

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

**UNIVERSITE DE JIJEL**

*Faculté des Sciences et de la Technologie*

*Département de Génie des procédés*

**Thèse de Doctorat en sciences**

*Spécialité : Génie des Procédés*

*Option : Génie des Matériaux*

*Présentée par*

**CHABOU Nadjat**

Thème

**ELABORATION ET CARACTERISATION DES COUCHES MINCES  
DE SEMICONDUCTEURS BINAIRES, CAS DE SULFURE DE  
ZINC.**

Soutenance prévue le **14/ 06/ 2020**

**Salle de conférence (bibliothèque centrale)**

Devant le jury :

Président      **Mr.BOUTAOUI ,Noureddine**, Professeur, Univ de Jijel  
Rapporteur    **Mr.BIROUK Boubekour**, Professeur,Univ de Jijel  
Examineur    **Mr.DJOUADI djamel**, Professeur,Univ de Bejaia  
Examineur    **Mr.ZAABAT Mourad**, Professeur, Univ d'Oum el Bouaghi.

Cette étude est dédiée à l'âme de

*mon père **SALAH**,*

*mon frère **REMY**,*

*qui nous ont quitté trop tôt*

## REMERCIEMENTS

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

*J'adresse mes sincères remerciements à Monsieur **Boubekeur BIROUK** professeur à l'université de JIJEL de m'avoir encadré pendant ces années. Je le remercie pour son savoir-faire, ses conseils, sa disponibilité et sa patience. Je lui exprime également toute ma reconnaissance pour la confiance qu'il m'a accordée, il m'a laissé la liberté nécessaire pour réaliser de nombreuses expériences. Cela a contribué à la richesse de mon travail de thèse.*

*Je tiens également à remercier très chaleureusement Monsieur **M. S. AIDA**, de m'avoir accueilli et permis de réaliser une partie du travail expérimental au Laboratoire de Physique des couches minces et interfaces de l'Université de Constantine. Je le remercie pour ses encouragements, ses discussions sympathiques et encourageantes et aussi pour ses qualités scientifiques et humaines.*

*Une partie de caractérisation des échantillons a été effectuée au sein de l'institut : ICTEAM de l'université catholique de Louvain (UCL), Louvain-La-Neuve, Belgium, Toute mon profond respect à Monsieur **Jean .Pierre. RASKIN** le Professeur l'université catholique de Louvain (UCL). Ce sentiment est inspiré par l'intérêt et la gentillesse qu'il m'a manifestés au cours de ma thèse, tout particulièrement lors de la rédaction de mon article.*

*J'exprime toute ma gratitude à Monsieur **A. AZIZI** professeurs à l'université Sétif pour m'avoir permis de caractériser quelques échantillons par AFM.*

*J'adresse également mes remerciements à toutes les personnes qui m'ont aidée à caractériser les échantillons élaborés : Monsieur **Younes DEBAH** de la PFT-ST (plateforme des sciences et technologie) l'université des Frères Mentouri-Constantine pour la caractérisation de nos échantillons par diffraction des rayons X, Madame **Amina MERZOUKI**- Université d'Oum Bouhaghi pour les observations AFM. Je remercie Monsieur **L .BEN IDIR** ingénieur à l'Université A. MIRA - Béjaïa pour sa contribution aux mesures de diffractions des rayons X (DRX). Je tiens aussi à exprimer mes vifs remerciements à Monsieur **Noureddine BOUTAOUI** Professeur à Université Mohamed Seddik Ben Yahia - Jijel et Monsieur **RAOUANA** pour toutes les mesures électriques effectuées sur mes échantillons.*

*Je suis honoré que Monsieur **Noureddine BOUTAOUI**, Professeur. à l'Université, de Jijel ait accepté de présider le jury de ma thèse. Je le remercie chaleureusement.*

*Je remercie aussi Monsieur **Mourad ZAABAT**, Professeur. à l'Université d'Oum el Bouaghi, Monsieur **Djamel DJOUADI**, Professeur. à l'Université de Bejaia, et Madame, **Amina MERZOUKI**, Maître de Conférences à l'Université d'Oum el Bouaghi, d'avoir accepté de faire partie du jury de cette thèse en qualité d'examineurs. Que leurs remarques et leurs critiques soient les bienvenues.*

*Je voudrais remercier mon frère, **Tarik CHABOU** pour son aide en informatique et pour ces qualités humaines. Je ne crois pas me tromper en disant qu'il a une valeur inestimable pour moi.*

*Je ne peux terminer sans remercier ma famille pour le constant et précieux soutien, moral et matériel, qu'ils m'ont apporté tout au long de mes études. À l'âme de **Mon Père** qui m'a appris les valeurs d'honneur, de respect, de modestie, de sincérité et d'amour du savoir illuminant le chemin de ma vie. À **Ma Mère** qui a su m'épauler chaque jour de cette thèse qui a su respecter mes décisions, qui m'a constamment encouragée dans les moments difficiles. A **Mes Enfants, Mon mari Ma Sœur , Ma Belle Sœur** qui m'ont toujours soutenus. : **MERCI ! ... MERCI !...***



<b>Table des matières</b>	<b>Page</b>
<b>Sommaire</b>	
Liste des figures	
Liste des tableaux	
<b>Introduction générale.....</b>	<b>1</b>
Référence.....	5
 <i>Chapitre I Matériaux et technologie photovoltaïque</i> 	
<b>I.1.Introduction.....</b>	<b>6</b>
<b>I.2.Généralités sur la photovoltaïque.....</b>	<b>6</b>
I.2.1. L'effet photovoltaïque.....	6
1.2.2. Les Différentes filières des cellules photovoltaïques en couches minces.....	7
1.2.3. La cellule photovoltaïque en couche mince à base de CIS/CIGS.....	8
1.2.4. Les principales composantes de la cellule à base de CIGS.....	9
1.2.4.1 Couches tampons dans l'empilement photovoltaïque CIGS.....	10
a. Rôle des couches tampons dans les cellules solaires à base de CIGS.....	10
b. Critères de sélection d'une couche tampon.....	11
c. Type de couche tampons utilisés dans les cellules solaires .....	11
<b>I.3. Propriétés générales de ZnS.....</b>	<b>14</b>
I.3.1. Propriétés structurales et cristallographiques.....	14
I.3.1.1.Structure blende.....	16
I.3.1.2.Structure wurtzite.....	17
I.3.2.Propriétés optiques.....	21
I.3.3. Propriétés thermiques.....	26
I.3.4. Propriétés électriques des couches de ZnS.....	26
<b>I.4.Applications de ZnS en couche minces.....</b>	<b>31</b>
I.4.1.Photovoltaïque.....	31
I.4.2.Diode électroluminescence(LED).....	31
I.4.3.Diodes laser.....	32
<b>I.5.Conclusion.....</b>	<b>33</b>

**Références du Chapitre I .....34**

---

***Chapitre II      Techniques expérimentales et moyens de caractérisation***

**II.1.Introduction.....39**

**II.2. Technique expérimentale d'élaboration des couches minces de ZnS.....39**

II.2.1. Bref historique de la Technique de dépôt en bain chimique..... 39

II.2. 2.Développement de la CBD et de ses applications.....40

II.2. 3.Principe de base de la CBD.....43

II.2. 4.Choix de la CBD.....44

II.2. 5. Paramètres influençant le processus de dépôt par CBD.....44

II.2. 5.1. Temps de dépôt.....45

II.2. 5.2. Température de déposition.....46

II.2. 5.3. Agent complexant.....47

II.2. 5.4.Nature et concentration des réactifs.....48

II.2. 5.5. pH du bain chimique.....49

II.2.5.6.Nature du substrat.....50

**II.3.Synthèse de couches minces de ZnS par bain chimique.....51**

II.3.1. Dispositif expérimental de technique CBD..... 51

II.3 2. Préparation des échantillons.....52

II.3.2.1. Choix des substrats.....52

II.3.2.2. Préparation des substrats.....53

II.3.2.3. Préparation des solutions précurseurs.....54

II.3.3.Déroulement expérimental des dépôts.....55

**II.4.Techniques de caractérisation.....60**

II.4.1.Profilomètre.....60

II-4-2.Diffraction des rayons X (DRX).....60

II.4.3.Caractérisation morphologique de surface et composition des films.....65

II.4.3.1. Microscopie électronique à balayage (SEM).....65

II.4.3.2.L'analyse par dispersion de rayons X (E.D.S: Energy Dispersive Spectroscopy).....	67
II.4.3.3. Microscope à force atomique (AFM).....	68
II.4.4. Spectroscopie UV-Visible.....	69
II.4.5 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).....	72
II.4.6 Mesure électrique.....	73
<b>II.5.Conclusion.....</b>	<b>74</b>
<b>Références du Chapitre II.....</b>	<b>75</b>

---

### *Chapitre III Résultats expérimentaux et discussions*

<b>III.1.Introduction.....</b>	<b>79</b>
<b>III.2.Effet du temps de dépôt sur les propriétés des couches ZnS.....</b>	<b>79</b>
<b>III.2.1. Cinétique de croissance des films.....</b>	<b>80</b>
<b>III.2.2.Caractérisation structurale.....</b>	<b>83</b>
<b>III.2.2.1.Cas de la croissance sur le substrat verre.....</b>	<b>83</b>
<b>III.2.2.2.Cas de la croissance sur le substrat silicium.....</b>	<b>85</b>
a.Taille des grains et contraintes.....	88
<b>III.2.3. Propriétés morphologiques.....</b>	<b>90</b>
<b>III.2.3.1. Caractérisation morphologique par microscopie MEB.....</b>	<b>90</b>
a.Cas de croissance sur le substrat verre.....	90
b.Cas de croissance sur le substrat silicium.....	93
<b>III.2.4. Analyse de la composition.....</b>	<b>94</b>
<b>III.2.4.1.Analyse EDX.....</b>	<b>94</b>
<b>III.2.4.2.Analyse transformée de Fourier FTIR.....</b>	<b>95</b>
<b>III.2.5.Propriétés optiques.....</b>	<b>97</b>
<b>III.2.5.1.Transmittance.....</b>	<b>97</b>
<b>III.2.5.2.Gap optique et énergie d'Urbach.....</b>	<b>100</b>
<b>III.2.5.3.Indice de réfraction.....</b>	<b>104</b>
<b>III.2.6. Propriétés électriques.....</b>	<b>108</b>
<b>III.2.6.1.Conductivité électrique.....</b>	<b>108</b>
<b>III.3.Effet de la température de dépôt sur les propriétés des couches ZnS.....</b>	<b>110</b>

<b>III.3.1.</b>	<b>Cinétique de croissance des films.....</b>	<b>110</b>
<b>III.3.1.1</b>	<b>Détermination de l'énergie d'activation.....</b>	<b>112</b>
<b>III.3.2.</b>	<b>Propriétés structurales .....</b>	<b>113</b>
<b>III.3.2.1</b>	<b>Cas de la croissance sur le substrat silicium.....</b>	<b>113</b>
a.	Taille des grains et contraintes.....	116
<b>III.3.3.</b>	<b>Caractérisation morphologiques.....</b>	<b>119</b>
<b>III.3.3.1.</b>	<b>Caractérisation des surfaces par MEB.....</b>	<b>119</b>
<b>III.3.3.2.</b>	<b>Caractérisation des surfaces par microscopie AFM.....</b>	<b>120</b>
<b>III.3.4.</b>	<b>Analyse de la composition chimique.....</b>	<b>123</b>
<b>III.3.4.1.</b>	<b>Analyse EDAX.....</b>	<b>123</b>
<b>III.3.4.2.</b>	<b>Analyse par la transformée de Fourier Infrarouge (FTIR).....</b>	<b>125</b>
<b>III.3.5.</b>	<b>Propriétés optiques.....</b>	<b>127</b>
<b>III.3.5.1.</b>	<b>Transmittance.....</b>	<b>127</b>
<b>III.3.5.2.</b>	<b>Gap optique et désordre.....</b>	<b>129</b>
<b>III.3.5.3.</b>	<b>Indice de réfraction.....</b>	<b>132</b>
<b>III.3.6.</b>	<b>Propriétés électriques.....</b>	<b>133</b>
<b>III.4.</b>	<b>Effet du recuit sur les propriétés physiques des couches minces de sulfure.....</b>	<b>135</b>
<b>III.4.1.</b>	<b>propriétés structurales.....</b>	<b>136</b>
<b>III.4.2.</b>	<b>Caractérisation morphologiques.....</b>	<b>140</b>
<b>III.4.2.1.</b>	<b>Caractérisation morphologique par microscopie MEB.....</b>	<b>140</b>
<b>III.4.2.2.</b>	<b>Caractérisation morphologique par microscopie AFM.....</b>	<b>141</b>
<b>III.4.3.</b>	<b>Analyse de la composition.....</b>	<b>145</b>
<b>III.4.3.1.</b>	<b>Analyse EDX.....</b>	<b>145</b>
<b>III.4.3.2.</b>	<b>Analyse transformée de Fourier Infrarouge (FTIR).....</b>	<b>146</b>
<b>III.4.4.</b>	<b>Propriétés optiques.....</b>	<b>148</b>
<b>III.4.4.1.</b>	<b>Transmittance.....</b>	<b>148</b>
<b>III.4.4.2.</b>	<b>Gap optique et désordre.....</b>	<b>150</b>
<b>III.4.4.3.</b>	<b>Indice de réfraction.....</b>	<b>154</b>
<b>III.4.5.</b>	<b>Propriétés électriques.....</b>	<b>155</b>
<b>III.5.</b>	<b>Effet du multidépôt sur les propriétés physiques des couches minces de ZnS.....</b>	<b>158</b>
<b>III.5.1.</b>	<b>Cinétique de croissance des films ZnS.....</b>	<b>158</b>

## Table des matières

---

<b>III.5.2.</b> propriétés structurales.....	159
<b>III.5.3.</b> Analyse de la composition.....	161
III.5.3.1.Analyse EDX.....	161
III.5.3.2.Analyse transformée de Fourier FTIR.....	162
III.5.4.Caractérisation morphologique par microscopie MEB .....	163
<b>III.5.54.</b> Propriétés optiques.....	164
<b>III.5.5.1.</b> Transmittance.....	164
<b>III.5.5.2.</b> Gap optique et désordre.....	165
<b>III.5.5.3.</b> Indice de réfraction.....	166
<b>III.6.</b> Conclusion.....	<b>167</b>
<b>Références du Chapitre III</b> .....	<b>169</b>
<b>Conclusion générale et perspectives</b> .....	<b>176</b>
Résumé	
Summary	

## Liste des Figures

### *Introduction générale.*

<b>Figure 1 :</b> Répartition des sources de l'électricité consommée au niveau mondial, en 1973 et en 2010.....	1
<b>Figure 2 :</b> Estimation du potentiel annuel de l'énergie solaire en comparaison avec la demande énergétique mondiale, ainsi que les ressources d'énergie totales fossiles et nucléaires disponibles.....	2
<b>Figure 3 :</b> Evolution de la capacité de l'énergie solaire photovoltaïque mondiale (2004 - 2014).....	3

### **Chapitre I**

<b>Figure. I.1</b> Evolution de la capacité annuelle installée en puissance cumulée des installations photovoltaïques entre 2000 et 2014.....	7
<b>Figure. I.2 :</b> Récapitulation des meilleurs performances obtenus des différentes technologies photovoltaïques existante au niveau de laboratoire ou industrialisé depuis 1975 jusqu'à 2015.....	8
<b>Figure. I. 3.</b> Rendements de conversion record des différentes technologies de cellules solaires en couche mince en cellule et en module.....	9
<b>Figure. I.4 :</b> Schéma de l'empilement des différentes couches d'une cellule solaire à base de CIGS.....	10
<b>Figure. I.5 :</b> Rendements records des cellules à couches tampon alternatives en fonction de la technique de dépôt.....	14
<b>Figure. I.6 :</b> Sulfure de zinc massif sous forme naturelle.....	15
<b>Figure. I.7 :</b> Structure cristallographique du ZnS : structure blende : les atomes S sont présentés comme de grandes sphères grises, les atomes de Zn sont les petites sphères blanches.....	16
<b>Figure. I.8:</b> Structure cristallographique du ZnS : structure hexagonale : les atomes S sont présentés comme de grandes sphères grises, les atomes de Zn sont les petites sphères noires.....	17
<b>Figure. I.9 :</b> Spectres typique de DRX des films ZnS.....	20
<b>Figure I. 10 :</b> Spectre de DRX des films ZnS déposés par CBD,(a): sans recuit et (b): après recuit à 500°C.....	21
<b>Figure. I. 11 :</b> Variation du gap optique des films ZnS préparés par CBD après recuit (a)sous vide (b).....	25
<b>Figure. I. 12 :</b> Variation de la résistivité des films ZnS en fonction de l'épaisseur par la technique CBD.....	28
<b>Figure. I.13</b> Variation de la conductivité électrique en fonction du pH solution des films ZnS.....	29
<b>Figure. I. 14 :</b> Résistivité des films ZnS :(a) Influence du PH sur les films élaborés par CBD (b) Influence de la température du substrat des films élaborés par EBE.....	30

## **Chapitre II**

<b>Figure. II.1:</b> Evolution du nombre de publications relatives du nano-ZnS et ZnO.....	42
<b>Figure II.2:</b> Variation de l'épaisseur des films minces élaborés par CBD en fonction du temps de dépôt.....	46
<b>Figure. II.3:</b> Images MEB des couches minces de ZnS élaborées par CBD sur des substrats de Si <sub>3</sub> N <sub>2</sub> utilisant différentes sources de Zinc : (a) ZnAc, (b) ZnSO <sub>4</sub> , (c) Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .....	51
<b>Figure. II.4 :</b> Montage expérimental utilisé pour le dépôt des films minces ZnS par CBD.....	52
<b>Figure. II.5:</b> Lame de verre utilisée comme substrat pour nos couches minces.....	53
<b>Figure. II.6 :</b> Schéma de principe de formation du film ZnS par le procédé CBD.....	57
<b>Figure. II.7 :</b> Mesure de l'épaisseur par un profilométrie.....	60
<b>Figure. II.8:</b> Schéma de principe de diffraction des rayons X par un réseau cristallin.....	61
<b>Figure. II.9:</b> a- Représentation schématique d'un montage de diffraction des rayons X en incidence rasante. b- Principe de fonctionnement du diffractomètre en mode $\theta$ -2 $\theta$ .....	62
<b>Figure. II.10 :</b> Schémas de principe de microscope électronique à balayage (à gauche) et de l'interaction entre un faisceau d'électron et la surface d'un échantillon (à droite).....	66
<b>Figure. II.11 :</b> Exemple d'un spectre de dispersion en énergie des rayons X pour un film de ZnS. Identification des éléments présents.....	67
<b>Figure II.12:</b> Schéma de fonctionnement de L'AFM.....	68
<b>Figure. II.13 :</b> Photographie du spectrophotomètre UV-Visible (UV 3101 PC type Shimadzu), et illustration du principe de la spectrophotométrie.....	69
<b>Figure. II.14 :</b> Détermination du gap d'énergie par extrapolation à partir de la variation de $(ah\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ pour une couche mince de ZnS.....	71
<b>Figure. II.15 :</b> Détermination du désordre par extrapolation à partir de la variation de $\ln \alpha$ en fonction de $h\nu$ pour une couche mince de ZnS.....	72
<b>Figure. II.16:</b> Photographie de Spectromètre infrarouge type Shimadzu IRAffinity-1(a), la Pastilleuse (b).....	73
<b>Figure. II.17 :</b> Photographie du dispositif quatre pointes, modèle JANDEL RM 3000 et illustration du principe de la méthode des quatre pointes.....	74

## **Chapitre III**

<b>Figure. III.1 :</b> Variation de l'épaisseur des films ZnS préparés à différents temps de dépôt pour les deux précurseurs étudiés.....	80
<b>Figure III.2 :</b> Taux de croissance des films minces de ZnS en fonction du temps de dépôt pour les deux précurseurs étudiés.....	82
<b>Figure. III.3 :</b> Spectres de diffraction des rayons X des couches minces ZnS déposées sur un substrat de verre à T =80 °C pendant 90min à partir de sulfate de zinc :(a)avant recuit, (b) après recuit à 300°C.....	84

## Liste des Figures

<b>Figure. III.4 :</b> Spectres de diffraction des rayons X des couches minces ZnS déposées sur un substrat de verre à $T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$ pendant 150 min à partir de chlorure de zinc :(a) avant recuit, (b) après recuit à $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ .....	85
<b>Figure. III.5 :</b> Diagrammes des couches minces de ZnS en fonction du temps de dépôt déposées silicium à partir du chlorure de zinc.....	86
<b>Figure. III.6 :</b> Spectres de diffraction de rayons X en incidence rasante des couches minces de ZnS en fonction du temps de dépôt déposées sur des substrats silicium partir de sulfate de zinc.....	88
<b>Figure. III.7 :</b> Images MEB des films ZnS déposés sur des substrats en verre pour différentes Temps de dépôt: (a) $t = 60\text{ min}$ , (b) $t = 90\text{ min}$ , (c) $T = 120\text{ min}$ , (d) $t = 150\text{ min}$ .....	91
<b>Figure. III.8 :</b> Images MEB des films ZnS déposés sur des substrats silicium pour différentes Temps de dépôt: (a) $t = 60\text{ min}$ , (b) $t = 90\text{ min}$ , (c) $T = 120\text{ min}$ , .....	93
<b>Figure. III. 9 :</b> Spectres EDX ( 10 et 11 keV) typiques de l'échantillon ZnS déposé à $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ pour différentes temps de dépôt: (a) $t = 60\text{ min}$ , (b) $t = 90\text{ min}$ . .....	95
<b>Figure. III.10 :</b> Spectre FTIR typique des films ZnS pour différents temps de dépôt sur substrat silicium à partir de :(a) Chlorure de zinc (b) Sulfate de zinc (c) Chlorure de zinc sur substrat Verre.....	97
<b>Figure. III.11 :</b> (a,b) spectres de transmission des couches s ZnS préparées à différents temps de dépôt à partir de sulfate de zinc et chlorure de zinc respectivement (c,d) Variation de transmittance et de l'épaisseur de ZnS à 600nm à partir de sulfate de zinc et chlorure de zinc respectivement.....	98
<b>Figure. III. 12 :</b> La variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ pour détermination du gap d'énergie des couches minces ZnS déposées à différents temps de dépôt à partir de chlorure de zinc.....	100
<b>Figure. III.13 :</b> Variation du gap optique et la taille de grains en fonction du temps de dépôt.....	102
<b>Figure. III.14 :</b> Variation du gap optique et de l'énergie d'Urbach en fonction du temps de dépôt des films minces de ZnS déposés à $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ pour deux précurseurs (a) à partir de chlorure de zinc. (b) à partir de sulfate de zinc. ....	103
<b>Figure. III.15 :</b> variation de l'indice $n$ avec la longueur d'onde pour différents temps de dépôt des couches mince ZnS.....	104
<b>Figure. III.16 :</b> L'indice de réfraction des couches minces de ZnS en fonction du temps de dépôt pour les deux précurseurs de zinc utilisés.....	105
<b>Figure. III.17 :</b> Variation du désordre et l'indice de réfraction en fonction du temps de dépôt.....	106
<b>Figure. III.18 :</b> Indice de réfraction des films de ZnS déposés pour différents temps comme des fonctions du carré de la longueur d'onde du rayonnement visible.....	107
<b>Figure. III. 19 :</b> Variation des coefficients $a, b, c, d, g, h$ et $p$ comme des fonctions du temps de dépôt de ZnS-CBD(les lignes en tirés illustrent un comportement du type gaussien).....	107
<b>Figure. III. 20 :</b> Evolution de la conductivité électrique des films ZnS en fonction du temps de dépôt à partir de chlorure de zinc. ....	109
<b>Figure. III.21 :</b> Evolution de la conductivité électrique des films ZnS en fonction du temps de dépôt à partir des deux précurseurs.....	110
<b>Figure. III.22 :</b> Influence de la température de dépôt sur la vitesse de croissance des films ZnS pour les deux précurseurs (sulfate de zinc et chlorure de zinc).....	112
<b>Figure. III. 23 :</b> Variation de la vitesse de croissance des films ZnS déposés pendant 90 min en fonction de la température de la solution. L'insert du graphe montre le logarithme du taux de déposition en fonction de $(1000/T)$ .....	113

