

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR

ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE MENTOURI-CONSTANTINE

FACULTE DES SCIENCES EXACTES

DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

N° d'ordre :

Série :

MEMOIRE

Présenté pour obtenir le diplôme de Magister en Physique

Spécialité : Sciences des Matériaux

Option : Semi Conducteurs

THEME

Elaboration et caractérisation des couches minces de Sulfure de Zinc préparées par spray ultrasonique

Par :

DARANFAD OUARDA

Devant le jury :

Président :	N. Attaf	<i>M. C.</i>	Université Mentouri-Constantine
Rapporteur :	M.S. Ai	<i>Prof.</i>	Université Mentouri-Constantine
Examineurs :	A. Benzagouta	<i>M. C.</i>	Université Mentouri-Constantine
	L. Hadjeris	<i>M.C.</i>	Centre de Oum EL Bouaghi
	K.Mirouh	<i>M.C.</i>	Université Mentouri-Constantine

Remerciements

Ce fut pour moi une grande chance que de pouvoir préparer cette thèse au laboratoire des couches minces et interfaces à l'université Mentouri -Constantine.

J'exprime toute ma gratitude à monsieur **M.S. Aida**, professeur à l'université de Constantine, car il a été un excellent encadreur, Il a été toujours disponible et très ouvert à toutes les discussions. Je lui dois beaucoup pour la confiance et la considération qu'il m'a toujours octroyé.

J'adresse mes sincères remerciements à Monsieur **N. Attaf**, maître de conférences à l'Université Mentouri- Constantine, pour m'avoir l'honneur de présider le jury.

Je remercie **A. Benzagouta**, maître de conférences à l'université de Mentouri-Constantine , **L. Hadjeris**, maître de conférences à Centre Universitaire oum el bouaghi et **K. Mirouh**, maître de conférences à l'université de Mentouri-Constantine pour m'avoir fait l'honneur d'accepter d'être examinateurs de ce travail.

Mes remerciements chaleureux s'adressent à toute personne ayant contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail au niveau du laboratoire des Couches Minces et Interfaces notamment : **H. Lekiket, A. Hafdallah**.

Sommaire

Sommaire

<i>Introduction</i>	2
---------------------------	---

Chapitre I : Techniques d'Elaboration des Couches Minces et Méthodes de Croissances

I.1	Notation de couches minces.....	5
I.2	Principe de dépôt de couches minces.....	5
I.3	Techniques de déposition des couches minces.....	6
I.3.1	La pulvérisation cathodique	7
I.3.2	Dépôt par évaporation	8
I.3.3	L'Epitaxie par Jets Moléculaires	9
I.3.4	Ablation laser	10
I.3.5	Dépôt chimique en phase vapeur	11
I.3.6	Méthode sol gel	12
I.3.7	Méthode de spray ultrasonique	14
I.3.7.1	Principe général du procédé spray	16
I.3.7.2	Principe du procédé Spray ultrasonique	16
I.4	Mécanisme de croissance des couches minces	16
I.4.1	Introduction.....	16
I.4.1.1	La nucléation.....	16
I.4.1.2	La coalescence.....	17
I.4.1.3	La croissance.....	18
I.4.2	Energie de surface, mode de croissance.....	19

Chapitre II : Propriétés Physiques de sulfure de Zinc et leurs Applications

II.1	Les propriétés des semiconducteurs II-VI.....	21
II.1.1	Les propriétés physiques et physico-chimiques.....	21
II.1.2	Les propriétés cristallographiques des composés II-VI.....	22
II.2.3	Structure de bande des composés II-VI.....	24

II.2	Le sulfure de zinc.....	25
II.2.1	Introduction.....	25
II.2.2	Les avantages principaux de ZnS.....	26
II.2.3	Propriétés générale de ZnS.....	26
II.2.3.1	Propriétés cristallographiques.....	26
II.2.3.2	Propriétés thermodynamiques de sulfure de zinc.....	28
II.2.3.3	Structure électrique de bandes.....	29
II.2.3.4	Propriétés optiques de ZnS.....	29
II.2.3.5	Propriétés électriques de ZnS.....	30
II.3	Différent type de défauts dans le ZnS.....	31
II.4	Les applications de ZnS.....	31
II.4.1	Application aux photopiles solaire.....	31
II.4.2	Application Optoélectroniques dans les régions visible et UV.....	33

Chapitre III : Techniques d'élaboration et caractérisation des couches minces de sulfure de zinc.

III.1	La technique de spray ultrasonique.....	35
III.1.1	Montage Utilisé	35
III.1.2	Elément du montage	36
III.2	Procédure expérimentale	36
III.2.1	Choix du substrat de dépôt.....	36
III.2.2	Préparation des substrats	36
III.2.3	Procédure de dépôt	37
III.2.4	Conditions expérimentales	37
III.3	Techniques de caractérisation	38
III .3.1	Mesure de la transmittance	38
III.3.1.1	La spectroscopie UV-Visible.....	38
III.3.1.2	Les spectres de transmittance	39
III.3.1.3	Les spectres d'absorption.....	40
III.4.1.4	Détermination de la largeur de queue de bande.....	41
III.3.1.5	Détermination du seuil d'absorption optique.....	41
III.3.2	Mesure de l'épaisseur.....	42
III.3.2.1	La profilométre.....	42

III.3.2.2	L'Ellipsométrie.....	43
III.3.3	Caractérisation structurale.....	44
III.3.3.1	Diffraction de rayons X.....	44
III.3.3.2	Détermination des contrainte et la taille des grains.....	46
III.3.4	Technique des deux pointes.....	47
III.3.4.1	Mesure de la conductivité.....	48
III.3.4.1	Calcule de l'énergie d'activation.....	49

Chapitre IV : Résultats expérimentaux et interprétations

IV.1	Propriétés des films.....	52
IV.1.1	Cinétique de croissance des films.....	52
IV.1.2	Propriétés optiques.....	54
IV.1.2.1	Gap optique et désordre.....	58
IV.1.2.2	Indice de réfraction.....	61
IV.1.3	Propriétés structurales.....	62
IV.1.3.1	Taille de grains.....	65
IV.1.3.2	Contraintes.....	66
IV.1.4	Propriétés électriques.....	66
Conclusion		69
Références		72

Introduction générale

Introduction Générale

Les études menées au cours de ces dernières années sur les applications des semiconducteurs manifestent une tendance générale à la miniaturisation. Les couches minces présentent, en ce sens, un intérêt particulier dans la résolution des problèmes de l'heure dans la mesure où elles permettent d'allier une économie de matière et d'encombrement à une grande souplesse d'emploi. Des efforts importants ont été accomplis dans le domaine des couches minces de sulfure de zinc, notamment à cause de leurs propriétés électriques et optiques leur champ d'applications étant très vaste ; on les retrouve dans des domaines diversifiés tels que l'électronique, l'optoélectronique, la conversion photovoltaïque [1] .

Parmi ces composés, le Sulfure de Zinc (ZnS) est un semiconducteur de large gap par conséquent, transparent. Le ZnS présente un ensemble de propriétés qui permettent son utilisation dans un certain nombre d'applications: dans le domaine optique, ZnS peut être employé comme réflecteur, en raison de son indice de réfraction élevé, et filtre diélectrique en raison de son transmittance élevée dans la gamme visible. Le ZnS peut également trouver son application en optoélectronique ; comme matériel principale pour les diodes luminescents; et les types de rayons cathodiques, photoluminescence, électroluminescence.

C'est dans ce stimulant contexte que les procédés de déposition des films en sulfure de zinc ont fait l'objet de nombreuses recherches, nous pouvons citer la pulvérisation cathodique (sputtering) [1], le dépôt chimique en phase vapeur CVD [2], le spray ultrasonique [3], évaporation thermique [4] et sol gel [5].

Selon la littérature, la déposition de ZnS en couches minces peut être réalisée par différentes techniques (mais la qualité du matériaux n'est pas toujours la même) et ses propriétés varient entre les limites plus ou moins définies. Avec le même procédé, les écarts entre les propriétés mesurées dans différents laboratoires sont souvent appréciables, à cause des différences qui peuvent être dans les paramètres de contrôle et les systèmes de dépôt. Par conséquent il ne suffit pas de réaliser une machine de dépôt, aussi sophistiquée soit-elle, pour conséquent il ne d'obtenir un matériau ayant de bonnes propriétés électroniques. Un réel travail d'optimisation est nécessaire pour définir les meilleures conditions de préparation, ce qui exige une analyse systématique (statistique) des propriétés optiques et électriques du matériau élaboré.

Ce travail est une étude qui porte sur la caractérisation de couches minces de ZnS déposées sur des substrats en verre par la technique de spray ultrasonique en utilisant des solutions différentes le chlorure de zinc, le nitrate de zinc et l'acétate de zinc comme source de zinc et la thiourea comme source de soufre en tant que précurseur dissous dans l'eau (solution de départ); c'est une étude de l'influence des paramètres de dépôt en l'occurrence la température du substrat et la nature du précurseur, sur la qualité des couches. Pour optimiser ces paramètres, on a effectué différentes caractérisations. Les propriétés physiques de ces films ont été étudiées en fonction de la température du substrat T_s , le type de solution de départ. Pour ce faire nous avons caractérisé nos films par diffraction X. Les propriétés optiques ont été étudiées à l'aide de la transmission dans l'UV-Visible. La caractérisation électrique a été portée sur la mesure de la conductivité électrique et l'étude du mécanisme de transport dans nos films.

Ce rapport de thèse est organisé de la façon suivante :

- ❖ Le premier chapitre comporte en premier lieu quelques différents procédés de dépôt qui permettent à ce jour d'obtenir des couches minces de ZnS et puis nous donnons enfin le principe de la croissance cristalline des couches minces.
- ❖ Le deuxième chapitre est consacré aux caractérisations physiques, physico chimiques et structurales des semi conducteurs II-VI. Une présentation générale des propriétés optiques, structurales et électriques de sulfure de zinc a été aussi rappelée, enfin nous résumerons les principales applications technologiques de ZnS.
- ❖ Dans le troisième chapitre, nous exposerons notre méthode de dépôt utilisée pour la réalisation des couches minces de sulfure de zinc (ZnS) en l'occurrence la technique de spray ultrasonique ainsi les différentes techniques expérimentales pour caractériser nos couches.
- ❖ Le chapitre quatre, regroupe les résultats de caractérisation, que nous avons obtenu dans nos couches et des discussions portant sur les résultats observés lors de cette étude.
- ❖ Enfin, nous présentons une conclusion générale retraçant l'ensemble des résultats obtenus.

Chapitre I

*Techniques d'élaboration des
couches minces et méthodes de
croissances*

Dans ce chapitre ; nous donnerons une description des diverses méthodes de dépôt des couches minces qui sera suivie par les mécanismes de croissance.

I.1 : Notion de couche mince

Par principe une couche mince d'un matériau donné est un élément de ce matériau dont l'une des dimensions, qu'on appelle l'épaisseur, est faible de telle sorte qu'elle s'exprime en nanomètres et que cette faible distance entre les deux surfaces limites (cette quasi bidirectionnalité) entraîne une perturbation de la majorité des propriétés physiques. La différence essentielle entre le matériau à l'état massif et à l'état de couches minces est en effet liée au fait que dans l'état massif on néglige généralement le rôle des limites (les surfaces) dans les propriétés, tandis que dans une couche mince ce sont au contraire les effets liés aux surfaces limites qui sont prépondérants. Il est assez évident que plus l'épaisseur sera faible, plus cet effet de bidirectionnalité sera prononcé. Inversement lorsque l'épaisseur d'une couche mince dépassera un certain seuil l'effet d'épaisseur deviendra minime et le matériau retrouvera les propriétés bien connues du matériau massif.

La seconde caractéristique essentielle d'une couche mince est quelle que soit la procédure employée pour sa fabrication, une couche mince est toujours solidaire d'un substrat sur lequel elle est construite. En conséquence, il sera impératif de tenir compte de ce fait majeur dans la conception, à savoir que le support influe très fortement sur les propriétés structurales de la couche. Ainsi une couche mince d'un même matériau, de même épaisseur pourra avoir des propriétés physiques sensiblement différentes selon qu'elle sera déposée sur un substrat isolant amorphe tel le verre, ou un substrat monocristallin de silicium par exemple. Il résulte de ces deux caractéristiques essentielles d'une couche mince la conséquence suivante : une couche mince est anisotrope par construction [1].

I.2 : Principe de dépôt de couches minces

Pour former une couche mince sur une surface solide (substrat) les particules du matériau du revêtement doivent traverser un milieu conducteur jusqu'à un contact intime avec le substrat.

A l'arriver du substrat une fraction de la particule de revêtement adhère (grâce aux forces de Van der Waals) ou réagissent chimiquement avec le substrat.

Les particules peuvent être des atomes, molécules, ions ou fragment de molécules ionisées. Le milieu de transport peut être solide, liquide, gaz, ou le vide.

A/ solide : dans cette situation le substrat est en contact avec le solide, seuls les particules qui diffusent du solide vers le substrat qui forment une couche. Souvent il est très difficile d'obtenir des films minces par contact entre solides exemple : la diffusion de l'oxygène de la silice pour former une couche mince SiO_2 sur un substrat de silicium.

B/ milieu liquide : il est facilement utilisable que le premier cas, car le matériau est plus versatile dans cet état (épitaxie en phase liquide, et électrochimique, sol gel).

C/ gaz ou vide : dépôt CVD la différence entre le milieu gazeux et le vide est le libre parcours moyen des particules.

Il n'existe pas une méthode standard de dépôt de couche mince qui peut être utilisée dans différentes situations. La préparation de substrat est souvent une étape très importante pour les dépôts de couche mince afin d'obtenir une bonne adhésion.

I.3 : Techniques de déposition des couches minces

Les techniques permettant de produire des matériaux en couches minces sont très nombreuses. L'histoire des systèmes et de la technologie de dépôt de matériaux en couches minces a beaucoup évolué depuis les années soixante. Cela peut s'expliquer par la croissance de la demande industrielle de matériaux en couches minces. Parallèlement à la variété des méthodes de dépôt, la nature des matériaux produits en couches minces ne fait que se multiplier : isolants, semi-conducteurs, carbures, polymères, supraconducteurs, leurs applications s'étendant sur plusieurs disciplines : microélectronique, optique, mécanique, chimie biomédical.... [2]. En plus, le développement d'un grand nombre de techniques d'analyse des surfaces, le contrôle de plus en plus précis des paramètres intervenant sur le dépôt et une meilleure compréhension des processus de croissance des matériaux en couches minces a favorisé le développement industriel de ces matériaux. Nous citons, ci-dessous, les techniques les plus connues :

- 1 La pulvérisation cathodique (sputtering).
- 2 L'évaporation sous vide.
- 3 L'Épitaxie par Jets Moléculaires.
- 4 Ablation laser.
- 5 Le dépôt chimique en phase vapeur (CVD).
- 6 Sol gel.
- 7 Spray ultrasonique.

I.3.1 : La pulvérisation cathodique

Le mécanisme physique à la base de cette technique de dépôt est la pulvérisation ou (éjection) des atomes de la cible (le matériau à déposer), suite au bombardement ionique (collisions) de cette dernière par des ions Ar^+ , créés et accélérés à partir d'un plasma. On crée ce dernier par la présence d'un gaz d'argon à pression réduite (10^{-3} à 10^{-1} mbar) entre deux électrodes (cathodes et anode) portées à une haute tension des quelques KV. L'ensemble de ces deux électrodes porte le nom de diode. Ce gaz contient toujours des électrons libres, provenant de l'ionisation par des RX ou des rayons cosmiques ambiants. Ces électrons libres sont accélérés par la haute tension et viennent frapper les atomes d'Ar [processus (a)] : il y a ionisation du gaz avec formation d'ions Ar^+ [processus (b)], qui sont ensuite accélérés vers la cible (cathode) [processus (c)]. Sous l'effet de ce bombardement ionique par des ions lourds Ar^+ , des atomes de la cible sont éjectés par collisions et traversent ensuite le plasma (gaz ionisé) [processus (d)] pour se condenser sur le substrat. Mais l'ionisation d'un atome d'argon par électron [processus (a)], produit un ion Ar^+ [processus (b)], ainsi que deux électrons dits secondaires [processus (b') et (b'')]. Ces électrons sont eux-mêmes accélérés (répulsion due à la cible polarisée négativement) et entretiennent le plasma en participant au processus d'ionisation. La décharge luminescente est associée à une émission de lumière par les espèces excitées du plasma, expliquant des couleurs caractéristiques de celui-ci, selon le matériau déposé.

Au delà du principe de base, il existe deux manières d'alimenter les diodes, soit en continu (DC), soit en alternatif (RF) [3].

La pulvérisation par diode DC

C'est la technique la plus simple et la plus ancienne dont le principe de fonctionnement a été décrit dans les paragraphes précédents. La pulvérisation DC est bien adaptée pour les métaux, mais pas pour les isolants.

La pulvérisation par diode RF

Cette méthode RF a été développée pour déposer des films isolants (diélectriques). Car si l'on voulait déposer un film, en utilisant une cible isolante, par pulvérisation DC, il faudrait appliquer une tension de quelque 10^{12} volts, ce qui est irréalisable.

Le principe de cette méthode est qu'au lieu d'appliquer une tension continue entre les deux électrodes chargées d'ioniser le plasma, on applique une tension alternative de fréquence située entre 100 KHz et quelque GHz, mais la fréquence standard 13.56 MHz a été fixée par les télécoms.

La pulvérisation RF fonctionne du fait que la cible s'auto polarise négativement V^- car une partie des électrons présents dans le plasma s'y déposent. La cible se comporte alors comme une cathode DC bombardée par les ions (+) qui arrachent les atomes à déposer.

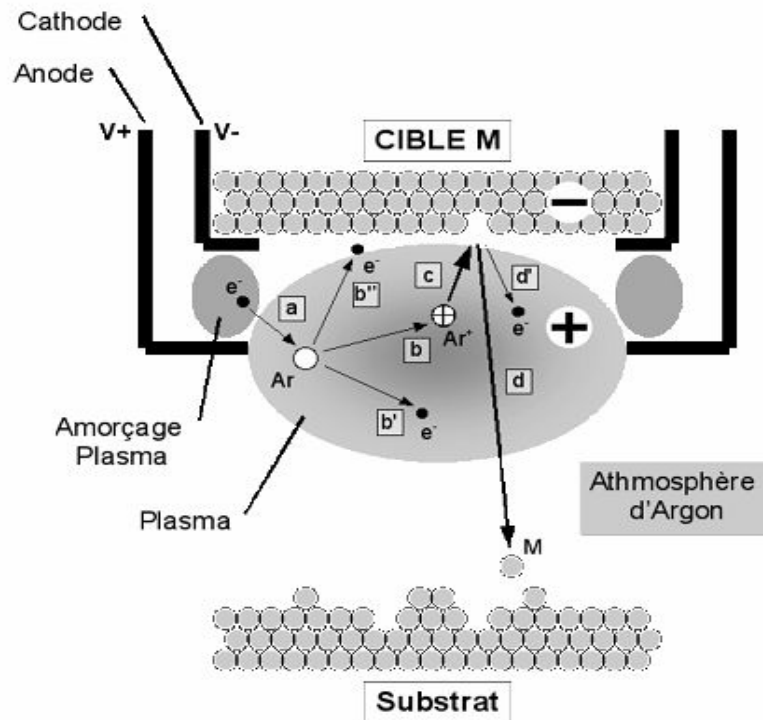


Figure I.1 : Schéma de principe d'un magnétron pour la pulvérisation cathodique. (a) un électron accéléré va ioniser un atome d'argon. La réaction produit deux électrons (b' et b'') ainsi qu'un ion argon Ar^+ (b). Celui-ci est accéléré vers la cible (c) et arrache un atome M de sa surface (d) pour le déposer sur le substrat.

I.3.2 : Dépôt par évaporation

La technique d'évaporation thermique est très simple et consiste simplement à chauffer par effet Joule un matériau qui, vaporisé, va se déposer sur les substrats. La charge du matériau à déposer est placée dans un creuset (généralement en tungstène). Cette technique est applicable notamment pour le dépôt métallique. La température d'évaporation de ce métal étant inférieure à la température de fusion du creuset. La (figure I.2) montre le principe de cette. Afin d'améliorer l'homogénéité des couches déposées (très faibles variations d'épaisseur), on fait tourner en permanence les substrats.

Afin de contrôler l'épaisseur des couches déposées, on utilise une balance à quartz. Le principe de celle-ci consiste à détecter la dérive de la fréquence d'oscillation du quartz par la modification de sa masse lors de la croissance de la couche déposée (le dépôt s'effectue aussi

sur le quartz). C'est donc une mesure électrique qu'il faut bien évidemment étalonner. A chaque début d'expérience, la fréquence de référence est redéfinie. En mesurant le décalage de fréquence en fonction du temps, on peut aussi déterminer la vitesse de croissance des couches déposées.

