

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTER DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE**

**UNIVERSITE MENTOURI-CONSTANTINE
FACULTE DES SCIENCES EXACTES
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE**

**N° d'ordre:
Série:**

MEMOIRE

PRESENTER POUR OBTENIR LE DIPLOME DE MAGISTER EN PHYSIQUE

SPECIALITE: Sciences des matériaux

OPTION: Semi Conducteurs

THEME

Elaboration et caractérisation des couches minces de
sulfure de cadmium (CdS) préparées par bain chimique
(CBD)

Par

SANA HARIECH

SOUTENU LE: 18 / 03 / 2009

Devant le jury:

Président:	N. Attaf	M. C.	Univ. Mentouri-Constantine
Rapporteur:	M. S. Aida	Prof.	Univ. Mentouri-Constantine
Examineurs:	A. Benzagoutta	M. C.	Univ. Mentouri-Constantine
	M. S. Ferrah	M. C.	Univ. Mentouri-Constantine

Dédicace

Je dédie ce travail en signe de respect et de reconnaissance :

*A mon cher père et ma très chère mère pour leur affection et leur amour
Que dieu les garde et les protège*

A mon frère et mes sœurs : Adel, Mouna, Sofia et Chafika

A mes nièces Marama Riheme et Rawssene Louiza

A mes beaux-frères Kheireddine Benmanssour et Ibrahim Delloul

*A mes proches, les Hariech et les Benlahreche, surtout à Khalil M. Tahar Benlahrache
pour son encouragement et son soutien*

A ma cousine Loubna et tous ceux qui me sont chers et proches

Enfin, à tous ceux qui m'ont aidé à réaliser ce travail, surtout Hassiba et Lilia.

Sana

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 toute 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, de m'avoir fait l'honneur de présider le jury.*

*Je remercie monsieur **A. Benzagoutta**, maître de conférences à l'université de Mentouri-Constantine et monsieur **M. S. Ferrah**, maître de conférences à l'Université de Mentouri-Constantine, de m'avoir fait l'honneur d'accepter d'être examinateurs de ce travail.*

Sommaire

Sommaire

i

Introduction générale

Sommaire du 1^{er} chapitre

<u>Introduction</u>	1
I.1. Couches minces	1
I.1.1. Définition d'une couche mince	1
I.1.2. Intérêt et caractéristiques des couches minces	1
I.1.3. Applications des couches minces	2
I.2. Méthodes générales de dépôt de couches minces	3
I.2.1. Etapes à suivre pour déposer une couche mince	3
I.2.2. Méthodes de déposition de couches minces	5
I.2.2.1. Dépôts physiques en phase vapeur (PVD).....	5
a. Dépôt par évaporation sous vide	6
a.1. Description d'un système d'évaporation sous vide	7
a.2. Procédure de chauffage du matériau à évaporer	8
b. Dépôt par pulvérisation cathodique	9
b.1. Principe de dépôt par pulvérisation cathodique	9
b.1.1. Pulvérisation cathodique diode en courant continu (DC)	10
b.1.2. Pulvérisation radio fréquence (RF)	11
b.2. Pulvérisation magnétron	11
I.2.2.2. Croissance de dépôts réalisés par PVD	12
a. Germination et premières étapes de la croissance	13
b. Croissance	14
I.2.2.3. Dépôts chimiques	16
a. En milieu de gaz réactif	16
a.1. Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)	16
a.2. Techniques LPCVD et PECVD	17
b. En milieu liquide	18
b.1. Principe général du procédé spray	18
b.2. Sol gel	18
b.3. Technique de dépôt par bain chimique (CBD)	18
b.3.1. Histoire du dépôt chimique	18

b.3.2. Principe du dépôt chimique	19
b.3.3. Quels sont les matériaux qui peuvent être déposés par CBD?	20
b.3.4. Types de mécanismes de dépôt chimiques (DC)	21
b.3.5. Nucléation, adhérence et croissance de film	24
b.3.6. Cinétique de déposition	32
b.3.7. Avantages de la technique CBD	33

Sommaire du 2^{eme} chapitre

<u>Introduction</u>	35
<u>II.1. Composés A^{II}B^{VI}</u>	35
II.1.1. Quelques propriétés des constituants élémentaires des composés A ^{II} B ^{VI}	35
II.1.2. Principales propriétés physiques et physico-chimiques des composés A ^{II} B ^{VI}	36
II.1.3. Propriétés cristallographiques des composés A ^{II} B ^{VI}	36
II.1.3.1. Structure de la blende	36
II.1.3.2. Structure de la wurtzite	37
II.1.4. Défauts de structure des cristaux A ^{II} B ^{VI}	38
<u>II.2. Sulfure de Cadmium CdS</u>	39
II.2.1. Le choix du CdS	39
II.2.2. Quelques propriétés du CdS	39
II.2.2.1. Propriétés physiques et chimiques de Sulfure de Cadmium	40
II.2.2.2. Propriétés cristallographiques	40
a. Structure et morphologie des couches minces de CdS	40
b. Orientation	44
c. Taux de croissance	44
II.2.2.3. Structure électrique de bandes	44
II.2.2.4. Propriétés optiques	44
II.2.2.5. Propriétés électriques et photoconductivité	45
<u>II.3. Intérêt technologique du CdS</u>	47
<u>II.4. Applications du CdS en couches minces</u>	48
<u>II.5. Exemples d'applications</u>	48
II.5.1. En optoélectronique	48
II.5.1.1. Cellules photovoltaïques	48
II.5.1.2. Photorésistances	50

II.5.1.3. Photodiodes	50
II.5.1.4. Photomètre	51
II.5.2. Teinture et décoration	51

Sommaire du 3^{eme} chapitre

<u>Introduction</u>	52
<u>III.1. Technique CBD</u>	52
III.1.1. Rappel sur la technique CBD	52
III.1.2. Montage expérimental utilisé	53
III.1.2.1. Description du montage expérimental utilisé	53
III.1.2.2. Paramètres ajustables	54
III.1.3. Réalisation expérimentale de dépôts	55
<u>III.2. Mécanismes du dépôt chimique les plus probables</u>	59
<u>III.3. Techniques de caractérisation</u>	61
III.3.1. Mesure de l'épaisseur par Profilométrie	61
III.3.2. Caractérisation optique	63
III.3.2.1. Spectroscopie UV-Visible	63
III.3.2.2. Mesures des propriétés optiques	64
III.3.3. Caractérisation structurale	67
III.3.3.1. Diffraction de rayons X (DRX)	67
III.3.3.2. Détermination des propriétés structurales	70
III.3.4. Caractérisation électrique	71
III.3.4.1. Technique des deux pointes	71
III.3.4.2. Détermination des caractéristiques électriques	73

Sommaire du 4^{eme} chapitre

<u>Introduction</u>	77
<u>IV.1. Croissance des films</u>	77
IV.1.1. Variation de l'épaisseur	77
IV.1.2. Cinétique de croissance	79
IV.1.2.1. Influence du temps de dépôt sur la vitesse de croissance	79
IV.1.2.2. Influence de la température de la solution sur la vitesse de croissance	80

IV.2. <u>Analyse structurale</u>	81
IV.2.1. Structure et orientation avant et après recuit	81
IV.2.2. Taille des grains et contraintes	85
IV.3. <u>Composition et morphologie</u>	89
IV.4. <u>Propriétés optiques</u>	91
IV.4.1. Transmittance	91
IV.4.2. Gap optique et désordre	93
IV.5. <u>Propriétés électriques</u>	98
IV.6. <u>Photconductivité</u>	99
<u>Conclusion générale</u>	103
<u>Annexe</u>	

Introduction générale

Introduction générale

Les couches minces semi-conductrices à nano structures représentent une nouvelle classe de matériaux. L'intérêt que leur porte le milieu scientifique, depuis le début des années 80, est de plus en plus croissant. Ceci s'explique par plusieurs faits :

- ☒ On cherche à miniaturiser le dispositif le plus possible afin de rendre les appareils légers, performants et transportables.

- ☒ Les propriétés physiques de ces matériaux sont extrêmement intéressantes : souvent elles s'écartent notablement des caractéristiques des mêmes matériaux à l'état massif. Ceci est dû en grande partie aux effets de surface dans les nano structures, qui ne peuvent pas être négligés.

Les couches minces présentent, en ce sens, un intérêt particulier dans la résolution des problèmes d'actualité dans la mesure où elles permettent d'allier une économie de matière et d'encombrement à une grande souplesse d'emploi [1].

Le laboratoire des Couches minces et Interfaces à l'Université de Constantine s'est spécialisé, depuis plusieurs années, dans l'élaboration et la caractérisation des couches minces pour des applications optoélectroniques.

Dans ce travail, on s'est intéressés à l'élaboration des couches minces d'un semi-conducteur de type II-VI, le sulfure de cadmium (CdS), et à l'étude des propriétés optiques, électriques et structurales qui ont été préparées par la technique du bain chimique CBD (Chemical Bath Deposition). Le CdS est un matériau relativement facile à déposer et surtout il est considéré parmi les matériaux les plus intéressants du point de vue propriétés électriques et optiques. Son champ d'applications est très vaste; on le retrouve dans des domaines diversifiés tels que l'électronique, l'optoélectronique comme matériel principale pour les diodes luminescents, photoluminescence, électroluminescence et la conversion photovoltaïque... [2,3].

C'est dans ce stimulant contexte que les procédés de déposition des films en CdS sont l'objet de nombreuses recherches. Plusieurs techniques sont utilisées, on cite l'évaporation sous vide, la pulvérisation cathodique, les méthodes chimiques telles que : le dépôt en phase vapeur CVD, spray pyrolyse, le dépôt électrolytique et le dépôt par bain chimique [4].

Un réel travail d'optimisation est nécessaire pour déterminer les meilleures conditions de préparation, ce qui exige une analyse systématique des propriétés optiques, électriques et structurales du matériau élaboré.

Cette étude porte sur la caractérisation de couches minces de CdS déposées sur des substrats en verre par la technique du bain chimique en utilisant des solutions différentes des précurseurs dissous dans l'eau distillée. On a utilisé, le sulfate de cadmium comme source de cadmium, la thiourée comme source de soufre, et l'hydroxyde d'ammonium comme agent complexant (tampon). Dans ce travail on a étudié l'influence des paramètres de dépôt tels que la température du bain et le temps de dépôt sur les propriétés physiques et structurales des couches.

Ce rapport de mémoire est organisé de la façon suivante :

- ☒ Le premier chapitre présente quelques procédés de dépôt qui permettent à ce jour d'obtenir des couches minces de CdS, et en donnant le principe de 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 du sulfure de cadmium a été aussi rappelée, tout en résumant ces principales applications technologiques.
- ☒ Le troisième chapitre présente la méthode de dépôt utilisé pour la réalisation des couches minces de sulfure de cadmium (CdS) en l'occurrence la technique du bain chimique ainsi que les différentes techniques expérimentales utilisées pour la caractérisation des films.
- ☒ Le quatrième chapitre présente les résultats de caractérisations obtenus et des discussions portant sur ces résultats observés lors de cette étude.

Enfin, nous présentons une conclusion générale retraçant l'ensemble des résultats obtenus qui entrent dans l'amélioration de la qualité des films CdS.

Chapitre I

Généralités sur les couches
minces et les diverses
techniques de déposition de
CdS

Introduction

Les techniques permettant de produire des matériaux en couches minces sont très nombreuses. L'histoire des machines 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, les types de matériaux produits en couches minces ne font qu'augmenter : isolants, semi-conducteurs, carbures, polymères, supraconducteurs,..., leurs applications s'étendant sur plusieurs disciplines : microélectronique, optique, mécanique, chimie biomédicale.... En plus, le développement d'un grand nombre de techniques d'analyse des surfaces, le contrôle de plus en plus précis des paramètres intervenant lors du dépôt et une meilleure compréhension des processus de croissance des matériaux en couches minces ont favorisé le développement industriel de ces matériaux [1,2].

Dans ce chapitre nous donnerons une description des diverses méthodes de dépôt des couches minces et qui sera suivie d'une étude bibliographique sur les semi-conducteurs II-VI dont fait partie le sulfure de cadmium (CdS).

I.1. Couches minces

I.1.1. Définition d'une couche mince

Par principe, une couche mince est une fine pellicule d'un matériau déposé sur un autre matériau, appelé "substrat" dont l'une des dimensions qu'on appelle l'épaisseur a été fortement réduite de telle sorte qu'elle varie de quelques "nm" à quelques " μm " (typiquement ce sont des couches de 10 ... 100 nanomètres d'épaisseur). Cette faible distance entre les deux surfaces limites entraîne une perturbation de la majorité des propriétés physiques [3,4], très souvent un tel petit nombre de couches atomiques possède des propriétés très différentes. Par exemple la réflexion optique ou l'absorption peuvent être maîtrisées de manière très précise, de même pour la conductivité électrique. La différence essentielle entre le matériau à l'état massif et celui en couches minces est liée au fait que dans l'état massif on néglige généralement avec raison le rôle des limites dans les propriétés, tandis que dans une couche mince ce sont au contraire les effets liés aux surfaces limites qui sont prépondérants. Il est assez évident que plus l'épaisseur sera faible plus cet effet de bidimensionnelle sera important. En revanche, 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 [4].

I.1.2. Intérêt et caractéristiques des couches minces

L'intérêt accordé aux couches minces provient essentiellement de l'utilisation économique des matériaux en rapport avec les propriétés physiques et de la simplicité des technologies mise en œuvre pour leur réalisation (élaboration facile, peu coûteuse).

Une grande variété de matériaux est utilisée pour produire ces couches minces. Citons les métaux, alliages (possibilité de faire plusieurs alliages : binaires, ternaires, quaternaires), composés réfractaires (oxydes, nitrures, carbures), les composés intermétalliques et les polymères.

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 support sur lequel elle est construite (même s'il arrive parfois que l'on sépare le film mince dudit support). En conséquence, il est impératif de tenir compte de ce fait majeur dans la conception, à savoir que le support influence très fortement les propriétés structurales de la couche qui y est déposée. Ainsi, une couche mince d'un même matériau, de même épaisseur, pourra avoir des propriétés physiques sensiblement différentes selon qu'elle sera déposée sur un substrat isolant amorphe tel le verre, ou un substrat monocristallin de silicium par exemple.

Il résulte de ces deux caractéristiques essentielles d'une couche mince la conséquence suivante : une couche mince est anisotrope par construction [4].

I.1.3. Applications des couches minces

- Pourquoi modifier la surface et faire des dépôts (revêtements)?

La modification de la surface d'un substrat permet de coupler les propriétés du matériau de cœur (ou substrat) et du matériau de surface : ce dernier peut être soit directement issu du substrat dans le cas d'un traitement de surface ou d'un matériau d'apport pour un revêtement de surface.

La modification de la surface d'un substrat apporte une ou plusieurs propriétés physico-chimiques supplémentaires à ce dernier (résistance à la corrosion, isolation électrique...) : l'utilisation d'un substrat à faible valeur ajoutée permet de déduire les coûts de fabrication tout en ayant les propriétés physico-chimiques de surface requises.

Les premières modifications de surface avaient un but esthétique (peinture, plaquage d'or, émaillage...) tandis que des applications plus techniques concernaient la métallurgie (cémentation, nitruration...)[5,6].

Au cours du XX^{ème} siècle, les applications plus pointues se sont diversifiées dans les domaines suivants [7,8] :

- ❖ **Microélectronique** : elle a pu se développer à partir des années 1960 grâce à la mise en oeuvre de couches de plus en plus minces conductrices ou isolantes, et on peut les trouver sous types de couche passivante (contact électronique), jonction PN, diode, transistor, matériau piézoélectrique, lampe LED, supraconducteur,
- ❖ **Optique** : tout en conservant les applications esthétiques, les applications optiques des couches ont permis de développer des capteurs de rayonnements plus efficaces, comme les couches anti-reflet dans les cellules solaires, tain du miroir, traitement anti-reflet des objectifs d'appareil

photo, photodetection, affichage-écrans plats, applications ophtalmiques, guide optiques (contrôles d'énergie – architecture, véhicules, conversion d'énergie...)

- ❖ **Mécanique** : revêtements tribologiques (lubrification sèche; résistance à l'usure, l'érosion, l'abrasion; barrières de diffusion)...
- ❖ **Chimie** : les principales applications des revêtements de surface sont orientées vers une meilleure tenue à la corrosion par la création d'un film étanche (résistance à la corrosion), capteur à gaz, revêtements catalytiques, couches protectrices,
- ❖ **Thermique** : l'utilisation d'une couche barrière thermique diminue par exemple la température de surface du métal des ailettes des réacteurs permettant ainsi d'améliorer les performances des réacteurs (augmentation de la température interne),
- ❖ **Biologie** : micro capteurs biologiques, bio puces, matériaux biocompatibles ...
- ❖ **Micro et nanotechnologies** : capteurs mécaniques et chimiques, micro fluidique, actionneurs, détecteurs, optique adaptative, nano photonique...
- ❖ **Magnétique**: stockage d'information (mémoire d'ordinateur), dispositifs de sécurité, capteurs...
- ❖ **Décoration** : montres, lunettes, bijoux, équipements de maison...

I.2. Méthodes générales de dépôt de couches minces

I.2.1. Etapes à suivre pour déposer une couche mince

Tous les procédés de dépôt de couches minces contiennent quatre (parfois cinq) étapes successives, comme le montre la figure I.1 :

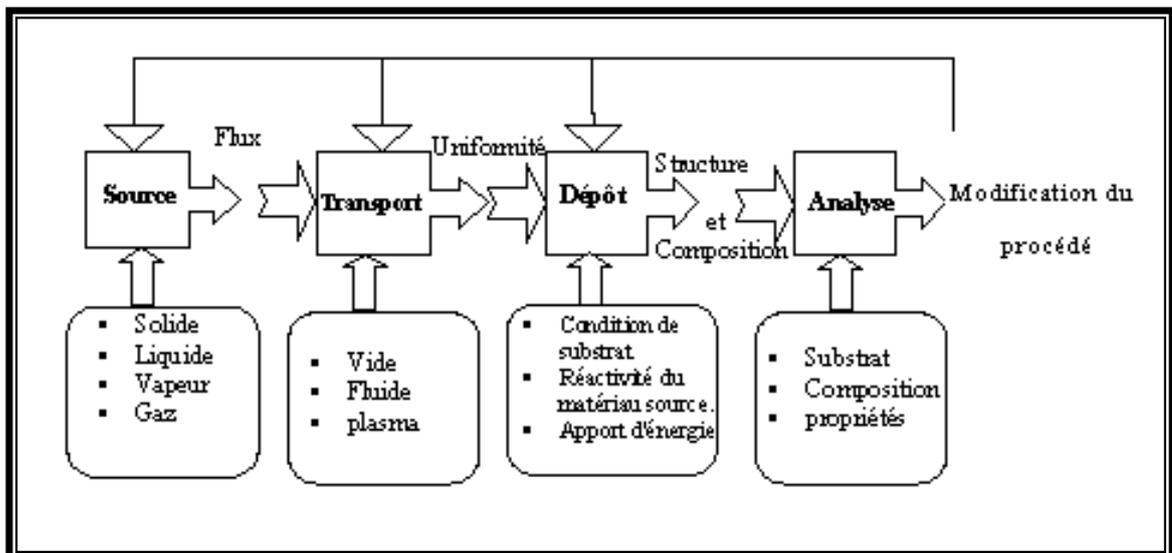


Figure I.1 : Diagramme des étapes du procédé de fabrication de couches minces [9].

La source qui constitue le matériau de base du film mince à élaborer peut être un solide, un liquide, une vapeur ou un gaz. Lorsque le matériau est solide son transport vers le substrat s'effectue par vaporisation. Ce qui peut être réalisé par évaporation thermique, canon à électrons, ablation laser ou par des ions positifs "pulvérisation". L'ensemble de ces méthodes est classé sous le nom de dépôt physique en phase vapeur PVD (physical vapor deposition). La source solide peut être occasionnellement transformée en vapeur par voie chimique. Dans d'autre cas, le matériau de base est sous forme d'un gaz ou d'un liquide ayant une pression de vapeur suffisante pour qu'il soit transporté à des températures modérées. Les procédés qui utilisent, comme matériau de base, les gaz, les liquides évaporés ou solides évaporés par voie chimique sont connus sous le nom de dépôts chimiques en phase vapeur, i.e. CVD (Chemical vapor deposition).

Le transport : Dans l'étape de transport, l'uniformité du flux des espèces qui arrivent sur la surface du substrat est un élément important, plusieurs facteurs peuvent affecter cette uniformité et dépendent du milieu dans lequel s'effectue le transport, un vide poussé ou un fluide "principalement des gaz ". Dans le cas d'un vide poussé, les molécules, provenant de la source et allant vers le substrat, traversent le milieu selon des lignes droites, tandis que dans un milieu fluide elles subissent plusieurs collisions au cours de leurs transports. Dans le vide, l'uniformité du flux qui arrive sur le substrat est déterminée par la géométrie, tandis que dans un fluide il est déterminé par le débit du gaz et par la diffusion des molécules de la source dans les autres gaz présents.

Souvent, les procédés qui utilisent un vide poussé sont équivalents aux procédés PVD alors que ceux qui utilisent un débit fluide sont des procédés CVD. Cette définition n'est pas toujours confirmée. Il existe plusieurs procédés de dépôt physique en phase vapeur qui opèrent dans un vide poussé, d'autres, comme l'ablation laser et la pulvérisation opèrent souvent à des grandes pressions caractéristiques du fluide. De la même manière on trouve que la majorité des procédés de dépôts par CVD opèrent à des pressions modérées.

Plusieurs procédés de dépôt de couches minces utilisent un milieu plasma. En effet, la grande quantité d'énergie contenue dans ce milieu permet, à faible température, l'activation de la formation des couches. La pression de travail d'un plasma peut être celle d'un fluide.

Le dépôt : La troisième étape dans les procédés d'élaboration des films minces est le dépôt du film sur la surface du substrat. Cette phase passe par les étapes de nucléation et de coalescence. Le comportement de déposition est déterminé par les facteurs source, transport et aussi par les principales conditions de la surface du substrat. Ces dernières sont : l'état de surface "Rugosité, niveau de contamination, potentiel chimique avec le matériau qui arrive", la réactivité du matériau arrivant sur cette surface " Coefficient de collage", l'énergie déposée sur la surface et la " Température de substrat".

L'analyse : La dernière étape dans le processus de fabrication est la nécessité de l'analyse du film obtenu. Le premier niveau de contrôle du matériau consiste à effectuer des mesures directes de ses propriétés importantes. Si les résultats de l'analyse sont insuffisants, il est indispensable de recourir à des expériences particulières qui permettent de lever les éventuelles ambiguïtés d'un processus donné [9].

I.2.2. Méthodes de déposition de couches minces

Nous citons, ci-dessous, les principales méthodes les plus connues utilisées pour élaborer des couches minces suivant les deux techniques PVD et CVD ainsi qu'en phase liquide CBD. Les méthodes de dépôt physiques sont en général utilisées en recherche, alors que les méthodes chimiques sont également utilisées industriellement, à cause de leur meilleur rendement et la qualité des films obtenus.

La classification des méthodes est présentée sur le schéma de la figure I-2 :

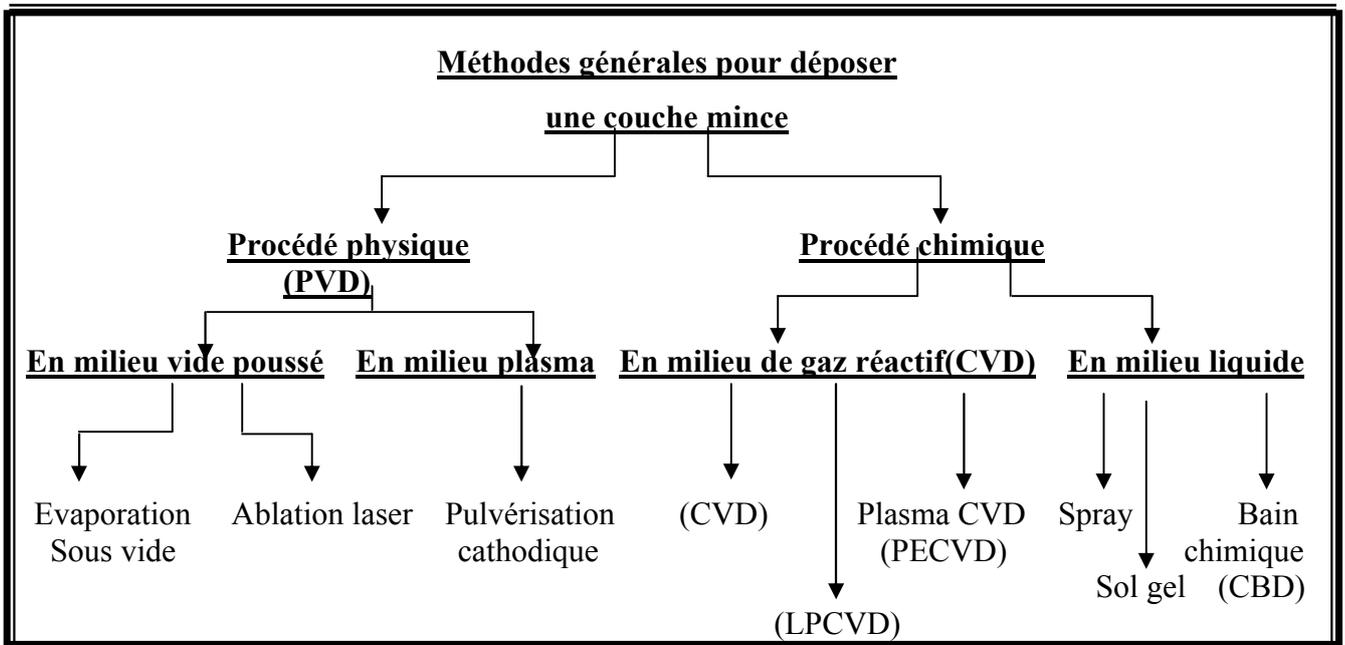


Figure I.2 : Schéma de la classification des procédés de dépôt de couches minces.

I.2.2.1. Dépôts physiques en phase vapeur (PVD)

Les dépôts physiques en phase vapeur consistent à utiliser des vapeurs du matériau à déposer pour réaliser un dépôt sur un substrat quelconque [10].

Le transport des vapeurs de la cible au substrat nécessite un vide assez poussé (de 10⁻⁵ à 10⁻¹⁰ Pa) pour transporter les atomes de la cible vers le substrat en évitant la formation de poudre liée à une condensation en phase homogène.

Le dépôt en phase vapeur physique (PVD) présente beaucoup d'avantages par rapport au dépôt en phase vapeur chimique, par exemple :

- les films sont denses,
- le processus est facile à contrôler.

a. Dépôt par évaporation sous vide

Cette méthode consiste simplement à évaporer ou à sublimer le matériau à déposer dans un creuset sous vide en le chauffant à haute température.

Dès que la température de liquéfaction est dépassée, il se trouve que la pression de vapeur du matériau est sensiblement supérieure à celle résiduelle dans l'enceinte. Alors des atomes du matériau s'échappent et se propagent en ligne droite jusqu'à ce qu'ils rencontrent un obstacle. Ce dernier peut être le fait soit d'une surface solide (substrat, paroi de l'enceinte) soit d'un atome ou d'une molécule se déplaçant dans l'espace.

Dans le cas de rencontre d'une surface solide, il y aura séjour de l'atome sur la surface avec échange d'énergie. Si la surface est sensiblement plus froide que l'atome il y a condensation définitive. La rencontre avec une molécule résiduelle se traduit généralement par une déviation de l'atome d'évaporant. Il est indispensable que la pression dans l'enceinte soit suffisamment faible pour que la probabilité de rencontre d'un atome résiduel soit quasi nulle et les atomes éjectés conservent leur trajectoire rectiligne. Cela est réalisé dans les systèmes courants dès que la pression est de l'ordre de 10^{-6} Torr car alors le libre parcours moyen d'un atome dans l'enceinte est statistiquement supérieur aux dimensions de celle-ci [11].

Le matériau évaporé est déposé donc, par condensation sur le substrat à recouvrir d'où la formation d'une couche. La vitesse de dépôt dépend :

- ☒ de la température de la source,
- ☒ de la distance entre le creuset et le substrat,
- ☒ du coefficient de collages espèces évaporées sur le substrat.

Elle varie classiquement de 1 nanomètre par minute à 10 micromètres par minute.

a.1. Description d'un système d'évaporation sous vide

Le schéma de principe est présenté sur la figure I-3 :

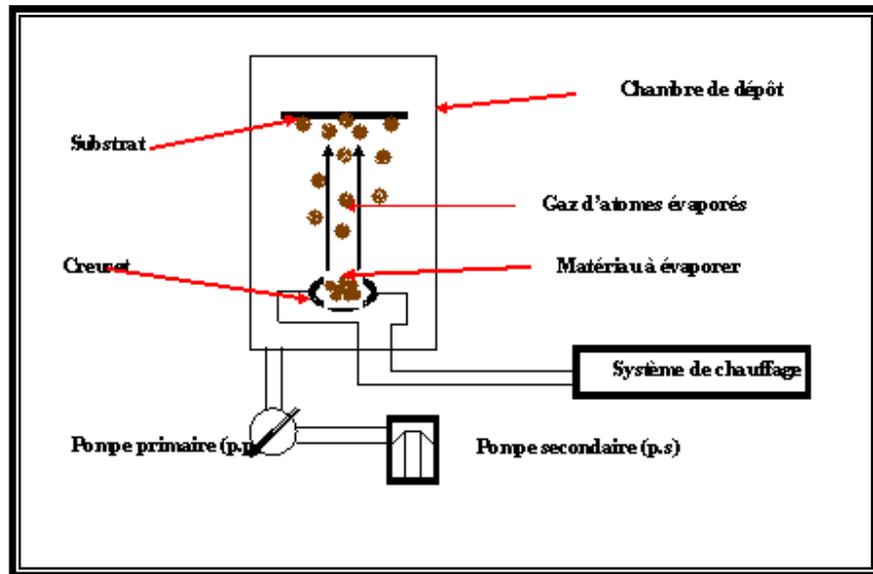


Figure I.3 : Schéma descriptif d'un système d'évaporation sous vide.

Un système d'évaporation sous vide est composé de :

- ❖ **Une chambre de dépôt** : qui est une simple enceinte en verre ou en acier inox à joint étanche, capable de résister aux grandes différences de pression et ayant des accès nécessaires au chargement du substrat et de l'évaporant. Les joints entre flasques sont des joints toriques en vison ; mais pour un vide poussé ($< 10^{-8}$ Pa) on utilise des joints de métaux mous (indium ou cuivre). La chambre doit pouvoir être chauffée à 50 °C quand elle est ouverte à l'atmosphère pour éviter la condensation de vapeur d'eau.
- ❖ **Un système de pompage** : il existe deux grande familles de moyen de production de vide, celle qui conduit au vide dit « classique » et celle qui génère un ultravide encore appelé « vide propre ». Dans chacune de ces techniques le vide poussé sera obtenu en deux étapes :
 - * Une étape dite « pompage primaire » à palette qui exploitera un principe de pompage mécanique et conduira à des pressions réduites de l'ordre de 10^{-2} Pa.
 - * et suivie d'une étape de « pompage secondaire » à diffusion d'huile amenant l'enceinte à des très basses pressions (10^{-5} jusqu'à 10^{-10} Pa) munie d'un piège à azote liquide pour éviter la contamination de la chambre par des vapeurs d'huile.
- ❖ **Un système de chauffage** : qui se constitue d'une source de chauffage et d'un creuset pour déposer le matériau à évaporer [12].

a.2. Procédure de chauffage du matériau à évaporer

La procédure peut être réalisée de plusieurs façons (pour chauffer le matériau) qui seront choisies en général en fonction de critères de qualité du résultat attendu : à l'aide d'un filament réfractaire par effet Joule, à l'aide d'un faisceau d'électrons intense et énergétique, typiquement 5 à 10 KeV ou à l'aide d'un laser. Le premier sert à l'évaporation de matériau facile à fondre et le deuxième sert à l'évaporation de matériaux réfractaires.

✓ **Par effet joule**

On note fréquemment l'emploi d'un creuset chauffé par effet joule (fig. I.4), limité aux matériaux s'évaporant à relativement basse température (et en tout cas très en dessous du point de fusion du creuset qui sera souvent en alumine frittée, parfois en graphite ou en oxyde de béryllium).

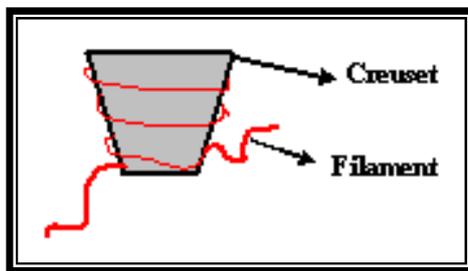


Figure I.4: Creuset d'évaporation thermique.

✓ **Par canon à électrons**

Une seconde technique consiste à user d'un canon à électrons à déflexion électromagnétique permettant en théorie l'évaporation de tout matériau (même très réfractaire) sans risque de pollution par le support. Notons que le faisceau d'électrons émis par un filament de tungstène est focalisé ponctuellement sur le sommet de l'échantillon à évaporer (fig. I.5). On condense ainsi jusqu'à 2 KW de puissance sur un volume inférieur au mm³. Le matériau repose en pratique sur une nacelle de cuivre refroidie par une circulation d'eau afin d'éviter qu'elle ne s'évapore également. En jouant sur la tension d'accélération des électrons et sur le champ magnétique, il est aisé de déplacer le point d'impact du faisceau d'électrons. On dispose alors de la possibilité de déposer plusieurs matériaux différents placés dans des emplacements séparés sur la nacelle [11].

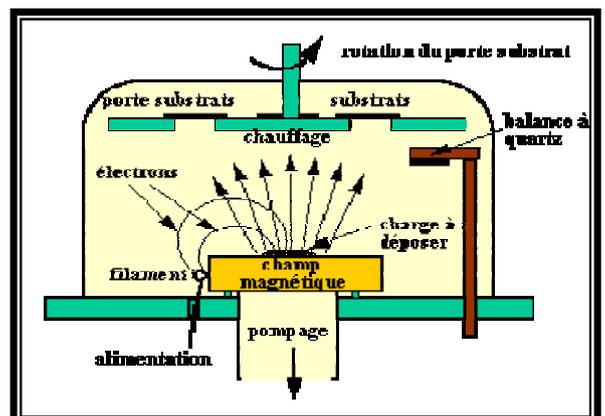


Figure I.5 : Schéma de principe d'un système d'évaporation par un faisceau d'électrons [11,13].

✓ **Par faisceau laser (ablation laser)**

Une troisième technique plus récente use d'un faisceau laser PLD (Pulsed Laser Deposition) focalisé sur le matériau à évaporer, et qui permet d'obtenir des films de meilleure qualité que ceux obtenus avec d'autres méthodes de dépôt comme l'évaporation ou la pulvérisation cathodique [14].

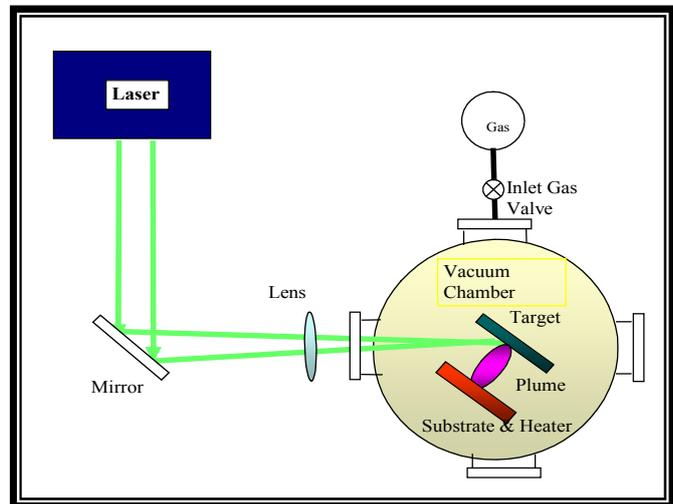
Cette technique a été proposée par l'équipe de Bell Core [11] et rapidement appliquée par d'autres groupes. L'énergie étant apportée par l'impact d'un faisceau laser de puissance élevée, (typiquement laser Eximere ou laser YAG). Un avantage considérable est de pouvoir utiliser des cibles de très petites dimensions, l'ablation se produisant sur une surface de quelques millimètres carrés.

La méthode consiste à diriger un faisceau laser pulsé (fig. I.6), généralement les radiations laser sont dans l'UV, sur une cible constituée du matériau à déposer ; au contact de ce faisceau, de la matière va s'arracher pour venir se déposer sur le substrat placé en face de l'impact laser.

En fait, le processus d'ablation-dépôt est plus complexe, puisqu'il se forme localement une " plume " de plasma.

L'intérêt de cette technique est que, à l'inverse des deux précédentes, la source principale d'énergie thermique est externe au système à vide et ne provoque pas d'effets secondaires de dégazage, dus au rayonnement d'un filament chauffant porté à 2000 °C ou plus à l'intérieur de l'enceinte (aucune source thermique polluante à l'intérieur de l'enceinte), ce qui est un avantage très significatif pour les dépôts effectués dans un environnement ultravide [14, 15].

Figure I.6 : Schéma conventionnel d'un système d'ablation laser [16,17].



b. Dépôt par pulvérisation cathodique

b.1. Principe de dépôt par pulvérisation cathodique

La pulvérisation cathodique est un phénomène d'éjection des particules à partir de la surface d'un matériau. Lorsque celui-ci est bombardé par un flux de particule très énergétiques pour les déloger par collision simple ou multiple. Cette technique présente l'avantage de pouvoir fournir des espèces

réactives sans avoir à chauffer ni le substrat, ni la cible, ce qui permet de déposer en films minces toutes sortes de matériaux, notamment les matériaux réfractaires ou les alliages puisqu'il s'agit d'un processus mécanique.

La pulvérisation est basée, donc, sur l'érosion du matériau par les ions produits par une décharge lumineuse (qui est appelée aussi le plasma) des gaz rares : Ar, Xe ou Kr, les ions Ar^+ sont les plus communément utilisés. Une fois chargés, ces particules peuvent être très facilement accélérées par une simple différence de potentiel. Le matériau à pulvériser est porté donc à un potentiel électrique négatif de quelques centaines de volts, ceci grâce à la physique de la décharge lumineuse. Le générateur de puissance utilisé pour cette décharge peut être à courant continu si on pulvérise des métaux. Pour le dépôt des films diélectriques, la source de puissance alternative (en général à la fréquence de radiofréquence (13,56 MHz)) est nécessaire pour entretenir la décharge en neutralisant des charges accumulées en surface.

Les particules pulvérisées sont en général électriquement neutres. Elles sont diffusées dans toute l'enceinte. Un certain nombre d'entre elles sont recueillies sur un support appelé substrat, placé en face de la cible, et sur lequel elles forment une couche mince [18,11].

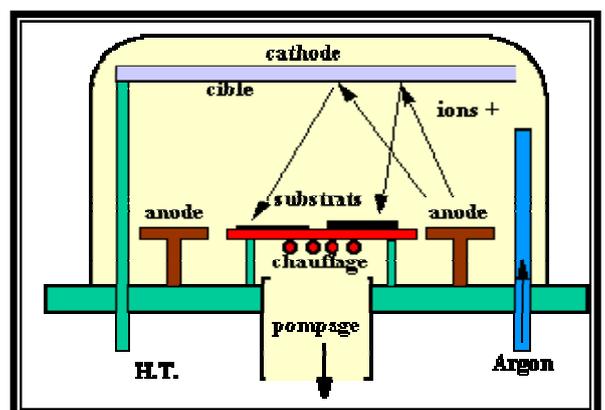
Donc le plasma, est la base de la pulvérisation cathodique.

Suivant la nature de la tension appliquée entre les deux électrodes (cible et substrat), deux méthodes de pulvérisation se distinguent :

b.1.1. Pulvérisation cathodique diode en courant continu (DC)

Un dispositif de pulvérisation cathodique diode (pulvérisation D.C) est décrit sur la figure I.7. Ce dispositif est composé d'une enceinte à vide où règne une pression résiduelle inférieure à 10^{-3} torr, dans laquelle ont été disposées deux électrodes planes, cathode et anode, distante de quelques centimètres. La cathode froide, sur laquelle le matériau à pulvériser est fixé, est reliée au pôle négatif d'un générateur de tension de quelques kilovolts. L'anode, sur laquelle se trouve le substrat, est reliée à la masse [11].

Figure I.7 : Bâti de dépôt par pulvérisation cathodique. Les ions Argon, créés par l'excitation haute tension, arrachent de la cible les composés à déposer sur la surface des substrats [19].



La tension appliquée au cours de la pulvérisation DC est une tension continue de l'ordre de 3 à 5 KV. Cette méthode est généralement utilisée pour des dépôts de couches métalliques ou semiconductrices. Au cours du dépôt, la cible se charge positivement sous l'impact des ions positifs, si cette dernière est isolante, la charge positive qui y paraît ne peut s'écouler. Par conséquent le plasma s'éteint et le dépôt ne peut se produire. Ce qui explique la restriction de l'utilisation de la pulvérisation DC pour les dépôts de couches conductrices ou semiconductrices seulement [20].

b.1.2. Pulvérisation radio fréquence (RF)

Le problème rencontré dans le cas d'une cible isolante en pulvérisation DC, peut être évité si la tension appliquée aux bornes des électrodes est alternative à fréquence élevée. Lors de l'alternance négative du signal, les ions sont attirés vers la cathode (cible), au cours de l'alternance positive suivante, ce sont les électrons qui vont être attirés à leur tour vers la cible, neutralisant ainsi la charge positive sur la cible qui est apparue au cours de la précédente alternance [20].

*** Autopolarisation de la cible**

La fréquence du signal utilisé en mode RF est de 13,56 MHz (d'où l'appellation RF : Radio Fréquence). Vu leur taille, les ions d'argon apparaissent immobiles par comparaison aux électrons qui jouissent d'une grande mobilité et peuvent suivre les variations du signal. Par conséquent, la cible se voit en permanence bombardée par des électrons ; de ce fait elle s'autopolarise négativement. Cette tension d'autopolarisation est un paramètre important pour le dépôt car elle joue le rôle de la tension accélératrice pour les ions qui vont pulvériser le matériau de la cible : elle influe directement sur leur énergie par suite sur la vitesse de dépôt de la couche.