## Liste des Figures

<b>Figure. III.24 :</b> Spectres de DRX des couches minces ZnS déposées sur le substrat de silicium pour différentes températures de dépôt à partir de chlorure de zinc.....	115
<b>Figure. III.25 :</b> Spectres de diffraction de rayons X en incidence rasante des couches minces ZnS déposées sur le substrat de silicium pour différentes températures de dépôt à partir de sulfate de zinc.....	116
<b>Figure. III.26 :</b> La variation de la taille des cristallites en fonction de la température du bain pour les deux précurseurs étudiés.....	118
<b>Figure. III.27.</b> Variation des déformations (ou contraintes) dans les films ZnS en fonction de la température de la solution.....	118
<b>Figure. III.28 :</b> Image MEB des échantillons ZnS déposée à différentes températures de solution (a : 70, b : 75 et c : 80°C).....	119
<b>Figure. III. 29 :</b> Image MEB des échantillons ZnS déposée à 85°C à partir de sulfate de zinc. (a) Topographies (2D) la couche mince ZnS. (b) Micrographie prise sur la tranche de la couche mince ZnS.....	120
<b>Figure. III.30 :</b> Images AFM en 2D et 3D (sur 5 µm X 5 µm) des couches ZnS déposées sur du verre à différentes températures de solution à partir de sulfure de zinc (a : 70, b : 75, c : 80 et d : 85°C)....	121
<b>Figure. III.31 :</b> Images AFM en 2D et 3D (sur 5 µm X 5 µm) des couches ZnS déposées sur du verre à différentes températures de solution à partir de chlorure de zinc (a : 70, b : 75, c : 80 et d : 85°C).....	122
<b>Figure. III.32 :</b> Spectres EDX des films ZnS préparés à partir de chlorure de zinc à différentes températures de dépôt :(a)T=70°C, (b)T=75°C, (c)85°C.....	124
<b>Figure. III.33 :</b> Spectre FTIR typique d'un film ZnS déposé a différentes températures avec un temps de dépôt de 90 min.....	126
<b>Figure. III.34 :</b> Spectres de transmittance en fonction de la longueur d'onde obtenus des films ZnS préparés à différentes températures de la solution à partir de : (a)Sulfate de zinc (b) Chlorure de zinc.....	128
<b>Figure. III.35 :</b> Variation du gap optique et de l'énergie d'Urbach en fonction de la température de dépôt des films minces de ZnS déposés à 90 min pour deux précurseurs.(a) à partir de chlorure de zinc. (b) à partir de sulfure de zinc.....	130
<b>Figure. III.36 :</b> Variation du gap en fonction de la température des films de ZnS préparés à partir des deux précurseurs.....	132
<b>Figure. III.37 :</b> Variation de l'indice de réfraction en fonction de la température des films de ZnS préparés à partir des deux précurseurs.....	132
<b>Figure III.38 :</b> Variation du désordre et de l'indice de réfraction des films minces ZnS en fonction de la température de la solution déposés à partir de sulfate de zinc.....	133
<b>Figure III.39 :</b> Influence de la température de la solution sur la conductivité des films ZnS préparé à partir de sulfate de zinc.....	134
<b>Figure. III.40 :</b> Variation de la conductivité électrique en fonction de la température du bain ZnS à partir de chlorure de zinc.....	135
<b>Figure. III.41 :</b> Les spectres DRX des couches minces déposées sur verre et recuites sous air ZnS pendant une heure à différentes températures à partir de sulfate de zinc.....	138
<b>Figure. III.42 :</b> Les spectres DRX des couches minces ZnS à différentes températures de recuit à partir de chlorure de zinc.....	139
<b>Figure. III.43 :</b> Les images du MEB des couches ZnS élaboré à partir de chlorure de zinc pour différentes températures de recuit; (a): 400, (c): 500°C pour deux grossissement de ×10,000 et 30,000.....	141

## Liste des Figures

---

<b>Figure. III.44 :</b> Images AFM en 2D et 3D des films ZnS recuits à :(a) à 200°C, (b) 300°C, (c) 400°C, (d) 500°C.....	143
<b>Figure. III.45 :</b> Images AFM en 2D et 3D des films ZnS recuits à (a)200°C, (b) 300°C, (c) 500°C.....	144
<b>Figure. III.46 :</b> Spectres FTIR obtenus sur les couches minces de ZnS après recuit à différentes températures.....	147
<b>Figure. III.47 :</b> Spectres de transmittance en fonction de la longueur d'onde, des films de ZnS préparés à partir du sulfate de zinc, et recuits à différentes températures.....	149
<b>Figure. III.48:</b> Spectres de transmittance en fonction de la longueur d'onde des films de ZnS préparés à partir du chlorure de zinc, et recuits à différentes températures.....	150
<b>Figure. III.49 :</b> Variation de $(ah\nu)^2$ en fonction de l'énergie de photon $h\nu$ pour différents température de recuit des films ZnS à partir de sulfure de zinc; (a): 200°C, (b): 300°C, (c):400°C, (d): 500°C...	151
<b>Figure III.50 :</b> Variation de l'énergie de gap $E_g$ en fonction du la température de recuit.....	153
<b>Figure. III.51 :</b> Variation de l'énergie de gap $E_g$ et l'énergie d'Urbach en fonction de la température de recuit.....	154
<b>Figure. III.52 :</b> Variation de l'indice de réfraction et du désordre avec la température de recuit des films ZnS préparés à partir de sulfate de zinc.....	155
<b>Figure. III.53 :</b> Variation de la conductivité électrique en fonction de la température de recuit des couches ZnS préparées à partir de sulfate de zinc.....	156
<b>Figure. III.54 :</b> Variation de la conductivité électrique en fonction de la température de recuit des couches ZnS préparées à partir des deux précurseurs.....	158
<b>Figure. III. 55 :</b> Variation de l'épaisseur des couches minces ZnS en fonction du nombre de dépôt à partir de sulfate de zinc.....	159
<b>Figure. III.56:</b> Spectres de DRX des films de ZnS correspondant à :(a)Un (b) Deux (c)Trois dépôts.....	160
<b>Figure. III.57 :</b> variation de la taille des grains et de la largeur à mi hauteur (FWHM) du pic(200) en fonction de du nombre de dépôt.....	161
<b>Figure. III.58:</b> Spectres EDX des couches minces de ZnS préparées après deux dépôts.....	162
<b>Figure. III.59:</b> Spectre FTIR typique des couches ZnS en fonction du nombre de dépôt.....	163
<b>Figure. III.60:</b> Les images du MEB des couches ZnS élaboré à partir de sulfate de zinc après deux dépôts.....	163
<b>Figure. III. 61:</b> Spectres de transmission des couches minces de ZnS en fonction du nombre de dépôt.....	164
<b>Figure. III.62 :</b> Variation de $(ah\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ pour détermination du gap d'énergie des couches minces ZnS déposées à différents nombre dépôt à partir de sulfure de zinc.....	165
<b>Figure. III.63 :</b> La variation du gap optique et l'énergie d'Urbach du ZnS en fonction du nombre de dépôt.....	166
<b>Figure. III.64:</b> Variations de l'indice de réfraction en fonction du nombre de dépôt des couches mince ZnS.....	167

## Liste des Figures

---

## Liste des tableaux.

### Chapitre I

**Tableau I.1:** Données cristallographiques des structures sphalérite et wurtzite de ZnS.....18

**Tableau I.2:** Composition, structure et gap optique des films minces de ZnS élaborés par différentes techniques.....19

**Tableau I.3:** Influence de la nature des précurseurs, la température du bain et le temps de dépôt sur les propriétés optiques des couches minces de ZnS.....23

**Tableau I.4:** Les valeurs du gap des films minces de ZnS élaborés par différentes techniques.....24

**Tableau I.5:** Propriétés électriques et optiques de quelques sulfures métalliques obtenus par CBD.....27

**Tableau I.6:** Influence de la nature de l'agent complexant sur les propriétés électriques des films ZnS.....28

### Chapitre II

**Tableau II.1:** Récapitulatif des rendements de conversion maximum pour les cellules utilisant des couches tampons ZnS -CBD et des couches tampons alternatives.....42

**Tableau II.2 :** Quelques paramètres de dépôt et leurs effets sur les propriétés des films ZnS-CBD....45

**Tableau II.3 :** Influence de la nature de l'agent complexant sur la structure cristalline de ZnS.....48

**Tableau II.4 :** Les conditions de dépôt et le taux de croissance des couches minces de ZnS déposées par bain chimique (CBD) en utilisant des agents complexants moins toxiques.....50

**Tableau II.5 :** Composition chimique des bains utilisés pour l'élaboration des couches minces

ZnS.....54

**Tableau II.6 :** Les conditions de déposition des échantillons ZnS avec variation du temps de

dépôt.....58

**Tableau II.7:** Les conditions de déposition des échantillons ZnS avec variation de la température de dépôt sur substrat verre et silicium.....58

**Tableau II.8:** Les conditions de déposition des échantillons ZnS avec variation de la température de recuit sur substrat verre.....59

**Tableau II.9:** Les conditions de déposition des échantillons ZnS avec variation du nombre de dépôt sur substrat verre et silicium.....59

### Chapitre III

**Tableau III.1 :** Variation des paramètres de structure des films minces ZnS préparés à partir de chlorure de zinc, à différents temps de dépôt.....89

**Tableau III.2.** Variation des paramètres de structure des films minces ZnS préparés à partir de sulfate de zinc, à différents temps de dépôt.....89

**Tableau III.3 :** Variations de la taille des grains obtenus à partir de chlorure de zinc, pour différents temps de dépôt.....93

**Tableau III.4 :** Variations du gap des films de ZnS obtenus à partir de deux précurseurs ZnCl<sub>2</sub> et ZnSO<sub>4</sub>, en fonction du temps de dépôt.....100

## Liste des tableaux.

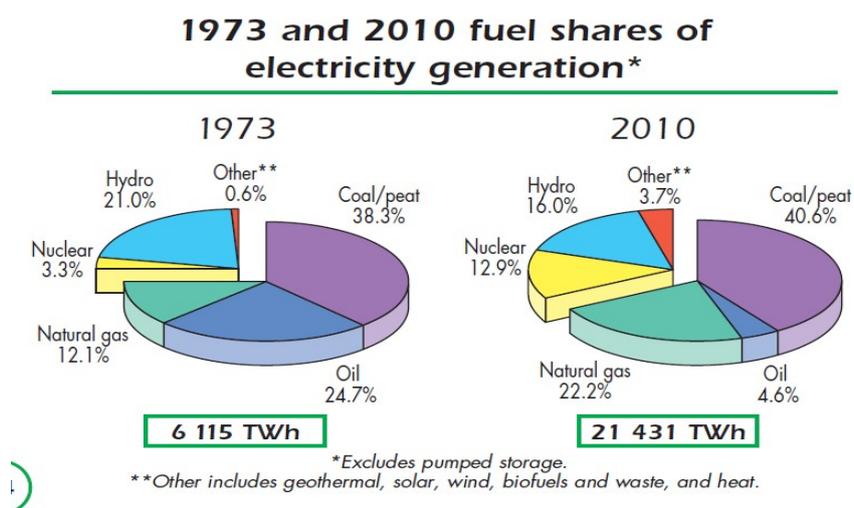
---

<b>Tableau III.5 :</b> Variations des paramètres de structure des films minces de ZnS préparés à partir de chlorure de zinc par dépôt à différentes températures.....	116
<b>Tableau III.6 :</b> Variations des paramètres de structure des films minces de ZnS préparés à partir de sulfate de zinc par dépôt à différentes températures.....	117
<b>Tableau III.7:</b> Epaisseur et rugosité des dépôts de ZnS élaborés à partir du chlorure de zinc, en fonction de la température de dépôt.....	123
<b>Tableau III .8 :</b> Rugosité des dépôts des films ZnS élaborés à partir de sulfate de zinc, en fonction de la température de dépôt.....	123
<b>Tableau III.9 :</b> Comparaison des valeurs de la conductivité des films de ZnS avec celles relevées dans d'autres travaux utilisant Na <sub>3</sub> -citrate.....	135
<b>Tableau III.10 :</b> Les propriétés structurales du film ZnS à différentes températures de recuit, calculées à partir des diffractogrammes.....	139
<b>Tableau III. 11 :</b> Rugosité et taille des grains des dépôts de ZnS élaborés à partir de sulfate de zinc, en fonction de la température de recuit.....	145
<b>Tableau III.12 :</b> Rugosité et taille des grains des dépôts de ZnS élaborés à partir de chlorure de zinc, en fonction de la température de recuit.....	145
<b>Tableau III.13 :</b> Relevés par E.D.S, de la composition chimique des couches minces de ZnS déposées à partir de sulfate de zinc, après recuit à différentes températures.....	146
<b>Tableau III.14:</b> Identification des fréquences de vibration.....	147
<b>Tableau III.15 :</b> Variations du gap des films ZnS produits à partir de deux précurseurs, avant et après recuit à différentes températures.....	151
<b>Tableau III.16 :</b> Relevés de la conductivité des films de ZnS préparées à partir de chlorure de zinc, pour diverses températures de recuit.....	157
<b>Tableau III.17 :</b> Propriétés structurales des films de ZnS déposés sur monosilicium pour différents nombres de dépôts, calculées à partir des diffractogrammes.....	160
<b>Tableau III.18:</b> Variations du gap et de la taille des grains des films de ZnS pour différents nombres de dépôts.....	166

# **INTRODUCTION GENERALE**

## Introduction générale.

La problématique de l'énergie est au centre de l'actualité mondiale. Avec une consommation et une demande croissantes liées au développement industriel, la production de l'énergie est une question centrale de notre société avec des implications économiques, géopolitique, environnementale et sociale. La production mondiale d'énergie est largement dominée par l'énergie fossile (charbon, pétrole, gaz) [1]. D'après les statistiques de l'Agence Internationale de l'Energie, plus des trois-quarts de l'énergie mondiale consommée en 2010 étaient d'origine fossile [2]. Comme indiqué sur la figure 1, 67,4 % de cette électricité, soit plus des deux tiers, a été produite à partir d'énergies fossiles. Seuls 19,7 % de l'électricité mondiale ont été générés à partir de sources d'énergies renouvelables. La figure 1 met également en évidence le fait qu'en 37 ans, la demande mondiale en électricité a été multipliée par 3,5.

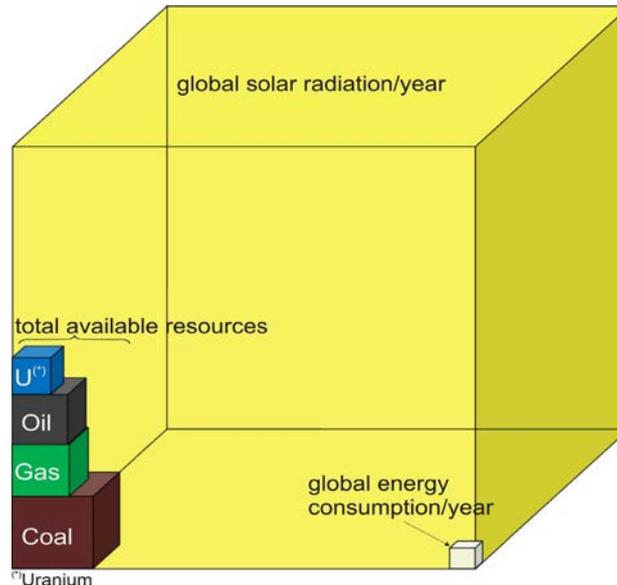


**Figure 1 :** Répartition des sources de l'électricité consommée au niveau mondial, en 1973 et en 2010 [2]

Cependant, ces sources d'énergie fossiles que sont le gaz, le pétrole et le charbon, vouées à se tarir au cours des prochaines décennies, sont aujourd'hui également avérées être causes de pollution de l'air, et d'une augmentation de l'effet de serre provoquant le réchauffement climatique de la planète.

Face à la demande mondiale croissante et pour servir les besoins des nations pauvres qui représentent plus des deux tiers de la population, le monde a besoin de se forger une nouvelle stratégie énergétique, qui pour respecter l'environnement global, devra d'abord reposer sur la sobriété et l'efficacité énergétique et inéluctablement utiliser les sources renouvelables. Ces énergies semblent fournir une solution optimale pour répondre au problème énergétique global. Parmi elles, l'énergie solaire offre une voie fiable, propre, inépuisable et relativement

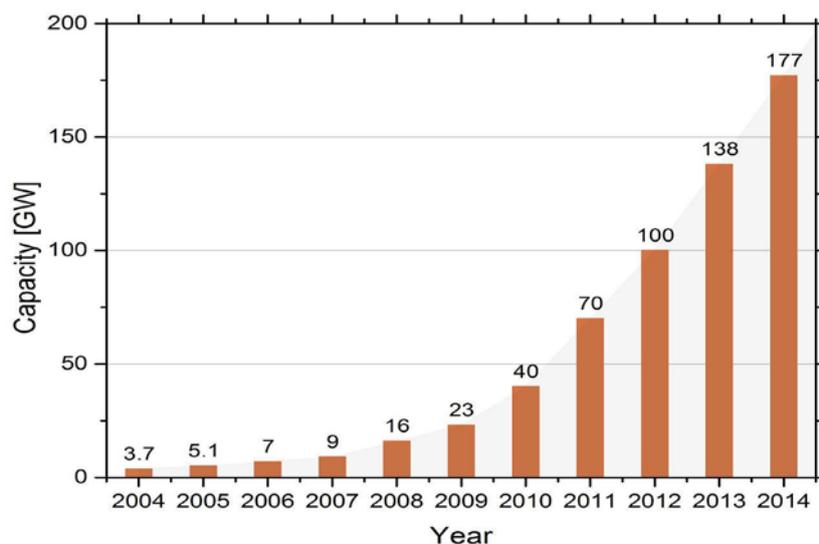
efficace [3] pour générer chaleur et électricité. L'énergie solaire semble, à priori, une solution efficace pour remplacer le pétrole : le gaz naturel risque de manquer d'ici une soixantaine d'années, et le pétrole d'ici à peine 50 ans selon le rapport de la compagnie pétrolière BP.



**Figure 2** : Estimation du potentiel annuel de l'énergie solaire en comparaison avec la demande énergétique mondiale, ainsi que les ressources d'énergie totales fossiles et nucléaires disponibles [4].

L'énergie solaire, dite photovoltaïque repose sur la conversion de l'énergie du soleil en électricité constitue une voie d'avenir pour la production d'énergie électrique renouvelable. Cette conversion se produit au sein de matériaux semi-conducteurs, qui ont comme propriété de libérer les porteurs de charge (électron et trous) sous l'influence d'une excitation extérieure. La capacité mondiale de l'énergie solaire photovoltaïque a augmenté de 3,4 GW en 2004 à 17 GW en 2014. 60% de la capacité mondiale a été ajoutée dans les années 2012 - 2014 (voir la Figure 3).

La principale limitation du développement du photovoltaïque est son prix relativement élevé comparable aux sources conventionnelles. L'un des moyens proposés pour la diminution du coût par watt est de diminuer le coût de fabrication de la cellule photovoltaïque, autrement dit diminuer considérablement la quantité de matériaux semi-conducteurs entrant dans la composition de chaque cellule et augmenter sa durée de vie. Pour pallier à cela, un grand nombre d'équipes de recherche explorent et élaborent d'autres matériaux en couches minces pour fabriquer des cellules solaires à moindre coût et plus performantes.



**Figure 3** : Evolution de la capacité de l'énergie solaire photovoltaïque mondiale (2004 - 2014)[5].

Les matériaux de seconde génération les plus prometteurs sont la famille des chalcogénures métalliques. Ces matériaux sont utilisés sous forme de couches minces déposées sur des substrats, ce qui réduit les coûts du module final. Et également élargir la gamme d'application des cellules solaires avec un rendement de l'ordre de 20%. Récemment, des avancées remarquables ont été obtenues sur un matériau appartenant à la famille des semi-conducteurs II –VI : rendement photovoltaïque élevé, stabilité des performances et méthode de fabrication industrielle à bas coût. Parmi ces matériaux, on trouve le sulfure de zinc (ZnS). Ce dernier est de plus en plus étudié et utilisé en raison de ses propriétés physiques remarquables. Le sulfure de zinc est un candidat intéressant grâce à sa valeur du gap suffisamment élevé permettant une transmission maximale de l'énergie solaire incidente, ce qui lui permet d'être classé parmi les oxydes transparents dans le visible.