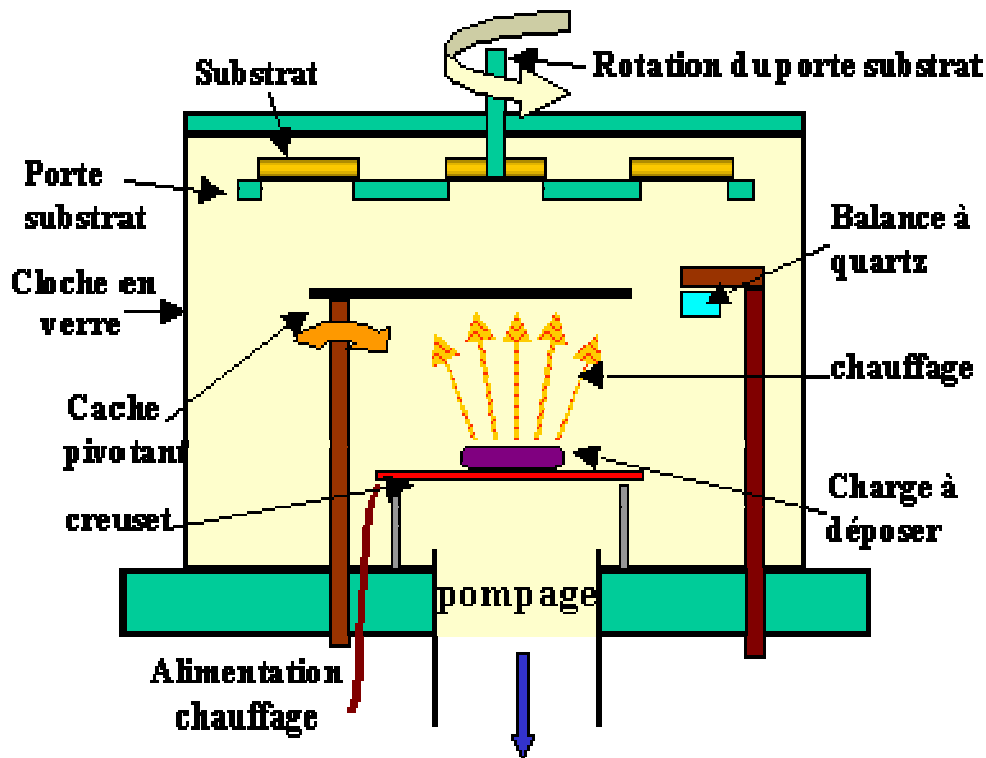


Figure I.2 : Bâti de dépôt par évaporation thermique. Le creuset contenant la charge du matériau à déposer est chauffé par effet Joule.

I.3.3 : L'Épitaxie par Jets Moléculaires :

L'EJM est une technique qui permet de réaliser des dépôts monocristallins. Cette technique a été développée pour la croissance des semi-conducteurs (Si, GaAs, CdTe, ZnSe,...) car elle permet de réaliser des homo-épitaxies (matériau A sur support A) à basse température (400-600°C pour Si) contrairement à la CVD (1000°C). On élimine ainsi les problèmes de diffusion des dopants par exemple. En outre, les basses températures d'épitaxie impliquent de travailler avec des vitesses lentes (qq. Å/s) afin de laisser le temps aux atomes arrivant à la surface de migrer par diffusion de surface vers des sites cristallographiques. Pour obtenir des films purs, compte tenu de ces vitesses lentes, il est donc nécessaire de travailler avec des vides très poussés, appelé UHV (Ultra- High-Vacuum). Le principe des dépôts est très simple : il suffit d'évaporer le matériau que l'on veut déposer en le chauffant par effet joule, par rayonnement (cellule de Knudsen) ou par bombardement électronique (canon à électrons). En outre, sous UHV, le libre parcours moyen parcouru par un atome est très grand,

ce qui implique que les flux d'atomes évaporés sont directionnels, les atomes se déplaçant en ligne droite sans aucun choc avant de se déposer sur le substrat. C'est pour cette raison qu'on parle de jets moléculaires ou atomiques. Cette technique permet aussi de réaliser des hétéro-épitaxies (dépôt de B sur un support A différent), compte tenu des faibles températures d'épitaxie qui éliminent le mécanisme d'interdiffusion de A et B (contrairement à la CVD). De plus, on dispose d'un grand nombre de moyens de caractérisation in situ qui permettent de contrôler avec une grande précision la qualité chimique (Auger, XPS), et structurale (LEED, RHEED) des dépôts. Cette technique, comme la pulvérisation cathodique, est couramment utilisée pour la synthèse de couches minces magnétiques [4].

I.3.4 : Ablation laser

Cette technique est proche de l'Épitaxie par Jets Moléculaires (MBE) puisqu'elle ne diffère de cette dernière que par le moyen d'évaporer le matériau à déposer. On utilise en effet un faisceau laser de forte intensité envoyé sur une cible constituée du matériau que l'on veut déposer sur le substrat. La différence avec la MBE est qu'on évapore alors des amas d'atomes. L'avantage de cette technique réside a priori dans sa capacité à conserver la stœchiométrie d'un alliage constituant la cible. Ce problème est particulièrement critique dans le cas des supraconducteurs à haut T_C , c'est pourquoi cette technique est surtout utilisée dans ce domaine. En outre, il existe une autre différence importante avec la MBE : dans cette dernière l'énergie des atomes se déposant sur le substrat est uniquement thermique et donc très faible (0,17 eV pour 1000°C) alors qu'elle peut être beaucoup plus importante en ablation laser. La thermalisation des atomes arrivant sur le substrat est donc très différente en MBE qu'en ablation laser, ce qui peut avoir des répercussions importantes sur les mécanismes de croissance [4].

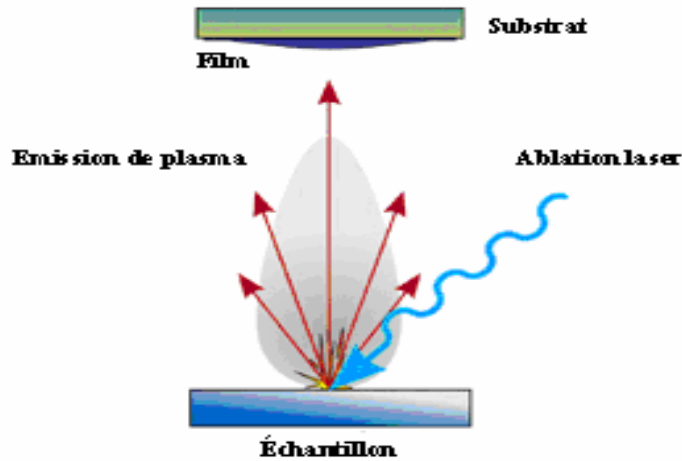


Figure I.3 : Schéma de principe d'ablation laser.

I.3.5 : Dépôt chimique en phase vapeur (CVD) :

Le dépôt en phase vapeur chimique (CVD) est une méthode dans laquelle le ou les constituants d'une phase gazeuse réagissent pour former un film solide déposé sur un substrat chauffé. Les composés volatils du matériau à déposer sont éventuellement dilués dans un gaz porteur et introduit dans une enceinte ou sont placés les substrats [5].

La réaction chimique des composés à la surface génère le produit solide. Cette réaction chimique demande un apport de chaleur du substrat réalisé : soit par effet joule, induction, radiation thermique, ou laser. Les variantes du procédé sont :

- la basse pression donne des dépôts uniformes sur des objets de formes diverses LPCVD (Low Pressure Chemical Vapor Deposition) ; c'est le cas de réacteur à paroi chaude qu'il est chauffé directement.
- l'assistance d'un plasma pour obtenir des dépôts à des températures plus basses, ce qui augmente aussi la qualité et de la vitesse de déposition Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition (PECVD) ou Plasma Assisted Chemical Vapor Deposition (PACVD).
- l'assistance d'un laser permet de localiser sur les pièces différentes zones le recours aux composés organométalliques OMCVD abaissant considérablement les températures d'obtention du dépôt.
- également l'utilisation de composés inorganiques.

Selon la région chauffée on distingue deux types de réaction CVD :

- a- A paroi chaude (hot wall) dans ce cas toute l'enceinte est chauffée.
- b- A paroi froide (cold wall) seul les substrats sont chauffés.

Le principe de la technique CVD, dans le cas de la paroi chaude, et présenté dans la (figure I.4). A titre d'exemple, l'obtention d'une couche de tungstène très réfractaire peut ce faire par la réalisation de la réaction chimique suivante :

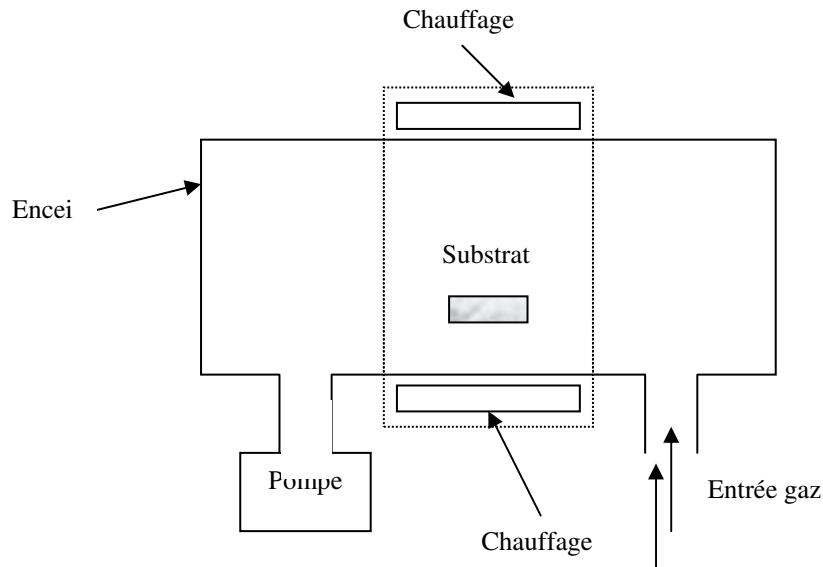
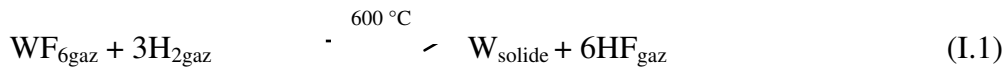


Figure
Schéma

I.4 :
de

*principe de dépôt chimique par phase vapeur
(Four à paroi chaude).*

I.3.6 : Méthode de sol gel

Lors d'une synthèse par voie sol-gel, les précurseurs moléculaires contenus dans la solution de départ (« le sol ») polymérisent suivant divers mécanismes et forment un réseau d'oxydes (« le gel »). Une étape de séchage suivie de traitements thermiques permet d'éliminer les composés organiques pour former le matériau oxyde inorganique. Le procédé sol-gel est particulièrement bien adapté à la fabrication de matériaux homogènes, sous forme de poudres et de films, avec des performances optiques élevées [6].

Les différentes étapes qui interviennent dans la synthèse sol-gel sont schématisées sur la (figure I.5).

Cette technique présente de nombreux avantages. Parmi les plus significatifs, citons la très grande pureté et l'homogénéité des solutions liées au fait que les différents constituants sont mélangés à l'échelle moléculaire en solution, les contrôles de la porosité des matériaux et de la taille des nanoparticules.

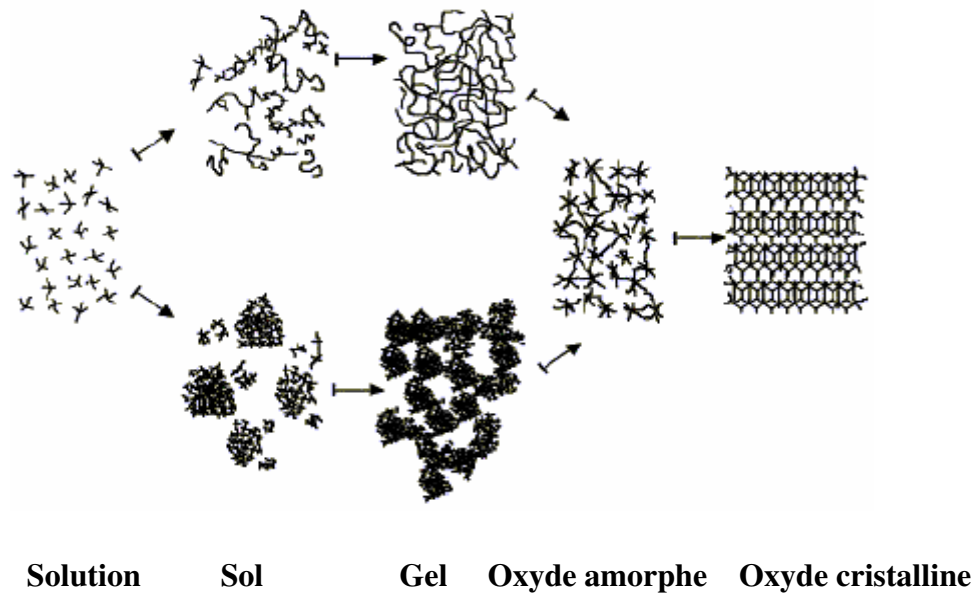


Figure I.5 : Schéma de principe de la synthèse sol-gel d'un oxyde cristallin [7].

La solution élaborée par voie sol-gel permet de réaliser des films par différentes méthodes (dip-coating, spin coating, pulvérisation...). Des matériaux massifs peuvent également être préparés par voie sol-gel lors de l'évaporation rapide du solvant. Enfin, le sol peut aussi réagir avec de l'eau dans un procédé d'émulsion et/ou de séchage pour former des poudres. Il est possible d'obtenir des matériaux hautement poreux dans lequel le réseau solide du gel est maintenu après le séchage. Selon les conditions de mise en oeuvre (en masse, dépôt de films, précipitation...) et de traitement (chimique, physique, thermique...), des matériaux de formes (matériaux massifs, couches minces, fibres, poudres) et de structures (denses, mésoporeux, ultraporeux) très variées peuvent être préparés (figure I.6).

La grande diversité de matériaux obtenus par voie sol-gel fait que ces matériaux sont utilisés dans de nombreuses applications. Un secteur particulièrement exploité est celui de l'optique. L'incorporation de colorants, de semiconducteurs, de particules métalliques, de terres rares permet de développer des systèmes, tels des cellules solaires, des lasers à colorant, des miroirs à conjugaison de phase, des luminophores, ...

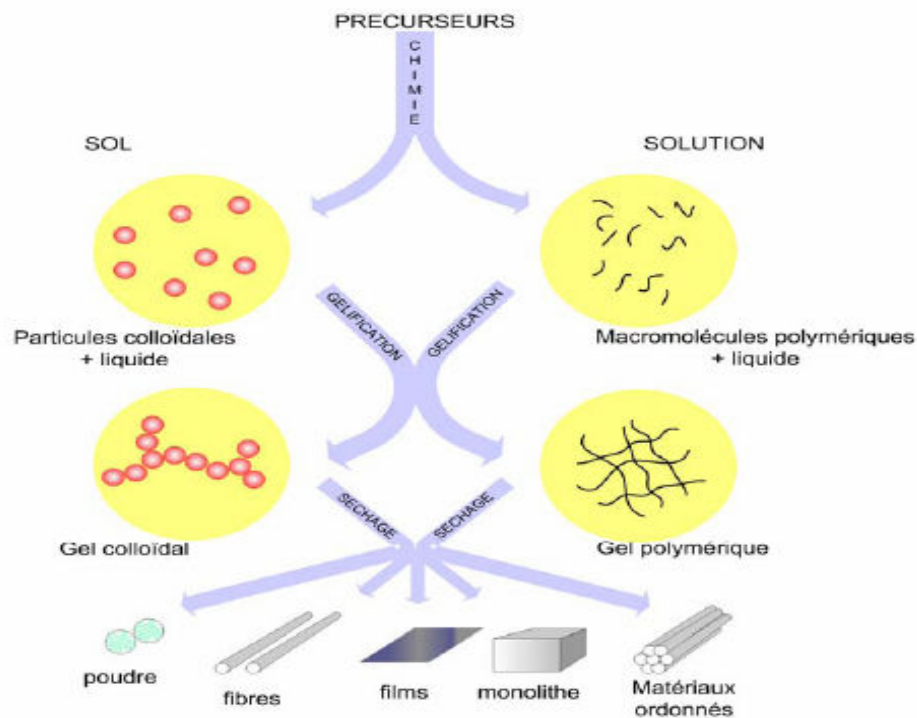


Figure I.6 : Les différents types de mise en forme de matériaux obtenus par voie sol - gel.

I.3.7 : Méthode de spray ultrasonique

I.3.7.1 : Principe général du procédé spray

Une solution de différents composés réactifs est vaporisée, à l'aide d'un atomiseur, sur un substrat chauffé. La température du substrat permet l'activation de la réaction chimique entre les composés [8]. L'expérience peut être réalisée à l'air [9], et peut être préparée dans une enceinte (ou bien dans une chambre de réaction) sous un vide, environ, de 50 torrs [10].

La description de la formation des films par la méthode spray ultrasonique peut être résumée comme suit :

- ❖ Formation des gouttelettes à la sortie du bec.
- ❖ Décomposition de la solution des précurseurs sur la surface du substrat.

1) Les solutions de départ (source) :

La composition de la particule finale est déterminée par les corps dissous ou les réactifs dissous dans le dissolvant (solution de départ) selon le rapport stoechiométrique prédéterminé. Comme précurseurs, on emploie des matériaux, habituellement peu coûteux, tels

que les nitrates, les chlorures et les acétates qui sont rangés dans la catégorie des réactives [11].

L'eau distillée ou l'alcool est souvent employé comme dissolvant.

Dans la solution de base, il est nécessaire d'éliminer les problèmes de solubilité et de ségrégation de phase, où les différents composants se précipitent à des temps différents. Pour pallier à cela et obtenir des solutions homogènes, nous préconisons d'ajouter, pendant la préparation, une petite quantité d'acide (par exemple, nitrique) [12].

La concentration globale de la solution peut être variée de 0.01 à quelque mole /litre.

Notons que ce paramètre a pour effet de changer la taille moyenne des particules fluides éjectées [11].

D'après la littérature, quelques techniques incluent le préchauffage de la solution.

Ce préchauffage peut, quelque fois, être utile et favorise ou accélère la réaction sur le substrat.

Ceci permet d'accroître la vitesse de dépôt et d'améliorer la qualité des films résultants [10].

2) Génération de gouttelettes (transport) :

La taille et l'homogénéité du matériau déposé peuvent être déterminées à partir de la taille des gouttelettes pulvérisées et de la concentration de la solution tandis que sa morphologie peut être également déterminée par la concentration et la vitesse des gouttelettes produite par les atomiseurs [8-11].

Dans le dispositif de dépôt, la solution de base peut être véhiculée jusqu'au substrat par l'effet de la pression d'un gaz. La conduite par pression de gaz a deux avantages, d'une part, l'écoulement peut être commandé avec beaucoup de sensibilité et d'autre part, les gaz peuvent, également, être employés en tant qu'éléments réactifs entrant dans la composition du matériau à déposer tel que O_2 pour ZnO. Cependant, pour la plupart des semi-conducteurs composés, de l'azote (N_2) ou un gaz inerte est employés pour éviter les réactions chimiques, entre les matériaux composés et /ou le dissolvant, qui mèneraient à l'addition des impuretés. Dans certains cas, afin d'empêcher l'oxydation des matériaux, un mélange binaire de N_2 et H_2 est employé en tant que gaz porteur [12].

3) Réaction chimique sur le substrat (dépôt) :

Quand les gouttelettes d'aérosol s'approchent de la surface du substrat chauffé (200-600°C), dans les conditions expérimentales appropriées, la vapeur formée autour de la gouttelette empêche le contact direct entre la phase liquide et la surface du substrat. Cette évaporation des gouttelettes permet un renouvellement continu de la vapeur, donc les gouttelettes subissent la décomposition thermique et donnent la formation de films fortement adhérents [13].

On note que la réaction de décomposition, en phase gazeuse, se produisant sur la surface du substrat est une réaction endothermique qui exige des températures relativement élevées pour la réalisation de la décomposition des solutions utilisées (gouttelettes) arrivant sur des substrats chauffés.

I.3.7.2 : Principe du procédé Spray ultrasonique

Une solution contenant les différents constituants du composé est pulvérisée par un générateur ultrasons de 40KHz qui permet la transformation de la solution au niveau du atomiseur en jet de gouttelettes très fines de 40 μ m sur des substrats qui sont disposés sur un porte substrat chauffé à une température comprise entre 250 et 400°C qui permet l'activation de la réaction chimique. A ces températures, certains produits de la réaction seront immédiatement éliminés (des éléments volatiles), il ne reste que le composé à former (le sulfure de zinc) qui se dépose sur le substrat [14].

I.4 : Mécanisme de croissance des couches minces

I.4.1 : Introduction

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

- La production des espèces ioniques, moléculaires, atomiques appropriées.
- Le transport de ces espèces vers le substrat.
- La condensation sur ce même substrat se fait soit directement soit par l'intermédiaire d'une réaction chimique ou électrochimique afin de former le dépôt solide, cet étape passe souvent trois phases : la nucléation, la coalescence puis la croissance.

I.4.1.1 : La nucléation

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

Les espèces pulvérisées arrivant sur le substrat perdent leurs composantes normales au substrat de leur vitesse et sont physiquement adsorbées par la surface du substrat. Ces espèces ne sont pas thermodynamiquement en équilibre avec le substrat et se déplacent sur toute la surface de celui-ci. Dans cet état, elles interagissent entre elles et forment ce que l'on appelle de "clusters".

Ces "clusters" appelés également nuclei, sont instables et tendent à se désorber. Sous certaines conditions de dépôt, ils entrent en collision avec d'autres espèces adsorbées et commencent à croître. Après avoir atteint une taille critique, ces clusters deviennent

thermodynamiquement stables et la barrière de nucléation est franchie. L'étape de la nucléation est représentée sur la (figure I.7).

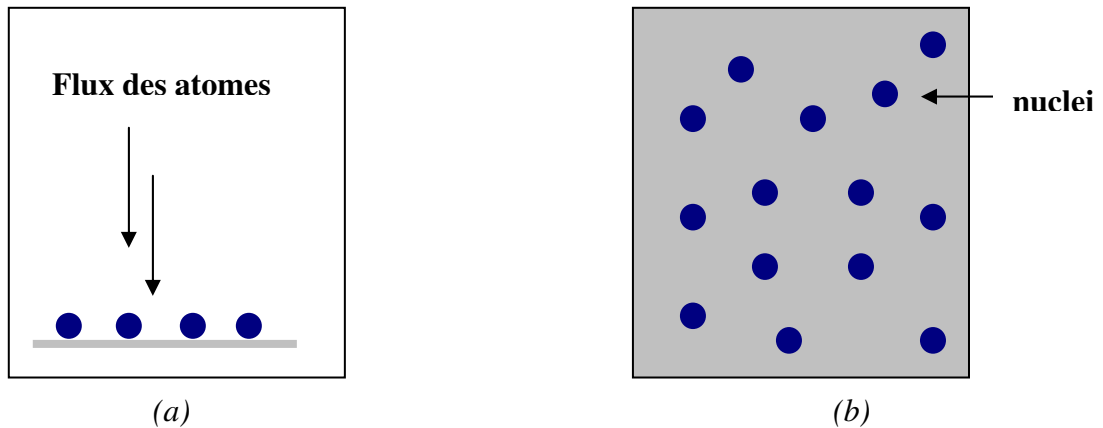


Figure I.7 : Schéma de la nucléation des couches minces.