En pulvérisation RF le trajet des électrons est plus long que dans le cas de la pulvérisation DC, il en résulte un meilleur taux d'ionisation dans la première méthode où il est possible de travailler à faible pression de gaz dans la chambre de dépôt (jusqu'à une pression de 10^{-4} mb). Contrairement à la pulvérisation en mode DC la pression des gaz ne doit pas être inférieure à 10^{-2} mb [20].

b.2. Pulvérisation magnétron

Malheureusement, la pulvérisation conventionnelle est d'une efficacité limitée, car il est impossible d'obtenir à la fois une grande énergie cinétique et un courant suffisant, les particules chargées fuyant rapidement vers les murs du système, ceci provoquant des taux de dépôt faibles. Afin de confiner ces particules chargées, on utilise un aimant. Lorsqu'une particule chargée plongée dans un champ magnétique possède une composante de sa vitesse perpendiculaire au champ, elle subit une force de "Lorentz" proportionnelle au produit vectoriel de sa vitesse et de l'intensité du champ [21] :

$$\vec{F} = -q \cdot \vec{v} \wedge \vec{B} \quad \text{(I.1)}$$

Dans la configuration magnétron (fig. 1.8), on ajoute donc un aimant afin de confiner les trajectoires des électrons secondaires près de la cible, ce qui augmentera par conséquent la quantité d'atomes étant ionisés près de la surface. La densité de plasma plus élevée entraînera un taux de pulvérisation plus élevé, ce qui est exactement l'effet recherché.

En sortant de la cible, les électrons auront une vitesse orientée perpendiculairement à la surface à cause de l'accélération provoquée par la différence de potentiel appliquée aux électrodes.

Le champ magnétique fait tourbillonner les électrons, augmentant ainsi le taux d'ionisation. Les vitesses de dépôt sont toujours élevées en pulvérisation magnétron même à très faible pression de travail. La pulvérisation peut être en mode DC ou RF [20].

C'est une méthode couramment utilisée pour réaliser des films minces de matériaux réfractaires ou des alliages complexes de quelques nm à $1\mu\text{m}$ d'épaisseur. Pour déposer des films d'oxyde ou de nitrure on ajoute de l'oxygène ou de l'azote au gaz inerte [21].

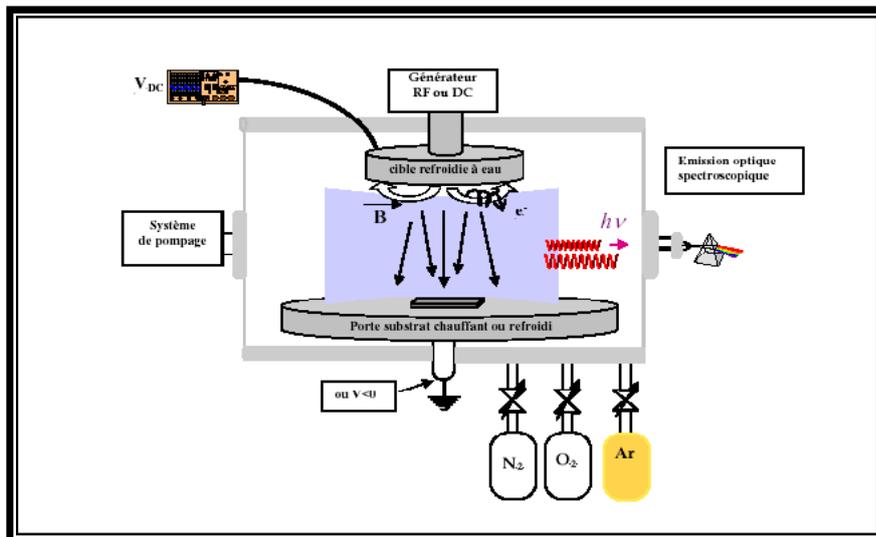


Figure 1.8 : Réacteur de dépôt de films minces par pulvérisation magnétron.

I.2.2.2. Croissance de dépôts réalisés par PVD

Quelle que soit la technique de dépôt par PVD, au niveau de la surface, la croissance du film se fait en deux phases : une phase de germination suivie d'une phase de croissance. En fonction de la vitesse de ces deux réactions, différents types de croissance peuvent apparaître. Le processus de croissance d'une couche mince est ainsi successivement répété pour donner lieu à un film. Ce processus peut être résumé dans les étapes suivantes [22] :

- i.** Nucléation ou germination,
- ii.** formation d'îlots,
- iii.** coalescence d'îlots et,
- iv.** formation d'une couche cohérente.

La mobilité Z des atomes en surface dépend de deux paramètres ; la température de substrat (paramètre externe) et de la barrière d'énergie à la diffusion (paramètre interne). Cette dépendance est exprimée par l'équation suivante [22] :

$$Z = Z_0 e^{\frac{-E_a}{K_B T}} \quad (I.2)$$

avec,

$$Z_0 = \frac{2K_B T}{h} \quad (I.3)$$

où Z_0 est le terme de probabilité de diffusion superficielle, la température de substrat, K_B la constante de boltzman, h la constante de planck, $E_a = E_s + nE_n$ est la barrière à la diffusion en surface, E_s est l'énergie de liaisons entre les atomes superficiels et le substrat (liaisons verticales), E_n l'énergie entre les atomes en surface (liaisons latérales) et n est le numéro de coordinence de l'atome considéré.

a. Germination et premières étapes de la croissance

Les espèces (atomes) qui arrivent à la surface du substrat peuvent s'y adsorber, diffuser à la surface sous forme d'adatome puis coalescer en petits groupes appelés germes. Les germes du dépôt croissent par ajout d'un adatome ou d'un autre germe permettant au système de minimiser son énergie libre. Cependant, la diminution de l'énergie libre engendrée par l'augmentation de volume est contrebalancée par l'énergie nécessaire pour créer la surface du germe (fig. I.9) : il existe donc, d'un point de vue thermodynamique, un rayon critique que doit dépasser le germe pour pouvoir croître. Afin d'atteindre la taille critique, les germes croissent préférentiellement au niveau des défauts présents à la surface du substrat (terrasse, contremarche, lacune,...) [23].

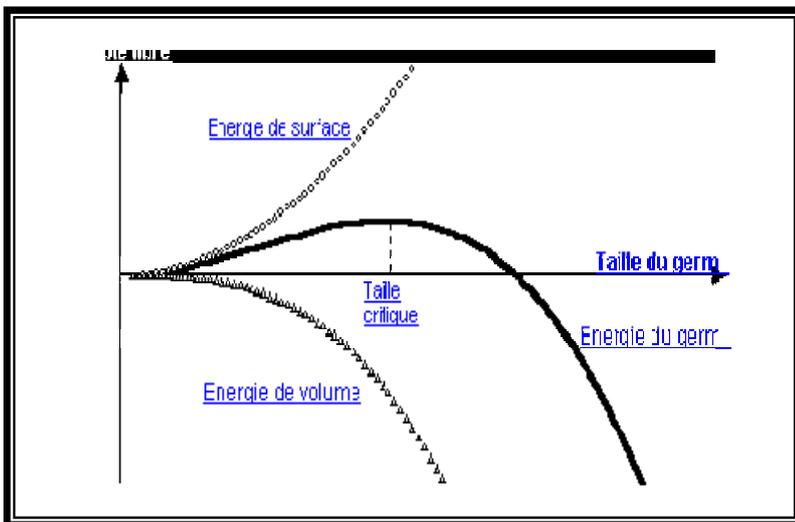


Figure I.9 : Energie libre d'un germe en fonction de sa taille.

b. Croissance

Après la germination, trois types de croissance de couches minces peuvent être distingués [22, 23] :

☒ **Volmer-Weber** : il est occasionné par une plus forte affinité entre les atomes du dépôt qu'avec ceux du substrat : les adatoms se regroupant, il se forme donc peu d'îlots qui finissent, à terme, par coalescer pour former un film continu de colonnes. Cependant, la mobilité des atomes implique donc une migration non suffisante pour qu'ils rejoignent le bord de marche d'un îlot. Le fait que les atomes arrivant ne s'écartent pas trop du point d'incidence implique qu'ils restent sur la même couche où ils ont frappé la surface. Ceci cause la formation d'une nouvelle couche avant que la précédente ne soit pas complète. Ainsi, plusieurs couches croîtront en même temps. Ce mode de croissance est appelé Volmer-Weber (3D ou multicouches) (fig. I.10). Dans ce mode de croissance le front devient rugueux au bout d'un temps de dépôt très court:

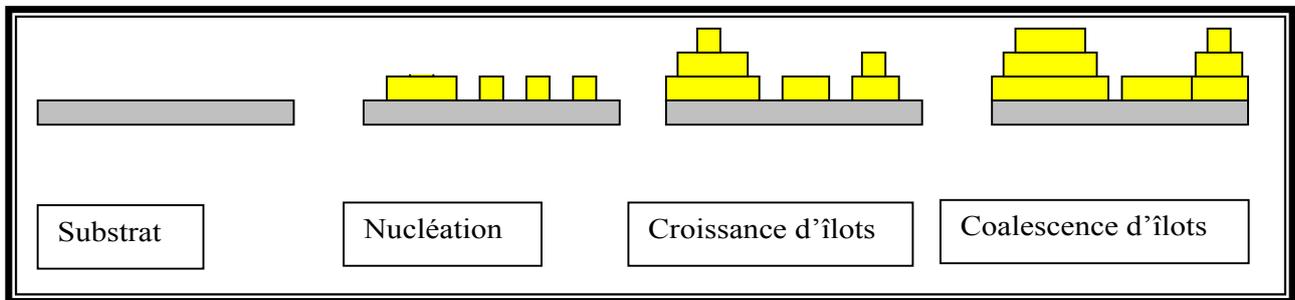


Figure I.10 : Mode de croissance multicouches, ou Volmer-Weber [22].

☒ **Franck-Van den Meer** : contrairement au mode de croissance précédent, l'affinité des atomes du dépôt entre eux et avec ceux du substrat sont semblables : cela entraîne la présence d'un grand nombre de germes formant une couche monoatomique de dépôt sur laquelle une monocouche semblable peut croître (îles). Cependant, une forte mobilité des atomes en surface, équivaut à une large diffusion et par conséquent ils peuvent aller plus loin pour s'incorporer au bord de marches d'un îlot ou d'une terrasse. Il est alors possible dans ce cas d'avoir une croissance complète d'une couche avant qu'une nouvelle commence être formée. Ce processus est répété le long de la croissance et on a donc une croissance dite Franck-Van den Meer (2D ou couche par couche) (fig I.11)

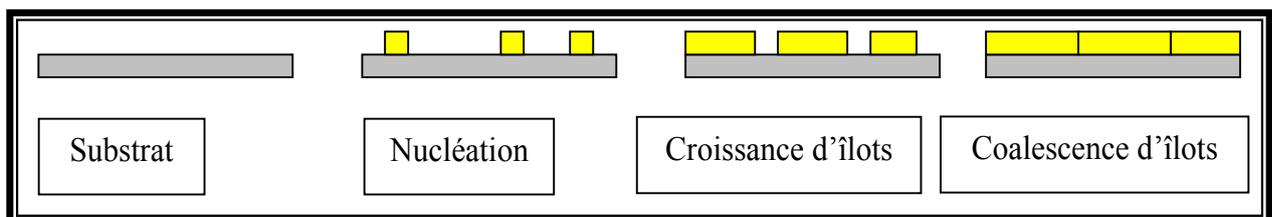


Figure I.11 : Mode de croissance couche par couche, ou Franck-Van den Meer [22].

☒ **Stranski-Krastanov** : l'affinité des atomes du dépôt entre eux est faible : il se forme alors dans un premier temps une couche monoatomique de dépôt (type Franck-Van den Meer) sur laquelle la couche suivante croît sous forme de colonnes (surface continue type Volmer-Weber). Ce mode est illustré dans la figure I.12 :

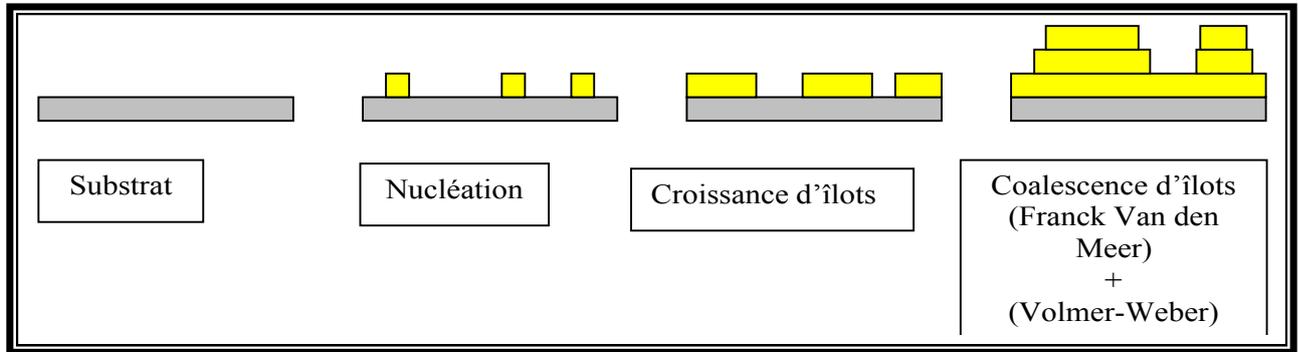


Figure I.12 : Mode de croissance Stranski-Krastanov [23].

La croissance de la couche mince se fait donc, par formation d'îlots, puis d'îles, puis d'une surface continue. Effectivement, après qu'une couche continue se soit formée, la croissance anisotropique s'effectue perpendiculairement à la surface du substrat sous forme de colonnes cylindriques. Le diamètre de ces colonnes est principalement déterminé par la densité initiale de nucléation. Toutefois, s'il se produit des recristallisations pendant la phase de coalescence, la quantité moyenne de grains par unité de surface de la couche sera inférieure à la densité initiale de nucléation. Pour des couches d'épaisseur inférieure à un micron, la dimension perpendiculaire à la surface des grains sera pratiquement égale à l'épaisseur de la couche. Pour des couches plus épaisses, une nucléation se produit à la surface des grains et chaque colonne verticale va croître d'une manière multigranulaire, avec des déviations possibles de la croissance perpendiculaire. Sauf dans les cas de conditions spéciales de dépôts (température du substrat, nature et énergie des espèces incidentes, nature chimique du substrat, caractéristiques du gaz ambiant,...), les orientations cristallographiques et les détails topographiques des îlots sont distribués d'une façon aléatoire. Ceci signifie que, lorsque ces îlots vont se rencontrer au cours du processus de croissance, des joints de grains et des défauts et dislocations diverses vont être inclus dans la couche à la suite des désaccords de configuration géométrique et d'orientation cristallographique [24,25]. Si les grains sont orientés d'une manière aléatoire, les couches seront dites polycristallines. Toutefois, si la dimension des grains est très faible (de l'ordre de 20\AA), les couches auront des structures amorphes (non cristallines). Il est à noter que, même si l'orientation des différents îlots est la même sur l'ensemble de la surface du substrat et que ce dernier soit un monocristal, on n'obtiendra pas une couche monocristalline. Dans ce cas, la couche sera

formée de grains monocristallins orientés parallèlement les uns par rapport aux autres et reliés par des joints de grains à faible angle. Ces couches sont appelées épitaxiales / monocristallines.

1.2.2.3. Dépôts chimiques

Les méthodes par CVD permettent de réaliser des dépôts à partir de précurseurs gazeux qui réagissent chimiquement pour former un film solide déposé sur un substrat. Les méthodes de synthèse les plus utilisées sont :

a. En milieu de gaz réactif

a.1. Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)

Le dépôt en phase vapeur chimique CVD (Chemical Vapor Deposition) est une méthode dans laquelle le ou les constituants d'une phase gazeuse réagissent pour former un film solide déposé sur un substrat.

Les composés volatils du matériau à déposer sont éventuellement dilués dans un gaz porteur et introduits dans une enceinte où sont placés les substrats. Le film est obtenu par réaction chimique entre la phase vapeur au niveau du substrat chauffé.

Le CVD est un domaine interdisciplinaire, il comprend un ensemble de réactions chimiques, un processus thermodynamique et cinétique, un phénomène de transport. La réaction chimique est au centre de ces disciplines : elle détermine la nature, le type et les espèces présentes, et elle peut être activée de différentes manières :

- * thermiquement (chauffage par effet joule, induction, rayonnement, ...CVD),
- * par impact électronique (plasma, PECVD),
- * par des photons (lasers, lampes à mercure, photo-CVD...).

Donc dans certains cas, une élévation de température est nécessaire pour maintenir la réaction chimique.

Une opération de dépôt chimique en phase vapeur (CVD) activée thermiquement comporte schématiquement sept étapes, décrites sur la figure I.13 :

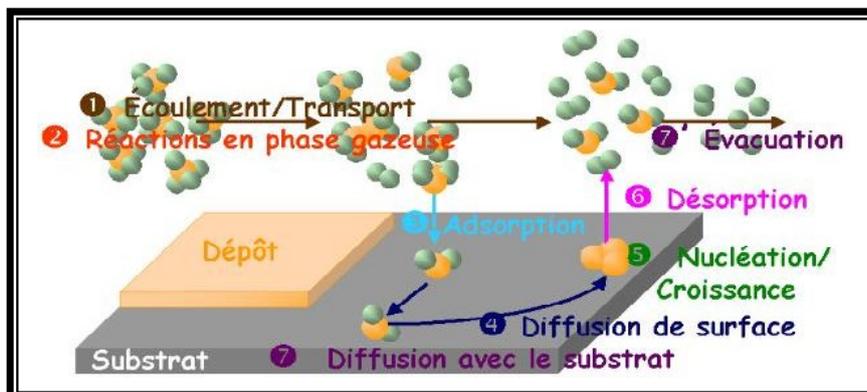


Figure I.13 Les sept étapes d'une opération de CVD activée thermiquement.

1. Transfert de matière dans la phase gazeuse, de l'entrée du réacteur jusqu'à la surface du dépôt. Apport par convection (forcée, naturelle, ...) des espèces gazeuses jusqu'au voisinage du substrat
2. Réactions en phase gazeuse (pendant le transfert);
3. Adsorption (dissociative ou non) du gaz précurseur sur la surface du solide;
4. Diffusion des molécules adsorbées en surface jusqu'aux sites de croissance;
5. Réactions chimiques éventuelles en surface : incorporation des atomes du dépôt (nucléation-croissance) ;
6. Désorption des produits de réaction ;
7. **a).** Transfert de matière des produits de réaction depuis la zone de dépôt jusqu'à la sortie du réacteur ; **b).** Diffusion éventuelle d'atomes du dépôt vers le substrat (et vice versa) [26-29].

a.2. Techniques LPCVD et PECVD

Il existe deux types de réacteurs LPCVD (Low-Pressure Chemical Vapor Deposition [26]) : le réacteur à paroi chaude et le réacteur à paroi froide. Dans le cas du réacteur à paroi chaude, ce dernier est chauffé directement, ce qui permet d'opérer à plus faible pression : à peu près 75 mtorr, pour lesquels des dépôts se produisent bien sur les substrats, mais aussi sur les parois.

Dans le cas du réacteur à paroi froide, seul le substrat est chauffé, si bien que la réaction n'est effective qu'au niveau du substrat chauffé ; elle se produit à pression atmosphérique. Le principe de cette méthode de dépôt est présenté dans la figure I.14 dans le cas de la paroi chaude :

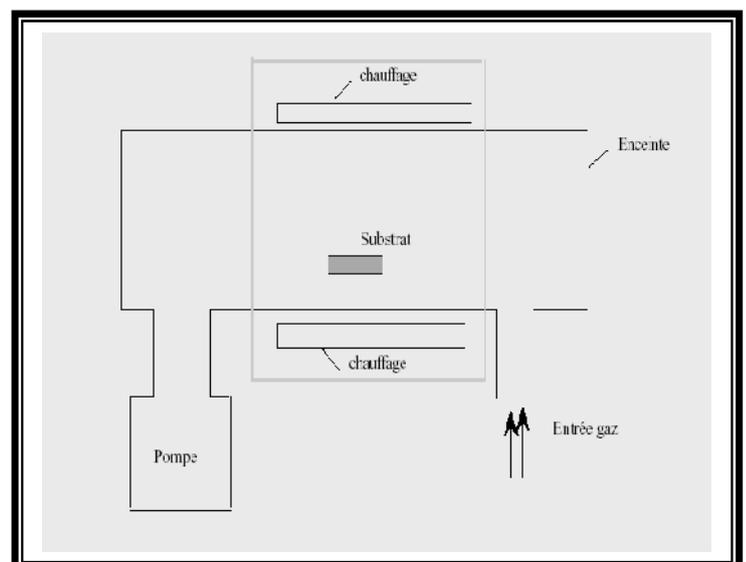


Figure I.14: Schéma de principe de dépôt en phase vapeur chimique (CVD), réacteur à parois chaudes.

La réaction chimique peut être activée à l'aide d'un plasma. Cette méthode s'appelle CVD plasma ou PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition). Dans ce cas, il y a création en plus de particules énergétiques [26-29].

b. En milieu liquide

b.1. Principe général du procédé spray

Une solution de différents composés réactifs est vaporisée puis projetée, à l'aide d'un atomiseur, sur un substrat chauffé. La température du substrat permet l'activation de la réaction chimique entre les composés [30]. L'expérience peut être réalisée à l'air, et peut être préparée dans une enceinte (ou bien dans une chambre de réaction) sous un vide, environ, de 50 Torr [30,31].

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

(1) Formation des gouttelettes à la sortie du bec.

(2) Décomposition de la solution des précurseurs sur la surface du substrat chauffé par réaction de pyrolyse.

b.2. Sol gel

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

Les techniques de spin-coating et de dip-coating sont les plus connues et les plus utilisés. Pour le dip-coating, ou trempé : moins utilisé, il consiste à tremper le substrat dans la solution à déposer et à le retirer ensuite avec une vitesse constante.

Le procédé de spin-coating ou centrifugation consiste à verser le sol ou le gel par centrifugation sur un substrat mis en rotation par une tournette à vitesse élevée (plusieurs milliers de tours par minute). Généralement, ce procédé est décrit par quatre étapes. Tout d'abord, un excès de sol est déposé sur le substrat immobile. Puis le substrat est mis en rotation et le liquide s'étale. L'excès de liquide déposé est éjecté par la centrifuge. Enfin, les solvants s'évaporent et le gel se forme [32,33].

b.3. Technique de dépôt par bain chimique (Chemical Bath Deposition CBD)

b.3.1. Histoire du dépôt chimique

Le dépôt chimique (DC) des films est une technique très ancienne, nommée, également, technique de croissance en solution (solution growth). Dès 1835, Liebig a présenté le premier dépôt de l'argent (le dépôt argenté de miroir) en utilisant une technique chimique en solution [34,35].

Le premier film d'un composé semi-conducteur obtenu par DC semble être formé de couleurs brillantes sur de divers métaux à partir de solutions de thiosulfate d'acétate de plomb $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb}$, de sulfate de cuivre (CuSO_4) , et de tartrate d'antimoine, donnant les films de PbS, le Cu-S ou le Sb-S, qui ont des couleurs "splendides" (couleurs résultant des interférences de diverses épaisseurs des films déposés) [36]. Des études récentes de ce processus général ont utilisé un mécanisme électrochimique

pour quelques dépôts de thiosulfate, basé sur la dépendance du dépôt selon la nature du substrat métallique (potentiel électrochimique standard).

Beutel et Kutzelnigg ont travaillé sur plusieurs types de dépôts à partir des solutions de thiosulfate en utilisant les deux techniques DC et électrochimique [36-39].

En 1884, Emerson-Reynolds ont présenté un dépôt des films de PbS selon la réaction entre la thiourée (thiocarbonate) et le tartrate de plomb alcalin, où le sulfure métallique est devenu très attaché comme couche spéculaire aux parois du récipient (bêcher) [40]. Une large gamme de substrats, ont été employés avec succès pour ce dépôt; la porcelaine, l'ébonite, le fer, l'acier et le laiton ont été spécifiquement mentionnés.

Pendant longtemps, le DC a été essentiellement limité à PbS et à PbSe. Le premier dépôt de CdS a eu lieu en 1961, maintenant c'est le matériau le plus étudié par cette technique [41] (bien que le dépôt de CdS à partir d'une solution de thiosulfate qui colle obstinément au « verre » a été déjà noté en 1912 [42]). La gamme des matériaux déposés par DC a été graduellement développée, en particulier dans les années 80, pour inclure des sulfures et des séléniures de beaucoup de métaux, quelques oxydes et également beaucoup de composés ternaires.

Le dépôt chimique est d'une grande importance après avoir déposé chimiquement des films de CdS sur CdTe (et, plus tard, sur des films de CuInSe₂), pour donner des cellules photovoltaïques (PV) supérieures comparées à celles du CdS obtenues par évaporation. Le premier travail de CdS déposé par DC utilisé en couche mince dans les cellules photovoltaïques a été mené par d'Uda et al [43]. Birkmire et al ont montré que la couche de CdS obtenue par DC était aussi bon que (Cd,Zn)S préparé par évaporation en tant qu'associé d'hétérojonction dans CuInSe₂ utilisées en couche mince dans les cellules solaires, donnant 10,6% d'efficacité [44]. Deux ans après, l'efficacité des cellules de CuInSe₂ employant CdS (DC) avait grimpé jusqu' à 12,8 % [45].

Un autre intérêt pour cette technique est dû du fait que la plupart des films déposés par DC ont des cristaux très petits. Etant donné l'intérêt courant pour les nano particules, le DC est une excellente technique pour déposer des nano cristaux. Plus spécifiquement, si les nano cristaux sont assez petits, ils provoquent une augmentation du gap optique, comme il a été montré pour le CdSe déposé par DC et plus tard pour le PbSe préparé par DC [46-48]. En fait, les changements des spectres optiques qui se produisent en ces films, en fonction de la taille nanocristalline, sont exploités pour fournir des informations sur les différents mécanismes du procédé de dépôt.

b.3.2. Principe du dépôt chimique

Le dépôt chimique des films sur un substrat solide est dû à des réactions qui se produisent dans une solution aqueuse (bain chimique). Alors, le CBD est une technique dans laquelle les couches

minces sont déposées sur des substrats immergés dans des solutions diluées contenant des ions métalliques et une source de chalcogénure [49].

Un agent complexant est employé pour limiter l'hydrolyse de l'ion métallique et pour donner une certaine stabilité au bain. La technique dans ces conditions se porte sur le dégagement lent des ions chalcogènes dans la solution dans laquelle l'ion métallique libre est complexé à basse concentration. La formation de film sur le substrat a lieu quand le produit ionique excède le produit de solubilité.

En utilisant le CdS comme exemple, un sel de Cd en solution peut être converti en CdS par un ajout des ions de sulfure (tels que H_2S ou Na_2S); le CdS se précipite instantanément sous forme de colloïdes (à moins que la solution soit très diluée). Une autre voie pour la formation de CdS, qui n'exige pas d'ions libres de soufre, est la décomposition d'un thiocomplexe de Cd (un complexe qui lie au Cd un atome de soufre). Dans le DC, il faut contrôler le taux des réactions de telle sorte qu'elles se produisent assez lentement pour permettre au CdS de se former graduellement sur le substrat soit de diffuser et d'adhérer au substrat lui-même (premières phases du dépôt) ou sur film croissant, plutôt que d'avoir des agrégats de grandes particules (clusters) dans la solution. Ce contrôle du taux peut être accompli en produisant lentement du soufre dans la solution de dépôt. Le taux de génération de sulfure, donc le taux de réaction, peut être contrôlé par un certain nombre de paramètres, en particulier la concentration du précurseur sulfure (comme la thiourée), la température de solution et le pH.

Le CdS se forme par un certain nombre de voies différentes possibles: **(a)** réaction ionique simple entre l'ion du cadmium (Cd^{2+}) et l'ion de soufre (S^{2-}); **(b)** conversion de $Cd(OH)_2$ présents dans la solution de dépôt, en CdS par le soufre; **(c)** décomposition d'un complexe entre le Cd (comme ion libre ou comme composé de Cd, par exemple, $Cd(OH)_2$) et le précurseur de sulfure (souvent la thiourée, qui, comme d'autres précurseurs de chalcogénure, agit également en tant que complexant pour des ions métalliques).

Bien que le DC puisse être effectué dans les solutions acides et alcalines, la plupart des réactions DC sont effectuées dans des solutions alcalines. Pour empêcher la précipitation des hydroxydes métalliques dans la solution de dépôt, l'ion métallique doit être complexé. Le complexant ne doit pas être trop faible, afin d'empêcher la précipitation en solution de l'hydroxyde, et pas trop fort pour ne pas empêcher le dépôt du film [34].

b.3.3. Quels sont les matériaux qui peuvent être déposés par CBD?

En principe, le DC peut être employé pour déposer un composé qui doit satisfaire quatre conditions générales de base [34, 50,51] :

1. Le composé peut être formé par une simple précipitation. Généralement, cette précipitation se rapporte à la formation d'un composé stoechiométrique constitué par une réaction ionique.

2. Le composé doit être relativement (et de préférence fortement) insoluble (10^{-28} pour le CdS) dans la solution utilisée.
3. Le composé doit être chimiquement stable dans la solution.
4. Si la réaction se fait par l'intermédiaire de l'anion libre (l'ion S^{2-} dans le dépôt de CdS), alors cet anion doit être, relativement, produit lentement (pour empêcher toute précipitation brusque). Si la réaction est de type décomposition complexe, alors la décomposition du complexe métallique doit, pareillement, se produire lentement (voir le paragraphe b.3.4 : Types de mécanismes de dépôt chimique DC).

b.3.4. Types de mécanismes de dépôt chimiques (DC)

Malgré que le DC a été utilisé pendant un long temps et que les réactions impliquées semblent être tout à fait directes, le mécanisme du processus de DC est souvent peu clair. Il y a une bonne raison pour cela : plusieurs mécanismes impliqués lors de la déposition chimique DC, sont possible pour la préparation d'un composé. Ceux-ci peuvent être divisés en deux types de processus différents [34]:

- A. réactions ioniques impliquant les anions libres,
- B. décomposition des complexes métalliques.

Ces deux mécanismes peuvent être, à leur tour, divisés en deux : formation de groupes de molécules simples et isolées formant par la suite un cristal ou une particule et la formation d'une phase solide intermédiaire sous forme d'hydroxyde métallique (cluster).

En conclusion, il y a quatre types fondamentaux différents de mécanismes DC [52-54], en utilisant de la thiourée comme exemple pour la déposition de CdS :

A.1. mécanisme simple d'ion par ion :

- dissociation du complexe pour libérer les ions Cd^{2+} ,



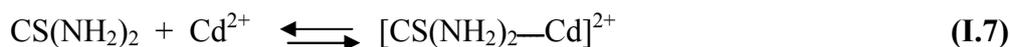
- formation de l'ion de soufre,



- formation de CdS par une réaction ionique,



A.2. mécanisme de décomposition complexe d'ion par ion:

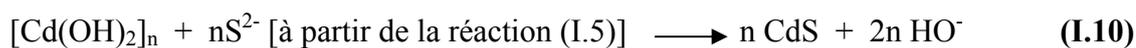


B.1. mécanisme simple de cluster (d'hydroxyde) :

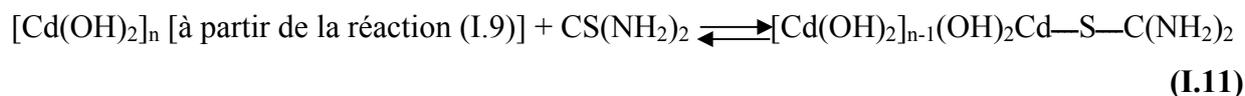
- formation d'un cluster solide $Cd(OH)_2$,



- réaction d'échange,



B.2. mécanisme de décomposition complexe de cluster :



Cette dernière continue jusqu'à la conversion de tous les Cd(OH)₂ en CdS.

Les mécanismes (A.1 et B.1) impliquent les ions libres de soufre S²⁻ (ou d'autres anions), alors que les deux autres (A.2 et B.2) sont basés sur la cassure de la liaison carbone— chalcogène (C—S) et n'impliquent pas la formation du chalcogène libre.

Pour former un film épais de CdS, des conditions doivent être choisies de sorte que, la précipitation en volume (en solution) soit empêchée ou au moins ralentie énergétiquement. On utilise comme précurseurs de chalcogénure (telle que la thiourée), qui se forment lentement permettant la formation lente du chalcogénure métallique (CdS dans ce travail) selon ces deux processus fondamentaux différents [52-54].

Les principes de dépôt des différents mécanismes de réactions, cités ci-dessus, sont les suivants:

i. Mécanisme simple d'ion par ion

Le mécanisme le plus simple est, en général, le mécanisme d'ion par ion, qui se produit par des réactions ioniques séquentielles. La base de ce mécanisme, pour le CdS, est donnée par :



On peut obtenir du CdS sous forme d'une phase solide une fois le produit des ions [Cd²⁺][S²⁻] excède le produit de solubilité, K_{sp} de CdS (10⁻²⁸, voir l'annexe, Tableau A.1).

L'équation (I.13) donne la réaction globale pour la formation des CdS. Cependant, le processus est plus compliqué et comporte un certain nombre de réactions et d'équilibres. Le mécanisme comporte la formation des ions du S²⁻ et le contrôle de la concentration des ions Cd²⁺. Le S²⁻ peut être formé par un certain nombre de méthodes dont la décomposition de la thiourée par la solution aqueuse alcaline :



Le contrôle du taux de la réaction nous permet d'avoir une concentration des ions S²⁻ aussi faible et possible (en utilisant de basses températures et/ou de pH relativement faible) en principe, même aux concentrations relativement élevées des ions libres Cd²⁺, le taux de dépôt de CdS devrait être facilement contrôlé.

Si la réaction est effectuée dans une solution alcaline pour décomposer la thiourée en soufre, alors un complexant, tel que NH₄OH est nécessaire pour garder l'ion métallique Cd²⁺ dans la solution et, en même temps, pour empêcher l'hydroxyde Cd(OH)₂ de se précipiter dans la solution (comme expliqué par I.4). La décomposition du précurseur de chalcogénure et le taux de formation de CdS

peuvent être contrôlés simultanément par plusieurs paramètres tels que la température, le pH et la concentration. Naturellement, le CdS devrait former un film sur le substrat et (au moins idéalement) ne se précipite pas dans la solution [34].

ii. Mécanisme simple de groupe d'hydroxyde (cluster)

Les hydroxydes métalliques (ou le CdO et le CdCO₃), en général, tel que Cd(OH)₂ sont les intermédiaires importants dans la réaction du processus DC. La complexité du Cd est nécessaire pour empêcher la précipitation de Cd(OH)₂. Si la concentration du complexe n'est pas assez forte, alors, un peu de Cd(OH)₂ peut être formé comme un colloïde et non pas un précipité visible à l'œil. Puisque le Cd(OH)₂ est incolore et les colloïdes typiquement ne dispersent pas la lumière, à moins qu'ils forment des amas (cluster).

La formation du CdS est alors donnée par la réaction de l'ion S²⁻ avec le Cd(OH)₂ :



Suivie de :



La réaction (I.15) est réalisée parce que le K_{sp} pour le CdS (10⁻²⁸) est beaucoup plus petit que celui du Cd(OH)₂ (2 × 10⁻¹⁴). Autrement dit l'énergie libre de formation de CdS est beaucoup plus élevée que celle de Cd(OH)₂. C'est à dire que le soufre remplacera facilement l'hydroxyde dans le cas du Cd. La quantité de soufre, nécessaire à la conversion du Cd(OH)₂ en CdS, peut être calculée à partir du rapport des deux produits de solubilité :

$$\frac{K_{sp}(\text{CdS})}{K_{sp}(\text{Cd}(\text{OH})_2)} = \frac{[\text{Cd}^{2+}][\text{S}^{2-}]}{[\text{Cd}^{2+}][\text{HO}^-]^2} \tag{I.17}$$

$$= \frac{[\text{S}^{2-}]}{[\text{HO}^-]^2} = \frac{10^{-28}}{2.10^{-14}} = 5.10^{-15} \tag{I.18}$$

Toutefois, la conversion du Cd(OH)₂ en CdS n'est possible que s'il y a une faible concentration des ions S²⁻. Cette concentration [S²⁻] est plus importante à haute température que celle à température ambiante à cause de la décomposition de la thiourée à température élevée.

Le rôle du Cd(OH)₂ dans le dépôt des CdS (et d'autres chalcogénures métalliques) a été amplement étudié. Kitaev et al ont présenté un traitement thermodynamique théorique du système Cd²⁺/NH₄OH/CS(NH₂)₂ pour montrer quand est-ce que le Cd(OH)₂ devrait être présent comme phase solide dans la solution de dépôt [55,34].

iii. Mécanisme de décomposition complexe

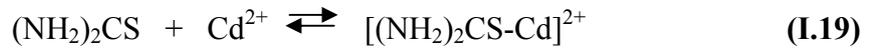
Les précurseurs chalcogénures possèdent beaucoup de faveurs. D'une part ils peuvent former des ions chalcogénures, et d'autre part, des complexes avec des ions métalliques. Dans le cas spécifique du

dépôt de CdS en utilisant la thiourée, différentes investigations ont proposées un mécanisme de décomposition du complexe, basées sur la cinétique du processus de formation des films.

Dans le cas de la complexité forte entre le composé de chalcogène et l'ion métallique, il semble plus logique que la liaison faible de S-S se casse plus facilement que celle du composé métal-chalcogène qui est une liaison très forte [34].

*** mécanisme de décomposition complexe d'ion par ion**

Le précurseur de chalcogénure est un complexant fort pour le métal et peut également être employé, en général, en tant que complexant. Cependant, le Cd-thiourée ($[(\text{NH}_2)_2\text{CS-Cd}]^{2+}$) est un complexe très léger. La complexation des ions libres Cd^{2+} par la thiourée conduit à la formation du complexe ionique Cd-Thiourée :



Cet ion peut être, en principe, hydrolysé par la cassure de la liaison S-C pour former le CdS :



Si le Cd^{2+} est adsorbé sur le substrat ou sur les CdS précédemment déposés, alors la même réaction se produirait [56].

**** mécanisme de décomposition complexe de cluster**

La base de ce mécanisme est la formation d'une phase solide, mais au lieu que la réaction soit liée directement à un anion libre, elle forme un complexe intermédiaire avec le réactif [57,58]. Poursuivant le dépôt de CdS dans un bain de thiourée, qui sera donné par :



Où $-\text{Cd}(\text{OH})_2$ est une molécule de la phase solide de cluster. Ce complexe, ou un autre semblable contenant également des ligands d'amine, peut alors se décomposer en CdS :



C-à-d, la liaison S—C de la thiourée se brise où le S va se lier au Cd.

Betenekov et al [34], ont suggéré que le $\text{Cd}(\text{OH})_2$ se forme initialement sur le substrat et favorise, par conséquent, la décomposition de thiourée. Naturellement l'effet catalytique de la surface solide peut décomposer la thiourée en ion de sulfure et ne favorise pas nécessairement le mécanisme de décomposition-complexe.



b.3.5. Nucléation, adhérence et croissance de film

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

- la production des espèces ioniques, moléculaires, atomiques appropriées,
- le transport de ces espèces vers le substrat,

- la condensation sur ce même substrat, soit directement soit par l'intermédiaire d'une réaction chimique ou électrochimique afin de former le dépôt solide.

i. 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 arrivant sur le substrat perdent leurs composantes normales de leur vitesse et sont physiquement adsorbées par la surface du substrat. Ces espèces ne sont pas thermo dynamiquement en équilibre avec le substrat et se meuvent 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 ou nucléons, 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.

Le dépôt chimique de couches minces peut se produire par nucléation homogène initiale en solution ou par hétéro-nucléation sur un substrat selon le mécanisme de dépôt. Pour cette raison, nous considérons les deux types de nucléation :

*** Nucléation homogène**

Selon des considérations simples de solubilité, un précipité se forme quand le produit des concentrations des anions et des cations excède celui de la solubilité limite. D'un autre point de vue, la transformation de phase se produit quand l'énergie libre de la nouvelle phase est inférieure à celle de la phase (métastable) initiale. Cependant, il y a beaucoup de cas où le produit d'ions excède le K_{sp} malgré qu'il n'y ait aucune précipitation donnant une nucléation (le phénomène de la sursaturation).

De même le produit de solubilité ne fournit pas des informations sur la forme du précipité des particules. La nucléation implique divers processus physiques entre autres des aspects thermodynamiques et cinétiques qui doivent être considérés .

La nucléation homogène peut se produire en raison des variations locales dans la solution, telles que la concentration, la température, ou d'autres variables. La première étape dans la croissance est la collision entre différents ions ou molécules pour former des embryons. Les embryons se développent en rassemblant les différentes espèces qui se heurtent entre elles. Tandis que ces espèces peuvent être, généralement, des ions, des atomes ou des molécules. Pour le DC, l'adsorption des ions sur l'embryon semble être le mécanisme de croissance le plus probable. Cependant, les embryons peuvent également se développer par des collisions entre eux; à moins que leur concentration soit grande, ce qui est peu probable [34].

Le rayon critique (R_c) est la taille où l'embryon (noyau) a une chance de 50 % de redissoudre ou d'atteindre la taille d'un noyau stable; il est déterminé par l'équilibre entre l'énergie de surface exigée pour former l'embryon :

$$E_s = 4\pi R^2 \sigma \tag{I.25}$$

σ est l'énergie de surface par unité de surface.

et l'énergie libérée quand une particule sphérique est formée :

$$E_v = 4\pi R^3 \rho L / 3 \tag{I.26}$$

ρ est la densité du solide et L est la chaleur latente massique de la solution.

Cet équilibre est montré dans la (fig. I.15). La taille typique de R_c est environ 100 molécules, entre 1 et 2 nm de diamètre. Les molécules dissolvantes peuvent adsorber sur les embryons et changer leur énergie de surface; le rayon critique dépendra donc non seulement de l'élément de la phase nucléée (solide) mais également de la phase de la solution (liquide).