Améliorer les rendements des cellules solaires reste actuellement l'objectif majeur des recherches, l'une des possibilités permettant d'atteindre cet objectif est la méthode d'élaboration. De nombreux procédés de dépôt permettent d'obtenir du ZnS en couche mince, mais la plupart souffre d'handicap sur le coût, la mise en œuvre ou l'adaptabilité aux procédés industriels. La technique CBD (Chemical Bath Deposition) offre une alternative avantageuse. La faible consommation de matière, l'élaboration directe du matériau à faible température sur un matériau support à faible coût, fait des couches minces de ZnS–CBD un matériau particulier attractif pour les cellules photovoltaïques. Des résultats prometteurs ont été obtenus par l'utilisation d'une couche tampon à base de sulfure de zinc (ZnS), en particulier pour la production à grande échelle, l'attention a été concentrée sur la couche tampon sans Cd.

C'est dans ce contexte que se situe notre principal objectif dans ce travail de recherche, qui consiste en une contribution à l'élaboration et l'étude des couches minces de ZnS par une technologie facile et simple à mettre en œuvre qui est la voie chimique aqueuse CBD. Dans

cette étude, nous recherchons des couches déposées possédant des propriétés physico-chimiques répondant aux exigences d'une bonne alternative au CdS (toxique et donc polluant pour l'environnement) et pouvant ainsi être utilisé comme couches tampons dans les cellules solaires, dans le but de contribuer à l'amélioration de leur rendement de conversion et éviter les courants de fuite.

Le but qu'on s'est fixé est donc l'étude de l'influence des conditions d'élaboration et du traitement thermique des films minces de ZnS déposés sur du verre et sur du Si <111>. Pour cela, les couches élaborées sont caractérisées aussi bien du point de vue cristallographique, chimique, optique, électrique et morphologique à différentes échelles en utilisant des techniques spécifiques telles que la diffraction des rayons X, la Microscopie Electronique à Balayage MEB (SEM en anglais), la Spectrophotométrie UV-Visible et la méthode des quatre pointes (FPPR). Un réel travail d'optimisation a été nécessaire pour définir les meilleures conditions d'élaboration.

Le manuscrit de cette thèse est structuré en trois chapitres :

- Le premier chapitre aborde l'état de l'art sur le photovoltaïque, ainsi que les différentes couches utilisées en conversion photovoltaïque. On se focalise sur les couches tampons, les propriétés requises ainsi que leurs rôles dans le fonctionnement de la cellule. La deuxième partie de ce chapitre est consacrée à un rappel sur les propriétés physiques (structurale, optique et électrique) du sulfure de zinc en couche mince, ainsi que ses principales applications dans les domaines technologiques (cellule solaire, LED, ...).
- Le deuxième chapitre est consacré à la description de la technique CBD, les différents mécanismes de synthèse possibles engagés dans la croissance des couches et les conditions expérimentales utilisées pour l'élaboration de nos échantillons en couches minces. Cette partie d'étude est indispensable et importante car il est important de bien maîtriser le procédé d'élaboration du matériau pour obtenir les résultats escomptés en fonction de l'application recherchée. Les diverses techniques de caractérisation que nous avons utilisé dans cette étude sont décrites : diffraction des rayons X, méthodes d'imagerie, d'analyse de la composition, techniques de détermination des caractéristiques optiques et technique des quatre pointes.
- Dans le troisième et dernier chapitre, nous regroupons et discutons les résultats expérimentaux obtenus relatifs aux échantillons élaborés par CBD, dans un premier temps nous étudions l'effet du temps de dépôt et la température des bains sur les propriétés du matériau étudié. En deuxième lieu, nous avons abordé l'effet du recuit ainsi que les multi-dépôts des couches minces, pour chaque type de précurseur de zinc. Peu de travaux scientifiques portant sur les couches ZnS - CBD élaborées à partir de chlorure de zinc utilisant le citrate trisodique comme agent complexant, sont rapportés dans la littérature.

- ➡ Enfin, nous concluons, en résumant l'ensemble des résultats importants obtenus au cours de ce modeste travail et en proposant des perspectives à notre travail et au développement de cette couche tampon à l'avenir.

### Références de l'introduction

- [1] BP Global, BP Statistical Review of World Energy June 2015.
- [2] Lila Croci, Gestion de l'énergie dans un système multi-sources photovoltaïque et éolien avec stockage hybride batteries/supercondensateurs, Thèse de Doctorat, Université de Poitiers.
- [3] D.Y.Goswami, F.Kreith, Handbook of Energy Efficiency and renewable Energy, Part1: Global Energy System,,CRC Press-Taylor et Francis Group (2007)
- [4] K. Mertens, Photovoltaik – Lehrbuch zu Grundlagen, Technologie und Praxis, Hanser Verlag, 2013.
- [5] Renewable Energy Policy Network for the 21st Century (REN21), Renewables 2015 Global Status Report, 2015.

## Chapitre I

# MATERIAUX ET TECHNOLOGIE PHOTOVOLTAÏQUE

## CHAPITRE 1 | Matériaux et technologie photovoltaïque

*Ce chapitre est organisé en deux parties. Dans la première, nous allons expliquer l'effet photovoltaïque, les principaux composants de la cellule à base de CIGS et le rôle de la couche tampon dans ces cellules solaires à base de couches minces, dans la mesure où celle-ci est nécessaire pour la compréhension de l'intérêt de ce travail. Dans la seconde partie, nous allons présenter une synthèse bibliographique du semi-conducteur binaire ZnS en tant que couche tampon pour les cellules solaires, avec une brève description de leurs propriétés structurales, optiques et électriques.*

### I.1. Introduction

Grace à leur développement récent, les cellules solaires basées sur CIGS ont fait l'objet d'un grand intérêt, car elles ont montré qu'elles peuvent être potentiellement fabriquées avec un coût inférieur relativement à celles basées sur le silicium. Cependant après plus de vingt-cinq ans de recherche et développement, le CIGS associé à une couche tampon au CdS ou ZnS, s'est récemment distingué par son industrialisation et ses avantages en matière de coût de production.

### I.2. Généralités sur le photovoltaïque

#### I.2.1. Effet photovoltaïque

La conversion photovoltaïque utilise la transformation de l'énergie du photon en électricité grâce à un processus d'absorption de la lumière par le matériau. Cette conversion photovoltaïque est effectuée par l'intermédiaire des composants électroniques à base des matériaux semi-conducteurs, appelés cellules solaires ou photovoltaïques.

Sous l'effet du bombardement du matériau par des photons, les électrons qui forment les couches de valence sont arrachés. Si l'électron revient à son état initial, cela se traduit par un échauffement du matériau. Par contre, dans une cellule solaire une partie des électrons ne revient pas à leur état initial créant ainsi un courant électrique faible : c'est l'effet photovoltaïque.

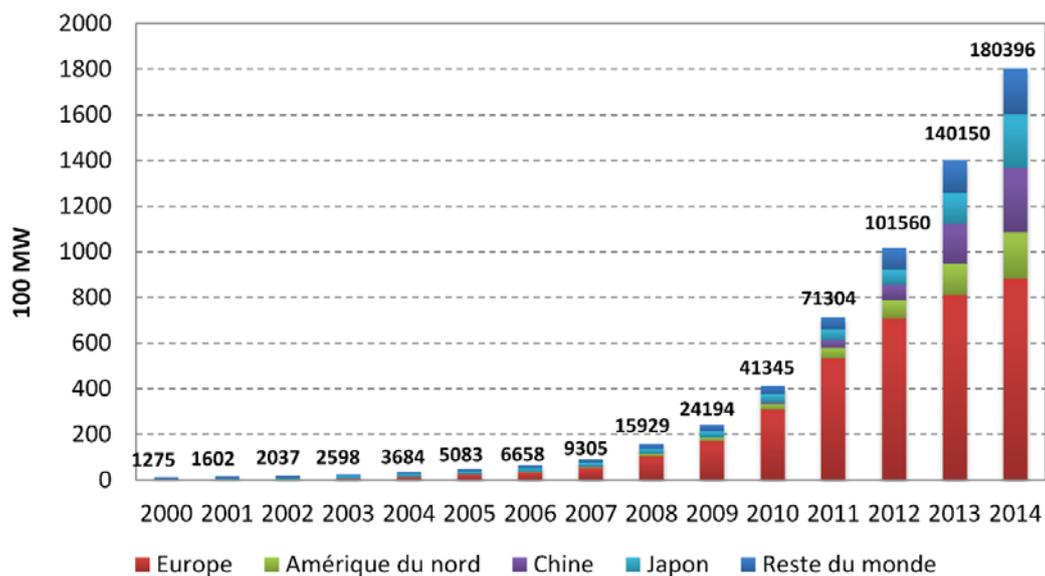
Ce phénomène physique a été découvert pour la première fois en 1839 par les deux physiciens Français Antoine et Edmond Becquerel [1]. Le terme photovoltaïque est composé de deux mots « photo » qui veut dire lumière en grec et « volta » le nom du physicien Italien Alexandro Volta, qui inventa la pile électrochimique en 1800.

Une cellule photovoltaïque est donc une machine à produire de l'électricité sans mouvement circulaire, sans vapeur d'eau sous pression, sans turbine, sans refroidissement (sauf dans le cas des systèmes à concentration). Dès qu'elle est éclairée par de la lumière, elle se met à fonctionner.

Les photons appartenant au spectre solaire sont caractérisés par une énergie  $E_{ph} = hv$ ,  $v = \frac{c}{\lambda}$  avec :  $E$  : énergie en J,  $h$  : cste de Planck ( $6,63 \cdot 10^{-34}$  Js),  $v$  : fréquence en Hz,  $c$  : célérité de la lumière dans le vide ( $3,00 \cdot 10^8$  m/s),  $\lambda$  : longueur d'onde en m.

Comme l'énergie de gap des semi-conducteurs se situe dans la gamme du rayonnement solaire, l'absorption de l'énergie du photon  $hv$  crée une paire électron-trou, de durée de vie un million de fois plus grande que celle créée dans les métaux. Les semi-conducteurs candidats pour qu'ils soient les bases des cellules solaires doivent présenter une stabilité physique pour assurer la fiabilité des photopiles au cours du temps et ayant des gaps adaptés pour l'absorption du spectre solaire avec un coefficient d'absorption élevé.

L'essor de la production mondiale d'électricité d'origine solaire est corrélé à l'augmentation significative de la puissance des installations photovoltaïques au cours des années. La figure I.1 présente l'évolution des capacités annuelles en puissance cumulée des installations photovoltaïques entre 2000 et 2014.



**Figure. I.1.** Evolution de la capacité annuelle installée en puissance cumulée des installations photovoltaïques entre 2000 et 2014 [2].

### I.2.2. Les Différentes filières des cellules photovoltaïques en couches minces

Dans la réalisation des cellules solaires en couches minces, il existe trois filières principales :

- La filière du silicium poly-cristallin (x-Si) et ou amorphe (a-Si :H)
- La filière tellurure de cadmium (CdTe), sulfure de cadmium (CdS).

- La filière des composés chalcogénures à structure chalcopyrite basé sur le  $CuInSe_2$  (CIS).

Le CdTe est la technologie couche mince la plus présente sur le marché. Le rendement de la cellule record de 22,1 % [3] est détenu par First Solar, alors que ce rendement est de 21,7% pour des cellules issues d'une structure traditionnelle basée sur une hétérojonction CIGS/CdS (détenu par ZSW) [4], et 14 % pour le silicium amorphe [3]. Les recherches de cellules photovoltaïques en couches minces s'orientent vers la substitution des éléments rares ou toxiques par des éléments plus abondants et inoffensifs.

### I.2.3. La cellule solaire à base de CIS/CIGS (diséléniure de cuivre et d'indium)

Les cellules photovoltaïques en couches minces à base de CIGS sont des cellules à hétérojonction, ou le semi-conducteur de type p, le CIGS est l'absorbeur de la cellule (C'est-à-dire la zone où les paires électrons trous sont générées sous illumination) [5]. La jonction est formée avec le CdS / ZnO, des semi-conducteurs de type n. le ZnO est appelé couche fenêtre car il doit laisser passer le rayonnement jusqu'à l'absorbeur. Le CIGS est un semi-conducteur de type I-III-VI à coefficient d'absorption élevé ( $\alpha > 10^4 \text{ cm}^{-1}$ ), ce qui réduit l'épaisseur de la cellule à 2 - 4  $\mu\text{m}$  [7]. Son gap est direct d'environ 1 eV à température ambiante [6]. Cette valeur est adéquate pour la conversion de l'énergie solaire [8].

L'utilisation du composé ternaire CIS dans la fabrication des cellules solaires a donné des rendements de 12 à 15%. Cependant, le rajout du gallium pour l'obtention du quaternaire (CIGS) augmente le rendement à 18 - 20,3%. En effet, le gallium joue un rôle important dans l'amélioration des dispositifs à base de CIGS (élargissement du gap) [9]. La figure I.2 montre un récapitulatif des meilleures performances obtenus pour différentes technologies photovoltaïques qu'on rencontre au niveau des laboratoires de recherche ou industrialisés de 1975 à 2015.

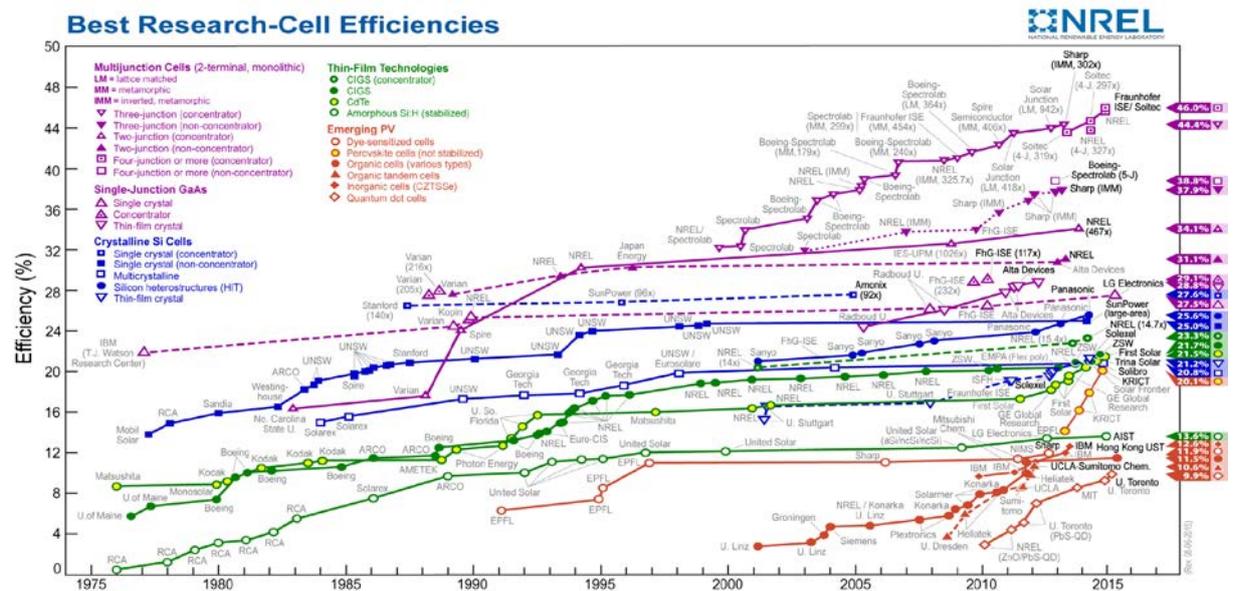
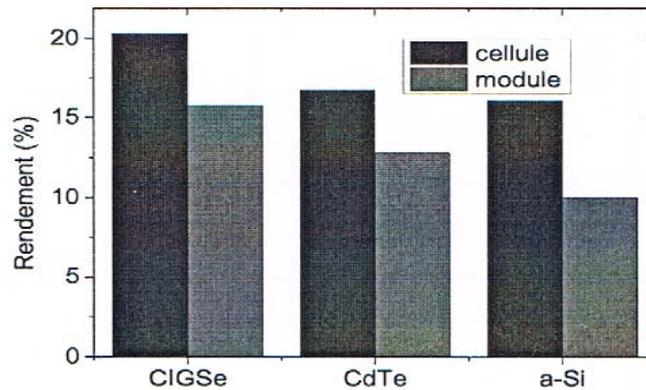


Figure I.2 : Récapitulatif des meilleures performances obtenues pour différentes technologies photovoltaïques jusqu'à 2015 [10].

La filière CIGS, nommée aussi chalcopyrite, est considérée comme étant le marché d'avenir le plus prometteur pour la fabrication des modules photovoltaïques. Le meilleur rendement enregistré récemment en laboratoire atteint les 21,7% [11] (cf. figure 1.3), dépassant la valeur mesurée dans le cas du silicium polycristallin. Malgré les difficultés connues pour maîtriser cette filière à grande échelle, un rendement commercial de 14.3% a été obtenu par la compagnie Showa Shell sur  $51\text{cm}^2$ , avec les modules de type Cu (In,Ga)Se<sub>2</sub> /CdS/ZnO/MgF<sub>2</sub> [12].



**Figure I.3 :** Rendements de conversion record des différentes technologies de cellules solaires en couches minces, en cellule et en module [13].

La filière est aujourd'hui présente dans de nombreuses applications. On trouve, par exemple, le photovoltaïque intégré aux bâtiments (BIPV, tuiles, vitrages, semi-transparents, verrières ...), ou encore dans les applications nomades (tentes, sacs solaires, chargeurs solaires,...), etc. Avec le temps et le progrès technologique, la structure de ces cellules photovoltaïques a évolué autant que les rendements, ce qui laisse présager un essor significatif dans un futur proche.

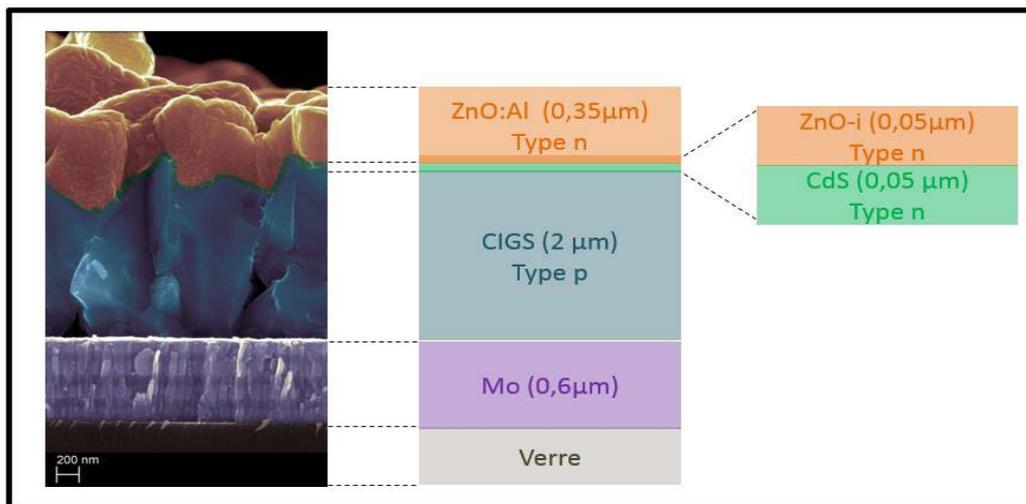
#### 1.2.4. Les principales composantes de la cellule à base de CIGS

Au cours des dernières décennies, la recherche dans le domaine du photovoltaïque s'est focalisée sur les composés semi-conducteurs binaires et ternaires I-III-VI<sub>2</sub> de structure chalcopyrite tels que CuInS<sub>2</sub>, les composés binaires de structure chalcogénure tels que CdS et ZnS (les chalcogénures II-VI), ainsi que les oxydes métalliques II-VI.

Les cellules solaires en couches minces à base de CIGS sont constituées de plusieurs couches de matériaux aux propriétés et structures différentes. L'empilement le plus couramment rencontré est représenté sur la figure I.4. Le substrat est une plaque de verre d'environ 3 mm d'épaisseur, sur lequel est déposé un contact métallique en molybdène (Mo) (de quelques centaines de nm à 1µm) sur ce substrat est déposé une couche de 1,5 à 2,5 µm de Cu (In,Ga)Se<sub>2</sub>, il s'agit du semiconducteur de type P, appelé absorbeur, dans lequel les photons sont absorbés en créant des paires électrons-trous. Actuellement, les meilleurs

rendements des cellules sont obtenus pour des rapports Gallium/[Gallium+Indium], CGI=[0,3;0,4] et Cuivre/[Gallium +Indium], CGI= [0,8;0,9][15;16].

Cet absorbeur est recouvert d'un semi-conducteur de type n, une couche de 50 nm de sulfure de cadmium (CdS) [14] ou de sulfure de zinc (ZnS), qui assure la formation de l'hétérojonction. La couche fenêtre est constituée d'une couche de 50 à 80 nm d'oxyde de zinc intrinsèque (noté ZnO(i)) et d'une couche de 350 nm d'oxyde de zinc dopé à l'aluminium (noté ZnO:Al).



**Figure. I.4 :** Schéma de l'empilement des différentes couches d'une cellule solaire à base de CIGS [17].

Les propriétés requises pour les couches tampons, alternatives existantes, et les différents moyens de dépôt sont décrits dans le paragraphe suivant.

#### 1.2.4.1. Couches tampons dans l'empilement photovoltaïque CIGS

La couche tampon est un semi-conducteur ayant une conductivité de type n, dont le gap doit être supérieur à celui de l'absorbeur. Dans une photopile, elle est située entre la couche absorbante et la fenêtre optique. Sans la présence de cette couche tampon, le rendement des cellules solaires est limité. De ce fait, il est préférable d'introduire cette fine couche tampon, entre ces deux composés afin d'optimiser les performances de la cellule.

##### a. Rôle des couches tampons dans les cellules solaires à base de CIGS

Dans une cellule solaire à hétérojonction, la fonction première de la couche tampon est théoriquement de former la jonction p-n avec l'absorbeur CIGS de type p. Cependant, cette couche possède d'autres effets bénéfiques du point de vue, électronique, technologique, chimique et physique dans la cellule solaire à base de CIGS qui sont :

- Diminuer l'influence néfaste des courants de court circuit entre l'absorbeur et la fenêtre optique.
- Protéger la surface de l'absorbeur lors du dépôt par pulvérisation cathodique de la couche de ZnO, qui peut engendrer des défauts à la surface du CIGS.
- Passiver la surface du CIGS.
- Affecter la structure des bandes (alignement des bandes de couche tampon/absorbeur) et améliorer le rendement de la photopile à base de CIGS.