(a) : l'arrivé des atomes sur un substrat.

(b) : la morphologie du substrat.

I.4.1.2 : la coalescence

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

Un noyau peut croître à la fois parallèlement au substrat par un phénomène de diffusion surfacique des espèces pulvérisées. Il peut également croître perpendiculairement au substrat par apport d'espèces pulvérisées. En général la croissance latérale dans cette étape est beaucoup plus importante que la croissance perpendiculaire. La (figure I.8) représente la phase de la coalescence.

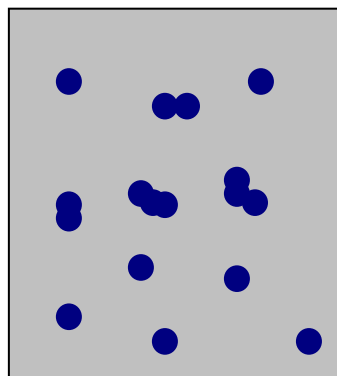


Figure I.8 : schéma qui représente la coalescence.

I.4.1.3 : La croissance

La dernière étape dans le procédé de fabrication du film est l'étape de coalescence dans laquelle les îlots commencent à se regrouper. Cette tendance à former des îlots plus grands est améliorée par la croissance de la mobilité de surface des espèces adsorbées. Cette amélioration est obtenue en augmentant la température du substrat.

Ces plus grands îlots croissent encore, en laissant des canaux et des trous sur le substrat. La structure du film dans cette étape change passant d'un type d'îlots discontinus en un type de réseaux poreux. Un film continu est formé en remplissant les canaux et les trous [15].

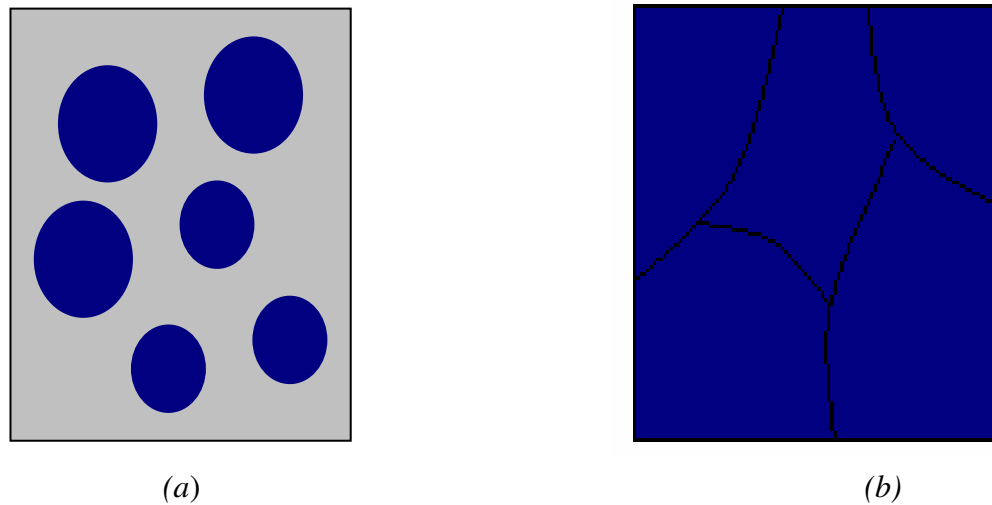


Figure I.9 : la croissance des couches minces.

(a) : étape après coalescence.

(b) : la croissance.

I.4.2 : Energie de surface, modes de croissance

Lorsqu'on dépose un matériau B sur un support A, le matériau B ne va pas s'étaler obligatoirement pour recouvrir la surface de A. Expérimentalement, trois modes de croissance sont observables : le mode de croissance bidimensionnel (2D), où le matériau B se dépose couche atomique après couche atomique sur A, couramment appelé mode de croissance Frank-Van der Merwe. Le mode de croissance tridimensionnel (3D), où le matériau B pousse en îlots 3D sur A. ce mode est appelé Volmer-Weber. Enfin nous avons un mode mixte, appelé usuellement mode de croissance Stranski-Krastanov [4] ; lequel commence par une croissance 2D puis devient 3D au bout d'une certaine épaisseur critique. Tous ces modes sont présentés dans la (figure I.10).

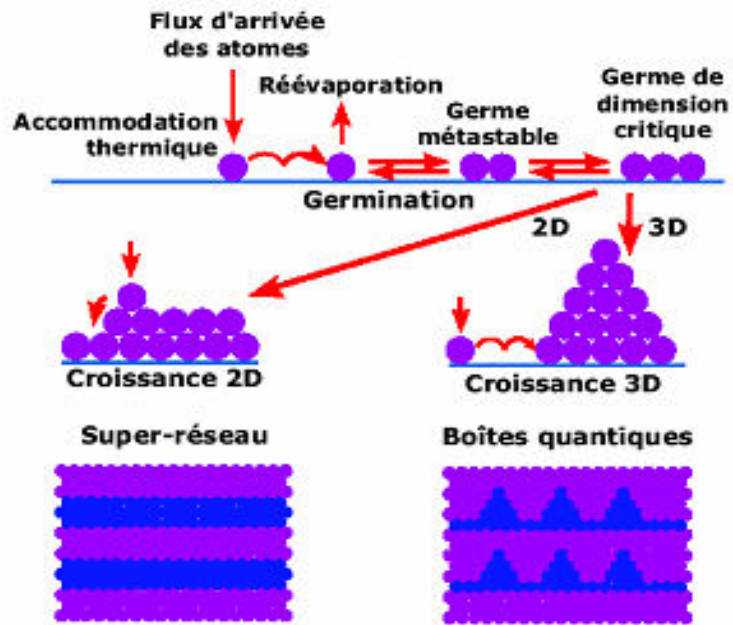


Figure I.10 : les modes de croissance de couches minces [16].

Chapitre II

*Propriétés Physiques de sulfure
de Zinc et leurs Applications*

Nous présentons dans ce chapitre les propriétés générales des semi conducteurs II-VI, et le sulfure de Zinc (la structure cristallographique, la structure électronique des bandes....) et enfin nous résumerons les principales applications technologiques de ZnS.

II.1 : Les propriétés des semi conducteurs II-VI

II.1.1 : Les propriétés physiques et physico-chimique

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

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



Des recherches ont permis d'établir que la phase gazeuse est composée d'atome et de molécules des éléments constituants et que la vapeur de éléments du groupe VI est essentiellement composée de molécules diatomiques ($n = 2$) [17].

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

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

Où K_p est la constante d'équilibre de la réaction. Certaines propriétés physico-chimiques de composés MN ont répertoriées dans le tableau II.1.

Composé	Poids moléculaire	Densité (g/cm ³)	Température de fusion
ZnS- α	97.45	4.102	Transformation allotropique
ZnS- β	97.43	4.087	1800-1900
ZnSe	144.34	5.42	1400
ZnTe	192.99	6.34	1239
CdS- α	144.46	4.82	1750
CdSe- α	191.36	5.81	1350
CdTe	240	6.20	1040
ZnO [5]	81.389	5.642	1975

Tableau II.1 : propriétés physico-chimiques des composés II-VI [18].

II.1.2 : Les propriétés cristallographiques des composés II-VI

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

Sous l'action de fortes pressions extérieures certains de ces composés peuvent acquérir une structure de sel gemme (NaCl), caractérisée par une disposition octaédrique des atomes, bien que ces phases soient instables dans les conditions usuelles, elles peuvent subsister aux basses températures [17].

🚩 Structure blende

Tous les composés II-VI peuvent former de cristaux à structure blende ZnS (figure II.1). Le groupe spatial de ces composés est $F43m$. Chaque maille élémentaire comporte quatre molécules de ZnS, dont les atomes occupent des positions bien déterminées, définies par les coordonnées suivantes : quatre atomes de S dans les positions : $(0,0,0)$; $(0,1/2,1/2)$; $(1/2,0,1/2)$; $(1/2,1/2,0)$ et quatre atomes de Zn dans les positions : $(1/4,1/4,1/4)$; $(1/4,3/4,3/4)$; $(3/4,1/4,3/4)$; $(3/4,3/4,1/4)$.

Tout atome possède un entourage de quatre atomes de l'autre espèce (constituant) placés aux sommets d'un tétraèdre régulier, et se trouvant à une distance $\frac{\sqrt{3}}{4} a$.

Tout atome est entouré de 12 atomes de la même sorte dans la deuxième sphère de coordination, ces derniers se trouvent à une distance de $\frac{1}{\sqrt{2}} a$ de l'atome considéré.

Une caractéristique importante de la structure de la blende est dépourvue de centre d'inversion.

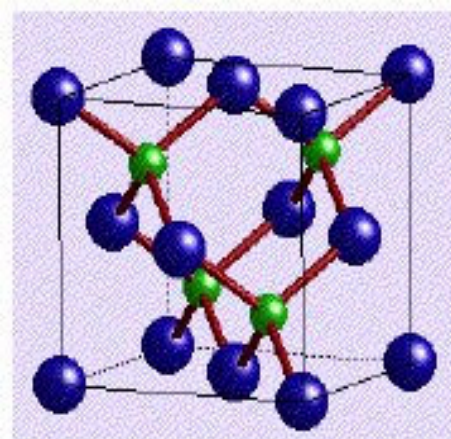


Figure II.1 : Structure de blende de ZnS.

Structure wurtzite

Les composés II-VI peuvent former des cristaux ayant la structure de la wurtzite ou du zincate (ZnO).

Chaque maille élémentaire comporte deux molécules de ZnS (figure II.2), les deux atomes de Zn occupent les positions : $(0, 0, 0)$; $(1/2, 2/3, 1/2)$ et les deux atomes de S occupent les positions : $(0, 0, u)$ et $(1/2, 2/3, 1/2+u)$ avec $u \approx 3/8$. Chaque atome de Zn est lié à quatre atomes de S disposés aux sommets d'un tétraèdre, l'un se trouve à une distance égale à uc et

les autres à des distances égales à $\left[\frac{1}{3}a^2 + c^2 \left(u - \frac{1}{2} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}}$.

Autour de chaque atome on trouve 12 voisins de la 2^{ème} sphère de coordination. Les cristaux à structure wurtzite n'ont pas de centre de symétrie.

Il existe une corrélation étroite entre les structures zinc blende et la wurtzite qui permet d'établir une relation précise entre les paramètres de la maille élémentaire du réseau hexagonal et ceux de la variété cubique du même composé :

$$a \text{ (hexagonal)} = \frac{1}{2}(\sqrt{2}a) \text{ (cubique)} = \left(\frac{1}{\sqrt{2}} a \right) \text{ (cub)}. \quad (\text{II.3})$$

$$c \text{ (hexagonal)} = \left(2 \frac{\sqrt{3}}{3} \right) a \text{ (cubique)} = \left(\frac{2}{\sqrt{3}} \right) a \text{ (cub)} [17].$$

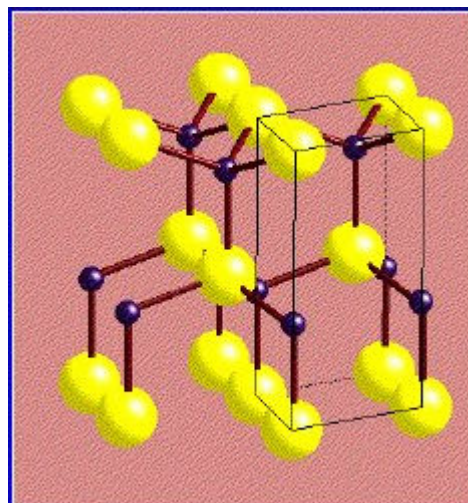


Figure II.2 : Structure de wurtzite de ZnS.

composés II-VI	Structure cristalline	Paramètre du réseau (Å)	Facteurs d'ionicité
ZnS	ZB W	a =5.42 a =3.82 c =6.26	0.62
ZnSe	ZB W	a =5.66 a =4.00 c =6.54	0.63
ZnTe	ZB W	a =6.10 a =4.27 c =6.99	0.61
CdS	ZB W	a =5.82 a =4.16 c =6.75	0.69
CdSe	ZB W	a =6.05 a =4.29 c =7.01	0.70
CdTe	ZB W	a =6.48 c =4.57 c =7.47	0.67

ZB : Zinc Blende
W : Wurtzite

Tableau II.2 : quelques propriétés des composés II-VI.

II.1.3 : Structure de bande des composés II-VI

Les extremums de la structure de bandes des semiconducteurs II-VI sont situés au centre de la zone de Brillouin [19]. Les semiconducteurs II-VI ont une bande de conduction qui est due à l'orbitale 5s de l'atome de la colonne II et une bande de valence qui est due à l'orbitale 3p de l'atome de la colonne VI [20].

Les états les plus bas correspondant aux points de symétrie de la bande de conduction des composés II-VI ont tendance à être les niveaux s.

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

Par la méthode du pseudo-potentiel, D.Brust a calculé la formule de dispersion $E(K)$ de ZnSe, cette même méthode a été utilisée pour le calcul dans CdTe, ZnS et ZnTe. Dans les premiers calculs on ne tenait pas compte des interactions spin-orbite mais la prise en compte de ces considérations modifie les structures de bandes essentiellement par éclatement de certaines dégénérescences. On indexe la valeur de l'éclatement par le symbole Δ_{S0} [21].

La différence notable existant entre les potentiels agissant sur un électron dans un réseau wurtzite idéal et dans un réseau sphalérite est mise en évidence par la différence relativement petite des champs cristallins et des zones de Brillouin.

A cause de la perturbation du champ cristallin, la structure wurtzite a une bande de valence différente de celle de la sphalérite. Pour déterminer les niveaux de valence de cette dernière ; on introduit dans l'Hamiltonien de la bande de valence de la sphalérite, la valeur de la perturbation du champ cristallin. Les sous bande de valence B est séparée de A par une distance (énergie du champ cristallin) et les sous bande C se trouvent à la distance .Chaque sous bande est doublement dégénérée [17].

II.2 : Le sulfure de zinc

II.2.1 : Introduction

L'activité est centrée sur le Sulfure de Zinc (ZnS), et ses alliages. Comme la plupart des autres filières de semiconducteurs à large bande interdite, le ZnS a d'abord été étudié dans les années 70 avant d'être délaissé en microélectronique. L'étude et la croissance de ce matériau reviennent en force depuis ces deux dernières années en raison de ses propriétés fondamentales attractives, des progrès techniques réalisés en matière de synthèse et d'épitaxie de films minces et des premiers résultats indiquant la possibilité de convertir la conductivité de ce semiconducteur du type n vers le type p.

Le Sulfure de Zinc (ZnS) est un semiconducteur de large gap par conséquent, transparent. Une discussion assez détaillée de leurs propriétés importantes est donnée dans ce chapitre. ZnS présente un ensemble de propriétés qui permettent son utilisation dans un certain nombre d'applications : dans le domaine optique, ZnS peut être employé comme réflecteur, en raison de son indice de réfraction élevé [22], et filtre diélectrique en raison de sa transmittance élevée dans la gamme visible [23]. Le ZnS peut également trouver son application en optoélectronique ; comme matériel principale pour les diodes luminescentes ; et les types de rayons cathodiques [24-26], électroluminescence [27].

II.2.2 : Les avantages principaux de ZnS

Les principaux avantages de ZnS sont les suivants :

- Non toxique pour l'environnement.
- Le gap du ZnS est plus large ce qui permet au photon d'énergie plus élevée d'être transmis et augmente l'absorption de la lumière au niveau de la couche absorbante [28].
- Une énergie de liaison d'exciton relativement élevée (34 meV).
- Module de cisaillement très grand ~ 45.5 Gpa (indique la stabilité de cristal), par exemples : 18.35 pour ZnSe, 32.60 pour la GaAs, 51.37 pour le silicium.
- Indice de réfraction élevé (2.35) [22].

- produit un meilleur accord de réseau avec des absorbons ayant des bandes d'énergie dans la gamme (1,3-1,5 eV) [29].

II.2.3 : Propriétés générales de ZnS

II.2.3.1 : Propriétés cristallographiques

Le sulfure de zinc cristallise selon deux configurations principales représentées sur la (figure II.3) l'une est cubique et l'autre est hexagonale.

Le réseau de la blende ZnS (sphalérite, structure cubique) est une variante du réseau du silicium, puisqu'il est constitué de deux réseaux cubiques faces centrés, l'un de Zn et l'autre de S, décalés du quart de la diagonale principale.

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

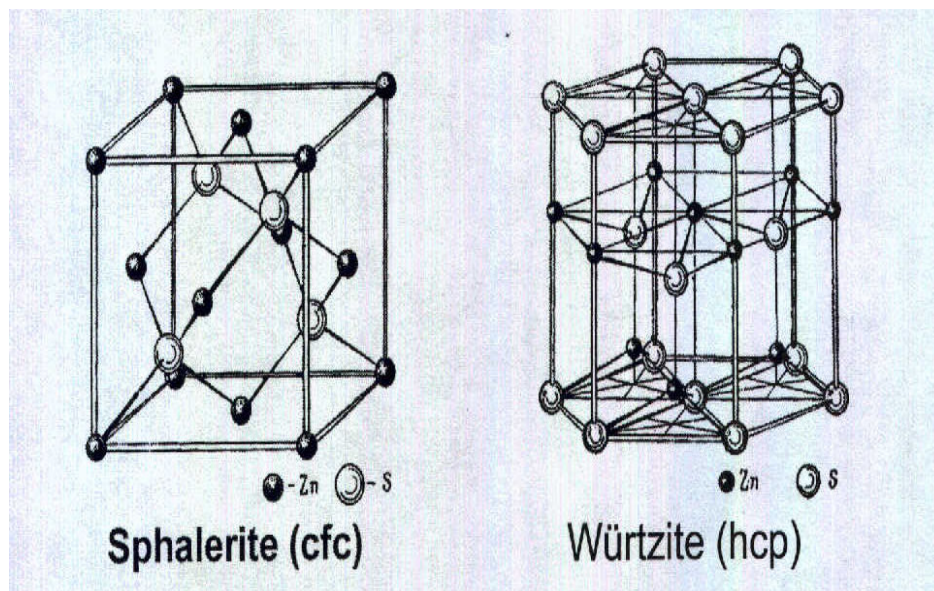


Figure II.3 : Les deux structures principales dans lesquelles cristallisent le composé ZnS.

❖ Caractéristiques structurales de structure ZnS Blende

Motif formulaire	ZnS	Principales données numériques
Maille et mode de réseau	Cubique F $a = 5.409 \text{ \AA}$ $Z = 4$, $\rho = 4.1 \text{ g.cm}^{-3}$	Compacité : $\tau = 0.702 (0.66)$ Distances interatomiques $d_{c-c} = 2.342 \text{ \AA}$ ($r_{\text{Zn}^{2+}} = 0.74 \text{ \AA}$ $r_{\text{S}^{2-}} = 1.84 \text{ \AA}$) Coordinance [Zn ²⁺] = 4 [S ²⁻] = 4
	Translations de réseau + (0, 0, 0) + (1/2, 1/2, 0) + (1/2, 0, 1/2) + (0, 1/2, 1/2)	
Motif périodique	ZnS	
Positions atomiques	Zn ²⁺ 0, 0, 0 S ²⁻ 1/4, 1/4, 1/4	

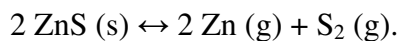
❖ **Caractéristiques structurales de structure ZnS wuritzite**

Motif formulaire	ZnS $Z' = 2$	Principales données numériques
Maille et mode de réseau	Hexagonale $a = 3.811 \text{ \AA}$, $c = 6.23 \text{ \AA}$ $\rho = 3.98 \text{ g.cm}^{-3}$	Compacité : $\tau = 0.702 (0.66)$ Distances interatomiques $d_{c-c} = 2.342 \text{ \AA}$ ($r_{\text{Zn}^{2+}} = 0.60 \text{ \AA}$ $r_{\text{S}^{2-}} = 1.84 \text{ \AA}$) Coordinance [Zn ²⁺] = 4 [S ²⁻] = 4
	Translations de réseau + (0, 0, 0)	
Motif périodique	Zn ₂ S ₂ $Z = 1$	
Positions atomiques	Zn ²⁺ : (0, 0, 0) (2/3, 1/3, 1/2) S ²⁻ : (0, 0, 5/8) (2/3, 1/3, 1/8)	

II.2.3.2 : Propriétés thermodynamiques de sulfure de zinc

Le sulfure de zinc possède, la plus haute température de fusion parmi tous les autres semiconducteurs II-VI, d'où la difficulté d'établissement de son diagramme d'équilibre.

La réaction de formation du composé s'écrit :



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

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

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

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

H° et S° sont donnés expérimentalement par :

ΔH° (298°C) de ZnS (β) = 48.5 Kcal/mol, ΔH° (298°C) de ZnS (α) = 45.3 Kcal/mol, ΔS° (298°C) de ZnS (α) = 13.8 Kcal/mol

II.2.3.3 : Structure électrique de bandes

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

- ❖ Zinc (Zn) : [Ar] 4d¹⁰5s².
- ❖ Soufre (S) : [Ne] 3s² 3p⁴.

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

Le ZnS est un semi conducteur à gap directe [30] comme ZnO (figure II.4), le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence est situé au point Γ de la zone de Brillouin. La bande interdite est de l'ordre de 3.65 eV, lui permet des transitions verticales entre la bande de valence et la bande de conduction, et aussi d'avoir des transitions radiatives.