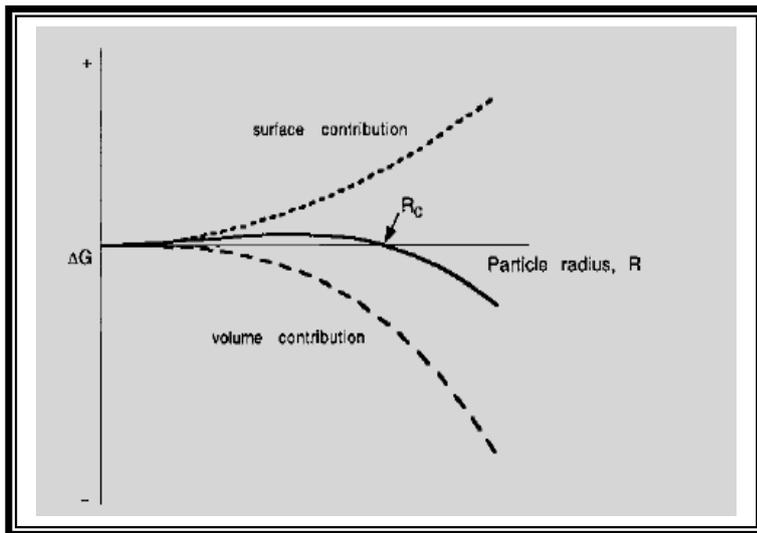


Figure I.15: Energies de nucléation. Le rayon critique, R_c dépend de l'équilibre entre les énergies de surface et de volume de la particule en croissance.

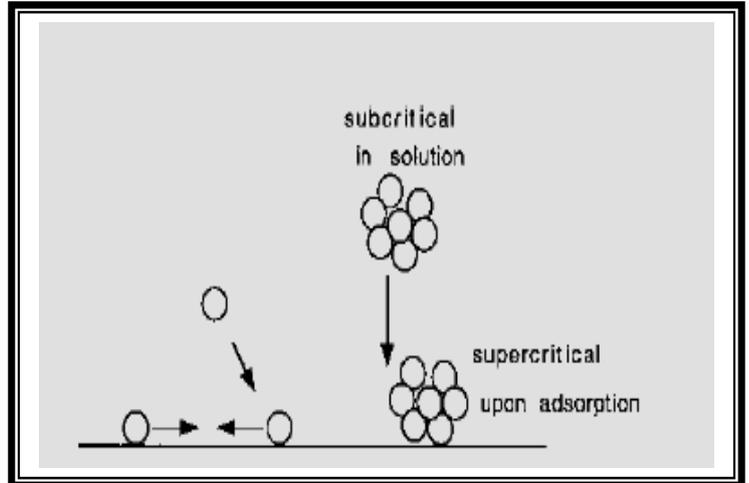
*** Nucléation Hétérogène**

Dans la nucléation hétérogène, les embryons subcritiques (ou même les différents ions isolés) peuvent adsorber sur le substrat. L'énergie exigée pour former une interface entre l'embryon et le substrat solide est souvent inférieure à celle exigée pour une nucléation homogène, où l'inexistence d'une telle interface [34].

Par conséquent la nucléation hétérogène est énergétiquement préférable à la nucléation homogène et elle peut se produire au voisinage des conditions d'équilibre de saturation, puisque la nucléation homogène exige souvent un degré élevé de sursaturation. Ces noyaux subcritiques peuvent croître, par la diffusion en surface ou par l'addition de matériau (élément) à partir de la solution. Il est à noter que les noyaux qui sont subcritiques en solution peuvent être supercritiques une fois adsorbés

sur un substrat. Ceci est une conséquence de la réduction du contact entre le noyau et la solution ainsi que la stabilisation du noyau adsorbé. Ces processus sont montrés schématiquement dans la (fig. I.16).

Figure I.16: Processus impliqués dans la nucléation hétérogène sur une surface.



Il a été noté que les ions mêmes individuels peuvent adsorber sur une surface. Selon la chimie de surface du substrat, des ions isolés ou de l'espèce moléculaire peuvent réellement être adsorbés chimiquement, créant un noyau pour la réaction et provoquant par la suite la croissance.

ii. Croissance du film

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 possède la terminologie d'agglomération et 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.

Le moindre aspect connu du processus DC est probablement celui qui détermine la nucléation sur le substrat et par suite la croissance du film. En considérant cet aspect, nous traiterons séparément les mécanismes d'ion par ion et de cluster d'hydroxyde, bien qu'ils aient beaucoup de caractéristiques similaires [34].

*** Croissance par le mécanisme ion par ion**

Pour que la nucléation puisse se produire de façon homogène dans une solution à particules libres par le processus d'ion par ion, une sursaturation est souvent exigée à un degré élevé. La présence d'une surface (le substrat ou les parois du bécher de réaction), présentant un degré d'hétérogénéité, facilite la nucléation. Pour cette raison et selon le processus d'ion par ion, les dépôts tendent à se produire principalement sur le substrat ou sur d'autres surfaces (ou mêmes d'impuretés solides présentes dans la

solution), plutôt que d'impliquer une grande quantité de précipité typique au mécanisme d'hydroxyde. La surface étant considérée comme un catalyseur pour la nucléation (centre de nucléation).

La force la plus importante impliquée dans l'adhérence du dépôt à un substrat est, en général, la force d'attraction de Van Der Waals. Au début de la croissance, il peut y avoir des interactions chimiques spécifiques entre le dépôt et le substrat. Par exemple, si de l'or (Au) est employé comme substrat, les éléments tels que S, Se, et plusieurs de leurs composés agissent chimiquement avec de l'or pour former des liaisons S(Se)-Au, d'où une bonne adhérence du dépôt au substrat.

Egalement, il y a des interactions chimiques et électrostatiques entre les surfaces des différents cristaux présents. Par exemple, la face positive des cristaux polaires (S(Se)) pourrait se lier à la face négative du métal adjacent si les orientations relatives sont favorables (pratiquement, ceci ne se produira probablement pas, puisque les faces du cristal adsorberont les éléments de la solution d'où leurs croissances). Cependant, l'interaction de Van Der Waals entre les cristaux, dans une solution fortement ionique, est suffisante dans la plupart des cas en assurant l'adhérence des cristaux mutuellement.

En fait, des films peuvent aussi adhérer et se développer sur des substrats non réactifs, tels que des plastiques, et même sur un matériau inerte et hydrophobe comme le téflon.

Une fois que la nucléation a commencé et les noyaux (stables) sont formés sur un substrat (ceci inclut souvent les parois intérieures du bécher), il y a plusieurs manières dont ils peuvent augmenter la taille. L'une d'elles est la succession du processus de la croissance d'embryon discuté auparavant: adsorption d'espèce ionique de la solution sur le noyau. La croissance cristalline de ce type peut être considérée comme un processus (un processus d'auto assemblage). L'étape suivante de la croissance sera alors l'adsorption de l'ion ayant une charge opposée pour donner une molécule additionnelle de CdS.

Ce processus peut continuer (les cristaux continuent à se développer) jusqu'à ce que tous les ions de n'importe quel type soient utilisés; d'autre part, la croissance peut être bloquée par : l'agrégation, le blocage de la surface du cristal par une espèce étrangère adsorbée, et d'un certain processus tel que l'obstacle des cristaux voisins. Généralement, le film se développe plus facilement, puisque le dépôt se produit plus aisément sur une surface nucléée que sur une surface propre. La croissance peut continuer mais selon une orientation géométrique différente, provoquant le jumelage, le poli cristallinité, etc. [34].

**** Croissance par le mécanisme d'hydroxyde**

— Définitions de l'agrégation et de la coalescence

Un autre mécanisme pour la croissance cristalline est connu sous le nom « Ostwald ripening ». Si un petit noyau ou embryon se trouvant au voisinage d'un grand cristal, les ions provenant de la

dissolution (partielle) d'un autre cristal plus petit, et moins stable, peuvent être incorporés au grand cristal. Le résultat est que les cristaux plus grands se développent aux dépens des plus petits car ces derniers disparaîtront de plus en plus rapidement par la dissolution.

Si la concentration des particules est suffisamment élevée, alors la probabilité des collisions entre ces particules devient importante. Ceci a pour conséquence l'agrégation ou la coalescence. Quand deux particules s'approchent, la force d'attraction de Van der Waals les colle entre elles.

Ce processus continue jusqu'à la formation d'une grande particule (fig. I.17.a). C'est le processus de l'agrégation.

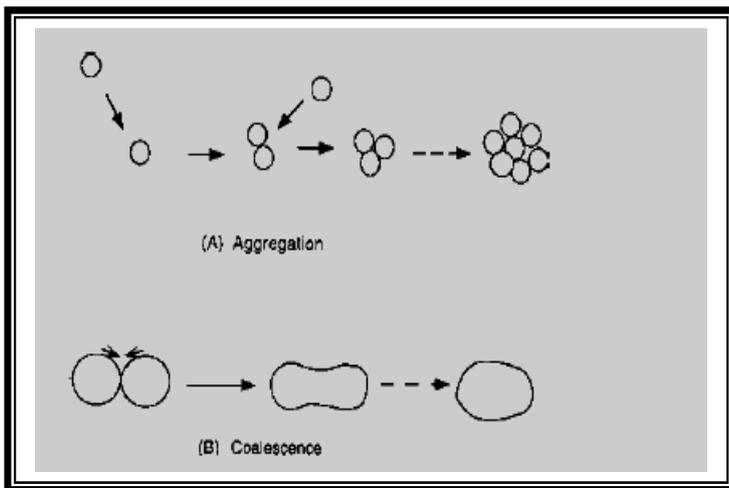


Figure I.17: (a) Agrégation (b) et coalescence de deux particules isolées.

Dans un agrégat, il y a des joints des grains entre différentes cristallites. Cependant, une température élevée permet la diffusion appréciable des atomes en cristal, la diffusion extérieure peut se produire où deux (ou plus) particules ont agrégé, ayant pour résultat la formation d'un cou ; Celle-ci est appelé coalescence. La coalescence peut continuer jusqu'à ce qu'une grande particule soit formée de deux originales particules ou plus (fig. I.17.b) [34].

— Croissance par le mécanisme d'hydroxyde

La nucléation du chalcogénure est beaucoup plus simple dans ce processus car il y a déjà une phase solide d'hydroxyde métallique (ou toute autre phase solide), le processus est enclenché par une réaction de substitution sur cette phase solide. Dans ce cas, l'étape initiale du dépôt est l'adhérence de l'hydroxyde au substrat. Après réaction et en présence de l'hydroxyde on obtient du CdS, formant un dépôt primaire de clusters.

La nucléation initiale de l'hydroxyde se forme de façon homogène dans la solution ce qui conduit également à la formation du CdS pour donner un précipité. Cette précipitation se produit si les cristaux isolés s'agrègent suffisamment pour former de grandes floculations. On obtient une couche mince quand les particules ayant une forte énergie de surface (des nano cristaux simples ou de petits agrégats) atteignent le substrat (ou toute autre surface) avant qu'ils ne se précipitent ailleurs sous forme de

grands agrégats dans la solution. Ces agrégations et précipitations homogènes peuvent être minimisées, ou même empêchées, par un choix judicieux des paramètres de dépôt. Ainsi, une forte précipitation exige un mécanisme d'hydroxyde (certaine précipitation peut se produire par le processus d'ion par ion), mais son absence ne signifie pas toujours qu'il y a présence d'un mécanisme d'ion par ion.

On ne s'attend pas à ce qu'une différence prévue entre les mécanismes d'ion par ion et d'hydroxyde (ou tout autre cluster), due à la présence des colloïdes dans la solution de ce dernier et se collant au substrat, que la taille cristalline change considérablement avec l'épaisseur de film (elle peut augmenter dans une certaine mesure, puisque les colloïdes eux-mêmes peuvent se développer par l'intermédiaire d'un processus d'ion par ion sur les cristaux). La présence d'un nucléon sur le substrat favorise la croissance cristalline selon le mécanisme d'ion par ion, par conséquent, la taille cristalline peut augmenter avec l'augmentation du dépôt.

Les figures I.18 et I.19, montrent les dispositifs de base des mécanismes d'ion par ion et d'hydroxyde (cluster) formant des films, respectivement.

La formation de film selon la décomposition complexe est similaire aux mécanismes précédents (fig. I.20) [34].

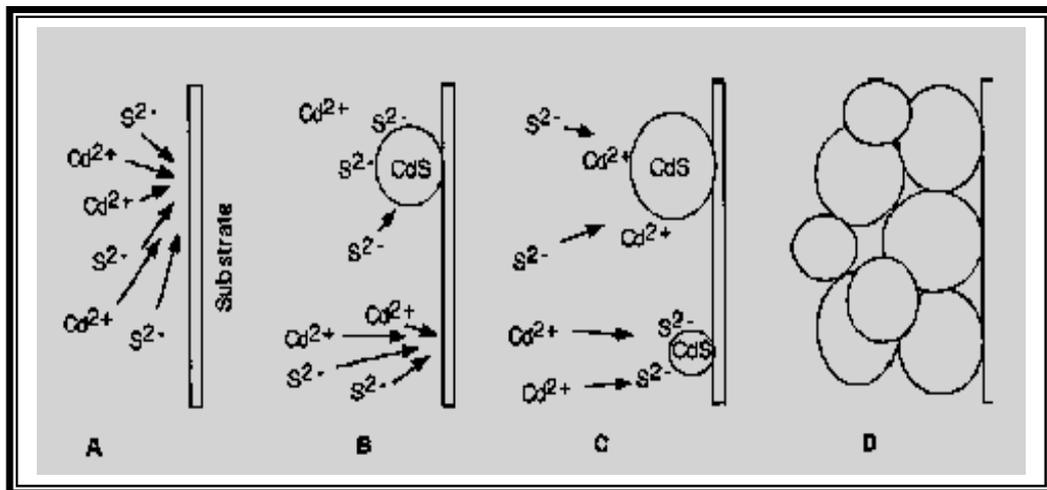


Figure I.18 : Diagramme montrant les étapes probables du mécanisme d'ion par ion.

A: Diffusion des ions de Cd et de S au substrat. **B:** Nucléation des ions de Cd et de S formant nucléon de CdS sur substrat, **C:** Croissance du nucléon de CdS par l'adsorption des ions de Cd et de S de la solution et la nucléation de nouveaux cristaux de CdS. (croissance et nucléation simultanées), **D:** Croissance continue des cristaux de CdS, liés entre eux par des forces de Van Der Waals (probablement aussi par des interactions chimiques).

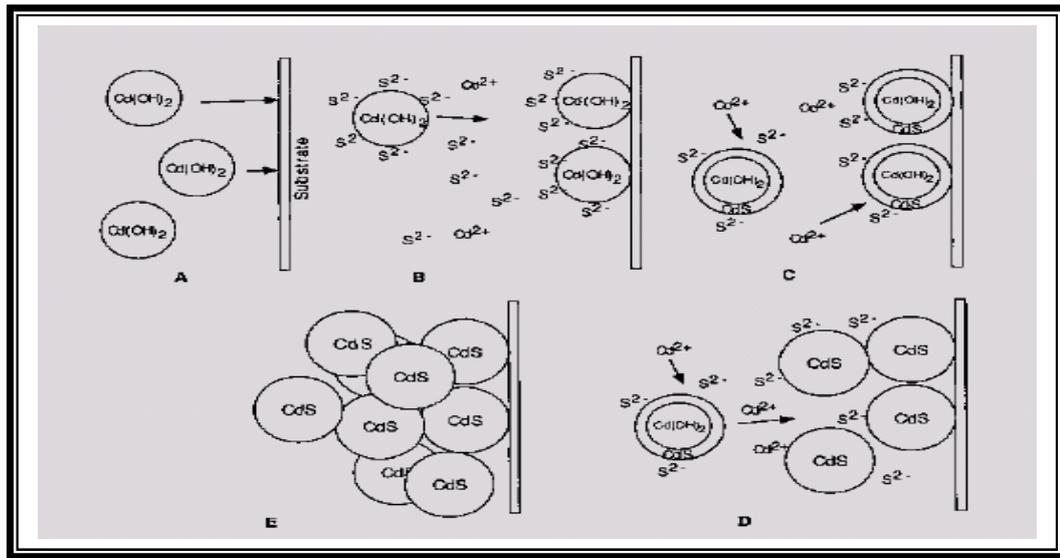


Figure I.19 : Diagramme montrant les étapes probables selon le mécanisme d'hydroxyde.

A : Diffusion des particules colloïdales d'hydroxyde au substrat, où elles adhèrent (B) et réagissent avec des ions de S (soit générées de manière homogène en solution ou catalysées par la surface d'hydroxyde). Cette réaction a comme conséquence l'échange de l'hydroxyde par le sulfure, elle commence probablement à la surface du colloïde et progresse vers l'intérieur (C). Cette réaction se produira simultanément aux surfaces des colloïdes adsorbés par le substrat et à ceux dispersés dans la solution. La réaction continuera (aussi longtemps que l'approvisionnement en sulfure continue) jusqu'à ce que la plupart des hydroxydes soient transformés en sulfure (D); par la suite les premières particules formées de CdS adhèrent entre elles qui s'agrègent pour donner un film (E); habituellement les particules non adsorbées aggrègeront et se précipiteront dans la solution.

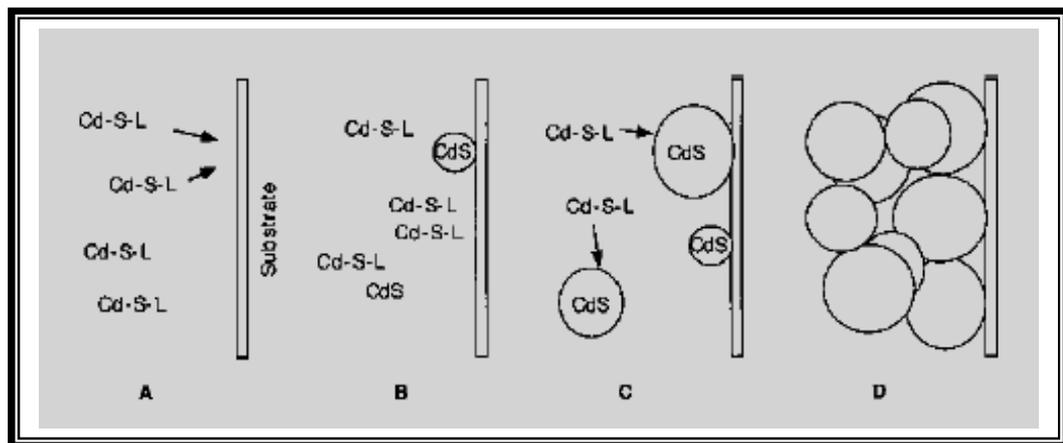


Figure I.20 : Diagramme illustrant les étapes possibles dans le mécanisme de la décomposition complexe. le complexe ($Cd-S-L$, où L est un ligand ou une partie de S formant des espèces) se décompose en CdS sur le substrat (probablement catalysé par le substrat) et, jusqu'à un degré plus ou moins élevé, aussi de façon homogène dans la solution (A,B). Les noyaux de CdS formés se développent par l'adsorption et la décomposition d'une espèce plus complexe (C) jusqu'à ce qu'un film de cristaux agrégés soit formé (D) de la même manière que celle des deux mécanismes précédents.

b.3.6. Cinétique de déposition

En raison des différents mécanismes qui peuvent exister dans le processus de DC, la cinétique peut varier largement d'un dépôt à un autre, ceci est due à la variété de gammes d'énergies d'activation trouvées (généralement non mesurée, mais souvent pour tirer quelques conclusions). Quant à la durée, que peut prendre un dépôt, est de quelques minutes ou moins ; mais il y a des dépôts qui peuvent durer plusieurs jours.

Les études de la cinétique, qui concerne la croissance des films par DC, présentent trois étapes ; dans la plupart des cas : une période d'incubation au début du processus où aucune croissance ne s'est révélée, une région de croissance approximativement linéaire, et en dernier une étape d'arrêt de croissance (voir la figure I.21). Il a été constaté que la cinétique de croissance est souvent indépendante du type du mécanisme de dépôt. Il est très simple d'expliquer la croissance du mécanisme d'ion par ion. Le dépôt commence dès que la concentration de chalcogénure est assez forte pour permettre à la nucléation de se former (c'est la période d'incubation correspondant au revêtement du substrat par des nucléons de chalcogénure). Par conséquent, la croissance s'effectue alors sur ces premiers nucléons simultanément avec une continuité de nucléation (c'est la région approximativement linéaire de la croissance). Une fois le réactif limiteur est épuisé, la croissance commence à ralentir et s'arrêter par la suite (c'est la troisième région de la figure I.21).

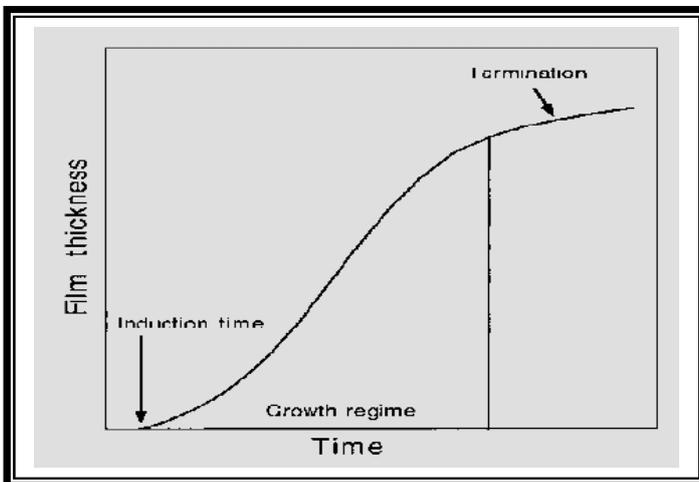


Figure I.21: Allure typique de la variation de l'épaisseur du film devant la croissance.

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

ne commence à se développer qu'après la formation de chalcogénure métallique (un minimum de concentration d'ion de chalcogénure est indispensable).

Si la réaction est menée jusqu'à sa fin (l'étape d'arrêt soit atteinte), l'épaisseur finale de plusieurs films déposés par DC peut atteindre quelques centaines de nanomètres, elle peut même atteindre un micron ou plus dans certains cas. L'épaisseur finale dépend énormément des paramètres de dépôt. Pour un cas extrême, l'addition du sulfure à une solution des ions de Cd donnera immédiatement un précipité de CdS, Pour une réaction DC normale, si la précipitation se produit de manière homogène en solution, l'épaisseur de la couche finale reste très réduite à cause de la perte du précipité en solution. Par conséquent, on constate que le processus d'ion par ion, très peu lié à une précipitation homogène, aura une plus grande épaisseur finale que celui du processus de cluster, pour les mêmes concentrations initiales en réactif [57-59].

b.3.7. Avantages de la technique CBD

La technique CBD a été efficacement employée pour déposer différents chalcogénures tels que : CdS, PbS, ZnS, Bi₂S₃, etc. [60].

Le CdS appartenant au groupe II-VI est un semi-conducteur important utilisé dans les cellules solaires photovoltaïques et photo électrochimiques PEC. Cependant, les semi-conducteurs à gap optique direct avec des coefficients élevés d'absorption sont les plus sollicités pour la fabrication des piles solaires. Des cellules solaires à haute efficacité de CdTe et de CuInGaSe (CIGS) ont été développées avec des couches de CdS préparées par CBD [61,62].

La technique CBD semble être relativement :

- ☒ simple,
- ☒ prometteuse et attrayante,
- ☒ sûre [63],
- ☒ peu coûteuse (des équipements expérimentaux très économiques et non nombreux requis dans le dépôt de film) et utile pour le dépôt des nanomatériaux, comme les films polycristallins de CdS sur une grande surface pour des applications de dispositifs photovoltaïques optimaux. Cependant, en raison des défauts intrinsèques dans les matériaux polycristallins, une partie considérable des porteurs de charge produits par photoluminescence est perdue par le phénomène de recombinaison.
- ☒ elle a la possibilité de déposer des films minces homogènes, adhérents et reproductibles sur une grande surface [64].
- ☒ elle exige une basse température de dépôt [65].
- ☒ elle est considérée comme une excellente technique pour déposer des nanocristaux.

CBD est un processus lent, qui facilite l'orientation meilleure des cristallites avec la structure améliorée de grain [66]. La méthode CBD est basée sur la précipitation contrôlée du matériau; le dégagement lent des ions de sulfure par l'intermédiaire de l'hydrolyse contrôlée de la thiourée et la présence du sel de cadmium et NH_3 facilitent la précipitation uniforme sur le substrat [62,67].

Le dépôt en bain chimique (CBD), qui permet jusqu'à présent de déposer du sulfure de cadmium (CdS), s'avère être le procédé le plus avantageux pour appliquer une couche tampon sur des substrats semiconducteurs, par exemple des cellules solaires en couches minces à base de chalcopyrite. Ainsi, ce procédé est bien plus écologique, tout en offrant le même résultat.

Des études ont montré que la méthode CBD est lente, dans laquelle le temps de réaction exigé est parfois, de plusieurs heures, voire des dizaines d'heures [49].

Chapitre II

Composés $A^{II} B^{VI}$,
propriétés physiques de
sulfure de cadmium et ses
applications

Introduction

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

II.1. Composés A^{II}B^{VI}

II.1.1. Quelques propriétés des constituants élémentaires des composés A^{II}B^{VI}

Les principales propriétés des éléments du groupe II du système périodique : Zinc (Zn), Cadmium (Cd) et Mercure (Hg), sont présentées dans le tableau II.1.

Propriétés physiques	Zn	Cd	Hg
Numéro atomique	30	48	80
Poids atomique, g/mol	65,38	112	200,61
Densité, g/cm ³	7,130	8.64	13,546
Structure cristalline	Hexagonale c/a = 1,8566, c/a = 1,8856		
Rayon tétraédrique, Å	1,31	1,48	1,48
Température de fusion, °C	419	320	-38,84
Température d'ébullition, °C	906	767-765	356,95

Tableau II.1 : Principales propriétés des éléments du groupe II [1-4].

Les propriétés des éléments du groupe VI : Oxygène (O), Soufre (S), Sélénium (Se), Tellure (Te), sont indiquées dans le tableau II.2.

Tous ces éléments des groupes II et VI peuvent former entre eux des composés : Oxydes (ZnO, CdO), Sulfures (ZnS, CdS), Séléniures (ZnSe, CdSe), Tellurures (ZnTe, CdTe), ainsi que les composés HgS, HgSe et HgTe [1].

Propriétés physiques	S	Se	Te
Numéro atomique	16	34	52
Poids atomique, g/mol	32,064	78,96	127,6
Structure cristalline	rhomboédrique	hexagonale	hexagonale
Paramètre de réseau, Å		a = 4,355 -4,750 c = 4,72 – 4,949	a = 4,4570 c = 5,9290
Rayon tétraédrique, Å	1,04	1,14	1,32
Densité, g/cm ³	2,06	4,5 – 4,81	6,2199 (20°C)
Température de fusion, °C	119	217	449,5 – 450
Température d'ébullition, °C	445	685	990 ± 2

Tableau II.2 : Principales propriétés des éléments du groupe VI [1-4].

II.1.2. Principales propriétés physiques et physico-chimiques des composés $A^{II}B^{VI}$

A la différence de leurs éléments constitutants, les composés $A^{II}B^{VI}$ se caractérisent par des points de fusion relativement élevés et des pressions de vapeur notablement plus petites. Les équilibres de phase des systèmes $A^{II}B^{VI}$ peuvent être décrits par les diagrammes caractéristiques de systèmes binaires (MN) donnant lieu à la formation d'un seul composé (MN).

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



Des recherches [5-7] ont permis d'établir que la phase gazeuse est composée d'atome et de molécules des éléments constitutants et que la vapeur des éléments du groupe VI est essentiellement composée de molécules diatomiques ($n = 2$).

Les pressions de vapeur partielles des constituants M (II) et N (VI) sont reliées entre elles par l'équation [5] :

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

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

II.1.3. Propriétés cristallographiques des composés II-VI

La cristallographie des composés $A^{II}B^{VI}$ pose quelques problèmes du fait du polymorphisme, de ces composés. Ces composés peuvent former des cristaux de deux types principaux : à structure cubique de la sphalérite et à structure hexagonale de la wurtzite, qui toutes les deux se caractérisent par une disposition tétraédrique des atomes, analogue à celle que l'on observe dans les semiconducteurs du groupe IV [1].

II.1.3.1. Structure de la blende

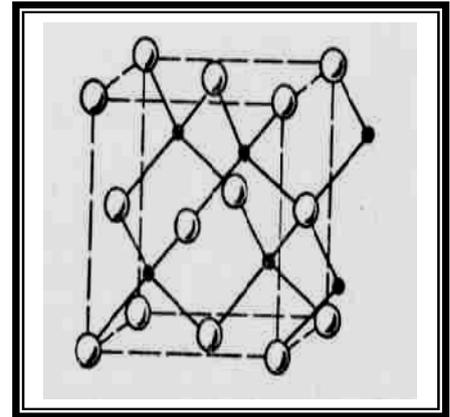
Tous les atomes $A^{II}B^{VI}$ peuvent former des cristaux à structure de la blende.

La figure II.1, illustre la répartition des atomes, où les signes ● indiquent les sites occupés par les atomes du métal et les signes ○ indiquent les sites occupés par les atomes non métalliques) [8].

Chaque maille élémentaire comporte quatre molécules de ZnS, dont les atomes occupent des positions bien déterminées, définies par les coordonnées : 4 atomes de S dans les positions | a | (0,0,0) ; (0,1/2,1/2) ; (1/2,0,1/2) ; (1/2,1/2,0) ; quatre atomes de Zn dans les positions | c | (1/4,1/4,1/4) ; (1/4,3/4,3/4) ; (3/4,1/4,3/4) ; (3/4, 3/4,1/4).

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

Figure II.1 : Structure cubique (Blende) des composées II-V.



II.1.3.2. Structure de la wurtzite

Les composés $A^{II}B^{VI}$ peuvent former des cristaux ayant la structure de la wurtzite (ou du zincate (ZnO) [9]. La figure II.2, illustre la répartition des atomes métalliques ● et des atomes de l'autre sorte ○ dans la structure de la wurtzite qui est la variété hexagonale de ZnS. Les lignes en pointillé dégagent le contour de la maille orthogonale, caractérisée par les paramètres: $a = \sqrt{3}a$ (du réseau hexagonal), $b=a$ (du réseau hexagonal) et $c=a$ (du réseau hexagonal), les arêtes de la maille entre elles des angles droits. Chaque maille élémentaire comporte deux molécules ZnS, les deux atomes de Zn occupant les positions $(0,0,0)$; $(1/3,2/3,1/2)$ et les deux atomes S occupant les positions $(0,0,4)$; $(1/3, 2/3, 1/1+u)$ avec $u \approx 3/8$. Chaque atome de Zn est lié à quatre atomes S disposés à peu de chose près aux sommets d'un tétraèdre, puisque l'un se trouve à une distance égale à uc et les autres à des distances égales à $[1/3.a^2 + c^2(u - 1/2)^2]^{1/2}$ [1].

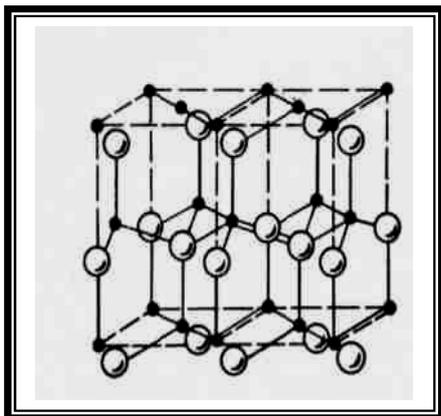


Figure II.2 : Structure hexagonale (wurtzite) des composées II-VI.

Les valeurs des paramètres du réseau des différents composés sont regroupées dans le tableau II.3:

Composés II-VI	Structure cristalline	Paramètre du réseau (Å)
ZnS	ZB W	a = 5.42 a = 3.82 c = 6.26
ZnSe	ZB W	a = 5.66 a = 4.00 c = 6.54
ZnTe	ZB W	a = 6.10 a = 4.27 c = 6.99
CdS	ZB W	a = 5.82 a = 4.16 c = 6.75
CdSe	ZB W	a = 6.05 a = 4.29 c = 7.01
CdTe	ZB W	a = 6.48 c = 4.57 c = 7.47

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

Tableau II.3 : quelques propriétés des composés II-VI [1].

II.1.4. Défauts de structure des cristaux $A^{II}B^{VI}$ (y compris les défauts de CdS)

La grande variété des propriétés que manifestent les semiconducteurs est largement déterminée par la présence de défauts de structure dans les cristaux (fig. II.3). Parmi les défauts de structure on notera en premier lieu les différents défauts ponctuels. Pour élucider différents problèmes il importe de connaître la concentration des défauts, la cinétique et l'énergie de leur formation, leurs limites de solubilité dans les cristaux, les niveaux énergétiques qu'ils y créent, ainsi que les mécanismes de leurs interactions avec les porteurs de charge. Dans le sens large du terme on entend par défauts des réseaux cristallins, d'une part, les impuretés chimiques, et d'autre part, des défauts macroscopiques, les dislocations, les joints de grains, les surfaces externes et enfin, les électrons et les trous, dont la concentration au zéro absolu serait nulle dans le cas d'un cristal parfait. A ces défauts on doit associer les vibrations de réseaux, qui perturbent la périodicité rigoureuse des réseaux cristallins.

Dans les composés $A^{II}B^{VI}$ ce sont les défauts ponctuels, tels les lacunes et les atomes interstitiels, qui présentent le plus d'importance. Les considérations les plus générales montrent que les lacunes sur les sites anioniques (S^{2-}) et les cations interstitiels (Cd^{2+}) doivent créer dans la bande interdite des niveaux donneurs, tandis que les lacunes cationiques et les anions interstitiels doivent y faire apparaître des niveaux accepteurs. Les éléments qui créent ces défauts étant divalents, chaque défaut peut faire apparaître des niveaux ionisés. Ce n'est qu'au cours de ces dernières années que des données

expérimentales concernant les propriétés électriques des défauts ponctuels dans les composés $A^{II}B^{VI}$ ont été publiées [1].

Dans les échantillons les plus purs de CdS la concentration des atomes de Cd interstitiels électriquement actifs est toujours inférieure à la concentration des donneurs résiduels de faible énergie d'ionisation.

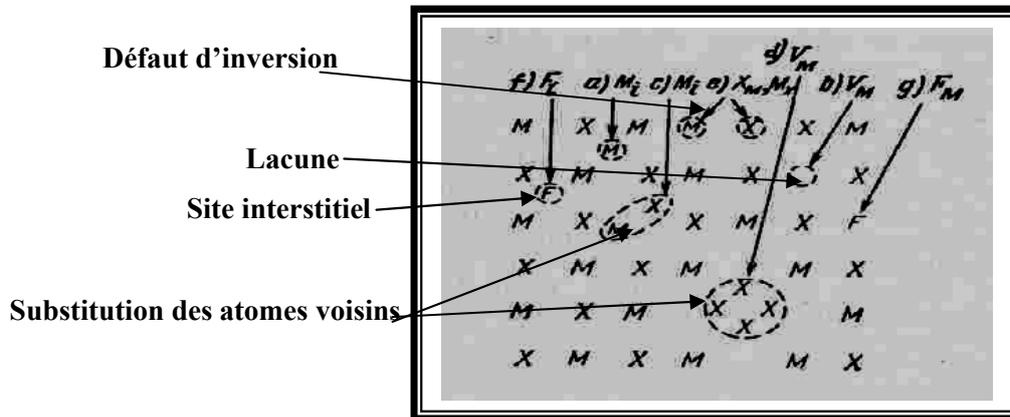


Figure II.3: Les défauts de structure des cristaux $A^{II}B^{VI}$ [1].

II.2. Sulfure de Cadmium CdS

II.2.1. Le choix du CdS

Le CdS appartenant au groupe II-VI est un semi-conducteur important de type n qui a, à température ambiante, une résistivité électrique assez élevée permettant de l'utiliser comme une couche tampon très mince dans les cellules solaires photovoltaïques poly cristallines bien connues tels que, CdTe et CIGS et dans les cellules solaires photo électrochimiques (PEC). La structure de la cellule solaire basée sur le CdS montre une meilleure captivité optique et des rendements élevés [10].

Les films formés par les semiconducteurs II-VI à large gap optique sont d'intérêt technologique attrayant considérable, car leurs émissions couvrent la région spectrale bleue et verte. En particulier, les films minces de CdS méritent l'attention parce que leur émission prévue du gap se trouve très proche de la sensibilité la plus élevée de l'œil humain [11].

II.2.2. Quelques propriétés du CdS

Le sulfure de cadmium peut être obtenu par réaction entre le sulfure d'hydrogène et la vapeur de cadmium à 800 °C, en chauffant un mélange de cadmium (ou d'oxyde de cadmium) avec du soufre. Habituellement, les sulfures sont précipités à partir de solutions aqueuses de sels de cadmium par addition de sulfure d'hydrogène (ou de sulfure soluble tel que le sulfure de sodium). Le CdS peut aussi être préparé par barbotage de sulfure d'hydrogène dans une solution de sel de cadmium acidifiée avec de l'acide chlorhydrique [12].

II.2.2.1. Propriétés physiques et chimiques de Sulfure de Cadmium

Le tableau II.4, montre quelques propriétés physiques et chimiques de sulfure de cadmium.

<i>Les propriétés physiques et chimiques de Sulfure de Cadmium [13]</i>
Nom IUPAC : Monosulfure de cadmium, Cadmium sulfide, Cadmium monosulfide, Cadmium golden, Aurora yellow, Cadmium yellow, greenockite(CdS- α).
Apparence : Cristaux légèrement jaunes ou oranges ou poudre jaune à brune.
Formule moléculaire : CdS
État physique : Solide cristallisé
Masse moléculaire : 144,46 g.mole ⁻¹
Densité relative (eau = 1) : 4,82 g. cm ⁻³
Point de sublimation : CdS sublime sous atmosphère d'azote à 980 °C
Point de fusion : 1750 °C
Solubilité dans l'eau : nulle
L'évaporation à 20°C : est négligeable
Stabilité du produit et réactivité : Ce produit est stable

Tableau II.4 : Fiche technique de quelques propriétés physiques et chimiques de Sulfure de Cadmium.

II.2.2.2. Propriétés cristallographiques (structure, morphologie et orientation)

Le sulfure de cadmium a pour formule CdS, les nombres d'oxydation du cadmium et du soufre sont : Cd²⁺S²⁻.

a. Structure et morphologie des couches minces de CdS

Le CdS peut exister en trois structures cristallines différentes représentées sur la figure II.4: cubique (zincblende) (fig. II.4.a), hexagonale (wurtzite) (fig. II.4.b), et rocksalt (sel en pierre).

Dans certains cas, on observe la modification de rocksalt de CdS seulement aux très hautes pressions: les films préparés par CBD de cette phase n'ont été jamais rapportés. Les deux autres phases se forment en films dans de diverses conditions. La phase wurtzite est thermodynamiquement légèrement plus stable, et obtenue de la phase zincblende chauffée au-dessus de 400 °C. Alors, la méthode CBD à basse température permet la formation de la phase zincblende, cette phase est généralement obtenue en films CdS préparés par CBD [14]. Très souvent, un mélange des phases wurtzite et zincblende a été rapporté dans la littérature (à cause de la petite différence d'énergie entre elles : Le dépôt standard (sans agitation, sans un deuxième complexant comme le polyglycol et un bain basique) donnant des films épais (environ de 1µm d'épaisseur) sur le verre a eu comme conséquence un mélange de structures 90% cubiques et 10% hexagonales dans les films [15]. Le précipité formé

dans la solution du bain était principalement de structure cubique, avec un certain précipité de structure hexagonale [16]).

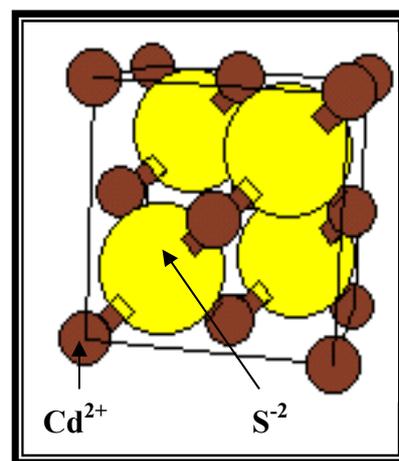
Il y a beaucoup de variables qui affectent la structure cristalline, y compris la nature du complexe, le substrat et parfois l'agitation.

i. Structure cubique (zincblende)

Motif formulaire	CdS
Maille et mode de réseau (Stoechiométrie de la maille)	Cubique $a = 5,811 \text{ \AA}$ $Z = 4$ $\rho = 4,89 \text{ g.cm}^{-3}$
	Translation du réseau $+(0,0,0)$ $+(\frac{1}{2},\frac{1}{2},0)$ $+(\frac{1}{2},0,\frac{1}{2})$ $+(0, \frac{1}{2},\frac{1}{2})$
Positions atomiques	CdS $\text{Cd}^{2+} (0,0,0)$ $\text{S}^{2-} (\frac{1}{4},\frac{1}{4},\frac{1}{4})$

Tableau II.5: Caractéristiques structurales de structure CdS blende [17,18].

Figure II.4.a : Structure blende de CdS.



ii. Structure hexagonale (wurtzite)

Les films CdS à structure hexagonale sont préférables pour la fabrication des cellules solaires, dus à leur excellente stabilité thermodynamique.

Motif formulaire	CdS
Maille et mode de réseau (Stoechiométrie de la maille)	Hexagonale a = 4,1369 Å c = 6,7157 Å
	Translations du réseau +(0,0,0)
	Cd ₂ S ₂
Positions atomiques	Cd ²⁺ (0,0,0) (2/3,1/3,1/2) S ²⁻ (0,0,5/8) (2/3,1/3,1/8)

Tableau II.6 : Caractéristiques structurales de structure CdS wurtzite [17,18].

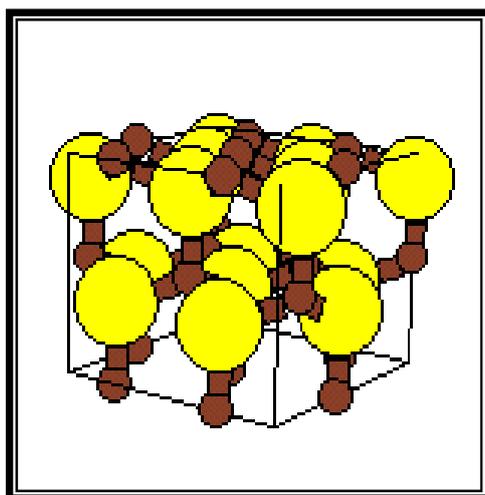


Figure II.4.b: Structure wurtzite de CdS.

Il existe une corrélation étroite entre les structures de la blende et de la wurtzite. On peut établir une relation précise entre les paramètres de la maille élémentaire du réseau hexagonal et ceux de la variété cubique du même composé [1]:

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

$$c \text{ (hexagonal)} = \left(2\frac{\sqrt{3}}{3}\right)a \text{ (cubique)} = \left(\frac{2}{\sqrt{3}}\right)a \text{ (cub)} \tag{II.4}$$

Les spectres de diffraction X, pour des films CdS déposés par CBD montre un pic principal à $2\theta = 26,7^\circ$ qui correspond au plan (002) de la phase hexagonale ou le plan (111) de la phase cubique du

CdS. Cette orientation préférée des films CdS est due au processus de nucléation contrôlée, et du faible taux de dépôt. Les microstructures des films CdS changent avec la température du bain [17].