### **b. Critères de sélection d'une couche tampon**

Chaque matériau utilisé au sein de la cellule solaire possède des propriétés chimiques et physiques qui peuvent affecter le comportement global du dispositif. Le critère de sélection de la couche tampon a également un impact sur la performance des cellules solaires, parmi ces critères on peut citer [18] :

- Une conductivité de type N pour former la jonction avec la couche absorbante de type P.
- Une conductivité plus faible que celle de la couche absorbante de l'ordre  $10^{-3}\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$  ;
- Une très bonne morphologie de surface, très homogène et compacte, pour éviter tout effet de court-circuit au niveau des joints de grains de la couche absorbante.
- Un bon accord de paramètre de maille entre la couche tampon et l'absorbeur afin d'éviter l'état d'interface qui provoque la recombinaison des porteurs.
- Une large bande interdite permettant de transmettre un maximum des photons à l'absorbeur CIGS.

### **c. Types de couches tampons utilisés dans les cellules solaires à base de CIGS**

Depuis une vingtaine d'années, des efforts considérables ont été accomplis dans la synthèse et l'élaboration de nouveaux matériaux à bas coût pour être intégrés dans les cellules solaires CIS:  $\text{CuIn}(\text{S},\text{Se})_2$ , et GICS:  $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})(\text{Se},\text{S})_2$  comme couches tampons, telles que : CdS,  $\text{In}_2\text{S}_3$  [19], et ZnS [18]. Ces couches tampons peuvent être déposées par des procédés chimiques comme le bain chimique (CBD: Chemical Bath Deposition), l'ILGAR (Ion Layer Gaz Reaction, qui est un dépôt cyclique séquentiel par voie chimique) ou des procédés physiques comme l'évaporation, la pulvérisation, le spray ou le dépôt par couche atomique (ALD). Historiquement, la couche tampon est composée de sulfure de cadmium (CdS) déposé par bain chimique (CBD). Ses avantages et inconvénients sont détaillés dans la partie suivante.

## 1- Le CdS dans l'empilement photovoltaïque CIGS

Plusieurs semi-conducteurs de type N dont les bandes interdites sont entre 2,0 et 3,6 eV ont été appliquées comme couches tampons pour les cellules solaires CIGS [22]. Cependant, le CdS déposé par bain chimique (CBD) reste le préféré car il donne toujours de hauts rendements. Dopé N, le CdS présente, dans les cellules photovoltaïques CIGS au contact de l'absorbeur, à la fois une bonne transparence et une bonne conduction. Quantifié de couche tampon, il contribue à la formation de l'hétérojonction PN. Cependant, le choix du CdS comme contact n de la jonction ne semble pas parfaitement adapté car son gap est d'environ 2,4 eV [20]. Ce matériau absorbe donc une partie du spectre solaire et réduit le rendement quantique de la cellule photovoltaïque [21]. En plus, le composé CdS qui est à base du cadmium, peut être toxique et donc néfaste sur l'environnement dans le cadre de son recyclage et inapproprié pour une application domestique. De ce fait, de nombreux chercheurs s'orientent vers d'autres alternatives. Les recherches portent sur la substitution de cette couche tampon dans les cellules CIGS par un autre matériau plus adéquat, mais sans perte de rendement.

## 2- Couche tampon alternative $\text{In}_2\text{S}_3$

Le matériau  $\text{In}_2\text{S}_3$  par ses propriétés physiques intéressantes, suscite une attention croissante surtout dans le domaine de l'optoélectronique et de la technologie photovoltaïque. Ainsi, D. Hariskos et al. [23] ont réalisé des cellules solaires à base de  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  en remplaçant les couches tampons CdS par une couche de  $\text{In}_2\text{S}_3$ . Un rendement de conversion de 15,7% a été obtenu en 1996 [24]. Récemment, un rendement de 16,4% a été atteint avec une cellule  $\text{CuInS}_2/\text{In}_2\text{S}_3$  par la technique ALD réalisé par N. Naghavi et al. [25], mais malheureusement demeurent pénalisées par le coût d'une quantité d'indium supplémentaire pour sa réalisation. C'est pourquoi la recherche actuelle s'oriente vers des couches tampons ne présentant pas ce genre d'handicap. Pour ce faire, les couches minces de ZnS sont des candidats très intéressants dans la technologie photovoltaïque et les dispositifs optoélectroniques.

## 3- Le sulfure de zinc ZnS

Le sulfure de zinc (ZnS) est un matériau binaire de type(II-VI), dérivé du zinc. Avec un rendement de 21% [26] en CIGS :  $\text{Cu}(\text{InGaS}_2)$ , le ZnS reçoit une attention toujours constante en raison de sa large bande interdite 3,67eV, sa non toxicité, son faible coût et son abondance sur terre. Les différentes techniques d'élaboration des couches tampons de ZnS sont:

- Le dépôt chimique en bain (CBD) [27] ;
- Le spray pyrolyse [28] ;
- Le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) [29] ;
- L'évaporation thermique [30].

Les couches minces de ZnS obtenues par pulvérisation sont de bonne qualité, très denses et polycristallines avec un gap variant de 3,59 à 3,72 eV. La technique ALD peut également produire des couches de bonne qualité, pures, homogènes et très transparentes, avec une structure hexagonale ( $T_{\text{dép}} = 400\text{-}500^\circ\text{C}$ ) ou cubique ( $T_{\text{dép}} = 250 - 500^\circ\text{C}$ ), un indice de réfraction de 2,42 (à 400 nm) et un gap de 3,67eV [31]. Par contre, avec la technique CVD, la structure des films ZnS est cubique, avec un gap entre 3,4 et 3,6 eV, un indice de réfraction de 2,2 à 2,26 [32].

Cependant, l'évaporation est une technique couteuse et difficile à mettre en œuvre à l'échelle industrielle. De même, la pulvérisation est mieux adaptée aux grandes surfaces mais elle nécessite des équipements de vide et des cibles de précurseurs très couteux. Pour pallier cela, un grand nombre d'équipes de recherche s'orientent vers l'utilisation des couches minces ZnS pour fabriquer des cellules solaires à moindre coût et plus performantes [33-36]. Parmi les techniques de dépôt utilisées, celle permettant d'obtenir les meilleurs rendements de conversion est le dépôt chimique en solution (en anglais CBD, Chemical Bath Deposition). La seconde technique la plus utilisée pour le dépôt des couches minces sans cadmium est le dépôt chimique en phase vapeur par flux alternés-ALD. Le rendement record est de 18,7 % par ALD [37] et de 19,7 % par CBD [38]. À noter également le record récent de 18,3 % obtenu pour une couche tampon Zn(O,S) déposée par pulvérisation non réactive d'une cible ternaire de Zn(O,S), record détenu par Klenk et al. [39].

En 2010, la revue de Naghavi et al. [40] a recensé les différentes couches tampons et les méthodes de dépôt utilisées pour leur réalisation. Les meilleures performances sont présentées et comparées aux cellules avec CdS sur la Figure I.5 issue de cette revue et actualisée avec des données publiées plus récentes.

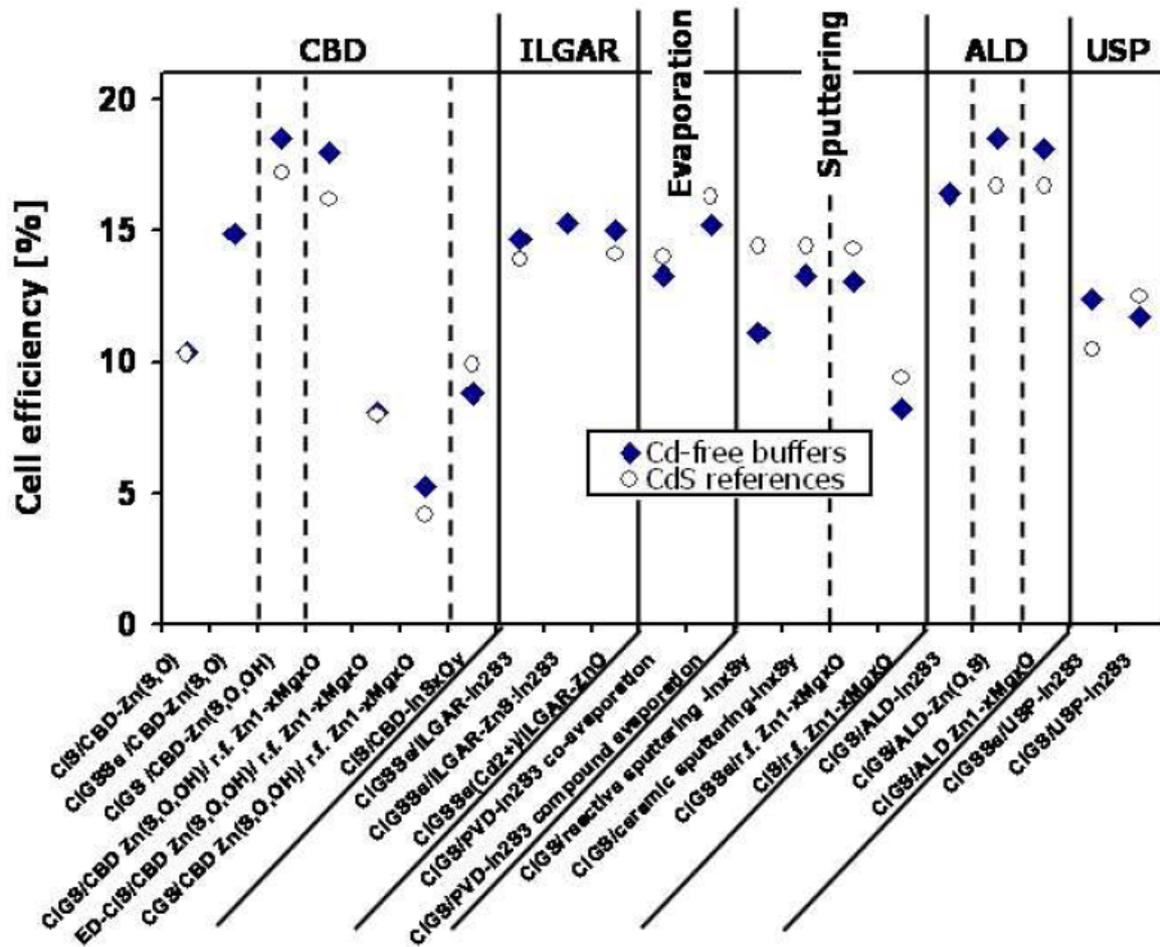


Figure I.5 : Rendements records des cellules à couches tampons alternatives en fonction de la technique de dépôt [40].

Des progrès restent encore à faire en termes de performances, de productibilité et de stabilité.

### I.3. Propriétés générales de ZnS

Ces dernières années, les semiconducteurs de type chalcogénures ont intéressé les chercheurs par leur vaste potentiel d'applications dans plusieurs domaines. Parmi ces semiconducteurs, le sulfure de zinc (ZnS) qui suscite chaque jour un engouement croissant [44], en raison de ses propriétés intéressantes telles que sa large bande interdite (3,7eV). Le gap élevé de ce matériau l'empêche d'absorber les photons ayant une énergie inférieure à ce gap, ce qui lui permet d'être classé parmi les oxydes transparents dans le visible.

#### I.3.1. Propriétés structurales et cristallographiques

Les semiconducteurs II-VI peuvent avoir des structures cristallines de deux types : la structure cubique du type sphalérite et la structure hexagonale du type wurtzite [43].

La structure cubique est la forme la plus stable à basse température et la structure hexagonale à température élevée. Ces deux structures se caractérisent par une disposition tétraédrique des atomes. Le domaine de stabilité tétraédrique est donné par :

$$0,224 \leq \frac{R^+}{R^-} \leq 0,414$$

Où  $R^+$  et  $R^-$  désignent respectivement le rayon du cation et celui de l'anion.

A l'état naturel, le sulfure de zinc cristallise le plus souvent dans le système cubique ; il est alors appelé blende (ou sphalérite). Sa couleur est très variable (Figure I.6) : ZnS pur est généralement jaunâtre mais sa couleur, suivant la teneur en impuretés, notamment en sulfure de fer, peut s'assombrir jusqu'à devenir noirâtre [41, 42]. Une autre variété plus rare peut être observée dans des roches formées à haute température. Celle-ci cristallise dans le système hexagonal, et est appelé wurtzite.



**Figure I.6 :** Sulfure de zinc massif sous forme naturelle

La faible différence d'électronégativité des éléments S et Zn ( $\Delta\chi = 0.9$ ) implique que le composé ZnS n'est pas purement ionique, les liaisons constituant ces structures sont partiellement covalentes. La différence d'arrangement atomique entre les deux structures ZB et ZW entraîne une faible variation des propriétés physiques de ZnS.

Nous récapitulons ci-dessous, quelques propriétés physico-chimiques de ZnS :

- La masse moléculaire de ZnS- $\alpha$  est de 97,38 g/mol, et celle de ZnS- $\beta$  est de 97,43 g/mol.
- La masse volumique de ZnS- $\alpha$  est de 4,10 g/m<sup>3</sup>, et celle de ZnS- $\beta$  est de 3,98 g/m<sup>3</sup>.
- La tension superficielle est de 1,672 J/m<sup>2</sup>.
- Le point de fusion de ZnS- $\alpha$  transformation allotropique ; tandis que pour ZnS- $\beta$  c'est 1830°C.
- Le rayon de Bohr vaut 2,4 nm.
- L'énergie de l'exciton vaut 40 meV.

### I.3.1.1. Structure blende

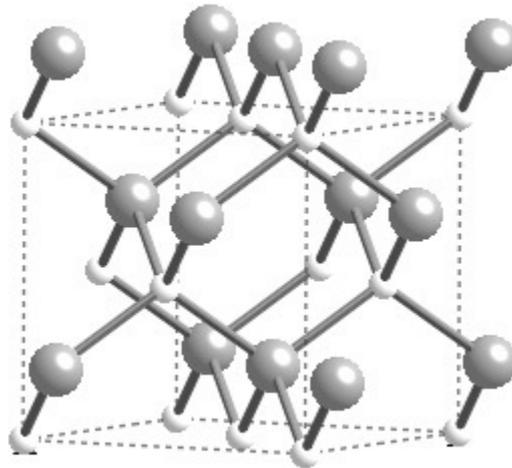
Dans le sulfure de zinc, la structure blende est constituée d'anions  $S^{2-}$  relativement volumineux ( $r_{S^{2-}}=0,184$  nm) et forment un réseau cubique à faces centrés (CFC) d'arête  $a$ . Les cations  $Zn^{2+}$  à faible dimension ( $r_{Zn^{2+}} = 0,74$  nm) occupent un site tétraédrique sur deux, dans ce réseau (Figure I.7). Les centres de la moitié des 8 petits cubes d'arête  $a/2$  sont délimités par 4 anions les plus proches. Le contact entre les anions se fait selon la diagonale du cube  $a\sqrt{3}$ .

Les positions des atomes de zinc et de soufre dans la maille élémentaire sont:

$$S^{2-} : (0,0,0), (0,1/2,1/2), (1/2,0,1/2), (1/2,1/2,0),$$

$$Zn^{2+} : (3/4, 3/4, 3/4), (3/4,1/4,1/4), (1/4,3/4,1/4), (1/4,1/4,3/4).$$

Si on fait une translation du type  $(1/4,1/4,1/4)$ , on obtient de nouvelles coordonnées.



**Figure I.7 :** Structure cristallographique du ZnS : structure blende. (Les atomes S sont représentés par les grandes sphères grises, alors que les atomes de Zn sont les petites sphères blanches).

Le nombre de motif de la maille élémentaire ZnS blende comprend :

- 8 anions  $S^{2-}$  au sommet du cube, chacun comptant pour  $1/8$  et 6 anions  $S^{2-}$  aux centres des faces chacun comptant pour  $1/2$ , soit 4 anions  $S^{2-}$  ;
- 4 cations  $Zn^{2+}$  chacun comptant pour 1 ;

Donc chaque maille élémentaire comporte quatre molécules de ZnS.

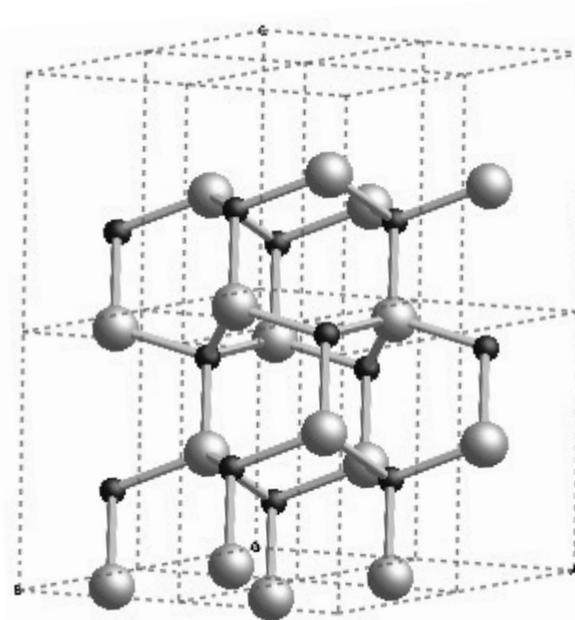
**Coordinnance :**

Chaque cation  $Zn^{2+}$  est entouré par 4 anions  $S^{2-}$  situé à la même distance  $\frac{a\sqrt{3}}{4}$  ; de même, chaque anion  $S^{2-}$  est entouré par 4 cations  $Zn^{2+}$  à la même distance  $\frac{a\sqrt{3}}{4}$  . L'indice de coordinnance est donc 4 pour  $Zn^{2+}$  et 4 pour  $S^{2-}$  : Coordination 4-4 [45].

La structure zinc blende est constituée d'un empilement de couches de type ABCABC [46], (La couche C étant une couche d'anion tournée de 60 degrés par rapport à l'axe C).

**I.3.1.2. Structure wurtzite**

La wurtzite est la variété hexagonale de ZnS. Les anions  $S^{2-}$  forment un réseau hexagonal compact (h.c) et les cations  $Zn^{+2}$  occupent la moitié des sites tétraédriques (Figure I.8).



**Figure I.8:** Structure cristallographique du ZnS : structure hexagonale. ( les atomes S sont représentés par les grandes sphères grises, alors que les atomes de Zn sont les petites sphères noires).

Les deux sous-réseaux (en S ou en Z) sont décalés de  $3/8$  l'un par rapport à l'autre, selon le paramètre c. Les coordonnées réduites de la maille élémentaire sont:

$$S^{2-}: (0,0,0), (2/3,1/3,1/2) ;$$

$$Zn^{2+}: (0,0, 3/8), (2/3,1/3,7/8) ;$$

La maille élémentaire de ZnS comprend 2 cations  $Zn^{2+}$  et 2 anions  $S^{2-}$ , donc chaque maille élémentaire comprend deux molécules de ZnS.

**Coordinance :**

La coordiance des deux ions est la même, l'indice de coordiance est 4 pour  $Zn^{2+}$  et 4 pour  $S^{2-}$  : coordination 4– 4 [45].

La structure wurtzite est constituée d'un empilement hexagonal d'atomes de zinc et de soufre dans la séquence ABABAB [46].

Le tableau I.1 rassemble les données cristallographiques des structures sphalérite et wurtzite de ZnS .

**Tableau I.1:** Données cristallographiques des structures sphalérite et wurtzite de ZnS.

Structure	sphalérite	wurtzite
<b>Structure cristalline</b>	Cubique Face Centré	Hexagonale compacte
<b>Groupe d'espace</b>	$F\bar{4}3m$	$P6_{3mc}$
<b>Paramètres de maille</b>	$a = 5,41 \text{ \AA}$	$a = 3,82 \text{ \AA}$ $c = 6,25 \text{ \AA}$

La structure cristalline et les propriétés physiques des couches minces de ZnS sont extrêmement sensibles à la méthode et aux conditions de dépôt.

Dans la littérature, Zhang et al. [47] ont élaboré des couches minces de ZnS de structure cubique par dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma. Subbaiah et al [48] ont étudié les propriétés structurales des films minces de ZnS déposés à différentes températures pour des applications photovoltaïques en utilisant la technique d'évaporation. Xiaoclun et al. [49] ont déposé des films de ZnS par évaporation thermique, et ont obtenu une phase cubique avec une orientation  $\langle 111 \rangle$  et  $\langle 220 \rangle$ . Ghosh et al. [50] ont rapporté l'obtention d'une phase cubique pour des couches minces ZnS préparées par RF Magnetron Sputtering. Huang et al. [51] a abouti à une structure hexagonale en utilisant la méthode d'évaporation. En utilisant la technique sol gel, Goktas et al. [52] ont rapporté l'obtention des couches minces ZnS polycristallines avec la combinaison des deux phases cubique et hexagonale à 773°K.

Cependant, certains travaux indiquent que la température de transition de la structure sphalérite à la structure wurtzite est en fonction de la température de croissance des films ainsi que le taux de soufre : pour des températures de dépôt de 425 à 500°C, M.Oikkonen et al. [53], J. A. Lahtinen et al. [54] ont rapporté l'obtention d'une structure hexagonale pour des films de ZnS élaborés par ALD. La même structure est obtenue par la technique PVD pour des températures de 400°C [55]. Kina et al.[56] ont constaté que la phase hexagonale

commence à se développer à une température de 370°C pour des couches minces ZnS élaborées par MOCVD.

D'autre part et pour la technique CBD, Li et al. [57] ont montré que pour des rapports atomiques de 1:1 à 1:6, on observe la coexistence des deux phases ZnOH et ZnS. Buffiere et al. [58] ont élaboré par la même technique CBD, des films Zn(O, S). Vallejo et al.[59] ont rapporté l'obtention des couches minces nanocristallines de Zn(O,OH)S. En revanche, beaucoup d'études ont confirmé la structure amorphe des films ZnS déposés par CBD [60].