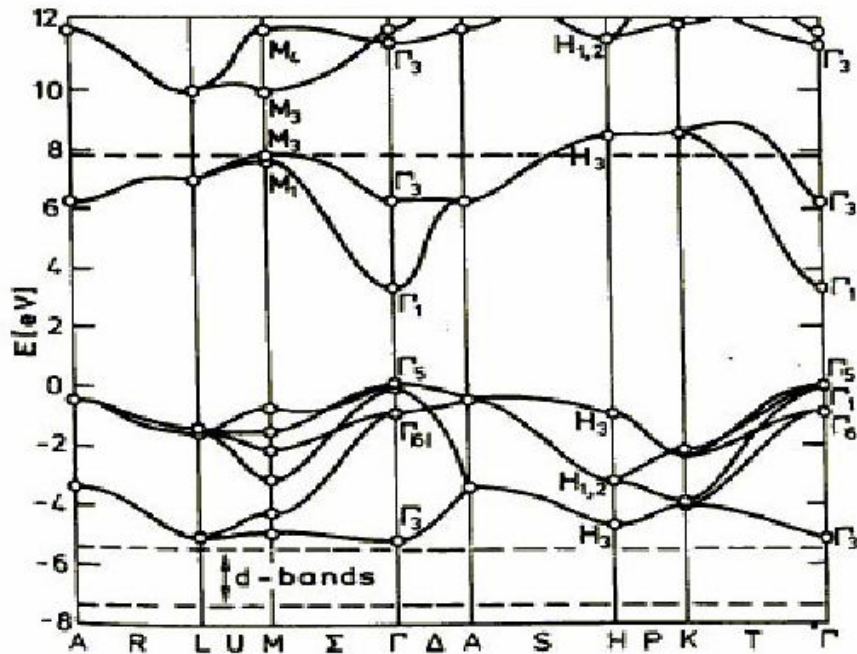


Figure II.4: Structure des bandes d'énergie de ZnO [31].

II.2.3.4 : Propriétés optiques de ZnS

La transparence optique du ZnS dans les régions visibles du spectre solaire est une conséquence de son large gap ($E_g = 3.65$ eV), le seuil fondamental d'absorption de ZnS se situant dans l'ultraviolet. ZnS est transparent au dessous du niveau de l'absorption à presque 340 nm, bien qu'il soit possible de trouver quelques absorptions qui commencent entre 400 et 440 nm ceci est dû aux déviations de la stœchiométrie.

La forme du spectre d'absorption intrinsèque peut être observée seulement sur les couches minces à cause de leur grand coefficient d'absorption [32].

Le Sulfure de Zinc (ZnS) est un matériau à gap direct [30]. Il y a une certaine anomalie dans la littérature concernant l'énergie du gap; Vamage et Yshokawa réclament que le gap d'énergie à la température ambiante de ZnS est de 3.6eV, tandis qu'une bande de valence à la transition de niveau de donneur à 3.3eV explique le fait qu'une plus petite valeur (typiquement 3.4 eV) est souvent rapporté. Ainsi, le gap à la température ambiante de ZnS peut être placé dans la gamme 3.6 à 3.7 eV [33].

L'indice de réfraction de rang ZnS de 2,41 à 0,5 μm à 2,29 à 1.1 μm . Ces indices s'étalent avec sa transparence élevée, ce qui rend proche de l'idéal comme un antireflet.

II.2.3.5 : Propriétés électriques de ZnS

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

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

Le ZnS non dopé a une résistivité très élevé (~70000 Ωcm). Olsen et al [34] ont trouvé une résistivité plus faible que 0.64 Ωcm en couches minces. Le ZnS peut être dopé soit un excès Zn ou par l'utilisation des dopants substitutionnels comme Al ou In [34] [35]. La mobilité des électrons est supérieure 750 cm^2/vs , la mobilité des trous est considérablement inférieur 10 cm^2/vs .

Dans le tableau ci-dessous, nous avons récapitulé l'ensemble des caractéristiques physico-chimiques de ZnS.

Nom chimique	Formule chimique	couleur	Structure cristallographique	Masse Moléculaire (g/mol)	Densité (g/cm ³)	Point de fusion (°C)	Enneigé de liaison Excitonique (meV)
Sulfure de zinc	ZnS	jaune à brun jaune pouvant aller jusqu'au noir	Hexagonal Wurtzite	97.45	3.6à 4.1	1800	30

Tableau II.3 : caractéristique physico-chimique de ZnS.

II.3 : Différent type de défauts dans le ZnS

Les défauts présents dans le ZnS dépendent de la méthode de croissance et des conditions d'élaboration de ce matériau. On pourra énumérer les défauts suivants :

- défauts ponctuels (interstitiels, lacunes, atomes étranger).
- défauts linéaires (dislocations et sous joints de grains).
- défauts plans (macles, joints de grains).

Il existe d'autres types de défauts d'ordre thermique (phonon) ou électrique (électrons, trou, excitons).

II.4 : Les applications de ZnS

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

II.4.1 : Application aux photopiles solaires

Les progrès réalisés durant les dernières années dans la filière des photopiles solaires en couches minces à base de ZnS sont remarquables.

La structure de base d'une telle cellule est donnée par la (figure II.5):

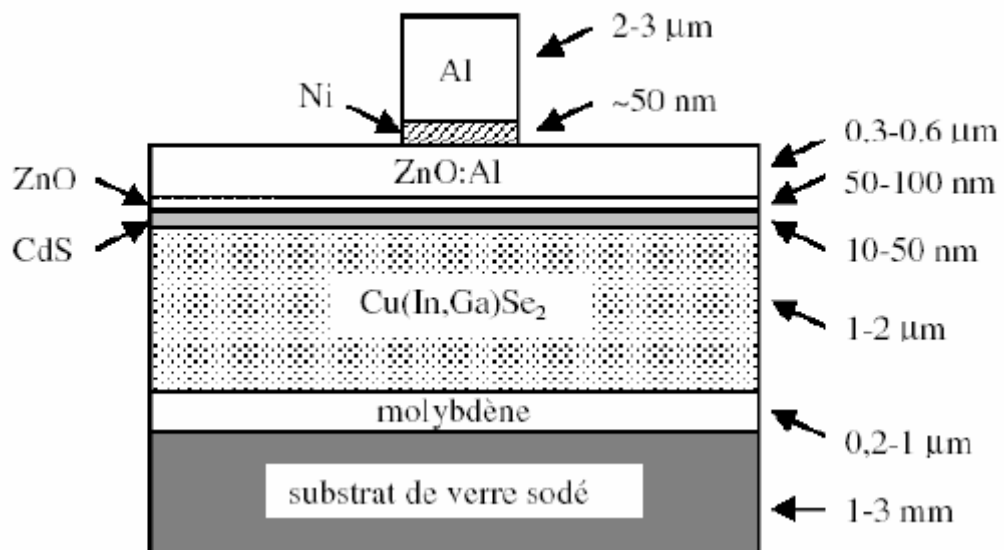


Figure II.5 : Schéma simplifié d'une photopile en couches minces de type CIGS.

Éléments principaux dans la photopile en couches minces, à savoir:

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

A ceci est parfois ajouté une couche anti-reflet (MgF₂). Ces matériaux ne sont bien évidemment pas choisis au hasard et doivent posséder des propriétés physico-chimiques bien particulières que nous allons voir maintenant.

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

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

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

- ❖ une bande interdite intermédiaire permettant une transition «souple » entre celle du semi-conducteur et celle de l'OTC, soit une valeur comprise entre 2,4 et 3,2 eV.
- ❖ une conductivité de type n pour former la jonction avec la couche absorbante qui est, elle, de type p; de plus, afin d'éviter les effets de fuites de courant, sa conductivité doit être plus faible que celle de la couche absorbante, soit de l'ordre de $10^{-3} (\Omega\text{cm})^{-1}$
- ❖ elle doit être morphologiquement très homogène pour éviter tout effet de court circuit au niveau des joints de grains

II.4.2 : Applications Optoélectroniques dans les régions visibles et UV

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

L'énorme potentiel pour l'usage de ZnS dans les applications optoélectroniques peut être expliqué dans le (tableau II.4).

matériau	Structure cristalline	paramètres de la maille		Energie de gap (eV)	Energie de cohésion (eV)	Energie de fusion (eV)	Energie d'excitons (eV)
		A (Å)	C (Å)				
ZnO	Wurtzite	3.25	5.207	3.37	1.89	2248	60

ZnS	Wurtzite	3.82	6.261	3.8	1.59	2103	30
ZnSe	Zinc blende	5.66		2.7	1.29	1793	20
GaAs	Zinc blende	5.65		1.43	-	-	4.2
GaN	Wurtzite	3.19	5.185	3.39	2.24	1973	21
6H-SiC	Wurtzite	3.18	15.117	2.86	3.17	>2100	-

Tableau II.4 : *La comparaison des principales propriétés des composés Semiconducteurs.*

D'autres part, le développement de laser bleus et UV permet de réduire le diamètre de focalisation du faisceau émis, et donc, la mise au point de têtes de lecteurs capables de lire des données stockées en grande densité [32].

Chapitre III

*Techniques d'élaboration et
caractérisation des couches
minces de sulfure de zinc*

La première partie de ce chapitre aborde le système de dépôt utilisé pour la fabrication des couches minces du ZnS. Tandis que la seconde partie aborde les techniques de caractérisation utilisées pour mesurer les différentes propriétés des couches minces du ZnS.

III.1 : La technique de spray ultrasonique

III.1.1 : Montage utilisé

Il s'agit d'un bâti réalisé au laboratoire des couches minces et interfaces de l'université de Constantine et construit à partir des éléments simples auquel nous avons apportés des modifications de façons à réaliser des films homogènes le Sulfure de Zinc (figure III.1).

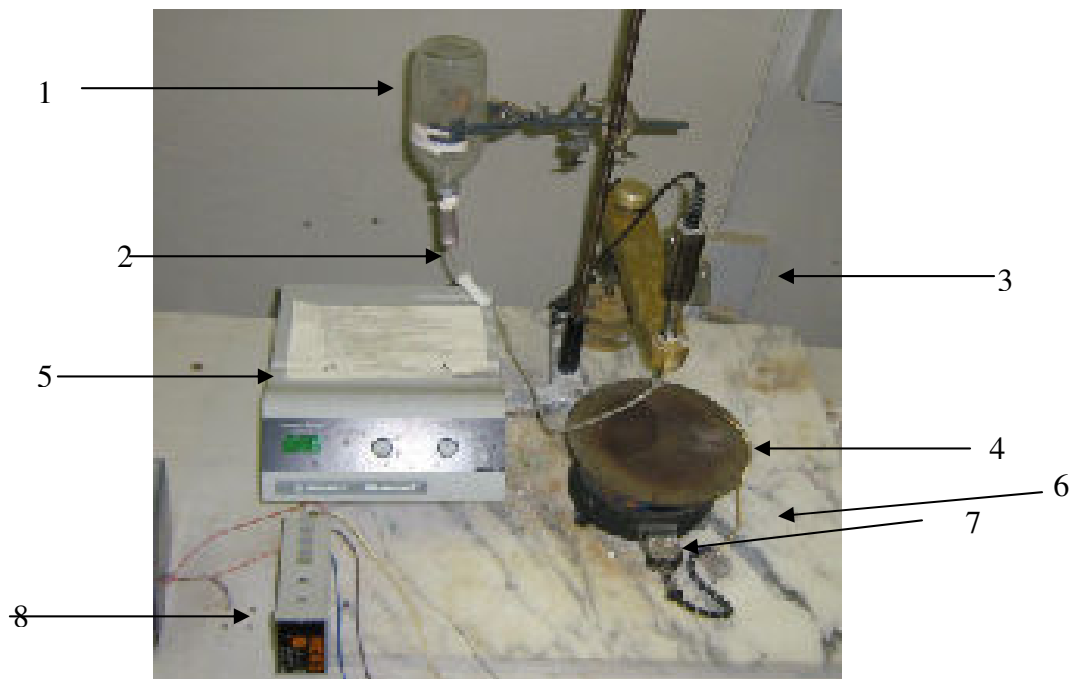


Figure III.1 : Le dispositif complet de la technique Spray ultrasonique.

Désignation :

N°	Désignation
1	Flacon porte solution
2	Contrôleur de débit
3	Atomiseur
4	Porte substrat
5	Générateur ultrason de 40 KHz
6	Thermocouple
7	Résistance
8	Régulateur de température

III.1.2 : Élément du montage

Les principaux éléments du montage sont :

- Un porte substrat : c'est un plateau de diamètre 25cm, chauffé par effet joule, dont la température peut être réglée à l'aide d'un régulateur de température qui est relié à un thermocouple de type K(chromel-allume).
- Un flacon porte solution : alimente un atomiseur à faible débit.
- Un générateur ultrason à fréquence de 40 KHz : qui permet de transformer la solution au niveau du atomiseur en un jet de gouttelettes très fines de 40µm et placé en position inférieure du cylindre dans un support à hauteur réglable afin de contrôler la distance bec-substrat.

Les solutions utilisées : Dans notre travail, nous avons utilisé trois solutions : Acétate de Zinc ($C_4H_6O_4Zn \cdot 2H_2O$), Nitrate de Zinc ($N_2O_6Zn \cdot 6H_2O$), et Chlorure de Zinc ($ZnCl_2$), les solutions utilisées ont une grande pureté chimique. Ces solutions sont généralement utilisées pour le dépôt de ZnS.

III.2 : Procédure expérimentale

III.2.1 : Choix du substrat de dépôt

La réalisation des couches de Sulfure de Zinc sera effectuée sur des substrats en verre, le choix du verre comme substrat de dépôt a été fait en raison du bon accord de dilatation thermique qu'il présente avec le ZnS ($\alpha_{\text{verre}} = 8.5 \times 10^{-6} K^{-1}$, $\alpha_{\text{ZnS}} = 7.2 \times 10^{-6} K^{-1}$) [32], de manière à minimiser les contraintes à l'interface couche- substrat, et pour des raisons économiques, on peut espérer améliorer les couches (meilleure adhérence, bonne structure et une meilleure activité piézoélectrique) avec des substrats monocristallines. D'autre part les substrats en verre s'adaptent bien pour la caractérisation optique de nos films.

III.2.2 : Préparation des substrats

Le dépôt de ZnS s'effectuera sur des substrats de verre de 2000 μm d'épaisseur environ et présentent une résistivité de $10^{13} \Omega\cdot\text{cm}$. Les substrats sont découpés par un stylo à pointe en diamant en carré de surface de $(20*8 \text{ mm}^2)$.

La qualité du dépôt et par suite celle de l'échantillon dépend de la propreté et de l'état de surface du substrat. Son nettoyage est donc une étape très importante : il faut éliminer toute trace de graisse et de poussière et vérifier que la surface du substrat ne comporte, à l'œil, ni rayures ni défaut de planéité. Ces conditions sont indispensables à la bonne adhérence du dépôt sur le substrat, et son uniformité (épaisseur constante). Ces substrats sont nettoyés suivant les étapes suivantes :

- Nettoyage avec trichloréthylène pendant 15 min.
- Nettoyage avec l'acétone pendant 15 min.
- Lavage dans le méthanol à température ambiante pour éliminer les traces de graisses et d'impuretés accrochées à la surface du substrat. Toutes les étapes de nettoyage se font un bain à ultrason.
- Et enfin, Séchage à l'aide d'un séchoir. On évite de toucher la surface du substrat, pour éviter toute contamination.

III.2.3 : Procédure de dépôt

La procédure de dépôt vient tout de suite après la préparation des substrats et présente en plusieurs étapes :

On place le porte substrats au dessus d'une résistance dont l'alimentation est reliée à un régulateur de température, le porte substrats est chauffé à partir de la température ambiante progressivement jusqu'à la température choisi pour le dépôt pour éviter le choc thermique des substrats. Lorsque le chauffage est réalisée, on fixe le débit de la solution (l'amplitude) du signal ultrason et le type de pulsation (dans notre travail nous avons utilisé des pulsation continues), des gouttelettes très fines sont pulvérisées sur le substrat chauffé. Ce qui permet l'activation de la réaction chimique entre les composée, le dissolvants évapore en raison de la réaction endothermique des deux composés formant la couches mince. A la fin du dépôt, on laisse les substrats refroidis au dessus du port substrat jusqu'à la température ambiante, ensuite on récupère nos échantillons.

III.2.4 : Conditions expérimentales

Dans notre travail, un certain nombre des paramètres ont été variées pour l'étude du dépôt des couches de ZnS, ces paramètres expérimentaux sont les suivants:

- La température de substrat qui varie entre 250 °C et 400 °C.
- la solution utilisée, nous avons utilisé trois solutions : Nitrate de Zinc, Acétate de zinc et Chlorure de Zinc comme source de zinc et thiourée $CS(NH_2)_2$ comme source de soufre.

Les paramètres fixes sont les suivants :

- La molarité de la solution : 0.1M pour trois solutions et 0.05M pour la thiourée.
- Le temps de dépôt : 10 min.
- La quantité de solution : 100 ml.

III.3 : Techniques de caractérisation

Partie A - Caractérisation optique

III.3.1 : Mesure de la transmittance

Les méthodes optiques permettent de caractériser un grand nombre de paramètre. Elles présentent l'avantage par rapport aux méthodes électriques d'être non destructives et n'exige pas la réalisation, toujours délicate, de contacts ohmiques.

On peut distinguer deux types de méthodes optiques :

- Les méthodes qui étudient la réponse optique du matériau à une excitation telle que photo et cathodo-luminescence.
- Les méthodes qui analysent les propriétés optiques du matériau telles que ; les mesures de transmittance et de réflectance, et les mesures ellipsométriques. Ces mesures spectroscopiques permettent de déterminer l'indice de réfraction optique, l'épaisseur du matériau et le gap optique.

III.3.1.1 : La spectroscopie UV-visible

Les domaines de la spectroscopie sont généralement distingués selon l'intervalle de longueur d'onde dans lequel les mesures sont faites. On peut distinguer les domaines: ultraviolet visible, infrarouge et micro-onde. Dans notre cas, nous avons utilisé un spectrophotomètre enregistreur à doubles faisceaux, dont le principe de fonctionnement est représenté sur la (figure III.2). Nous avons pu tracer des courbes représentant la variation de la transmittance, en fonction de la longueur d'onde dans le domaine de l'UV-visible et dont la gamme spectrale (200-800nm). En exploitant ces courbes il est possible de calculer l'épaisseur

des films, ainsi que des caractéristiques optiques ; le seuil d'absorption optique, le coefficient d'absorption, la largeur de bande de valence et l'indice de réfraction.

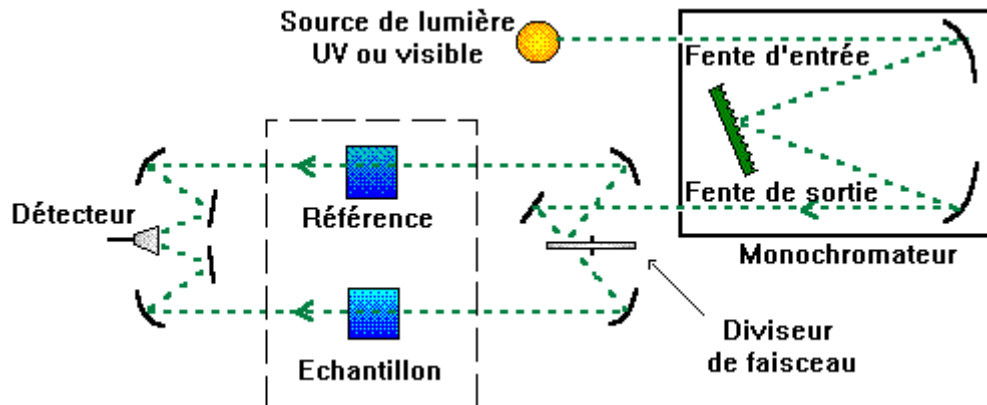


Figure III.2 : Représentation schématique du spectrophotomètre.

III.3.1.2 : Les spectres de transmittance

Le coefficient de transmission, ou transmittance T , est défini comme étant le rapport de l'intensité lumineuse transmise à l'intensité de lumière incidente [36].

Pour avoir les courbes de transmittance, nos couches de ZnS, ont été déposées sur les substrats en verre. Ce dernier est indispensable, car il n'absorbe pas la lumière dans le domaine spectral étudié. Un substrat vierge dans le faisceau de référence du spectrophotomètre, a été utilisé pour le tracé des spectres, un ordinateur connecté à cet appareil reproduit les spectres représentant la transmittance, en fonction de la longueur d'onde du faisceau incident.

Un exemple de ces spectres est représenté sur la (figure III.3), où nous distinguons deux domaines :

- Un domaine vers de grandes longueurs d'onde, où la transmittance présente une série de franges d'interférences dues aux réflexions multiples dans la couche de ZnS. Ce domaine nous permettra de déterminer l'épaisseur de la couche et l'indice de réfraction.
- Le second domaine, où la transmittance commence à décroître rapidement, nous servira pour la détermination du seuil d'absorption optique.

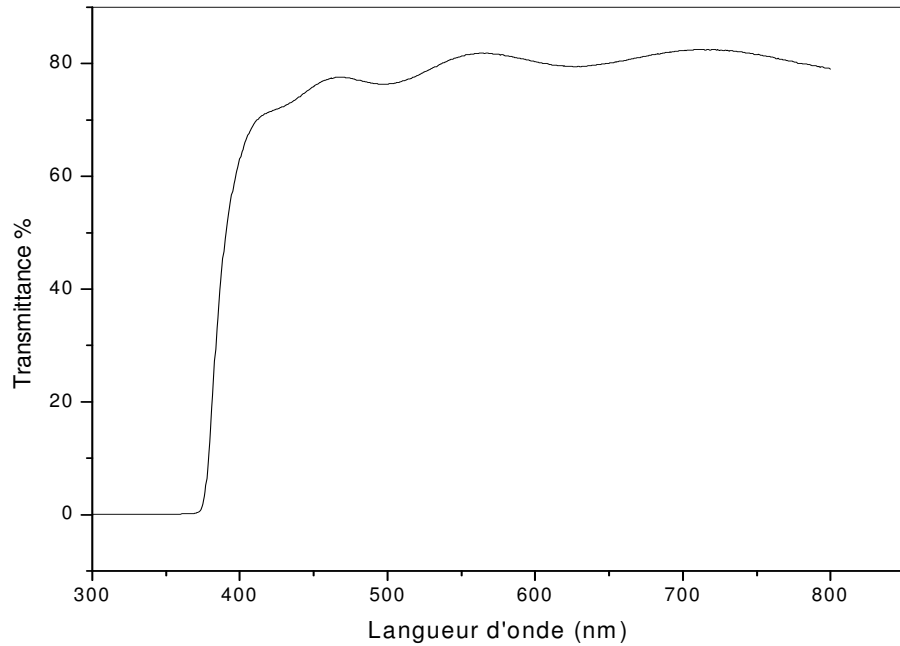


Figure III.3 : Spectre de transmittance en fonction de la longueur d'onde.

