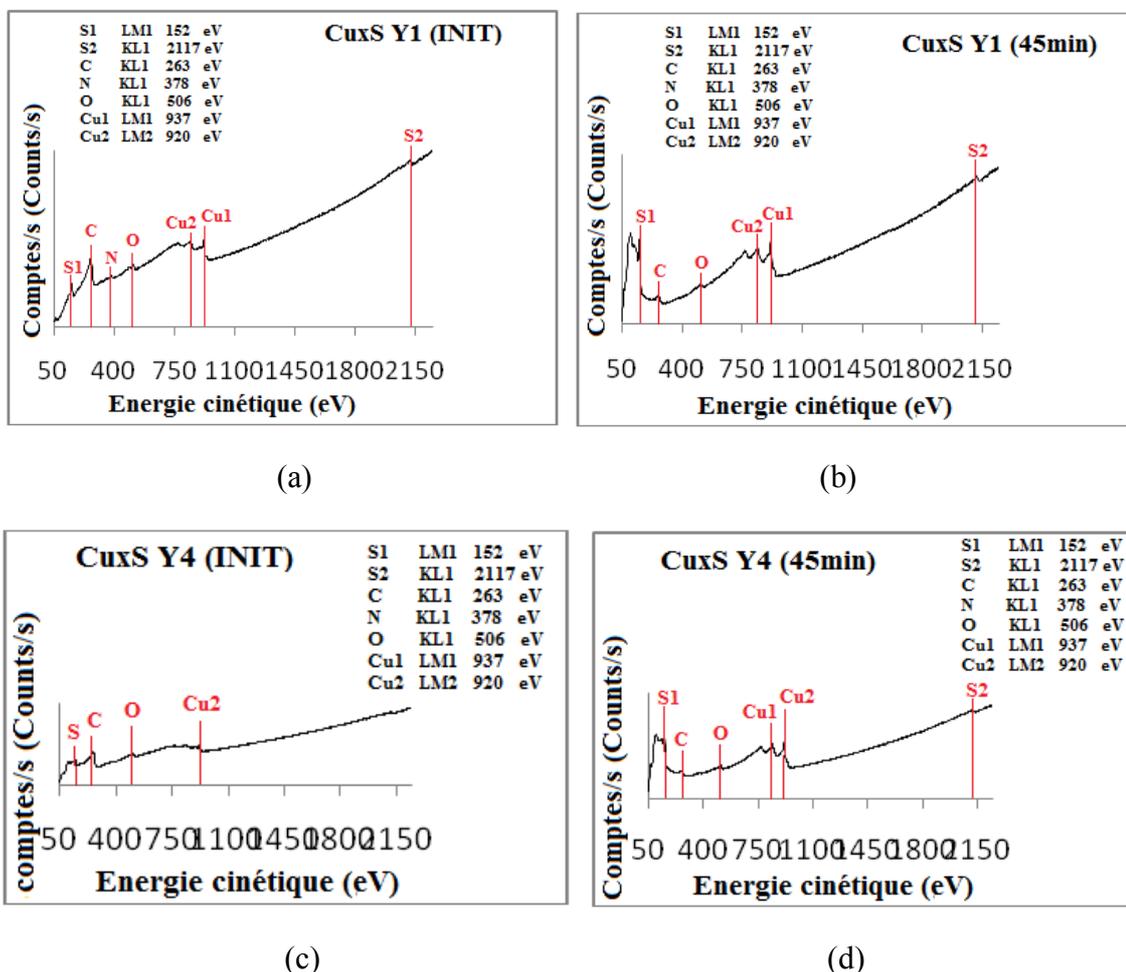


Fig.IV.B.8 : Spectres Auger mesurés sur les échantillons  $\text{Cu}_x\text{S}$  Y1 et  $\text{Cu}_x\text{S}$  Y4 déposés à 37 °C pendant 1 et 2h, respectivement, avant et après abrasion.

### IV.B.3. Propriétés optiques

#### α. Transmittance

Sur la figure IV.B.9 nous avons rapporté la variation des transmittance mesurée dans les différents films  $Cu_xS$ . Tous les films sont relativement absorbants dans les deux régions : Vis. et IR avec une transparence qui atteint 60 % dans les films préparés avec des faible temps de dépôt. À partir des résultats du MEB et de transmittance, on peut déduire que les films de composition  $CuS$  déposés pendant 1 heure, ont la transmittance la plus élevée qui diminue en augmentant le temps de dépôt et avec l'augmentation de la valeur de x des films  $Cu_xS$ .

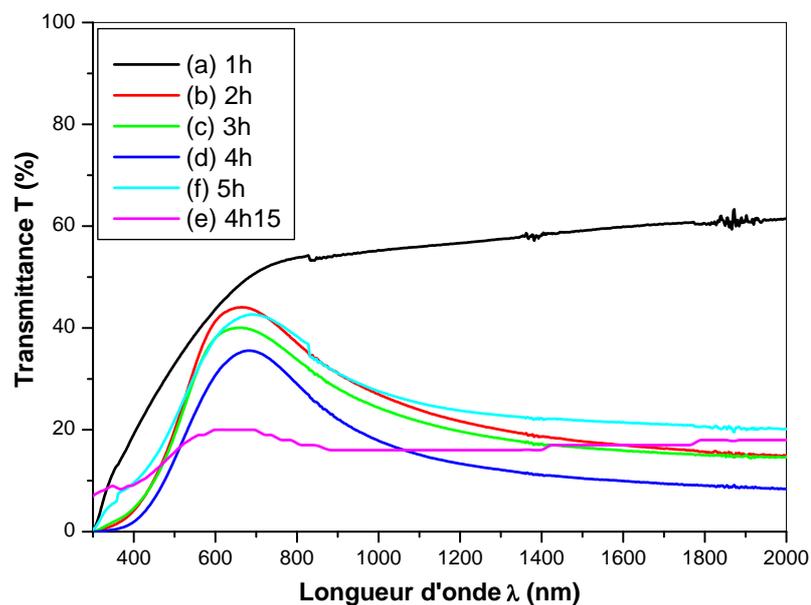


Fig.IV.B.9: Spectres de transmittance des films  $Cu_xS$  élaborés à 37 °C pendant différents temps de dépôt : (a) 1h ( $Cu_xS$  Y1), (b) 2h ( $Cu_xS$  Y2), (c) 3h ( $Cu_xS$  Y3), (d) 4h ( $Cu_xS$  Y4), (e) 4,25h ( $Cu_xS$  Y5) et (f) 5 h ( $Cu_xS$  Y6).

#### β. Gap optique et énergie d'Urbach

Le gap optique a été estimé à partir du tracé de  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de l'énergie des photons en utilisant la formule de Tauc [63-65]. Les valeurs calculées du gap sont représentées sur la figure IV.B.10. Comme on peut le voir, le gap des films  $Cu_xS$  s'élargit avec le temps de dépôt, il passe de 1 à 1,8 eV quand le temps de dépôt varie de 1 h à 4h15min. L'augmentation du gap est une conséquence de la réduction du désordre, caractérisé par l'énergie d'Urbach, dans les films comme l'indique la figure IV.B.10.

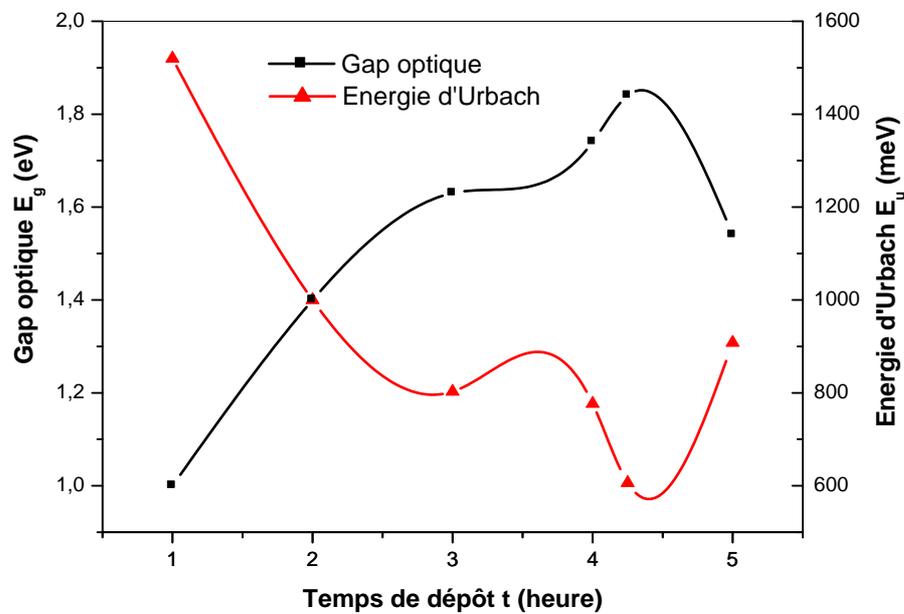


Fig.IV.B.10 : Variation du gap optique et énergie d'Urbach des films  $Cu_xS$  déposés à 37 °C pendant différents temps de dépôt.

Le gap optique des films  $Cu_xS$  augmente en fonction de la valeur de  $x$ . Ces résultats sont en bonne concordance avec ceux du MEB, EDS et transmittance.

#### IV.B.4. Propriétés électriques

Les mesures électriques ont été faites à l'obscurité sur des structures coplanaires, comme il a été mentionné dans le chapitre III. Sur la figure IV.B.11, nous avons rapporté les caractéristiques courant-tension des différents films.

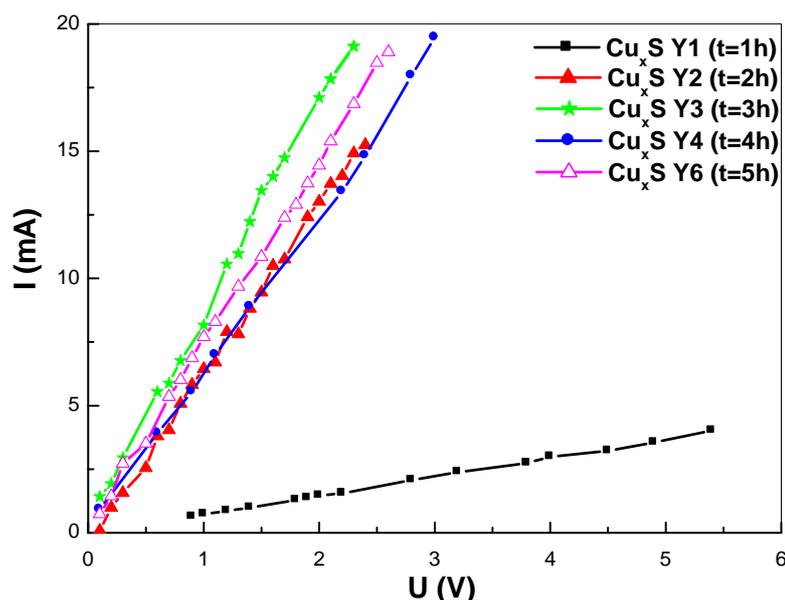


Fig.IV.B.11 : Influence du temps de dépôt à température ambiante sur la résistance des films  $Cu_xS$  déposés à 37 °C.

D'après la figure IV.B.11, on peut conclure que les contacts déposés dans l'ensemble des films sont ohmiques. À partir des pentes des différentes caractéristiques courant-tension nous avons déduit la résistance et ensuite la conductivité de chaque échantillon en utilisant les relations décrites

dans le chapitre III et en tenant compte de la géométrie de chaque échantillon. Les conductivités obtenues dans les différents films sont représentés dans la figure IV.B.13.

Afin de pouvoir déterminer l'énergie d'activation thermique, nous avons fait une série de mesures de la caractéristique courant-tension pour différentes températures dans la gamme de l'ambiante à 100°C dans l'ensemble des échantillons. Sur la figure IV.B.12, nous avons rapporté les courbes I-V obtenues dans le film  $\text{Cu}_x\text{S}$  préparé à 4 heures pris comme exemple. Comme on peut le voir, la pente de la caractéristique courant-tension augmente progressivement avec l'élévation de la température indiquant la réduction de la résistance du film avec la température. Ceci justifie le caractère semi-conducteur de nos films, car la température a pour effet l'augmentation de la concentration des porteurs libres.

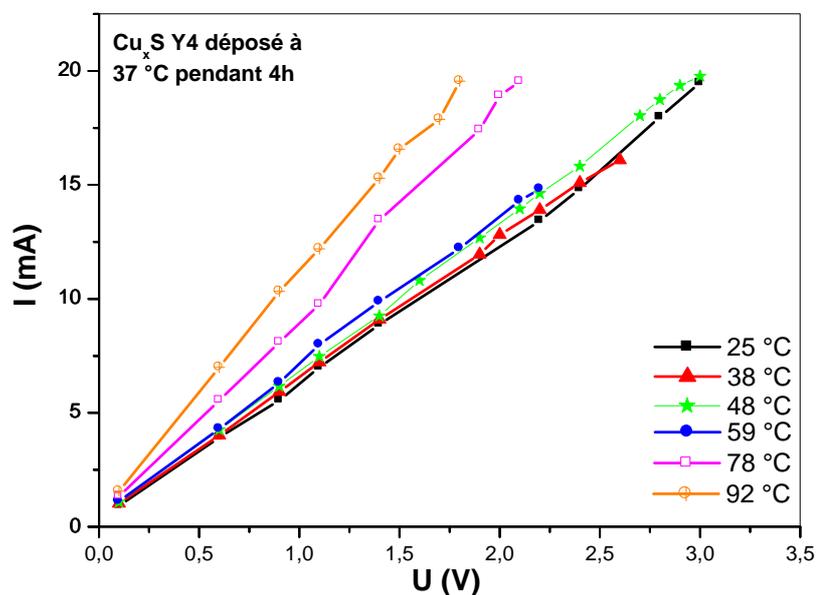


Fig.IV.B.12 : Influence de la température de chauffage sur la résistance des couches minces de  $\text{Cu}_x\text{S}$  Y4 déposé à 37 °C pendant 4h.

Sur la figure IV.B.13, nous avons rapporté l'influence des conditions de préparation (le temps de dépôt) sur la conductivité à l'obscurité et son énergie d'activation.

D'une manière générale, ces deux grandeurs ont des comportements opposés. L'énergie d'activation n'est autre que la position du niveau de Fermi par rapport au bas de la bande de conduction. Par conséquent, une réduction de l'énergie d'activation se traduit par un rapprochement du niveau de Fermi de la bande de conduction, ceci a pour conséquence une augmentation de la concentration des électrons libre dans cette bande d'où l'augmentation de la conductivité.

Sur cette figure nous remarquons que les faibles valeurs de la conductivité électrique sont obtenues dans les couches déposées pendant 1 heure. Cependant, avec l'augmentation du temps de déposition on note une augmentation de la conductivité. Le film préparé à 3 heures présente la meilleure conductivité électrique atteinte dans nos films ; elle est de l'ordre de  $140 (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ .