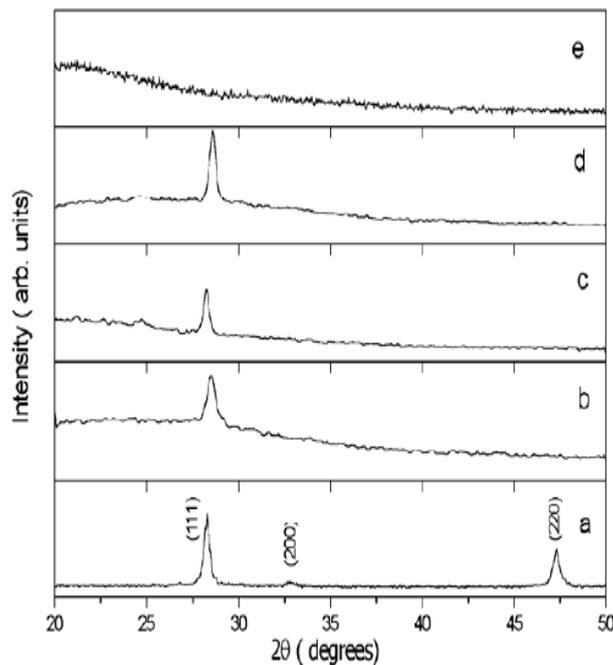
Le tableau I.2 regroupe la composition, la structure et le gap optique des films minces de ZnS élaborés par différentes techniques.

**Tableau I.2:**Composition, structure et gap optique des films minces de ZnS élaborés par différentes techniques [61].

Matériau	Composition	Température (°C)	structure cristalline	Bande interdite (eV)	Transition
<b>ALD</b>					
ZnS	S/Zn=0,97	120	Hexagonal	3,55	Direct
Zn(O,S)	S/Zn=0,25-0,92	300	Hexagonal-amorphe	3,15-3,55	Direct
	S/Zn=0,01-0,94	160	Hexagonal-amorphe	2,6-3,6	Direct
	S/Zn=0,01-0,97	120	Hexagonal-amorphe	2,6-3,55	Direct
	S/Zn=0,13- 0,82	120-220	Hexagonal-amorphe cubique		Direct
<b>CBD</b>					
ZnS	S/Zn=1.12	60-80	Hexagonal	4,05	Direct
Zn(S,O,OH)	S/Zn=1 , [O+OH]<35%		Cubique	3,8	Direct
	S/(S+O)=0,78 -0,99	70-80		3,8	Direct
<b>Pulvérisation cathodique</b>					
ZnS	Stoechio	25-300	Cubique	3,6-3,9	Direct
Zn(O,S)	S/Zn=0-1	340	Hexagonal	2,6-3,36	Direct
	S/Zn=0-1	300	Hexagonal-amorphe	2,7-3,6	Direct
<b>Dépôt par laser pulse</b>					
Zn(O,S)	S/Zn=0-1	T. ambiante	Hexagonal	2,9-3,27	Direct
<b>Pyrolyse</b>					
Zn(O,S)	S/Zn=0,05- 0,9	300-400	Hexagonal-cubique	2,7-3,5	Direct

En effet, l'augmentation de la température favorise la transformation de la structure cubique en structure hexagonale. La température de transformation de la phase est de 1020 °C à pression atmosphérique [62]

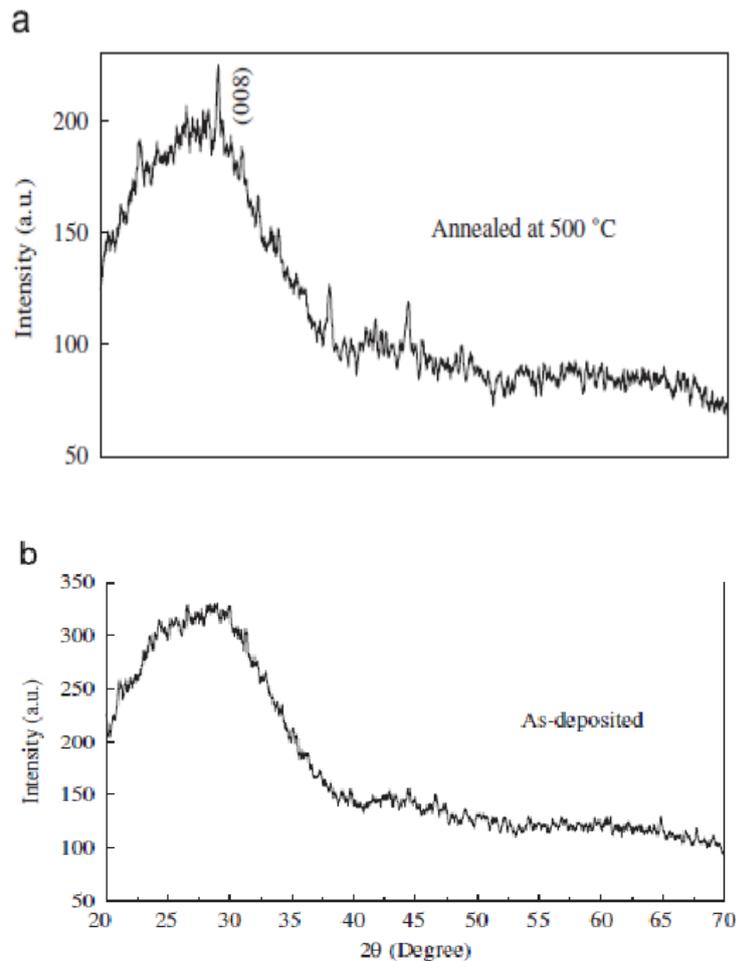
Cependant, certains auteurs ont observé une structure hexagonale pour des films élaborés par CBD [63]. H. K. Sadekar et al. [64] ont également rapporté une phase hexagonale pour des couches minces ZnS élaborées par la technique CBD. Concernant l'obtention de la phase cubique, R. Zhang et al. [65] ont affirmé l'obtention d'une phase cubique, cette structure a été aussi rapportée par plusieurs auteurs [49, 66 -70]. Dans la figure I.9, nous avons rapporté des spectres de diffraction des films ZnS déposés par : évaporation thermique, CBD, ainsi que le spectre de ZnS en poudre [71].



**Figure I.9 :** Spectres typiques de DRX des films ZnS [71]

(a) ZnS en poudre, (b) ZnS par EBE, température ambiante, (c) ZnS par EBE, température de substrat 150°C, (d) ZnS par EBE, température de substrat 300°C, (e) ZnS par CBD.

Par ailleurs, M. Ali [72] a rapporté une amélioration de la structure cristalline après le recuit pour les films minces ZnS. En effet, la DRX montre que les films cristallisent dans une structure cubique après le recuit à la température de 300°C. L'intensité du pic principal augmente considérablement avec la température de recuit. Ce résultat a été rapporté par d'autres auteurs [66,69, 70, 73].



**Figure I. 10 :** Spectre de DRX des films ZnS déposés par CBD [66].

(a): après recuit à 500°C et (b): sans recuit.

### I.3.2. Propriétés optiques

De nombreuses raisons ont fait que le sulfure de zinc ZnS est devenu le matériau semi conducteur prédominant. En effet, le sulfure de zinc présente un ensemble de propriétés optiques qui permettent son utilisation dans un certain nombre d'applications. Les paramètres les plus importants dans ces applications sont : la transmittance, l'absorbance optique et le gap optique.

#### I.3.2.1 Transmittance optique

C'est principalement grâce à leurs propriétés remarquables dans le domaine de la conversion photovoltaïque en tant que couche tampon pour CIGS, que beaucoup d'attention a été portée au sulfure de zinc. Elle concerne surtout l'étude de la transmittance  $T(\lambda)$  et du gap optique. Plus  $T(\lambda)$  est élevée plus les performances optiques du matériau sont meilleures.

Les couches minces de ZnS préparées par la technique CBD présentent un taux de transmission compris entre 65 et 90% [74]. Ceci dépend fortement des conditions de

préparations et des traitements thermiques. Selon R.F. Louh et al. [75], les couches minces déposées par le procédé CBD, présentent une transmission entre 80 et 85%. En utilisant la même méthode Gondarzi et al. [70] ont obtenu une transmission optique supérieure à 70%. Dans la même année, Liu et al. [27] ont déposé des couches minces de ZnS par la technique CBD, et ont mesuré une valeur de transmission de 90%. Selon S.R kang et al. [76] la transmission des couches minces de ZnS- CBD est entre 70 et 85%. De leur côté, S.W.Shin et al [77] ont élaboré des couches de ZnS- CBD qui ont une transmittance située entre 65 et 75%. Pour leur part, F. Gode et al. [66] ont remarqué que la transmittance des films de zinc élaborés par la technique CBD est comprise dans l'intervalle 66-82%, pour les films qui ont subi un recuit.

La transmittance optique des films de ZnS dépend énormément de la technique de dépôt utilisée :

En utilisant la méthode Sol gel, Goktas et al. [78] ont déposé une série de couches de ZnS sur des substrats en verre pour des épaisseurs allant de 100 à 360 nm. La transmittance moyenne de leur couche était de 70%. El-idrissi et al. [79] ont utilisé la méthode du spray pneumatique en variant la température du substrat, et ont rapporté que la transmittance de leurs couches était relativement basse.

Par la méthode de l'arc thermoïonique sous vide, ozkan et al. [80] ont obtenu une transmittance moyenne de 50% pour des couches déposées sur des substrats en verre. En utilisant la méthode R.H. ( Resistive Heating), Nadeem et Ahmed [81] ont obtenu des couches de ZnS ayant une transmittance entre 60 et 99% dans le visible et le proche infrarouge. Yamnish et al. [82] ont utilisé la technique ICB, les couches minces de ZnS déposées sur le Ge ont une transmittance de 96%.

Les conditions de dépôt (nature des précurseurs, nature des agents complexant, ...) jouent un rôle considérable dans les propriétés optiques des couches minces de ZnS-CBD [83]. Généralement, les couches minces de ZnS élaborées par le mécanisme hétérogène présentent une forte transparence optique dans le visible et proche-infrarouge, quelque soit la nature des précurseurs et la nature de l'agent complexant. Ceci s'explique par la grande largeur de la bande interdite [84].

Le tableau I.3 rapporte, les valeurs du gap optique et de la transmittance obtenues pour les films de ZnS déposés par CBD à différentes températures, selon la nature des précurseurs de zinc et de soufre, et de l'agent complexant.

**Tableau I.3:** Influence de la nature des précurseurs, la température du bain et le temps de dépôt, sur les propriétés optiques des couches minces de ZnS [83].

Nature du complexe de Zn et les précurseurs utilisés dans la solution	Température T (°C)	Temps de dépôt (min)	Gap optique Eg (eV)	Transmittance T (%)
Zn(O <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> /SC(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> /NH <sub>3</sub> /Na <sub>3</sub> -citrate	80	240	3,80–3,73	70–85
ZnSO <sub>4</sub> /CH <sub>3</sub> CSNH <sub>2</sub> /NH <sub>3</sub>	60	120	3,95–3,85	70–90
ZnSO <sub>4</sub> /SC(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> /Na <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub> /NH <sub>4</sub> OH	70 – 85	80	3,98–3,88	70–88
ZnSO <sub>4</sub> /SC(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> /(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> /NH <sub>3</sub>	80 -82	120–240	3,74–3,65	80–90
ZnSO <sub>4</sub> /SC(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> /C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub> Na <sub>3</sub> /N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> /NH <sub>3</sub>	70	120	3,88–3,72	75
ZnCl <sub>2</sub> /SC(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> /NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> /KOH	50–90	60–140	4,11–3,53	-
ZnSO <sub>4</sub> /SC(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> /NH <sub>4</sub> OH	80	60	4,0–4,2	70–80
ZnSO <sub>4</sub> /SC(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> /NH <sub>3</sub>	70	120	3,87–3,83	70–80
ZnNO <sub>3</sub> /SC(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> /NH <sub>4</sub> OH/NH <sub>3</sub>	RT	480–1200	3,83–3,66	15–40

### I.3.2.2. Gap optique

Les propriétés optiques d'une couche mince à base d'un matériau gouvernent les performances de tout dispositif électronique constitué de ce matériau.

Le sulfure de zinc possède des propriétés optiques très intéressantes du point de vue de la microélectronique. Ces propriétés optiques ont été largement étudiées, il en ressort que le sulfure de zinc est un semi-conducteur à gap direct à température ambiante, la valeur du gap électronique de ZnS varie de 3,54 et 3,6 eV pour la phase cubique ZB et entre 3,74 et 3,87 [85] pour la phase hexagonale WZ. Ces valeurs du gap sont supérieures aux valeurs du gap des semi-conducteurs classiques (Si, ZnO, GaN, ...).

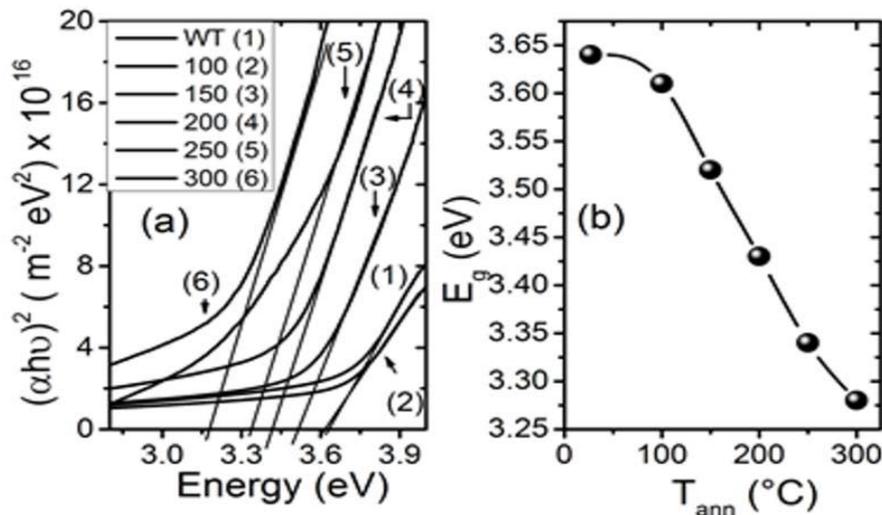
La valeur du gap correspond à l'énergie nécessaire pour faire passer un électron de la bande de valence (BV) vers la bande de conduction (BC). C'est un paramètre fondamental pour les applications de type émission de lumière (Diodes et Lasers). Le gap optique qui est déterminé à partir des spectres de transmittance dépend de la technique et des conditions de dépôt. Dans le tableau I.4, nous avons récapitulé les valeurs du gap optique rapportées dans la littérature pour les couches minces de ZnS élaborées par différentes techniques de dépôt.

**Tableau I.4:** Les valeurs du gap des films minces de ZnS élaborés par différentes techniques.

	<b>Technique de dépôt</b>	<b>Gap optique Eg (eV)</b>
<b>Lindroos et al.[86]</b>	SILAR	3,44
<b>Nomura et al.[87]</b>	MOVPE	3,5
<b>Yamaguchi et al. [88]</b>	CBD	3,6
<b>Biswas et al.[89]</b>	CBD	3,68
<b>Ndukwe [90]</b>	CBD	~3,7 – 3,8
<b>Nadeem et Ahmed [81]</b>	R – H	3,51 – 3,84

L'étude menée par Lokhane et al. [91], a montré que l'énergie du gap diminue avec l'augmentation de l'épaisseur des films minces de ZnS-CBD. De même Ibrahim Alghoraibi et al. [92] ont rapporté que le gap optique des films ZnS-CBD diminue de 4,05 à 3,99 eV, lorsque le temps de dépôt augmente de 30 à 120 min pour une température du bain de 70°C, ceci peut être attribué au confinement quantique.

L'influence du recuit sur le gap des films de ZnS-CBD a été également signalée dans de nombreux de travaux. Après recuit, les films possèdent des valeurs du gap plus faibles que celles des films non recuits. Biswass et al. [89] ont signalé que le gap des couches minces de ZnS diminue de 3,58 à 3,44 eV après recuit. Nadeem et al. [81] ont obtenu des films minces de ZnS-CBD dont le gap passe de 3,84 à 3,51eV après traitement thermique. Yildrin et al. [93] ont obtenu une diminution du gap après recuit de 3,73 à 3,57 eV pour les films de ZnS-CBD. Kang et al. [76] ont également remarqué que le gap diminuait après recuit de 3,91 à 3,78 eV.



**Figure I.11:** Variation du gap optique des films ZnS préparés par CBD après recuit (a) sous vide (b) [94].

Cette diminution du gap des couches minces de ZnS après traitement thermique, est expliquée par l'augmentation de la taille des cristallites, qui induit une réduction de la densité des dislocations. Cependant, J. Santos Curz et al. [94] ont attribué récemment la diminution du gap des films minces de ZnS-CBD, qui ont subi un recuit sous vide à différentes températures, aux défauts régénérés par l'évaporation du soufre.

### I.3.2.3. Indice de réfraction

L'indice de réfraction d'un matériau est un paramètre très important [95] pour la conception des dispositifs optiques intégrés tels que les switches, filtres, modulateurs et les hétérostructures lasers [96]. Le sulfure de zinc est un matériau transparent dont l'indice de réfraction sous la forme massive est égal à 2,35 [66]. Par ailleurs, sous forme de couche mince, son indice de réfraction et son coefficient d'absorption varient en fonction des conditions d'élaboration [97]. L'indice de réfraction des couches ZnS dépend également de la méthode de dépôt. Ainsi, l'utilisation de la technique (FP-LAPW) a permis à Rabah et al. [98] d'aboutir à la valeur 2,25 de l'indice de réfraction des films de ZnS de structure cubique. Par ailleurs, en utilisant la technique GLAD, Wag et al. [99] ont obtenu pour l'indice de réfraction un maximum de 2,15 et un minimum de 2,11, pour des films de ZnS de maille élémentaire cubique. De leur côté, I. Banga et al. [100], dans l'étude portant sur l'élaboration des couches de ZnS déposées sur des substrats en verre à 40°C par la technique CBD, ont montré que ces couches présentent une structure cubique et un indice de réfraction de 1,96. De même, l'usage de la méthode SILAR, a donné lieu à un indice de réfraction variant entre 1,95 et 2,23, pour des couches minces de ZnS de structure cubique [101].

L'indice de réfraction varie également suivant la structure évoquée. Pour une épaisseur de  $10\mu\text{m}$ , il a été relevé ailleurs [102], que la valeur de l'indice de réfraction varie entre 2,198 et 2,219 pour une structure cubique et entre 2,22 à 2,32 pour une structure hexagonale.

### I.3.3. Propriétés thermiques

De nombreuses applications en électronique, exigent la connaissance des paramètres thermiques des couches minces de ZnS sur un intervalle de températures. Dans ce cas, il est important de connaître les paramètres thermiques de ce matériau qui détermine son comportement en fonction de la température :

- Le coefficient de dilatation thermique noté  $\alpha_{ij}$  caractérise l'expansion en volume du matériau suite à un réchauffement à pression constante. Selon la littérature, le coefficient de dilatation de ZnS est de  $6,71 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  [103].
- La conductivité thermique est un paramètre cinétique. Il est déterminé par le degré de liberté des contributions vibratoires, rotationnelles et électriques. C'est un paramètre important du matériau lorsqu'on l'utilise dans les dispositifs électroniques et optoélectroniques. La conductivité thermique de ZnS en couche mince est de l'ordre de  $0,270 \text{ Wcm}^{-1}\text{K}^{-1}$  [103].
- La capacité thermique massique, appelée aussi chaleur spécifique est un paramètre qui définit la chaleur requise pour élever de  $1^\circ\text{C}$  la température de l'unité de masse du matériau. Elle est indépendante de la qualité et de la forme du matériau. Par exemple, la capacité thermique obtenue dans le cas du ZnS massique, par S. Adachi et al [103] vaut  $0,486 \text{ Jg}^{-1}\text{K}^{-1}$ .

### I.3.4. Propriétés électriques des couches de ZnS

La résistivité  $\rho$  est une grandeur physique d'intérêt, selon les domaines d'applications visés. Pour des dispositifs optoélectroniques comme les cellules photovoltaïques, une faible résistivité est préférable afin de faciliter le transport du courant.

D'une manière générale, le sulfure de zinc non dopé est considéré comme un semi-conducteur de type N, avec une valeur de la résistivité électrique de l'ordre  $10^4$  à  $10^7 \Omega \cdot \text{cm}$  [104]. Les couches minces de ZnS déposées selon le procédé CBD sont caractérisées par une résistivité électrique généralement très élevée à cause de la faible épaisseur des couches élaborées. Ces grandes valeurs sont également associées à l'aspect nanométrique des cristallites composant les films ce qui se traduit par une forte densité de joints de grains. Le tableau I.5 résume les propriétés électriques et optiques de ZnS en couche mince et de quelques sulfures métalliques obtenus par la technique du bain chimique.

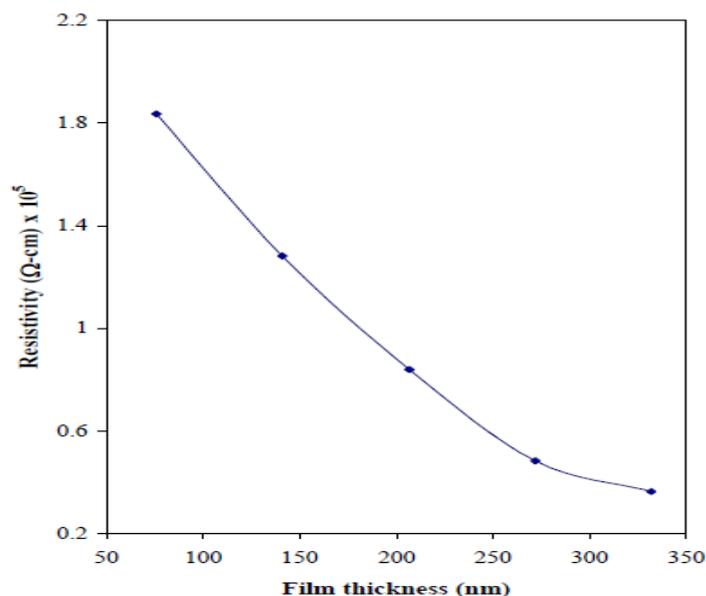
**Tableau I.5:** Propriétés électriques et optiques de quelques sulfures métalliques obtenus par CBD [105].