III.3.1.3 : Les spectres d'absorption

Pour déterminer le coefficient d'absorption (α), nous avons utilisé la relation de Bouguer-Lambert-Beer ou souvent appelée tout simplement ; la loi de Beer [37] :

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

Si on exprime la transmittance, T, en (%), le coefficient d'absorption est donné par :

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

Cette relation approximative est établie, en négligeant la réflexion à toute les interfaces; air/couche, air/substrat et couche / substrat [38]. 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. En balayant tout de domaine d'énergie, sur la (figure III.4), nous avons tracé la variation typique du coefficient d'absorption en fonction de l'énergie des photons incidents ($h\nu$).

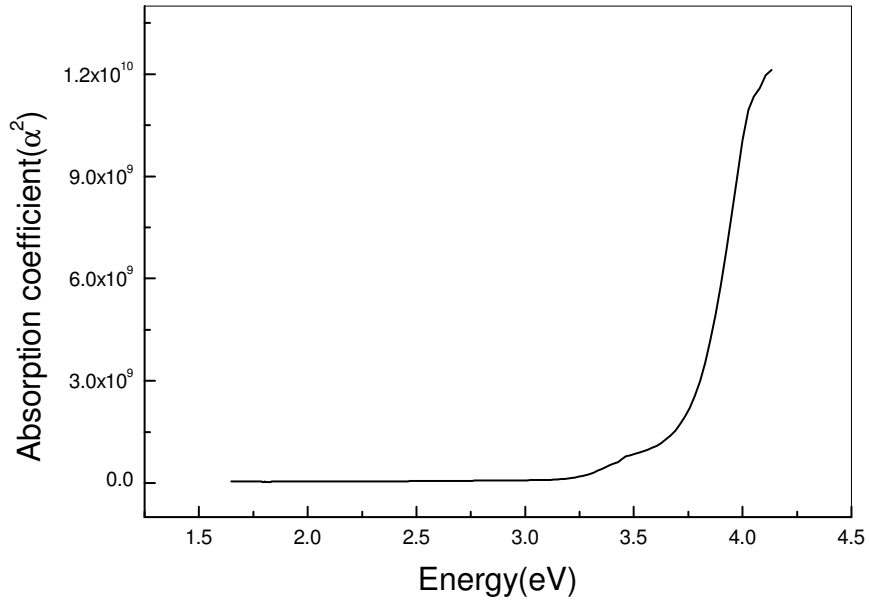


Figure III.4 : Variation du coefficient d'absorption en fonction de l'énergie des photons.

III.3.1.4 : Détermination de la largeur de queue de bande

Sur la (Figure III.5) nous avons reporté en coordonnées semi-logarithmiques la variation du coefficient d'absorption, en fonction de l'énergie des photons. Dans cette région, appelée la région d'Urbach, le coefficient d'absorption peut être exprimé par la relation suivante [39].

$$\alpha = \alpha_0 \cdot \exp(h\nu/E_{00}) \quad (\text{III.3})$$

En calculant la pente logarithmique, $1/E_{00}$ dans cette région, le désordre du film, E_{00} , en prenant l'inverse de cette pente, peut être donc déduit.

III.3.1.5 : Détermination du seuil d'absorption optique

Dans le domaine de forte absorption ($\alpha > 10^4 \text{ cm}^{-1}$), la relation reliant le coefficient d'absorption α à l'énergie des photons $h\nu$ est donné par :

$$(\alpha \cdot h\nu)^{1/2} = B(h\nu - E_g) \quad (\text{III.4})$$

Où B est une constante et E_g définit le seuil d'absorption optique [39,40]. La représentation graphique de $(\alpha \cdot h\nu)^{1/2}$ en fonction de l'énergie (figure III.5), représente une partie linéaire, dont l'intersection avec l'axe des énergies donne le gap optique E_g .

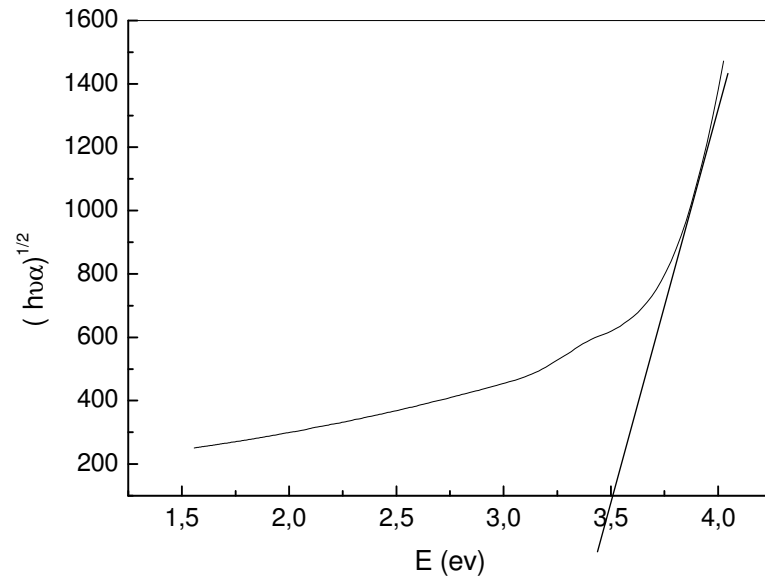


Figure III.5 : Détermination du gap d'énergie par la méthode d'extrapolation à partir de la variation de $(ah\nu)^{1/2}$ en fonction de $h\nu$ pour une couche mince de ZnS.

III.3.2 : Mesure de l'épaisseur

Nous avons utilisé deux méthodes pour mesurer les épaisseurs de nos échantillons.

III.3.2.1 : Le profilomètre (mesure mécanique)

Le profilomètre est utilisée pour mesurer le profil extérieur vertical d'un échantillon. Une micro aiguille est abaissée sur l'échantillon posé sur une estrade de haute précision. Le diamètre de cette estrade est 125mm, sa translation suivant l'axe des x et l'axe des y est respectivement 800 et 20 mm (figure III.6). L'estrade translate l'échantillon (selon une vitesse et une longueur précisées par l'utilisateur), faisant déplacer l'aiguille en haut et en bas verticalement au cours de son déplacement le long de la surface. Le mouvement vertical de l'aiguille est mesuré électriquement et converti en format numérique. Avec cet appareil, un échantillon avec une surface raisonnablement dure et une gamme verticale de 100Å à 655KÅ peut être mesuré. La résolution verticale peut être aussi basse que 10Å (elle est de 5Å à une gamme vertical de 655KÅ). Le profil topographique est visualisé sur écran et sauvegardé sur disque dur de l'ordinateur pour traitement ultérieur.

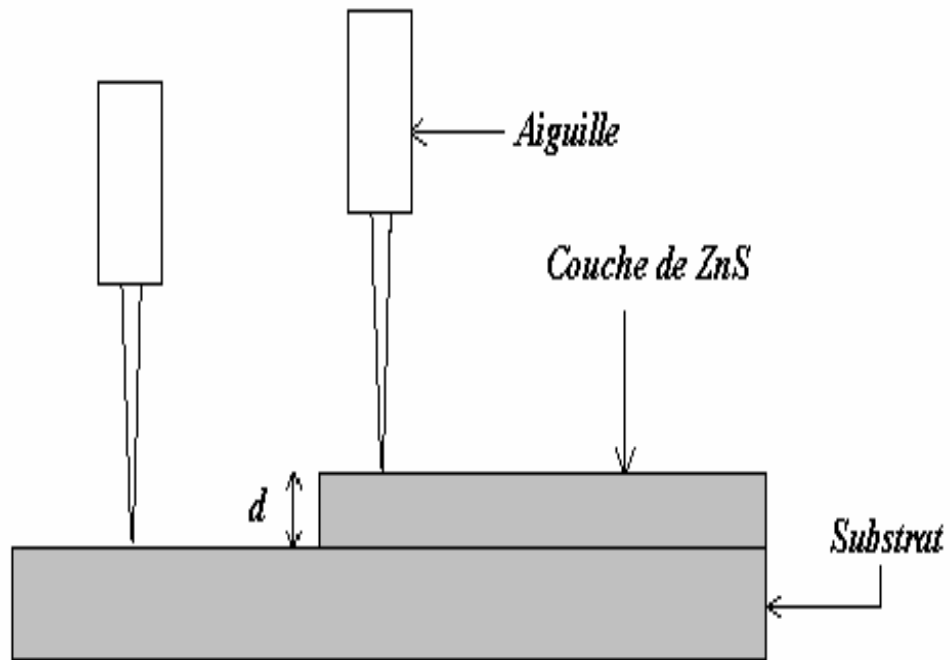


Figure III.6 : Schéma représente le principe de mesure de l'épaisseur par le DEKTAK³.

III.3.2.2 : L'Ellipsométrie

L'ellipsométrie est une technique optique d'analyse de surface fondée sur la mesure du changement de l'état de polarisation de la lumière après réflexion sur une surface plane, 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(figure III.7) . On peut fixer l'angle d'incidence du faisceau laser à 30,50, ou 70°. Une fois l'appareille mise en marche, on fixe les bras de 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, à la fin 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'appareille, un logiciel est utilisé pour calculer l'épaisseur de la couche et son indice de réfraction .



Figure III.7 : Ellipsomètre de type controlab (He-Ne $\lambda=6328\text{\AA}$).

III.3.3 : Caractérisation structurale

III.3.3.1 : Diffraction de rayon X

Nous avons utilisés un diffractomètre de poudre standard $\theta - 2\theta$ en géométrie classique de Bragg-Brentano (figure III.8). C'est le montage le plus courant. L'échantillon se présente comme une plaquette ; cela peut être effectivement une plaquette solide, ou bien une coupelle remplie de poudre avec un niveau bien plan. Le détecteur effectue un angle 2θ alors que la plaquette porte échantillon tourne d'un angle θ .

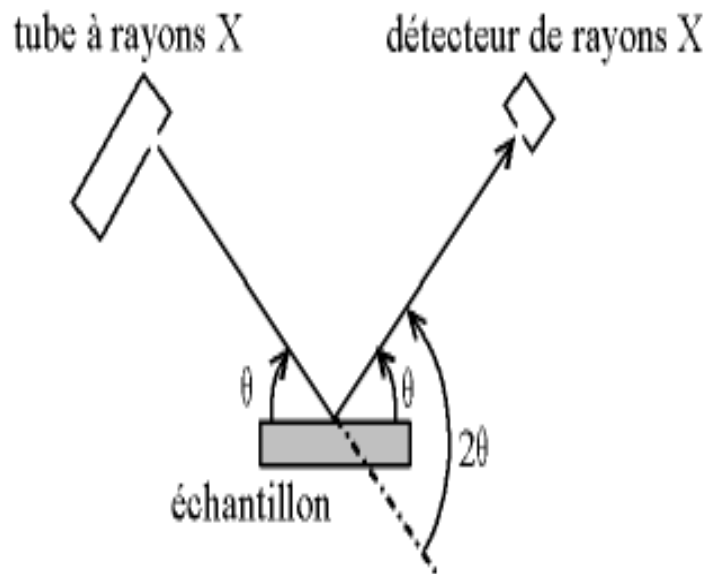


Figure III.8 : Définition des angles dans le montage de Bragg-Brentano.

Il y a au moins deux moteurs, un pour positionner le détecteur, et un pour le porte-échantillon (θ - 2θ) ou pour le tube à rayons X (θ - θ). Ce dispositif s'appelle un «goniomètre» (figure III.9), puisqu'il sert à régler les angles d'incidence et de diffraction.

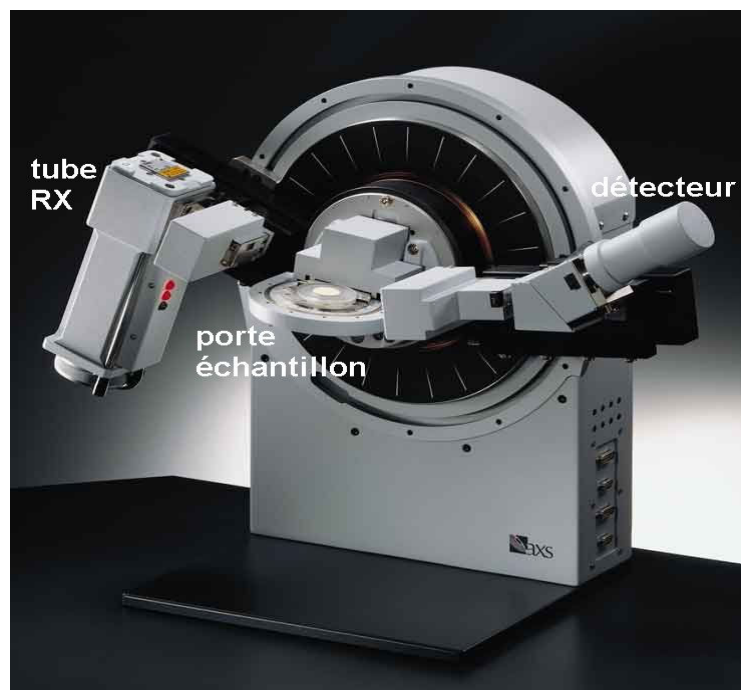


Figure III.9 : Goniomètre de la marque Bruker-AXS, type D8.

On utilise un faisceau incident la raie $K_{\alpha 1}$ du cuivre ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$) obtenue par un monochromateur germanium.

La théorie de la diffraction des rayons X a été élaborée concomitamment par W.L. Bragg et G.Wulff : on l'appelle la relation de Wulff-Bragg. Un faisceau de rayons X incident de longueur d'onde λ ne sera réfléchi par une famille de plan (hkl) que dans la mesure où il rencontre ces plans sous un certain angle θ dit angle de Bragg tel que :

$$2d_{hkl} \sin\theta = n \lambda \quad (\text{III.5}) [41]$$

III.3.3.2 : Détermination des contraintes et de la taille des grains :

L'effet des contraintes se traduit sur les diffractogrammes par un déplacement des pics de diffraction. La comparaison entre les fiches J.C.P.D.S et l'enregistrement du spectre de l'échantillon nous permettra de déterminer les paramètres de mailles. En effet à chaque angle de diffraction correspond un plan réticulaire (h, k, l) et une distance d par la formule de Bragg. Or nous savons que pour une maille, il existe une relation reliant les plans (h, k, l) et la distance inter réticulaire d intervenant les paramètres de maille de l'échantillon. Dans notre cas il s'agit de la maille hexagonale du ZnS dont l'expression est donnée sous la forme suivante :

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

a et c étant les paramètres de maille.

De cette formule, on peut déterminer le paramètre c en prenant dans la mesure du possible les plans pour lesquels $h=k=0, l=2$. La mesure des paramètres de maille donnera une indication sur l'état de contraintes des couches déposées si les comparaisons au valeur théorique $c_0 = 6.23 \text{ \AA}$ paramètre de maille de ZnS [42].

Les contraintes internes C peuvent être calculées à partir des expressions suivantes [43,44] :

$$C = \left(2C_{13} - \frac{(C_{11} + C_{12})C_{33}^{couché}}{C_{13}} \right) e_{zz}, \quad (\text{III.7})$$

$$\text{Avec } C_{33}^{couché} = \frac{0,99 C_{33}^{cristal}}{(1 - e_{zz})^4} \text{ et } e_{zz} = \frac{c_0 - c}{c_0},$$

Où C_{ij} les constantes élastiques de ZnS données par les valeurs suivantes [45] :

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

La mesure de la largeur à mi- hauteur des pics de diffraction permet de déterminer la taille des grains. En utilisant la formule de Debye-sherrer :

$$D = \frac{0,9 \lambda}{\Delta(2\theta) \cos \theta} \quad (\text{III.8})$$

Où D, désigne la taille des cristallites en Å.

$\Delta(2\theta)$, la largeur à mi- hauteur exprimé en radian et θ , la position du pic de diffraction considéré.

Partie B : Caractérisation électrique

III.3.4 : La technique des deux pointes

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. 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 plus de 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 interélectrodes valant 2mm (figure III.10).

La différence de potentielle V entre les deux points est :

$$V = R.I \quad (\text{III.9})$$

Cette relation représente une chute de tension entre deux points.

- I : c'est le courant qui passe entre les points.
- R : la résistance de la couche.

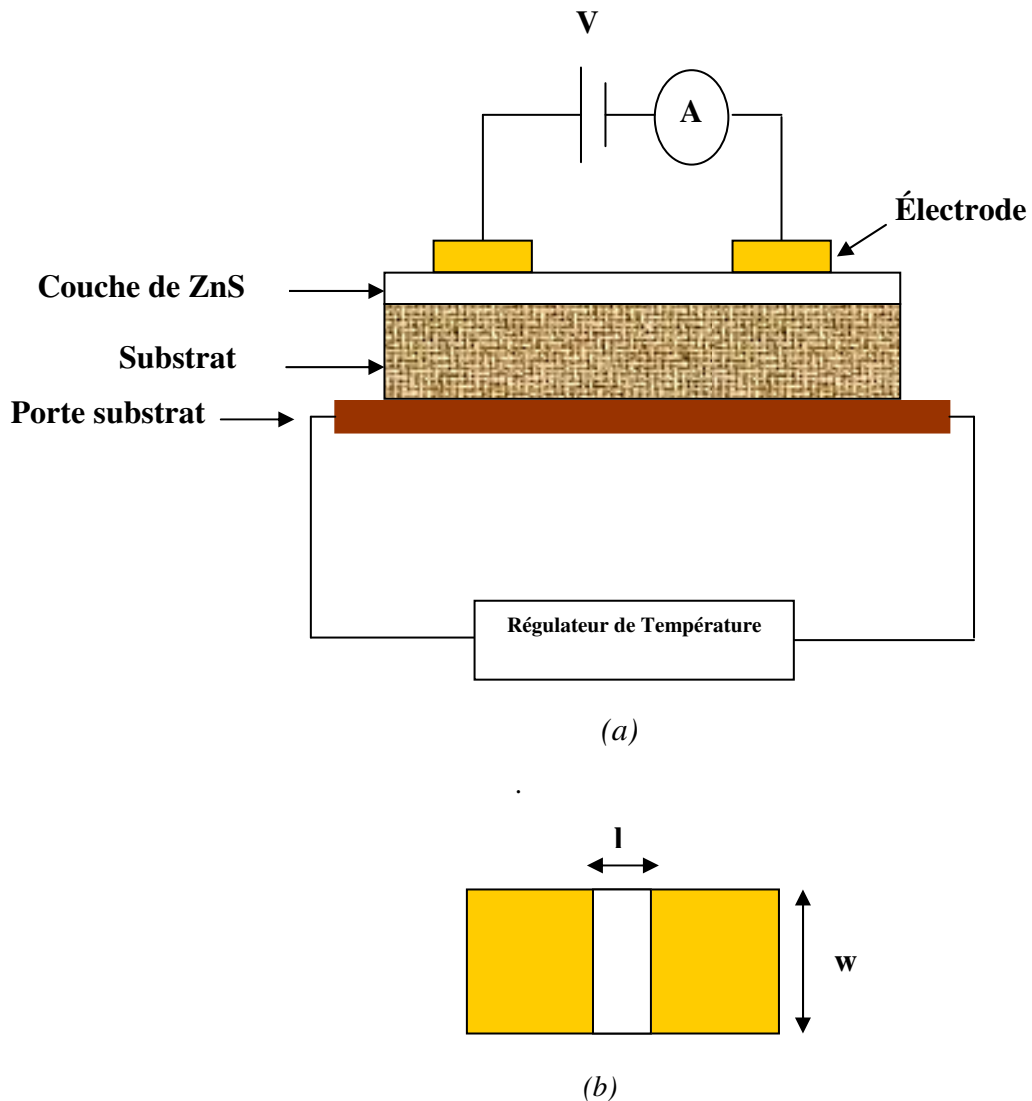


Figure III.10 : (a) : Schéma électrique du système.

(b): Les dimensions de la couche.

III.3.4.1 : Mesure de la conductivité

Les mesures électriques que nous avons effectuées sont principalement des caractéristiques courant-tension ($I(V)$). En variant la tension de polarisation de 0-40V le courant qui circule dans l'échantillon est mesuré à l'aide d'un Keithely qui permet mesurer des faible courants. Ces courbes nous servirons pour calculer la résistance de la couche intrinsèque à partir de la pente de la courbe linéaire $I(V)$ (figure III.11). Le calcul de la conductivité électrique dépend de la résistance électrique, R , de la couche intrinsèque, ainsi que des paramètres géométriques : distance inter-électrodes L , l'épaisseur d , et W la hauteur de l'électrode . La conductivité σ , est liée à ces paramètres par la relation suivante :

$$\sigma = \left(\frac{W}{S}\right) \left(\frac{1}{R}\right) \quad (\text{III.10})$$

III.3.4.2 : Calcul de l'énergie d'activation

Lorsque' on augmente la température du semi-conducteur, les densités de porteurs libres augmentent progressivement, et par conséquent la conductivité croit suivant la relation :

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{KT}\right) \quad (\text{III.11})$$

E_a : est l'énergie d'activation.

K : est la constante de boltzmann.

En variant la température de l'échantillon d'un pas de 20°, dans l'intervalle 25-100°C, nous avons calculé la conductivité pour chaque température, suivant la relation donnée dans le paragraphe précédent. Le tracé logarithme de la conductivité en fonction de l'inverse de la température, donne une courbe linéaire, dont la pente donne l'énergie d'activation (Figure III.12).