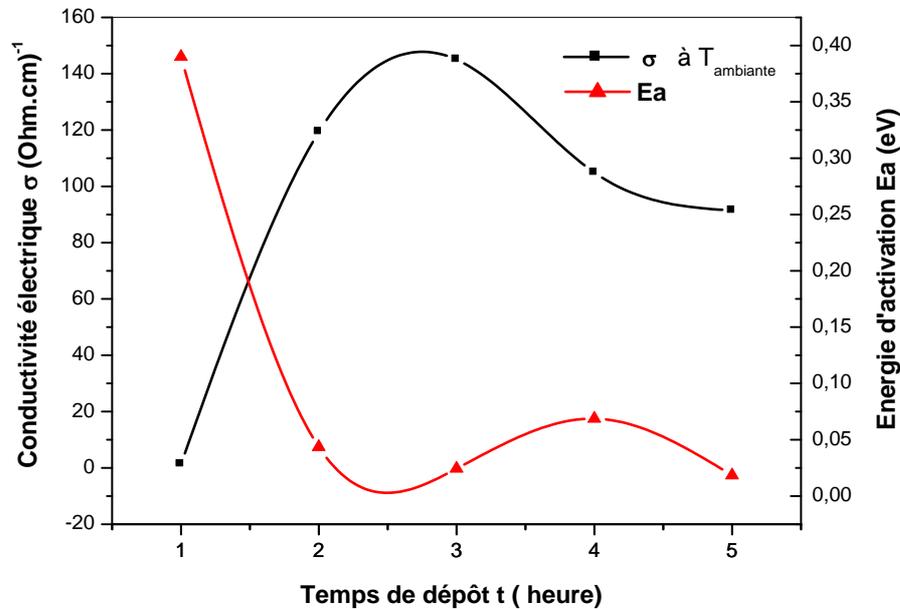


Fig.IV.B.13: Evolution de la conductivité électrique et de l'énergie d'activation des films  $\text{Cu}_x\text{S}$  en fonction du temps de dépôt.

L'augmentation de la conductivité avec le temps de dépôt est due à l'augmentation de l'épaisseur du film (comme on peut le déduire à partir de la figure IV.B.1). En effet, les défauts de structure dans les films minces diminuent avec l'épaisseur, ce qui explique donc l'augmentation de la conductivité avec l'épaisseur du film.

Par ailleurs, la décroissance de la conductivité après 3 heures de dépôt peut être due au changement de phase des films  $\text{Cu}_x\text{S}$  comme nous l'avons déduit après l'analyse de la composition.

#### IV.B.5. Caractérisation électrique de l'hétérojonction à base de CdS et $\text{Cu}_x\text{S}$

En fin de ce travail nous adressons une tentative de réalisation d'une structure à base de deux matériaux étudiés en l'occurrence l'hétérojonction  $\text{Cu}_x\text{S}/\text{CdS}$ . Ces deux matériaux sont de bons partenaires pour la réalisation d'une structure qui a trouvé comme application la première cellule solaire en couche mince [66]. Nous avons utilisé les conditions optimales déduites des résultats de la caractérisation des films CdS et  $\text{Cu}_x\text{S}$  pour le choix de condition d'élaboration de chaque couche rentrant dans la réalisation de la structure étudiée (voir chapitre III).

Une coupe schématique de la structure réalisée est représentée sur la figure IV.B.14, la couche ITO est utilisée comme contact électrique arrière.

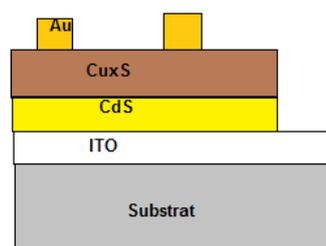


Fig. IV.B.14 : Coupe schématique de la structure  $\text{Cu}_x\text{S}/\text{CdS}$  réalisée.

La caractérisation des structures ont été réalisées à l'aide d'un diodoscope qui permet de tracer directement l'allure de la caractéristique courant-tension. La figure IV.B.15 montre une allure typique des courbes enregistrées obtenue dans une structure qui a subi un traitement thermique.

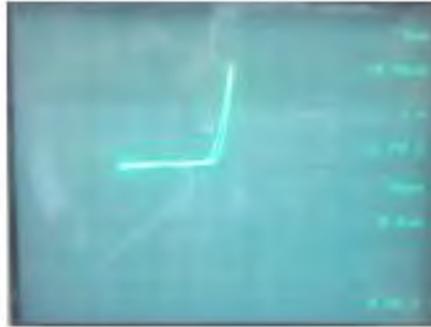


Fig.IV.B.15 : Allure typique des courbes enregistrées obtenue dans une structure  $Cu_xS/CdS$  après recuit.

Sur les figures IV.B.16 a et b nous avons rapporté les caractéristiques courant-tension de la structure réalisée avant et après traitement thermique. Comme on peut le voir, la structure obtenue a un comportement redresseur. Cependant, avant recuit nous notons un courant inverse important. Ce courant de fuite important est probablement dû aux états localisés à l'interface de  $Cu_xS/CdS$ .

Le recuit thermique à  $100\text{ }^\circ\text{C}$  pendant 30 minutes améliore considérablement la caractéristique de la structure, en guérissant les défauts d'interface, comme on peut le déduire à partir de la figure IV.B.16 b.

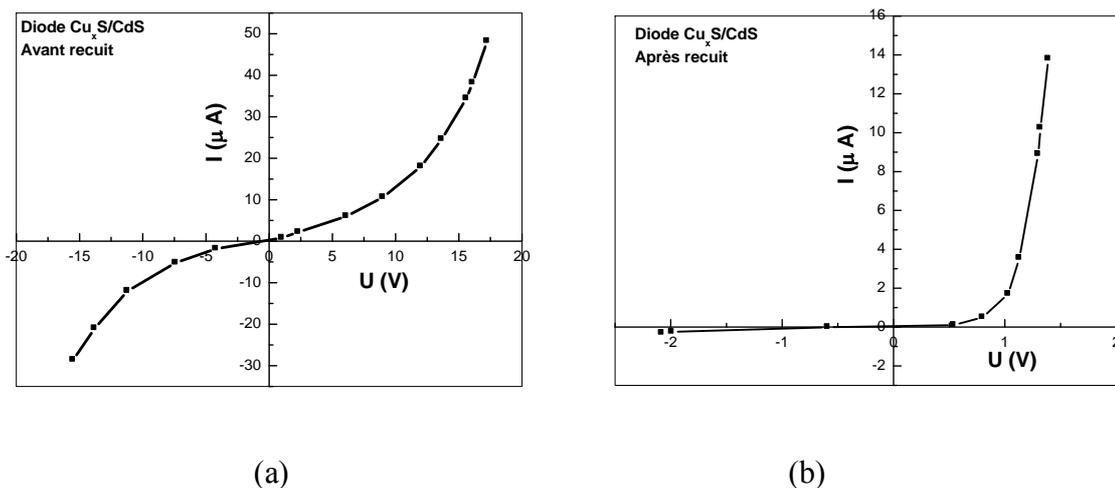


Fig.IV.B.16 : Caractéristique I-V de la structure  $Cu_xS/CdS$  réalisée : (a) avant et (b) après recuit.

Conclusion

*Générale*

---

## Conclusion générale

Ce travail de thèse qui a été effectué au laboratoire de couches minces et interfaces (LCMI) à l'université de Constantine 1, a permis d'acquérir les connaissances et le savoir-faire afin d'élaborer des couches minces de chalcogénures métalliques, en particulier, des sulfures pour des applications photovoltaïques.

Nous avons, dans un premier temps, essayé de faire une revue assez générale sur les chalcogènes, les chalcogénures métalliques ainsi que les sulfures métalliques. Ces sulfures ont déjà donné lieu à de nombreux et importants travaux, notamment les sulfures de Cadmium (CdS) et de Cuivre ( $\text{Cu}_x\text{S}$ ) résultant des combinaisons de Cd et de Cu avec le soufre S et qui sont utilisés comme couches tampons et absorbantes, respectivement, dans les cellules solaires. Nous avons rappelé la position de la technique de dépôt de ces couches, en l'occurrence « bain chimique CBD » par rapport aux autres procédés existants, en citant les différents avantages de cette technique tels que : sa simplicité et son faible coût, qui se réalise à basses températures aussi bien qu'à températures relativement élevées. Cette partie est également complétée par des descriptions détaillées de la technique et des mécanismes de croissance des films. L'étude bibliographique est menée en parallèle avec les expériences.

La suite, de notre travail a consisté à mettre au point les conditions et les différentes étapes de préparations de ces couches et leurs techniques expérimentales de caractérisation : Ellipsométrie et Profilométrie, Spectrophotométrie UV-Visible, Photoluminescence, Diffraction des RX, Microscopie électronique à balayage (MEB) et technique d'analyse associée (EDS), Spectroscopie des électrons Auger et Technique de deux pointes.

Nous avons deux séries de couches minces de CdS, dont la première a été préparé pendant un temps de dépôt fixe (25 min) en variant la température de dépôt de 55 à 75 °C et la deuxième à température fixe (55 °C) pendant différents temps variant de 20 à 75 min, en utilisant deux précurseurs sources de Cd, le sulfate et l'acétate de cadmium, respectivement. La série des couches minces de  $\text{Cu}_x\text{S}$  a été élaboré à 37 °C pendant différents temps de dépôt (de 1 à 5 heures), en utilisant le chlorure de cuivre comme source de Cu. La thiourée a été utilisé comme source de S pour la préparation de tous les échantillons.

L'influence des paramètres de dépôt (température et temps) sur les propriétés structurales, optiques et électriques des couches réalisées a été étudiée.

L'analyse de la cinétique de croissance à travers le suivi de l'évolution de l'épaisseur des films CdS en fonction de la température et du temps suggère qu'au début de la formation des films, le mécanisme de croissance ion par ion est le mécanisme le plus dominant. En revanche, la température de la solution, vu son influence sur la dissociation des précurseurs retarde l'apparition du mécanisme de croissance par cluster et active la cinétique de croissance, dont la vitesse de

croissance augmente. Cependant, avec le temps; cette augmentation est due à la richesse de la solution en ions libres (régime de croissance ion par ion) ou à la contribution des colloïdes  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  (régime de croissance cluster par cluster) à cause de la forte dissolution des précurseurs sources avec le temps. Par contre, la vitesse de croissance des films  $\text{Cu}_x\text{S}$  diminue avec le temps de dépôt. Cette décroissance est due au tarissement des précurseurs dans la solution à cause de la faible température de dépôt ou à cause de l'utilisation de plusieurs solutions complexants dans le bain qui retardent la formation des films.

L'analyse structurale des films CdS déposés a révélé que ces derniers ont une structure cubique ou hexagonale déduits de la présence, dans les spectres DRX de tous les films, d'un pic de diffraction relativement intense situé à  $26,6^\circ$  assigné soit au plan (111) dans la phase métastable cubique ( $\beta$ -CdS), soit au plan (002) dans la phase stable hexagonale ( $\alpha$ -CdS). On a noté l'émergence d'autres pics dans les films déposés à température élevée ou avec un temps de dépôt assez lent correspondant toujours à ces deux structures. Les spectres de diffraction des RX des films  $\text{Cu}_x\text{S}$  montrent que ces films sont dans l'ensemble amorphes avec la formation de quelques petites cristallites dans les films déposés pendant 4,15 heures. Ceci est probablement dû à la faible température de dépôt. La morphologie de surface des films CdS et  $\text{Cu}_x\text{S}$ , est dense et lisse. De plus, l'analyse d'EDS montre que les films CdS sont, en général, assez stœchiométriques, contrairement aux films  $\text{Cu}_x\text{S}$ , dont leur valeur de  $x$  varie de 1 à  $\sim 2$  en fonction du temps de dépôt, en formant quelques phases stables telles que CuS et instables telles que  $\text{Cu}_{1,37}\text{S}$ .

Vu que les films CdS et  $\text{Cu}_x\text{S}$  élaborés seront destinés aux applications optoélectroniques, une attention particulière a été donc accordée à leurs propriétés optiques et électriques. L'analyse des résultats de la spectroscopie de transmission optique dans le visible a montré que nos films CdS ont une transparence qui varie entre 40 et 70 %, selon les conditions d'élaboration étudiées. La largeur de la bande interdite varie aussi entre 1,7 et 2,35 eV ce qui est raisonnable est reste dans la gamme des valeurs rapportées dans la littérature. La valeur  $\sim 2,35$  eV du gap est atteinte pour des films déposés à température élevée ou pendant un temps long. Le gap des films  $\text{Cu}_x\text{S}$  s'élargie avec le temps de dépôt, il passe de 1 à 1,8 eV quand le temps de dépôt varie de 1 h à 4,15 h.

Le désordre, caractérisé par l'énergie d'Urbach, et le gap optique varient de manière inverse. Ceci suggère que le gap optique dans nos films est contrôlé par le désordre.

On constate la présence de deux pics fins situés à 537,32 nm (2,3 eV), 568,45 nm (2,18 eV) respectivement et un large pic situé à 692,72 nm (1,79eV) dans les spectres de la photoluminescence des couches CdS déposées à 55 °C pendant différents temps. La première émission à 537,32 nm est causée par la transition bande à bande, l'énergie de cette raie est égale à celle du gap (2,31 eV) des films CdS. Cependant la deuxième émission peut provenir d'un état excitonique où l'énergie de la raie est un peu inférieure à celle du gap et la troisième correspond à

l'émission rouge. Les défauts les plus probables sont les lacunes du soufre ( $V_S$ ) à cause de la faible concentration des ions de soufre  $S^{2-}$ . La réduction de l'intensité de la raie rouge avec l'augmentation du temps de dépôt s'explique par la réduction de ces défauts indiquant que les films préparés avec un temps plus lents sont plus stœchiométriques ce qui est en parfait accord avec les analyses EDX, DRX et les mesures optiques.

Les mesures électriques de tous les films ont été faites à l'obscurité sur des structures coplanaires. L'ensemble des caractéristiques courant-tension obtenues sont ohmiques vu la linéarité de la caractéristique  $I(V)$  typique. La conductivité électrique des films CdS préparés à différentes températures pendant 25 min augmente d'une décade en fonction de la température de la solution du bain suite à la diminution de l'énergie d'activation et l'augmentation de l'épaisseur. Cependant, l'élévation de la température de la solution fait apparaître des défauts donneurs ( $V_S$  ou  $I_{Cd}$ ) dans le réseau des films CdS, à cause de la volatilité du soufre, ce qui indique que leur conductivité est de type n. Les mêmes tendances de variation de la conductivité électrique et l'énergie d'activation ont été noté pour les films  $Cu_xS$  élaborés pendant différents temps. Le film préparé à 3 heures présente la meilleure conductivité électrique atteinte dans nos films ; elle est de l'ordre de  $140 (\Omega.cm)^{-1}$ . Par ailleurs, la décroissance de la conductivité après 3 heures de dépôt peut être due au changement de phase des films  $Cu_xS$  déduit après l'analyse de la composition de ces films.

D'une manière générale, la conductivité dans les semi-conducteurs est activée thermiquement, dont la variation de la conductivité avec la température du chauffage suit la loi d'Ahrenius :

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right)$$

Cependant, la relation entre le pré-facteur  $\sigma_0$  et l'énergie d'activation  $E_a$  vérifie une loi nommée, la loi exponentielle Meyer-Neldel (MNR) pour des films CdS. Certains chercheurs associent la loi MNR à la présence du désordre dans les matériaux ou au mécanisme de transport dans le matériau. Il a été aussi reporté que la loi MNR est une conséquence du mécanisme de transport par multi-piégeage.

Nous avons fini notre travail avec une réalisation d'une structure  $Cu_xS/CdS$ . Cette structure a un comportement redresseur qui a été déduit de sa caractéristique I-V. Le traitement thermique des films à 100 °C pendant 30 min a amélioré cette caractéristique.