L'augmentation de cette dernière est une méthode effective pour diminuer les « pinholes » dans les films CdS ; par conséquent la morphologie de surface des films CdS devient plus homogène [19]. Il a été noté que l'uniformité des films dépend de la vitesse de l'agitation durant la période du dépôt. Pour confirmer la structure exacte des films CdS, étudier la morphologie de surface et ses dépendances avec d'autres propriétés de ces films on utilise le microscope électronique à transmission (MET) ou, le microscope à force atomique (AFM) [19].

Une épaisseur élevée (9600 Å) de films préparés par bain chimique a été obtenu par l'augmentation du temps du dépôt de 30 à 45 min. Cependant, la taille de grain augmente avec l'augmentation de l'épaisseur, et par conséquent la contrainte diminue, celle-ci indique que la concentration des défauts du réseau a diminué [20].

L'augmentation de la taille du grain de films avec celle de l'épaisseur est clairement montrée par un pic intense dans les diffractogrammes. Les pics (002), (101), (102), (110), (112) et (202) sont rapportés comme des pics caractéristiques pour les couches minces de CdS dans plusieurs recherches [20-27]. Quelques paramètres structuraux de CdS sont montrés dans le tableau II.7 :

Bain chimique	pH de la solution	Epaisseur de film (Å)	Paramètres de réseau (Å)				Taille des grains (Å)	Densité des dislocations (10^{15} traits/m ²)
			Observé	ASTM	Observé	ASTM		
1	10	9650	4,168		6,720		213	2,204
2	11	9600	4,145	4,136	6,740	6,713	202	2,451
		1890	4,203		6,760		90	12,346

a

c

Tableau II.7: Les paramètres structuraux des couches minces de CdS [20].

b. Orientation

Les plans (111), (0001) dans les cristaux CdS cubiques et hexagonaux successivement correspondent à des empilements denses (compacts), ainsi les axes [111] et [0001] [1,17].

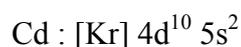
c. Taux de croissance

Le taux de croissance le plus élevé (6,39 nm/min), a été obtenu avec des films déposés à 60 °C pendant 90 min, l'épaisseur moyenne du film était de 1,06 µm avec un écart égal à 0,06 µm [28].

Le pH influe sur la formation, la dissociation d'agent complexe (exemple : ammoniacque de cadmium) et sur le taux de dépôt des couches minces de CdS [29].

II.2.2.3. Structure électrique de bandes

On rappelle que les structures électriques du soufre et du cadmium sont:



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

Le CdS est un semi conducteur à gap direct comme le ZnO, 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 2,4 eV, lui permet des transitions verticales entre la bande de valence et la bande de conduction, et aussi d'avoir des transitions radiatives [1].

II.2.2.4. Propriétés optiques

Les propriétés optiques les plus généralement rapportées sont : la transmission optique, avec quelques études également sur la photoluminescence.

Tous les films CdS ont une transparence optique très élevée (en général entre 60 et 90%), dans les régions visibles du spectre solaire (520-850) nm, qui permet de les utilisés comme des couches fenêtres dans les cellules solaires (cellules photovoltaïques) [30]. Cependant, ces films sont uniformes, ont une forte adhérence et une excellente transmission dans le spectre visible [17]. La transmission est une fonction de l'épaisseur, du gap, et de la structure de film [14].

Il a été noté une forte limite d'absorption à environ 450 nm qui correspond à un gap de 2,47 eV, approximativement [31]. Si la température du bain augmente, la limite d'absorption des films devient difficile à connaître [17].

Le CdS en couche mince est un matériau à gap optique direct, sa valeur varie entre 2,33 et 2,56 eV [17], ou entre 2,1 à 2,4 eV [20] à différentes températures. Le décalage du gap vers la région bleue de longueur d'onde avec la diminution de la température est étudié dans la référence [32]. Le tableau II.8, montre quelques résultats des caractéristiques optiques, électriques et morphologiques des couches minces de CdS préparés par CBD [32].

Numéro de l'échantillon	Résistivité à l'obscurité ($\Omega.cm$)	Résistivité sous l'éclairage ($\rho_{\text{éclair}}$) ($\Omega.cm$) (à 100mWatt/cm ²)	Epaisseur (Å)	E_{gap} (eV)	T_{moy} (%) (400-1000) (nm)	Taille de grain (μm)
1	$6,36.10^4$	$2,57.10^2$	910	2,49	61,6	0,148
2	$7,34.10^3$	24,31	1138	2,5	67,7	0,065
3	$3,63.10^5$	3,42	538	2,41	63,3	0,068
4	$2,57.10^4$	$1,25.10^2$	1255	2,45	55,4	0,134
5	$1.31.10^4$	59,54	1870	2,47	59,8	0,12

Tableau II.8 : Résultats des caractéristiques optiques, électriques et morphologiques des couches minces de CdS préparés par CBD [32].

La valeur du gap dans la plupart des études est : 2,45 eV à température ambiante [14] (Calixto et Sebastien [20] ont signalé que les couches minces semi-conductrices peuvent posséder un gap environ 2 eV), bien que dans des cristallites très petites, des valeurs légèrement plus grandes ont été obtenus.

Le gap a diminué de 2,46 à 2,4 eV avec l'augmentation de l'épaisseur de film de 26 à 95 nm [28,33]. Cette diminution du gap est due à l'influence de divers facteurs tels que la taille des grains, les paramètres structuraux, la concentration des porteurs, la présence des impuretés, le décalage de la stœchiométrie du film et la diminution de la contrainte du réseau [34-39].

D'après les résultats du recuit des films CdS préparés par CBD, le gap optique s'est décalé de 2,51 à 2.4 eV [30].

L'indice de réfraction de couche mince CdS est 2,5 [28].

L'intensité et la forme spectrale de la photoluminescence des films changent considérablement, d'un rapport à un autre. Ce n'est pas surprenant, que cette propriété (photoluminescence) est très dépendante de l'état de la surface des différents cristaux. Une émission rouge du défaut (1,8 eV) est souvent constatée. Des pics des émissions vertes, jaunes, et infrarouges ont été également rapportés [14]. Les diverses longueurs d'onde sont liées aux différents défauts dans les cristaux; l'émission verte est probablement due à une émission peu profonde de défaut [14].

II.2.2.5. Propriétés électriques et photoconductivité

Tous les films obtenus d'après les investigations actuelles sont des semi-conducteurs de type n (une conductivité de type n) [17]. La résistivité électrique des films CdS obtenus par CBD est généralement étudiée [14].

Les résistivités de surface des films CdS déposés par évaporation à différentes températures de substrat, varient de 0,333 à 18,9 $\Omega \cdot \text{cm}$ à température ambiante. Les résistivités en volume des films CdS sont approximativement huit fois plus élevées que les résistivités de surface. La nature de substrat influe sur la valeur de la résistivité. Cependant, la résistivité des films CdS déposés sur des substrats en ITO est plus élevée que celle des films déposés sur des substrats en verre [40].

La résistivité du CdS déposé par CBD sur le verre ne varie pas pendant le procédé du recuit dû aux discontinuités formées dans les films CdS, tels que, les fissures et les « pinholes » [30]. Par contre, à l'obscurité, la grandeur de la résistivité varie considérablement d'un film à un autre, souvent pour des raisons incompréhensibles.

Des valeurs extrêmes (de 15 à $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$) ont été rapportées pour des films non dopés (des films dopés ont été rapportés avec des résistivités encore plus faibles) [14].

Puisque les films sont souvent très résistifs, ce n'est pas surprenant qu'ils exhibent une forte photoconduction. La photoconduction se produit à cause de la formation des porteurs libres par l'illumination. Par conséquent, si on commence par une faible concentration de porteurs libres (basse conductivité), alors, la conductivité sera dominée par des porteurs photogénérés. Les rapports de la photoconductivité « éclairage:obscurité » dites sensibilités aussi élevés que 10^9 ont été rapportés [14]. Cependant, sous l'éclairage ($100 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$), les films CdS sont fortement photoactifs (photosensibles) et leur conductivité augmente approximativement d'une grandeur. On peut constater que le temps de montée est plus long que celui de la descente causée par la réaction du phonon du réseau cristallin avec des photons [17].

Le temps de la descente est environ 0,5 - 1s (dans beaucoup de cas, le temps d'affaiblissement du courant photoélectrique est mesuré en heures, ceci est expliqué, d'une manière générale, par des états lents; la nature de ces états n'est pas toujours connue) [14].

Le courant photoélectrique $I_{\text{ph}} = I_{\text{éclairage}} - I_{\text{obscurité}}$ augmente de 10^{-10} à 10^{-5} A avec l'augmentation de l'épaisseur de 26 à 95 nm [41]. Cette augmentation en I_{ph} est due à l'augmentation du produit « mobilité. temps de vie » des porteurs [34,38,42,43].

Le tableau (II.9), montre quelques paramètres CdS :

Paramètre	Symbole	Valeur
Bande interdite	E_g	2,42 eV
Mobilité des électrons	μ_n	250 $\text{cm}^2 / \text{V s}$
Mobilité des trous	μ_p	15 $\text{cm}^2 / \text{V s}$
Masse effective des électrons	m_n^*	0,2 m_e
Masse effective des trous	m_p^*	0,7 m_e
Permittivité relative	ϵ_r	8,9
Temps de vie des porteurs	$\tau_n = \tau_p$	1 μs

Tableau II.9: Paramètres du sulfure de cadmium (CdS) à 300 K [44].

L'énergie d'Urbach E_{00} représente le désordre thermique (tab.II.10), ce dernier augmente aussi, avec l'augmentation de la température [11].

Température (T) de l'échantillon (K)	$E_g(\text{eV})$	Energie d'Urbach ($E_{00})(\text{eV})$
10	2,427	1,157
80	2,417	1,216
160	2,411	1,252
240	2,385	1,423
320	2,377	1,480

Tableau II.10 : Les valeurs du gap et de l'énergie d'Urbach des couches minces de CdS à différentes températures.

II.3. Intérêt technologique du CdS

Le sulfure de cadmium présente un ensemble de propriétés physiques susceptibles de recevoir des applications dans le domaine de l'électronique, de la piézo-électrique et de l'optoélectronique. La mise en oeuvre de technologies de fabrication de couches minces de CdS a conduit à de nombreuses applications dans des domaines très divers. Nous citerons, sans prétendre être exhaustif, le domaine des composants électroniques, celui des transducteurs pour capteurs, l'optique, la décoration, la protection des surfaces et surtout pour la fabrication des cellules solaires. Selon le type d'application les procédés de fabrication sont plus ou moins complexes mais ils relèvent tous les procédés décrits précédemment.

Le gap optique direct, les coefficients élevés d'absorption et certaines des propriétés électriques d'un semi-conducteur, sont des paramètres préférés pour la fabrication des cellules solaires. Cependant, dans la cellule solaire et d'autres dispositifs optoélectroniques deux paramètres essentiels sont nécessaires : la résistivité électrique raisonnable et la transmittance optique élevée [38,45].

II.4. Applications du CdS en couches minces

Le sulfure de cadmium (CdS) dû à sa bonne transmittance et son large gap optique (2,43 eV) est le matériau le plus généralement utilisé en optoélectronique. Il est employé en couche mince dans divers dispositifs.

Le CdS est utilisé principalement dans les pigments, notamment les pigments fluorescents (couleur de projection TVs, les matériaux d'écran laser), comme colorant pour les textiles, le papier, le caoutchouc, les plastiques, les verres et les émaux (décorations). Il est également utilisé dans l'industrie électronique (transistors à effet de champ), dans le domaine de l'optoélectronique (diodes luminescentes, diodes luminescentes multicouches, détecteurs optiques, filtres optiques, la fabrication des cellules photoélectriques), comme des détecteurs nucléaires de rayonnement et sondes de gaz [45].

II.5. Exemples d'applications

II.5.1. En optoélectronique

II.5.1.1. Cellules photovoltaïques (photopiles, batteries solaires)

Une compréhension du fonctionnement de base de la jonction p-n dans les cellules photovoltaïques a commencé à être établie dans les années 1980. Dans le secteur industriel, un certain nombre de sociétés commencent le développement commercial de modules photovoltaïques à base de $CuInGaSe_2$. Parmi celles-ci, Siemens Solar Inc. (SSI), Shell Solar, est la plus avancée avec actuellement plusieurs modules de 12 V commercialisés (de 5 à 40 W) [45].

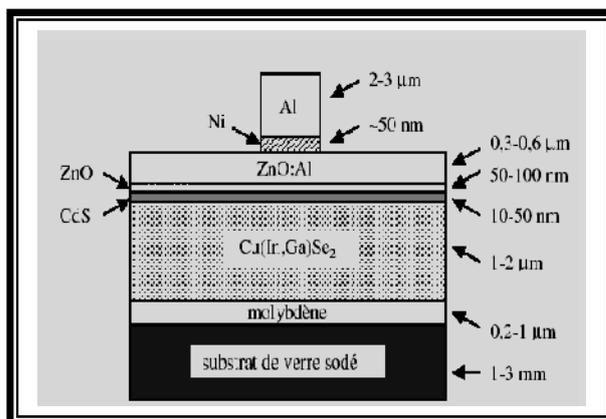


Figure II.5 : Schéma simplifié d'une photopile en couches minces de type CIGS [45].

Comme nous pouvons le voir sur la figure II.5, ci-dessus (cas du Photopile à base de $Cu(InGa)Se_2$, CIGS), il existe six éléments principaux dans la photopile en couches minces, à savoir:

- **le substrat** : le plus utilisé est le verre sodé ; 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 ajoutée une couche anti-réflexion (MgF_2). Ces matériaux ne sont bien évidemment pas choisis au hasard et doivent posséder des propriétés physico-chimiques bien particulières que nous allons voir maintenant.

☒ **La couche absorbante**

Une couche absorbante doit être constituée d'un matériau à grand coefficient d'absorption dans le domaine du visible, il est donc préférable que celui-ci ait une bande interdite directe, dont la valeur soit de l'ordre de 1,1-1,7 eV. Sa conductivité doit être de l'ordre de $1 \cdot 10^{-2} (\Omega \cdot cm)^{-1}$. Sa conductivité est de type p.

☒ **La couche tampon**

La couche tampon est une couche située 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 $10^{-3} (\Omega \cdot cm)^{-1}$
- elle doit être morphologiquement très homogène pour éviter tout effet de court circuit au niveau des joints de grains.

☒ La couche d'oxyde transparent conducteur (OTC)

Celle-ci doit être simultanément transparente et conductrice. Dans le domaine du spectre solaire la transmission des couches doit être supérieure à 80%. La conductivité de ces mêmes couches doit être supérieure $10^3 (\Omega.cm)^{-1}$. De telles propriétés sont obtenues en utilisant des couches minces de SnO_2 , In_2O_3 , de leur alliage ITO et de ZnO. Leur transparence est liée à la valeur de leur bande interdite tandis que leurs propriétés électriques dépendent de la composition des couches et d'un éventuel dopage. On dépose généralement une première couche non dopée de ZnO puis une couche dopée de ZnO: Al ou de ITO. En effet, la couche de ZnO intrinsèque, donc non-conductrice, évite tout courant de fuite entre la couche absorbante et le contact supérieur. Il a été montré que cette couche pouvait être évitée si l'on déposait une couche tampon (CdS par exemple) plus épaisse [45].

II.5.1.2. Photorésistances

Les photorésistances sont des semi-conducteurs, dont la résistance électrique varie fortement en fonction de l'éclairement auxquels ils sont soumis. Lorsque l'éclairement augmente, la résistance diminue. Beaucoup de photorésistances sont fabriquées par le CdS et l'ensemble est enrobé dans un matériau transparent et étanche, afin d'éviter que l'humidité ambiante n'en perturbe la résistance. Le temps de réponse d'une photo résistance est assez grand, de sorte qu'elle n'est guère utilisable en commutation pour des fréquences supérieures à 1 KHz (fig. II.6) [46].

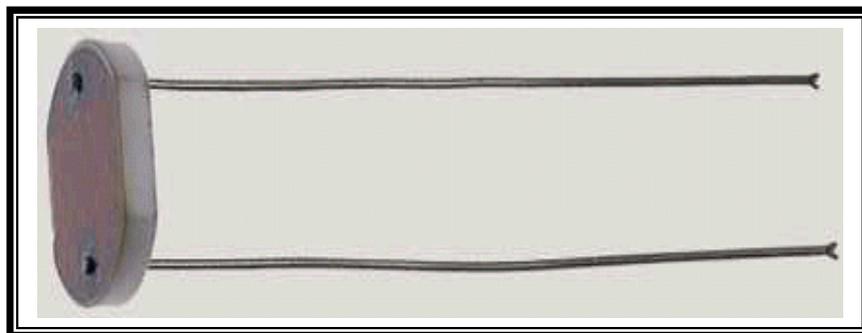
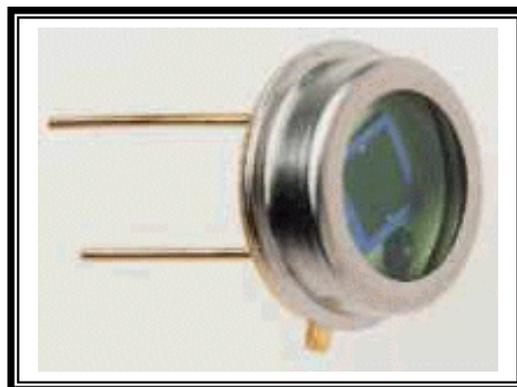


Figure II.6: Photo résistance à base de CdS.

II.5.1.3. Photodiodes

Une photodiode est constituée par une jonction P-N qui peut être éclairée extérieurement. Elle travaille en polarisation inverse, le courant inverse étant fonction de l'éclairement (lorsque l'éclairement augmente, le courant inverse augmente). Les photodiodes (fig. II.7) ont une réponse plus rapide et plus linéaire que les photorésistances, mais leur courant photoélectrique est plus faible [46].

Figure II.7: Photodiode à base de CdS.



II.5.1.4. Photomètre

En photomètres (fig. II.8), on utilise un matériau à partir duquel, sous l'influence de la lumière incidente, des électrons sont libérés ou bien un matériau dont la résistance se modifie. Le CdS, le CdSe et le CdTe sont appropriés à cet effet sous forme de matériau semi-conducteur [46].



Figure II.8 : Photomètre à base de CdS.

II.5.2. Teinture et décoration

On distingue parmi les substances colorées, les pigments et les teintures. Les pigments sont des composés inorganiques généralement insolubles qui apportent leur couleur en se fixant en surface sur les objets. Le CdS est un pigment jaune. Il manifeste une solidité élevée vis-à-vis de la lumière. Il peut être mélangé dans diverses proportions avec du séléniure de cadmium (CdSe; rouge), du sulfure de mercure(II) (HgS; vermillon), du sulfure de zinc (ZnS; blanc) et avec du sulfate de baryum (BaSO₄; blanc), de cette manière, on peut obtenir un grand nombre de couleurs mixtes. On utilise ces pigments dans la peinture, le verre (par exemple dans des feux de circulation), les textiles, le papier, le caoutchouc, les matières synthétiques(par exemple pour des vestes de survie et des casques de travail), l'émail et la céramique (fig. II.9) [46].



Figure II.9: Casque de travail à base de CdS.

Chapitre III

Techniques expérimentales

Introduction

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

Nous nous sommes intéressés à l'élaboration de couches minces de CdS en utilisant une technique de dépôt à faible coût, c'est la méthode du dépôt chimique en solution.

III.1. Technique CBD

III.1.1. Rappel sur la technique CBD

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

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

Contrairement aux techniques sous vide, la CBD est une technique peu onéreuse. L'appareillage consiste en une simple plaque chauffante munie d'un agitateur magnétique, couplée à une sonde de contrôle de température (ou à un simple thermomètre). Les précurseurs employés sont d'utilisation courante et relativement bon marché. Comme la recommandation spécifique sur la nature où les propriétés du substrat ne sont pas exigées, une large variété de substrats, comme les métaux, les céramiques et les polymères, peut être utilisée. Les faibles températures de dépôt ($< 100\text{ }^{\circ}\text{C}$) permettent d'éviter l'oxydation et la corrosion des substrats métalliques. L'épaisseur de la couche déposée ainsi que la vitesse de croissance des films dépendent de grandeurs facilement contrôlables telles que la température du bain, la vitesse d'agitation, le pH de la solution et la concentration des réactifs. Ces paramètres, alliés à la capacité de la CBD à recouvrir de grandes surfaces de façon reproductible et à faible coût, permettent d'envisager cette technique d'un point de vue industriel [1,3], comme c'est le cas pour l'élaboration de couches minces de CdS pour les cellules photovoltaïques CIGS (CuIn(Ga)Se_2) sur des surfaces allant jusqu'à 1 m^2 [4].

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

Dans le cas où une réaction de dissociation des précurseurs a lieu et qu'un élément chimique est échangé, la méthode est souvent simplement appelée « chemical bath deposition » [5].

III.1.2. Montage expérimental utilisé

III.1.2.1. Description du montage expérimental utilisé

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

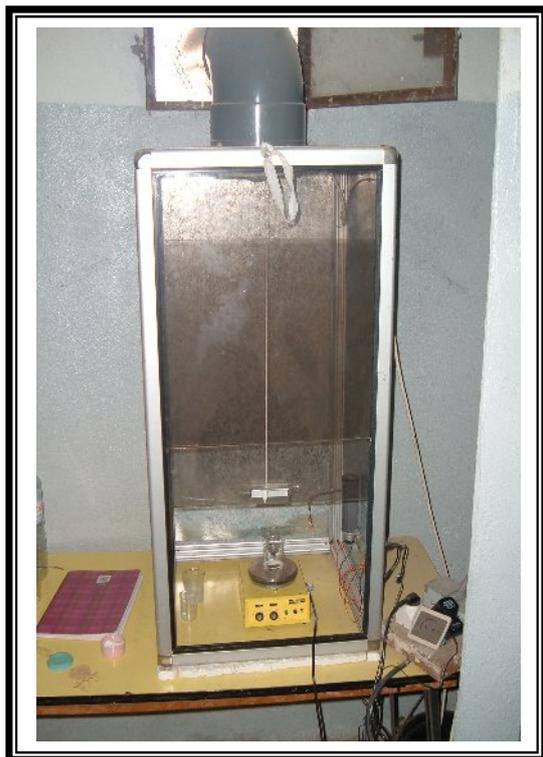


Figure III.1 : Montage expérimental utilisé pour les dépôts de CdS par CBD.

Notre objectif est d'optimiser les conditions de dépôt afin d'obtenir un matériau ou un film homogène ayant de bonnes qualités optoélectroniques. Le schéma de principe du montage expérimental est montré sur la figure III.2.

Le substrat, accroché à une tige de verre (ou de métal), est plongé dans un bécher contenant la solution aqueuse des précurseurs chimiques qui est agitée à l'aide d'un agitateur magnétique.

Les dépôts obtenus sont de couleur jaune lors de leur retrait de la solution de dépôt et virent au jaune marron après séchage à l'air libre ou à l'aide d'un séchoir à cheveux.

Dans notre travail, nous avons utilisé deux types de solutions sources :

Sulfate de Cadmium ($\text{CdSO}_4, 5\text{H}_2\text{O}$) comme source de Cadmium et la Thiourée $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ comme source de Soufre; les solutions utilisées ont une grande pureté chimique.

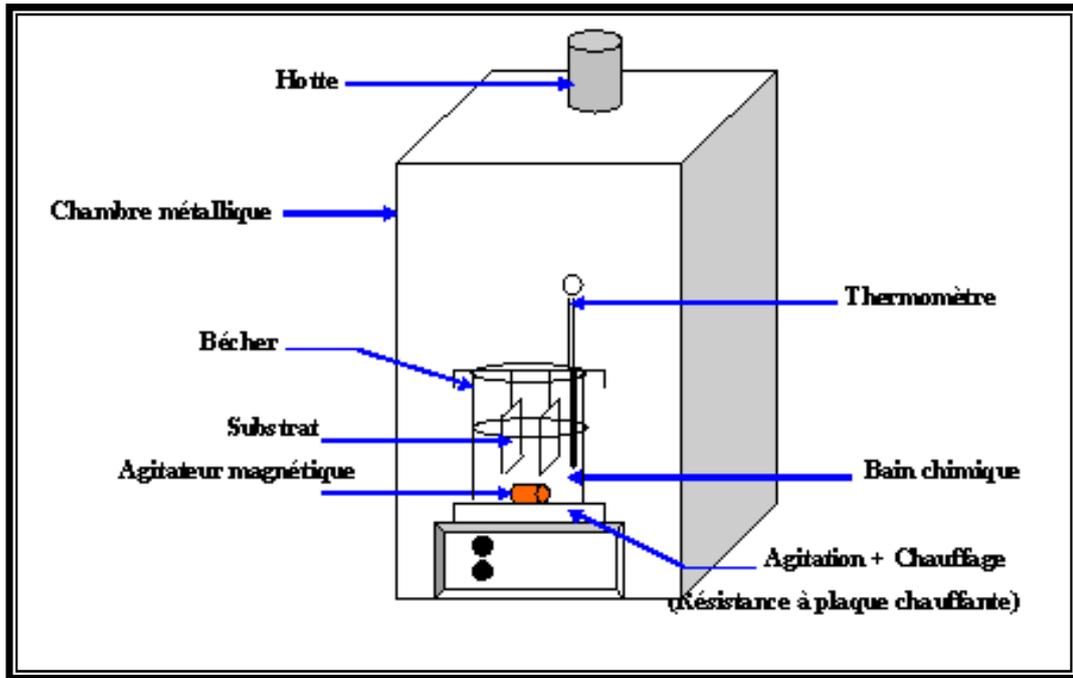


Figure III.2: Schéma du montage expérimental utilisé pour les dépôts par CBD.

III.1.2.2. Paramètres ajustables

Il est important de noter, que tous les paramètres expérimentaux sont modulables et peuvent influencer la cinétique de croissance et l'homogénéité des couches, donc leurs propriétés. La technique CBD est une méthode de dépôt qui dépend de différents paramètres, il s'agit de la concentration molaire de la solution, la température de la solution et le temps (la durée) de dépôt (les deux derniers sont les principaux paramètres qui influent sur la qualité de la couche) (tab. III.1). Les variations de ces conditions ont une influence sur la vitesse de croissance, l'homogénéité ainsi que les propriétés structurales, optiques et électriques des couches. Dans le prochain chapitre, on étudiera avec plus de détails, les effets de ces deux conditions de dépôt de CdS par CBD sur ses propriétés physiques.

Les paramètres utilisés sont regroupés dans le tableau III.1 :

Température de la solution du dépôt (°C)	55, 60, 65, 75
Temps de dépôt (ou durée de dépôt) (min)	15, 30, 60, 90

Tableau III.1 : Paramètres ajustables de condition de dépôt pour les mêmes concentrations des solutions.

III.1.3. Réalisation expérimentale de dépôts

Nous commençons par une "recette" chimique pour le dépôt de CdS. Ceci est décrit en détail dans le paragraphe suivant pour mieux comprendre ce procédé de dépôt.

Etape 1: Préparation des solutions

Dans ce travail, nous avons utilisé comme solutions :

Le Sulfate de Cadmium, l'Hydroxyde d'Ammonium (Ammonia) et la Thiourée. Ces solutions ont été préparées à partir des poudres (réactifs solides) dissous dans l'eau distillée (comme un dissolvant), selon les différentes concentrations désirées. Une balance avec une précision de $\pm 0.1\text{g}$ a été employée pour peser ces poudres.

☒ **Sulfate de Cadmium ($\text{CdSO}_4, 5\text{H}_2\text{O}$)** : On l'utilise comme matériau source du Cadmium qui est dissous dans l'eau distillée à une concentration de (1M). D'autres sels hydrosolubles de Cadmium peuvent être également bien employés, comme le chlorure de Cadmium (CdCl_2) ou l'acétate de Cadmium ($\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$); mais en général il n'y a aucune évidence claire que la nature de l'anion est importante, bien qu'il y ait quelques études qui ont indiqué des différences dans le dépôt selon l'anion utilisé.

☒ **Hydroxyde d'ammonium (NH_4OH)** : On l'utilise comme complexant, que nous avons dissous dans l'eau distillée à une concentration de (9,5M), et puisque cette solution est utilisée à des concentrations élevées et en liquide, une solution stockée de NH_4OH n'est pas exigée, mais elle peut être employée directement d'une bouteille d'ammoniaque concentrée.

☒ **Thiourée $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$** : On l'utilise comme matériau source du Soufre, qui est dissous dans l'eau distillée à une concentration de (1M). Cette solution précipitera lentement le soufre. Cependant, elle peut habituellement être gardée pendant des semaines ou même des mois dans une bouteille fermée sans effets nuisibles principaux, mais pour la reproductibilité une solution fraîche est préférable

Etape 2: Préparation de substrats

A. Choix du substrat de dépôt : La réalisation des couches de Sulfure de Cadmium sera effectuée sur des substrats en verre, le choix du verre comme substrat de dépôt a été fait en vue de la caractéristique optique et électrique du substrat, pour des raisons économiques, on espère améliorer les couches (meilleure adhérence, bonne structure et une meilleure activité piézoélectrique) avec des substrats monocristallins.

B. Préparation des substrats : Le dépôt de CdS s'effectuera sur des substrats de verre et présentent une résistivité de $10^{13} \Omega\cdot\text{cm}$. Les substrats de verre sont découpés sous forme de rectangles de dimensions de ($4 \times 1,5 \text{ cm}^2$) environ à l'aide d'un stylo à pointe en diamant.

La qualité du dépôt et par suite celle de l'échantillon dépend de la propreté et de l'état de surface du substrat. Les substrats devraient être bien nettoyés, puisque les films habituellement n'adhèrent pas

bien aux surfaces "sales". Leur nettoyage est donc une étape très importante : il faut éliminer toute trace de graisse ou de poussière (élimination des contaminations organiques) et vérifier que la surface du substrat ne comporte, ni rayures ni défaut de planéité. Ces conditions sont indispensables à la bonne adhérence du dépôt sur le substrat.

Les substrats sont soumis successivement aux produits de nettoyage comme suit :

*Dégraissage (nettoyage) pendant 10 min dans un bain de trichloréthylène activé aux ultrasons (pour débarrasser les traces de graisse et d'impuretés accrochés à la surface de substrat).

* Lavage pendant 10 min dans un bain d'acétone activé aux ultrasons.

* Un deuxième lavage pendant 10 min dans un bain de méthanol activé aux ultrasons.

* Séchage des substrats à l'air (ou à N₂) ou à l'aide d'un séchoir à cheveux.

Remarque : Les substrats ne devraient pas être touchés avec les mains après ce traitement pour éviter toute contamination.

Etape 3: Procédure de dépôt

On commence par mettre en marche la hotte (pour absorber les gaz dégagés) de la chambre métallique, en mettant dedans la résistance, ensuite sur la plaque chauffante un bécher contenant 30 ml de l'eau distillée, on règle la température souhaitée (55 °C) et on la laisse chauffée pendant un moment. Dès que la température atteint 50 °C, en utilisant une seringue, on ajoute 8,25 ml de la solution d'Hydroxyde d'Ammonium (NH₄⁺+HO⁻) de concentration 9,5 M puis on couvre le bécher avec du papier aluminium (sans oublier d'en mettre en marche l'agitateur magnétique en choisissant une vitesse moyenne). On continue d'ajouter les autres solutions d'une façon rapide autant que possible, successivement, 0,2 ml de Sulfate de Cadmium (Cd²⁺ + SO₄²⁻) de concentration 1 M et 0,8 ml de Thiourée CS(NH₂)₂ de concentration 1 M, on arrête l'agitation après quelques secondes (dépôt sans agitation, l'agitation a pour but d'homogénéiser la solution avant le dépôt). On mesure le pH du mélange, puis on immerge les substrats en verre (à l'aide d'un support) dans le bain (fig. III.3.a).

La durée de l'expérience est fixée au préalable. Le matériau se précipite sur les substrats et on obtient une couche mince de Sulfure de Cadmium CdS visible à l'œil nue, d'une couleur jaune (fig. III.3.b).

Quand le dépôt désiré est atteint, les substrats sont retirés du becher et rincés avec de l'eau (fig. III.3.c). Ils peuvent également être immergés dans un bain ultrasonique, qui enlève plus efficacement les bavures faiblement liées, ensuite on les sèche (fig. III.3.d).

Le CdS se forme habituellement d'une manière homogène en solution (fig. III.3.e), il peut se déposer sur le substrat, où il forme un faible dépôt qui peut empêcher la croissance d'un film adhérent.

La manière la plus simple de déterminer le temps optimum (dépendra de l'application) est de voir la couleur du film. Avec un peu d'expérience (ou avec l'aide plus quantitative d'un spectrophotomètre), l'épaisseur approximatif peut être estimée à partir de sa couleur (jaune).

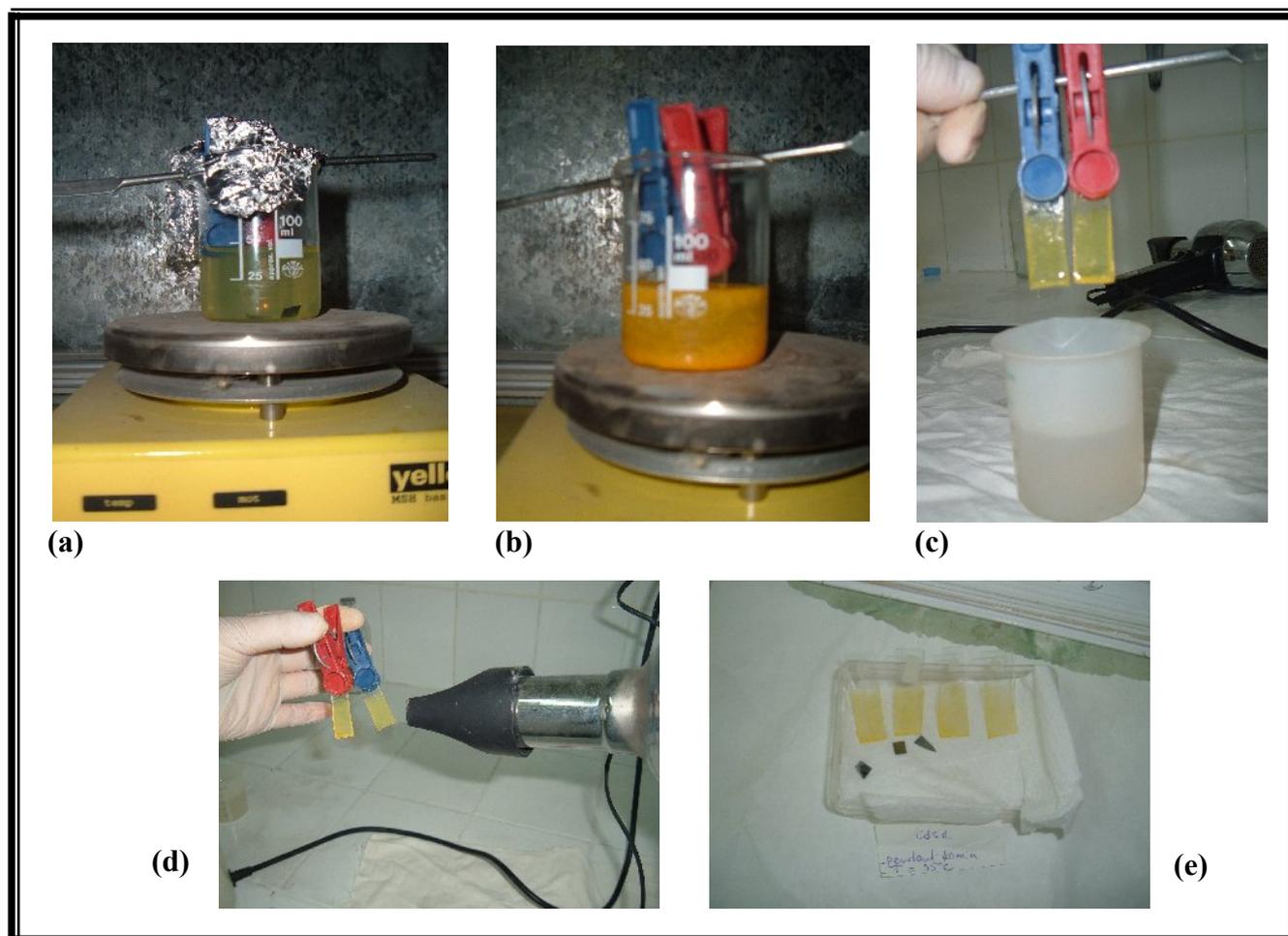


Figure III.3 : Procédure du dépôt de Sulfure de Cadmium (CdS) par bain chimique en solution.

Il y a beaucoup de paramètres ajustables dans ce processus dont la concentration de divers réactifs, le pH, la température et le temps de dépôt qui sont les principaux. Autres, moins importants sont l'agitation de la solution et l'illumination de la solution pendant le dépôt. Nous ignorerons ici ces deux derniers en plus de la variation des concentrations et de pH.

Nous avons préparé deux séries en variant la température du bain et le temps de dépôt :

* **Pour la première série** : on a varié la température de 55 à 75 °C en gardant le temps de dépôt fixe 25 min (tab. III.2):

Code de l'échantillon	Molarité des solutions (mol/l)			pH du bain	Température de la solution du dépôt (°C)	Temps de dépôt (min)
	CdSO ₄	NH ₄ OH	CS(NH ₂) ₂			
CdS 1					55	
CdS 2					60	
CdS 3					65	
CdS 4					75	

Tableau III.2

* Pour la 1^{ère} série

1M

9,5M

1M

11

Temps de dépôt (pour la

1^{ère} série) de 15 à 90 min

25 min

avant la

température fixe à 55

Code de l'échantillon	Molarité des solutions(mol/l)			pH du bain	Température de la solution du dépôt (°C)	Temps de dépôt (min)
	CdSO ₄	NH ₄ OH	CS(NH ₂) ₂			
CdS 5						15
CdS 6	1M	9,5M	1M	11	55 °C	30
CdS 7						60
CdS 8						90

Tableau III.3 : Codage des échantillons de différentes conditions de dépôt (pour la 2^{ème} série).

La figure III.4, montre quelques photos des échantillons CdS déposés à différentes températures pendant 25 min :

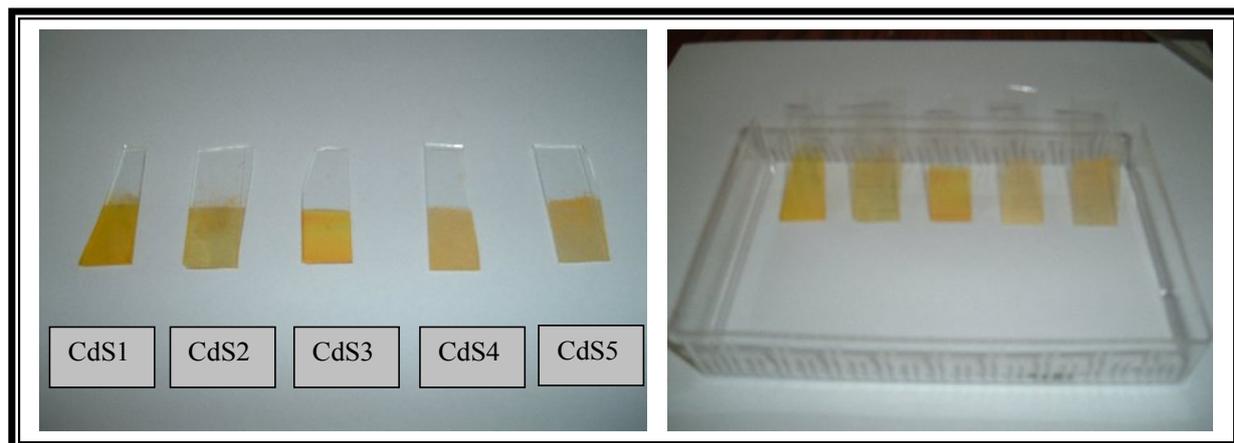


Figure III.4 : Photos des échantillons de CdS (la première série).

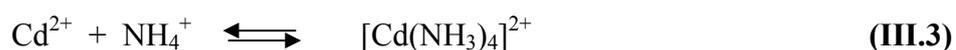
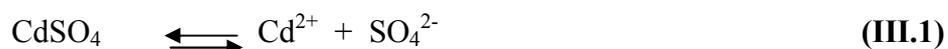
III.2. Mécanismes du dépôt chimique les plus probables

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

Dans ce paragraphe, nous discutons sur les diverses réactions du mécanisme le plus proche à celui de la formation du CdS préparés en couche mince par CBD [6,7].