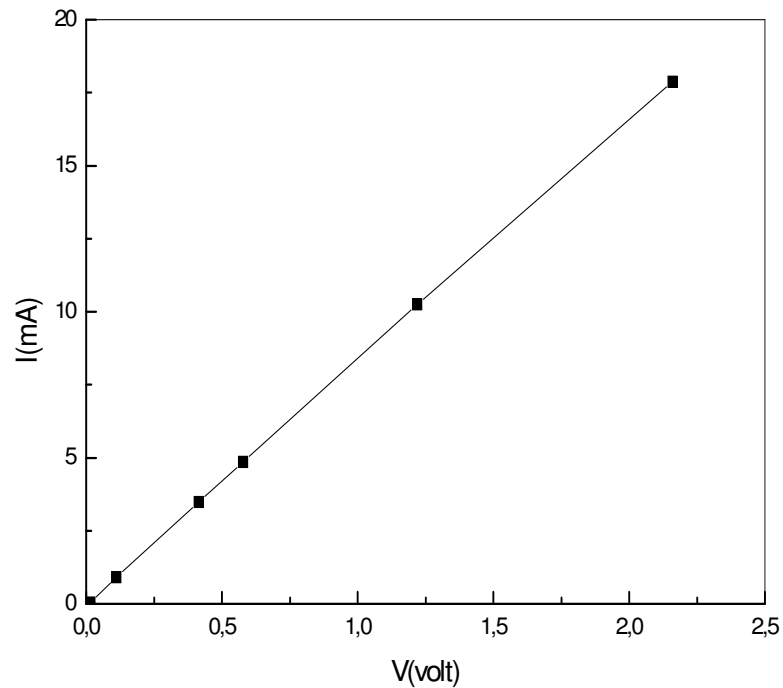


Figure III.11 : Exemple d'une caractéristique courant-tension, pour la détermination de la résistance électrique du film.

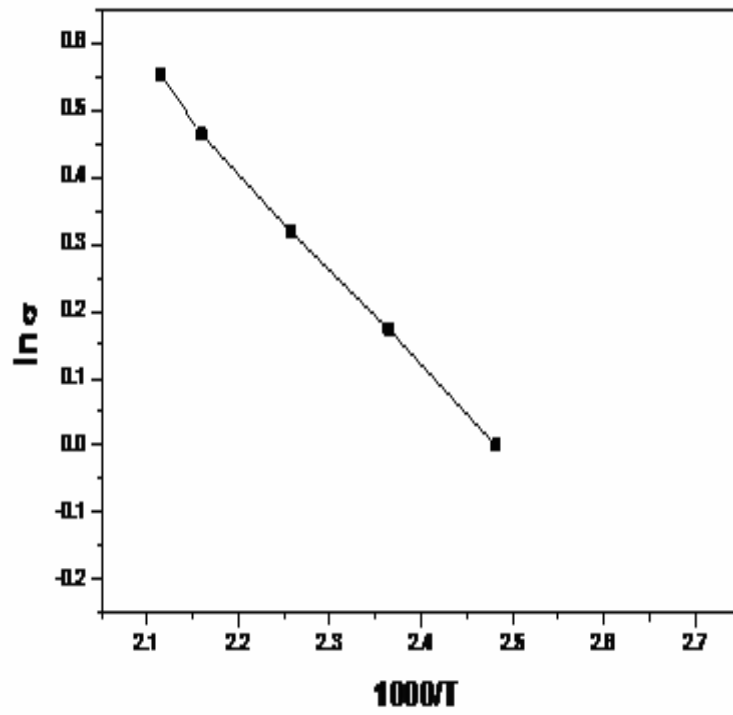


Figure III.12 : Tracé du logarithme de la conductivité en fonction de l'inverse de la température, pour de la détermination de l'énergie d'activation.

Chapitre IV
Résultats et Discussions

Nous présentons dans ce chapitre les résultats de notre travail concernant l'élaboration et la caractérisation de couches minces de sulfure de zinc (ZnS) déposées par la technique de spray ultrasonique. De multiples paramètres tels que la température de substrat, le type de solution utilisée ont été variés afin d'optimiser cette technique. L'influence de chaque paramètre de dépôt sur les propriétés structurales, optiques et électriques a été étudiée.

Les films obtenus ont été caractérisés par différentes techniques faisant appel à la diffraction des rayons x, ainsi qu'à diverses autres méthodes physiques, que ce soit pour en déterminer la composition, ou pour étudier les autres propriétés physiques (optiques et électriques). Les différentes méthodes de caractérisation employées ont été développées dans le chapitre III.

IV.1 : Propriétés des films

IV.1.1 : Cinétique de croissance des films

Sur la (figure IV.1), nous avons rapporté la variation de la vitesse de croissance en fonction de la température du substrat pour trois solutions (l'acétate de zinc, le nitrate de zinc et le chlorure de zinc). Comme on peut le voir sur la (figure IV.1), l'influence de la température du substrat sur la vitesse de croissance a la même tendance indépendamment de la nature de la solution du précurseur. En effet, l'influence de la température se divise en trois phases :

- ❖ **Phase I** : celle des températures inférieures à 300°C, Dans cette gamme, la vitesse de croissance diminue avec la température. Cette décroissance est due à la dynamique de l'air. A cause de la convection autour du substrat la trajectoire des gouttelettes est déviée, de ce fait une bonne partie de ces gouttelettes n'arrive pas au substrat. La convection de l'air qui est responsable du transport des gouttelettes est d'autant plus importante que la température du substrat est élevée. Par ailleurs, La vitesse de croissance est une fonction de l'enthalpie de dissociation comme la montre la (figure IV.2). Ceci explique les faibles valeurs de la vitesse de croissance obtenue dans le cas du chlorure de zinc car cette dernière présente la plus forte énergie de dissociation. En revanche, cette réduction de la vitesse de croissance se traduit par la structure polycristalline des films obtenue par le chlorure de zinc comme précurseur contrairement aux films préparés par l'acétate et le nitrate qui ont révélé une structure amorphe.

- ❖ **Phase II** : celle des températures comprises entre 300 et 350 °C, la vitesse de croissance est une fonction croissante de la température. Cette influence est due à

l'activation de la réaction sur la surface des espèces qui contribuent à la formation du film. Dans cette gamme de température le solvant est évaporé juste à l'arrivée des gouttelettes sur le substrat, le produit restant est immédiatement dissocié. Le processus de croissance est typique à la technique CVD. Généralement les films élaborés dans cette condition sont de meilleure qualité.

- ❖ **Phase III :** relative à la gamme des températures supérieures à 350°C. Dans cette gamme on constate que la vitesse de croissance diminue avec la température ; ceci est dû à la décomposition des précurseurs en phase gazeux avant d'atteindre le substrat. Il a été noté qu'à des températures élevées on obtient parfois un dépôt sous forme de poudre au lieu d'un film continu.

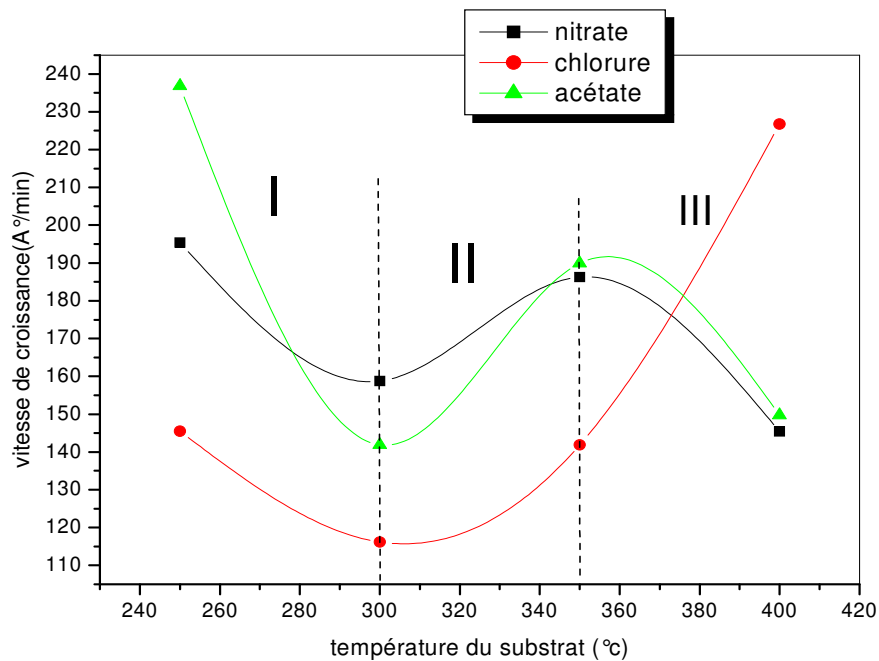


Figure VI.1 : Influence de température du substrat sur la vitesse de croissance pour trois solutions

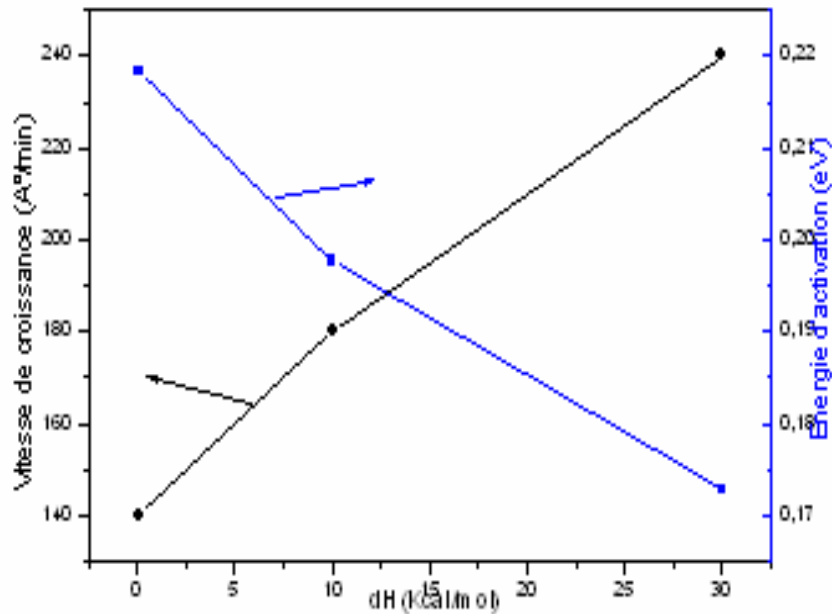


Figure IV.2 : la variation de la vitesse de croissance ainsi de l'énergie d'activation en fonction de l'enthalpie de dissociation.

IV.1.2 propriétés optiques

Les mesures optiques peuvent être employées pour déterminer le gap d'énergie et le type de transition, aussi bien que le degré de transparence d'une couche mince. Pratiquement, la caractérisation du gap exige l'ajustage de précision des données expérimentales à un modèle. Bien que cette analyse puisse fournir des résultats assez concluants, une certaine incertitude existe souvent. La caractérisation optique du gap est accomplie en mesurant d'abord la transmittance optique du film et en calculant ensuite le coefficient optique d'absorption (voir chapitre III).

L'ensemble des spectres de transmission obtenus dans nos échantillons se ressemble. Ils contiennent essentiellement deux régions :

- une région de forte transparence ($\lambda > 450$ nm) : la valeur de la transmission est de l'ordre de 50 à 80 %. Cette valeur est rapportée par plusieurs auteurs ; ce qui confère aux couches minces de ZnS le caractère de films transparents et peuvent donc être dédiés à l'utilisation comme fenêtres optiques pour les cellules solaires. D'autre part, vu que nos films sont épais, en réalité dans cette région de forte transmittance on devrait obtenir des franges d'interférences. Ces franges sont dues à la réflexion

multiple sur les deux interfaces du film. L'absence de ces franges d'interférences dans nos échantillons est due à la rugosité de la surface libre de nos échantillons. Cette rugosité cause la diffusion de la lumière au lieu de la réflexion sur l'interface. La rugosité de surface est souvent une caractéristique des films obtenus par spray. En effet, le mécanisme de croissance de cette technique, qui est basé sur l'arrivée de gouttelettes sur la surface du substrat, est à l'origine de la formation de ces aspérités et par suite le caractère rugueux de nos films. Cependant dans le cas de la technique de sol gel où le substrat est constamment immergé dans la solution ou de la technique PVD tel que la pulvérisation où le processus du dépôt repose sur la condensation des espèces à l'échelle atomique, les films sont bien uniformes et on observe généralement des franges d'interférences.

- la région de forte absorption : cette région correspond à l'absorption fondamentale ($\lambda < 450$ nm) dans les films de ZnS. Cette absorption est due à la transition électronique interbande. Cette région est exploitée pour la détermination du gap. Il est aussi possible de déduire à partir du profil de la décroissance de la transmittance dans cette région, la nature du semiconducteur s'il est direct ou indirect. Quand la décroissance est abrupte le semiconducteur est dit à gap direct. Il faut rappeler que dans un tel semiconducteur la transition électronique interbande se produit avec conservation du vecteur d'onde sans recours à phonon. Ceci est le cas de nos films est confirme que le ZnS est un semiconducteur à gap direct. Par contre dans le cas d'un semiconducteur à gap indirect, à cause du concours des phonons lors de la transition interbande, le profil de la transmittance est dégradé.

La (figure IV.3), montre des spectres typiques de la transmittance des couches de ZnS relevés dans l'intervalle de longueur d'onde 200-800 nm, dans des films déposés à différentes températures de substrat entre 250 et 400 °C et à partir de la solution de chlorure de zinc. Nous pouvons distinguer que le maximum de la transmittance est situé dans la gamme du visible qui varie entre 55% jusqu'à 80%, ces valeurs ont été rapportées par plusieurs auteurs [46-47]. On remarque que la transparence des films augmente en fonction de l'augmentation de la température du substrat, à cause du fait que lorsqu'on augmente la température du substrat la réaction chimique pour former le ZnS sera complète donc plusieurs éléments volatiles sont éliminés. Par conséquent, les couches obtenues à haute température sont plus stoechiométriques. D'autre part, la variation de la transmittance peut s'expliquer par

la variation des épaisseurs des films sachant que les films les plus épais sont les moins transparents. D'après la formule de Berr -Lambert ($T = \text{Exp.}(-\alpha d)$ d : étant l'épaisseur du film et α : son coefficient d'absorption). On voit clairement que l'augmentation de l'épaisseur d est accompagnée par une réduction de la transmittance.

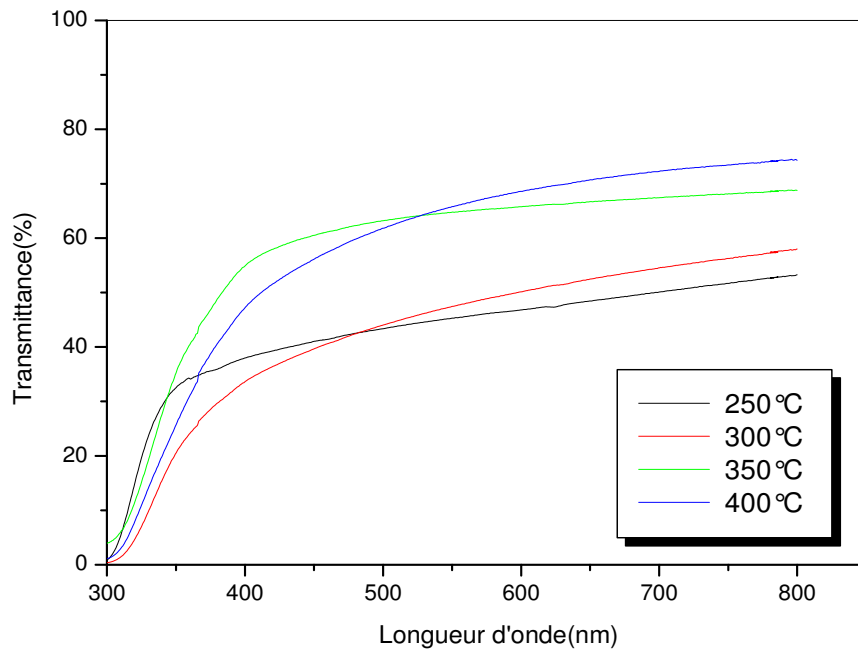


Figure IV.3: Variation de la transmittance en fonction de la longueur d'onde à de différentes températures du substrat pour la solution chlorure de zinc.

Pour les deux autres solutions (l'acétate de zinc et le nitrate de zinc), on remarque que la transmittance est largement supérieure à 50% dans le visible. Il est difficile de tirer une conclusion sur l'influence de la température du substrat. A cause de la différence dans les épaisseurs des couches. Les spectres typiques de la variation de la transmittance en fonction de la longueur d'onde pour les deux solutions sont représentés dans les (figures IV.4 et IV.5).

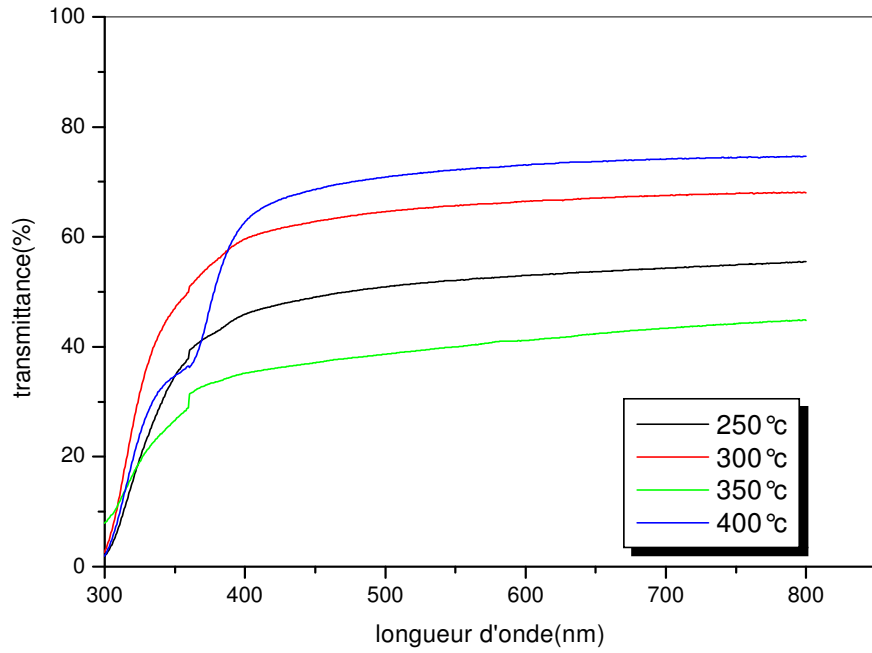


Figure IV.4 : La variation de la transmittance en fonction de la longueur d'onde à de différentes températures du substrat pour la solution de acétate de zinc.

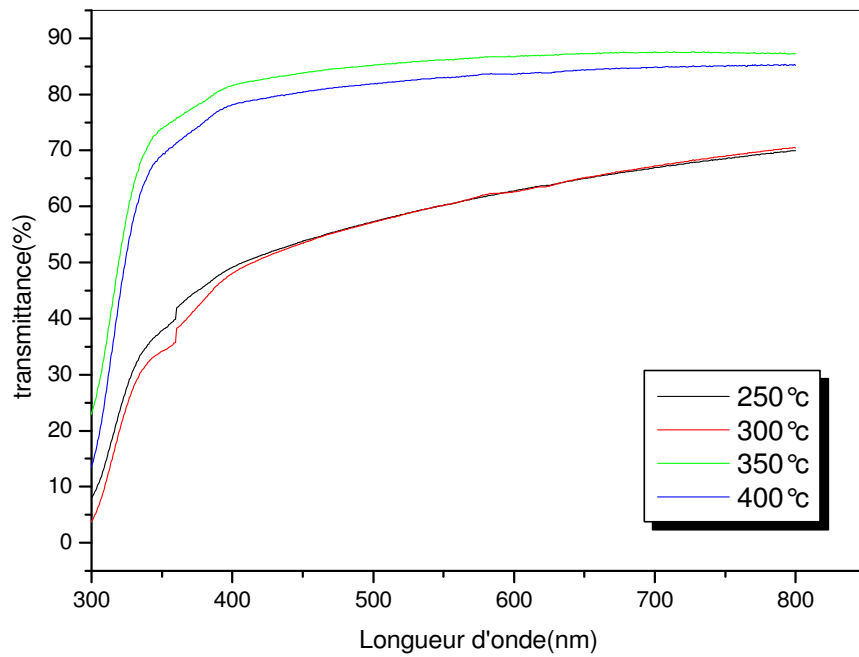


Figure IV.5 : La variation de la transmittance en fonction de la longueur d'onde à de différentes températures du substrat pour la solution de nitrate de zinc.

IV.1.2.1 : Gap optique et Désordre

La (figure IV.6), montre l'évolution du gap optique ainsi que du désordre avec les différentes températures de substrat entre 250 et 400 °C des films du ZnS, préparées à partir de la solution du chlorure de zinc. Nous notons une réduction du gap avec l'élévation de la température du substrat. Cette réduction est due à l'augmentation de la taille des grains (Figure IV.15). Car dans cette condition nous avons obtenu le meilleur dépôt du point de vue structure cristalline.