Références

Bibliographiques

---

## Introduction générale

- [1] D. M. Trung, Elaboration de Cellules Solaires Photovoltaïques à Base de Polymères Conjugues, Etudes des Systèmes Réticulables, Thèse de Doctorat, Université de Bordeaux I, France (2009).
- [2] L. Bailly, Cellules Photovoltaïques Organiques Souples à Grande Surface, Thèse de Doctorat, Université de Bordeaux I, France (2010).
- [3] M. Ouled Ali, Propriétés Optoélectroniques du Semi-conducteur Cu (In, Ga) Se<sub>2</sub> Appliquée aux Cellules Photovoltaïques, Mémoire de Magister, Université d'Oran, Algérie (2011).
- [4] Vijiakumar, Bull. Mater. Sci., 14 N° 1(1991) 57-63.
- [5] M. M. El Nahass, A. M. A. El-Barry, Indian Journal of Pure and Applied Physics. 45 (2007) 465- 475.
- [6] [http://eer2008.in2p3.fr/TALKS/Guillemoles\\_%20JF.pdf](http://eer2008.in2p3.fr/TALKS/Guillemoles_%20JF.pdf)

## Chapitre I

- [1] <http://www.udppc.asso.fr/national/index.php/aic-2011/411-chalcogenes-presentation>
- [2] L. J. Thenard, Traité de Chimie Elémentaire, Théorique et Pratique, Volume 1, (Baron 1824).
- [3] C. G. Munce, Chemical Bath Deposition of Copper Sulfide Thin Films, Thèse de Doctorat, Université de Griffith, Australie (2008).
- [4] K. Wasa (Université de Yokohama, Yokohama, Japan), M. Kitabatake et H. Adachi (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd., Kyoto, Japan), Thin Films Materials Technology, Sputtering of Compound Materials, Japan (2004).
- [5] G. Hodes, Chemical Solution Deposition of Semiconductor Films, Livre, New York (2002).
- [6] J. Liebig, Ann. Pharmaz. 14 (1835) 134.
- [7] C. Puscher, Dingl. J., 190 (1869) 421.
- [8] E. Beutel, Z. Angew, Chem. Soc. J., 26 (1913) 700.
- [9] E. Beutel, A. Kutzelnig, Electrochem. J. 36 (1930) 523.
- [10] E. Beutel, A. Kutzelnigg, Monats. 58 (1931) 295.
- [11] J. E. Reynolds. Chem. Soc. J. 45 (1884) 162.
- [12] S.G. Mokrushin, Y.V. Tkachev, Kolloidn. Zh. 23 (1961) 438.
- [13] E.T. Allen, J.L. Crenshaw, H.E. Merwin, J. Sci. 34 (1912) 341.
- [14] A. Y. A. A. Jaber, A Comparative Study of Properties of CdS Thin Films Deposited by Thermal Evaporation and Chemical Bath Techniques, Mémoire de Magister, Université de Taibah, Arabie Saoudite (2011).

- [15] C. D. Lokhande, *Materials Chemistry and Physics*, 27 (1991) 1-43.
- [16] P. Roy, S. K. Srivastava, *Materials Letters* 61 (2007) 1693-1697.
- [17] K. S. Ramaiah, R.D. Pilkington, A.E. Hill, R.D. Tomlinson, A.K. Bhatnagar, *Materials Chemistry and Physics*. 68 (2001) 22-30.
- [18] G. Hodes, A. Albu-Yaron, F. Decker, P. Motisuke. *Phys. Rev. B* 36. (1987) 4215.
- [19] G. Hodes, A. Albu-Yaron. *Proc. Electrochem. Soc.* 88–14(1988) 298.
- [20] S. Gorer, A. Albu-Yaron, G. Hodes. *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 16442.
- [21] J. Hiie, T. Dedova, V. Valdna, K. Muska, *Thin Solid Films*. 511-512 (2006) 443-447.
- [22] S. Prabahar, M. Dhanam, *Journal of Crystal growth*. 285 (2005) 41-48.
- [23] R. Zhai, S. Wang, H.Y. Xu, H. Wang, H. Yan, *Materials Letters*. 59 (2005)1497-1501.
- [24] H. Uda, H. Taniguchi, M. Yoshida, T. Yamashita. *Jpn. J. Appl. Phys.*17 (1978) 585.
- [25] R. W. Birkmire, B.E. McCandless, W.N. Shafarman, R.D. Varrin Jr. In: 9th ECPV Solar Energy Conf., Freiberg Germany. (1989)134.
- [26] R. H. Mauch, M. Ruckh, J. Hedström, D. Lincot, J. Kessler, R. Klinger, L. Stolt, J. Vedel, H. W. Schock. In: 10th ECPV Solar Energy Conf. Lisbon Portugal. (1991) 1415.
- [27] J. N. X. Quiebras, G. C. Puente, G. R. Morales, O. Vigil, G. S. Rodriguez, A. M. Acevedo, *Solar Energy Materials & Solar Cells*. 90 (2006) 727-732.
- [28] J. N. X. Quiebras, G. C. Puente, J. A. Hernández, G. S. Rodriguez, A. A. C. Readigos, *Solar Energy Materials & Solar Cells*. 82 (2004) 263-268.
- [29] S. Licht, *J. Electrochem. Soc.* 135 (1988) 2971.
- [30] M. Skyllas-Kazacos, J. F. McCann, R. Arruzza. *Appl. Surf. Sci.* 22/23 (1985) 1091.
- [31] P. K. Nair, M.T.S. Nair. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 23 (1990)150.
- [32] F. C. Meldrum, J. Flath, W. Knoll. *J. Mater. Chem.* 9 (1999) 711.
- [33] M. Froment, H. Cachet, H. Essaoudu, G. Maurin and R. Cortes, *Pure & Applied Chemistry*, 69 (1997)77-82.
- [34] S. Gorer and G. Hodes, *Journal of Physical Chemistry*, 98 (1994) 5338-5346.
- [35] M. J. Furlong, M. Froment, M.C. Bernard, R. Cortés, A.N. Tiwari, M. Krejci, H. Zogg, D. Lincot. *J. Crystal Growth* 193 (1998)114.
- [36] P. O'Brien and J. Mc Aleese, *Journal of Materials Chemistry*, 8 (1998) 2309-2314.
- [37] G. A. Kitaev, A.A. Uritskaya, S.G. Mokrushin, *Russ. J. Phys. Chem.* 39 (1965) 1101.
- [38] N.D. Betenekov, V.P. Medvedev, A.S. Zhukovskaya, G.A. Kitaev. *Sov. Radiochem.* 20 (1979) 524.
- [39] I. Kaur, D.K. Pandya and K.L. Chopra, *Journal of the Electrochemical Society*, 127 (1980) 943-948.
- [40] Voss, C., Y.-J. Chang, S. Subramanian, S.O. Ryu, T.-J. Lee, and C.-H. Chang, *Journal of the*

---

Electrochemical Society, 151 (2004) C655-C660.

## Chapitre II

- [1] A. Y. A. A. Jaber, A Comparative Study of Properties of CdS Thin Films Deposited by Thermal Evaporation and Chemical Bath Techniques, Mémoire de Magister, Université de Taibah, Arabie Saoudite (2011).
- [2] A. Ates, M. A. Yildirim, M. Kundakçi, and M. Yildirim, Chinese Journal of Physics. vol. 45, NO. 2-I (2007).
- [3] S. Mahanty, D. Basak, F. Rueda, M. Leon, Journal of Electronic Materials, Vol 28, N° 5, 1999.
- [4] K. S. Ramaiah, A. K. Bhatnagar, Journal of Materials Science: Materials in Electronics 11 (2000) 269-277.
- [5] S. N. Sharma, R. K. Sharma, K. N. Sood, S. Singh, Materials Chemistry and Physics. 93 (2005) 368-375.
- [6] M.A. Barote, A.A.Yadav, E.U.Masumdar, Physica B 406 (2011) 1865-1871.
- [7] A. A. Ziabari, F. E. Ghodsi, Solar Energy Materials & Solar Cells 105 (2012) 249-262.
- [8] P. Baranski, V. Klotchkov, I. Potykévitch, Aide-mémoire, Deuxième partie, Editions de Moscou (1978).
- [9] R. W. Buckley, Problems associated with the CdS Photovoltaic Cell, Thèse de Doctorat, University of Durham (1973).
- [10] L. Pauling. Nature of the Chemical Bond, 3rd Ed., Cornell University Press, Ithaca, New York (1960).
- [11] F. Ulrich, Zachariasen W., Z. Krist. 62 (1925) 260.
- [12] S. Hariech, Elaboration et Caractérisations des Couches Minces de Sulfure de Cadmium (CdS) préparées par Bain Chimique, Mémoire de magister, Université Mentouri de Constantine Algérie (2009).
- [13] [http://www. Fiches internationales de sécurité chimique.Cadmium. htm](http://www.Fiches internationales de sécurité chimique.Cadmium. htm).
- [14] Fangyang Liu, Y. Lai, J. Liu, B. Wang, S. Kuang, Z. Zhang, J. Li, Y. Liu, Journal of Alloys and Compounds 493 (2010) 305–308.
- [15] R. Z., S. B. Wang, H. Y. Xu, H. Wang, H. Yan, Materials Letters 59 (2005) 1497-1501.
- [16] H. Khallaf, I. O. Oladeji, G. Chai, L. Chow, Thin Solid Films 516 (2008) 7306-7312.
- [17] A.I. Oliva, O. S. Canto, R.C. Rodriguez, P. Quintana, Thin Solid films 39 (2000) 28.
- [18] P. J. George, A. S. Juarez, P. K. Nair, Semicond. Sci. Technol. 11 (1996) 1.
- [19] A. Kariper, E. Güneri , F. Göde, C. Gümüs, T. Özpozan, Materials Chemistry and Physics 129 (2011) 183– 188.
- [20] J. Hiie, T. Dedova, V. Valdna, K. Muska, Thin Solid Films. 511-512 (2006) 443-447.
-

- [21] L. Wenyi, C. Xun, C. Qiulong, Z. Zhibin, *Materials Letters*. 59 (2005) 1-5.
- [22] G. Hodes, *Livre (Chemical Solution Deposition of Semiconductor Films)*, New York (2002).
- [23] A.E. Rakhshani, A.S. Al-Azab, *J. Phys. Condens. Matter*. 12 (2000) 8745-8755.
- [24] N. Lejmi, O. Savadogo, *Solar Energy Mater. Solar Cells*. 70 (2001) 71.
- [25] S.A. Al Kuhaimi, *Vacuum*. 51 (1998) 349.
- [26] O. Z. Angel, J.J. A. Gil, R. L. Morales, H. Vargas, A. Ferreira da Silva, *Appl. Phys. Leett*. 64 (1994) 291.
- [27] K. L. Chopra, *Thin Film Phenomena*, Mc Graw-Hill, New York (1969), p.266.
- [28] M. Pattabi, J. Uchil, *Solar Energy Mater. Solar Cells* 63 (2000) 309.
- [29] E. Çetinörgü, C. Gümüş, R. Esen, *Thin Solid Films*. 515 (2006) 1688-1693.
- [30] J. P. Enríquez, X. Mathew, *Solar Energy Materials & Solar Cells*. 76 (2003) 313-322.
- [31] S. Prabakar, M. Dhanam, *Journal of Crystal Growth*. 285 (2005) 41-48.
- [32] K. S. Ramaiah, R.D. Pilkington, A.E. Hill, R.D. Tomlinson, A.K. Bhatnagar, *Materials Chemistry and Physics* 68 (2001) 22-30.
- [33] W. D. Park, *Transactions on Electrical and Electronic Materials*, Vol.11, No. 4 (2010) 170-173.
- [34] J.N. X. Quiebras, G. C. Puente, J. A. Hernandez, G. Santana-Rodriguez, A. A. C. Readigos, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 82 (2004) 263-268.
- [35] Z. He, G. Zhao, W. Weng, P. Du, G. Shen, G. Han, *Vacuum* 79 (2005) 14-18.
- [36] S. U. Shaikh, D. J. Desale, F. Y. Siddiqui, A. Ghosh, R. B. Birajadar, A. V. Ghule, R. Sharma, *Materials Research Bulletin* 47 (2012) 3440-3444.
- [37] P.K. Nair, M.T.S. Nair, J. Campos, L.E. Sansores, *Solar Cells*. 22 (1987) 221.
- [38] S. Kolhe, S.K. Kulkarni, M.G. Takwale, V.G. Bhide, *Solar Energy Mater.*13 (1986) 203.
- [39] <http://www.stielec.ac-aix-marseille.fr/cours/abati/opto.htm>.
- [40] A. Ashour, *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials* Vol. 8, No. 4, (2006) 1447-145.
- [41] F. Pfisterer, *Thin Solid Films* 431-432 (2003) 470-476.
- [42] <http://fr.wikipedia.org/utilisation/optoelectronique/CdS.htm>.
- [43] I. Grozdanov, M. Najdoski, *Journal of Solid State Chemistry* 114 (1995) 469-475.
- [44] P. Roy, S. K. Srivastava, *Materials Letters* 61 (2007) 1693-1697.
- [45] S. Kashidaa, W. Shimosakab, M. Moric, D. Yoshimurad, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 64 (2003) 2357-2363.
- [46] C. G. Munce, B. Sc (Hons), *Chemical Bath Deposition of Copper Sulfide Thin Films*, Thèse de Doctorat, Université de Griffith, Australie (2008).
- [47] S. Thongtem, C. Wichasilp, T. Thongtem, *Materials Letters* 63 (2009) 2409-2412.

- [48] K. Tezuka, W. C. Sheets, R. Kurihara, Y. J. Shan, H. Imoto, T. J. Marks, K. R. Poeppelmeier, *Solid State Sciences* 9 (2007) 95-99.
- [49] A. Dutta, S. K. Dolui, *Materials Chemistry and Physics* 112 (2008) 448-452.
- [50] R. Blachnik, A. Müller, *Thermochimica Acta* 361 (2000) 31-52.
- [51] W. H. Bloss, H. W. Shock, *Energy Conversion*, Ed. F. Cardon et al, Plenum Press, New York, (1981).117.
- [52] N. Mukherjee, A. Sinha, G. G. Khan, D. Chandra, A. Bhaumik, A. Mondal, *Materials Research Bulletin* 46 (2011) 6-11.
- [53] C. D. Lokhande, *Materials Chemistry and Physics*, 27 (1991) 1-43.
- [54] I. Grozdanov, C. K. Barlingay, S. K. Dey, M. Ristov, M. Najdoski, *Thin Solid Films*, 250 (1994) 67-71.
- [55] M. Xin, K. Wei Li, H. Wang, *Applied Surface Science* 256 (2009) 1436 -1442.
- [56] I. Puspitasari, T.P. Gujar, K. D. Jung, O.S. Joo, *Materials Science and Engineering B* 140 (2007) 199-202.
- [57] K. M. Gadave and C. D. Lokhande, *Thin Solid Films*, 229 (1993) 1-4.
- [58] S.V. Bagul, S.D. Chavhanb, Ramphal Sharma, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 68 (2007) 1623–1629.
- [59] H.M. Pathana, J.D. Desai, C.D. Lokhande, *Applied Surface Science* 202 (2002) 47-56.
- [60] S.D. Sartale, C.D. Lokhande, *Materials Chemistry and Physics* 65 (2000) 63-67.
- [61] R. O. Borges, D. Lincot. *J. Electrochem. Soc.* 140 (1993) 3464.
- [62] J. M. Doña, J. Herrero. *J. Electrochem. Soc.* 144 (1997) 4081.
- [63] I. Grozdanov. *Synth. Metals.* 63 (1994) 213.
- [64] Y. T. Nien, I. G. Chen, *Journal of Alloys and Compounds* 471 (2009) 553-556.
- [65] S. Xu, Q. Wang, J. h. Cheng, Q. h. Meng, Y. Jiao, *Powder Technology* 199 (2010) 139-143.
- [66] S. Y. Wang, W. Wang, Z. H. Lu, *Materials Science and Engineering B*103 (2003) 184-188.
- [67] T. Howard. J, Evans. and J. A . Konnert, *American Mineralogist*, 61 (1976) 996-1000.
- [68] A. A. Sagade, R. Sharma, *Sensors and Actuators B* 133 (2008) 135-143.
- [69] M. A. Yildirim, A. Ateş, A. Astram, *Physica E* 41 (2009) 1365-1372.
- [70] T. Thongtem, C. Pilapong, S. Thongtem, *Materials Letters* 64 (2010) 111-114.
- [71] C. F. Mu, Q. Z. Yao, X. F. Qu, G.T. Zhou, M. L. Li, S. Q. Fu, *Colloids and Surfaces A : Physicochem. Eng. Aspects* 371 (2010) 14-21.
- [72] A. Bollero, M. Grossberg, B. Asenjo, M.T. Gutiérrez, *Surface & Coatings Technology* 204 (2009) 593-600.
- [73] B. M. Sukarova, M. Najdoski, I. Grozdanov, C. J. Chunnillal, *Journal of Molecular Structure* 410-411 (1997) 267-270.