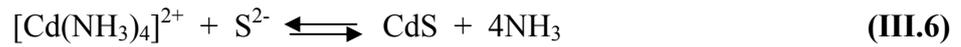
Le dépôt chimique en solution de la couche mince de CdS est basé sur la précipitation contrôlée de CdS dans le bain. Le produit de solubilité de CdS dans le milieu aqueux est très petit, environ 10^{-28} [8]. Par conséquent, le contrôle de la précipitation peut être réalisé par le contrôle de la concentration des ions libres du cadmium métallique Cd^{2+} ou des ions libres S^{2-} . Généralement l'ammonia est employée comme agent complexant pour réguler la concentration d'ions libres de cadmium et la thiourée pour contrôler la concentration d'ions libres de soufre. Les mécanismes de réaction de la formation de CdS sont donnés comme suit :

* Mécanisme ion par ion

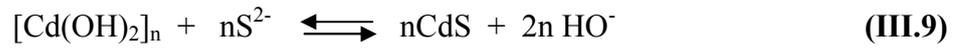


La thiourée donne la cyanamide CH_2N_2 (eq.III.4) et l'étape de l'hydrolyse donne des ions de sulfure S^{2-} (eq.III.5) :





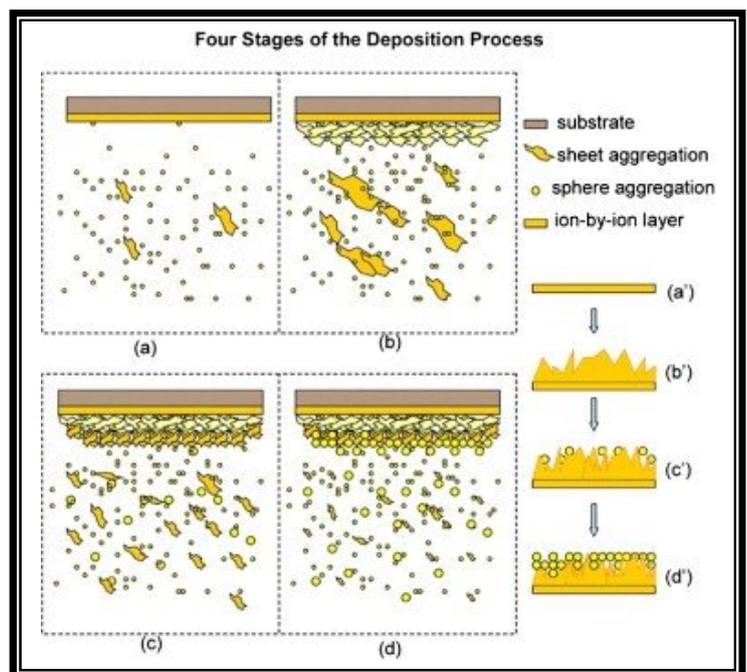
* **Mécanisme cluster par cluster**



Le dépôt de CdS dans le bain chimique a lieu soit sur la surface du substrat de verre, menant à la croissance de film par la réaction hétérogène, ou dans le bain chimique par la réaction homogène, menant à la formation des colloïdes [9,10]. Le complexe de cadmium et la thiourée diffusent aux sites actifs du substrat, où il y aura la formation de CdS et la croissance de film [10]. L'augmentation de la concentration des ions de cadmium renforce la réaction homogène qui mène à la formation des précipités colloïdaux de CdS dans les solutions de croissance. Pour contrôler la réaction homogène, on peut ajouter un deuxième complexant tel que le sulfate d'ammonium $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ à la solution aqueuse de l'ammoniaque ou le polyglycol.

L'addition d'un deuxième complexant (sulfate d'ammonium) réduit la disponibilité des ions libres de cadmium pour la réaction, par conséquent la réaction homogène est contrôlée dans le bécher. La figure III.5, montre les quatre étapes probables pour la formation d'un film CdS sur un substrat en verre [11].

Figure III.5: Schéma illustrant les possibles mécanismes de croissance du film CdS par étape: **(a, a')**, fine couche de CdS formée selon le mécanisme ion par ion au premier stade de formation de film. **(b, b')**, agrégation du CdS en large feuillets formés selon le mécanisme cluster par cluster durant la seconde étape de la formation du film. **(c, c')**, la taille des agrégations diminue avec le temps de croissance et une faible quantité des particules sous forme sphérique formeront la couche durant la troisième étape. **(d, d')**, la croissance des films se produit par une grande quantité de particules sphériques [11].



III.3. Techniques de caractérisation

Le CdS est un matériau très sensible aux conditions de préparation. Par conséquent il ne suffit pas de réaliser un banc de dépôt, aussi sophistiqué soit-il, mais pour être certain de préparer un matériau ayant de bonnes propriétés optoélectroniques, un réel travail d'optimisation est nécessaire pour définir les meilleures conditions de préparation. Ceci exige une analyse systématique (statistique) des propriétés optiques et électriques du matériau élaboré.

Pour aboutir à cette tâche d'optimisation des conditions expérimentales d'élaboration des couches minces CdS, il est nécessaire d'effectuer différentes caractérisations et étudier l'influence des paramètres de déposition. Les diverses techniques d'analyse des couches utilisées dans ce travail sont [12] :

- ☒ La profilométrie, pour les mesures de l'épaisseur,
- ☒ La spectrophotométrie UV-Visible, pour l'étude de la transmittance,
- ☒ La diffraction de rayons X (DRX), pour la caractérisation structurale,
- ☒ La technique de deux pointes, pour les mesures électriques.
- ☒ La photoconductivité, pour la mesure du courant photoélectrique.

Nous présentons les différentes techniques auxquelles nous avons recours pour caractériser notre matériau :

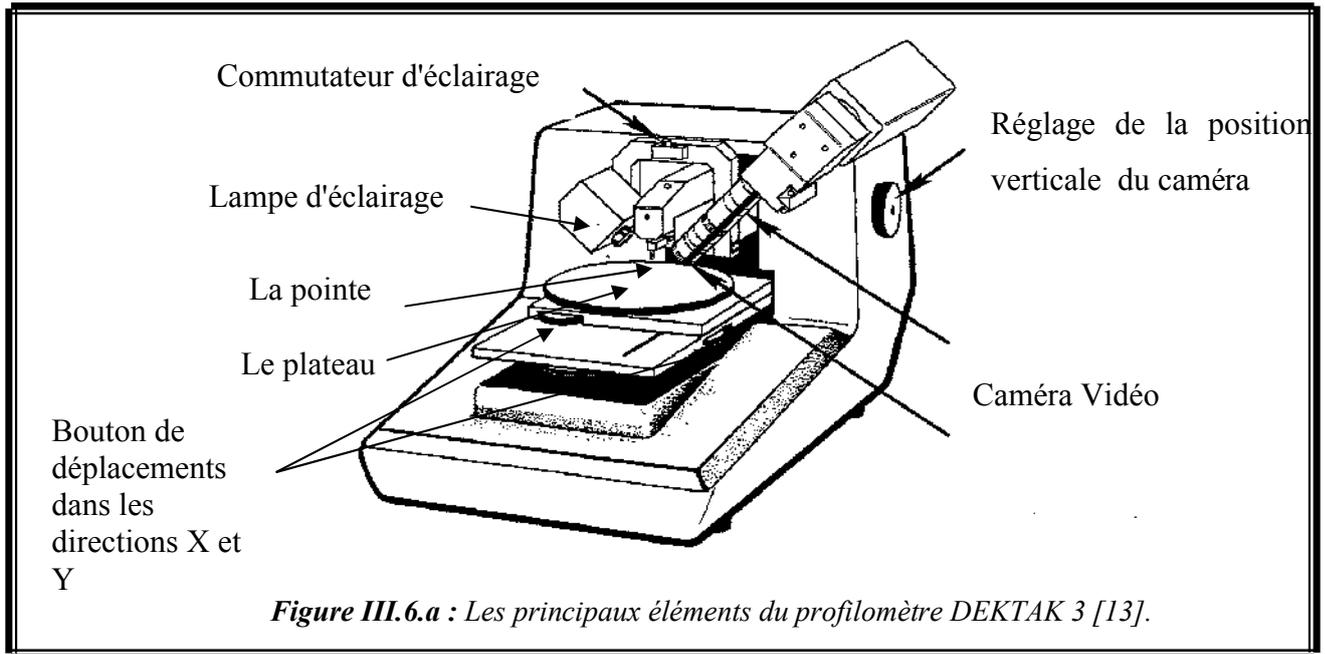
III.3.1. Mesure de l'épaisseur par profilométrie

L'épaisseur des dépôts est mesurée à l'aide d'un profilomètre de type (DEKTAK 3) à palpeur mécanique placé sur un marbre anti-vibrations.

a. Description de l'appareil : l'appareil; un profilomètre (DEKTAK 3), est illustré sur la figure III.6.a.

Ses principaux éléments sont [13]:

- ☒ La pointe en diamant : de rayon standard de 12,5 micron; permet une bonne description de la surface dans un large domaine d'application,
- ☒ Une lampe électrique : pour l'éclairage de l'échantillon,
- ☒ Le plateau (stage ou porte échantillon): de haute résolution permet le déplacement fin de l'échantillon,
- ☒ Une caméra : permettant l'agrandissement et la bonne visualisation du mouvement de la pointe sur la surface,
- ☒ Le LVDT (un transformateur différentiel de variable linéaire): qui permet l'enregistrement des mouvements verticaux de la pointe et de les transformer en signaux électriques,
- ☒ Un micro ordinateur qui permet d'assister l'appareil par une interface informatique.



b. Principe de profilomètre

Un palpeur à pointe en diamant se déplace à vitesse constante linéairement sur la surface de la couche mince. Ce palpeur, tout en restant en contact permanent avec l'échantillon, subit un mouvement vertical dont l'amplitude est enregistré électroniquement [13]. L'épaisseur des couches est déterminée lorsque le palpeur effectue un saut causée par une marche (fig. III.6.b) créée pendant le dépôt.

c. Procédure de la mesure

Les mesures sont faites électromécaniquement en déplaçant l'échantillon au-dessous d'une pointe en diamant. Le plateau (stage) de haute précision déplace l'échantillon au-dessous la pointe avec une vitesse et une longueur de scanne programmées (fig.III.6.b). La pointe est mécaniquement couplée au LVDT (un transformateur différentiel de variable linéaire).

Quand le plateau déplace l'échantillon, la pointe parcourt, en ligne droite, la surface de l'échantillon.

Les variations en surface de l'échantillon (rugosités et ondulations) provoquent la translation verticale de la pointe. Le changement de la position du corps de LVDT dû aux mouvements verticaux de la pointe provoque la création des signaux électriques. Ces signaux sont conditionnés et convertis en un format numérique via une haute précision, les signaux numériques ainsi créés, sont enregistrés dans la mémoire du micro-ordinateur pour l'affichage, manipulation, mesures et impression [13].

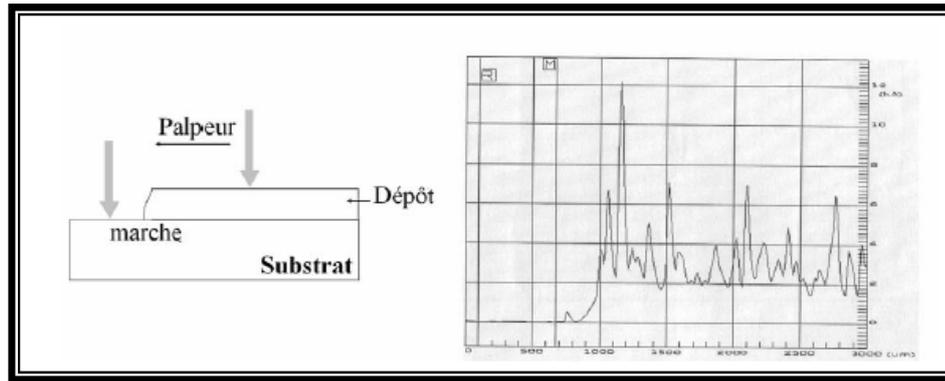


Figure III.6.b : Mesure de l'épaisseur au profilomètre.

III.3.2. Caractérisation optique

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

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

III.3.2.1. Spectroscopie UV-Visible

Les domaines de la spectroscopie sont généralement distingués selon l'intervalle de longueur d'onde dans lequel les mesures sont réalisées. On peut distinguer les domaines suivants : ultraviolet-visible, infrarouge et micro-onde. Dans notre cas, nous avons utilisé un spectrophotomètre enregistreur à doubles faisceaux, dont le principe de fonctionnement est représenté sur la figure III.7, par lequel 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 proche de l'infrarouge (200-800nm).

En exploitant ces courbes, il est possible d'estimer l'épaisseur du film, et de déterminer ses caractéristiques optiques ; le seuil d'absorption optique, le coefficient d'absorption, la largeur de la bande interdite, l'énergie d'Urbach et l'indice de réfraction [14,15].

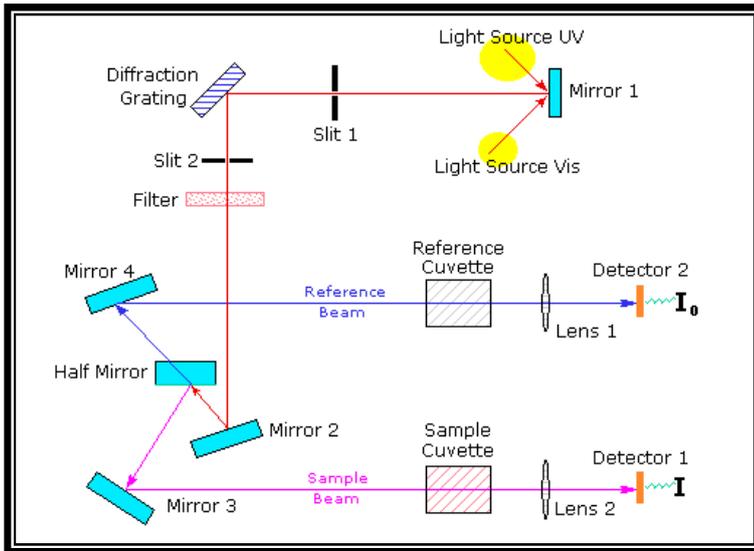


Figure .III.7 : Représentation schématique du spectrophotomètre UV-Visible.

III.3.2.2. Mesures des propriétés optiques

L’aspect le plus important d’une caractérisation de couche mince est l’étude de ses propriétés optiques (la transmittance, le gap d’énergie, l’énergie d’Urbach). Pour cela, ces propriétés optiques du CdS ont été mesurées à l’aide d’un spectromètre de transmission.

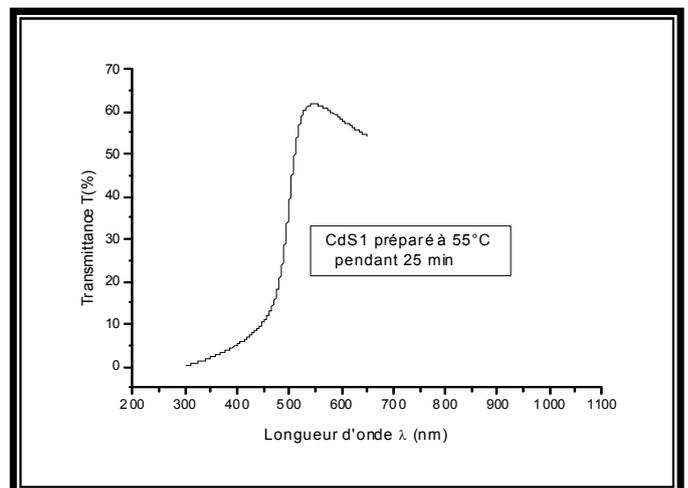
a. Spectre de transmission

Pour déterminer la transmittance de nos couches minces de CdS, nous avons utilisé un spectrophotomètre UV-Vis de type (UV-3101 PC-SHIMADZU) à double faisceau, l’un pour la référence (le verre : parce qu’il n’absorbe pas la lumière dans le domaine spectral), l’autre pour l’échantillon (le verre + la couche mince de Sulfure de Cadmium); la gamme spectrale s’étend de la longueur d’onde $\lambda = 200$ à 3000 nm avec une résolution de 5 nm.

Les spectres obtenus donnent la variation relative de la transmittance $T(\%)$ en fonction de la longueur d’onde λ (nm).

Sur la figure III.8.a, nous avons rapporté une allure typique des spectres obtenus dans l’un de nos films :

Figure III.8.a: Spectre typique de transmittance d’une couche mince de CdS préparé à $55\text{ }^{\circ}\text{C}$ pendant 25 min.



Les constantes physiques utilisées dans les calculs sont définies dans la figure III.8.b :

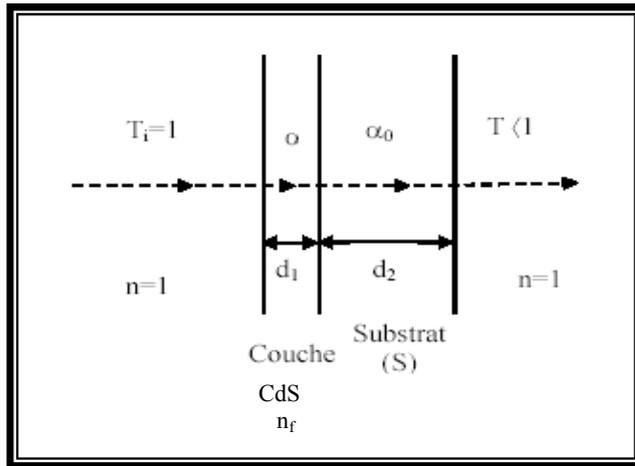


Figure III.8.b : Système d'une couche mince absorbante sur le substrat transparent.

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

Pour déterminer le coefficient d'absorption (α), nous avons utilisé la relation de Bouguer-Lambert-Beer ou souvent appelée tout simplement ; la loi de Beer [16] :

$$T = e^{-\alpha \cdot d} \quad (\text{III.10})$$

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

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

Cette relation approximative est établie, en négligeant la réflexion à toutes les interfaces; air/couche, air/substrat et couche / substrat [17]. Connaissant l'épaisseur de la couche, d , il est donc possible de déterminer le coefficient d'absorption pour chaque valeur de la transmittance qui correspond à une énergie.

b. Détermination de la largeur de la bande interdite (le gap)

Dans le domaine de forte absorption pour un gap direct tel que celui du CdS, α s'exprime en fonction du gap (E_g) selon l'équation suivante [18,19] :

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

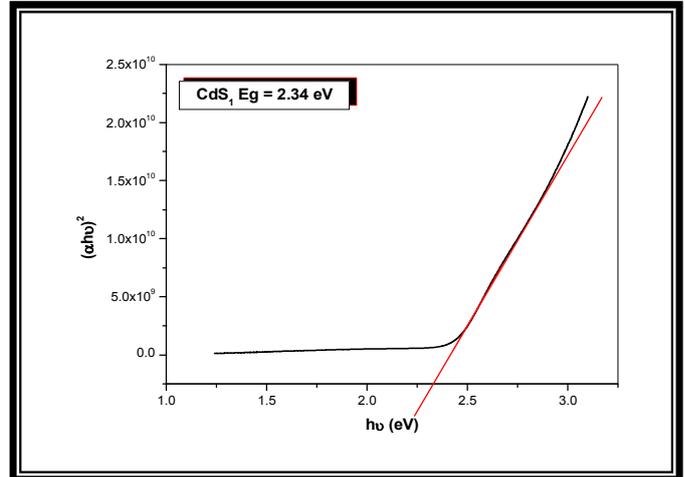
A : constant.

E_g [eV] : gap optique.

$h\nu$: l'énergie d'un photon

En balayant tout le domaine d'énergie on a tracé $(\alpha h\nu)^{1/2}$ en fonction de l'énergie d'un photon $E = h\nu$ (sachat que : $h\nu \text{ (eV)} = \frac{hc}{\lambda} = \frac{12400}{\lambda(\text{\AA})}$) et que l'on prolonge la partie linéaire de α^2 jusqu'à l'axe des abscisses (c'est-à-dire pour $\alpha^2 = 0$), on obtient la valeur de E_g (Fig. III.8.c) :

Figure III.8.c : Détermination du gap d'énergie par l'extrapolation à partir de la variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ pour une couche mince de CdS.



c. Détermination de l'énergie d'Urbach

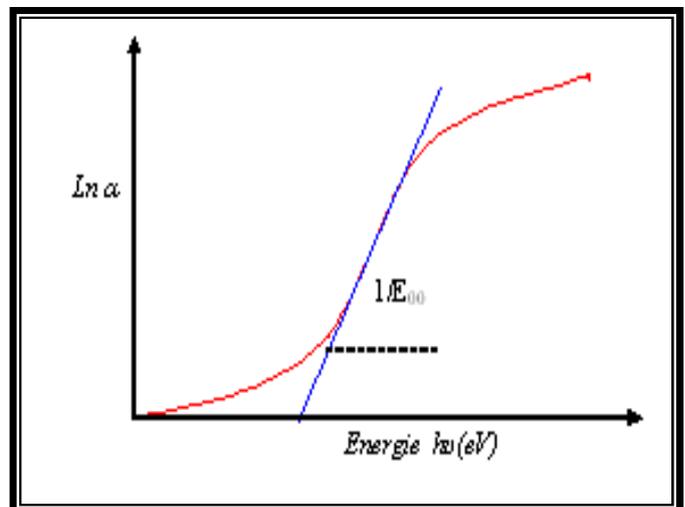
Un autre paramètre important qui caractérise le désordre du matériau est l'énergie de queue d'Urbach. D'après la loi d'Urbach l'expression du coefficient d'absorption est de la forme [20] :

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{h\nu}{E_{00}}\right) \tag{III.13}$$

En traçant $\ln \alpha$ en fonction de $h\nu$ (fig. III.8.d), on peut accéder à la détermination de la valeur de E_{00} :

$$\ln \alpha = \ln \alpha_0 + \frac{h\nu}{E_{00}} \tag{III.14}$$

Figure III.8.d : Détermination du désordre par l'extrapolation à partir de la variation de $\ln \alpha$ en fonction de $h\nu$ pour une couche mince de CdS.



III.3.3. Caractérisation structurale

III.3.3.1. Diffraction de rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X (DRX) est la technique essentielle utilisée dans l'étude des solides ordonnés (cristaux) ayant la propriété, lorsqu'ils sont irradiés par les rayons X, de provoquer un phénomène discontinu (contrairement aux gaz, aux liquides et aux solides amorphes dont le comportement vis-à-vis des rayons X donne lieu à un phénomène de diffusion continue) en ne renvoyant le faisceau X incident que dans certaines directions privilégiées, comme il est illustré à la figure III.9.a.

Ce phénomène de diffraction est une conséquence de la disposition ordonnée des atomes dans les cristaux.

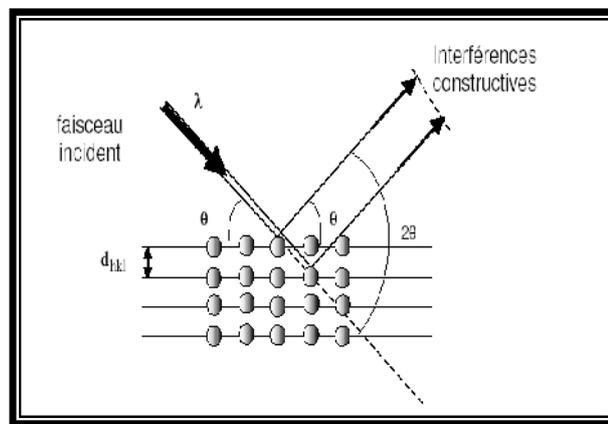


Figure.III.9.a : Schéma de diffraction de Bragg

L'interaction des rayons X avec la matière entraîne une diffusion cohérente qui est caractérisée par le fait que [21,22]:

- le champ électromagnétique des RX incidents fait vibrer les électrons des atomes du cristal,
- chaque atome devient alors une source de rayons de même longueur d'onde que les RX incidents.

La diffraction du faisceau diffracté est donnée par la loi de Bragg:

$$2.d_{hkl}.\sin\theta = n\lambda \quad \text{(III.15)}$$

Où : λ est la longueur d'onde du rayonnement diffracté, n l'ordre de diffraction d (hkl) la distance interréticulaire du plan cristallographique correspondant et θ l'angle qui est mesuré à partir du plan.

La relation de Bragg comporte trois paramètres : d_{hkl} , θ et λ . Le terme d_{hkl} est déterminé par la nature du matériau. Pour réaliser les conditions de diffraction sur une famille de plans (hkl), un seul des deux autres est nécessairement fixé, l'autre étant nécessairement variable. Le choix du paramètre variable détermine deux groupes de méthodes de diffraction des RX :

- ☒ θ fixé, λ variable : la méthode de LAUE.

☒ λ fixé, θ variable : la méthode du cristal tournant et la méthode des poudres.

La résolution structurale consiste à déterminer les positions atomiques dans la maille et cela à partir de la mesure des intensités diffractées ; ainsi on peut décrire la façon dont les atomes sont arrangés et le lien qui existe entre eux à l'aide des différentes considérations que l'on peut faire à partir des distances interatomiques et des angles de valence.

Lorsque le rayonnement rencontre un cristal il y'a diffusion des rayon-X dans toutes les directions de l'espace sans changement de longueur d'onde. Dans certaines directions privilégiées, les ondes vont être en accord de phase et donnant lieu à une diffraction. L'étude des directions de diffraction permet le calcul de paramètre de réseau, de la dimension de la maille,.....

Le diffractogramme est un enregistrement de l'intensité diffractée en fonction de l'angle 2θ formé avec le faisceau direct (fig. III.9.b). L'étude du diffractogramme permet de remonter à un grand nombre d'informations sur les caractéristiques structurales et microstructurales de l'échantillon telles que les structures cristallines, la taille des cristallites, les taux de défauts structuraux, les macro et micro-contraintes et la présence d'une texture.

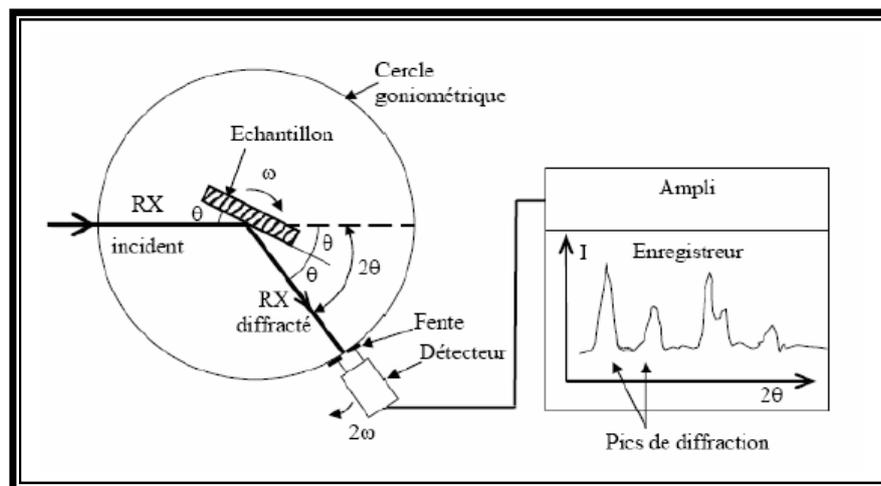


Figure III.9.b : Principe d'une diffraction à deux cercles [23].

Les positions angulaires des raies de diffraction sont caractéristiques des paramètres du réseau cristallin. L'étude des positions des raies de diffraction permet donc de remonter au réseau cristallin de chacune des phases cristallisées de l'échantillon. Une fois le réseau déterminé, les positions angulaires des raies permettent de calculer les distances interréticulaires des plans atomiques diffractant et ainsi d'accéder aux paramètres de maille. Les positions et intensités des raies de diffraction de la plupart des matériaux connus ont été étudiées et elles sont répertoriées dans des bases de données. La comparaison d'un diffractogramme expérimental avec ces données permet de retrouver la nature de chaque phase constitutive de l'échantillon [24].

i. Application aux couches minces

Pour caractériser les couches minces, on tient compte de plusieurs considérations spéciales :

Vu la faible quantité de matière analysée (couches minces), le spectre DRX comporte des pics de faible intensité difficile à distinguer par rapport au fond continu. De ce fait, les conditions de polarisation (20 KV) pour le fonctionnement du tube à RX sont généralement choisies assez élevées au risque de détériorer le détecteur. Cependant cette augmentation des conditions de polarisation a pour conséquence l'augmentation simultanée de l'intensité des petits pics et du fond continu, d'où la nécessité d'accroître la statistique des pics en diminuant la vitesse de balayage (augmentation du temps d'accumulation). On travaille à faible angle (mode rasant) afin d'augmenter la matière qui diffracte [25].

ii. Conditions d'analyses de nos échantillons par DRX

On a utilisé dans le cadre de notre étude un diffractomètre à poudre Philips X' Pert, automatisé muni d'une anticathode de cuivre et d'un monochromateur ($I = 40 \text{ mA}$, $V = 20 \text{ KV}$) où le balayage a été fait pas par pas entre 10 et 80° , lié à un micro-ordinateur pour enregistrer les diffractogrammes.

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

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

Les spectres de diffraction des rayons X (DRX) des couches minces de CdS, sont présentés sur les figures III.9.c et III.9.d :

Figure.III.9.c : Spectre de diffraction des rayons-X (DRX) de couche mince de CdS élaboré à 75°C pendant 25 min.

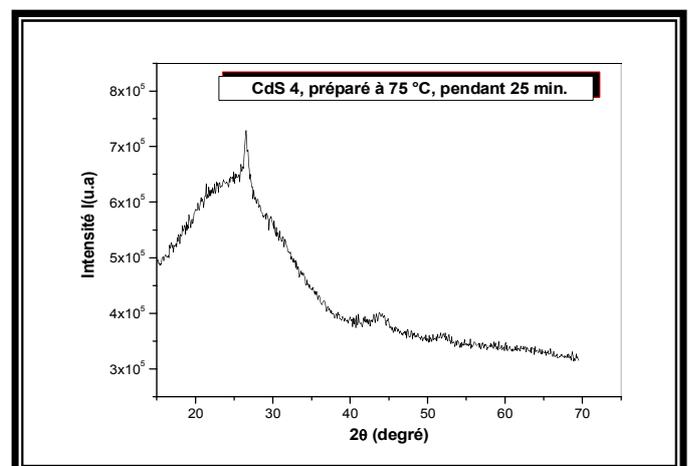
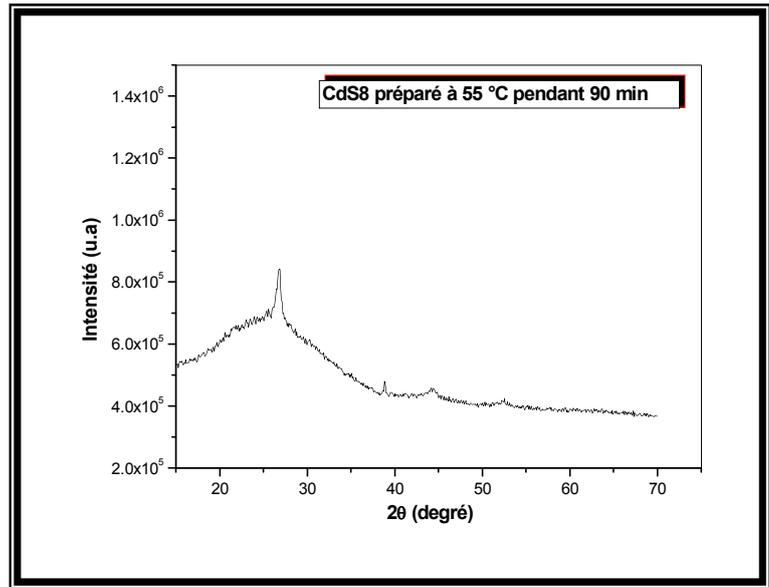


Figure.III.9.d : Spectre de diffraction des rayons-X (DRX) de couche mince de CdS élaboré à 55 °C pendant 90 min.



III.3.3.2. Détermination des propriétés structurales

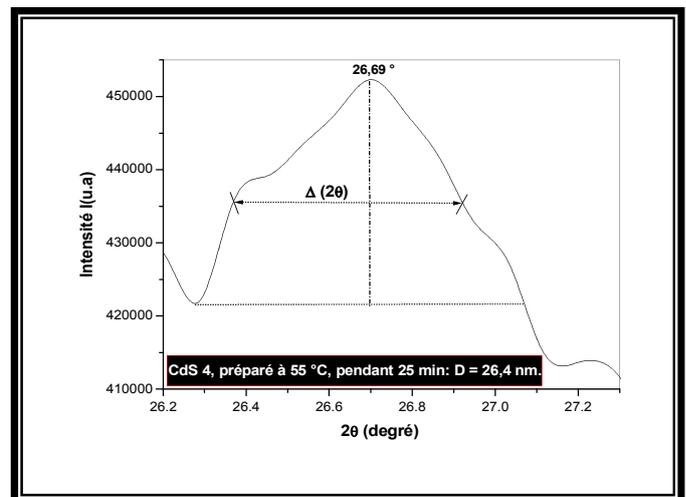
a. Détermination de la taille des grains

La taille des grains des différents échantillons a été déterminée à partir des spectres de diffractions de rayons X. Comme schématisé sur la figure III.10. La taille D des cristallites est calculée en utilisant la formule de Sherrer [26,27] :

$$D = \frac{(0,9.\lambda)}{\Delta(2\theta) \cdot \cos \theta_{hkl}} \tag{III.16}$$

Où : D est la taille des grains ([D] = nm), λ est la longueur d'onde du faisceau de rayons X incident, $\Delta(2\theta) = \beta$ est la largeur à mi-hauteur de la raie de diffraction et θ_{hkl} est la position du pic de diffraction considéré. Les distances sont exprimées en (Å) et les angles en radian.

Figure III.10 : Détermination de la taille des grains à partir de la mesure de la largeur à mi hauteur (β) d'une raie de diffraction X selon la méthode de Sherrer.



b. Détermination des contraintes

La densité de dislocations " δ ", le nombre de cristallites " N " par unité de surface et les contraintes " ε " ont été calculés par les formules suivantes, respectivement [28] :

$$\delta = \frac{1}{D^2} \quad (\text{III.17})$$

$$N = \frac{d}{D^3} \quad (\text{III.18})$$

$$\varepsilon = \frac{\Delta(2\theta) \cdot \cos \theta}{4} \quad (\text{III.19})$$

Où " d " est l'épaisseur du film, " D " est la taille des grains.

c. Microscope électronique à balayage(MEB)

On a utilisé pour l'analyse de surface (la morphologie) des échantillons CdS élaborés par CBD (fig. III.11), le microscope électronique à balayage (MEB) de type TESCAN VEGA (digital microscopy imaging) opéré avec une tension d'accélération égale à 20 KV, à l'université de Constantine.

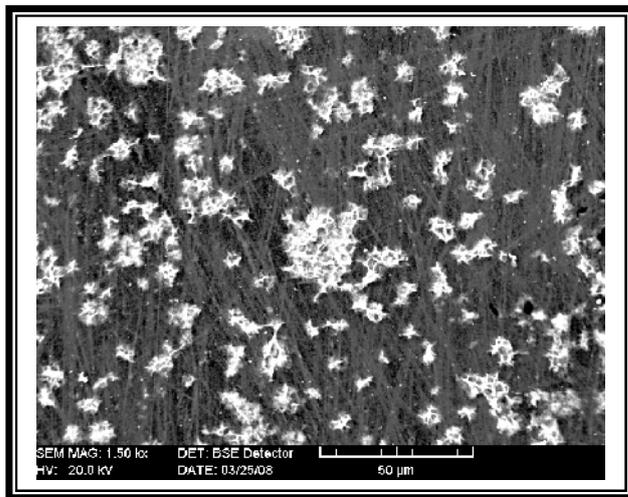


Figure III.11 : *Micrographie MEB des couches minces de CdS déposées par CBD à 55 °C sur le verre pendant 25 min.*

III.3.4. Caractérisation électrique

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

III.3.4.1. Technique des deux pointes

La caractérisation électrique de la couche intrinsèque nécessite, dans le cas le plus simple, deux électrodes métalliques entre les quelles un champ électrique externe oriente les porteurs vers une direction bien déterminée en utilisant un substrat résistif. Le résultat est un courant de conduction qui varie en fonction de la tension de polarisation appliquée entre les électrodes. Ces dernières, dans un

même plan, donnent une structure appelée "coplanaire". Si les électrodes sont intercalées par une ou plusieurs couches, la structure résultante est appelée "sandwich". Dans notre caractérisation, nous avons utilisé la structure coplanaire. Sur un substrat en verre, nous avons déposé par pulvérisation deux électrodes métalliques en or séparées par une distance interélectrodes de l'ordre de millimètre (fig. III.12.a et b). Ces dépôts d'or ont été effectués à l'aide d'un pulvérisateur (Edward sputter coter S 150B). Une tension variable (U) appliquée sur l'échantillon créant ainsi un courant (I) mesuré à l'aide d'un KEITHLEY 617 qui permet de mesurer des faibles courants.

La différence de potentielle U entre les deux points [29] est :

$$U = R \cdot I \tag{III.20}$$

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

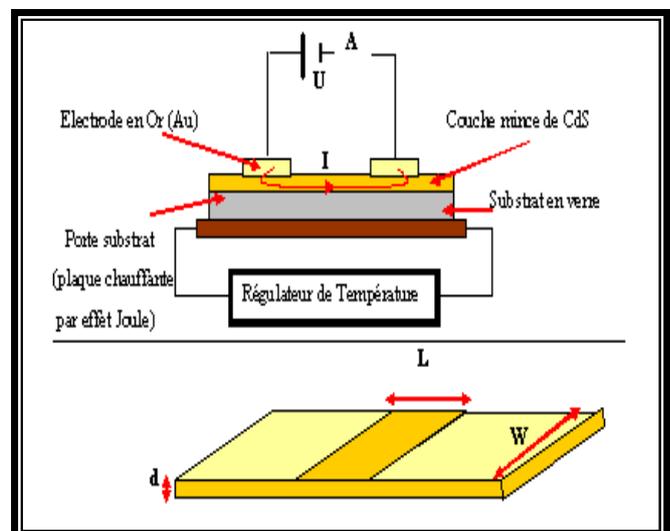
I : le courant qui passe entre les deux points.

R : la résistance de la couche.



Figure III.12.a : Système des deux points, réalisé au LCMI (Université de Constantine).

Figure III.12.b : principe de mesure électrique par la technique des deux points.



III.3.4.2. Détermination des caractéristiques électriques

a. Mesure de la conductivité électrique

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

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

$$U = R \cdot I \quad (\text{III.21})$$

Cette loi représente une variation linéaire entre le courant et la tension (contact ohmique).

Tenant compte de la géométrie (distance inter-électrodes L , l'épaisseur d et la section de la couche conductrice S), la résistance des échantillons est donnée par :

$$R = \rho \cdot L / S = (\rho \cdot L / w \cdot d) = (1 / \sigma) (L / w \cdot d) \quad (\text{III.22})$$

Donc à partir de la caractéristique ohmique $I = f(U)$, on peut déduire la conductivité σ à des différentes températures (fig. III.12.c). La conductivité est donnée par l'expression suivante (pour chaque température) :

$$\sigma = \left(\frac{L}{w \cdot d} \right) \left(\frac{1}{R} \right) \quad (\text{III.23})$$

σ : la conductivité électrique du film.

R : la résistance.

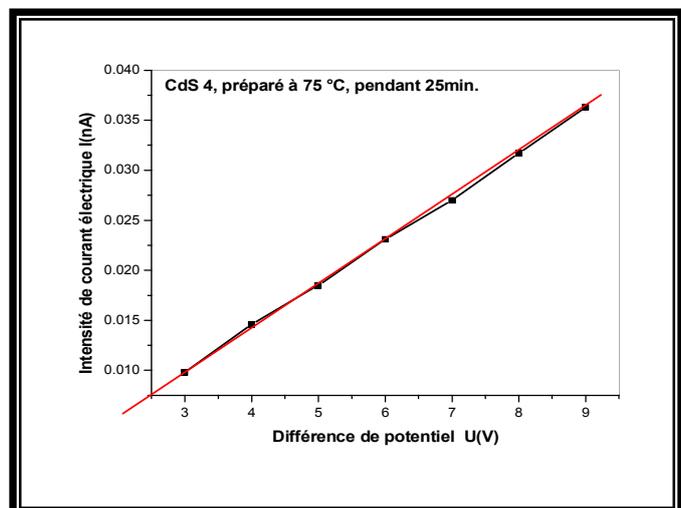
W : la largeur de l'électrode

d : épaisseur du film à caractériser

L : distance entre les deux électrodes

S : la section de la couche conductrice.

Figure.III.12.c : Exemple d'une caractéristique courant tension, pour la détermination de la résistance électrique du film.



b. Calcul de l'énergie d'activation

Les mesures (courant-tension) sont effectuées dans l'obscurité en fonction de la température de l'ambiante jusqu'à 120 °C.

Sachant que l'augmentation de la température du semi conducteur entraine une augmentation progressive de la densité des porteurs libres, et par conséquent la conductivité croit suivant la relation :

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \exp(-E_a/KT) \quad (\text{III.24})$$

Donc:

$$\ln \sigma = \ln \sigma_0 - E_a/KT \quad (\text{III.25})$$

E_a : l'énergie d'activation, K : constante de Boltzmann, σ_0 : constante, T : la température

Le tracé logarithme de la conductivité en fonction de l'inverse de la température $\ln \sigma = f(1/T)$, donne une courbe linéaire, et l'exploitation de la pente permet d'obtenir l'énergie d'activation (fig. III.13).

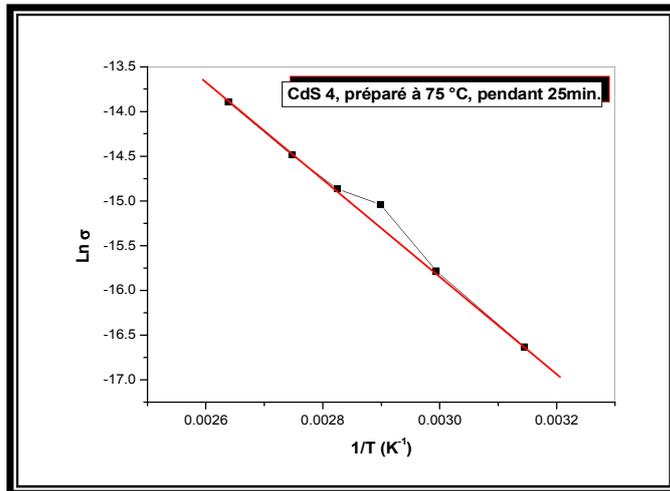


Figure.III.13 : Tracé du logarithme de la conductivité en fonction de l'inverse de la température, pour de la détermination de l'énergie d'activation

c. Mesure du courant photoélectrique

i. Principe de la Photoconduction

On appelle photoconduction, l'augmentation de la conductivité électrique σ dans un solide par absorption de lumière (fig. III.14.a). Dans le cas dudit effet photoélectrique interne, l'énergie absorbée permet le passage d'électrons activateurs dans la bande de conduction et l'échange de charge de pièges avec formation de trous dans la bande de valence. Le nombre de porteurs de charges dans le réseau cristallin est donc accru et par conséquent aussi la conductivité [29,30] :

$$\Delta\sigma = \Delta p \cdot e \cdot \mu_p + \Delta n \cdot e \cdot \mu_n \quad (\text{III.26})$$

e : charge élémentaire,

Δp : changement de la concentration de trous,

Δn : changement de la concentration d'électrons,

μ_p : mobilité des trous,

μ_n : mobilité des électrons

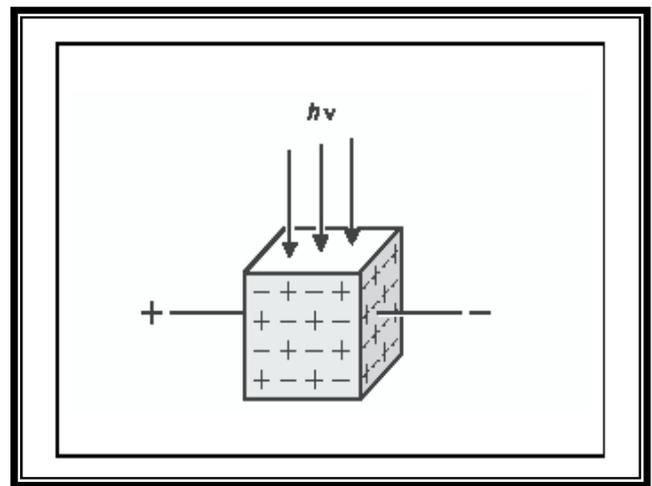
Le courant photoélectrique qui circule en appliquant une tension U est donné par la relation suivante :

$$I_{ph} = \frac{A}{d} \cdot \Delta\sigma \cdot U \quad (\text{III.27})$$

A : section transversale de la voie du courant,

d : écartement des deux électrodes.