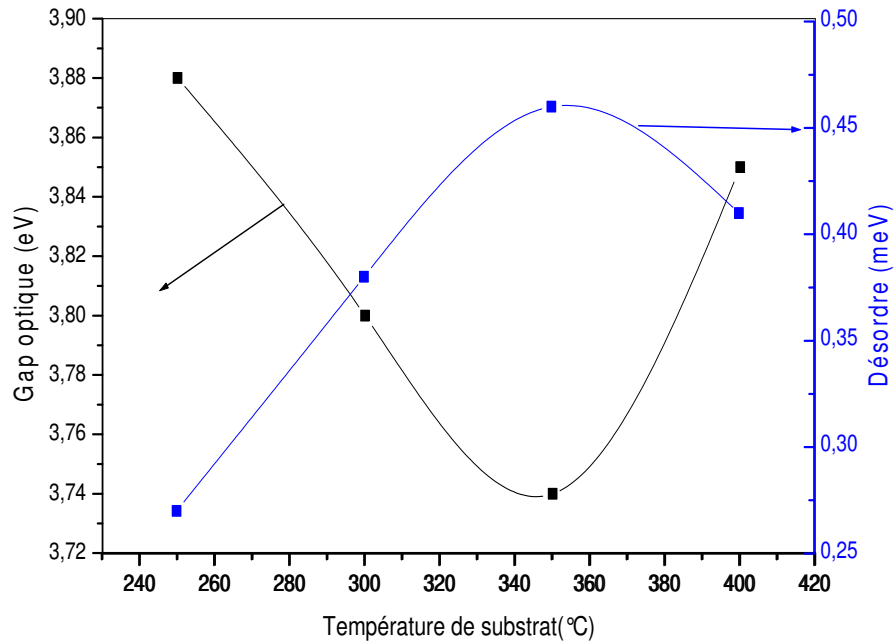


Figure IV.6 : Variation du gap optique et désordre en fonction de la température du substrat pour la solution chlorure de zinc.

Il a été montré que la réduction de la taille de cristallite dans un semiconducteur à large gap réduit le gap optique (figure IV.7) [48].

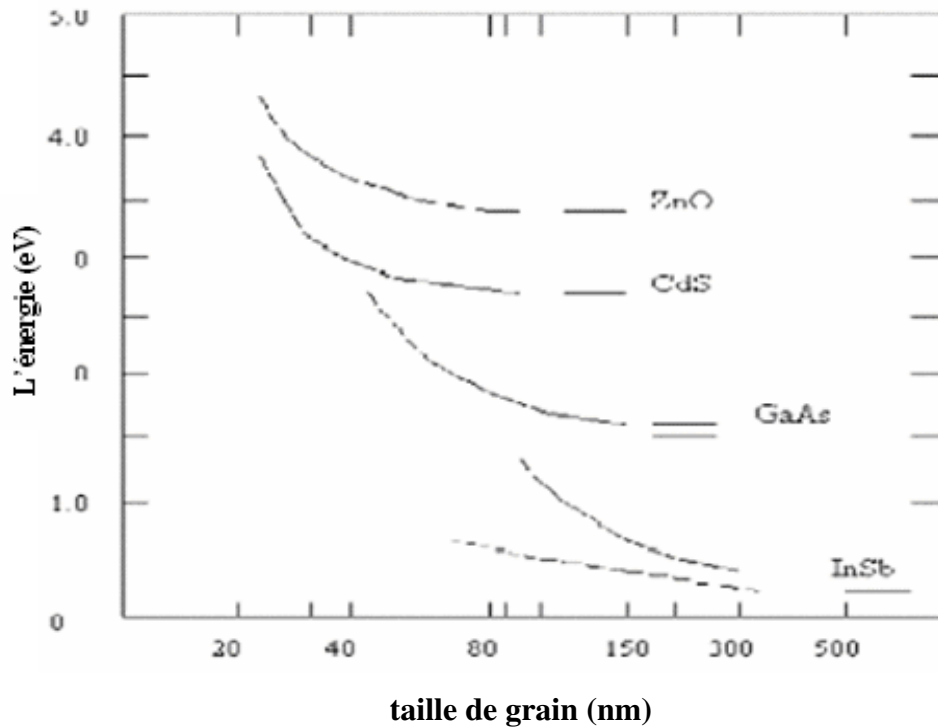


Figure IV.7 : la variation de gap optique en fonction de la taille de grain

Cependant avec l'élévation de la température du substrat le gap optique augmente légèrement. L'élargissement du gap est dû à la réduction du désordre dans les films comme on peut le déduire de la (figure IV.6).

Dans le cas des films préparés à partir du nitrate de zinc et l'acétate de zinc les (figures IV.8 et IV.9), on voit clairement que le gap optique est contrôlé par la variation du désordre en fonction de la température de préparation.

Il noter que les films préparés par les deux autres solutions sont amorphes contrairement aux films déposés avec le chlorure de zinc comme solution de départ [49].

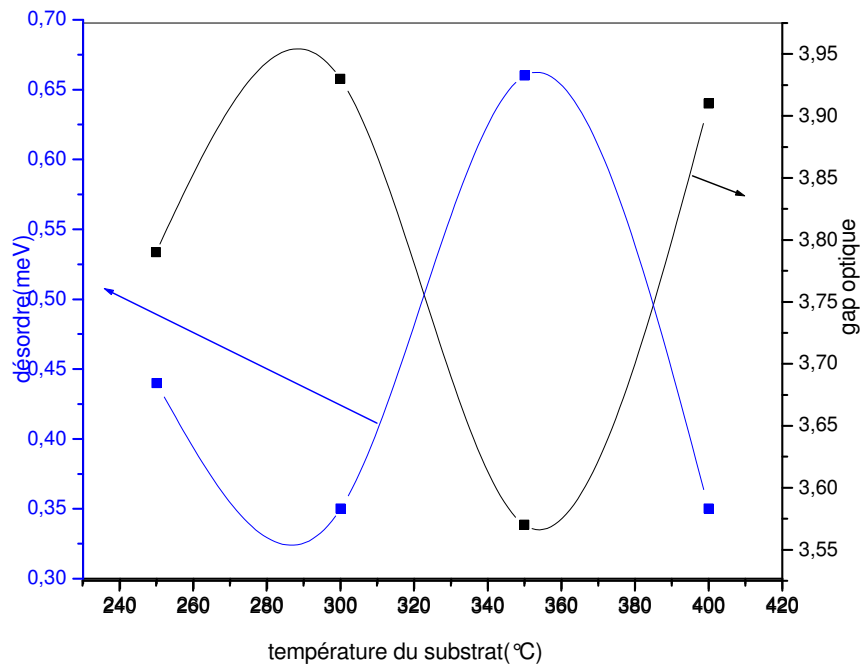


Figure IV.8 : Variation du gap optique ainsi le désordre en fonction de la température du substrat pour la solution acétate de zinc.

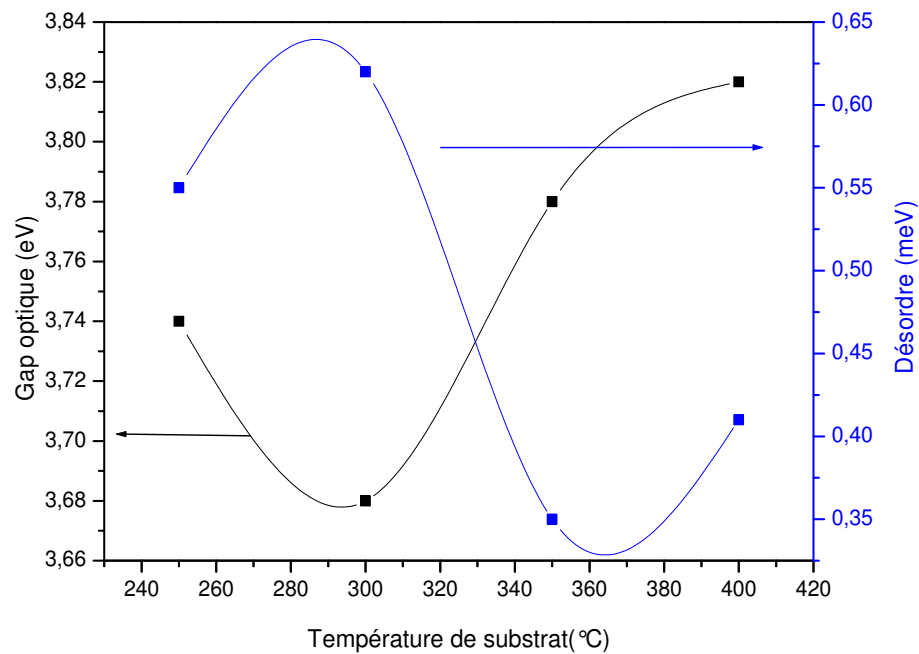


Figure IV.9 : Variation du gap optique et désordre en fonction de la température du substrat pour la solution nitrate de zinc.

Pour mieux comprendre l'influence du désordre sur le gap optique nous avons schématisé sur la (figure IV.10). Le désordre est caractérisé par la largeur de queue de bande

(valence et de conduction). Le gap optique est l'écart énergétique entre les deux bandes de queue de bande. Par conséquent, une réduction de désordre est accompagnée par un élargissement du gap optique.

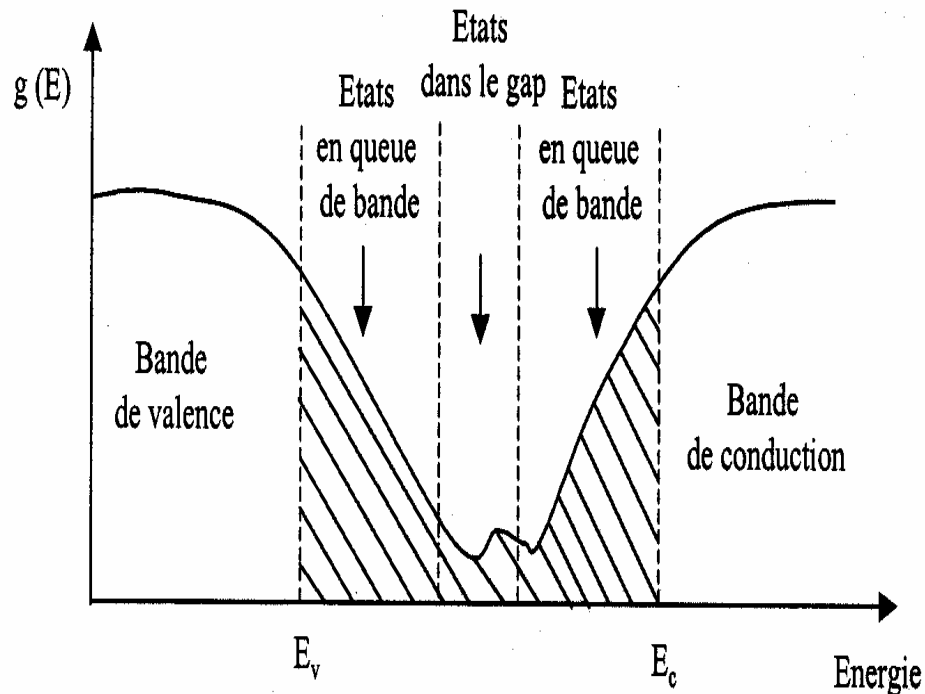


Figure IV.10 : Fonction de distribution des états d'énergie dans les bandes [50].

IV.1.2.2 : Indice de réfraction

Sur la (figure VI.11), nous avons rapporté l'influence de température du substrat sur l'indice de réfraction des films élaborés avec différentes solutions. D'une manière générale l'évolution de l'indice de réfraction suit inversement la variation du désordre. En effet à plus fort désordre l'indice est plus faible.

Comme on peut le constater sur la (figure VI.11), l'indice de réfraction varie très peu avec la température du substrat dans le cas des films préparés par le nitrate de zinc et l'acétate de zinc. La faible sensibilité est due à leur caractère amorphe et leur fort taux de désordre. D'autre part, les films préparés avec le chlorure présente un indice de réfraction plus élevé que les deux autres solutions. Dans ces films, nous notons une légère diminution de l'indice de réfraction avec l'augmentation de température du substrat à cause de la réorganisation de réseau. Au de la de 350°C l'indice de réfraction augmente considérablement indiquant une cristallisation des films comme il été déduit à partir de RX.

La variation du désordre et de l'indice de réfraction avec la température du substrat peut s'expliquer par les différentes réactions qui peuvent avoir lieu durant la croissance de film ainsi que par la mobilité des espèces sur la surface du substrat et l'influence de la température sur cette dynamique.

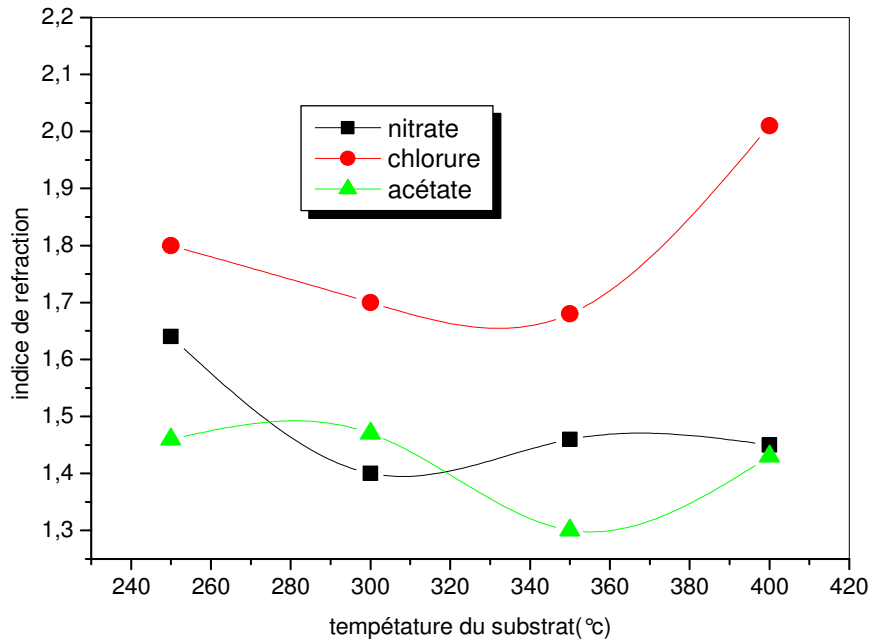


Figure IV. 11 : Variation de l'indice de réfraction en fonction de la température du substrat pour les trois solutions.

IV.1.3 : Propriétés structurale

Sur les figures (IV.12, IV.13 et IV.14), nous avons rapporté les spectres de diffraction des rayons X des films ZnS obtenus avec différentes températures de substrat et pour les trois solutions.

Pour les films préparés avec le chlorure de zinc comme solution précurseur (figure IV.12) on constate l'émergence progressive du pic de diffraction situé à l'angle de $2\theta = 28,87^\circ$. La même conclusion a été rapporté par Ramos et al [49] dans des films ZnS déposés par spray ultrasoniques. Il a mis en évidence l'orientation préférentielle perpendiculaire aux plans cristallographiques (002) [51]. Comme on peut le voir, l'intensité du pic de diffraction de couches de sulfure de Zinc varie en fonction de la température du substrat, ce pic devient intense quand la température de substrat est égale à 400°C. La structure obtenue correspond à la structure ZnS Wurtzite. Cette amélioration peut être interprétée par l'effet de la température du substrat qui améliore la cristallisation des couches.

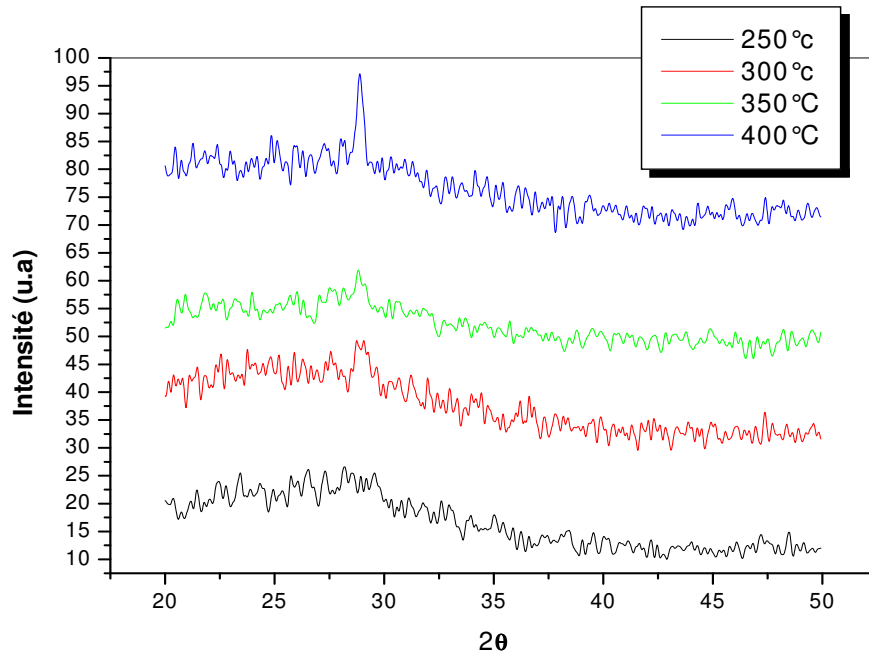


Figure IV.12 : Evolution des spectres de Diffraction des RX des couches minces du ZnS pour la solution chlorure de Zinc.

Pour les deux autres solutions (l'acétate de zinc et nitrate de zinc) on remarque que les spectres de défraction des RX sont amorphes. Les spectres typiques de la variation de RX en fonction de la température du substrat pour les deux autres solutions sont représentés dans les (figures IV.13 et IV.14).

La déférence dans la structure des films obtenus par les trois solutions étudiée. Peut avoir pour origine les déférences dans les réactions mises en jeu lors de la croissance des films d'une part, et dans les propriétés thermophysiques de chaque solution d'autre part.

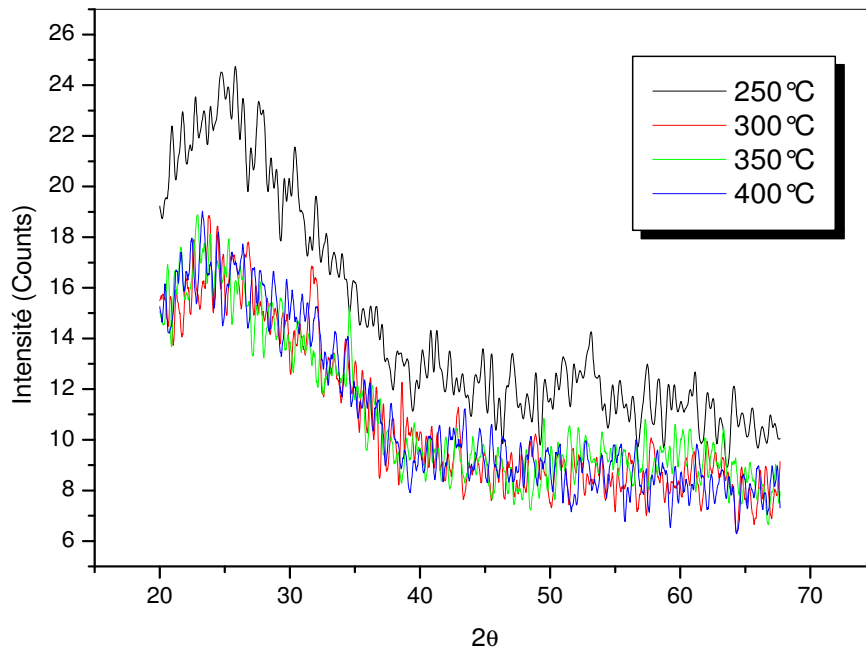


Figure IV.13 : Evolution des spectres de Diffraction des RX des couches minces du ZnS pour la solution nitrate de Zinc.

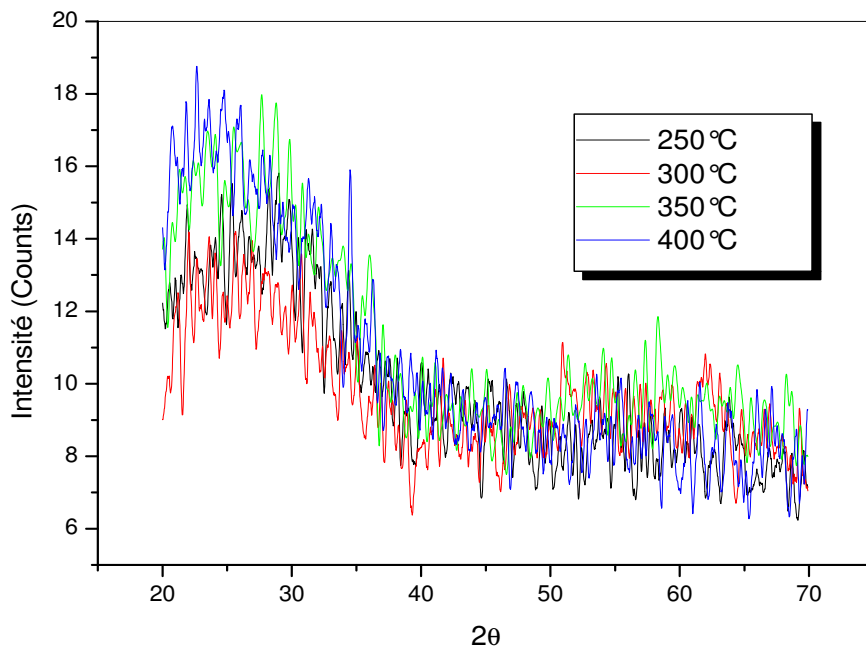


Figure IV.14 : Evolution des spectres de Diffraction des RX des couches minces du ZnS pour la solution acétate de Zinc.

IV.1.3.1 : Taille des grains

Les spectres de diffraction des rayons X ont été exploités pour déterminer la taille des grains et les contraintes dans les films. La taille des grains a été calculée en appliquant la formule de Bragg :

$$D = \frac{0,9 \lambda}{\Delta(2\theta) \cos \theta}$$

Où $\Delta(2\theta)$, λ et θ sont la largeur à mi hauteur du pic (002), la longueur d'onde des rayons X qui correspond à la raie K_{α} du Cu elle vaut 1.5418 \AA , et l'angle de diffraction relatif au pic (002).

Sur la (figure IV.15), nous avons rapporté que la variation de la taille des grains augmente avec la température du substrat. Comme on peut le voir, l'augmentation de la température du substrat est accompagnée par l'élargissement de la taille des gains. Ceci est logique car l'augmentation de la température du substrat ou de traitement sont toujours accompagnés par l'augmentation de la taille des grains quelque soit la technique d'élaboration utilisée. Venkata et al [52] en étudiant l'évolution de la taille des grains dans les films ZnS, ont observé également une augmentation dans la taille des grains dans la gamme de température située entre 200 et 350°C.