- [74] F. Zhuge, X. Li, X. Gao, X. Gan, F. Zhou, *Materials Letters* 63 (2009) 652-654.
- [75] J. Podder<sup>1</sup>, R. Kobayashi, M. Ichimura, *Thin Solid Films* 472 (2005) 71-75.
- [76] Y. Zhang, Z. P. Qiao, X. M. Chen, *Journal of Solid State Chemistry* 167 (2002) 249-253.
- [77] F. Li, J. Wu, Q. Qin, Z. Li, X. Huang, *Powder Technology* 198 (2010) 267-274.
- [78] Y. Kashiwabaa, T. Komatsu, M. Nishikawa, Y. Ishikawa, K. Segawa, Y. Hayasi, *Thin Solid Films* 408 (2002) 43-50.
- [79] D.F.A. Koch, R.J. McIntyre, *J Electroanal Chem*, 71 (1976) 285-296.
- [80] C. Naşcu, I. Pop, V. Ionescu, E. Indrea, I. Bratu, *Materials Letters* 32 (1997) 73-77.
- [81] M. Sharma, S. Kumar, L. M. Sharma, T. P. Sharma, M. Husain, *Physica B* 348 (2004) 15-20.
- [82] N.S. Kozhevnikova, A.S. Kurlov, A.A. Uritzkaya and A.A. Rempel, *J.of Structural Chemistry* 45(2004)15.
- [83] H. Ariza-Calderon, R. Lozada-Angel, I. G. Mendoza-Alvarez, L. Banos, *J. Vac. Sci. Technol. A* 14 (1996) 2480.
- [84] Nair, P.K., V.M. Garcia, A.M. Fernandez, H.S. Ruiz and M.T.S. Nair, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 1991. 24: p. 441-449.
- [85] E. Fatas, T. Garcia, C. Montemayor, A. Medina, E. Garcia Camarero, and F. Arjona, *Materials Chemistry and Physics*,. 12 (1985) 121-128.
- [86] Nair, M.T.S. and P.K. Nair, *Semiconductor Science and Technology*, 4 (1989) 191-199.
- [87] D. J. Chakrabarti, D.E. Laughlin, *Bull. Alloy Phase Diagrams* 4 (1983) 254.
- [88] A. J. Varkey, *Solar Energy Materials*,19 (1989) 415-420.
- [89] G.W. Luther III, S.M. Theberge, T.F. Rozan, D. Rickard, C.C. Rowlands, and A. Oldroyd, *Environmental Science and Technology*, 36 (2002) 394-402.
- [90] M. E. Calixto, P. J. Sebastian, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 59 (1999) 65.

### *Chapitre III*

- [1] R. S. Mane, C. D. Lokhande, *Mater. Chem. Phys.* 65 (2000) 1.
- [2] T. P. Niesen, M. R. De Guire, *Solid State Ionics*. 151 (2002) 61.
- [3] M. Izaki, T. Saito, M. Chigane, M. Ishikawa, J. I. Katayama, M. Inoue, M. Yamashita, J. *Mater. Chem.* 11 (2001) 1972.
- [4] T. P. Niesen, H. Calwer, W. Stetter, V. Probst, *Proceedings of the Electrochemical Society 203<sup>rd</sup> Meeting, Paris (France)*, 32 (2003) 14.
- [5] C. BRAHIM, *Conception et Performances Électrochimiques de Matériaux Nanostructurés pour Piles à Combustible à Oxyde Solide*, Thèse de Doctorat, Université Pierre et Marie Curie, Paris VI (2006).

- [6] M. Maache, Dépôt et Caractérisation de Couches Minces de ZnO par Spray Pyrolyse, (2005).
- [7] G. Huertas, Etude de Nouveaux Matériaux d'Electrode Positive et d'Electrolyte Solide Vitreux Sous Forme de Couches minces pour des Couches Minces Micro-batteries au Lithium, Thèse de doctorat. Université de Bordeaux I, France (2006).
- [8] Charles S. Wiliams and Orvillia. Bechlund, A short course for Engineers and Scientists, JohnWiley et sons (1972).
- [9] S. Bulou, Synthèse de Couches Minces de SiCN par Dépôt Chimique en Phase Vapeur Assisté par Plasma Micro-Onde. Caractérisation du procédé et des films élaborés dans le mélange  $N_2/Ar/CH_4/H_2/Hexaméthylidisilazane$ , Thèse de Doctorat, Université Henri Poincaré, Nancy
- [10] [http://www.these04F\\_2.pdf](http://www.these04F_2.pdf)
- [11] A. Bougrine, A. El Hichou, M. Addou, J. Ebothé, A. Kachouna, M. Troyon, Material Chemistry and Physics. 80 (2003) 438-445.
- [12] T. Gungor, H. Tolunay., J. Non-Cryst. Solids. 282 (2001) 197-202.
- [13] T. Gungor, Thèse de Doctorat, Departementde Physique, Université de Hacettepe, Ankara, Turquie (2001).
- [14] A. A. Sagade, R. Sharma, Sensors and Actuators B 133 (2008) 135-143.
- [15] Ab actu ad potentiam, Chapitre III, Fabrication du système en couches minces : Application aux détecteurs SPR, (Document Word).
- [16] V. Philippini, Mise en Evidence d'un Changement de Stoechiométrie du Complexe Carbonate Limite au Sein de la Série des Lanthanides (III), Thèse de Doctorat, Université Paris-Sud XI France (2007).
- [17] L. A. Goodman, RCA Rev. 35 (1974) 613.
- [18] C. M. Lampert. Sol. Energy Mater. (1981) 6-11.
- [19] S. Kartout, Propriétés Physiques des Composés Ternaires Elaborés par Dépôts Séquentiels des Eléments (Cu/Ga/Se), Mémoire de Magister, Université de Skikda, Algérie (2008).
- [20] <http://www.techno-science.net/?onglet=glossaire&definition=6765>
- [21] T. M. Razykov, K. M. Kouchkarov, Solar energy 80 (2006)182-184.

## Chapitre IV

- [1] E. Çetinörgü, C.Gümüş, R. Esen, Thin Solid Films 515 (2006) 1688-1693.
- [2] S. N. Sharma, R. K. Sharma, K. N. Sood, S. Singh, Materials Chemistry and Physics 93 (2005) 368-375.
- [3] M. Ichimura, F. Goto, E. Arai, Journal of Applied Physics 85 (1999) 7411.

- 
- [4] K. S. Ramaiah, A. K. Bhatnagar, R. D. Pilkington, A. E. Hill, R. D. Tomlinson, *Journal of materials science : Materials in electronics* 11 (2000) 269-277.
- [5] G. Hodes, «Chemical Solution Deposition of Semiconductor Films », Livre, New York (2002).
- [6] A. Ndiaye, I. Youm, *Journal des Sciences*, Vol. 1, N°1 (2001) 38-47.
- [7] H. Metin, R. Esen, *J.Cryst. Growth* 258 (2003) 141.
- [8] P. K. Nair, O. Gomez Daza, A. Arias-Carbajal Readigos, J. Campos, M. T. S. Nair, *Semicond. Sci. Technol.* 16 (2001) 651.
- [9] K. L. Narayanan, K. P. Vijayakumar, K. G. M. Nair, N. S. Thampi and K. Krishan ; *J. Mater. Sci.*, 32 (1997) 4837.
- [10] S. Ray, R. Banerjee, A. K. Baraua, *Jpn. J. of Appl. Phys.* 19 (1980) 1889.
- [11] S. Prabahar, M. Dhanam, *Journal of Crysstal growth* 285 (2005) 41-48.
- [12] J. P. Kleider, C. Longeaud and P. Rocai, *Cabbaroca, J ; Non Cryst. Solid.*164&199 (1993) 403.
- [13] A.E. Rakhshani, A.S. Al-Azab, *J. Phys. Condens. Matter* 12 (2000) 8745-8755.
- [14] O.A. Ileperuma, C. Vithana, K. Premaratne, S.N. Akuranthilaka, S.M. Mcgregor, I.M. Dharmadasa, *Journal of Material Science* 9 (1998) 367.
- [15] M. Rami, E. Benamar, M. Ranoume, F. Chraibi, A. Ennaoui, *Solid State Science* 1 (1999) 179.
- [16] W. Meyer, H. Neldel, *Zeitschrift für Technische Physik (Leipzig)*12 (1937) 588.
- [17] P. Sagar, M. Kumar, R.M. Mehra, *Solid State Communications* 147 (2008) 465.
- [18] N. Kushwaha, R.K. Shukla, A. Kumar, *Journal of Non Crystalline Solids* 352 (2006) 56720.
- [19] T. Abtew, M. Zhang, Y. Pan, D.A. Drabold, *Journal of Non Crystalline Solids* 354 (2008) 2909.
- [20] N. Mehta, D. Kumar, A. Kumar, *Materials Letters* 61 (2007) 3167.
- [21] R.K. Mishra, S. Kumar, B.S. Tomar, A.K. Tyagi, C.P. Kaushik, K. Raj, et al., *Journal of Hazardous Materials* 156 (2008) 129.
- [22] A.J. Fletcher, Y. Yuzak, K.M. Thomas, *Carbon* 44 (2006) 989.
- [23] A. Grandjean, M. Malki, C. Simonnet, *Journal of Non Crystalline Solids* 352 (2006) 2731.
- [24] C.R. Mariappan, G. Govindaraj, *Journal of Non Crystalline Solids* 352 (2006) 2737.
- [25] T.J. Coutts, N.M. Peadrsall, *Applied Physics Letters* 449 (1984) 134.
- [26] D.L. Steabler, C.R. Wronsky, *Journal of Applied Physics* 51 (1980) 3263.
- [27] W.B. Jackson, *Physical Review B* 38 (1988) 3595.
- [28] R.S. Cardall, *Physical Review B* 43 (1991) 4059.
- [29] Y.F. Chen, S.F. Huang, *Physical Review B* 44 (1991) 13775.
- [30] N. Mehta, A. Kumar, *Journal of Non Crystalline Solids* 354 (2008) 5347.
- [31] J. Fortner, V.G. Karpov, M.L. Suboungi, *Applied Physics Letters* 66 (1995) 997.
- [32] S.K. Dwivedi, M. Dixit, A. Kumar, *Journal of Materials Science Letters* 17 (1998) 233.
-

- [33] S. Singh, R.K. Shulka, A. Kumar, *Journal of Non Crystalline Solids* 351 (2005) 1577.
- [34] R. Arora, A. Kumar, *Physica Status Solidi A* 125 (1991) 273.
- [35] A. Yelon, B. Movaghar, *Applied Physics Letters* 71 (1997) 3549.
- [36] Y.L.A. El Kady, *Physica B* 305 (2001) 259.
- [37] D. Kumar, S. Kumar, *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials* 6 (2004) 777.
- [38] F. Abdelwahab, *Journal of Applied Physics* 91 (2002) 265.
- [39] F. Abdelwahab, *Turkish Journal of Physics* 28 (2004) 133.
- [40] K. Shimakawa, F. Abdelwahab, *Applied Physics Letters* 70 (1997) 652.
- [41] T. Drusedau, R. Bindemann, *Physica Status Solidi B* 136 (1986) 61.
- [42] W.E. Spear, D. Allan, P. L. Comber, A. Gaith, *Philosophical Magazine B* 41 (1980) 419.
- [43] D.L. Steabler, C.R. Wronski, *Applied Physics Letters* 21 (1977) 292.
- [44] D.A. Anderson, W. Paul, *Philosophical Magazine B* 45 (1982) 1.
- [45] T. Abtew, M.L. Zhang, D. Dralob, *Physical Review B* 76 (2007) 045212.
- [46] R. Widenhorn, L. Mundermann, A. Rest, E. Bodegom, *Journal of Applied Physics* 89 (2001) 8179.
- [47] E.A. Davis, N.F. Mott, *Philosophical Magazine* 22 (1970) 903.
- [48] S.A. Mahmoud, A.A. Ibrahim, A.S. Riad, *Thin Solid Films* 372 (2000) 144.
- [49] Y. Yelon, B. Movaghar, *Physical Review Letters* 65 (1990) 618.
- [50] M.A. Barote, A.A. Yadav, E.U. Masumdar, *Physica B* 406 (2011) 1865-1871.
- [51] R. Zhai, S. Wang, H. Yan Xu, H. Wang, H. Yan, *Materials Letters* 59 (2005) 1497- 1501.
- [52] J. P. Enríquez, X. Mathew, *Solar Energy Materials & Solar Cells*. 76 (2003) 313-322.
- [53] J. A. Dávila-Pintle, R. Lozada-Morales, M. R. Palomino-Merino, and J. A. Rivera-Márquez, O. Portillo-Moreno, O. Zelaya-Angel, *Journal of Applied Physics* 101m 013712 (2007).
- [54] P. Roy and S. K. Strivastava, *J. Phys. D. Appl. Phys.* 39 (2006) 4771-4776.
- [55] A. A. Ziabari, F. E. Ghodsi, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 105 (2012) 249-262.
- [56] C. G. Munce, B. Sc (Hons), *Chemical Bath Deposition of Copper Sulfide Thin Films*, Thèse de Doctorat, Université de Griffith, Australie (2008).
- [57] I. Grozdanov, M. Najdoski, *Journal of Solid State Chemistry* 114 (1995) 469-475.
- [58] K. Tezuka, W. C. Sheets, R. Kurihara, Y. J. Shan, H. Imoto, T. J. Marks, K. R. Poepelmeier, *Solid State Sciences* 9 (2007) 95-99.
- [59] C. D. Lokhande, *Materials Chemistry and Physics*, 27 (1991) 1-43.
- [60] I. Grozdanov, C. K. Barlingay, S. K. Dey, M. Ristov, M. Najdoski, *Thin Solid Films*, 250 (1994) 67-71.
- [61] M. Xin, K. Wei Li, H. Wang, *Applied Surface Science* 256 (2009) 1436-1442.
- [62] J. Podder, R. Kobayashi, M. Ichimura, *Thin Solid Films* 472 (2005) 71-75.