	<b>T(%)</b>	<b>D(nm)</b>	<b>E<sub>g</sub>(eV)</b>	<b>ρ(Ω.cm)</b>
<b>CdS</b>	78	27,03± 1	2,41± 0,2	81,46± 3
<b>ZnS</b>	91	20,14± 2	3,5 ±0,1	>10 <sup>7</sup>
<b>Cu<sub>x</sub>S</b>	71	79,95± 2	1,88± 0,2	7,6.10 <sup>-2</sup> ±2.10 <sup>-2</sup>
<b>Zn<sub>x</sub>Cu<sub>1-x</sub>S</b>	67	50,28± 5	2,2± 0,2	0,14± 0,2

La valeur de la résistivité supérieure à 10<sup>7</sup> Ω.cm, montre que le ZnS est très résistif (propriété intrinsèque du matériau).

Dans le sulfure de zinc, il existe deux défauts structuraux pouvant influencer la conduction électrique. La première est l'écart de la stœchiométrie, principalement par l'introduction d'atomes de zinc en excès en position interstitielle, ou par la création de lacunes anioniques de soufre. Ces interstitiels de zinc et ces lacunes de soufre ainsi créées se comportent comme des donneurs d'électrons, et ils conduisent à une diminution de la résistivité électrique du matériau. La deuxième est la substitution cationique qui a lieu lors du remplacement des atomes de zinc par des atomes étrangers de valence différente, tels que : Al, In, Mn, Sn, Cu, ...etc.

D'une manière générale, la résistivité des couches minces de ZnS dépend fortement de la technique de dépôt, mais aussi des conditions de préparation (précurseur, type de substrat, température de dépôt, environnement...).



**Figure I.12:** Variation de la résistivité des films ZnS en fonction de l'épaisseur par la technique CBD.

Il a été également rapporté que la résistivité des films minces est influencée par la nature de l'agent complexant (Tableau I.6) [106].

**Tableau I.6:** Influence de la nature de l'agent complexant sur les propriétés électriques des films ZnS [106].

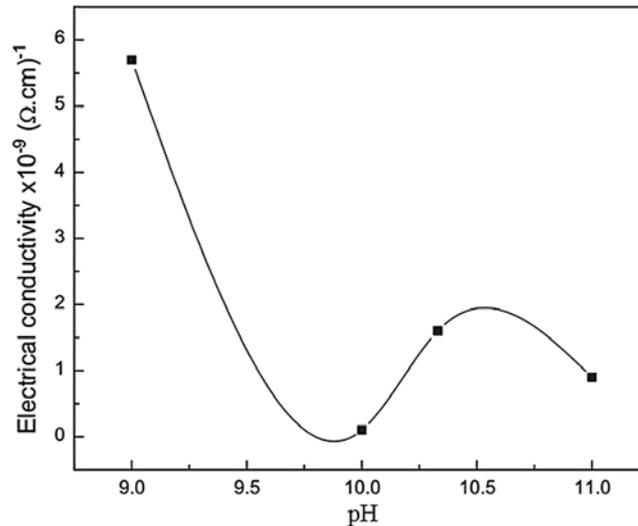
	Résistivité (Ω.cm)	Concentration des porteurs (cm <sup>-3</sup> )	Mobilité (cm <sup>2</sup> V <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )
<b>Sans agent complexant</b>	1,74.10 <sup>6</sup>	9,62.10 <sup>9</sup>	2,23
<b>Avec citrate trisodique</b>	2,27.10 <sup>5</sup>	7,23.10 <sup>10</sup>	4,57
<b>Avec un mélange de citrate trisodique et d'EDTA.</b>	1,69.10 <sup>5</sup>	9,12.10 <sup>10</sup>	5,98

Le tableau I.6 donné par Seung Wook et al. [106], regroupe les résultats électriques (concentration des porteurs, résistivité et mobilité) correspondants aux films de ZnS élaborés par CBD, en fonction de la nature de la solution d'agent complexant. Les résultats obtenus par effet Hall montrent que les couches de ZnS sont des semi-conducteurs de type N, dont la résistivité en l'absence ou en présence de l'agent complexant, dépasse 10<sup>5</sup> Ω.cm.

La faible valeur de la mobilité caractérisant les films minces de ZnS sans agent complexant est due au nombre élevé de joints de grains. En outre, l'augmentation de la concentration de porteurs des couches minces de ZnS obtenues par un mélange d'agent complexant, est due à la diminution de la teneur de l'ion chalcogénure (soufre). En effet, d'après la littérature, la

résistivité des films minces à base de chalcogénure diminue lorsque la teneur en ions chalcogénures devient faible.

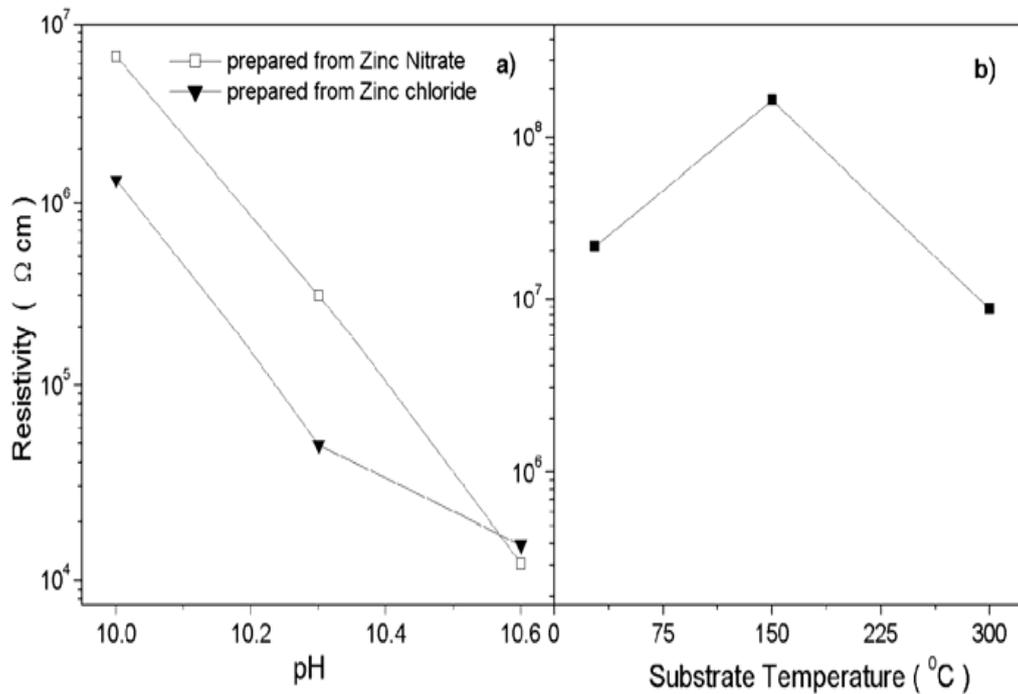
Par ailleurs, H. Lekiket et al.[107] ont montré que la variation de la conductivité peut être expliquée par le désordre dans le film quand le pH du bain chimique change (Figure I.13).



**Figure I.13:** Variation de la conductivité électrique des films de ZnS, en fonction du pH de la solution[107].

D'après H. Lekiket et al.[107], la réduction de la conductivité est due à l'augmentation du désordre dans le film. Lorsque le désordre dans la croissance du film de ZnS augmente, il fait apparaître des défauts dans le réseau des films induisant une diminution de la concentration et de la mobilité des porteurs de charge.

D'autre part, Aldrin Antony et al. [71] ont montré que les valeurs de la résistivité des films ZnS élaborés par CBD sont comparables à celles des films élaborés par EBE. Dans le cas de la CBD, elle diminue de  $10^6$  à  $10^4$  lorsque le pH du bain chimique augmente de 10 à 10,6 (Figure I.14). Cela s'explique par l'augmentation de la concentration du complexe  $\text{Zn}(\text{NH}_3)_2$  dans le bain, favorisant la formation de  $\text{S}^{2-}$  et entraînant une croissance plus uniforme des films de ZnS de faible résistivité.



**Figure I. 14 :** Résistivité des films de ZnS :(a) Influence du PH sur les films élaborés par CBD;(b) Influence de la température du substrat des films élaborés par EBE[71].

Toutefois, le dopage extrinsèque de ZnS est important pour diminuer la résistivité des couches minces, par augmentation de la densité des porteurs de charges, ceci est possible soit par un excès Zn ou par l'utilisation des dopants substitutionnels comme Al ou In [109, 110]. Parmi ces deux dopants, l'aluminium est le plus utilisé. Le dopage de ZnS-CBD en Al à 6% fait diminuer la résistivité de  $10^7$  à  $10^3$  Ω.cm. K. Nagamani et al.[111] ont associé cette réduction de la résistivité à l'augmentation de la densité des porteurs en raison de la différence la valence de Al (+3) et Zn(+2). La valeur de la résistivité électrique des couches minces de ZnS obtenues par la technique CBD et dopées aluminium, est inférieure à celle obtenue dans le cas de celles élaborées par spray pyrolyse et dopées cuivre [111]. D'autre part, les diminutions de la densité des joints de grains et la substitution de l'atome du dopant par Zn dans les joints de grains conduit à une diminution de la dispersion des porteurs aux joints de grains, ce qui augmente la mobilité des porteurs de charges libres et la concentration des électrons[108].

Le traitement thermique agit également sur la conductivité électrique des couches minces de ZnS. En effet, F. Gode et al. [66] ont montré que la conductivité électrique de ZnS diminue de  $1,62 \cdot 10^{-9}$  à  $1,32 \cdot 10^{-10}$  (Ω.cm)<sup>-1</sup>, après recuit à une température de 400°C pendant une heure. Cette différence de conductivité est attribuée aux défauts du réseau et aux dislocations du film.

Les mobilités des électrons rapportées dans le cas des couches minces de ZnS, sont typiquement de l'ordre de 165 à 750 cm<sup>2</sup>/Vs, tandis que la mobilité des trous est de l'ordre de 5 cm<sup>2</sup>/Vs [112].

## I.4.Applications de ZnS en couches minces

Le sulfure de zinc présente un ensemble de propriétés physiques susceptibles d'être utilisées pour la fabrication d'un grand nombre de dispositifs optoélectroniques tels que les diodes électroluminescentes émettant dans l'UV [113], les écrans plats[114], les panneaux cathodoluminescents (Al,In), les fenêtres infrarouges [115], les capteurs et les lasers [116, 117], etc., faisant tous parties de notre quotidien.

On peut également citer le rôle majeur qu'il joue dans les dispositifs solaires tels que : filtrage, revêtement antireflet dans les cellules solaires à base de silicium, couches tampons pour les cellules solaires CIGS, ainsi que pour les dispositifs de santé et de sécurité. Il constitue donc, le matériau clé pour le développement technologique.

Les domaines d'application du ZnS sont extrêmement variés. Dans ce qui suit, nous détaillons quelques-unes de ces applications les plus significatives.

### I.4.1.Cellules solaires photovoltaïques

L'énergie solaire est l'une des ressources naturelles qui suscite un intérêt particulier par sa durabilité, par son abondance et par sa propreté. L'exploitation de l'énergie solaire gratuitement et quasi illimitée suscite évidemment de grands espoirs, la cellule photovoltaïque en couches minces est l'un des moyens privilégiés de cette exploitation pour convertir directement l'énergie solaire en énergie électrique.

Parmi les matériaux utilisés pour cette conversion, on trouve le sulfure de zinc (ZnS). Le ZnS est un matériau qui possède toutes les propriétés requises pour pouvoir réaliser l'hétérojonction de la cellule. Son utilisation intensive comme couche tampon dans les cellules à base de CIGS [118] est due à la haute productibilité et à la stabilité des cellules formées à partir de l'hétérojonction CIGS/ZnS. Cette couche tampon est traditionnellement déposée par bain chimique CBD. Plusieurs travaux ont montré que lorsque la couche ZnS est absente ou bien lorsque celle-ci n'a pas été réalisée par bain chimique, les propriétés photovoltaïques de la cellule CIGS sont amoindries.

### I.4.2.Diode électroluminescente (LED)

L'électroluminescence est l'émission de la lumière non thermique par un solide traversé par un courant électrique. On peut distinguer deux familles de dispositifs électroluminescence qui correspondent à deux processus physiques différents et qui mettent en jeu des matériaux de nature différente.

- Les dispositifs à faible champ électrique : On peut, en effet, générer de la lumière par combinaison de paires électron-trou créées dans des semi-conducteurs inorganiques.
- Les dispositifs à fort champs électrique : On peut, en effet, générer de la lumière par des électrons de haute énergie électroluminescence à haut champ.

Chaque forme a son domaine d'applications.

La diode luminescente, généralement connue par les initiales LED de « Light Emitting Diode », est un composant optoélectronique transformant l'énergie électrique en énergie lumineuse. Il est fabriqué à base d'une jonction de semi-conducteur PN. Les différents matériaux servant de base à la fabrication de ces LED sont choisis en fonction de la couleur de la lumière à produire. L'origine de l'émission de lumière dans ce composant est la recombinaison spontanée des paires électrons-trous. L'attractivité des LED vient de leur faible consommation d'énergie et de leur remarquable longévité (30000 à 80000 heures). En effet, elles permettent de produire de la lumière avec une très faible tension (quelques volts) et un très bon rendement énergie/lumière.

Les potentialités majeures du ZnS pour ces applications résident dans sa forte liaison excitonique (40 meV contre 21 meV pour GaN), sa large bande interdite directe (3,7 eV), et sa disponibilité à bon marché. Le sulfure de zinc (ZnS) trouve également sa place dans la réalisation de diodes électroluminescentes émettant en particulier dans le bleu (CdSe/ZnS) [119]. Il est capable de générer de la lumière mieux que le GaN. Dans leurs travaux, Georgobiani et al. [120] ont montré que les propriétés de luminescence du ZnS non dopé sont déterminées par la concentration de centres luminescents disponibles. Ainsi, afin d'obtenir une luminescent, la meilleure façon est d'agir sur la stoechiométrie.

En raison de son gap élevé, ZnS peut facilement recevoir des ions de transition métalliques en tant que centres luminescents [121]. A l'échelle industrielle, le sulfure de zinc (dopé cuivre, manganèse et cobalt) est le composé phosphorescent le plus employé. Lorsque, le sulfure de zinc est dopé argent, la couleur résultante est un bleu brillant avec un maximum d'émission à 450 nm. Le manganèse produit une couleur rouge orange autour de 590 nm et le cuivre donne une couleur verdâtre à longue durée de vie. Le sulfure de zinc dopé au cuivre est également utilisé pour les panneaux électroluminescents. Il montre également une phosphorescence à cause d'impuretés après exposition à la lumière bleue ou ultraviolette. Plus récemment, des LED blanches à base de ce matériau ont été développées. Des études récentes portent sur des hétérostructures ZnS/GaN pour profiter des avantages du ZnS et du GaN. Cai-Feng Wang et al. [122] ont construit une diode électroluminescente émettant dans le blanc à partir d'un film de ZnS:Mn déposé sur un substrat de GaN. En effet, le GaN présente une forte émission dans le bleu et ZnS:Mn présente une forte émission dans orange-rouge.

Ces films ZnS peuvent alors trouver des applications dans les affiches couleurs sur écrans plats, feux de signalisation et éclairage. Les applications potentielles de ce phénomène sont très intéressantes, car il permet d'améliorer la sécurité et d'économiser l'énergie.

### **I.4.3. Diodes laser (LD)**

Le sulfure de zinc possède des propriétés optiques remarquables permettant de nouvelles propriétés fondamentales et des applications diverses. Le principal objectif est la réalisation

de diodes laser (diode à semi-conducteur). Le milieu amplificateur est un matériau semi-conducteur à gap direct, dans lequel les recombinaisons électron-trou sont de type radiatif. Le pompage est obtenu par injection de courant dans une jonction PN polarisée en direct. Un courant circulant peut former des paires électrons-trou, qui lorsqu'elles se recombinent, émettent un photon qui peuvent à leur tour stimuler l'émission d'autres photons.

Grâce à l'énergie de liaison à l'exciton (40meV contre 21meV pour le GaN) qui est beaucoup plus grande que l'énergie thermique à température ambiante, il est possible d'envisager la fabrication d'un laser solide émettant dans l'UV fonctionnant à cette température, à partir de ZnS nanostructure. La possibilité de doper le ZnS par le chrome ou par le cobalt permet d'obtenir des lasers compacts et continus. Ces lasers sont utilisés dans de nombreuses applications telles que les systèmes de communications spatiales, cibles.

Des progrès très récents sont mis en évidence pour l'amélioration des propriétés des structures diverses de ZnS, lui ont permis de trouver de nouvelles applications potentielles, telles que: les émetteurs de champs, les transistors à effet de champ FET, les conducteurs de type P, catalyseurs, la lumière UV et les capteurs chimiques (y compris les capteurs de gaz), les biocapteurs et les nano générateurs.

Les nanostructures de ZnS sont aussi des objets idéaux pour la fabrication de nano capteurs de haute performance pour les applications biomédicales telles que des capteurs de force, des capteurs d'écoulement de sang et des capteurs de détection du cancer en raison de leurs excellentes propriétés de fluorescence et de non toxicité. Plus récemment, Du et al. [123] ont montré que les nanoparticules de ZnS déposées sur des substrats ITO possédaient une grande efficacité à la détection de glucose. Il ya aussi des avantages uniques de nanostructures ZnS, tels que les capteurs de lumière UV qui mesurent la puissance ou l'intensité du rayonnement UV incident. Ses importances ne cessent de croître rivalisant ainsi avec les matériaux en course pour l'amélioration des nouvelles technologies.

## I.5.Conclusion

Dans ce chapitre introductif, nous avons donné un aperçu général sur l'effet photovoltaïque. En particulier, nous avons fait un zoom sur la filière CIGS, en développant le rôle et les critères de choix de la couche tampon.

Dans un second temps, nous avons fait une présentation des propriétés structurales, optiques, thermiques et électriques de ZnS afin de mieux comprendre l'intérêt de l'utilisation de ce matériau en couches minces dans certains domaines.

Enfin, nous avons terminé ce chapitre en montrant les principales applications possibles qui concernent les cellules solaires, les diodes luminescentes...etc. Les performances de ces applications dépendent directement du mode de préparation du matériau. Un certain nombre de groupes de recherche ont signalé que la modification des conditions de synthèse permet l'obtention d'une grande variété de morphologies et de tailles de sulfure de zinc

nanométriques. Nous pouvons ainsi obtenir des nanoparticules de ZnS sphériques, en forme d'agrégats ou des nanotubes. Cette versatilité donne la possibilité d'aboutir à diverses propriétés pouvant répondre aux besoins spécifiques de chaque application. Cette recherche bibliographique, a montré que le ZnS en couches minces est devenu l'un des thèmes de recherche les plus attractifs en raison de leurs propriétés physiques et chimiques et leur large gamme d'applications potentielles.

## BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE I

- [1] E. Becquerel, C. R. Acad. Sci 9(1839)561.
- [2] European Photovoltaic Industry Association, "Global Market Outlook for Photovoltaics 2014-2018." 2014.
- [3] M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, E. D. Dunlop, Prog. Photovolt. Res. Appl 24 (2016) 905.
- [4] P. Jackson, R. Wuerz, D. Hariskos, E. Lotter, W. Witte, M. Powalla, Phys. Status Solidi RRL – Rapid Res. Lett 10(2016) 583.
- [5] L. Ribeaucourt, Electrodeposition et sélénisation d'alliages Cu-In-Ga en vue de la synthèse de couches minces de Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> pour cellules solaires, Thèse de Doctorat, Université Pierre et Marie Curie.
- [6] A. Luque, S. Hegedus. Handbook of Photovoltaic Science and Engineering (2<sup>nd</sup> edition). John Wiley and Sons, 2011.
- [7] K. Das, A. Datta, S. Chaudhuri, Cryst Growth Des 7 (2007)1547
- [8] Nelson, J. The physics of solar cells, (2003), London: Imperial College Press.
- [9] J.L. Hernandez, A. Rockett, 25th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, 1996, Washington, DC, Institute of Electrical and Electronics Engineers, New-York, p. 973, (1996).
- [10] M.A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta et E. D. Dunlop, Solar cell efficiency tables, NREL, 2013
- [11] ZSW, "ZSW boosts efficiency of cadmium-free thin-film solar cells to world record level." 24 (2015).
- [12] K. Kushiya, I. Sugiyama, T. Tachiyuki, T. Kase, Y. Nagoya, D. Okumura, M. Sato, O. Yamase, H. Takeshita, Proc. PVSEC-9 (1996) 143
- [13] M.A. Green. Solar cell efficiency tables (version 39). Prog. Photovolt: Res. Appl, 20(2012)12
- [14] R. Yoann, Croissance et Physique de Structures Photovoltaïques CuInSe<sub>2</sub>, Université Montpellier II, (2014)
- [15] A. Chirilă, P. Reinhard, F. Pianezzi, P. Bloesch, A. R. Uhl, C. Fella, L. Kranz, D. Keller, C. Gretener, H. Hagendorfer, D. Jaeger, R. Erni, S. Nishiwaki, S. Buecheler, A. N. Tiwari, Nat. Mater 12(2013) 1107.
- [16] M. Powalla, P. Jackson, W. Witte, D. Hariskos, S. Paetel, C. Tschamber, W. Wischmann, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 119 (2013)51.
- [17] J. I. Posada, "Optimisation d'un procédé hybride de co-pulvérisation/évaporation pour l'obtention de cellules solaires à base de Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>, thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2015.
- [18] N. Naghavi, D. Abou-Ras, N. Allsop, N. Barreau, S. Bücheler, A. Ennaoui, C.H. Fischer, C. Guillen, D. Hariskos, J. Herrero, R. Klenk, K. Kushiya, D. Lincot, R. Menner, T. Nakada, C. Platzer-Björkman, S. Spiering, A.N. Tiwari et T. Törndahl, Prog. Photovolt.: Res. Appl 18(2010) 411.