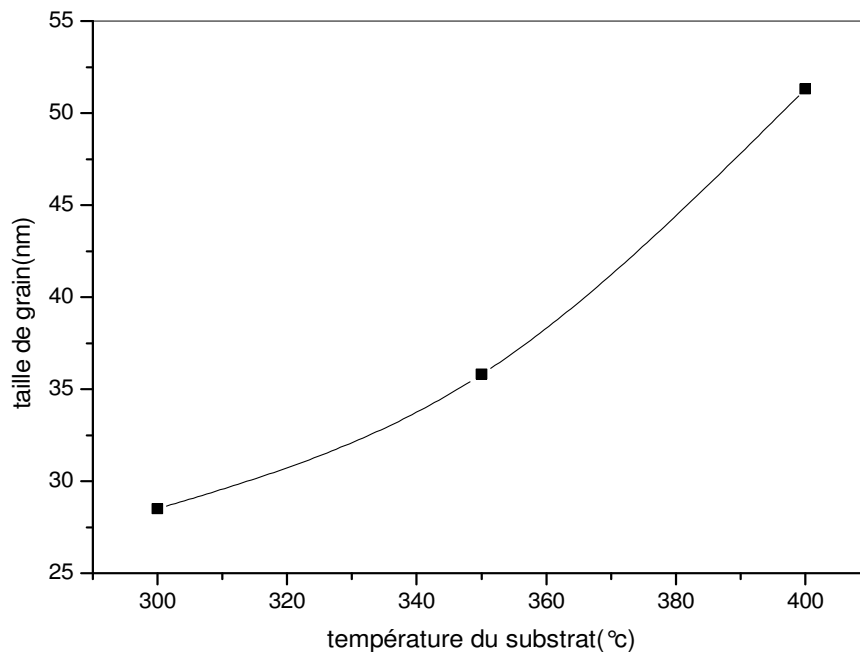


Figure IV.15 : Evolution de la taille des grains avec la température du substrat pour la solution Chlorure de zinc.

IV.1.3.2 : Contraintes

Les contraintes dans les films ont été estimées à partir des spectres de diffraction en exploitant le décalage de la position du pic (002). Les détails du calcul ont été présentés dans le chapitre précédent relatif aux techniques expérimentales. Sur la (figure IV.16), on note que la réduction des contraintes avec l'élévation de la température du substrat. Cette réduction est due à la relaxation du réseau à température du substrat élevée, la même conclusion a été rapportée par d'autres auteurs [52].

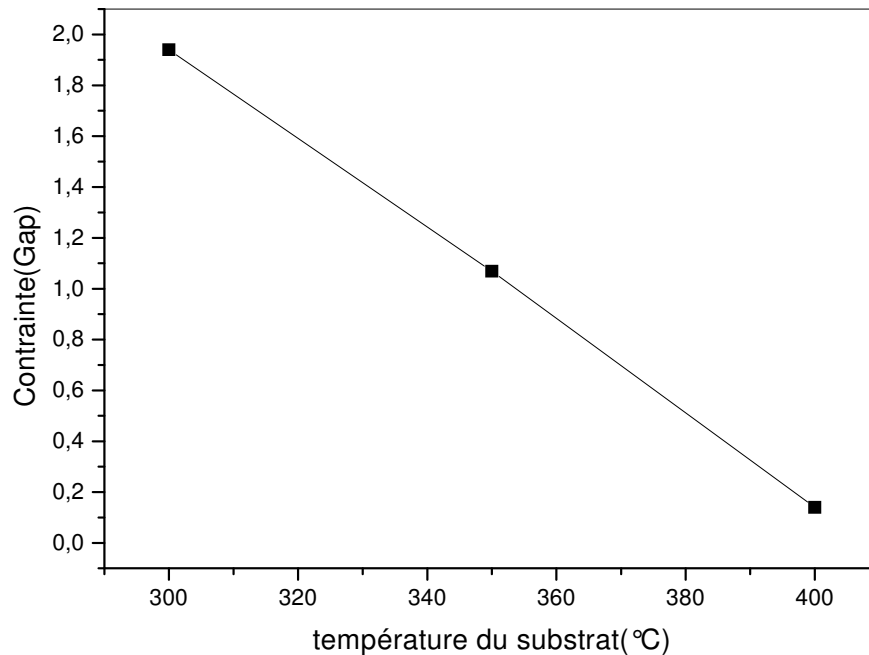


Figure IV.16 : la variation des contraintes en fonction de la température du substrat pour la solution chlorure de zinc.

IV.4.4 : Propriétés électriques

Sur la (figure IV.17) nous avons étudié la variation de la conductivité électrique à l'obscurité des couches minces de ZnS avec la température du substrat. Il faut noter que la conductivité du ZnS est contrôlée essentiellement par deux types de défauts les lacunes de Zn_I et les sites vacants du soufre V_S . Tous les deux responsables de l'augmentation des porteurs libres dans le réseau des films. Par conséquent, la conductivité augmente avec la concentration de ces défauts. L'influence de la température peut se diviser en deux régions :

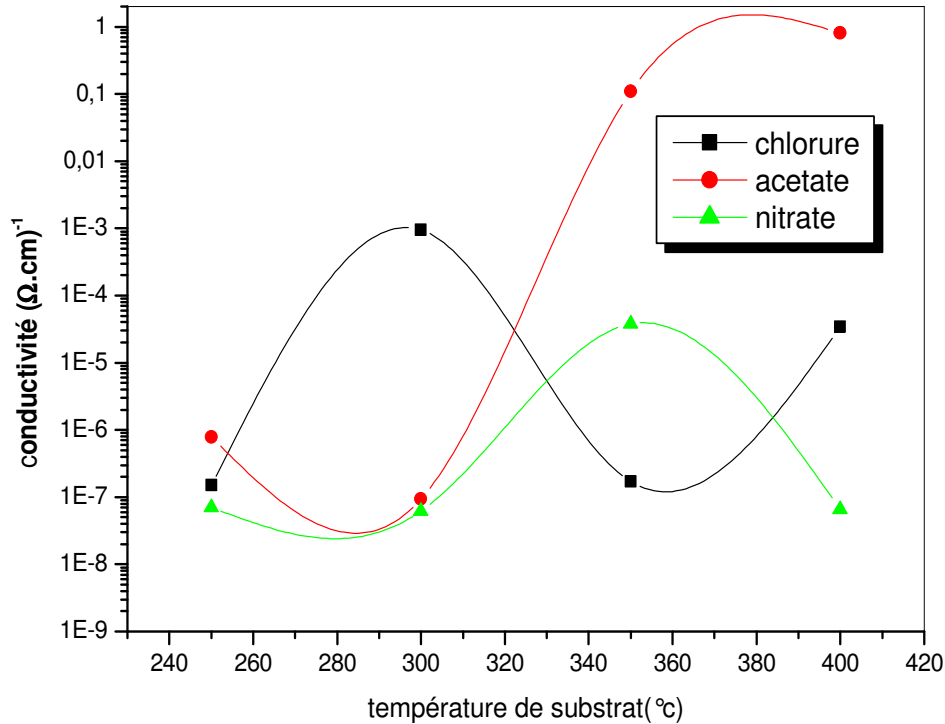


Figure IV.17 : la variation de la conductivité en fonction de la température du substrat pour les trois solutions.

- a) Faible température ($T < 300^{\circ}\text{C}$) nous avons noté dans cette gamme une augmentation de la conductivité. Ceci est probablement dû à l'apparition des lacunes de Zn_I à cause de dynamique d'espèce durant la croissance des films. La faible température peut faire apparaître des atomes de zinc en position interstitiel (ces dernières sont la principale source des électrons libres d'où l'augmentation de conductivité).
- b) Température élevée $T > 300^{\circ}\text{C}$ dans cette gamme de température la conductivité diminue. Cette diminution est prononcée dans le cas des films déposés à partir du chlorure de zinc et du nitrate de zinc, où la conductivité diminue de 2 à 3 décades (de 10^{-4} à $10^{-7} (\Omega.\text{cm})^{-1}$). Cette réduction est due à la réduction du désordre dans les films. Par conséquent la réorganisation du réseau est accompagnée par la réduction des atomes de Zn en site interstitiel ce qui engendre la réduction des porteurs libres d'où la réduction de la conductivité.

Dans le cas des films préparés par le chlorure de zinc l'augmentation de la conductivité à 400°C implique l'augmentation de la mobilité des électrons à cause de l'augmentation de la taille des grains dans cette gamme comme il a été déduit à partir de la (figure IV.15).

Conclusion générale

Conclusion générale

Notre étude a pour objectif l'élaboration et la caractérisation des couches minces de Sulfure de Zinc par la technique, spray ultrasonique. Le choix de cette méthode est justifié par sa simplicité, sa facilité de mise en œuvre et le non recours à un quelconque pompage.

Dans ce travail nous avons utilisé la technique spray ultrasonique, pour cela nous avons réalisé un système de dépôt qui repose sur le transport de la solution de départ à l'aide d'un générateur ultrason sur une surface chauffée avec une température régulée. Dans le but d'investiguer l'influence des paramètres de dépôt sur la cinétique de croissance, les propriétés optiques, structurales et électriques, nous avons élaboré une série de dépôt de films avec différentes conditions : à savoir la température du substrat (de 250 à 400°C) et la nature du précurseur, en l'occurrence l'acétate de zinc le nitrate de Zinc et le chlorure de zinc.

- Nous avons noté que la variation de la vitesse de croissance des films de ZnS avec la température du substrat, a la même tendance de la nature de la solution de départ.
- L'étude structurale a montré que les films préparés avec températures inférieures à 300°C sont amorphes quelle que soit la nature de la solution de départ. En revanche, à des températures de substrats supérieures à 300°C, les films déposés avec du chlorure de zinc comme solution de départ ont une structure polycristalline. La taille de grain s'élargit de (20 à 50 nm) quand la température du substrat varie (de 300 à 400°C). Cependant pour les deux autres solutions les films sont totalement amorphes quelle que soit la température de dépôt.
- La caractérisation optique montre que nos couches ont une forte transmittance de l'ordre de 60 à 90%. A partir de mesures de transmission nous avons déduit le gap optique de films, les valeurs obtenues varient de 3.5 à 3.8eV selon les conditions d'élaboration. La grande transparence dans le visible et le large gap des films de ZnS place ces films comme un sérieux candidat pour leur utilisation comme fenêtre optique dans les cellules solaire en couches minces.

- Les mesures électriques sur des structures coplanaires nous ont permis de déterminer la conductivité des films ZnS et l'influence des conditions d'élaboration, nous avons trouvé des valeurs de conductivité de 10^{-8} à $10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}^{-1}$ ce qui est comparable à celle des semiconducteurs à large gap. La variation de la conductivité avec les conditions d'élaboration a été expliquée en terme des défauts ponctuelles tel que les lacunes de soufre et les interstices de Zinc dans les réseaux des films.

Références

Références de l'introduction générale

- [1] L.X. Sho, K.H. Hwang, Appl. Surf. Sci. 305 (2003) 212-213.
- [2] P.J. Dean, A.D. Pitt, M.S. Skolnick, P.J. Wright, B. Cockayne, J. Cryst. Growth 59 (1982) 301.
- [3] B. Elidrissi, M. Addou, M. Regragui, A. Bougrine, A. Akchouane, J.C. Bernede, Mater. Chem. Phys. 68 (2001) 175.
- [4] V.Dimitrova, J. Tate, Thin Solid Films 365 (2000) 134
- [5] A. Antony, K.V. Murali, R. Manoj, M.K. Jayaraj, Mater. Chem. Phys. 90 (2005) 106.

Références du premier chapitre

- [1] Technologie des couches minces
« http://pero.wanadoo.fr/michel.hubin/physique/couches/chap_cm1 ».
- [2] Pere Roca i Cabarrocas, Thèse de Doctorat, Paris VII (1988).
- [3] M.Guth, thèse de doctorat, Université Louis Pasteur de Strasbourg (2003).
- [4] Introduction aux couche mince et réseaux (Stéphane Andrieu).Ecole Franco-Roumaine : Magnétisme des systèmes nanoscopiques et structures hybrides – Brasov (2003).
- [5] S.Abed, thèse de magister, Université de Constantine (2005).
- [6] J.Livage, M. Henry, C. Sanchez, Progress in Solid State Chemistry, 18 (1988) 259-341.
- [7] G.Westin, Chemical Communications, (Stockholm University) 4 (1994).
- [8] I.Wuled Lengooro, Yun Chan Kang, Takafumi Komiya, Kikuo Okuyama and Noboru Tohge, Jpn. J. Appl. Phys.(1998) pp. L 288-L290.
- [9] D. Vaufrey, Thèse de doctorat, UMR CNRS 5512 (2003).
- [10] C. Mazon, J. Muci, A. Sa-Neto, A. Ortiz-Conde and F.J. Garcia, CH2953-8/91/10000-1156.IEEE (1991).
- [11] K. Okuyama, I. Wuled Lenggorro, Chemical Engineering Science 58 (2003) 537-547.
- [12] R. Schroeder, Faculty of the Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg (2001).
- [13] B.Corea-Lozano, Ch. Comninellis, A. De battisti, Journal of applied electrochemistry, (1996) 83-89.
- [14] L. Baghriche, thèse de magister, Université de Constantine (2006).
- [15] www.cefi.org/fraDESS.old/dess_265.html.
- [16] www.phys.polymtl.ca/Desjardins/Docs/Cristallo/Chapitre%2015%20%20partie%20B.pdf.

Références du deuxième chapitre

- [17] S. ZEROUAL, « dispersion des nanocristaux des semiconducteurs ZnS et CdTe dans la matrice cristalline KBr et étude de leurs propriétés optiques », thèse de magistère, université de Constantine (2000).
- [18] P.Baranski, V.Klotchkov.I.Potykevitch, « Electronique de semi conducteurs ». 2^{ème} partie, Edition de Moscou (1978).
- [19] A.S .Povarenikh, « Crystal chemical classification of materials » Ed NewYork-londo (1972).
- [20] Philippe Riblet, thèse de doctorat, Université louis pasteur, Strasbourg (1995).
- [21] C.Kittel, « physique de l'état solide », 5^{ème} édition, Dunod université (1983).
- [22] J.A. Ruffner, M.D. Hilmel, V. Mizrahi, G.I. Stegeman, Gibson, Appl.Opt. 28 (1989) 5209.
- [23] A.M. Ledger, Appl. Opt. 18 (1979) 2979.
- [24] S. Yamaga, A. Yoshokawa, H. Kasain, Cryst. Growth 86 (1998) 250.
- [25] I.C. Ndukwe, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 40 (1996) 123.
- [26] T.E. Varitimos, R.W. Tustison, thin Solide Films 151 (1987) 27.
- [27] J. Vidal, O. De Melo, O. Vigil, N. Lopez, G. Contreras-Puente, O. Zelaya-Angel, Thin Solid Films 419 (2002) 118.
- [28] K. Manzor, S.R. Vadera, N. Kumar, T.R.N. Kutty, Mater. Chem. Phys. 82 (2003) 718.
- [29] G.C. Puente, O. Vigil, M.O. Lopez, A.M. Acevedo, J. Vidal, M.L.A.Aguilera, Thin Solid Films 378 (2000) 361.
- [30] X.D. Gao, X.M. Li, W.D. Yu, Thin Solid Films 468 (2004) 43.
- [31] W.H. HIRSCHWALD et al,Current Topics in Materials Science, Vol(7), pp. 143-482 (1981).
- [32] A. Bouhalouane, « Elaboration et caractérisation de couches minces piézoélectrique d'oxyde de zinc obtenue par pulvérisation cathodique pour les applications SAW », thèse de magister, université des science et de la technologie d'Oran (2003).
- [33] F. Gode, C. Gumus, M. Zora Journal of Crystal Growth 299 (2007) 136-141.
- [34] L.C. Olsen et al, « Vacuum evaporated conducting ZnS films, » Appl. Phys. Lett. Vol. 34, 8, pp. 528-529, 1979.

- [35] R. G. Kaufman and P. Dowbor, Mechanism of formation of ohmic contacts to ZnSe, ZnS, and crystals mixed ZnS(x) Se (1-x), J. Appl. Phys. No. 10, pp. 4487-4490, 1974.

Références du troisième chapitre

- [36] Jurgen R. Meyer-Arendt, 'Introduction to classical and Modern optics', Fourth Edition, published by Prentice-Hall, Inc (1995).
- [37] Charles S. Williams and Orville A. Becklund 'A short course for Engineers and Scientists', John Wiley et sons (1972).
- [38] D. Mencaraglia, Thèse de doctorat d'état, Paris VI (1987).
- [39] G.D. Cody, J. of. Non-cryst. Solids 141 (1992) 3-15.
- [40] Tayyar Güngör 'Journal of Research in Physics' Vol 27, No.1, 9-14 (1998).
- [41] www.culture.gouv.fr/culture/conservation/fr/méthodes/diffra_x.htm.
- [42] B. Elidrissi, M. Addou, M. Regragui, A. Bougrine, A. Kachouane and J.C. Bernède, Mater. Chem. Phys. 68 (2001) 175.
- [43] G. Fang, D. Li, B. Yao, Vacuum, 68 (2003) 363.
- [44] W. Walter, S. Chu, Materials Letter, 55 (2002) 67.
- [45] T.B. Bateman, Applied Physics, 33 (11) (1969) 3309.

Références du quatrième chapitre

- [46] S.D. Sartale, B.R. Sankapal, M. Lux-Steiner, A. Ennaoui, Thin Solid Films 168 (2005) 480-481.
- [47] A. Antony, K.V. Murali, R. Monoj, M.K. Jayaraj, Mater. Chem. Phys. 90 (2005) 106.
J.W. Lee, S. Lee, S. Cho, S. Kim, I.Y. Park, Y.D. Choi, Mater. Chem. Phys. 77 (2002) 254.
- [48] L. Brus, J. Phys. Chem. 80 (1984) 4403.
- [49] M.C. Lopeza, J.P. Espinosb, F. Martina, D. Leinena, J.R. Ramos-Barradoa. Journal of Crystal Growth 285 (2005) 66-75.
- [50] Van Heerden, P. Bhattacharya, R.S. Katiyar, Materials Science and Engineering B103 (2003) 9-15.
- [51] E. Turan, M. Zor, Asenol, M. Kul 128 (2007) 241-249.
- [52] Y.P. Venkata Subbaiah, P. Prathap, K.T. Ramakrishna Reddy. Applied Surface Science 253 (2006) 2409-2415.

ZnS Thin Films Elaboration and Characterization by Ultrasonic Spray

Abstract:

In the present work, we have deposited a set of ZnS thin films with various condition namely air pressure, substrate temperature and precursor solution. This part is carried in order to optimize the different parameters and to understand the growth mechanism of films deposited by spray method. These layers are analyzed by various techniques of characterization of materials.

The structural characterization of films by X-ray diffraction has watch which the films are amorphous at the temperature lower than 300°C some is the starting solution, and at the temperature higher than 300°C crystalline for the solution chloride and amorphous for the solutions nitrate of zinc and acetate of zinc.

The optical characterization of deposited films was carried out using UV-Vis spectrometry in the spectral range 200-800 nm. The analysis of the transmittance spectra allows us to deduce the optical band gaps. Hence, the values of the gap were found to be between 3.7 to 3.8 eV.

The electrical conductivity and its activation energy were calculated from transport measurement in a two probes coplanar structure.

Key words: *ZnS Thin Films, Spray Ultrasonic, XRD, Optical and electrical characterization.*

تحضير و فحص الشرائح الرقيقة لأكسيد الكبريت بتقنية الرش الحراري

في هذا العمل حضرت هذه الشرائح (ZnS) بطريقة الرش الحراري على صفائح من الزجاج، والهدف من هذا العمل هو دراسة تأثير درجة الحرارة و طبيعة المحلول على الخصائص الفيزيائية. بعدها قمنا بعملية التشخيص بعدة تقنيات: البنيوية، الضوئية و الكهربائية.

الخصائص الضوئية لهذه الشرائح حققت بمطيافية UV-Vis في المجال 200-800 (nm) بينت أنه بإمكاننا الحصول على شرائح ذات شفافية عالية متوسطها حوالي 85% في المجال المرئي ذات حزمة منع من رتبة 7, 3 إلكترون فولط.

انعراج الأشعة السينية سمح لنا بدراسة الخصائص البنيوية، من خلال أطياف الأشعة السينية قمنا بحساب حجم الحبيبات و الإجهاد المتكونة في هذه الشرائح.

درست الخصائص الكهربائية بتقنية (Deux pointes) حيث سمحت لنا بإيجاد الناقلية الكهربائية و طاقة التنشيط

E_a .

الكلمات الدالة : أكسيد الكبريت، الشرائح الرقيقة، الرش الصوتي، النفاذية، أشعة X .

*Elaboration et Caractérisation des Couches Minces de ZnS par
Spray Ultrasonique*

Dans ce travail nous avons élaboré une série d'échantillon avec différents paramètres de dépôt afin d'optimiser ce dernier et comprendre également le processus de dépôt de couches minces par spray ultrasonique. Ces couches sont analysées par diverses techniques de caractérisation des matériaux.

La caractérisation structurale des films par analyse des spectre des RX a montre que les films sont amorphe à la température inférieure à 300°C quelque soit la solution de départ, et à la température supérieure à 300°C cristalline pour la solution chlorure de zinc et amorphe pour les solutions nitrate de zinc et acétate de zinc.

La caractérisation optique des films a été réalisée à l'aide spectrométrie UV- Visible dans la gamme spectrale allant de 200 à 800 nm. L'analyse des spectres de transmittance nous a permis de déterminer le gap et désordre des films. A partir des spectres de transmittance nous avons déduit les gaps optiques E_g des films de ZnS.

Les mesures électriques ont été réalisées à l'aide de la technique des deux pointes qui permet de déduire la conductivité et l'énergie d'activation.

Mots Clés : *Couches minces ZnS, Spray Ultrasonique, DRX, Caractérisation Optique et électrique.*