Figure III.14.a : Modèle de photoconducteur idéal: Des paires électron-trou sont générées dans tout le cristal par la source de lumière externe et se recombinent entre elles. Les électrons qui quittent le cristal à l'électrode (+) sont remplacés par de nouveaux électrons qui entrent à l'électrode (-).



ii. Montage expérimental

Le matériel utilisé est composé de:

- ☒ Un échantillon CdS, utilisée comme photorésistance,
- ☒ Une lentille $f = +50$ mm,
- ☒ Un banc d'optique, de longueur 1m,
- ☒ Une lampe halogène, avec alimentation 6 - 24V,
- ☒ Une alimentation variable U (0 - 20 V),
- ☒ Un pico ampèremètre de type KEITHLEY 617, pour la mesure de courant photoélectrique I_{ph} ,
- ☒ Une chambre en bois, pour assurer l'obscurité de dimensions $(60 \times 60 \times 60 \text{ cm}^3)$,
- ☒ Un enregistreur graphique.

Le schéma du montage expérimental est représenté sur la figure III.14.b.

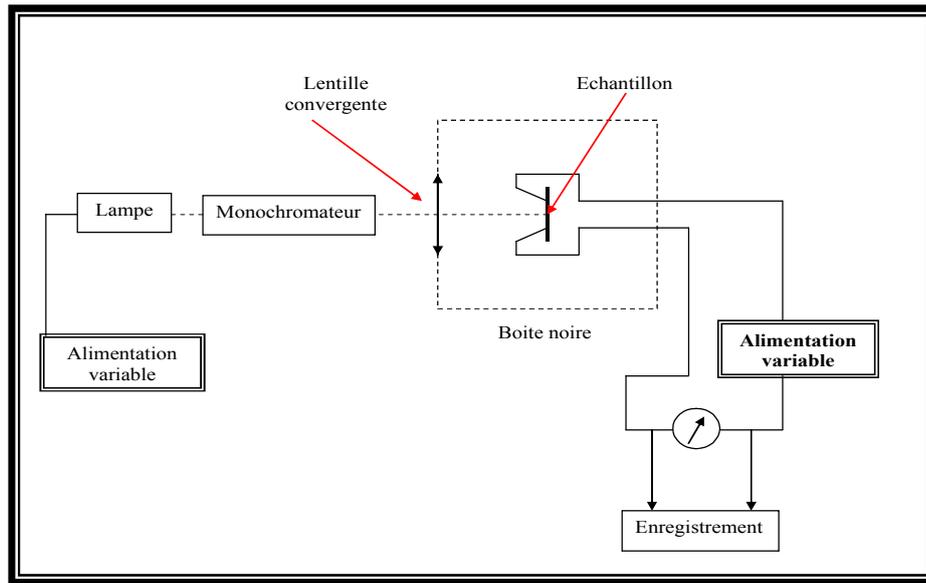


Figure III.14.b : Schéma du montage expérimental pour la mesure du courant électrique en fonction du temps) sous obscurité et sous éclairage (sous une polarisation de 20V), d'une photorésistance au CdS.

iii. Procédure de mesure

Nous commençons par mesurer le courant électrique I (nA) en fonction du temps t et à une tension $U=20V$ sous obscurité. Ensuite, les mesures sont faites durant l'éclairage de l'échantillon.

Nous avons mesuré le courant photoélectrique I_{ph} en fonction du temps t pour une intensité de rayonnement Φ constante mesurée avec un photomètre de type Lutron LX-103 : $\Phi = 19.10^3$ Lux.

La figure III.14.c, montre les mesures du courant électrique en fonction du temps t (un pas de 10 s) et à une tension $U = 20V$, avant et après éclairage.

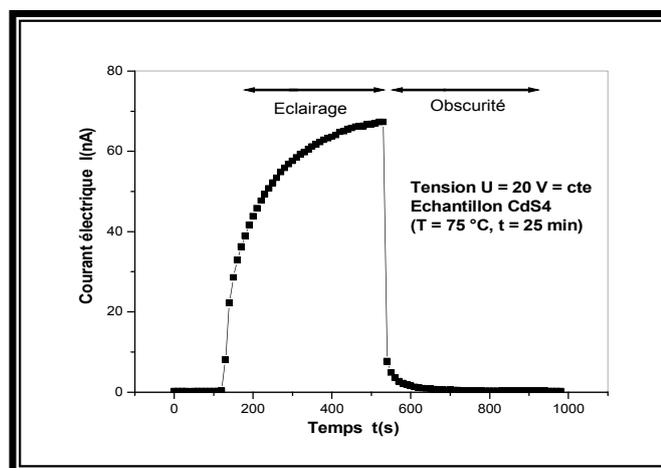


Figure III.14.c : variation typique du courant obtenu dans un échantillon (CdS 4) sous obscurité et sous éclairage sous une polarisation de 20V.

Chapitre IV

Résultats et discussions

Introduction

L'objet de ce chapitre est de présenter les résultats obtenus dans ce travail concernant l'élaboration et la caractérisation des couches minces de sulfure de cadmium (CdS) déposées par bain chimique. Nous discutons l'effet des paramètres de dépôt qui ont été envisagés pour optimiser ces couches (tels que : la température T et le temps de dépôt) et cela en vue des applications photovoltaïques.

IV.1. Croissance des films

Contrairement aux techniques de dépôt de couches minces, que ce soit, PVD ou CVD, la technique CBD est caractérisée par le fait que les concentrations et la nature des espèces en interaction avec le substrat évoluent avec le temps. Ce qui se traduit par des mécanismes de croissance très complexes. Des études [1] ont montré que dans le cas des films CdS, ces mécanismes commencent par le mécanisme ion par ion et se terminent par le mécanisme cluster par cluster.

IV.1.1. Variation de l'épaisseur

Les informations générales du processus de croissance des films CdS peuvent être déduites de la variation de l'épaisseur en fonction du temps de dépôt comme le montre la figure IV.1. La pente de la courbe de cette variation est liée au taux de croissance (vitesse de croissance) de ces films. Le temps de dépôt que nous avons utilisé pour élaborer nos échantillons varie de 15 à 90 minutes.

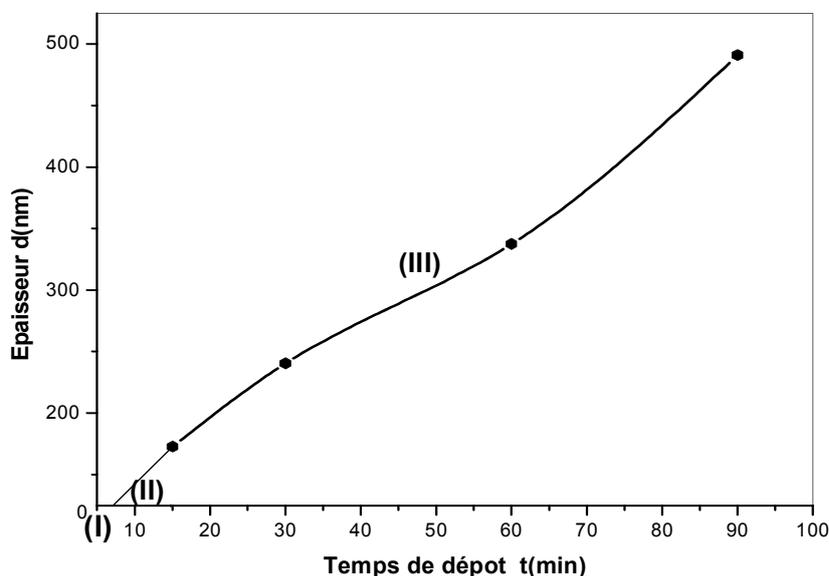


Figure IV.1 : Variation de l'épaisseur de film CdS en fonction du temps de dépôt.

D'après cette figure, on constate trois régimes :

a- Régime d'incubation (I)

Cette étape, au début du processus correspond à la phase de nucléation, qui est lente et accompagnée par une épaisseur négligeable du film. Le dépôt commence dès que la concentration du chalcogène (S^{2-}) est assez forte pour permettre à la nucléation de se former; c'est la période d'incubation ou de nucléation correspondant au revêtement du substrat par des nucléons de chalcogénure (CdS). Le temps d'incubation dépend de plusieurs paramètres tels que la température de la solution, le pH et la nature du substrat.

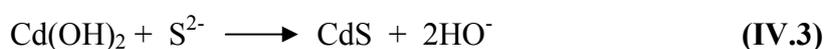
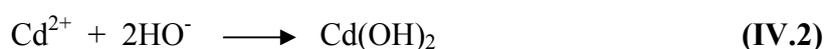
b- Régime linéaire (II)

C'est la phase de croissance proprement dite. La croissance s'effectue alors sur les premiers nucléons, qui ont été formés durant la phase d'incubation, simultanément avec une continuité de nucléation, c'est le régime de croissance approximativement linéaire où la croissance est stable. La croissance moyenne des films dans ce régime se fait selon le mécanisme ion par ion. Elle est relativement rapide à cause du taux de décomposition initiale élevé des ions libres S^{2-} et Cd^{2+} d'une part et la grande mobilité des ions dans la solution d'autre part. La formation du film par ce mécanisme est caractérisée par la réaction suivante:



c- Régime non linéaire III

Ce régime de croissance non linéaire apparaît à partir de 20 à 90 minutes. La croissance des grains du chalcogénure métallique CdS continue à se former par le mécanisme ion par ion. De plus, il peut y avoir quelques accumulations de particules (clusters) sur la surface de la première couche, indiquant que la réaction cluster par cluster (mécanisme d'hydroxyde) a eu lieu en parallèle avec la réaction ion par ion à cause de l'évaporation de l'ammoniaque, qui provoque la réduction de la concentration de l'ion libre de sulfure S^{2-} avec le temps. Ceci permet par conséquent d'avoir un excès d'ions de Cd^{2+} dans la solution. Ces derniers sont facilement adsorbés sur les premières particules de CdS et peuvent former avec les ions HO^- arrivant de la solution basique du bain (pH=11, concentration est un peu élevée du HO^-) des colloïdes $Cd(OH)_2$. Les colloïdes formés agrègent entre eux pour former des clusters qui se déposent sur le film CdS comme une couche superficielle qui en réagissant avec les ions de soufre forme une nouvelle couche de CdS. Ces interactions qui caractérisent le mécanisme de dépôt cluster par cluster sont résumées par les réactions suivantes:



IV.1.2. Cinétique de croissance

IV.1.2.1. Influence du temps de dépôt sur la vitesse de croissance

A partir de la variation de l'épaisseur avec le temps de dépôt nous avons déduit la vitesse de croissance qui n'est autre que le rapport épaisseur sur le temps de dépôt. La figure IV.2 représente l'influence du temps de dépôt sur la vitesse de croissance " V_d ". Comme on peut le constater la vitesse de croissance n'est pas une fonction constante de temps. Ceci est une caractéristique intrinsèque de la méthode CBD contrairement aux autres techniques où la vitesse est généralement constante avec le temps.

Au début, la vitesse de croissance est rapide elle vaut 12 à 10 nm/min, ce qui correspond au régime de croissance ion par ion. La vitesse de croissance dans ce régime est due à la forte concentration des ions Cd^{2+} et S^{2-} responsable du dépôt d'une part, et à leur grande mobilité dans la solution vu leur taille d'autre part.

Après 30 min de dépôt, on constate une réduction de la vitesse de croissance, cette réduction est due à l'appauvrissement de la solution en ions et l'apparition du régime de croissance par cluster, qui est la conséquence de la contribution des colloïdes $Cd(OH)_2$. Ce régime mixte comme on peut le voir sur la figure s'étale entre 30 à 60 min. Au delà de 60 min, la vitesse de croissance atteint la saturation (une vitesse de l'ordre de 5 nm/min). Ce régime correspond au mécanisme de dépôt cluster par cluster. La faiblesse de la vitesse est dû à l'appauvrissement en soufre et à la présence de $Cd(OH)_2$ qui ralentit la réaction de formation de CdS.

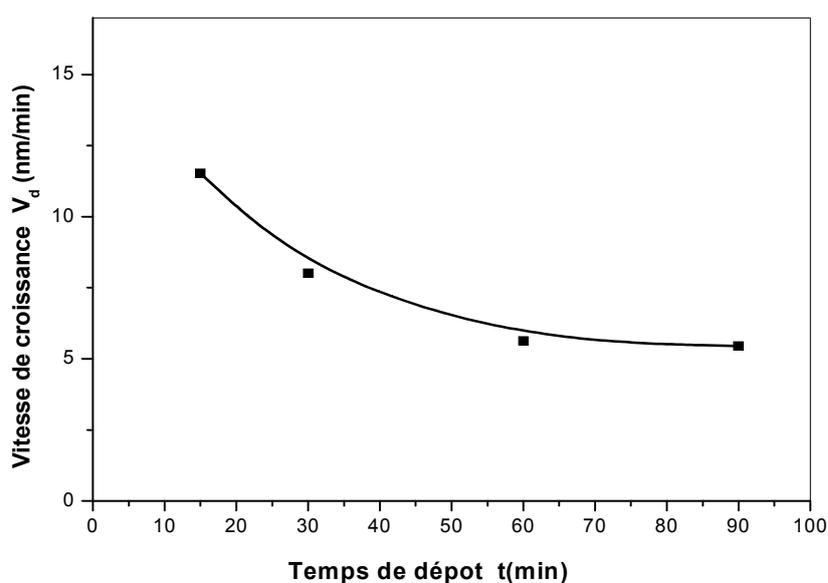


Figure IV.2 : Variation de la vitesse de croissance des films CdS en fonction du temps de dépôt

VI.1.2.2. Influence de la température de la solution sur la vitesse de croissance

La figure IV.3 représente la variation de la vitesse de croissance " V_d " en fonction de la température de la solution du dépôt pour un pH constant (pH = 11) de la solution, et un temps de dépôt de 25 minutes, tout l'ensemble des autres paramètres a été maintenu fixes. Comme on peut le voir, la vitesse de croissance augmente avec la température de la solution, à basse température (entre 50 et 60 °C), cette augmentation est lente, en revanche vers les hautes températures (à partir de 60°C) la variation est plus prononcée. Le taux de déposition obtenu à 75 °C est égal à 20,22 nm/min, il est deux fois plus élevé que celui obtenu à 55 °C. L'augmentation de la vitesse de croissance avec la température $T(^{\circ}\text{C})$ du bain est évidente dans ce genre de technique puisque à température élevée (et en absence de l'agitation) la décomposition de la thiourée est plus rapide. En plus, la constante de stabilité de l'hydroxyde métallique $\text{Cd}(\text{OH})_2$ est habituellement faible, ce qui se traduit par une forte concentration d'ions métallique libre Cd^{2+} . En conséquence, le produit d'ions Cd^{2+} et S^{2-} augmente fortement avec la température ce qui explique l'augmentation de la vitesse de croissance. Si on augmente davantage la température de la solution, la précipitation homogène en solution peut avoir lieu, ce qui nous a amené à limiter la température de la solution à 80 °C.

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

Les mêmes conclusions ont été rapporté par Çetinörgü et al [2,3] qui ont utilisé les mêmes solutions que les notre et ils ont travaillé dans la même gamme de température.

Comme il est généralement admis par l'ensemble des auteurs, la vitesse de croissance est activée thermiquement (fig. VI.3). Nous avons déduit l'énergie d'activation de la cinétique de croissance à partir de la figure IV.3. Les résultats obtenus sont représentés en insert sur la figure IV.3. On constate deux énergies d'activation l'une à basse température dans la gamme de 50-60 °C, l'énergie d'activation calculée est de 0,06 eV et l'autre à haute température, dans la gamme de 65 à 75 °C dont l'énergie d'activation vaut 0,48 eV.

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

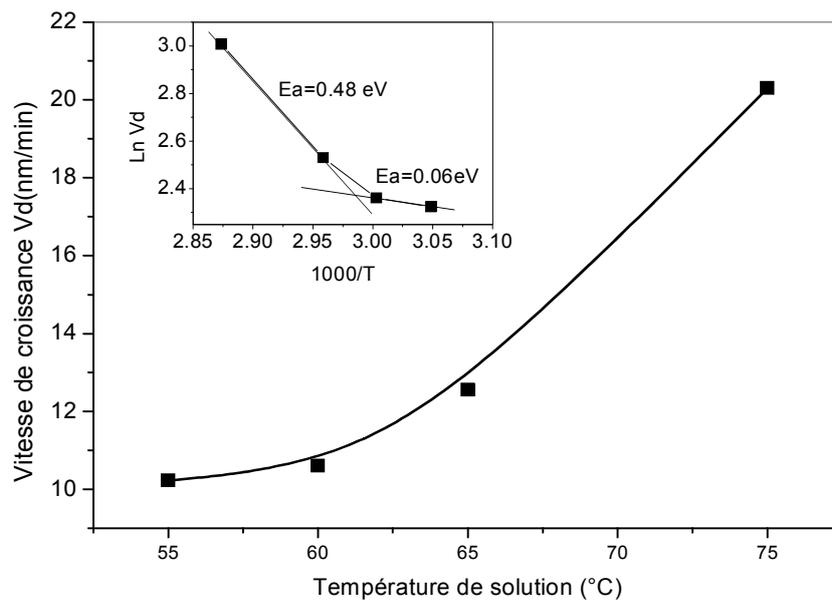


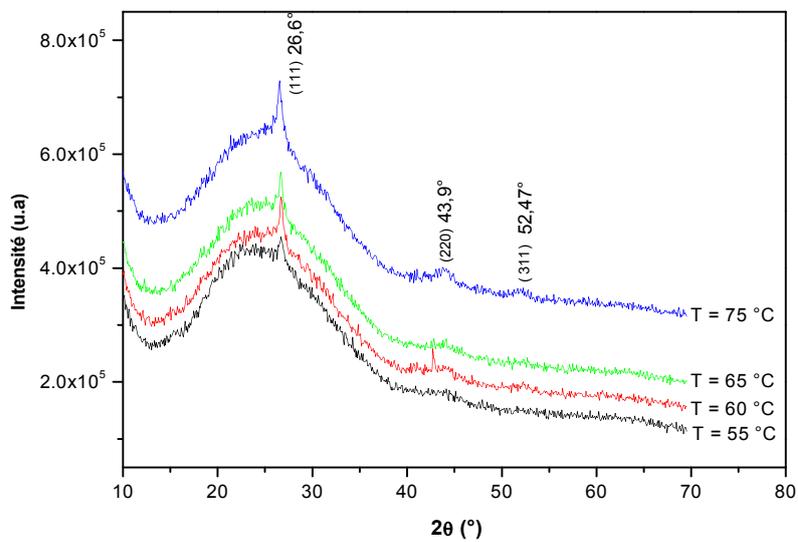
Figure IV.3 : Variation de la vitesse de croissance en fonction de la température de la solution du dépôt pour un temps de dépôt de 25 minutes.

IV.2. Analyse structurale

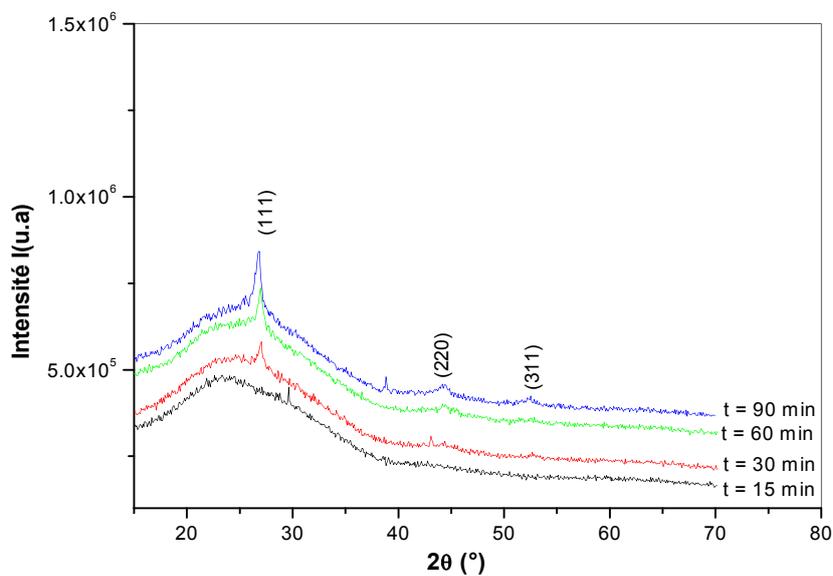
La caractérisation structurale des solides cristallins peut être faite par plusieurs moyens et en particulier par la diffraction des rayons X. Les diagrammes de diffraction (DRX) de nos échantillons ont été obtenus grâce à un diffractomètre du type (Philips X' Pert) doté d'un système de suivi in situ durant le traitement thermique comme il a été mentionné dans le chapitre III.

IV.2.1. Structure et orientation avant et après recuit

La figure IV.4.a représente les spectres DRX des échantillons de CdS déposées à différentes températures en fixant le temps de dépôt à 25 minutes, cependant la figure IV.4.b, représente les spectres de diffraction obtenus dans des films préparés à une température fixe à 55 °C mais avec différents temps de dépôt.



(a)



(b)

Figure IV.4 : Spectres de rayons X des échantillons de CdS non recuits, déposées avec les conditions suivantes : (a) temps fixé à 25min et différentes températures de solution (b) température de solution fixée à 55 °C et différents temps de dépôt.

Les spectres de diffraction obtenus dans l'ensemble de nos films sont caractéristiques du CdS. L'ensemble des spectres sont composés d'un pic relativement intense situé à $26,6^\circ$, nous constatons

l'émergence de deux faibles pics situés à $43,9^\circ$ et $52,47^\circ$ dans les films déposés à température élevée ou avec un temps de dépôt assez lent. D'autre part, à faible angle de diffraction nous notons la présence d'un pic très large sous forme de bosse, ce dernier est caractéristique de la présence d'une phase amorphe dans nos films. Ce qui nous amène à conclure que nos films sont composés d'un tissu amorphe dans lequel est noyé des cristallites de faible taille. Avec l'élévation de la température de la solution la taille des cristallites diminue, par contre avec la prolongation du temps de dépôt la concentration des cristallites devient importante et leur taille s'élargit (fig. IV.4). Du point de vue cristallographique, les couches minces de CdS sont connues pour leur polymorphisme, ils peuvent avoir deux possibles structures soit cubique soit hexagonale. L'indexation des pics de diffraction est toujours un sujet controversé. En effet, les pics de diffraction situés à $26,6^\circ$, $43,9^\circ$ et $52,47^\circ$ sont assignés soit : au plans (111), (220) et (311) dans la phase cubique respectivement soit au plans de diffraction (002), (103) et (112) dans la phase hexagonale. La difficulté du problème réside donc dans le fait que la diffraction DRX n'arrive pas à discerner la structure. Ainsi plusieurs auteurs ont rapporté, d'une manière spéculative dans la majorité des cas, que leurs films ont une structure cubique, structure hexagonale ou mixte avec la présence de deux phases [3,4].

Cependant, seul l'observation par MET arrive à confirmer la nature de la phase comme il a été exploité par Kodigala et al [5]. Des études ont montré que plusieurs facteurs peuvent affecter la structure cristalline [1,3]. Parmi lesquels il faut citer, la nature du substrat, le pH de la solution, sa concentration, le dépôt avec agitation de la solution et la nature de la solution [1]. D'après [1] la nature de précurseur source du cadmium peut être décisive pour la structure du futur film. Le tableau VI.1, ci-dessous résume cette influence.

Nature du complexe	Structure
Halides, Citrate	Hexagonale
Sulfate, Acétate, Chlorure, Sel d'ammonium	cubique
Triethanolamine	Structure mixte

Tableau IV.1 : Influence de la nature du complexe source de Cd sur la structure cristalline des films CdS.

Vu que nous avons utilisé dans notre étude le sulfate de cadmium comme source du Cd et d'après le tableau ci-dessus nous concluons que nos films ont une structure cubique. Ceci est en accord avec les résultats de la littérature [1,6].

Afin d'étudier l'influence de ce traitement thermique sur la structure cristalline de nos films, nous avons fait subir à l'échantillon, déposé à 60 °C pendant 25 minutes, un recuit à différentes températures à partir de l'ambiante jusqu'à 400 °C avec un pas de 25 °C, la durée de chaque palier est d'une heure. Sur la figure IV.5, nous avons rapporté les différents spectres de diffraction enregistrés après la fin de chaque palier. D'après ces spectres il est très difficile de noter la variation dans la structure du film durant le recuit. Il faut signaler l'apparition d'un pic à 33,11° après le recuit à 350 °C qui augmente d'intensité en augmentant la température du traitement.

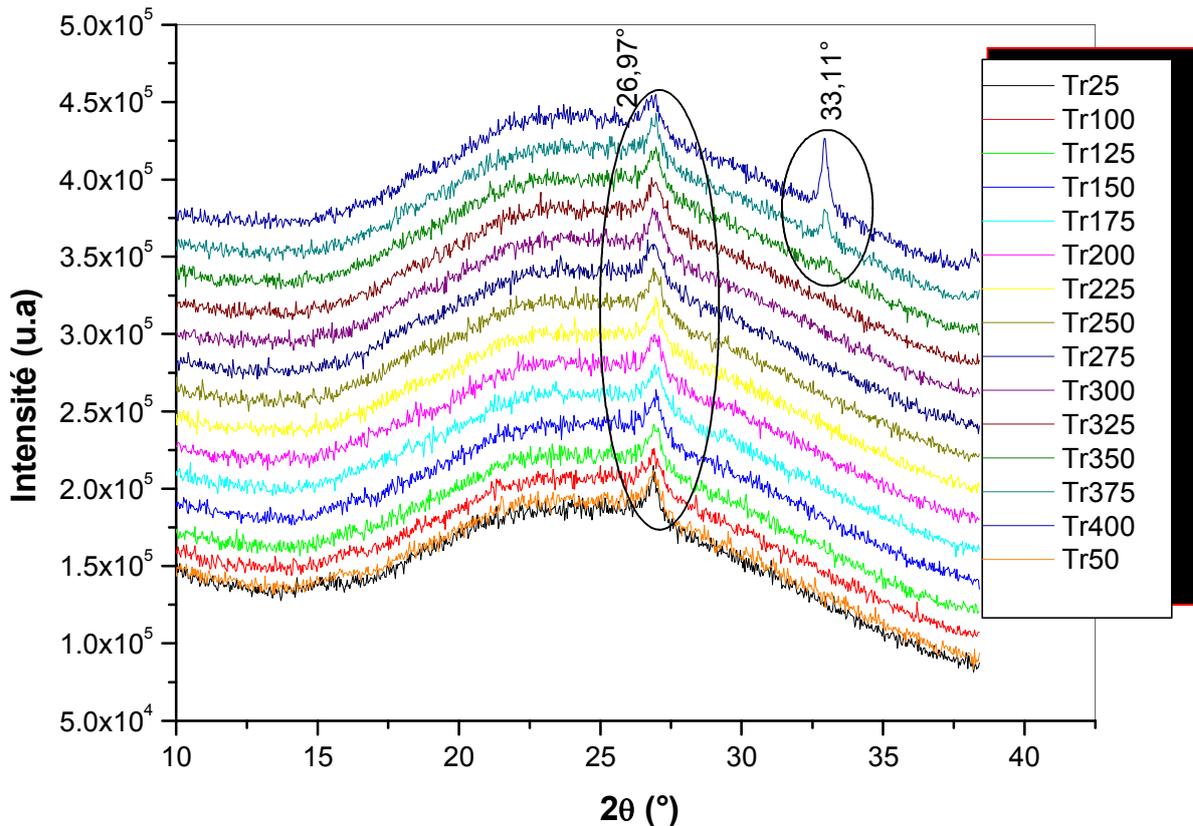


Figure IV.5 : Evolution des spectres de diffraction des rayons X des couches minces de CdS à $T = 60^\circ\text{C}$ pendant 25 min (échantillon CdS 2) après recuit à différentes températures de 25°C jusqu'à 400°C avec un pas de 25°C et un temps de maintien d'une heure.

Ce pic qui apparaît à 350 °C est assigné à l'oxyde du cadmium CdO qui commence à se former à partir de cette température sachant que le traitement a été fait sous air. Plusieurs auteurs ont mentionné l'oxydation du films CdS après traitement sous air [2,7,8]. Les travaux sur l'oxydation du zinc ont également montré le début de l'oxydation à cette température [9].

Sur la figure IV.6, nous avons rapporté les spectres de diffraction du film avant recuit et après recuit à 400 °C afin de mieux voir l'influence du recuit. Comme on peut le voir, plusieurs pics ont émergé suite au traitement thermique. Ces pics sont caractéristiques de la phase hexagonale. Le changement de la structure de notre film de la cubique vers la structure hexagonale était prévisible étant donné que la phase cubique est métastable par comparaison à la phase hexagonale stable [2,6]. Le recuit thermique fournit l'énergie nécessaire aux atomes pour se déplacer vers les positions stables. Ichimura et al. [4] ont également observé la même transition structurale de phase après traitement à de températures de 400 à 450 °C. Ce même comportement a été rapporté par Narayanan et al. [10].

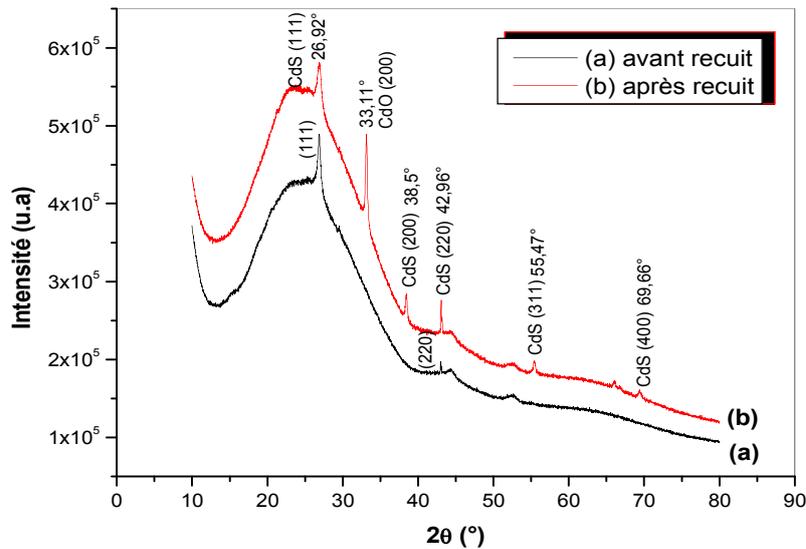


Figure IV.6 : Evolution des spectres de diffraction des rayons X des couches minces du CdS déposées à $T = 60$ °C pendant 25min, (a) avant recuit à 60 °C, (b) après recuit à 400 °C.

IV.2.2. Taille des grains et contraintes

Les spectres de diffraction des rayons X ont été exploités pour déterminer la taille des grains "D", la densité des dislocations "δ", le nombre de cristallites "N" par unité de surface et les contraintes "ε" dans les films de CdS. L'exploitation des pics de diffraction pour la détermination de la taille de grain est largement utilisé, en revanche, les grandeurs tel que la densité des dislocations; le nombre des cristallites par unité de surface et les contraintes sont nouvellement introduites par Ray et al. [11].

Prabahar et al. [12] ont utilisé récemment ce calcul pour compléter la caractérisation structurale des films de CdS.

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

$$D = \frac{K \cdot \lambda}{\Delta(2\theta) \cdot \cos \theta} = \frac{0,9\lambda}{\Delta(2\theta) \cdot \cos \theta} \quad (\text{IV.4})$$

Où $\Delta(2\theta)$, λ et θ sont la largeur à mi hauteur du pic (111), la longueur d'onde des rayons X qui correspond à la raie K_α du Cu, elle vaut 1,542 Å, et l'angle de diffraction relatif au pic (111).

La densité de dislocations " δ ", le nombre de cristallites " N " par unité de surface et les contraintes " ε " ont été calculés par les formules suivantes, respectivement [12] :

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

$$N = \frac{d}{D^3} \quad (\text{IV.6})$$

$$\varepsilon = \frac{\Delta(2\theta) \cdot \cos \theta}{4} \quad (\text{IV.7})$$

Où " d " est l'épaisseur du film.

En réalité la contrainte ε ainsi calculée est une grandeur sans unité, qui est proportionnelle aux contraintes structurales bien connues causées par la distorsion du réseau. Généralement, les contraintes dans les films sont calculées à partir du décalage Δd de l'interplan par rapport à sa valeur d_0 dans le monocristallin. Ce décalage est estimé à partir de la position (décalage) du pic de diffraction. Cette méthode exige la connaissance des constantes d'élasticité C_{ij} de chaque plan. Généralement, ces constantes ne sont pas disponibles. Dans la littérature, les autres approches de l'estimation de la contrainte de film comme étant le rapport $\varepsilon = \Delta d / d_0$

Les paramètres structuraux calculés sont présentés dans les deux tableaux suivants :

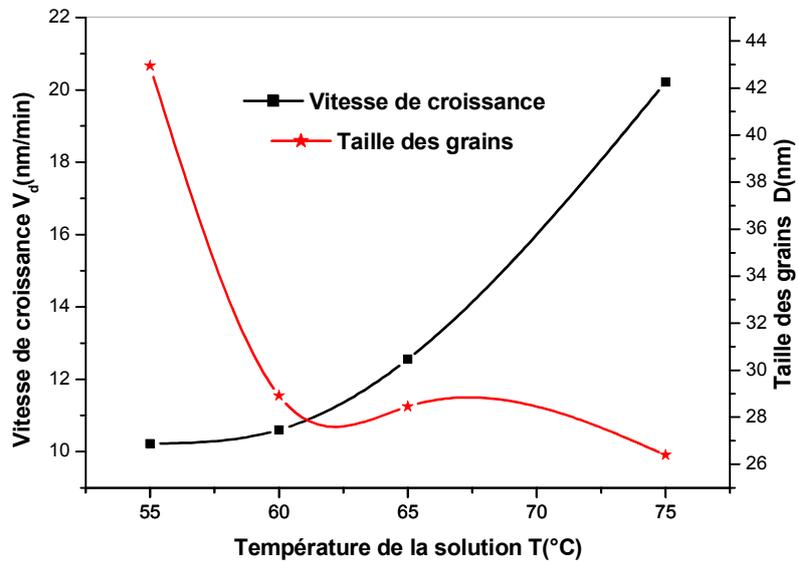
Dépôt	Température de la solution de dépôt T (°C)	Taille du grain (de cristallite) D (nm)	Densité de dislocations δ (10^{-5} traits/nm ²)	Nombre de cristallites /unité de surface N (10^{-4} nm ⁻²)	Contraintes ε (10^{-4})
<u>1</u>	55	42,9	54,2	32,20	8,06
<u>2</u>	60	28,9	119,5	109,50	11,91
<u>3</u>	65	28,4	123,4	136,17	12,16
<u>4</u>	75	26,4	143,4	274,69	13,11

Tableau IV. 2: Paramètres structuraux des couches minces de CdS déposés à différentes températures de solution pendant 25 min.

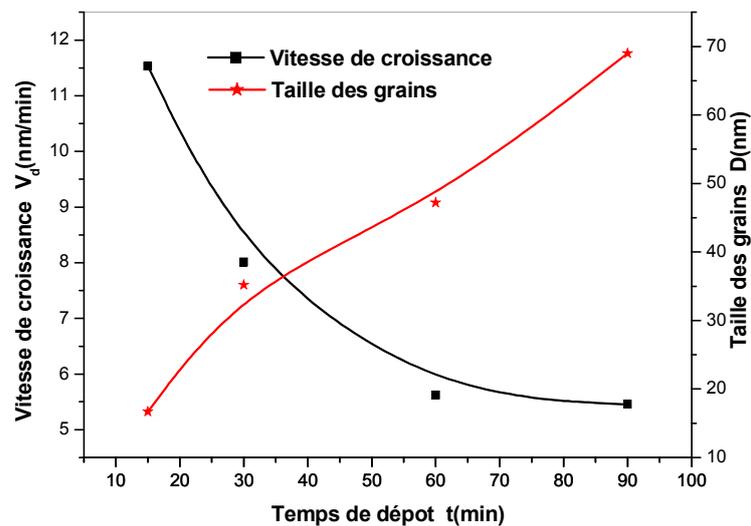
Depôt	Temps de dépôt t (min)	Taille du grain (de cristallite) D (nm)	Densité de dislocations δ (10^{-5} traits/nm ²)	Nombre de cristallites /unité de surface N (10^{-4} nm ⁻²)	Contraintes ε (10^{-4})
<u>5</u>	15	16,69	358,99	372,0	20,7
<u>6</u>	30	35,2	80,70	55,1	9,8
<u>7</u>	60	47,2	44,80	32,0	7,2
<u>8</u>	90	69,0	21,00	14,9	5,0

Tableau IV.3 : Paramètres structuraux des couches minces de CdS déposés à $T = 55$ °C pendant différents temps de dépôt.

Les figures IV.7 a et b, représentent les variations de la vitesse de croissance des films et la taille des grains en fonction de la température de la solution du dépôt et le temps de dépôt respectivement. Comme on peut le constater la taille des grains évolue dans le sens inverse de la vitesse de croissance indépendamment des paramètres de dépôt utilisés. Ceci suggère que les paramètres de dépôt influent sur la taille à travers leur influence sur la cinétique de croissance.



(a)



(b)

Figure IV.7: Evolution de la taille du grain ainsi que la vitesse de croissance des films CdS avec l'augmentation de la température de la solution du dépôt (a), et le temps de dépôt (b).

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

Contrairement au cas où la vitesse de croissance est faible, les noyaux ont suffisamment le temps pour s'élargir avant de se toucher ce qui conduit à de gros grains.

Sur la figure IV.8, nous avons rapporté les variations de la vitesse de croissance et celle des contraintes dans les films CdS préparés avec différentes conditions : le temps de dépôt (fig. IV.8.a) et la température de solution (fig. IV.8.b).

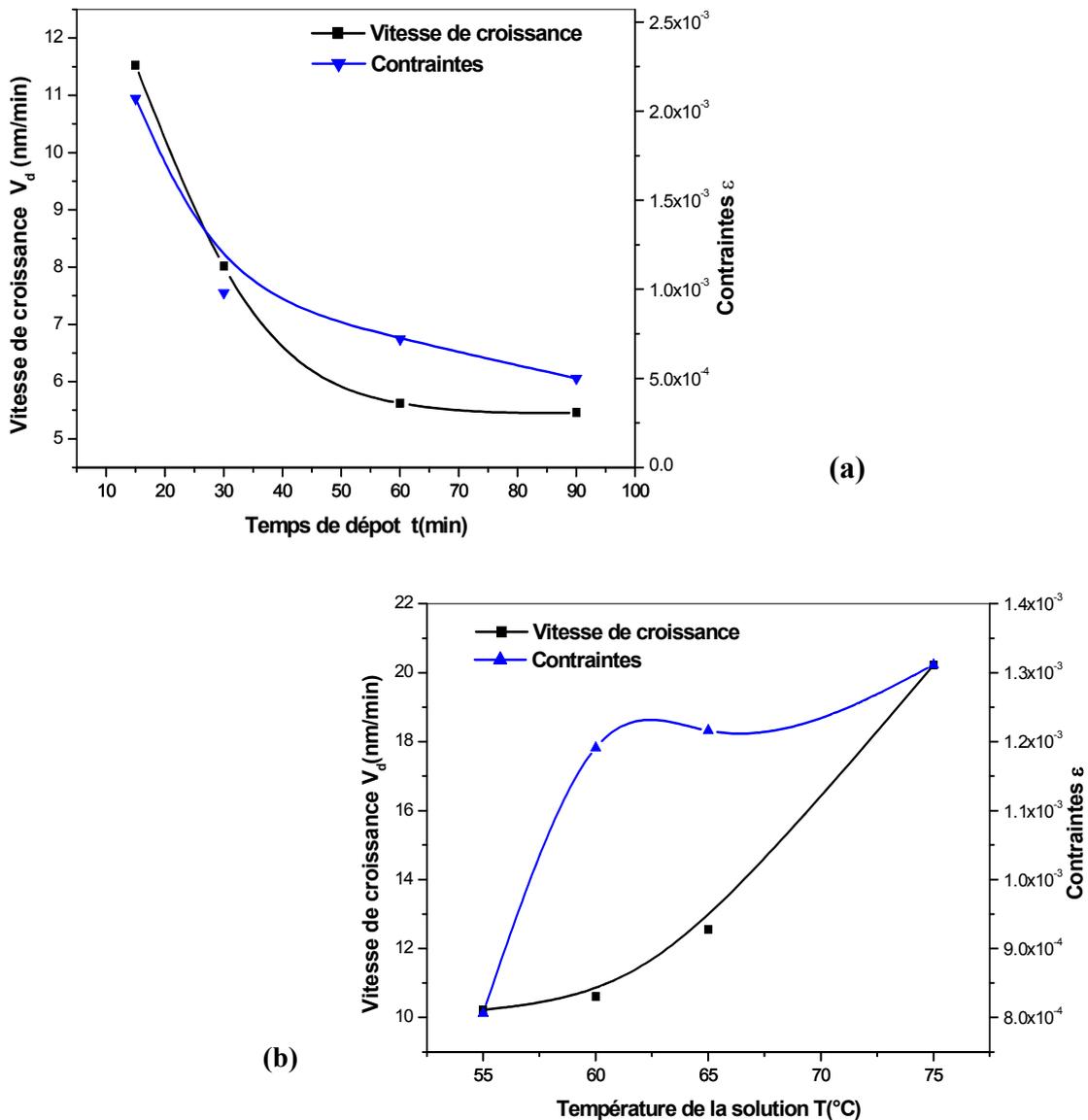


Figure IV.8: Variations de la vitesse de croissance et celle des contraintes dans les films CdS en fonction du temps de dépôt (a), et de la température de la solution (b).