- [19] Y. Tokita, S. Chaisitsak, A. Yamada, M. Konagai, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 75(2003)9.
- [20] O. Madelung, U. Rossler, M. Schulz. *II-VI and I-VII compounds*, Springer 1999.
- [21] M. Buffiere, Synthèse et caractérisation de couches minces de Zn(O,S) pour application au sein des cellules solaires à base de Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>, thèse de doctorat, Université de Nantes, France, (2011).
- [22] A. Darga, D. Mencaraglia, Z. Djebbour, R. Chouffot, J. Serban, *Thin Solid Films* 517 (2009)2423.
- [23] D. Hariskos, V. Malinen, L. Bürkert, P. Jackson, S. Paetel, J. Sarp, and B. Dimmler, "Atomic Layer Deposition Of The Zn(O,S) Buffer Layer For Cigs-Based Solar Cells," presented at the 28th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, Paris, 2013.
- [24] Hariskos D, Ruckh M, Ruhle U, Walter T, Schock HW, Hedstrom J, *Sol Energy Mat Sol C*. 41(1996) 345.
- [25] N. Naghavi, S. Spiering, M. Powalla, B. Cavana, D. Lincot, *Prog. Photovolt: Res. Appl.* 11 (2003) 437.
- [26] P. Jackson, D. Hariskos, R. Wuerz, O. Kiowski, A. Bauer, T. M. Friedlmeier, M. Powalla *Phys. Status Solidi RRL – Rapid Res. Lett.* 9 (2015) 28.
- [27] Q. Liu, M. Guobing, A. Jianping, *Applied Surface Science* 254 (2008) 5711.
- [28] O. Mustafa, M. Bedir, S. Ocak, R.G. Yildirim, *J. Mater. Sci. Mater. Electron* 18 (2007) 505.
- [29] M. Ichimura, F. Goto, Y. Ono, E. Arai, *J. Cryst. Growth* 198(1999)308
- [30] Dimitrova, J. Tate, *Thin Solid Films* 365 (2000) 134.
- [31] B. W. Sanders, A. Kitai, *Chemistry of Materials* 4(1992) 1005.
- [32] N. H. Tran, R. N. Lamb and G. L. Mar. *Colloids and Surfaces A* 155(1999) 93.
- [33] P.K. Nair, M.T.S. Nair, V.M. Garco, O.L. Arenas, Y. Pena, A. Castillo, I.T. Ayala, O. Gomezdaza, A. Sanchez, J. Campos, H. Hu, R. Suarez, M.E. Rincon, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 52 (1998) 313.
- [34] O. Savadogo, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 52 (1998) 361.
- [35] R.S. Mane, C.D. Lokhande, *Mater. Chem. Phys* 65 (2000)1.
- [36] T.P. Nieson, M.R.D. Guire, *J. Electroceram* 6 (2001) 169.
- [37] T. Kobayashi, Z. J. L. Kao, T. Nakada, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 143(2015) 159.
- [38] M. Nakamura, Y. Kouji, Y. Chiba, H. Hakuma, T. Kobayashi, T. Nakada, the 2013 IEEE 39th Photovoltaic Specialists Conference (PVSC), 2013, p. 0849-0852.
- [39] R. Klenk et al., *Prog. Photovolt. Res. Appl* 22(2014) 161.
- [40] N. Naghavi, D. Abous-Ras, N. Allsop, N. Barreau, S. Bücheler, A. Ennaoui, C. H. Fischer, C. Guillen, D. Hariskos, J. Herrero, R. Klenk, K. Kushiya, D. Lincot, R. Menner, T. Nakada, C. Platzer-Björkman, S. Spiering, A. N. Tiwari, T. Törndahl, *Prog. Photovolt.: Res. Appl* 18(2010) 411.
- [41] O. Johnsen, *L'encyclopédie des minéraux*, Edition française, Delachaux et Niestlé (2002) 101.
- [42] P. Pascal, *Zinc - Cadmium - Mercure*, Nouveau Traité de Chimie Minérale V (1962) 219
- [43] J. J. Rousseau, A. Gibaud, *Cristallographie géométrique et radiocristallographie*, 3<sup>e</sup> édition, Dunod, Paris, (2007), ISBN 978-2-10-050198-4.
- [44] P. Baranski, V. Klotchkov, I. Potykevitch, *Électronique de semi conducteurs*, 2<sup>e</sup>me partie, Edition de Moscou (1978).
- [45] B. Kaddour, *Elaboration et réalisation des couches antireflets par voie Physique*, thèse de doctorat, Université Hadj Lakhdar Batna, (2015).

- [46] C.Y. Yeh, Z.W. Lu, S. Froyen, A. Zunger, Phys. Rev. B 46(1992)10086.
- [47] Z. Zhang, D. Z. Shen, J. Y. Zhang, C. X. Shan, Y. M. Lu, Y. C. Liu, B. H. Li, D. X. Zhao, B. Yao, X. W. Fan, Thin Solid Films 513(2006) 114.
- [48] Y.P. Venkata Subbaiah, P.Prathap, K.T. Ramakrishna 253(2006) 2409.
- [49] X. Wu, F. Lai, Y. Lin, Z. Huang, R. Chen, Proc. SPIE 7282, 4th International Symposium on Advanced Optical Manufacturing and Testing Technologies: Advanced Optical Manufacturing Technologies, 728215 (20 May 2009);
- [50] P. K. Ghosh, S. K. F. Ahmed, S. Jana, K. K. Chattopadhyay, Optical Materials 29 (2007) 1584.
- [51] H. F. Huang, Vacuum 55 (1999) 127.
- [52] A. Goktas, F. Astan, E. Yasar, I. H. Mutlu, Journal of Materials Science: Materials in Electronics 23 (2012) 1361.
- [53] M. Oikkonen, M. Tammenmaa, M. Asplund, Mater Res Bull 23(1988)133.
- [54] J.A. Lahtinen, A. Lu, T Tuomi, M. Tammenmaa, J Appl Phys 58(1985)1.
- [55] ZJ Xin, R.J. Peaty, H.N Rutt, R.W. Eason, Semicond Sci Tech 14 (1999)695
- [56] H. Kina, Y. Yamada, Y. Maruta, Y. Tamura, Journal of Crystal Growth 169 (1996) 33.
- [57] Z.Q. Li, J.H. Shi, Q.Q. Liu, Z.A. Wang, Z. Sun, S.M. Huang, Applied Surface Science 257 (2010)122.
- [58] M. Buffière, S. Harel, L. Arzel, C. Deudon, N. Barreau, J. Kessler, Thin Solid Films 519 (2011) 7575.
- [59] W. Vallejo, M. Hurtado, G. Gordillo, Electrochimica Acta 55(2010)5610.
- [60] J.M. Dona, J. Herrero, J. Electrochem. Soc 141(1994)205.
- [61] Cathy Bugot, Elaboration d'oxydes et de sulfures à grande bande interdite pour les cellules photovoltaïques à base de Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> par dépôt chimique en phase vapeur par flux alternés (ALD) activé par plasma, Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, (2015).
- [62] B. Gilbert, B. H. Frazer, H. Zhang, F. Huang, J. F. Banfield, D. Haskel, J. C. Lang, G. Srajer and G. De Stasio, Phys. Rev., (2002) B66, 245205.
- [63] J. Cheng, D. B. Fan, H. Wang, B. W. Liu, Y. C. Zhang, H. Yan, Semicond. Sci. Technol. 18 (2003) 676.
- [64] HK Sadekar, NG Deshpande, YG Gudaga, A Ghosh, SD Chavhan, SR Gosavi Ramphal Sharma, J. Alloys Compd 453(2008) 519
- [65] R. Zhang, B. Wang L. Wei, Vacuum 82(2008)1208.
- [66] F. Gode, C. Gumus, M. Zor, J. Cryst. Growth 299 (2007)136
- [67] J. Hasanzadeh, A. Taherkhani and M. Ghorbani, Chinese Journal of Physics 51(2013)540.
- [68] A. U. Ubale Bul. Mater. Sci., 28(2005) 43.
- [69] Liang-wen Ji, Yu-Jen Hsiao, I-Tseng Tang, Teen-Hang Meen, Chien-Hung Liu, Jenn-Kai Tsai, Tien-Chuan Wu, Yue-Sian Wu, Nanoscale Research Letters 8(2013) 1.
- [70] A. Goudarzi, G. M. Aval, R. Sahraei, H. Ahmadpoor, Thin Solid Films 516 (2008) 4953.
- [71] Aldrin Antony, Preparation and characterisation of certain II-VI, I-III-VI<sub>2</sub> semiconductor thin films and transparent conducting oxides, Thèse de doctorat, Université Cochin de Kerala, India.
- [72] M. M. Ali, Basrah Journal of Science (A) 33(2015)156.
- [73] Dong Hyun Hwang, Jung Hoon Ahn, Kwun Nam Hui, Kwan San Hui Young Guk Son, Nanoscale Research Letters 7(2012) 1.
- [74] Wei-Long Liu, Chang-Siao Yang, Shu-Huei Hsieh, Applied Surface Science 264 (2013) 213
- [75] R.F. Louh, W. Wu, Advanced Materials Research 51 (2008) 125.

- [76] S.R. Kang, S.W. Shin, D.S. Choi, A.V. Moholkar, J.H. Moon, J.H. Kim, *Current Applied Physics* 10 (2010) 437.
- [77] S.W. Shin, H.P. Oh, S.M. Paswar, J.H. Moon, J.H. Kim, *Journal for Nanoscience and Nanotechnology* 10 (2010) 3686.
- [78] A. Gotas, F. Aslan, E. Yasar, I.H. Mutlu, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 23(2012)1361
- [79] B. Elidrissi, M. Addoua, M. Regragui, *Materials Chemistry and physics* 68(2001)175
- [80] M. Ozkan, N. Ekem, S. Pat, *Materials Sciences in Semiconductor Processing* 15(2012)113.
- [81] Nadeem, M.Y., Ahmed, W. *Turk. J. Phys* 24(2000) 651.
- [82] Yamanishi, K., Tsukasaki, H., Hashimoto, Y. *Proceedings of 5<sup>th</sup> International Conference on Ion and Plasma Assisted Techniques*, (May 1985), Munich, Germany
- [83] Seung Wook Shin, So Ra Kang, *Solar Energy* 85 (2011) 2903
- [84] Huan Ke, Shuwang Duo, Tingzhi Liu, *Materials Science in Semiconductor Processing* 18(2014)28.
- [85] L.-X. Shao, K.-H. Chang, H.-L. Hwang, *Applied Surface Science* 212 (2003) 305.
- [86] Lindroos, S., Kannianen, Tapio, Leskela, M. *Mater. Res. Bull* 32(1997)1631.
- [87] Nomura, R., Murai, T., Tokosaki, T., Matsuda, H, *Thin Solid Films* 271(1995)4.
- [88] Yamaguchi, T, Yamamoto, Y, Tanaka, T, Demizu, Y, Yoshida, A, *Thin Solid Films*, 28(1996) 1375
- [89] Biswas, S, Pramanik, P, Basu, P.K. *Mater. Lett* 4(1986) 81.
- [90] Ndukwe, I.C. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 40 (1996)123.
- [91] Lokhande C D, Ubale A U and Patil P S *Thin Solid Films* 302 (1997).
- [92] Ibrahim Alghoraibi, Raghad Zein, *International Journal of Chem. Tech. Research*. 6(2014) 3220.
- [93] A. M. Yildirim, A. Aytunc and A. Aykut, *Physical E* 41(2009) 1365.
- [94] J. Santos Cruz, D. Santos Cruz, M. C. Arenas-Arocena, *Chalcogenide Letters* 12( 2015), 277.
- [95] H. Neumann, W. Horig, E. Reccius, H. Sobotta, B. Schumann, G. Kuhn, *Thin Solid Films* 61(1979)13
- [96] H. C. Casey Jr., M.B. Panish, *Heterostructure Lasers*, Parts A,B, Academic Press, New York (1978).
- [97] Y. Hwang, Heejin Ahn, Manil Kang, Youngho Uma, Hyoyeol Park, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 87 (2015) 122.
- [98] M. Rabah, B. Abbar, Y. Al-Douri, B. Bouhafs, B. Sahraoui, *Mater. Sci. Eng. B* 100 (2003) 163.
- [99] S. Wang, X. Fu, G. Xia, J. Wang, J. Shao, Z. Fan, *Appl. Surf. Sci.* 252 (2006) 8734.
- [100] E. J. Ibinga, C. Le Luyer, J. Mugnier, *Mat. Chem. and Phys.* **80** (2003) 490.
- [101] S. Lindroos, Y. Charreire, D. Bonnin, M. Leskela, *Mater. Res. Bull.* 33 (1998) 453.
- [102] L.A. Xue, R. Raj, *Applied Physics Letters* 58(1991)441.
- [103] S. Adachi, *Properties of Group-IV, III-V, and II-VI Semiconductors*, John Wiley & Sons, Chichester (2005)
- [104] Tatjana Dedova, *Chemical Spray Pyrolysis Deposition of Zinc Sulfide Thin Films and Zinc Oxide Nanostructured Layers*, thèse de doctorat, Tallinn University of Technology.
- [105] A. Luque, S. Hegedus, *Handbook of photovoltaic science and engineering* (2005) 617.
- [106] Seung Wook Shin, G.L. Agawane, Myeng Gil Gang, *Journal of Alloys and Compounds* 526 (2012) 25
- [107] H. Lekiket, M.S. Aida, *Mater. Sci. Semicond. Process* 16 1753 (2013).
- [108] Imen Bouhaf Kherchachi, Hanane Saidi, Abdallah Attaf, Nadir Attaf, Adel bouhdjar, Hamza bendjidi, youcef Benkhetta, Rahil Azizi, Mohamed Jlassi, *Optik* 127 (2016) 4043
- [109] L.C. Olsen, *Appl. Phys. Lett* 34(1979)528.

- [110] R. G. Kaufman P. Dowbor, J. Appl. Phys 10 (1974) 4487.
- [111] K. Nagamani, P. Prathap, Y. Lingappa, R. W. Miles K.T. R. Reddy, Physics Procedia 25 (2012) 137
- [112] Khallaf, Hani, Thèse de doctorat, "Chemical bath deposition of group II-VI semiconductor thin films for solar cells applications", University of central Florida, Electronic thesis and dissertations. Paper 3941. (2009), PP.44.
- [113] SH Wei, SB Zhang, A Zunger, Applied Physics Letter 72 (1998) 3199
- [114] N.T. Gurin, O.Yu. Sabitov, Semiconductors 42, 675–688 (2008).
- [115] Pratap S, Prasad J, Kumar R, Murari K, Singh SS. Preparation & characterisation of IR window grade zinc sulphide powder. Defence Sci J 46(1996)215.
- [116] RH, Schaffers KI, DeLoach LD, Wilke GD, Patel FD, Tassano JB, IEEE J Quantum Elect. 33(1997) 609.
- [117] Fang XS, Bando Y, Gautam UK, Zhai TY, Zeng HB, Xu XJ, Crit Rev Solid State. 34(2009)190.
- [118] R. O. Borges, D. Lincot, J. Videt, Proc. 11th Eur. Photovoltaic Sol. Energy Conf., Montreux, p. 862 (1992).
- [119] Zhang J, Yang X, Li S, Wang D, Qian Y. J Cryst Growth 220 (2000)231 .
- [120] Georgobiani AN, Kotlyarevskii MS, Mikhalenko VN, Shvetsov YV, Zhurnal Prikladnoi Spektroskopii 35 (1981)632.
- [121] Cui J Y, Zeng X H, Zhou M, Hu C, Zhang W, Lu J F J. Lumin 147(2014)310.
- [122] Cai-Feng Wang, Qing-Shan Li, Ji-Suo Wang, Chin. Phy. Lett 33(2016) 076802.
- [123] J. Du, X. Yu, Y. Wu, J. Di, Materials Sciences & Engineering C(2013).

## Chapitre II

# TECHNIQUES EXPERIMENTALES ET MOYENS DE CARACTERISATION

## CHAPITRE 2 | Techniques expérimentales et moyens de caractérisation

*Ce chapitre détaille les méthodes expérimentales utilisées au cours de cette thèse.*

*La première partie de ce chapitre est consacrée à un complément bibliographique sur la méthode CBD. Nous avons mis en évidence, par une recherche bibliographique, les paramètres de dépôt jouant des rôles prépondérants sur les propriétés des couches minces ZnS déposées par CBD. Nous détaillons ensuite le dépôt par bain chimique (CBD), ainsi que ces différents mécanismes utilisés pour la croissance des couches minces de ZnS, et enfin, les moyens de caractérisation utilisés pour analyser les films et obtenir leurs propriétés sont présentés.*

### II.1. Introduction

L'élaboration d'une couche mince est une étape décisive, car les propriétés physiques du matériau résultant en dépendent. Plusieurs techniques de dépôt sont mises au point pour la synthèse et l'amélioration des propriétés des couches tampons dans les cellules solaires en couches minces. Le contrôle de la stœchiométrie et l'uniformité de ces couches, ainsi que le coût d'équipement, sont des facteurs décisifs pour le choix du processus de dépôt.

Le sulfure de zinc en couche mince peut être obtenu par des procédés physiques ou chimiques. Il est élaboré par dépôt sur différents types de substrat en utilisant une grande variété de techniques. Le chercheur ou l'industriel ont le choix entre plusieurs méthodes de dépôt, telles que le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) [1], l'évaporation thermique [2], le spray pyrolyse [3] ou le dépôt par bain chimique (CBD) [4]. C'est la technique CBD que nous avons choisi pour la préparation de nos couches minces de ZnS. Le principal facteur sur lequel se base ce choix est la possibilité d'obtenir un matériau en couches minces, de bonnes qualités et à faible coût.

### II.2. Technique expérimentale d'élaboration des couches minces de ZnS

#### II.2.1. Bref historique de la technique de dépôt en bain chimique

Historiquement, le dépôt en bain chimique (DBC ou CBD en anglais) des films est une technique très ancienne. Elle a été utilisée dans les années 1835 pour préparer des dépôts d'argent pour la fabrication des miroirs argentés [5,6]. Par la suite, cette technique a été également utilisée pour déposer des semi-conducteurs brillants de différentes couleurs

résultant des diverses épaisseurs des films de PbS, CuS et SbS en utilisant divers précurseurs [7]. Au cours des études préliminaires de la CBD, le PbS était le semi-conducteur qui a attiré le plus d'attention. C'est en 1906, que la photoconductivité des films PbS élaborés par CBD a été décrite, cette propriété a poussé les chercheurs à s'intégrer plus dans le dépôt chimique des films de chalcogénure de plomb. En 1919, un premier dépôt de couche mince de PbS a été obtenu par bain chimique [8]. En 1961, S. G. Mokrushin et al. [9] ont élaboré pour la première fois par bain chimique, un dépôt de couche mince de CdS qui devient par la suite le composé le plus préparé par cette technique.

La technique de dépôt chimique en solution CBD a connu son exploitation pratique dans l'élaboration d'une grande variété d'oxyde métalliques, ainsi que les chalcogènes binaires : CdS, ZnSe, MnS, ZnS et ternaires: CuInS, CuInSe<sub>2</sub>, CdTe, et CuInS<sub>2</sub> [10-12]. On rapporte ainsi, qu'en 1980, des films de ZnO ont été accidentellement élaborés par cette technique pour la première fois par Call et al. [13], lorsqu'ils essayaient de préparer les films composites Cd<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>S.

La CBD permet la croissance de couches minces ayant des propriétés uniques, grâce à un contrôle précis des conditions de dépôt sur la microstructure, la morphologie et la composition des films élaborés. Cette technique a prouvé son efficacité à produire des films minces de ZnS de meilleures propriétés morphologiques telles que la rugosité. Les résultats des travaux de recherche dans ce domaine, ont été régulièrement publiés dans les revues scientifiques spécialisées.

### II.2.2. Développement de la CBD et de ses applications

L'utilisation de PbS et PbSe comme photodétecteurs constitue la première application de couches minces semi-conductrices déposée par bain chimique [14]. Des études ont montré que les couches minces de PbS et de CuS sont meilleures que les couches élaborées par les techniques sous vide. En 1980, l'application des films élaborés par CBD s'est tournée vers l'énergie solaire. C. D. Lokhande et al. [15] ont montré que les couches minces CdS et CdSe sont les deux candidats les plus prometteurs dans le domaine des cellules solaires photoélectrochimiques.

Bien après sa création, la CBD a subi des évolutions pour faire face à l'augmentation croissante de ses applications, ainsi que son utilisation dans l'industrie surtout après avoir déposé chimiquement des films de CdS sur CdTe (et plus tard, sur des films de CuInSe<sub>2</sub> afin de fabriquer des cellules photovoltaïques (PV) plus efficaces en comparant à celles du CdS obtenus par évaporation). En 1990, une fine couche de film mince CdS-CBD était déposée dans l'empilement suivant : Mo/CuInSe<sub>2</sub>/CdS/ZnO produisant un rendement de conversion d'environ 11% [16]. Après l'amélioration de la conception des cellules solaires le rendement de conversion a augmenté à 17% [17,18]. Les calculs théoriques ont montré que l'épaisseur du film CdS devrait être aussi petite que possible pour une meilleure efficacité des cellules solaires.

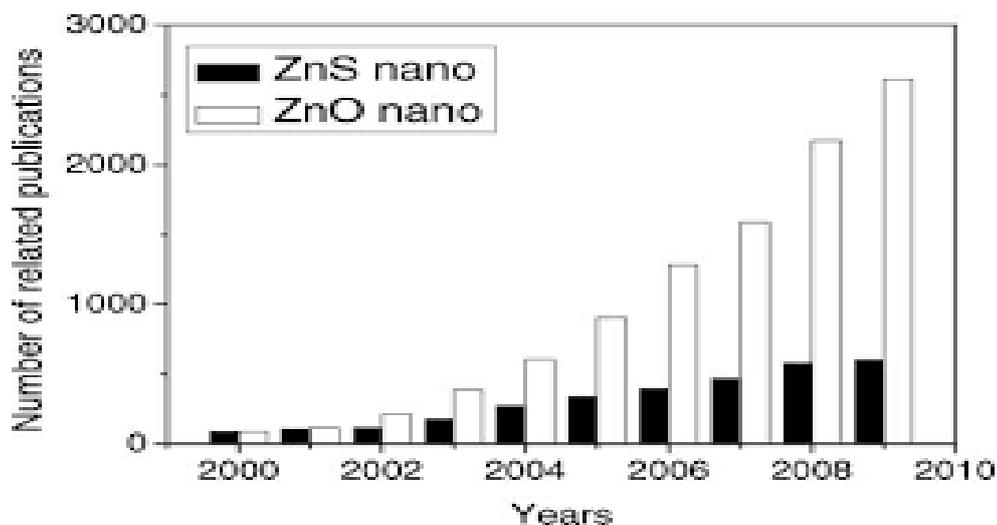
Morales-Acevedo et al. [19] ont effectué une étude comparative des films minces de CdS préparés par différentes techniques: Ablation Laser (LA), «Close Space Vapor Transport» (CSVT), Pulvérisation Cathodique (sputtering) et CBD. Ils ont conclu que le film CdS élaboré par la méthode CBD constituait le meilleur partenaire de CuInSe<sub>2</sub>, CuInS<sub>2</sub> et CdTe pour la réalisation des hétérojonctions. Birkmire et al. [20] ont montré que la couche de CdS obtenue par CBD était bonne que celle de (Cd, Zn)S préparée par évaporation en tant qu'associé d'hétérojonction dans les cellules solaires de CuInSe, donnant 10% d'efficacité. Abou-Ras et al. [26] ont comparé des cellules comportant une couche tampon de CdS déposée par bain chimique et par évaporation. Si dans les deux cas, une diffusion du cuivre du CIGS vers le CdS est observée, l'interface entre l'absorbeur et la couche tampon est plus abrupte pour le CdS déposé par évaporation et présente une densité de défauts plus élevée. Donc, le dépôt par bain chimique permet d'obtenir une croissance épitaxiale du CdS sur le CIGS et de réduire les défauts à l'interface ce qui permet de minimiser les recombinaisons de porteurs [21, 26].