- [63] S. Bulou, Synthèse de Couches Minces de SiCN par Dépôt Chimique en Phase Vapeur Assisté par Plasma Micro-Onde. Caractérisation du procédé et des films élaborés dans le mélange  $N_2/Ar/CH_4/H_2$ /Hexaméthylsilazane, Thèse de Doctorat, Université Henri Poincaré, Nancy
- [64] T. Gungor, H. Tolunay., J. Non-Cryst. Solids. 282 (2001) 197-202.
- [65] T. Gungor, Thèse de Doctorat, Département de Physique, Université de Hacettepe, Ankara, Turquie (2001).
- [66] D. M. Trung, Elaboration de Cellules Solaires Photovoltaïques à Base de Polymères Conjugues, Etudes des Systèmes Réticulables, Thèse de Doctorat, Université de Bordeaux I, France (2009).

Articles

Publiés

---



## Observation of Meyer–Neldel rule in CdS thin films

S. Hariech<sup>a</sup>, M.S. Aida<sup>a,b,\*</sup>, H. Moualkia<sup>a,c</sup>

<sup>a</sup> Laboratoire des Couches Minces et Interfaces Faculté de Sciences, Université de Constantine, Algeria

<sup>b</sup> Department of Physics, Faculty of Sciences, Taibah University, Saudi Arabia

<sup>c</sup> Faculte des Sciences Universite Oum el Bouaghi, Algeria

### ARTICLE INFO

Available online 11 November 2011

#### Keywords:

II–VI semiconductors

Meyer–Neldel rule

Polaron

Chemical bath

### ABSTRACT

A study of electrical transport in CdS thin films is reported. We have observed, for the first time, that CdS thin film conductivity obeys the Meyer–Neldel rule (MNR). This was deduced from linking the conductivity pre-exponential factor to the activation energy variation. CdS films were deposited by chemical bath deposition at different solution temperatures in order to vary the electrical activation energy of the films. A correlation between the MNR rule and the disorder in the film network is highlighted. The multi-trapping process in the band tail-localized states governs the conductivity in CdS films. This explains the MNR observation in CdS films. The variation of the electrical conductivity pre-exponential factor and activation energy are correlated to the disorder in the film network; this was explained in terms of polaron formation and phonon–electron coupling with disorder.

© 2011 Elsevier Ltd. All rights reserved.

### 1. Introduction:

Generally the electrical conductivity of semiconductors is thermally activated and exhibits an exponential behavior, defined by the Arrhenius equation:

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-E_a/KT) \quad (1)$$

The activation energy  $E_a$  is dependent upon the doping level of semiconductor, material composition or light exposure. Although the pre-exponential  $\sigma_0$  and the activation  $E_a$  seem, at first glance, to be independent, they are in fact related by an oft-observed exponential relation known as Meyer–Neldel rule (MNR) [1]:

$$\sigma_0 = \sigma_{00} \exp(E_a/KT_m) \quad (2)$$

$T_m$  is a specific temperature ( $KT_m$  is also called the Meyer–Neldel energy).

The most interesting feature of the MNR rule, also called the “compensation effect”, is that it has been observed in a

variety of materials, e.g. crystalline, polycrystalline, amorphous, liquid semiconductors, organic solids, solid-state ion conductors, and for various properties namely, conductivity, diffusion, thermal crystallization, surface desorption, and adsorption kinetics [2–15]. Understanding the relevance of the MNR to CdS is an interesting and ambitious challenge in condensed matter physics. Several mechanisms have been proposed to understand the MNR origin which is still a controversial subject. Many researchers attribute the MNR to the disorder effect within the material [13,14,16]. However; the origin of MNR is correlated to the transport mechanism in the material. It has been also reported that the MNR is a consequence of the multi-trapping transport process [16].

Most of MNR in electrical conductivity investigations are focused on chalcogenide glass [17–26]. Few studies have been devoted to the MNR in semiconductor thin films. Earlier it has been reported in hydrogenated amorphous silicon thin films a-Si:H [27–31] and recently in Al doped ZnO thin films [2]. CdS thin films have been a subject of interest due to their technological importance and their applications in optoelectronic devices. However, little attention has been paid to their electrical properties

\* Corresponding author at: Laboratoire des Couches Minces et Interfaces Faculté de Sciences, Université de Constantine, Algeria.  
E-mail address: [aida\\_salah2@yahoo.fr](mailto:aida_salah2@yahoo.fr) (M.S. Aida).

neither to the presence of the MNR in the electrical conduction.

In chalcogenide glass, MNR is studied through the variation of  $E_a$  by changing the composition of glassy alloys [20–22]. Kushwaha et al. [32] have varied  $E_a$  through light exposure or by varying the electrical field in dark or under light exposure [23,24]. In ZnO thin film Sagar et al. [2] have modified the Al doping level to change  $E_a$ . In a-Si:H films  $E_a$  is varied by doping, light exposure or by preparing films under different conditions [29–31].

In previous studies [33,34] we have investigated the influence of solution temperature on the growth mechanism, optical and structural properties of CdS thin films. The aim of the present work is the study the electrical properties and the validation of MNR in CdS thin films. We have prepared a set of films by chemical bath deposition technique with different solution temperatures in order to vary the activation energy of the D.C dark conductivity.

## 2. Experimental details

The CdS thin films used in the present study were prepared by chemical bath deposition; details were reported previously [33,34]. The bath solution is composed with  $\text{CdSO}_4$  (1 M) as source of Cd atoms and thiourea  $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$  (1 M) as source of S atoms. Ammonium hydroxide  $\text{NH}_4\text{OH}$  was used as a complexing agent. The bath solution temperature was varied from 50 to 90 °C, in order to modify the film properties and the conductivity activation energy and to verify the MNR behavior of CdS films. Films thicknesses ranged from 200 to 500 nm, increasing with the deposition temperature. The electrical D.C transport characterization was carried using coplanar structures in samples with two evaporated golden strips used as electrodes. The electrodes spacing is 5 mm. The applied voltage is varied from 0 to 20 V, Keithley electrometer 610 is used for current measurements. The optical gap and disorder in films network were calculated from the optical transmission measurements carried in UV–visible range by Shimadzu spectrophotometer. The detailed procedures of calculations are previously reported [33]. The structural characterizations of films were carried out by X-ray diffraction (XRD) technique using an X-ray diffractometer (Philips X'Pert) and scanning electron microscopy (SEM) observations using Jeol 5400 SEM microscope.

## 3. Results and discussion

In Fig. 1, we have reported the variation of the dark conductivity of different samples as a function of temperature. As can be seen, the dark conductivity follows the Arrhenius behavior with increasing measurement temperature. This indicates that CdS films electrical conductivity is thermally activated. The electrical activation energies were deduced from the slopes of conductivities curves variation in Fig. 1. The obtained results were reported in Fig. 2, we have drawn also the variation of the dark conductivity measured at room temperature as a function of bath temperature. As can be seen, with

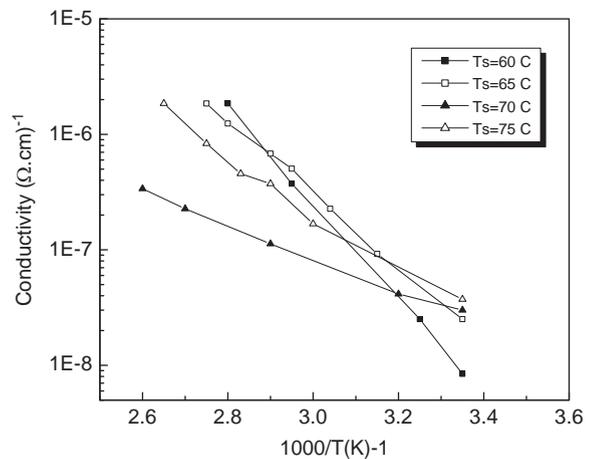


Fig. 1. Variation of the dark conductivity as a function of inverse temperature for different samples.

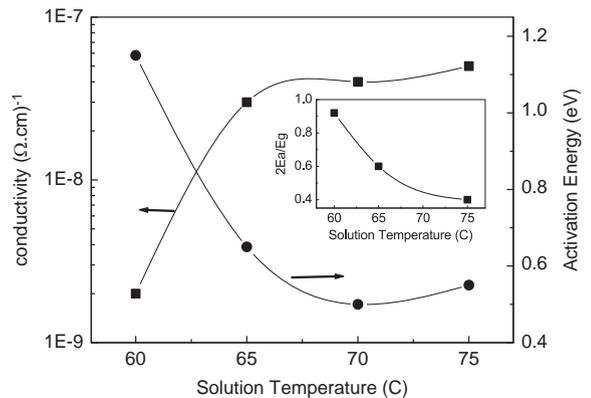


Fig. 2. Dependence of dark conductivity and electrical activation energy on the bath solution temperature. Inset shows the variation of the quantity  $2E_a/E_g$ .

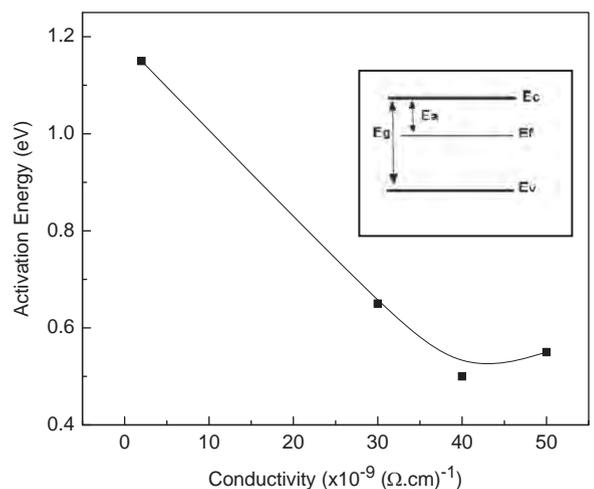


Fig. 3. Correlation between the activation energy and the dark conductivity.

increasing the bath temperature films conductivity increases about one decade at low temperature from 60

to 70 °C, and tends to saturate with further increasing bath temperature. However its activation energy is reduced with increasing the deposition temperature. In Fig. 3 we have drawn the variation of activation energy as a function of dark conductivity, as can be seen when increased, the conductivity becomes less thermally activated.

In order to determine the conductivity type of the deposited film we have calculated the ratio  $2E_a/E_g$ , where  $E_a$  is the electrical activation energy and  $E_g$  is the film optical gap deduced from the UV–visible optical transmittance. It is well known that conductivity activation energy of a semiconductor  $E_a$  corresponds to Fermi level  $E_f$  position regarding the bottom of conduction band edge  $E_c$  ( $E_a = E_c - E_f$ ). Since the band gap energy  $E_g$  is equal to the difference  $E_c - E_v$ , then the ratio  $2E_a/E_g$  can be an easy tool used for the determination of Fermi level position in the forbidden region (see inset Fig. 3) [35]. If this ratio is close to the unity, this means that the Fermi level is located at the midgap position and the semiconductor is intrinsic. However, reduction of this ratio means that Fermi level moves towards the minimum conduction  $E_c$  (or  $E_v$  in p-type semiconductor) band edge and that the material contains donor (or acceptor) impurities.

As can be seen in inset Fig. 2, showing the variation of the ratio  $2E_a/E_g$  as a function of deposition temperature, the ratio is always less than the unity, this means that Fermi level is located in the upper region of the forbidden band and then chemical bath deposited CdS film are n-type. This is consistent with the common observed feature that CdS thin films are natively n-type [36,37]. Moreover, with increasing the deposition temperature Fermi level is shifted towards the bottom of the conduction band, due to the reduction of  $2E_a/E_g$  ratio. This indicates that an increase in the bath temperature acts like an n-type doping effect. It is worth noting that defects such as sulfur vacancy  $V_S$  or Cd interstice  $I_{CdS}$  are donor defects in CdS thin films. Moreover, CdS thin films are generally S defective material, therefore, CdS thin films are natively n-type semiconductor. Due to sulfur volatility, S vacancies concentration is enhanced with increasing the deposition temperature. This induces an increase in the conductivity and the motion of Fermi level towards the bottom of conduction band edge. Pawar et al. [38] have reported that, an effective way to obtain CdS films with low resistivity and high optical transmittance can be achieved by the creation of excess Cd through various heat treatments and/or incorporation of foreign trivalent atoms as donors. In our case, CdS film conductivity is controlled through increasing the solution temperature.

The MNR validation is based on the control of the conductivity activation energy in the studied material. For this purpose, several methods have been adopted to vary the conductivity activation energy e.g.; in a-Si:H (hydrogenated amorphous silicon) thin films  $E_a$  was varied by doping, surface absorption, light soaking or by preparing under different conditions [28,39], in chalcogenide glasses  $E_a$  was varied by changing the composition [21,40,41] or by varying the electrical field across the sample in dark or by varying the light intensity [42].

The value of pre-exponential  $\sigma_0$  can be used to determine the conduction mechanism. The value of  $\sigma_0$  may

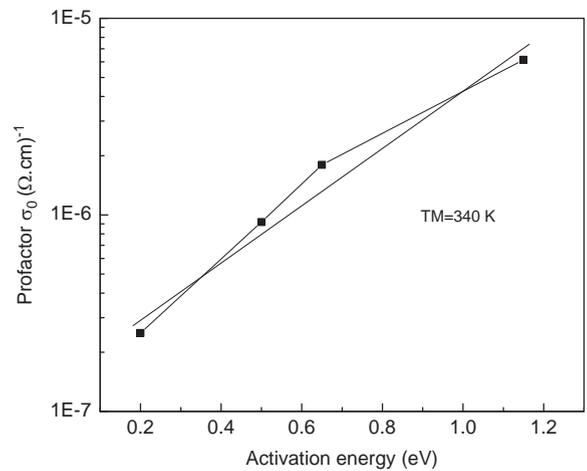


Fig. 4. Variation of the conductivity pre-exponential factor  $\sigma_0$  as a function of activation energy.

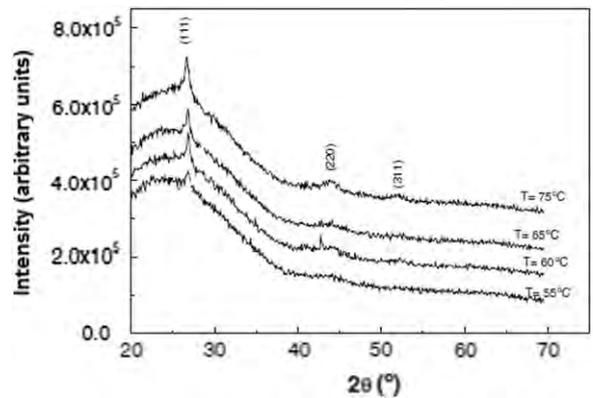


Fig. 5. XRD diffraction patterns of CdS thin films deposited with different solution temperatures.