Comme on peut le voir la variation des contraintes est en parfaite corrélation avec celle de la vitesse de croissance. Contrairement à la taille des grains, les contraintes suivent la variation de la vitesse de croissance. Comme il a été mentionné ci-dessus, en augmentant la vitesse de croissance, le processus de croissance devient un processus hors équilibre thermodynamique. En effet, les étapes de nucléation, de coalescence et de croissance deviennent rapides ce qui cause l'apparition de contraintes et distorsions dans le réseau du film formé. Ceci est valable pour l'ensemble des techniques de dépôt de couches minces, une vitesse de croissance élevée abouti toujours à des films ayant une forte concentration des défauts et de contraintes structurales. A titre d'exemple, dans le cas du silicium amorphe déposé par pulvérisation ou PECVD, les travaux d'optimisation de ces techniques, ont conclu que la production de couche avec une faible densité de défauts exige une faible vitesse de croissance de l'ordre de 1Å/s [13].

IV.3. Composition et morphologie

Afin de confirmer la composition de nos films nous avons eu recours à l'analyse par EDS à l'aide d'un microscope électronique à balayage équipé d'une telle analyse (chapitre III). Sur la figure IV.9, nous avons rapporté un spectre EDS typique obtenu dans un de films. Comme on peut le voir, nos films sont composés de Cd et de S. Les autres éléments présents dans le spectre proviennent du substrat en verre. Les pics relatifs au Cd et au S sont faibles pour deux raisons d'abord parce que nos films sont minces d'une part et la profondeur de pénétration des électrons est élevée ce qui explique l'apparition des pics relatifs au substrat. Nous avons noté que le taux du soufre est plus faible que celui du cadmium. Ceci est en accord avec l'ensemble des auteurs [1] car le soufre est plus volatil que le cadmium. Cependant nous avons remarqué que l'élévation de la température de la solution améliore le contenu du soufre dans le film ceci est dû à la forte décomposition de la thiourée qui est la source des ions du soufre (S^{2-}). Une étude plus poussée avec des moyens de caractérisation plus performants (analyse RBS) est nécessaire pour la détermination exacte de la stoechiométrie des films et l'influence des paramètres de dépôt.

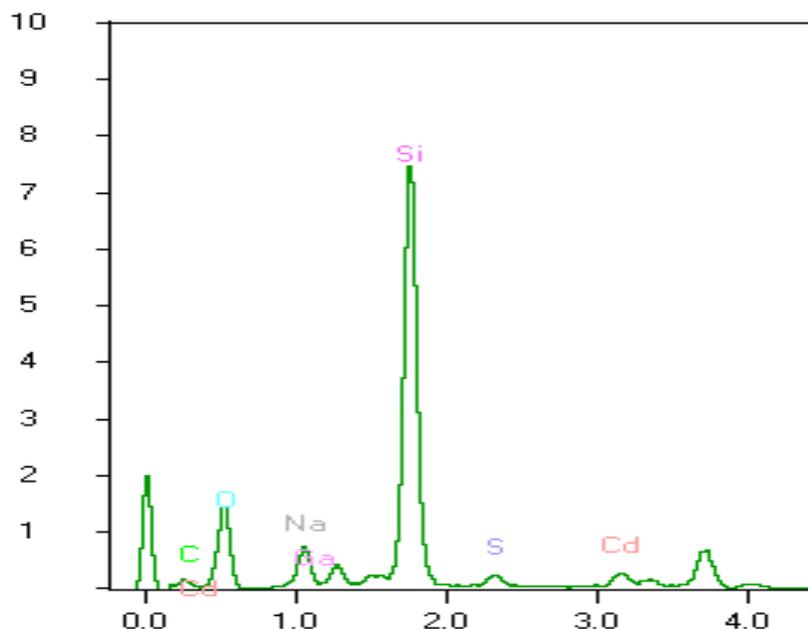


Figure IV.9: Spectre EDS typique d'un film CdS déposé à 60 °C pendant 25 min.

La figure IV.10, représente une image MEB d'un film CdS déposé à 60 °C et une durée de 25 minutes. La morphologie du film est dense formée de granulés en surface. Ces granulés peuvent être des groupements CdS faiblement liés. L'ensemble des chercheurs travaillant sur le CdS déposé par bain chimique a mentionné la présence de la matière faiblement liée, ce qui exige un lavage à l'ultrason après chaque dépôt.

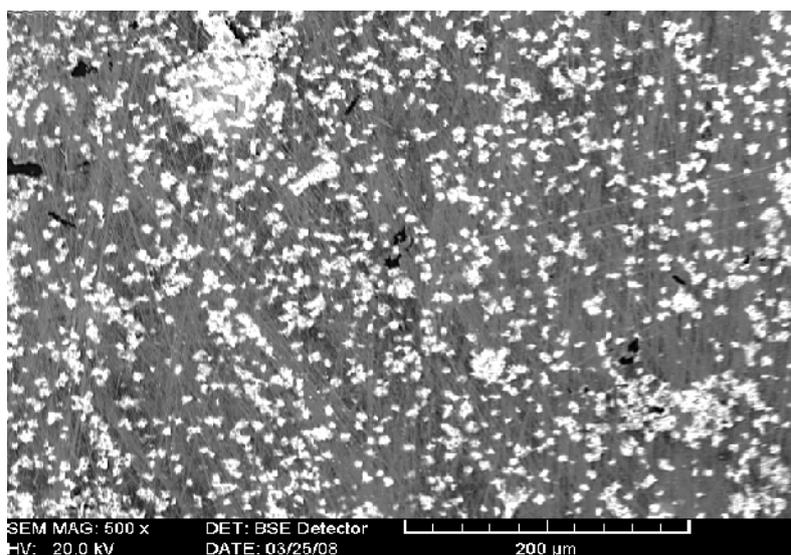


Figure IV.10: Image MEB prise dans le cas d'un film CdS déposé à 60 °C et pendant un temps de dépôt de 25 min.

IV.4. Propriétés optiques

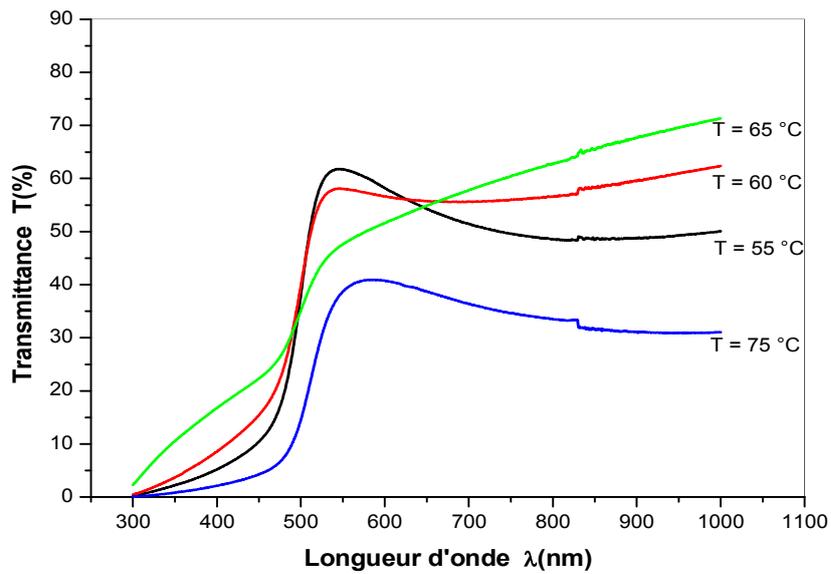
IV.4.1. Transmittance

Les propriétés optiques des films CdS ont été caractérisées à l'aide d'un spectrophotomètre de type (UV-3101 PC-SHIMADZU) à double faisceau piloté par un ordinateur, travaillant dans la gamme UV-Visible de 300 à 3000 nm. Puisque les couches de CdS sont généralement utilisées comme fenêtre optique dans les cellules solaires à base de CuInSe₂ (CIS), leurs propriétés optiques en l'occurrence la transmittance dans le visible est une propriété importante. Cette dernière est également exploitée pour le calcul du gap optique comme il a été détaillé dans le chapitre III.

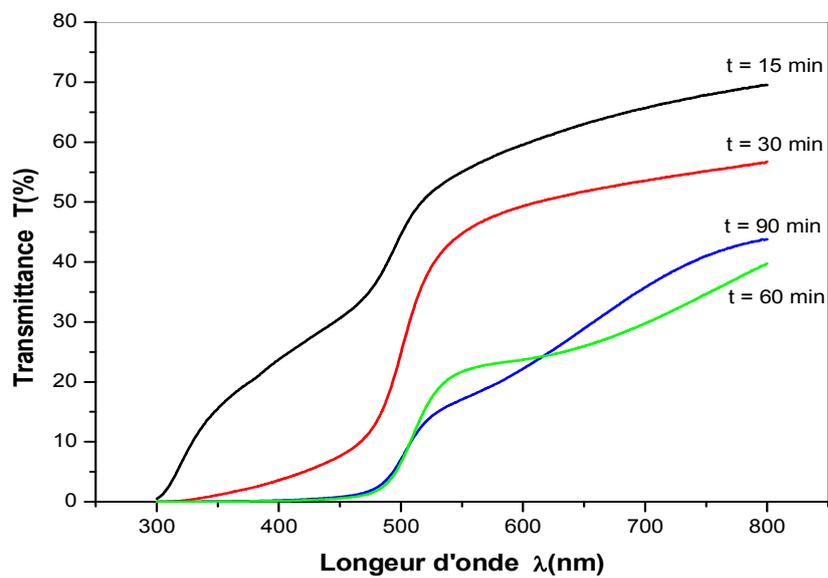
Généralement, les couches minces de CdS sont transparentes quel que soit la méthode de dépôt utilisée. Les spectres types de transmission obtenus pour des couches préparées dans les conditions expérimentales standard, à différentes températures pendant 25 minutes et à 55 °C pendant différents temps de dépôt sont représentés respectivement sur les figures IV.11 a et b. L'allure générale des spectres se ressemble, on peut distinguer deux domaines distincts de transmission selon la longueur d'onde :

- ☒ Un domaine caractérisé par une forte absorption et une faible transmission du rayonnement lumineux par la couche, et qui correspond à l'absorption fondamentale pour $\lambda < 500$ nm pour ces films.
- ☒ Un domaine de forte transparence situé entre 500 et 1000 nm (domaine visible), la transmission augmente brusquement et tend vers des valeurs situées entre 40 et 70 %. Ces valeurs sont rapportées par plusieurs auteurs (entre 60 et 80 %). La longueur d'onde de transition électronique interbande se situe au voisinage de 480 nm, qui correspond à la largeur de la bande interdite (l'extrapolation linéaire de la courbe $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$ permet de déterminer la valeur de la largeur de la bande interdite : le gap optique. Un exemple de courbes obtenues est montré dans le chapitre III).

D'autre part, nous notons l'absence des franges d'interférence dans la région de grande longueur d'onde. Ces derniers sont dues aux réflexions multiples aux niveaux des interfaces film/substrat et film/air. Il faut rappeler que ces franges d'interférence n'apparaissent que lorsque l'interface film/air est parfaitement lisse, en présence de rugosité en surface, la lumière sera diffusé au lieu qu'elle y soit réfléchi. Par conséquent nous concluons que la surface de nos films est rugueuse ce qui en parfait accord avec l'observation MEB (fig. IV.10) qui révèle l'aspect rugueux de nos films.



(a)



(b)

Figure IV.11 : Spectres de transmittance en fonction de la longueur d'onde obtenus dans des films préparés à différentes conditions: (a) en fixant le temps de dépôt à 25min et en variant la température de la solution, et (b) en fixant la température de solution à 55 °C et en variant le temps de dépôt

La réduction de la transmittance des films déposée à 75 °C (fig. IV.11.a) ou à de temps de dépôt de 60 et 90 minute (fig. IV.11.b) est dû à l'augmentation de l'épaisseur. Ces effets sont conformes à la loi de Beer-Lambert qui relie la transmittance à l'épaisseur et la longueur d'onde par la relation suivante :

$$T \propto \exp[-\alpha(\lambda).d] \quad (\text{IV.8})$$

Sur la figure IV.11.a, on remarque que l'augmentation de la température de 55 à 65 °C entraîne un déplacement du seuil d'absorption vers les hautes énergies de 480 vers 400 nm. Ce décalage, qui est synonyme de l'élargissement du gap optique du film, est dû aux effets quantiques causés par la faible taille des grains présents dans le réseau du film. En effet comme nous l'avons rapporté dans la figure IV.7.a, la taille de grain dans nos films diminue de 42,95 nm à 28,46 nm en augmentant la température de la solution de 55 à 65°C.

Par contre, sur la figure IV.11.b, on note que l'augmentation du temps de dépôt est accompagnée d'un décalage du seuil d'absorption vers les grandes longueurs d'onde (en variant le temps de dépôt de 25 à 90 minutes le seuil d'absorption passe de 480 nm à 520 nm). Tout comme dans le cas précédant, le décalage du seuil d'absorption est en parfait accord avec la variation de la taille de grain. Comme le montre la figure IV.7.b, la taille de grain s'élargie avec le temps de dépôt, ce qui explique le décalage du seuil d'absorption vers la grande longueur d'onde et suggère donc que le seuil d'absorption dans nos films est contrôlé par l'effet quantique des grains de faible taille.

Il est aussi possible de déduire à partir du profil de la décroissance de la transmittance dans la région de forte absorption, la nature du film semi-conducteur CdS et le type de son gap, s'il est direct ou indirect. La présence d'une pente unique et abrupte dans les courbes $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$ (fig. III.8.c) suggère que les films CdS obtenus par la technique du bain chimique sont des semiconducteur à gap direct. Il faut rappeler que dans un tel semi-conducteur la transition électronique interbande se produit avec conservation du vecteur d'onde sans recours à phonon. Plusieurs auteurs ont rapportés ce type de transition [2,12,14,15].

IV.4.2. Gap optique et désordre

A partir des spectres de transmittance nous avons déduit les gaps optiques E_g et le désordre E_{00} dans les films CdS suivant la méthode décrite dans le chapitre précédent. Le désordre traduit les déviations de la distance des liaisons formant le réseau et leurs angles dans le film de leurs valeurs idéales dans un réseau cristallin. Nous rappelons que le dépôt par bain chimique est une technique dans laquelle la croissance du film se fait par réaction chimique en surface des ions anioniques (S^{2-}) et cationiques (Cd^{2+}) ou par précipitation contrôlée du matériau CdS selon le mécanisme de croissance mis en jeu. Dans cette situation les ions arrivant sur le substrat peuvent se coller au point de leur atterrissage. Par conséquent, les atomes dans le réseau du film ne sont pas généralement dans une

position idéale, d'où l'apparition des écarts dans la longueur ou l'angle de la liaison Cd-S. Ces écarts, qui sont considérés comme défauts de structure se manifestent par l'apparition des états continus près de bord de bande. Ces états sont aussi appelés états localisés de queue de bande, dont la largeur E_{00} , connu aussi sous le nom de paramètre d'Urbach, caractérise le désordre (fig. IV.12).

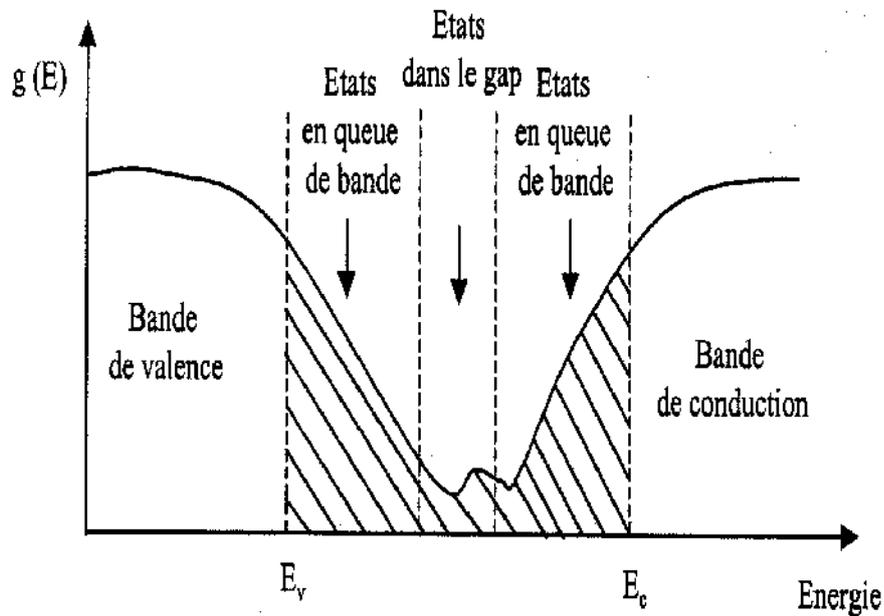


Figure IV.12 : Fonction de distribution des états d'énergie dans les bandes [16].

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

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{h\nu}{E_{00}}\right) \quad (\text{IV.9})$$

Où E_{00} est la largeur de queue de bande, qui caractérise le désordre. La pente de la courbe $\ln \alpha = f(h\nu)$ permet de remonter à la largeur de la queue de bande E_{00} (voir la figure III.8.d).

Les figures IV.13 a et b, montrent les variations de ces deux grandeurs obtenus dans les films déposés avec différentes conditions, la température de la solution (fig. IV.13.a) et la durée du dépôt (fig. IV.13.b).

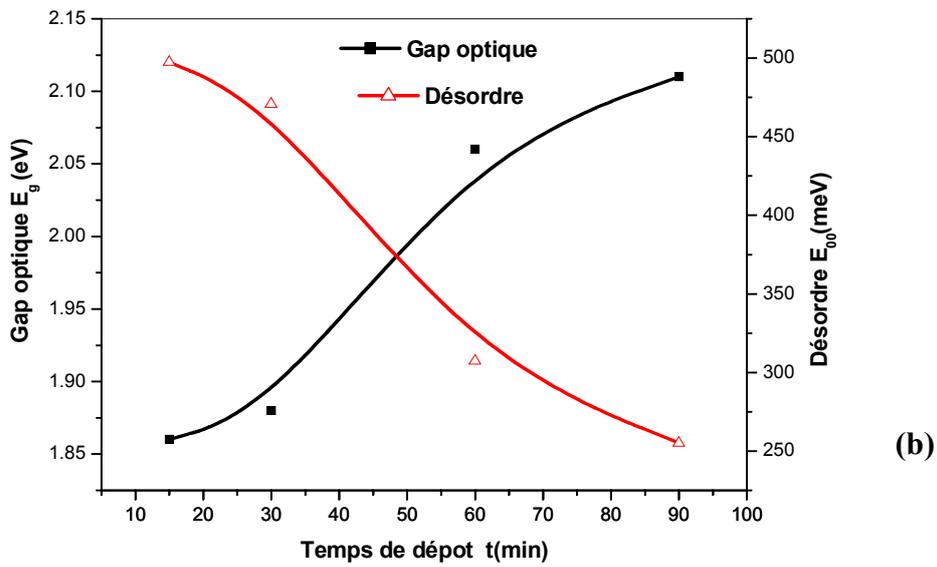
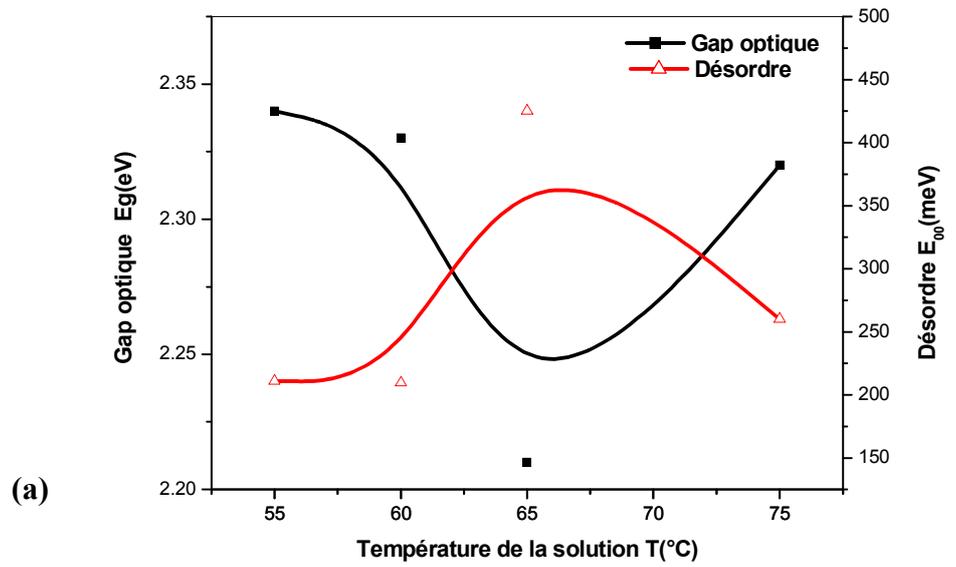
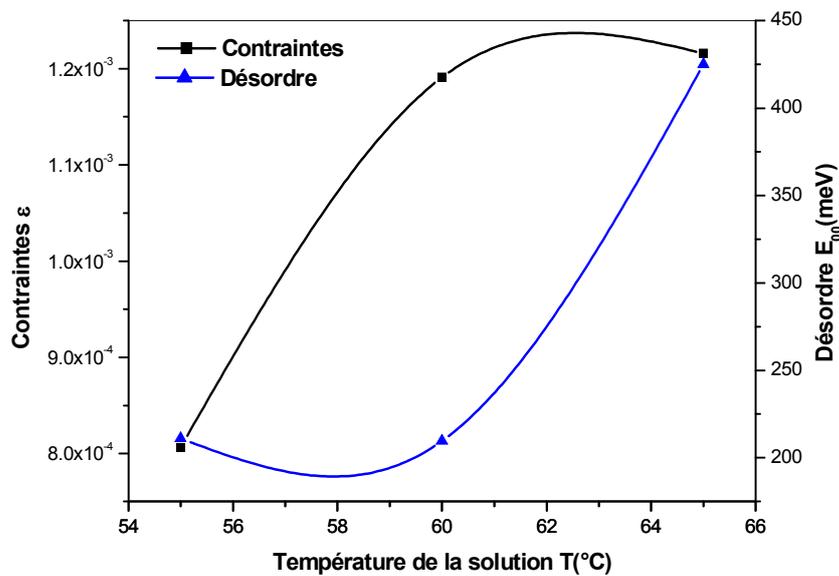


Figure IV.13: Variation du gap optique et du désordre en fonction des paramètres de dépôt étudiés : (a) Température de la solution, (b) temps de dépôt.

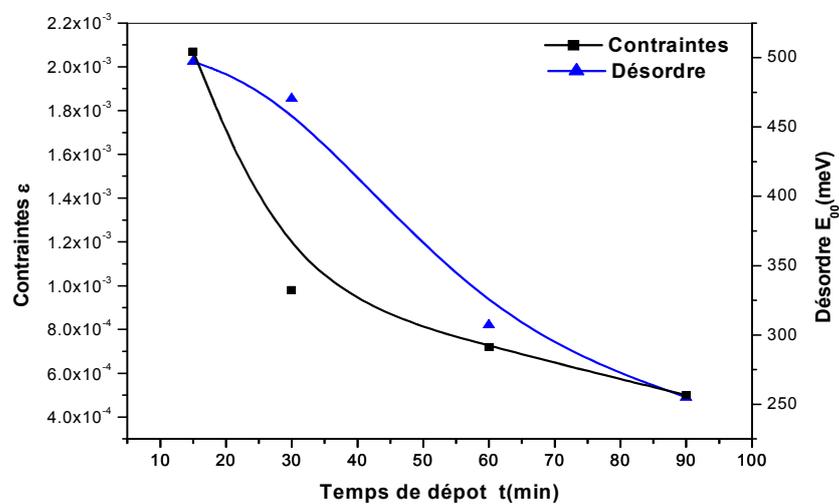
Nos valeurs du gap et du désordre sont comparables à celles trouvées par Rakhshani et al [17].

Pour l'ensemble de nos films le gap varie dans la gamme de 1,85 à 2,35 eV, ces valeurs sont proches des valeurs du gap optique du CdS rapportées dans la littérature. D'après la figure IV.13.a, on peut déduire que la température de la solution influe très peu sur la variation du gap, dans la gamme de température étudiée, la variation est de l'ordre de 0,13 eV. En revanche, le temps de dépôt influe plus sur le gap, comme on peut le voir sur la figure IV.13.b, la variation du gap est de 0,3 eV.

Le désordre dans les films déposés à différentes températures augmente avec l'élévation de la température de la solution, il passe par un maximum pour diminuer en augmentant davantage la température de la solution. La température de 65 °C est une température critique pour laquelle correspond le désordre maximal, cette température correspond à l'apparition d'un régime de croissance mixte ion par ion et cluster (voir le paragraphe IV.1). Dans la deuxième série, des films déposés avec différents temps, il faut noter le désordre élevé calculé dans le film préparé avec une faible durée (15 minutes). Vu la durée de croissance, ce film a une faible épaisseur. Ce qui explique la présence d'un fort taux de désordre. Il est généralement admis que les films minces sont fortement désordonnés, du fait que les premières monocouches ne sont pas organisées. D'autre part, nous avons trouvé que les premiers instants du dépôt sont caractérisés par un fort taux de croissance (fig. IV.2), la vitesse de croissance élevée est aussi synonyme d'un désordre élevé dans le film car le réseau du film n'est pas parfaitement équilibré. Les figures IV.14 a et b, montrent la corrélation entre la contrainte et le désordre dans les films élaborés à différentes températures de solution (fig. IV.14.a) et à différents temps de dépôt (fig. IV.14.b). Comme on peut le voir sur ces figures, l'augmentation de la contrainte est accompagnée par un désordre élevé dans les films.



(a)



(b)

Figure IV.14: Corrélation entre la variation de contrainte et le désordre dans les films CdS déposés à: (a) différentes températures de la solution (b) différents temps de dépôt.

IV.5. Propriétés électriques

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

L'ensemble des caractéristiques courant-tension obtenues est ohmique comme le montre la linéarité de la caractéristique I-V typique obtenu dans l'échantillon CdS 4 (fig. III.12.c). Les conductivités électriques σ des films ont été calculées à partir des pentes des courbes I-V. Cependant les énergies d'activation de la conductivité ont été estimées à partir de la représentation Arrhenius des variations $\ln \sigma = f(1/T)$ comme le montre la figure III.13.

Sur les figures IV.15, nous avons rapporté l'influence des conditions de préparation, température de la solution (fig. IV.15.a) et le temps de dépôt (fig. IV.15.b) sur la conductivité à l'obscurité et son énergie d'activation.

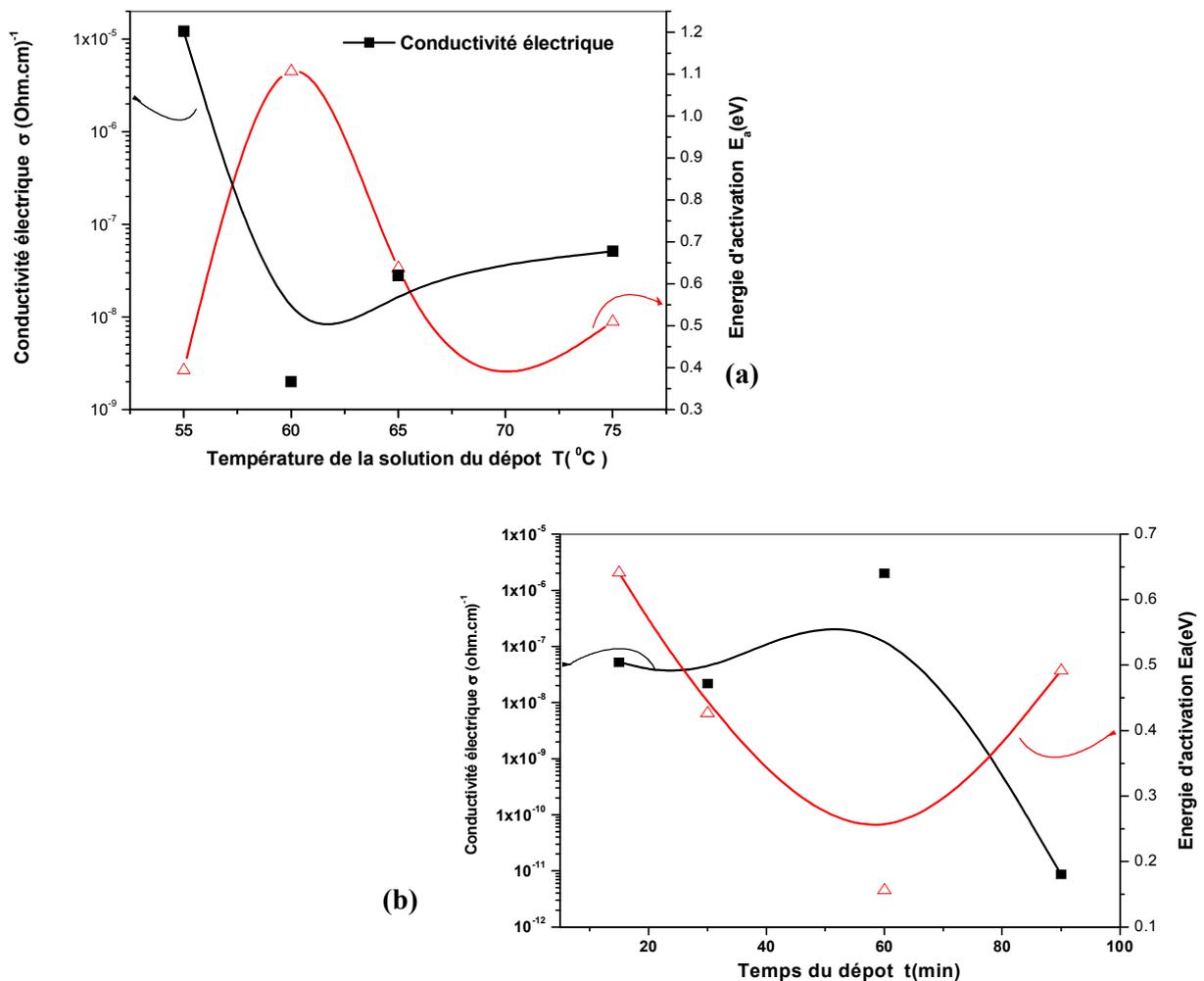


Figure IV.15 : Influence des conditions de préparation, température de la solution (fig. IV.15.a) et le temps de dépôt (fig. IV.15.b) sur la conductivité à l'obscurité et l'énergie d'activation.

D'une manière générale, ces deux grandeurs ont des comportements opposés. L'énergie d'activation n'est autre que la position du niveau de Fermi par rapport au bas de la bande de conduction (voir la relation III.24 ou III.25). Par conséquent, une réduction de l'énergie d'activation se traduit par un rapprochement du niveau de Fermi de la bande de conduction, ceci a pour conséquence une augmentation de la concentration des électrons libre dans cette bande d'où l'augmentation de la conductivité.

Il est bien établi que les lacunes de soufre notés V_s ou les interstices du Cd noté I_{Cd} sont les principaux défauts donneurs dans les couches mince de CdS. La conductivité élevée dans les films déposés à basse température de solution trouve son origine dans la pauvreté de la solution en soufre à cause de la non complète dissociation de la thiourée. Par conséquent la concentration des lacunes de soufre sera élevée dans les films déposés à basse température. Par contre, en augmentant la température de la solution, la dissociation de la thiourée sera activée ce qui permet d'obtenir des films plus proches de la stœchiométrie. Avec un faible taux de lacune V_s .

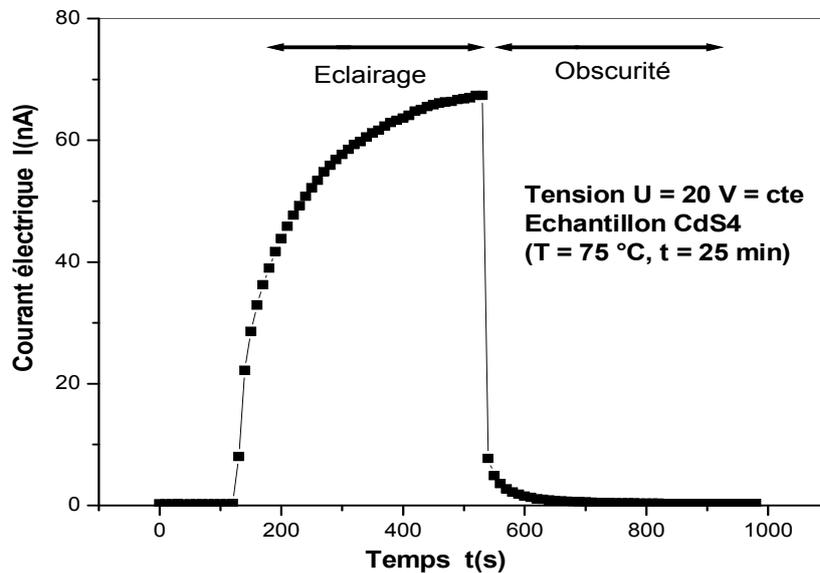
La conductivité élevée mesurée dans les films déposés à faible durée de déposition est aussi due à la forte concentration de lacune de soufre dans ces films. Aux premiers instants de dépôt les ions de cadmium sont plus nombreux dans la solution et leur flux vers le substrat est plus important d'où il en résulte un plus faible taux de soufre dans le réseau du film formé par comparaison au cadmium [1].

Avec l'augmentation de temps de dépôt les films deviennent plus stœchiométriques ce qui se traduit par une faible conductivité.

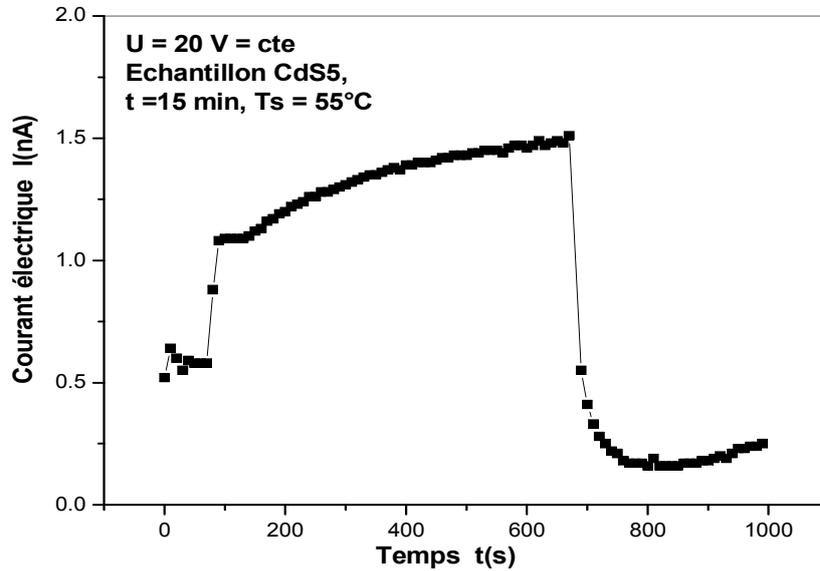
IV.6. Photoconductivité

La photoconductivité a été mesurée en éclairant les échantillons avec de la lumière blanche à l'aide d'une lampe halogène. La figure IV.16, représente la variation du courant mesuré à l'obscurité et sous éclairage dans un échantillon de CdS élaboré avec les conditions de préparation : température de la solution à 75 °C, temps de dépôt 25 min (fig. IV.16.a) pour le CdS 4, et température de la solution à 55 °C, temps de dépôt 15 min (fig. IV.16.b) pour le CdS 5. Comme on peut le voir le film a un comportement d'un semiconducteur qui a une bonne photoconductivité. Durant la période d'éclairage, comme on peut le voir sur les figures IV.16 a et b, le courant augmente progressivement pour atteindre l'équilibre après 400 secondes, ce temps varie d'un échantillon à l'autre. Le temps mis pour atteindre l'équilibre est du à la compétition entre les processus de génération d'une part et de piégeage des porteurs créés par l'absorption de la lumière d'autre part. En revanche, juste après extinction de la lumière, on note le retour rapide à la valeur du courant d'obscurité initial, ce qui traduit la faible durée de vie des porteurs créés. En réalité ce retour à l'état initial peut être exploité pour déduire la durée de vie des porteurs mais cette technique nommée déclin de la photoconductivité

(photoconductivity decay) nécessite des moyens d'enregistrement très rapide dans le temps avec une sensibilité de l'ordre du micron, nano ou picoseconde.



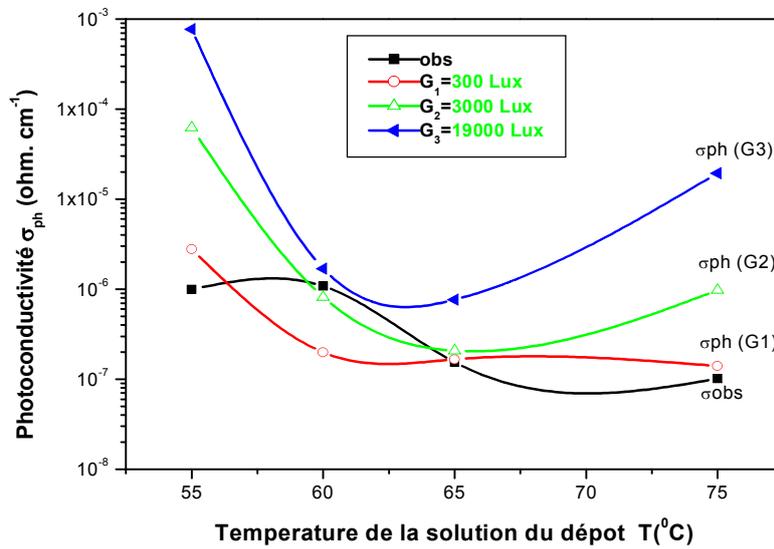
(a)



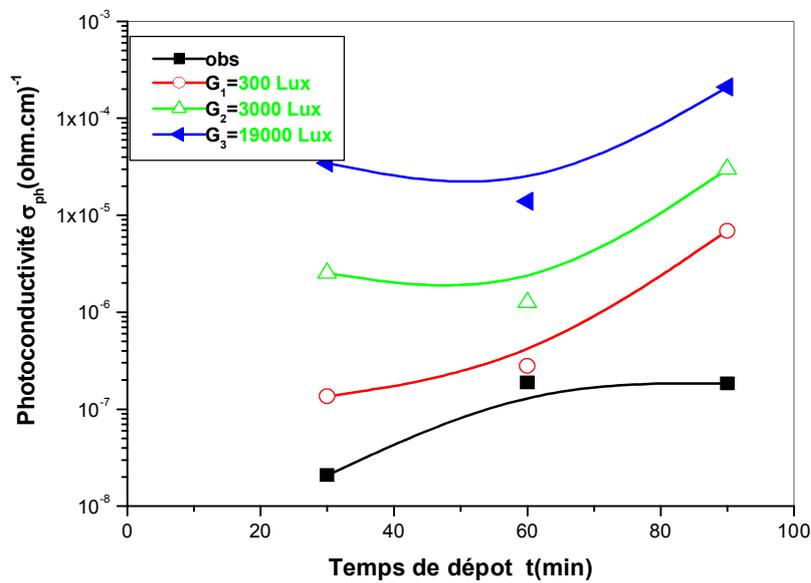
(b)

Figure IV.16 : Variation du courant mesuré à l'obscurité et sous éclairage dans un échantillon de CdS élaboré avec les conditions de préparation : température de la solution à 75 °C , temps de dépôt 25 min (fig. IV.16.a) pour le CdS 4, et température de la solution à 55 °C , temps de dépôt 15 min (fig. IV.16.b) pour le CdS 5.

Sur les figures IV.17, nous avons rapporté les variations de la photoconductivité et la conductivité à l'obscurité des différents films élaborés avec différentes températures de solution (fig. IV.17.a) et de temps de dépôt (fig. IV.17.b) et pour trois niveaux d'éclairéments (G_1 , G_2 , G_3).



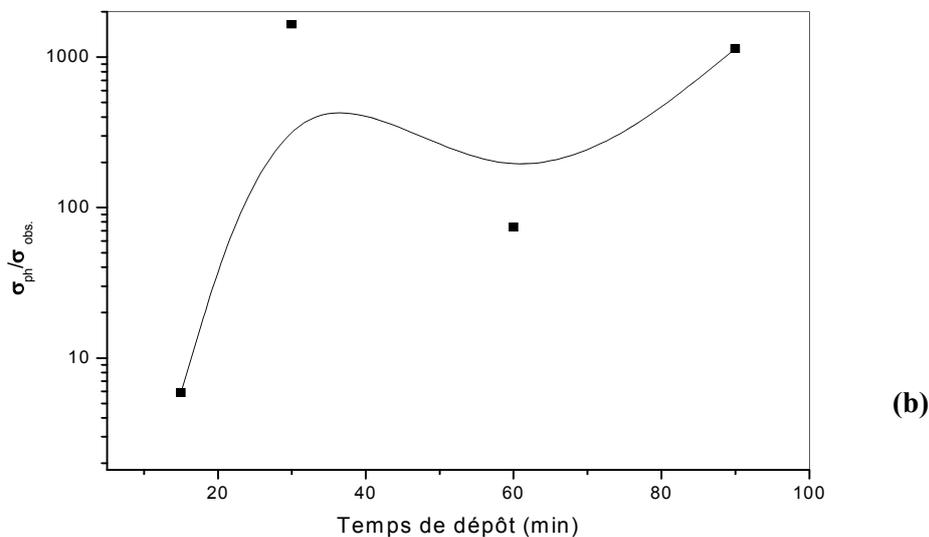
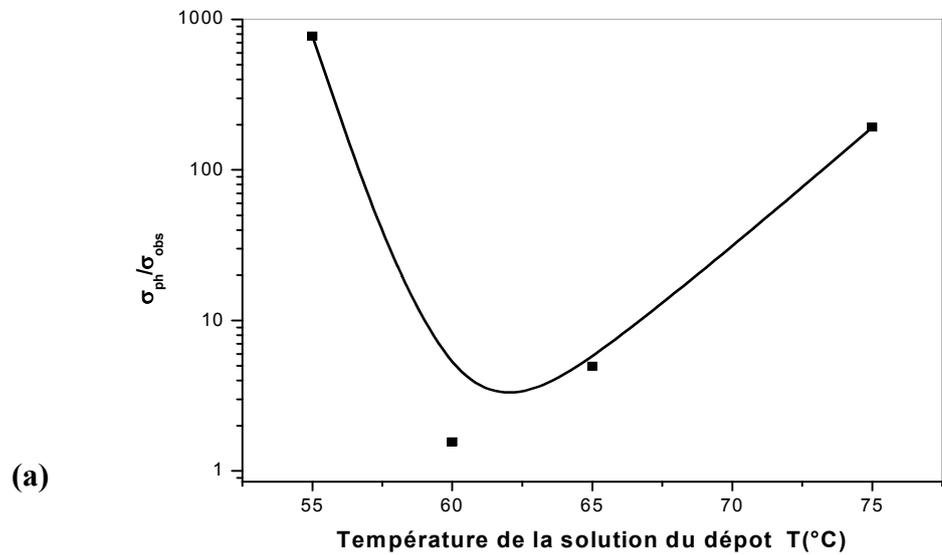
(a)



(b)

Figures IV.17 : Variations de la photoconductivité et la conductivité à l'obscurité des différents films élaborés avec différentes températures de solution (fig. IV.17.a) et de temps de dépôt (fig. IV.17.b) et pour trois niveaux d'éclairéments (G_1 , G_2 , G_3).