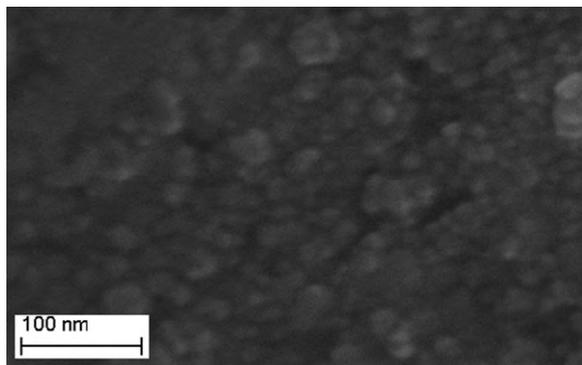
distinguish the conduction whether it is in extended states or in localized states. For extended state conduction, the value of  $\sigma_0$  lies in the range  $10^3$ – $10^4$  ( $\Omega \text{ cm}$ ) $^{-1}$ , whereas for hopping conduction in localized states in band tails, the value of  $\sigma_0$  is smaller than this range [43]. As shown in Fig. 2, the pre-exponential factors of different samples are lower than  $10^3$  ( $\Omega \text{ cm}$ ) $^{-1}$ . This indicates clearly that the dominant transport in CdS films is in the localized states present in band tails.

The variation of pre-exponential factor with respect to activation energy is represented in Fig. 4. The observed linear variation between  $\sigma_0$  and  $E_a$  and its positive slope indicates clearly the presence of the MNR in CdS thin films. The pre-exponential factor is linked to the activation energy by MNR; their relationship can be expressed as

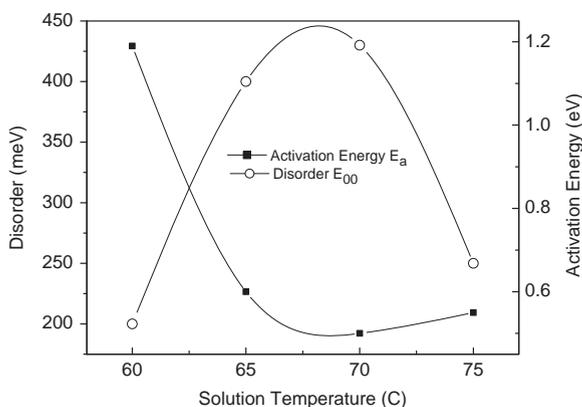
$$\sigma_0 = \sigma_{00} \exp(E_a/KT_M) = \sigma_{00} \exp(E_a/E_{MN}) \quad (3)$$

where  $E_{MN}$  and  $T_M$  are Meyer–Neldel rule characteristic energy and temperature respectively.  $T_{MN}$  is defined equal to the ratio  $E_{MN}/K$ .

In our case, the obtained value of  $E_{MN}$  is 29.32 meV, this value is well within the range 25–100 meV generally



**Fig. 6.** A typical SEM image of a CdS film prepared with 70 °C substrate temperature.

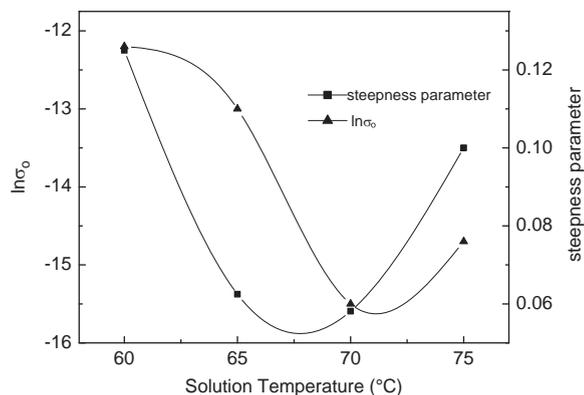


**Fig. 7.** Correlation between the variation of the disorder and the activation energy as function of the temperature of bath solution.

reported in other semiconductors [44]. This energy corresponds to Meyer–Neldel temperature  $T_{MN}$ ; it is equal to 340 K, it is within the reported range of temperatures 260–950 K [42].

Several mechanisms to explain the origin of MNR in semiconductors were proposed, Jakson [16] have argued that whenever a multiple trapping transport process is observed as a function of temperature, MNR should be followed. Sagar et al. [45] has studied the applicability of MNR in ZnO thin film. They concluded that MNR is present above room temperature. They explain that the origin of MNR process is due to the pre-exponential energy distribution of defect traps. In a recent calculation Abteu et al. [4] have performed a comparative study of MNR in crystalline Si and non hydrogenated amorphous silicon, they claimed out that MNR is present in amorphous silicon only. They suggested that the existence of localized state and the energy–electron lattice coupling for these states is an essential feature of MNR in silicon amorphous phase. Hence MNR presence is close connected to the presence of band tail states, these states are generally assigned to the disorder in film network.

The XRD patterns of samples deposited at different temperatures are shown in Fig. 5. The diffraction patterns show an intense peak located at  $2\theta=26.6^\circ$ , which is



**Fig. 8.** Correlation between the variation of the steepness parameter and the pre-exponential factor  $\sigma_0$  as function of the temperature of bath solution.

associated with the plane (111) of the CdS cubic phase. Two small ones, located at  $44.3^\circ$  and  $52.3^\circ$ , assigned, respectively, to (220) and (311) reflections planes, emerge when the solution temperature is equal to 75 °C. As can be seen all XRD films spectra are composed with a broad peak located at  $20\text{--}30^\circ$ . This broad peak is a signature of the presence of an amorphous phase. From XRD analysis we conclude that CdS film are composed with small crystallites embedded in an amorphous tissue. The crystallite sizes, deduced from the XRD pattern using Scherer formula [46], are ranged from 20 to 10 nm. This is consistent with scanning electrons microscopy (SEM) observation as shown in Fig. 6.

The shape of optical absorption coefficient as a function of photon energy can give a good insight on the band tail states width. In disordered semiconductors, subgap absorption coefficient can be expressed as a function of photon energy by the following relation [47]:

$$\alpha = \alpha_0 \exp(h\nu/E_{00}) \quad (4)$$

where  $E_{00}$  is the band tail width, it is commonly known as Urbach tail or Urbach energy. The latter can be easily calculated from the slope of  $\ln \alpha = f(h\nu)$  curve.

The band tail width  $E_{00}$  is correlated to the disorder in film network. The latter is defined as the deviation of bond length from its standard value in the bulk material. The larger the band tail the more disordered is the film network. In Fig. 7 we have reported the variation of the disorder as a function of bath temperature solution. The film disorder variation has a bell shape. This variation is explained in term of growth mechanism and the modification of the deposition mechanism from ion by ion to cluster by cluster deposition as reported elsewhere [33].

As we have mentioned above, according to pre-exponential factor value, the conductivity in the obtained CdS films is governed by the multi-trapping process in band tail localized states, this explains, thereafter, the MNR observation in our CdS films. In disordered semiconductors three conduction mechanisms may occur: (i) hopping from one localized states to another localized state, (ii) carrier hopping from localized state to an available extended state, and (iii) carrier scattered from one

extended state to an empty extended state. The two first conduction mechanisms require phonon assistance. Transition (i) and (ii) plays a role in low and moderate temperature, however the transition (iii) may be significant only in higher temperature.

Therefore, since the conduction mechanism in our films involves localized states, the electronic transport is achieved through electrons trapping and detrapping by multi-phonon process with the contribution of many phonons. This conduction model was first suggested by Yelon and Movaghar to explain MNR in thermally activated conduction [48]. In localized states conduction, the activation energy of the transition from localized state  $I$  with energy  $E_i$  to an empty localized state  $J$  with energy  $E_j$  is given by [49]

$$E_a = \frac{E_r}{4} \left[ 1 + \frac{(E_j - E_i)^2}{E_r} \right] \quad (5)$$

where  $E_r$  is the reorganization energy of the semiconductor random network for carrier hopping.

It can be expressed as

$$E_r = \frac{(e/2)^2}{4\pi\epsilon_0} \left[ \frac{1}{2\epsilon_j} + \frac{1}{2\epsilon_i} - \frac{1}{R} \right] \left[ \frac{1}{\epsilon_{op}} - \frac{1}{\epsilon_s} \right] \quad (6)$$

where  $\epsilon_i$  and  $\epsilon_j$  are the localization radii for the two localized state  $I$  and  $J$ ,  $R$  is the distance between the two localization centers [50],  $e$  is the elementary electric charge,  $\epsilon_0$  is the vacuum dielectric constant,  $\epsilon_{op}$  and  $\epsilon_s$  are, respectively, the optical and static dielectric constants. With increasing the disorder the distance  $R$  increases and the film density decreases, consequently the film refractive index and optical dielectric  $\epsilon_{op}$  constant are reduced [51,52]. This leads to the increase of the two square brackets in Eq. (6) and then to the increase in the reorganization energy  $E_r$  and consequently the reduction of the activation energy  $E_a$ .

In Fig. 8 we have drawn the variation of the disorder and the electrical activation energy, as seen the two quantities vary oppositely suggesting that increasing in disorder is followed by the reduction in the electrical activation energy. This is in good concordance with the prediction of Eq. 6.

Using the polaron theory of Kubo–Greewood formula [53], Emin has calculated the hopping rate and the conductivity due to the multi-phonon process. Emin model predicts that the conductivity is extremely sensitive to the polaron binding energy [54]. The phonon supplies the necessary energy to activate an electron from a localized state to another localized state or an available extended state, in the case where  $n$  phonons are involved the probability of this process is proportional to  $g^{2n}$  [55],  $g$  is the electron–phonon coupling constant. For weak electron–phonon coupling the pre-exponential factor  $\sigma_0$  is proportional to  $g$ , however for strong coupling  $\sigma_0$  is proportional to  $g^{-1}$  [56]. Moreover the electron–phonon coupling can be estimated from the steepness parameter  $\sigma_p$ . This parameter which characterizes the steepness or width of the straight line near optical absorption edge is close related to the Urbach energy or the disorder  $E_{oo}$  through the relation  $\sigma_p = KT/E_{oo}$  [57]. The parameter  $\sigma_p$  is inversely proportional to the strength of the coupling

between electron–phonons [57]. Both of conductivity pre-factor and parameter  $\sigma_p$  are inversely proportional to electron–phonon coupling strength, this explains then the same trends observed in the variation of pre-exponential factor  $\sigma_0$  and steepness parameter CdS optical absorption as a function of deposition temperature as shown in Fig. 7. With increasing the disorder in our CdS films (e.g. larger  $E_{oo}$  and lower  $\sigma_p$ ) the network becomes more flexible yielding to a stronger electron–phonon coupling.

#### 4. Conclusions

In the present study we have shown that MNR rule is also present in CdS thin films. The activation energy of the electrical conductivity in films was controlled by varying the deposition temperature. By this way the activation energy was varied in the range from 0.50 to 1.15 eV in the studied temperature ranged from 50 to 90 °C. With increasing the deposition temperature, Fermi level is shifted towards the bottom of the conduction band edge. This is due to the appearance of sulfur vacancy who acts as a donor defects. The transport in CdS film is achieved by hopping through localized states in the band tail. Observation of MNR in the electrical conductivity of CdS films is explained by the presence of disorder in the films network and by the contribution of localized states in the electrical transport. Finally a correlation between disorder and electrical conductivity characteristics namely the pre-exponential and the activation energy is outlined.

#### References

- [1] W. Meyer, H. Neldel, Zeitschrift für Technische Physik (Leipzig) 12 (1937) 588.
- [2] P. Sagar, M. Kumar, R.M. Mehra, Solid State Communications 147 (2008) 465.
- [3] N. Kushwaha, R.K. Shukla, A. Kumar, Journal of Non Crystalline Solids 352 (2006) 56720.
- [4] T. Abteu, M. Zhang, Y. Pan, D.A. Drabold, Journal of Non Crystalline Solids 354 (2008) 2909.
- [5] N. Mehta, D. Kumar, A. Kumar, Materials Letters 61 (2007) 3167.
- [6] R.K. Mishra, S. Kumar, B.S. Tomar, A.K. Tyagi, C.P. Kaushik, K. Raj, et al., Journal of Hazardous Materials 156 (2008) 129.
- [7] A.J. Fletcher, Y. Yuzak, K.M. Thomas, Carbon 44 (2006) 989.
- [8] A. Grandjean, M. Malki, C. Simonnet, Journal of Non Crystalline Solids 352 (2006) 2731.
- [9] C.R. Mariappan, G. Govindaraj, Journal of Non Crystalline Solids 352 (2006) 2737.
- [10] T.J. Coutts, N.M. Peardrall, Applied Physics Letters 449 (1984) 134.
- [11] D.L. Steabler, C.R. Wronsky, Journal of Applied Physics 51 (1980) 3263.
- [12] W.B. Jackson, Physical Review B 38 (1988) 3595.
- [13] R.S. Cardall, Physical Review B 43 (1991) 4059.
- [14] Y.F. Chen, S.F. Huang, Physical Review B 44 (1991) 13775.
- [15] N. Mehta, A. Kumar, Journal of Non Crystalline Solids 354 (2008) 5347.
- [16] W.B. Jackson, Physical Review B (1988) 3595.
- [17] J. Fortner, V.G. Karpov, M.L. Suboungi, Applied Physics Letters 66 (1995) 997.
- [18] S.K. Dwivedi, M. Dixit, A. Kumar, Journal of Materials Science Letters 17 (1998) 233.
- [19] S. Singh, R.K. Shulka, A. Kumar, Journal of Non Crystalline Solids 351 (2005) 1577.
- [20] R. Arora, A. Kumar, Physica Status Solidi A 125 (1991) 273.
- [21] A. Yelon, B. Movaghar, Applied Physics Letters 71 (1997) 3549.
- [22] Y.L.A. El Kady, Physica B 305 (2001) 259.
- [23] D. Kumar, S. Kumar, Journal of Optoelectronics and Advanced Materials 6 (2004) 777.

- [24] F. Abdelwahab, *Journal of Applied Physics* 91 (2002) 265.
- [25] F. Abdelwahab, *Turkish Journal of Physics* 28 (2004) 133.
- [26] K. Shimakawa, F. Abdelwahab, *Applied Physics Letters* 70 (1997) 652.
- [27] T. Drusedau, R. Bindemann, *Physica Status Solidi B* 136 (1986) 61.
- [28] W.E. Spear, D. Allan, P. LeComber, A. Gaith, *Philosophical Magazine B* 41 (1980) 419.
- [29] D.L. Steabler, C.R. Wronski, *Applied Physics Letters* 21 (1977) 292.
- [30] D.A. Anderson, W. Paul, *Philosophical Magazine B* 45 (1982) 1.
- [31] T. Abtew, M.L. Zhang, D. Dralob, *Physical Review B* 76 (2007) 045212.
- [32] N. Kushawha, R.K. Shukla, A. Kumar, *Journal of Non Crystalline Solids* 352 (2006) 5670.
- [33] H. Moualkia, S. Hariach, M.S. Aida, N. Attaf, E.L. Laifa, *Journal of Physics D: Applied Physics* 42 (2009).
- [34] H. Moualkia, S. Hariach, M.S. Aida, *Thin Solid Films* 519 (2009) 1259.
- [35] A. Mosbah, M.S. Aida, S. Abdesselem, *Journal of Physics: Applied Physics* 35 (2002) 2015.
- [36] O.A. Ileperuma, C. Vithana, K. Premaratne, S.N. Akuranthilaka, S.M. McGregor, I.M. Dharmadasa, *Journal of Material Science* 9 (1998) 367.
- [37] M. Rami, E. Benamar, M. Ranoume, F. Chraibi, A. Ennaoui, *Solid State Science* 1 (1999) 179.
- [38] S.H. Pawar, L.P. Deshmukh, *Indian Journal of Applied Physics* 22 (1984) 315.
- [39] R.S. Crandall, *Physical Review B* 43 (1991) 4057.
- [40] R. Arora, A. Kumar, *Physica Status Solidi A* 125 (1999) 273.
- [41] Y.L.A. El-Kady, *Physica B* 305 (2001) 259.
- [42] F. Abdel-Wahab, *Journal of Applied Physics* 91 (2002) 265.
- [43] E.A. Davis, N.F. Mott, *Philosophical Magazine* 22 (1970) 903.
- [44] R. Widenhorn, L. Mundermann, A. Rest, E. Bodegom, *Journal of Applied Physics* 89 (2001) 8179.
- [45] P. Sagar, M. Kuma, R.M. Mehra, *Solid State Communications* 147 (2008) 465.
- [46] B.D. Cullity, *Elements of X-ray Diffraction*, second ed., Addison-Wesley Publishing, 2003.
- [47] M.V. Kurik, *Physica Status Solidi A* 8 (1971) 9.
- [48] Y. Yelon, B. Movaghar, *Physical Review Letters* 65 (1990) 618.
- [49] R. Marcus, *Review of Modern Physics* 65 (1993) 599; H.G. Reik, in: J.T. Devereese (Ed.), *Polarons in Ionic and Polar Semiconductors*, Elsevier, North Holland, 1972 (Chapter VII).
- [50] R.A. Marcus, *Review of Modern Physics* 65 (1993) 599.
- [51] S.A. Mahmoud, A.A. Ibrahim, A.S. Riad, *Thin Solid Films* 372 (2000) 144.
- [52] M.A. Mahdi, S.J. Kasem, J.J. Hassen, A.A. Swadi, S.K.J.A I-Ani, *International Journal of Nanoelectronics and Materials* 2 (2009) 16.
- [53] H. Overhof, P. Thomas, *Electronic Transport in Hydrogenated Amorphous Silicon*. Springer Tracts in Modern Physics, vol. 114, Springer Berlin, 1989.
- [54] Emin, *Advances in Physics* 24 (1975) 305.
- [55] M.L. Zhang, S.S. Zhang, E. Pollak, *Journal of Chemical Physics* 119 (2003) 11864.
- [56] H. Kramers, *Physica* 7 (1940) 284.
- [57] F. Urbach, *Physical Review* 92 (1953) 1324.

## Cu<sub>x</sub>S thin films deposited by chemical bath

S. Hariech<sup>1</sup>, N. Attaf<sup>1</sup>, L. Herissi<sup>2</sup>, J. Bougdira<sup>3</sup>, H. Rinnert<sup>3</sup>, and M.S.Aida<sup>1\*</sup>

1- Laboratoire de couche mince et interface, Université de Constantine 25000-Constantine Algérie

2- Département de physique faculté de science, Université Tebessa

3- Université de Lorraine, Institut de Jean Lamour UMR 7198, Vandoeuvre 54506-Nancy-France

\*Corresponding author: aida\_salah2@yahoo.fr

**Abstract** Copper sulfide Cu<sub>x</sub>S thin films were deposited by chemical bath in order to produce Cu<sub>x</sub>S/CdS heterojunction used as solar cell. The bath is formed with a mixture of 0.5 M CuCl<sub>2</sub> and 1M thiourea CS(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> solutions. Ammonia, Triethanolamine (TEA) and sodium hydroxide (NaOH) are used as complexing agents to ensure the slow release of Cu ions and S in the solution and to prevent the powder formation in the solution. The solution temperature was fixed at 37 °C. In the present work we have investigated the influence of deposition time on the Cu<sub>x</sub>S thin films properties in order to obtain films suitable for Cu<sub>x</sub>S/CdS solar cell heterojunction. A set of Cu<sub>x</sub>S films was prepared by varying the deposition time from 1 to 5 hours. The deposited films were characterized by several techniques: X ray diffraction (XRD), Uv-visible optical transmittance spectroscopy and Scanning Electronic Microscopy

### 1.Introduction

Copper sulfide (Cu<sub>x</sub>S) thin films possess the required properties for solar cell production i.e an optical band gap which match well with the solar spectrum and a large optical absorption coefficient in the visible range. It is also a good partner to CdS to form CdS/Cu<sub>x</sub>S heterojunction necessary for solar cell production [1]. For this reason, a large attention has been carried to Cu<sub>x</sub>S thin films. The major problem with copper sulfide is its poly phases crystallization where x can vary from 1 to 2. At room temperature Cu<sub>x</sub>S can be present in five stable phases: covellite (CuS), anilite (Cu<sub>1.75</sub>S), digenite (Cu<sub>1.8</sub>S), djurleite (Cu<sub>1.95</sub>S) and chalcocite (Cu<sub>2</sub>S) [2]. Several techniques have been used to produce Cu<sub>x</sub>S thin films, these include thermal evaporation [3-4] sputtering [5], spray pyrolysis [6] successive ionic layer adsorption and reaction method (SILAR) [7] and chemical bath deposition (CBD) [8-10]. The latter is a simple easy and cost effective technique. Since the last decade priority has been given to develop a low cost deposition technique [11]. For this purpose, CBD has attracted much attention because it is a simple and cheap technique.

The present work deals with the preparation of Cu<sub>x</sub>S thin film by chemical bath deposition technique. The influence of the deposition time on

the optical and electrical properties of film is investigated in order to optimize this parameter to produce a suitable film for solar cells.

### 2-Experimental details

Cu<sub>x</sub>S thin films used in this study were deposited by CBD technique. The bath solution is formed with a mixture of precursors 0.5 M CuCl<sub>2</sub> as source of Cu and 1 M thiourea (CS(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>) as source of S. Ammonia, Triethanolamine (TEA) and sodium hydroxide (NaOH) are used as complexing agent to favor the film deposition and to avoid the powder precipitation.

The bath solution is fixed at 37°C; the pH solution is fixed to 11. Well cleaned glass were used as substrate, they are dropped vertically in the beaker. The deposition time was varied from 1 to 5 hours. The sample were cleaned ultrasonically in distilled water to remove the loosely bonded deposit and dried. The obtained film thickness was estimated from the ellipsometry measured by a stylus displacement of a Dektak profilometer.

The structural properties were determined by XRD using Philips X' Pert Pro system with CuK<sub>α</sub> radiation (CuK<sub>α</sub> = 1.5418Å). Films morphology and composition were analyzed using scanning electron microscope (Hitachi FEG S4800) equipped with

energy dispersive X-rays (EDX) microanalysis system. The optical transmission in the UV-Visible range (300-2400 nm) measurements were performed using Shimadzu UV-3101 PC spectrophotometer. The electrical conductivity was achieved in dark at room temperature in a coplanar structure with two evaporated gold stripes contacts onto film surface.

### 3-Results and discussion

In figure 1 we have reported the variation of the deposition time on thickness and growth rate  $\text{Cu}_x\text{S}$  thin films. During film deposition by CBD technique, the film thickness passes by three steps : (i) incubation time which characterized by a low thickness (ii) a linear growth characterized by a linear variation of the thickness with deposition time and the (iii) the termination stage where a thickness saturation is observed due to solution scarce from species involved in film formation. As can be seen in figure 1 , the conventional three steps of films thickness variation with the deposition time are clearly seen.

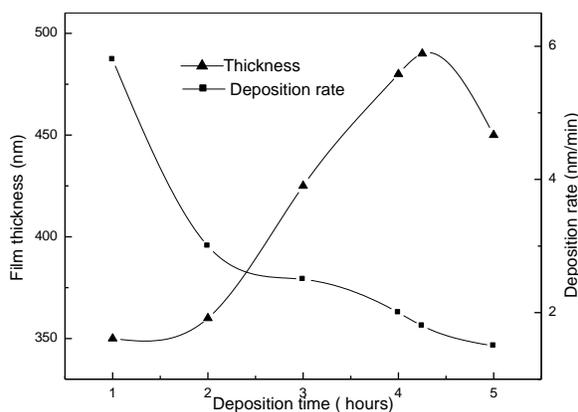


Figure 1: Variation of the film thickness and deposition rate of  $\text{Cu}_x\text{S}$  film as a function of deposition time

The XRD diffraction pattern obtained in different films are reported in figure 2. As seen films prepared after 1 to 4 hours are amorphous since no peaks related to any  $\text{Cu}_x\text{S}$  phases are present. This amorphous character can be due to the used low solution temperature. However, the film prepared with 4h15 of deposition time exhibits three peaks located at the diffraction angles 14.69, 21.42 and 23.76 ° . These peaks are assigned respectively to the diffraction plane (103), (110) and (114) of the hexagonal covellite  $\text{CuS}$  phase. With further

increasing deposition time, the film became amorphous. This is due to the reduction of film thickness as can be seen in figure1. The reduction of film thickness, despite increasing the deposition time, is due in one hand to the termination stage characterized by the expiration of  $\text{Cu}$  and  $\text{S}$  species in solution and in the other hand, to the subsequent appearance of a reverse reaction causing the deposited film etching.

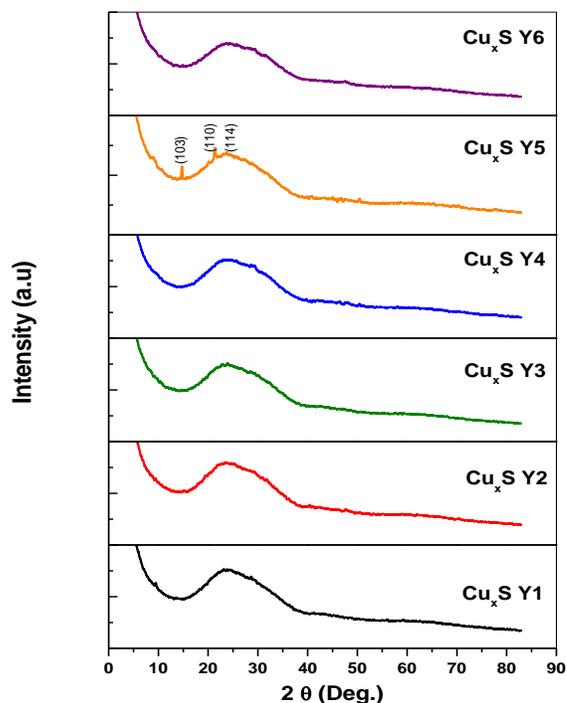


Figure 2: Diffraction pattern of  $\text{Cu}_x\text{S}$  films prepared with different deposition times

In order to investigate the influence of thermal annealing on  $\text{Cu}_x\text{S}$  films, the sample with a larger thickness, the film prepared at 4h15 min (Y5) was subject of an annealing at 520°C in air during 1 hour (in situ in X'Pert pro diffractogram). In figures 3 a and b we have reported the diffraction pattern of film before and after annealing. As seen, the annealing cause the emergence peaks are assigned to the diffraction planes (013),(131),(3330 and (114) characteristic of  $\text{Cu}_2\text{S}$  phase . Since the annealing was achieved in air two peaks assigned to  $\text{CuO}$  phase have emerged due to  $\text{Cu}$  oxidation.

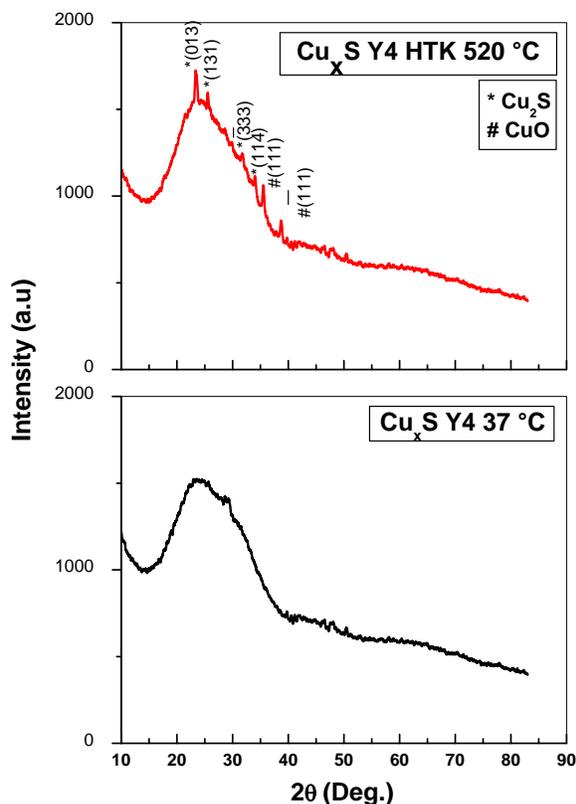


Figure 3: XRD patterns of  $\text{Cu}_x\text{S}$  thin films obtained after 4 deposition hours (a) before and (b) annealing in air during 1 hour at  $520^\circ\text{C}$ .

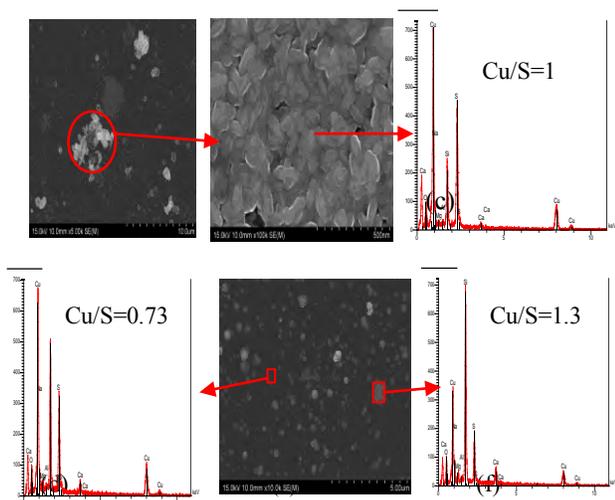


Figure 4 : SEM images (a-b-e) and EDS spectra (c-d-f) of  $\text{Cu}_x\text{S}$  thin film prepared by CBD after 4 hours deposition time.

In thin film solar cells technology, larger thickness is generally required for solar absorber layer. Therefore, we have characterized the surface morphology and composition of the sample obtained after 4 hours of deposition time (Y4), since it has the largest thicknesses. In figures 4a,b,d we have reported the SEM images of this sample. As can be seen the film is dense, the films surface is not homogeneous it is formed with a smooth surface with a small grains distributed randomly and with different size. A focus on this grains exhibits that these grains are composed with densely packed stretched grains. The elementary analysis reveals the film composition is not homogeneous. The grains are mainly the covelite  $\text{CuS}$  phase (figure 4c). However elsewhere a non stoichiometric phases are detected such as  $\text{Cu}_{0.75}\text{S}$  sulfur rich regions (figure 4d) and a  $\text{Cu}_{1.32}\text{S}$  copper rich region phase (figure 4f).

In figure 5 we have reported the variation of the optical transmittance measured in different films. The deposited films are transparent beyond the wavelength 800 nm. The transparency is in the order of 60 % in thinner films, it is reduced with increasing the film thickness. Hence the deposited  $\text{Cu}_x\text{S}$  thin film absorb the whole visible range. This indicates that the obtained film can be used as absorber layer in thin film solar cells. With increasing the deposition time i.e, the film thickness, the absorption edge is shifted towards the lower photon energy suggesting the reduction of the film optical gap.