La photoconductivité dans nos films varie linéairement avec l'intensité de l'éclairement. Pour les fort taux d'éclairement; la photoconductivité dans certains films augmente de trois ordres de décade, ce qui suggère que la concentration de défauts pièges est faible dans ces films. Les rapports de la photoconductivité sur la conductivité à l'obscurité sont représentés sur les figures IV.18 a et b.



Figures IV.18 : Rapports de la photoconductivité sur la conductivité à l'obscurité des différents films élaborés avec différentes températures de solution (fig. IV.18.a) et de temps de dépôt (fig. IV.18.b).

Le film déposé à 60 °C comme température de solution ou à faible temps est caractérisé par une très faible photoconductivité (fig. IV.18.a) rapport proche de l'unité. Cette faible photoconductivité peut provenir d'une forte concentration de défaut piège ou une réflexion élevée de la lumière à la surface du film à cause de la rugosité de surface.

Conclusion générale

Conclusion générale

L'objectif du présent mémoire est l'élaboration et la caractérisation des couches minces de CdS par une technique simple en l'occurrence le dépôt par bain chimique CBD (Chemical Bath Deposition). Le travail entrepris dans ce cadre a été réalisé en deux parties : la première porte sur la mise au point de la technique et la recherche des solutions adéquates ainsi que la faisabilité du procédé ; la seconde partie a pour objectif l'optimisation des paramètres de dépôt afin d'obtenir des films de CdS convenables pour les applications optoélectroniques.

En vue de l'optimisation des paramètres d'élaboration, nous nous sommes intéressés à l'étude de l'influence de la température du bain et de celle du temps de dépôt. Le choix de ces deux paramètres est justifié par le fait que le mécanisme de croissance par CBD fait appel à plusieurs réactions chimiques en solution ainsi que des interactions entre les espèces présentes dans la solution et le substrat, ces dernières sont contrôlées essentiellement par la température de la solution et les temps de réactions. Par conséquent, c'est ce qui nous a justifié le choix de ces deux paramètres.

L'analyse de la cinétique de croissance à travers le suivi de l'évolution de l'épaisseur des films en fonction du temps et de la température suggère qu'au début de la formation des films, le mécanisme de croissance ion par ion est le mécanisme le plus dominant. En revanche avec le temps, la composition de la solution et son pH évoluent ; par conséquent le mécanisme de croissance sera dominé par celui du cluster par cluster. Cependant, la température de la solution vu son influence sur la dissociation des précurseurs retarde l'apparition du mécanisme de croissance par cluster et active la cinétique de croissance.

L'analyse structurale des films a révélé que ces derniers ont une structure cubique avec une orientation préférentielle (111), ce qui est en accord avec l'ensemble des auteurs travaillant sur ce matériau. Cependant, nous avons noté que l'augmentation du temps de dépôt et de la température de la solution est accompagnée par un élargissement de la taille des grains, ce qui a pour conséquence l'amélioration du transport grâce à l'augmentation de la mobilité des porteurs.

Vu que les films CdS élaborés seront destinés aux applications optoélectroniques, une attention particulière a été donc accordée à leurs propriétés optiques et électriques. L'analyse des résultats de la spectroscopie de transmission optique dans le visible a montré que nos films ont une transparence qui varie entre 40 et 70 %, selon les conditions d'élaboration étudiées. La largeur de la bande interdite varie aussi entre 1,85 et 2,3 eV ce qui est raisonnable est resté dans la gamme des valeurs rapportées dans la littérature.

Les mesures de la conductivité ont montré que l'effet de la température de la solution et du temps de dépôt sur la conductivité intervient à travers leur influence sur la composition et la stœchiométrie des films d'une part et leur influence sur la taille des grains d'autre part. A basse température les films contiennent des lacunes de soufre V_s . Ces derniers se comportent comme donneurs, ce qui confère aux films déposés à basse température une conductivité élevée. Par ailleurs à faible temps de dépôt, la structure des films est très désordonnée ; ce désordre est responsable de leur mauvaise conductivité.

Enfin, les films CdS élaborés ont montré une très bonne photoconductivité une fois éclairée avec la lumière visible. Le rapport entre la photoconductivité par rapport à la conductivité à l'obscurité a atteint dans certain cas un ordre de trois décades. En conclusion, les films CdS élaborés par CBD peuvent être de bons candidats pour des applications optoélectroniques.

Références

Références

Références de l'introduction générale

- [1] <http://www.pinna.cx/nano/these/thesehtml009.html>.
- [2] E. Çetinörgü, C.Gümüş, R. Esen, Thin Solid Films. 515 (2006) 1688-1693.
- [3] H. Uda, H Taniguchi, M Yoshida, T Yamashita. Jpn. J. Appl. Phys.17 (1978) 585.
- [4] G. Hodes, A Albu-Yaron. Proc. Electrochem. Soc. 298 (1988) 88–14.

Références du 1^{er} chapitre

- [1] <http://www.pinna.cx/nano/these/thesehtml002.html>.
- [2] http://www.perso.wanadoo.fr/michel.hubin/physique/couche/chap_cm1.htm#intro.
- [3] Pere Rocai Cabarocas, Thèse de Doctorat, Paris VII (1988).
- [4] http://fr.wikipedia.org/wiki/couche_mince.
- [5] http://www.unilim.fr/thee/2003/sciences/2003limo0056/these_front.html.
- [6] <http://www.cilas.com/cilas/defense-securite.gif>.
- [7] http://www.upsud.fr/fr/les_ formations/les_ formations_ par_ diplome/ liscences / sciences_ technologies_ sante/ liscences. mht.
- [8] http://www.perso.wanadoo.fr/michel.hubin/physique/couche/chap_cm5.htm#intro
- [9] N.Attaf, Etude Energétique d'une Décharge Luminescente Utilisée dans le Dépôt de Couches Minces de a-Si :H, Thèse de Doctorat.
- [10] http://www.unilim.fr/theses/2003/sciences/2003limo0056/these_notes.html.
- [11] http://www.pulvérisation.fr/cathodique/ymj02_chlword4.htm.
- [12] M. S. Aida. Cours post graduation (2007).
- [13] <http://www.microelectronique.univ-rennes1.fr/fr/chap8c.htm>.
- [14] http://fr.wikipedia.org/wiki/Ablation_laser.
- [15] <http://fr.wikipedia.org/wiki/UV>
- [16] Y.W. Sun and Y.Y. Tsui,; Optical Materials. 29 (2007) 1111 -1114.
- [17] [http://fr.Pulsed/Laser/Deposition \(PLD\)5.mht](http://fr.Pulsed/Laser/Deposition (PLD)5.mht).
- [18] http://fr.wikipedia.org/wiki/Pulvérisation_cathodique.
- [19] <http://www.microelectronique.univ-rennes1.fr/fr/.chap8c.htm>.
- [20] M. S. Aida, Elaboration et Caractérisation des Couches Minces de Silicium Amorphe Hydrogéné Préparées par Pulvérisation Cathodique : Etude des Effets de la puissance R.F Thèse de Doctorat.

- [21] <http://www.cours.polymtl.caphs4312Labo%20couches%20minces.doc>.
- [22] http://docinsa.insa-lyon.fr/these/2002/martinez_guerrero/chapitre1.pdf.
- [23] <http://www.unilim.fr/theses/2003/sciences/2003limo0056/these.html>
- [24] L. A. Goodman, RCA Rev. 35 (1974) 613.
- [25] C. M. Lampert. Sol. Energy Mater. 1 (1981) 6.
- [26] http://fr.wikipedia.org/wiki/D%C3%A9p%C3%B4t_chimique_en_phase_vapeur.
- [27] http://www.Accueil_b-DC_fichiers\\cvd_princ.jpg
- [28] http://www.vacuum-guide.com/francais/technique/af_couches_minces.htm.
- [29] <http://www.applications-procédé.fr/couches.minces/CVD.html>.
- [30] M. S. Aida. Cours post graduation (2005).
- [31] S. Zerkout, Thèse de doctorat, Université de Constantine.
- [32] G. K. Wehner, Phys. Rev. (1971) pp.690.
- [33] L. Baghriche, Elaboration et Caractérisation des Couches Minces d'Oxyde de Zinc Obtenues par Pulvérisation Réactive et Spray Ultrasonique, Université de Constantine (2006).
- [34] Gary Hodes, Chemical Solution Deposition of Semiconductor Films, New York, 2002.
- [35] J Liebig. Ann. Pharmaz. 14 (1835) 134.
- [36] C Puscher. Dingl. J. 190 (1869) 421.
- [37] E Beutel, Z Angew. Chem. 26 (1913) 700.
- [38] E Beutel, A Kutzelnigg. Z. Elektrochem. 36 (1930) 523.
- [39] E Beutel, A Kutzelnigg. Monats. 58 (1931) 295.
- [40] J Emerson-Reynolds. J. Chem. Soc. 45 (1884) 162.
- [41] SG Mokrushin, YV Tkachev, Kolloidn Zh. 23 (1961) 438.
- [42] ET Allen, JL Crenshaw, HE Merwin. Am. J. Sci. 34 (1912) 341.
- [43] H. Uda, H Taniguchi, M Yoshida, T Yamashita. Jpn. J. Appl. Phys.17 (1978) 585.
- [44] R. W Birkmire, BE McCandless, WN Shafarman, RD Varrin Jr. In: 9th ECPV Solar Energy Conf., Freiberg Germany. (1989)134.
- [45] R. H Mauch, M Ruckh, J Hedström, D Lincot, J Kessler, R Klinger, L Stolt, J Vedel, H-W. Schock. In: 10th ECPV Solar Energy Conf. Lisbon Portugal. (1991) 1415.
- [46] G. Hodes, A Abu-Yaron, F Decker, P Motisuke. Phys. Rev. B 36. (1987) 4215.
- [47] G. Hodes, A Abu-Yaron. Proc. Electrochem. Soc. 88–14(1988) 298.
- [48] S. Gorer, A Abu-Yaron, G Hodes. J. Phys. Chem. 99 (1995) 16442.
- [49] Ran Zhai, Shubo Wang, HaiYan Xu, Hao Wang, Hui Yan, Materials Letters. 59 (2005)1497-1501.
- [50] PK Nair, MTS Nair. J. Phys. D: Appl. Phys. 23 (1990)150.

- [51] FC Meldrum, J Flath, W Knoll. *J. Mater. Chem.* 9 (1999) 711.
- [52] S. Prabahar, M. Dhanam, *Journal of Crystal growth.* 285 (2005) 41-48.
- [53] Li Wenyi, Cai Xun, Chen Qiulong, Zhou Zhibin, *Materials Letters.* 59 (2005) 1-5.
- [54] Joel Pantoja Enriquez, Xavier Mathew, *Solar Energy Materials & Solar Cells.* 76 (2003) 313-322.
- [55] I Kaur, DK Pandya, KL Chopra. *J. Electrochem. Soc.* 127 (1980) 943.
- [56] R Williams, PN Yocom, FS Stofko. *J. Colloid Interface Sci.* 106 (1985) 388.
- [57] R. Ortega-Borges, D Lincot. *J. Electrochem. Soc.* 140 (1993) 3464.
- [58] JM Doña, J Herrero. *J. Electrochem. Soc.* 144 (1997) 4081.
- [59] I. Grozdanov. *Synth. Metals.* 63 (1994) 213.
- [60] A. Antony, K. V. Murali, R. Manoj, M. K. Jayaraj, *Materials Chemistry and Physics.* 90 (2005) 106-110.
- [61] Shikha Tiwari, Sanjay Tiwari, *Solar Energy Materials & Solar Cells.* 90 (2006) 1621-1628.
- [62] J. N. Ximello-Quiebras, G. Contreras-Puente, G. Rueda-Morales, O. Vigil, G. Santana-Rodriguez, A. Morales-Acevedo, *Solar Energy Materials & Solar Cells.* 90 (2006) 727-732.
- [63] Kodigala Subba Ramaiah, R.D. Pilkington, A.E.Hill, R.D. Tomlinson, A.K. Bhatnagar, *Materials Chemistry and Physics.* 68 (2001) 22-30.
- [64] J. Hiie, T. Dedova, V. Valdna, K. Muska, *Thin Solid Films.* 511-512 (2006) 443-447.
- [65] E. Çetinörgü, C.Gümüş, R. Esen, *Thin Solid Films.* 515 (2006) 1688-1693.
- [66] S. Prabahar, M. Dhanam, *Journal of Crystal growth.* 285 (2005) 41-48.
- [67] J. N. Ximello-Quiebras, G. Contreras-Puente, J. Aguilar-Hernández, G. Santana-Rodriguez, A. Arias-Carbajal Readigos, *Solar Energy Materials & Solar Cells.* 82 (2004) 263-268.

Références du 2^{ème} chapitre

- [1] P. Baranski, V. Klotchkov, I. Potykévitch, Aide-mémoire, Deuxième partie, Editions de Moscou, 1978.
- [2] Aven M., Prener J. S., *Physics and Chemistry of II-VI Compounds*, Amsterdam, 1967.
- [3] <http://www.Fiches internationales de sécurité chimique.Cadmium. htm>.
- [4] <http://www.Fiches internationales de sécurité chimique. Soufre. htm>.
- [5] Goldfinger P., Jeunehomme M. *Trans. Faraday Soc.* 59 (1962) 2851.
- [6] Brebrich R. F., Strauss A. J. *J. Phys. Chem. Solids.* 25 (1964) 1441.
- [7] Wosten W. J., Geers M. G. *J. Phys. Chem.* 66 (1962) 1252.
- [8] Pauling L. *Nature of the Chemical Bond*, 3rd Ed., Cornell University Press, Ithaca, New York 1960.

- [9] Ulrich F., Zachariasen W., *Z. Krist.* 62 (1925) 260.
- [10] S. N. Sharma, R. K. Sharma, K. N. Sood, S. Singh, *Materials Chemistry and Physics.* 93 (2005) 368-375.
- [11] A. Ates, M. A. Yildirim, M. Kundakçi, and M. Yildirim, *Chinese Journal of Physics.* vol. 45, NO. 2-I, April 2007
- [12] http://www.propriétés/wikipédia/sulfure_cadmium/104_cds.htm.
- [13] http://206.41.92.188/images/MSDS/5nf_cds_v4.pdf.
- [14] Gary Hodes, *Chemical Solution Deposition of Semiconductor Films*, New York, 2002.
- [15] D. Bonnetm Proc. of 19th European PV Solar Energy Conf., WIP-Munich and ETA-Florence, vol. 2 (2004), 1657.
- [16] H.H. Abu-Safe, M. Hossain, H. Nasseem, W. Brown, A. Al-Dhafiri, *J. Electron. Mater.* 33 (2004) 128.
- [17] Li Wenyi, Cai Xun, Chen Qiulong, Zhou Zhibin, *Materials Letters.* 59 (2005) 1-5.
- [18] C.Y. Yeh, Z.W. Lu, S. Froyen, A. Zunger, *Phys. Rev. B* 46 (1992) 10086.
- [19] M. Rami, E. Benamar, M. Fahoume, F. Chraibi, A. Ennaoui, *Solid State Sciences* t1. (1999) 179.
- [20] S. Prabahar, M. Dhanam, *Journal of Crystal Growth.* 285 (2005) 41-48.
- [21] N. Sankar, C. Sanjeeviraja, K. Ramachandran, *J. Crystal Growth.* 243 (2002) 117.
- [22] J. He, X.-N. Zhao, J.-J. Zhu, J. Wang, *J. Crystal Growth.* 240 (2002) 389.
- [23] S. Mathew, P.S. Mukerjee, K.P. Vijayakumar, *Thin Solid Films.* 254 (1995) 278.
- [24] T. Hayashi, T. Nishikura, T. Suzuki, Y. Ema, *J. Appl. Phys.* 64 (7) (1988) 3542.
- [25] S.J. Castillo, A. Mendoza-Galvan, R. Ramirez-Bon, F.J. Espinoza-Beltran, M. Stelo-Lerma, J. Gonzalez-Hernandez, G. Martinez, *Thin Solid Films.* 373 (2000) 10.
- [26] N.R. Pavaskar, C.A. Menezes, A.P.B. Sinha, *J. Electro-chem. Soc. Indiq.* 124-5(1977)- 743.
- [27] S.K. Das, G.C. Morris, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 30 (1993) 107.
- [28] E. Çetinörgü, C. Gümüş, R. Esen, *Thin Solid Films.* 515 (2006) 1688-1693.
- [29] M. Dhanam, R. Balasundraprabhu, S. Jayakumar, P. Gopalakrishnan, M.D. Kannan, *Phys. Status Solide. (a)* 191 (1) (2002) 149.
- [30] J. Hiie, T. Dedova, V. Valdna, K. Muska, *Thin Solid Films.* 511-512 (2006) 443-447.
- [31] J.N. Ximello-Quebras, G. Contreras-Puente, J. Aguilar-Hernández, G. Santana-Rodriguez, A. Arias-Carbajal Readigos, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 82 (2004) 263-268.
- [32] M.T.S. Nair, P.K. Nair, R.A. Zingaro, E.A. Meyers, *J. Appl. Phys.* 75 (3) (1994) 1557.
- [33] Joel Pantoja Enríquez, Xavier Mathew, *Solar Energy Materials& Solar Cells.* 76 (2003) 313-322.

- [34] A.E. Rakhshani, A.S. Al-Azab, J. Phys. Condens. Matter. 12 (2000) 8745-8755.
- [35] N. Lejmi, O. Savadogo, Solar Energy Mater. Solar Cells. 70 (2001) 71.
- [36] S.A. Al Kuhaimi, Vacuum. 51 (1998) 349.
- [37] O. Zelaya-Angel, J.J. Alvarado-Gil, R. Lozada-Morales, H. Vargas, A. Ferreira da Silva, Appl. Phys. Leett. 64 (1994) 291.
- [38] K. L. Chopra, Thin Film Phenomena, McGraw-Hill, New York, 1969, p.266.
- [39] M. Patabi, J. Uchil, Solar Energy Mater. Solar Cells 63 (2000) 309.
- [40] Zhibing He, Gaoling Zhao, Wenjian Weng, Piyi Du, Ge Shen, Gaorong Han, Vacuum 79 (2005) 14-18.
- [41] P.J. George, A. Sánchez-Juarez, P.K. Nair, Semicond. Sci. Technol. 11 (1996) 1.
- [42] P.K. Nair, M.T.S. Nair, J. Campos, L.E. Sansores, Solar Cells. 22 (1987) 221.
- [43] S. Kolhe, S.K. Kulkarni, M.G. Takwale, V.G. Bhide, Solar Energy Mater.13 (1986) 203.
- [44] http://fr.interets_cds/technologie/sulfure/cadmium.wikipédia.html.
- [45] <http://www.stielec.ac-aix-marseille.fr/cours/abati/opto.htm>.
- [46] <http://fr.wikipedia.org/utilisation/optoelectronique/CdS.htm>.

Références du 3^{ème} chapitre

- [1] R. S. Mane, C. D. Lokhande, Mater. Chem. Phys. 65 (2000) 1.
- [2] T. P. Niesen, M. R. De Guire, Solid State Ionics. 151 (2002) 61.
- [3] M. Izaki, T. Saito, M. Chigane, M. Ishikawa, J-I. Katayama, M. Inoue, M. Yamashita, J. Mater. Chem.11 (2001) 1972.
- [4] T. P. Niesen, H. Calwer, W. Stetter, V. Probst, Proceedings of The Electrochemical Society 203rd Meeting, Paris (France). 2003-32 (2003) 14.
- [5] Cyrine BRAHIM, Conception et Performances Electrochimiques de Matériaux Nanostructurés pour Piles à Combustible à Oxyde Solide, Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie (Paris VI) (14 décembre 2006).
- [6] Charles S.Wiliams and Orvillea. Becklund 'A short course for Engineers and Scientists', John Wiley et sons (1972).
- [7] S. Sonndeswaran, O. Senthil Kumar, R. Dhanasekaran, Materials Letters. 58 (2004) 2381-2385.
- [8] S. Prabahar, M. Dhanam, Journal of Crysstal growth. 285 (2005) 41-48.
- [9] R. Ortega Borges, D. Lincot, Journal of Electrochemical Society of India. 144 (1997) 4081.
- [10] P. J. Sebastien, H. Hu, Adv. Mater. Opt. Electron. 4 (1994) 407.
- [11] <http://www.mecanisme/croissance/couche/mince/cds.html>.
- [12] A. Hafadllah, Etude du Dopage des Couches Minces de ZnO Elaborées par Spray

Ultrasonique, Thèse de Magister, Université de Constantine (2007).

- [13] <http://www.profilometrie.fr/dektak/dektak3/mesure/couches.html>.
- [14] M. Maache, Dépôt et Caractérisation de Couches Minces de ZnO par Spray Pyrolyse (2005).
- [15] Géraldine Huertas, Etude de Nouveaux Matériaux D'électrode Positive et D'électrolyte Solide Vitreux Sous Forme de Couches minces pou des Couches Minces Microbatteries au Lithium, Thèse de doctorat.
- [16] Charles S. Williams and Orvillia. Bechlund, A short course for Engineers and Scientists, John Wiley et sons (1972).
- [17] D.Mencaraglia, Thèse de doctorat d'état, paris VI (1987).
- [18] T. Gungor, H. Tolunay., J. Non-Cryst. Solids. 282 (2001) 197-202.
- [19] T. Gungor, Ph.D. Thesis, Departement of physics Engineering, Hacettepe University, (2001).
- [20] A. Bougrine, A. El Hichou, M. Addou, J. Ebothé, A. Kachouna, M. Troyon, Material Chemistry and Physics. 80 (2003) 438-445.
- [21] Emmanuel DEFAÏ, Thèse de doctorat; Institut national des sciences appliquées de Lyon.
- [22] F. Ng-Cheng-Chin, M. Roslin, Z. H. Gu. T. Z. Fahidy, J.Phys.D Appl.Phy. 31(1998).
- [23] Saliha Ilicana, Yasemin Caglara, Mujdat Caglara, Fahrettin Yakuphanoglu, Physica E 35 (2006) 131-138.
- [24] K. T. Ramakrishna Reddy, T.B.S. Reddy, I. Forbes, R.W. Miles, Surf. and Coat. Techn. 151-152 (2002) 110-113.
- [25] V. H. Nguyen, H. V. Kranenburg and P. H. Woerlee, IWOMS 99, Hanoi (1999).
- [26] L. A. Goodman, RCA Rev. 35 (1974) 613.
- [27] C. M. Lampert. Sol. Energy Mater. (1981) 6-11.
- [28] T. M. Razykov, K. M. Kouchkarov, Solar energy xxx (2005) xxx-xxx.
- [29] N. Attaf, Etude Energétique d'une Décharge Luminescente Utilisée dans le Dépôt de Couches Minces de a-Si :H, Thèse de Doctorat.
- [30] http://www.Opto-txt_optoélectronique/opto/photo-conductance/photo/pdf/55.html.

Références du 4^{ème} chapitre

- [1] Gary Hodes, « Chemical Solution Deposition of Semiconductor Films », New York, 2002.
- [2] E. Çetinörgü, C.Gümüş, R. Esen, Thin Solid Films 515 (2006) 1688-1693.
- [3] S. N. Sharma, R. K. Sharma, K. N. Sood, S. Singh, Materials Chemistry and Physics 93 (2005) 368-375.
- [4] S. Sonndeswaran, O. Senthil Kumar, R. Dhanasekaran, Materials Letters 58 (2004) 2381- 2385.
- [5] Kodigala Subba Ramaiah, Anil Kumar Bhatnagar, R. D. Pilkington, A. E. Hill, R. D.

- Tomlinson, Journal of materials science : Materials in electronics 11 (2000) 269-277.
- [6] A. Ndiaye, I. Youm, Journal des Sciences, Vol. 1, N°1 (2001) 38-47.
- [7] H. Metin, R. Esen, J.Cryst. Growth 258 (2003) 141.
- [8] P. K. Nair, O. Gomez Daza, A. Arias-Carbajal Readigos, J. Campos, M. T. S. Nair, Semicond. Sci. Technol. 16 (2001) 651.
- [9] N. Bouhsira, Elaboration et Caractérisations des Couches Minces de ZnO par Evaporation Thermique, Université de Constantine, 2005.
- [10] K. L. Narayanan, K. P. Vijayakumar, K. G. M. Nair, N. S. Thampi and K. Krishan ; J. Mater. Sci., 32 (1997) 4837.
- [11] S. Ray, R. Banerjee, A. K. Baraua, Jpn. J. of Appl. Phys. 19 (1980) 1889.
- [12] S. Prabakar, M. Dhanam, Journal of Crystal growth 285 (2005) 41-48.
- [13] J. P. Kleider, C. Longeaud and P. Rocai, Cabbaroca, J ; Non Cryst. Solid.164&199 (1993) 403.
- [14] J. A. Dávila-Pintle, R. Lozada-Morales, M. R. Palomino-Merino, and J. A. Rivera-Márquez, O. Portillo-Moreno, O. Zelaya-Angel, Journal of Applied Physics 101m 013712 (2007).
- [15] Pouloumi Roy and Suneel Kumar Strivastava, J. Phys. D. Appl. Phys. 39 (2006) 4771-4776.
- [16] Van Heerden, P. Bhattacharya, R.S. Katiyar, Materials Science and Engineering B103 (2003) 9-15.
- [17] A.E. Rakhshani, A.S. Al-Azab, J. Phys. Condens. Matter 12 (2000) 8745-8755.

Références de l'annexe

- [1] Gary Hodes, « Chemical Solution Deposition of Semiconductor Films », New York, 2002.
- [2] S Licht. J. Electrochem. Soc. 135:2971, 1988.
- [3] M Skyllas-Kazacos, JF McCann, R Arruzza. Appl. Surf. Sci. 22/23:1091, 1985.
- [4] <http://fr.wikipedia.org/wiki/thiourée.caractérisations-thiourée.htm>.
- [5] Cotton, F.A. et Wilkinson, G., Advanced inorganic chemistry : a comprehensive text. 4th ed. Toronto : John Wiley & Sons. (1980). [MO-003487].
- [6] http://fr.wikipedia.org/wiki/sulfate_de_cadmium.



Résumés

ELABORATION ET CARACTERISATION DES COUCHES MINCES DE SULFURE DE CADMIUM (CdS) PREPAREES PAR BAIN CHIMIQUE (CBD)

RESUME

L'objectif de ce travail porte sur l'élaboration et la caractérisation des couches minces de CdS par une technique simple et bon marché en l'occurrence la méthode de dépôt par bain chimique CBD (Chemical Bath Deposition). Dans la première partie de ce travail nous avons mis au point la technique de dépôt ; la deuxième partie, est relative à l'élaboration d'une série de films avec différentes conditions de déposition en vue d'une optimisation du procédé dans le but d'obtenir de films avec de bonnes propriétés optoélectroniques pour être appliqués éventuellement en photovoltaïque. Les paramètres étudiés sont la température de la solution et le temps de dépôt vu leurs influences primordiales sur les réactions en solution et par suite sur la cinétique de croissance des films.

La caractérisation structurale des films a révélé que ces derniers ont une structure cubique avec une orientation privilégiée (111).

Les caractérisations optiques et électriques ont montré que les films CdS déposés par CBD jouissent de bonnes propriétés optoélectroniques, i. e une assez bonne transparence dans le visible, une conductivité élevée et une très bonne photoconductivité. Ce qui nous a permis de conclure que les films CdS, élaborés par une technique simple telle que le CBD, trouvent des applications potentielles dans la réalisation des cellules solaires en couche minces en particulier et des composants optoélectroniques en général.

Mot Clés : Couches minces, CdS, Semiconducteur II.VI, Bain chimique, Cellules solaires.

DEPOSITION AND CHARACTERIZATION OF CADMIUM SULFIDE (CdS) THIN FILMS BY CHEMICAL BATH DEPOSITION TECHNIQUE

ABSTRACT

The present work deals with the deposition of CdS thin films by a simple and cheap technique such as the chemical bath deposition (CBD). In the first part of this work an effort has been developed in order to set up the experiment. In the second part, a set of CdS thin film was prepared using various deposition conditions in order to optimize the technique and prepare suitable films devoted to the photovoltaic applications. The studied deposition parameters were the bath solution temperature and the deposition time regarding their primordial influence of the different reactions in the solution and substrate surface interactions since they play a key role during films growth mechanism.

The structural analysis shows that the obtained film are nanostructured, they exhibit a cubic structure with (111) preferential orientation.

From the optical and electrical characterization results, we inferred that the deposited film have a suitable optoelectronic properties for the photovoltaic applications, since they present a good transparency in the visible range, higher conductivity and an excellent photoconductivity.

Key Words : *thin films- CdS - II.VI semiconductors - chemical bath deposition - solar cells.*

ترسيب و دراسة الشرائح الرقيقة لسلفير الكاديوم (CdS) المحضرة بطريقة الحمام الكيميائي

ملخص

موضوع هذه الرسالة يتناول ترسيب و دراسة الشرائح الرقيقة لسلفير الكاديوم المحضرة بطريقة بسيطة و غير مكلفة. في الجزء الأول من العمل قمنا بوضع ترتيبات التجربة و إثبات نجاعة التقنية في تحضير عينات جيدة، بينما في الجزء الثاني من العمل قمنا بتحضير سلسلة من العينات مع تغيير عدد من الوسائط و ذلك لتحديد الشروط المثالية لتحضير شرائح CdS جيدة يمكن استعمالها في الخلايا الشمسية. الوسائط المدروسة هي درجة حرارة المحلول و زمن الترسيب و ذلك نظرا لأهمية هذين الوسيطين و تأثيرهما المباشر على التفاعلات الكيميائية في المحلول والتدخلات عند سطح المسند.

الدراسة البنوية بينت أن العينات لها بنية بلورية مكعبة ذات اتجاه مفضل (111). نتائج الدراسة الضوئية والكهربائية وضحت أن شرائح CdS المحضرة بتقنية الحمام الكيميائي تمتاز بخصائص ضوئية وكهربائية جيدة حيث أنها امتازت بشفافية جيدة للضوء المرئي و ناقلية عالية ، كما امتازت بناقلية جيدة تحت الإنارة و هذا ما يجعلنا نقترح أن شرائح CdS المحضرة بالطريقة المعتمدة لها حظوظ جيدة في استعمالها لصناعة الخلايا الشمسية ذات الشرائح الرقيقة.

الكلمات المفتاح : الشرائح الرقيقة - CdS - أنصاف النواقل II.VI - الحمام الكيميائي - الخلايا الشمسية.

Annexe

Annexe I**Principes fondamentaux et terminologie de base****1. pH d'une solution chimique**

Le pH d'une solution est le logarithme négatif de la concentration d'ions d'hydrogène H^+ (ou d'ions d'hydronium H_3O^+) dans la solution (le pH d'une solution aqueuse est une mesure de l'équilibre acide-base réalisé par différents composés dissous) [1] :

$$pH = - \log [H^+] \quad (\text{A.1})$$

Les concentrations sont indiquées par des crochets; donc $[H^+]$ désigne la concentration des ions d'hydrogène. Le pH de l'eau pure à 25 ° C vaut 7. La plupart (mais pas toutes) des réactions de dépôt chimique (DC) aient lieu dans des solutions basiques, dont le pH est compris entre 9 et 12. Puisque les hydroxydes intermédiaires sont souvent importants dans le dépôt chimique, il est nécessaire de noter qu'un pH de 10 est équivalent à la concentration d'ion d'hydroxyde de 10^{-4} à 25 °C (car le produit ionique de l'eau, $[H^+].[HO^-] = 10^{-14}$ à cette température). Ainsi la concentration de $[HO^-]$ varie en fonction de la température pour n'importe quelle valeur de pH.

Le pH de l'eau pure (distillée), est très sensible même à de faibles concentrations des acides et des bases. Une goutte d'acide sulfurique concentré (par exemple) ajouté à un litre d'eau va changer le pH de 4 unités (de 7 à 3). Le pH de la solution peut être stabilisé par un tampon (complexant ou buffer); l'ajout (pas trop grand) de quantités d'acide ou de base à une solution tamponnée n'affectera pas beaucoup le pH. Les tampons (les complexants) sont souvent des mélanges des acides faibles ou des bases et leurs sels. Un exemple commun dans le dépôt chimique est l'utilisation d'un sel d'ammonium ($NH_4^+ + X^-$) pour contrôler le pH d'une solution [1].

2. Produit de solubilité K_{sp}

Un concept nécessaire pour comprendre les mécanismes du dépôt chimique est celui du produit de solubilité (K_{sp}). Ce dernier donne la solubilité d'un sel ionique faiblement soluble à l'équilibre (A.2) (sel considéré insoluble tel que CdS) [2]:



(où l'indice inférieur s représente l'état solide).

Le CdS se dissout dans l'eau pour donner une faible concentration des ions Cd^{2+} et S^{2-} . Cette concentration est définie par le produit de solubilité, K_{sp} le produit des concentrations des ions dissous :

$$K_{sp} = [Cd^{2+}] [S^{2-}] \quad (\text{A.3})$$

ou plus généralement, pour la dissolution (A.4), le K_{sp} est donné par (A.5) :



$$K_{sp} = [M^{n+}]^a [X^{m-}]^b \quad (\text{A.5})$$

Plus le sel est plus soluble, plus le produit d'ion est grand et plus le K_{sp} est grand.

Une liste des valeurs approximatives de K_{sp} pour certains semi-conducteurs et sels utilisés dans le processus (DC) est donnée dans le tableau A.1:

Solide	K_{sp}	Solide	K_{sp}	Solide	K_{sp}	Solide	K_{sp}
Ag ₂ S	3.10^{-50}	CdSe	4.10^{-35}	FeS	10^{-18}	Pb(OH) ₂	$10^{-15}-10^{-20}$
Ag ₂ Se	10^{-54}	CdTe	10^{-42}	HgS	6.10^{-53}	PbS	10^{-28}
AgCl	2.10^{-10}	Co(OH) ₂	5.10^{-15}	HgSe	4.10^{-59}	PbSe	10^{-37}
AgBr	8.10^{-13}	CoS	10^{-21}	In(OH) ₃	6.10^{-34}	Sn(OH) ₂	5.10^{-28}
AgI	10^{-16}	CuOH	1.10^{-14}	In ₂ S ₃	6.10^{-76}	Sn(OH) ₄	1.10^{-56}
As ₂ S ₃	2.10^{-22}	Cu(OH) ₂	2.10^{-20}	Mn(OH) ₂	5.10^{-13}	SnS	10^{-26}
Bi(OH) ₃	6.10^{-31}	Cu ₂ S	10^{-48}	MnS	10^{-13}	SnS ₂	6.10^{-57}
Bi ₂ S ₃	10^{-100}	CuS	5.10^{-36}	Ni(OH) ₂	3.10^{-16}	SnSe	5.10^{-34}
Bi ₂ Se ₃	10^{-130}	CuSe	2.10^{-40}	NiS	10^{-21}	Zn(OH) ₂	10^{-16}
Cd(OH) ₂	22.10^{-14}	Fe(OH) ₂	5.10^{-17}	NiSe	2.10^{-26}	ZnS	3.10^{-25}
CdS	10^{-28}	Fe(OH) ₃	3.10^{-39}	PbCO ₃	10^{-13}	ZnSe	10^{-27}

Tableau A.1 : Valeurs du produit de solubilité (à 25 °C) pour des composés concernant le DC [2].

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

Le concept de produit de solubilité au DC est souvent utile pour avoir une idée sur la concentration exigée des ions en solution avant qu'il n'y ait précipitation. Ainsi, pour le CdS, avec une valeur de K_{sp} de 10^{-28} (Tableau A.1):

$$[Cd^{2+}][S^{2-}] = 10^{-28} \text{ M.} \quad (\text{A.6})$$

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



l'énergie libre de dissolution est donnée par :

$$\Delta G^0 = a\Delta G^0(aM^{c+}(aq)) + b\Delta G^0(X^{d-}(aq)) - \Delta G^0(M_aX_b(s)) \quad (\text{A.8})$$

et d'après :

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_{sp} \quad (\text{A.9})$$

on tire la constante K_{sp} :

$$\text{Ln}K_{sp} = -\frac{\Delta G^0}{RT} \quad (\text{A.10})$$

Puisque le K_{sp} est une quantité thermodynamique, le produit d'ions confirme la présence de la précipitation. Cependant, dans la pratique, le produit de solubilité nous renseigne sur l'existence ou non de la précipitation dans la plupart des cas.

Les réactions DC procèdent parfois par l'intermédiaire d'un hydroxyde métallique; la concentration des ions HO^- dans la solution est particulièrement importante dans ces cas. Puisque la plupart des réactions DC sont effectuées dans des solutions aqueuses, la concentration de dépôt est donnée par le pH de la solution.

Toute augmentation (diminution) de pH provoque une augmentation (diminution) de la concentration de HO^- . Ceci signifie que la formation d'un hydroxyde métallique (comme colloïde ou comme précipité) dans la solution aqueuse dépendra fortement de la température quand le produit des ions libres métalliques et des ions de HO^- est très proche de celui de la solubilité d'hydroxyde.

3. Complexation

La plupart des réactions DC sont effectuées dans une solution alcaline. Pour empêcher la précipitation des hydroxydes métalliques, on ajoute un agent complexant (souvent appelé un ligand, puisque les agents complexants aux cations (des ions positifs) sont des donneurs d'électrons). Le complexant réduit également la concentration des ions libres métalliques, qui aide à empêcher la précipitation rapide en solution du composé souhaité [3].

Si l'hydroxyde d'ammonium ($\text{NH}_4^+ + \text{HO}^-$) — c'est un complexant pour le Cd dans le DC — est ajouté en grande quantité à une solution de $\text{Cd}(\text{OH})_2$, le $\text{Cd}(\text{OH})_2$ va se dissoudre. L'équilibre de cette réaction pour former le complexe de tétraamine de cadmium est donné par :



et la constante de stabilité, K_s , par :

$$K_s = \frac{[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+}]}{[\text{Cd}^{2+}] [\text{NH}_3]^4} = 1,3 \times 10^7 \quad (\text{A.12})$$

Annexe II

Quelques propriétés physiques et chimiques des solutions utilisées

1. Thiourée SC(NH₂)₂

La présente fiche [4], donne les différentes propriétés physiques et chimiques de la Thiourée :

Propriétés physiques et chimiques de la Thiourée

Nom IUPAC: Thiocarbamide; Thiourea; Pseudothiourea; Isothiourea

Apparence: Cristaux blancs.

Odeur: Inodore

Formule moléculaire : CS(NH₂)₂

Masse molaire moléculaire : 76,12 g/mol

Densité: 1,41

Point de fusion: 175 – 177 °C

Point d'ébullition: 150 – 160 °C

Solubilité: Aucune information découverte.

Conséquences éventuelles sur la Santé (Toxicologie) :

Inhalation : Provoque une irritation des voies respiratoires. Les symptômes peuvent inclure la toux, l'essoufflement.

Ingestion: Nocif en cas d'ingestion. Peut affecter la moelle osseuse et par conséquent la numération des leucocytes, des hématies, et des plaquettes.

Contact avec la Peau: Provoque une irritation, une rougeur et des douleurs. Peut aussi provoquer des éruptions cutanées d'origine allergique. La lumière du soleil peut aggraver l'allergie de la peau.

Contact avec les Yeux: Provoque une irritation, une rougeur, et des douleurs.

Exposition Chronique: Une exposition chronique peut provoquer une lésion hépatique et un goitre (un grossissement de la glande thyroïdienne). Peut affecter la moelle osseuse qui peut provoquer un dommage du sang. Le matériau est un éventuel carcinogène chez les humains.

Aggravation des Affections Préexistantes: Les personnes présentant des problèmes de peau préexistants peuvent être plus sensibles à cette substance.

2. Hydroxyde d'ammonium NH₄OH

La présente fiche [5], donne les différentes propriétés physiques et chimiques de l'Hydroxyde d'Ammonium :

propriétés physiques et chimiques de l'Hydroxyde d'Ammonium

Nom IUPAC : Hydrate d'ammonium, Ammoniac, solution aqueuse d'Ammonium.

Apparence : Liquide très volatil, incolore dégageant des vapeurs à odeur caractéristique et piquante d'ammoniac (d'odeur acre).

Formule moléculaire : NH_4OH

Masse molaire moléculaire: 35,1 g/mol

Point d'ébullition : (25%) 38 °C

Point de fusion : (25%) -58 °C

Point d'évaporation : 80 °C

Densité relative (eau = 1) : (25%) 0,9

Solubilité dans l'eau : miscible

Tension de vapeur à 20 °C : (25%) 48 KPa

Densité de vapeur relative (air = 1) : 0,6-1,2

Inflammabilité et explosibilité :

Inflammabilité : Le risque d'incendie provoqué par l'ammoniac est relativement faible. Il doit être mis en contact avec des matériaux ou une surface ayant une température de 651 °C avant de s'enflammer de lui-même. Cependant, la présence d'huile ou d'autres matières combustibles peut accroître le risque d'incendie en abaissant cette température d'auto ignition. L'ammoniac peut s'enflammer au contact des agents oxydants forts.

Explosibilité : L'ammoniac nécessite une concentration d'au moins 15 % dans l'air (150 000 ppm : concentration mortelle) et la présence d'une source d'ignition pour exploser. L'ammoniac peut exploser au contact des agents oxydants forts.

3. Sulfate de Cadmium ($\text{CdSO}_4, 5\text{H}_2\text{O}$)

La présente fiche [6], donne les différentes propriétés physiques et chimiques de Sulfate de Cadmium :

Propriétés physiques et chimiques de Sulfate de Cadmium

Nom IUPAC : Sulfate de Cadmium.

Apparence : solide blanc hygroscopique.

Formule moléculaire : $(\text{CdSO}_4, 5\text{H}_2\text{O})$

État physique : Solide

Masse moléculaire : 208,46 (g/mole)

Densité : 4,691 g/cm³ à 20°C

Point de fusion : 1000 °C

Solubilité : 764 g/L (eau)