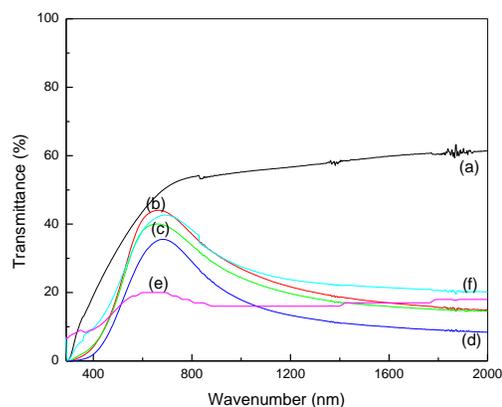


Figure 5: transmittance spectrum in the visible range of  $\text{Cu}_x\text{S}$  thin film prepared with various deposition time (a) 1 , (b) 2, (c) 3 , (d) 4, (e) 4.25 and (f) 5 hours.

The optical band gap was estimated from the plot of the function  $(\alpha h\nu)^2$  as a function of the photon energy and using Tauc formula [12]. The calculated optical gaps of different films are reported in figure

6. The optical band gap is enlarged with the deposition time, this can be due to reduction in the disorder in the film network. It is well known that thinner films are highly defective. This is consistent with the XRD analysis indicating that thicker film exhibits better crystallinity.

## Conclusion

In conclusion  $\text{Cu}_x\text{S}$  thin film were successfully deposited by CBD. The influence of the deposition time is investigated in the present work. The film thickness is increased with deposition time. In the early stage of growth the film thickness increases slowly and grows linearly to be reduced after the total consumption of the precursor species. The film are amorphous, small peaks emerged in thicker film. An annealing in air improves the film crystallinity with the formation of  $\text{CuO}$  phase. SEM images reveal that the obtained film are dense with a variable spatial composition. The films optical gap varies from 1 to 1.8 eV with increasing the deposition time

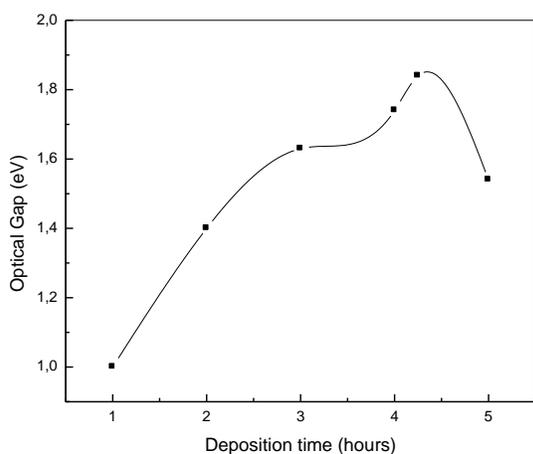


Figure 6: Variation of  $\text{Cu}_x\text{S}$  thin film optical band gap as a function of deposition time.

## References

- [1] D.C. Reynolds, G. Leies, L.T. Antes, R.E. Margurber, *Phys. Rev.* 96(1954) 535.
- [2] S. Lindroos, A. Arnold, M. Leskela, *Appl. Surf. Sci.* 158 (2002) 75.
- [3] B. Bezig, S. Duchemin, F. Guastavino, *Sol. Energy Mater.* 2 (1979) 53.
- [4] H.S. Randhawa, R.E. Bunshah, D.G. Brock, B.M. Basol, J.B. Philips, *Sol. Energy Mater.* 6 (1982) 445.
- [5] J.A. Thronton, D.G. Cornog, W.W. Anderson, R.B. Hall, J.E. Philips, in: *Proc. 16th IEEE Photovoltaic Specialists Conf.*, San Diego, 1982, p. 737.
- [6] J. Marucchi, M. Protin, Oudeacoumar, M. Savelli, in: *Proc. 13th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, Washington, DC, IEEE, NJ, 1978, p. 298.
- [7] S.D. Sartale, C.D. Lokhande *Materials Chemistry and Physics* 65 (2000) 63.
- [8] P. Pramanik, M.A. Akther, P.K. Basu, *J. Mater. Sci. Lett.* 6 (1987) 1277.
- [9] A.J. Varkey, *Solar Energy Mater.* 19 (1989) 415.
- [10] R.N. Bhattacharya, P. Pramanik, *Bull. Mater. Sci. Lett.* 3 (1988) 407.
- [11] D. Bonnet, H. Richter, K.H. Jager, *Proceedings of 13<sup>th</sup> European Photovoltaic Solar Energy Conference France*, October, 1995. P. 1456
- [12] J.J. Tauc, *Amorphous and Liquid Semiconductors*, Plenum, London, 1974

# Résumés



# *Elaboration et caractérisation des films minces chalcogénures à base de Cadmium et Cuivre pour des applications photovoltaïques*

## *Résumé*

Ce travail de thèse a concerné l'élaboration et la caractérisation des films de chalcogénures à base de Cadmium et Cuivre pour des applications photovoltaïques. Le dépôt par bain chimique (Chemical Bath Deposition CBD) est la technique adoptée pour la préparation de ces films à cause de sa simplicité et de son faible coût. Nous avons utilisé le sulfate ( $\text{CdSO}_4$ ) ou l'acétate ( $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ) de Cadmium comme source de Cd pour le dépôt des films de CdS et le chlorure de Cuivre ( $\text{CuCl}_2$ ) comme source de Cu pour le dépôt de ceux de  $\text{Cu}_x\text{S}$ . La thiourée ( $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ ) est la source des ions de soufre  $\text{S}^{2-}$  dans tous les bains de dépôt. Les échantillons élaborés sont organisés en trois séries selon les deux paramètres modulables, à savoir la température de la solution du bain et le temps de dépôt. Les films ont subi diverses caractérisations : structurale, optique et électrique. La caractérisation structurale des films a révélé que les films de CdS ont une structure cubique ou hexagonale ou mixte avec une orientation privilégiée selon les plans de diffraction (111) dans le cubique ou (002) dans l'hexagonale, respectivement. Les films de  $\text{Cu}_x\text{S}$  sont, en général, sous forme de petits grains noyés dans une matrice amorphe. La caractérisation optique montre que les films de CdS sont transparents et ceux de  $\text{Cu}_x\text{S}$  sont absorbants, dans le visible, ce qui les rend de bons candidats pour la fabrication des cellules solaires. Cependant, la valeur du gap optique est, en général, supérieure ou inférieure à 2 eV pour le  $\text{Cu}_x\text{S}$  et le CdS, respectivement. La mesure des conductivités électriques de ces films confirment que ces matériaux jouissent de bonnes conductivités surtout pour les films déposés à température élevée (au-delà de 70 °C) ou pendant un long temps de dépôt (après 3heures) pour le CdS et  $\text{Cu}_x\text{S}$ , respectivement. De plus, la conductivité de CdS déposés pendant différentes températures vérifie la loi Meyer-Neldel (MNR) observée dans d'autres matériaux tels que ZnO. Les résultats de la photoluminescence prouvent la présence de quelques défauts structuraux tels que les lacunes de soufre ( $\text{V}_\text{S}$ ) dans les films CdS, dont la densité diminue en augmentant le temps de dépôt. La caractéristique I-V de la structure  $\text{Cu}_x\text{S}/\text{CdS}$  réalisée à partir des couches élaborées selon les protocoles expérimentaux étudiés auparavant, montre un comportement redresseur permettant de l'utiliser dans la conversion photovoltaïque.

**Mots clefs :** *Couches minces, Semi-conducteurs IIB-VIA, Semi-conducteurs IB-VIA, Sulfure de Cadmium, Sulfure de Cuivre, Bain chimique, Cellules solaires.*

# *Deposition and characterization of Copper and Cadmium based chalcogenide thin films for photovoltaic applications*

## *Abstract*

The present work deals with the study of Cu and Cd based chalcogenide thin film synthesis by chemical bath deposition technique. The latter is known to be cheap and simple which motivates our choice of this method. We have used two precursor salts namely  $\text{CdSO}_4$  and  $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  as source of cadmium for CdS thin preparation, however the precursor  $\text{CuCl}_2$  has been used as source of Cu for  $\text{Cu}_x\text{S}$  deposition. In both films Thiourea was used as sulfur source. Sets of CdS and  $\text{Cu}_x\text{S}$  thin films were prepared with different deposition parameters such as the deposition time and the solution temperature. The structural, optical and electrical properties of the obtained films were characterized by means of several techniques. From structural studies of CdS films we inferred that CdS films have a cubic and hexagonal structure with a preferential orientation (111) and (002) for cubic and hexagonal structure respectively. However,  $\text{Cu}_x\text{S}$  thin films are composed with small crystallites embedded in amorphous tissue. The optical studies reveal that CdS films have a large transparency while  $\text{Cu}_x\text{S}$  film has a large absorption in the visible range. This comforts their using as buffer and absorber layer respectively in thin films solar cells. The electrical measurements results indicate that the prepared films have an interesting conductivities especially films deposited at high temperature ( $T_s=70^\circ\text{C}$ ) for CdS or at longer time (above 3 hours) for  $\text{Cu}_x\text{S}$  thin films. Moreover, we have observed for the first time, the Meyer Neldel rule in the electrical conductivity of CdS thin films. Photoluminescence spectroscopy study indicates the presence of defect such as sulfur vacancy  $V_s$  in CdS thin film. We have noticed the reduction of  $V_s$  defects with increasing solution temperature. At the end of this work we address an attempt of  $\text{Cu}_x\text{S}/\text{CdS}$  heterojunction fabrication. The characterization of the realized structure reveals a typical behavior of a heterojunction, the reverse current is reduced after structure annealing.

**Key Words** : *Thin films, IIB-VIA Semiconductors, BI-VIA Semiconducors, Cadmium sulfide, Copper sulfide, Chemical bath, Solar cells.*

# تحضير و دراسة خصائص شرائح لوقوع التلوث البيئي من الكاديوم و لنحاس للتطبيقات الكهروضوئية

## ملخص

موضوع هذه الرسالة يتناول تحضير و دراسة خصائص الشرائح الرقيقة الكالكوجينية أساسها الكاديوم و النحاس للتطبيقات الكهروضوئية. الشرائح رُسبت باستعمال تقنية بسيطة و غير مكلفة و هي الحمام المائي، المكون من مجموعة من المحاليل المائية أهمها: كبريتات أو أسيتات الكاديوم كمصدر للكاديوم و كلوريد النحاس كمصدر للنحاس و هذا لترسيب كل من Cds و  $Cu_xS$  على الترتيب، علماً أنّ استعمال التيوربا في الحالتين كان كمصدر للكبريت. العينات المحضرة رُتبت في سلاسل حسب شروط الترسيد المتغيرة و هي درجة حرارة المحلول و زمن الترسيد.

الشرائح المحضرة عولجت باستخدام تقنيات عدّة لتشخيص المواد. فبنية شرائح Cds مكعبة وفق المستوى المفضل (111) أو سداسية وفق (002) أو مختلطة. أما شرائح  $Cu_xS$  فلها بنية، على العموم، في شكل حبيبات دقيقة عائمة في نسيج لا بلوري. نتائج الدراسة الضوئية وضحت أنّ شرائح Cds و  $Cu_xS$ ، على الترتيب، ذات شفافية و إمتصاص عاليين في المجال العياني للضوء، ما يجعلها مهمّين في صناعة الخلايا الشمسية. إنّ قيمة المجال الطاقوي الضوئي بين شريطي التكافؤ و التقل (Eg) ، أقلّ أو أكبر من 2 eV لكلّ من  $Cu_xS$  و Cds ، على الترتيب. قياسات الناقلية الكهربائية للشرائح المحضرة تثبت تمتع هاتين المادتين بناقلية جيّدة خاصة عند درجات حرارة التحضير المرتفعة (أكبر من 70 °C) لـ Cds و لأزمة التحضير الطويلة لـ  $Cu_xS$  (أكبر من 3 ساعات). إنّ تغير الناقلية الكهربائية للـ Cds المحضّر بدلالة درجة الحرارة يحقق قانون "ماير- نالدل" كما في حالة مواد أخرى مثل ZnO. نتائج مطيافية الإشعاعات الضوئية، تبين احتواء عينات الـ Cds على بعض العيوب البنيوية مثل فجوات الكبريت ( $V_S$ ) التي تنقص كثافتها مع مرور زمن الترسيد. المميّزة الكهربائية I(V) للتركيبة  $Cu_xS/Cds$  المصنوعة في شروط تحضير بعض الشرائح المذكورة سابقاً، تظهر أنّ لهذه التركيبة سلوك كهربي ما يسمح باستعمالها في الصناعات الكهروضوئية.

**الكلمات المفتاحية:** الشرائح الرقيقة، أنصاف التواقل IIB-VIA ، أنصاف التواقل IB-VIA، كبريت الكاديوم، كبريت النحاس، الحمام المائي، الخلايا الشمسية.

## Résumé

Ce travail de thèse a concerné l'élaboration et la caractérisation des films de chalcogénures à base de Cadmium et de Cuivre pour des applications photovoltaïques. Le dépôt par bain chimique (Chemical Bath Deposition CBD) est la technique adoptée pour la préparation de ces films à cause de sa simplicité et de son faible coût. Nous avons utilisé le sulfate ( $\text{CdSO}_4$ ) ou l'acétate ( $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ) de Cadmium comme source de Cd pour le dépôt des films de CdS et le chlorure de Cuivre ( $\text{CuCl}_2$ ) comme source de Cu pour le dépôt de ceux de  $\text{Cu}_x\text{S}$ . La thiourée ( $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ ) est la source des ions de soufre  $\text{S}^{2-}$  dans tous les bains de dépôt. Les échantillons élaborés sont organisés en trois séries selon les deux paramètres modulables, à savoir la température de la solution du bain et le temps de dépôt. Les films ont subi diverses caractérisations : structurale, optique et électrique. La caractérisation structurale des films a révélé que les films de CdS ont une structure cubique ou hexagonale ou mixte avec une orientation privilégiée selon les plans de diffraction (111) dans le cubique ou (002) dans l'hexagonale, respectivement. Les films de  $\text{Cu}_x\text{S}$  sont, en général, sous forme de petits grains noyés dans une matrice amorphe. La caractérisation optique montre que les films de CdS sont transparents et ceux de  $\text{Cu}_x\text{S}$  sont absorbants, dans le visible, ce qui les rend de bons candidats pour la fabrication des cellules solaires. Cependant, la valeur du gap optique est, en général, supérieure ou inférieure à 2 eV pour le  $\text{Cu}_x\text{S}$  et le CdS, respectivement. La mesure des conductivités électriques de ces films confirment que ces matériaux jouissent de bonnes conductivités surtout pour les films déposés à température élevée (au-delà de 70 °C) ou pendant un long temps de dépôt (après 3heures) pour le CdS et  $\text{Cu}_x\text{S}$ , respectivement. De plus, la conductivité de CdS déposés pendant différentes températures vérifie la loi Meyer-Neldel (MNR) observée dans d'autres matériaux tels que ZnO. Les résultats de la photoluminescence prouvent la présence de quelques défauts structuraux tels que les lacunes de soufre ( $\text{V}_\text{S}$ ) dans les films CdS, dont la densité diminue en augmentant le temps de dépôt. La caractéristique I-V de la structure  $\text{Cu}_x\text{S}/\text{CdS}$  réalisée à partir des couches élaborées selon les protocoles expérimentaux étudiés auparavant, montre un comportement redresseur permettant de l'utiliser dans la conversion photovoltaïque.

**Mots clefs :** Couches minces, Semi-conducteurs IIB-VIA, Semi-conducteurs IB-VIA, Sulfure de Cadmium, Sulfure de Cuivre, Bain chimique, Cellules solaires.