La CBD a été également utilisée pour la fabrication des couches tampons ZnS pour des cellules à base de CIGS sans utilisation de cadmium. Les premiers résultats de cellules solaires CIGSe à couche tampon ZnS, rapportés en 1992, atteignaient à peine 10 %. La CBD a été également utilisée pour la fabrication des couches tampons ZnS dans des cellules à base de CIGS pour la première fois par l'école nationale supérieure de chimie de Paris (ENSCP) avec un rendement de 9-10%. Des années plus tard, en 1996, Slow Shell a permis d'obtenir des dispositifs à couche tampon ZnS-CBD avec un rendement de 12,8%. Ce rendement a donné une nouvelle voie au développement des couches ZnS-CBD. Par la suite, deux processus de dépôt de ZnS-CBD interviennent. Le premier est le processus Slow Shell qui, en utilisant la technique CBD, permet d'aboutir à des rendements des cellules solaires de l'ordre de 14-15%, en présence des couches tampons de ZnS d'épaisseurs inférieures à 50 nm avec une couche de ZnO dessus. Le second est le processus Nakada, qui donne lieu par contre à des rendements entre 17 et 19%, pour des épaisseurs de la couche tampon de ZnS allant de 100 à 120nm. Cette différence de rendement revient à la méthode d'élaboration de l'absorbeur. Le processus Slow Shell prépare l'absorbeur CIGS par séléénisation et sulfuration, en usant de la pulvérisation à partir des précurseurs métalliques. Tandis que, pour le processus Nakada, l'absorbeur est préparé par « Tree stage process ».

Un rendement plus élevé fût obtenu par Wei-Tse et al. [22] avec la même couche tampon ZnS élaborée à partir de la technique CBD. Ils ont comparé l'effet d'une couche tampon de ZnS d'épaisseur 15nm élaborée par CBD, avec celui d'une couche tampon CdS de 50 nm d'épaisseur, afin d'améliorer le rendement des cellules solaires CIGS. Par ailleurs, des rendements de 16 et 18,6% ont été aussi obtenus avec des cellules solaires CIGS munies des couches tampons élaborées par CBD de Zn(O,S) et ZnS(O,OH), respectivement [49].

En quelques années, la CBD a connu un fort développement dans le domaine du PV notamment dans le milieu académique. Le nombre de publications faisant état de son utilisation pour le PV est en constante augmentation (figure II 1). P. K. Nair et al. [23,24] ont publié plusieurs articles et édité des revues se rapportant à la préparation des couches minces

par CBD. Lokhande et al. [11] ont ainsi pu lister 35 composants qui peuvent être synthétisés par cette technique.



**Figure II.1:** Evolution du nombre de publications relatives aux nano-ZnS et ZnO [ 25]

Le tableau II.1 montre que le rendement des dispositifs élaborés par CBD est supérieur comparé à ceux déposés par d'autres techniques de dépôt.

**Tableau II.1:**Récapitulatif des rendements de conversion maximum pour les cellules utilisant des couches tampons ZnS-CBD et des couches tampons alternatives.

Couche tampon	Méthode	Couche fenêtre	$\eta$ (%)	Couche antireflet	Référence
Zn(O,S)	ALD	(Zn,Mg)O/ZnO:Al	18,1	Oui	[27]
		ZnO-i/ZnO:Al	18,5	Oui	[28]
		ZnO-i/ZnO:B	18,7	Oui	[29]
In <sub>2</sub> S <sub>3</sub>		ZnO-i/ZnO:Al	16,4	Non	[30]
Zn <sub>1-x</sub> Sn <sub>x</sub> O		ZnO-i/ZnO:Al	18,2	Oui	[31]
(Zn,Mg)O	CBD	ZnO:Al	18,1	--	[32]
		(Zn,Mg)O/ZnO:Al	21	Oui	[33]
		(Zn,Mg)O/ZnO:Al	19	Oui	[34]
Zn(S,O,OH)	CBD	ZnO:B	19,7	Oui	[35]
		ZnO-i/ZnO:Al	18,6	Non	[36]
		ZnO:Al	18,5	Oui	[37]
In(S,O,OH)	Sputtering	ZnO	15,7	Oui	[38]
		ZnO:Al	18,3	Oui	[39]
Zn(O,S)	Sputtering réactif	ZnO:Al	13,7	Non	[40]
(Zn,Mg)O	Sputtering	ITO	16,2	Oui	[41]
In <sub>x</sub> S <sub>y</sub>	Evaporation	ZnO-i/ZnO:Al	17,1	Oui	[34]
In <sub>x</sub> S <sub>y</sub>	ILGAR	ZnO-i/ZnO:Al	16,1	Oui	[43]

Les enjeux liés à l'utilisation de la CBD sont également nombreux puisqu'elle doit devenir compétitive par rapport à d'autres techniques de dépôt déjà bien établies en termes de coût et de temps pour se développer dans le domaine et au niveau industriel. Il a fallu prouver que son utilisation aboutissait à l'obtention de bons, voire de meilleurs rendements de conversion par rapport aux autres techniques de synthèse.

### II.2. 3. Principe de base de la CBD

Dans la pratique, le dépôt chimique en solution (ou chemical bath deposition CBD) consiste à déposer par précipitation un matériau sur substrat adapté par une simple immersion dans un bain chimique (solution aqueuse). La réaction dans la solution diluée contenant des ions métalliques et une source de chalcogénure a lieu à basse température (<100°C) et à pression atmosphérique. Un agent complexant est employé pour limiter l'hydrolyse de l'ion métallique par complexation et pour donner une certaine stabilité au bain. Le résultat de ces réactions chimiques est le dépôt d'une phase solide à la surface du substrat. Dans ces conditions, le contrôle du taux des réactions peut être accompli en produisant lentement du soufre dans la solution de dépôt dans laquelle l'ion métallique est libéré à faible concentration. Le taux de génération de sulfure, et par la suite le taux de réaction, peut être contrôlé à travers un nombre de paramètres, en particulier la concentration de précurseur de sulfure, la température et le pH de la solution.

La formation de film sur le substrat a lieu quand le produit ionique excède le produit de solubilité  $K_{sp}$  de ZnS ( $3.10^{-25}$ ) [44]. Si le produit ionique n'excède pas le  $K_s$  aucune phase solide ne se formerait, tel que :

$$K_{sp} = [Zn^{2+}] [S^{2-}]. \quad (II.1)$$

La plupart des réactions CBD ont lieu dans des bains alcalins. W.B.S. Neve et al [45] ont déposé des couches ZnS-CBD en milieu alcalin, dans le cadre de leur utilisation comme couches tampons dans la cellule CuInS<sub>2</sub>. En parallèle, il existe des réactions CBD qui puissent être effectuées dans des bains acides en utilisant l'ammoniaque comme agent complexant [48]. Kang et al. [50] ont déposé des films de ZnS à partir d'un bain chimique acide sans ammoniaque, en utilisant le thioacetamide et le NaEDTA comme agents complexants sur différents types de substrat (verre, silicium). Ces couches minces présentent une surface uniforme et continue. Récemment, Alireza et al. [51] ont utilisé le même bain acide, et ont obtenu des couches minces de ZnS de bonne qualité cristalline. Mokhova et al. [52] ont déposé des couches ZnS dans un bain basique et acide. Ils ont remarqué que les films élaborés dans des bains acides sont plus stœchiométriques. O'Hare et al.[53] ont mené une étude cinétique des couches minces de ZnS élaborées par la technique CBD en milieu acide et un pH qui varie entre 2 et 5 à partir de ZnCl<sub>2</sub>. Ils ont trouvé que la croissance uniforme des films est associée à l'augmentation de la taille des particules plutôt qu'à une nucléation répétée. Obien et al. [54] sont également parvenu à la même conclusion dans le cas des bains acides.

Dans ce travail de thèse, le bain chimique choisi et utilisé pour l'élaboration des couches minces de ZnS est un bain alcalin.

#### II.2. 4. Choix de la CBD

La technique CBD est actuellement l'une des méthodes les plus utilisées pour l'élaboration d'une grande variété de couches minces telles que  $\text{In}_2\text{S}_3$ ,  $\text{In}_2\text{Se}_3$ ,  $\text{ZnSe}$  [55,56]. En effet, cette technique présente de nombreux avantages. Elle est notamment simple et économique [42,47]. De plus, les films peuvent être déposés à basse température et à pression atmosphérique, avec la possibilité de formation de couches uniformes sur de larges surfaces comme celles des cellules solaires. On peut aussi ajouter un coût assez faible, une bonne reproductibilité et une toxicité négligeable (les concentrations sont de l'ordre de  $10^{-3}$  M).

Cette technique permet en outre de contrôler l'épaisseur des films et la vitesse de croissance en agissant sur les paramètres de dépôt, le nombre de dépôt et la concentration des réactifs, ce qui la rend envisageable à un niveau industriel [57]. Cependant, malgré les nombreux avantages de cette technique, l'un de ses principaux inconvénients est qu'il est difficile de contrôler le rapport atomique [O]/[S] des couches de ZnS [58].

#### II.2.5. Paramètres influençant le processus de dépôt par CBD

Dans la CBD, il faut contrôler le taux de réaction de telle sorte qu'elle se produise assez lentement pour permettre au chalcogénure métallique de se former progressivement sur le substrat et d'éliminer ou de réduire la formation rapide et spontanée en solution (c'est la précipitation homogène, elle se produit en solution et non pas sur le substrat) du composé souhaité. Ainsi, ce taux de réaction peut être contrôlé par un certain nombre de paramètres :

- La nature et la concentration des réactifs.
- La nature et la concentration de l'agent complexant.
- Le temps de la réaction.
- La température du bain de dépôt.
- PH de la réaction.
- L'agitation du bain.

Plusieurs travaux ciblant l'élaboration de couches minces ZnS par CBD ont été rapportés dans la littérature. Dans le tableau II.2, nous avons récapitulé les paramètres de dépôt et leurs effets sur les propriétés des couches minces ZnS-CBD.

**Tableau. II.2 :** Quelques paramètres de dépôt et leurs effets sur les propriétés des films ZnS-CBD [46].

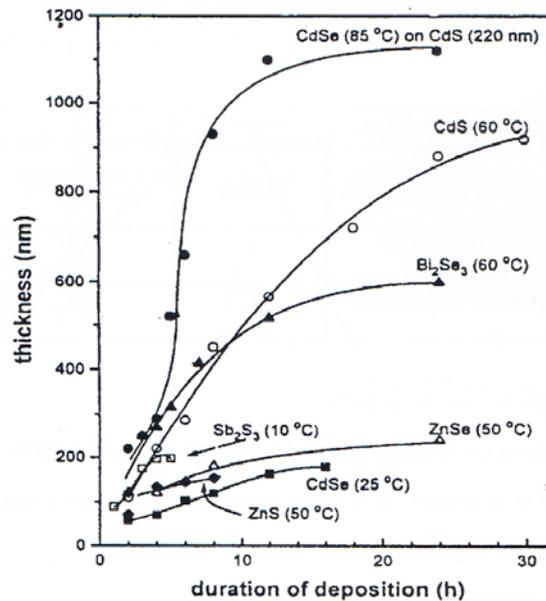
Paramètres	Effets sur les propriétés
Température de solution	Épaisseur, transmittance, gap optique, morphologie, pH de la solution.
Agent complexant	Cristallinité, épaisseur, transmittance, rugosité, morphologie.
Temps de dépôt	Épaisseur, gap optique, cristallinité.
Source de Zn et rapport [Zn]/[S]	Morphologie, cristallinité, croissance du film.
PH	Taux de croissance du film, cristallinité, gap optique transmittance.
Agitation magnétique	Taux de croissance du film, épaisseur, rugosité
Recuit	Morphologie, cristallinité, transmittance.
Humidité	Cristallinité, morphologie, transmittance,

### II.2.5.1. Temps de dépôt

La CBD est une technique idéale pour élaborer des films uniformes. Des études ont montré que la méthode CBD est lente. Le temps de réaction exigé est parfois de plusieurs heures, voire des dizaines d'heures. L'épaisseur finale de la majorité des films est de plusieurs centaines de nanomètres, bien qu'elle puisse atteindre un micromètre ou plus, dans certains cas. Cette épaisseur est globalement proportionnelle au temps de dépôt.

Les travaux effectués par H. Haddad et al. [59] sur les couches de ZnS préparées par la méthode de bain chimique (CBD) ont montré que l'épaisseur des films déposés augmente de 120 à 610 nm lorsque le temps de dépôt varie de 2 h à 5 h, en diminuant en fin de parcours jusqu'à 530 nm. Cette réduction de l'épaisseur est probablement due à l'appauvrissement de la solution du bain en soufre ou bien à la dissolution du film dans le bain. S. Tec-Yam et al. [60] ainsi que P.A. Luque et al. [61], ont montré que le taux de croissance, la morphologie, les propriétés optiques et la structure cristalline des films ZnS-CBD sont influencées par la variation du temps de dépôt.

La relation entre l'épaisseur des films et la durée de dépôt a été étudiée en détail pour différents semi-conducteurs. Les résultats sont regroupés sur la figure II.2 :



**Figure II.2:** Variation de l'épaisseur des films minces élaborés par CBD, en fonction du temps de dépôt [23].

Les travaux effectués par F. God et al. [62] ont rapporté que la meilleure qualité cristalline des films ZnS déposés par CBD est obtenue pour un temps de dépôt de 4,5h et une température de 80°C, en utilisant le triethanoamine et le citrate trisodique comme agent complexant. Ils ont trouvé que le temps de dépôt a une influence remarquable sur la structure des couches minces. F.G. Hone et al. [63] ont également montré que l'orientation de croissance des grains des couches ZnS-CBD dépend du temps de dépôt. Pour des temps de dépôt de 30 et 60 min, les cristallites ont l'orientation préférentielle  $\langle 111 \rangle$ , tandis que pour le temps de dépôt de 45 min, la croissance des grains est suivant la direction  $\langle 200 \rangle$ .

### II.2.5.2. Température de dépôt

La température de dépôt est un facteur important qui influe sur la vitesse de croissance du dépôt par CBD. En effet, l'augmentation de la température du bain peut réduire le temps de dépôt et augmente l'énergie cinétique conduisant à une plus grande interaction entre les ions [64]. D'autre part, cette température élevée accélère la décomposition thermique des précurseurs donnant plus d'ions libres dans le bain. De ce fait, la concentration des réactifs en surface du substrat augmente, ainsi que leur agrégation pour former le dépôt. Zhou et al. [65] ont étudié l'influence de la température du bain sur la qualité de la surface des films minces de ZnS-CBD en utilisant l'ammoniaque, la thiorée et le sulfate de zinc. Ils ont mentionné la présence d'une quantité de cluster qui adhère sur la surface des films pendant la croissance. Sahraei et al. [66] ont étudié l'effet de la température du bain des films minces ZnS élaborés par la même technique CBD sur le mécanisme de croissance en utilisant la thioacétamide et l'éthylénediamine. L'effet de la température du bain chimique des films ZnS-CBD sur les propriétés structurales et optiques a été également étudié par Surdara et al. [67].

Le comportement quantitatif de la CBD a été également observé par Yamaguch et al. [58] sur la nucléation de ZnS dans un bain chimique contenant de l'acétate de zinc et de la thiocétamide. Ils ont remarqué que la solution contient plus de précipité à plus forte température, ce qui implique une plus grande précipitation homogène dans la solution.

Dans la technique CBD, il est donc conseillé de contrôler la température du bain chimique de la réaction, car ce paramètre affecte fortement le taux de croissance des films minces. Le contrôle permet d'avoir une concentration des ions  $S^{2-}$  aussi faible que possible en utilisant des températures et ou de pH relativement faible en milieu alcalin.

### II.2.5.3. Agent complexant

L'agent complexant est l'un des principaux facteurs qui régissent le mécanisme de réaction et le taux de croissance des films de ZnS formés par CBD. Dans cette dernière, la concentration des ions métalliques libres diminue avec l'augmentation des ions complexants. En effet, l'agent complexant assure la complexation des ions métalliques et empêche la précipitation homogène, par conséquent la vitesse de la réaction diminue ainsi que la précipitation homogène conduisant à une plus grande épaisseur du film. Ce comportement a été observé pour les films CdSe, CdS, PbS et ZnS. Il y a un très grand choix d'agents-complexant possibles. Les plus utilisés possèdent des forces de complexation intermédiaires : pas trop faibles, afin d'empêcher la précipitation d'hydroxydes, et pas trop fortes, pour ne pas empêcher le dépôt du film désiré [69].

De nombreuses études ont été menées sur l'influence du type de l'agent complexant sur la réaction de déposition ainsi que sur la qualité des couches minces ZnS-CBD. L'ammoniaque [70], la triéthanolamine (TEA) [71], le citrate trisodique [72], l'éthylène diamine tétra acétique (EDTA)[73], plus récemment l'acide tartaric [74], sont généralement les réactifs complexants les plus utilisés pour la production du sulfure de zinc par CBD. En utilisant l'ammoniaque comme agent complexant, M.B. Ortuno-Lopez et al. [75] ont montré qu'après un certain temps de dépôt, l'évaporation de l'ammoniaque déclenche la précipitation homogène de  $Zn(OH)_2$  dans la solution. Oladeji et al. [77], ainsi que Dona et al. [78], ont montré une amélioration de la cristallinité, l'homogénéité, l'adhérence et la vitesse de croissance des films ZnS-CBD en utilisant l'hydrazine comme agent complexant. De même Ortega-Borges et al. [79] ont signalé que les bains chimiques qui contiennent de la thiouré et de l'ammoniaque donnent des films de faible adhérence et non homogènes, l'ajout de l'hydrazine améliore cette adhérence et les films deviennent plus homogènes. Mokili et al. [80] ont remarqué que l'addition de l'hydrazine, triethanolamine ou éthanolamine dans les bains chimiques qui contiennent de l'ammoniaque donne un taux de croissance élevé.

Johnston et al. [81], de même que Goudaziz et al. [49], ont élaboré des films ZnS-CBD d'une épaisseur de 100 nm avec une grande transparence dans le visible, en utilisant le citrate trisodique et l'EDTA. Cheng et al. [82] ont rapporté une phase wurtzite hexagonale pour des couches minces ZnS élaborées par la méthode CBD et en utilisant le citrate trisodique comme agent complexant. Lee et al. [72] ont utilisé un mélange d'agents complexants (HMTA et

$\text{Na}_3\text{EDTA}$ ) dans un bain acide, afin d'obtenir une morphologie de surface uniforme et une bonne adhérence ce qui implique une augmentation du taux de conversion des cellules solaires.

Agawane et al. [83] ont montré que les films de ZnS–CBD élaborés sans agent complexant ont une structure amorphe, alors que les films élaborés par un ou plusieurs agents complexants ont une structure cristalline avec un pic  $\langle 111 \rangle$ . Ils ont conclu que la présence de l'agent complexant est indispensable pour améliorer le comportement cristallin des films CBD-ZnS.

D'autre part, Zhang et al. [84] ont élaboré des couches minces de ZnS en utilisant Hexaméthylène tétra amine comme agent complexant. Cette dernière forme facilement du  $\text{Zn}_2\text{HMTA}$  en solution à chaud, ce qui induit l'augmentation de la probabilité de formation de ZnS. La nature des complexants de ses ions  $\text{Zn}^{2+}$  peut être décisive pour la structure du futur film. Le tableau II.3 rapporte, selon la nature de l'agent complexant, quelques types de structures cristallines obtenues pour des films ZnS déposés par CBD.

**Tableau II.3** : Influence de la nature de l'agent complexant sur la structure cristalline de ZnS [85].

Agent complexant	$\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$	NaOH	$\text{N}_2\text{H}_4:\text{H}_2\text{O}/\text{NH}_3:\text{H}_2\text{O}$
Structure cristalline du ZnS	<p><b>Cubique</b> Type Structural : ZnS; Groupe espace : F43m Symbole : cF8 a = 0,5323nm</p>	<p><b>Cubique</b> Type Structural : ZnS Groupe espace : F43m Symbole : cF8 a = 0,5373nm</p>	<p><b>(1) Hexagonale</b> Type Structural : ZnO Groupe espace : P63m<sub>c</sub> Symbole : hP4 a = 0,32473nm; c = 0,52026nm. <b>(2) Cubique</b> Type Structural : ZnS Groupe espace : F43m Symbol : cF8 a = 0,5351nm</p>

#### II.2.5.4. Nature et concentration des réactifs

Dans la CBD, la vitesse de dépôt et l'épaisseur de la couche augmentent avec l'augmentation de la concentration ionique des réactions. Cependant, à forte concentration la précipitation devient très rapide, ce qui provoque la diminution de l'épaisseur des films sur les substrats. Pour former des films épais de sulfure métallique, la concentration des précurseurs doit être choisie de sorte que la précipitation en solution soit faible. La nature du précurseur de zinc a également une grande importance sur le processus CBD. Goa et al. [86] ont signalé que la nature des anions du sel de zinc influe sur le mécanisme de croissance des films ZnS–CBD dans le bain chimique : (sel de zinc/ $\text{NH}_2(\text{NH}_2)/\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ ). En utilisant le sulfate de zinc, l'acétate de zinc, le chlorure de zinc et le nitrate de zinc comme précurseur de zinc, ils

ont montré que le chlorure de zinc est le meilleur précurseur pour le dépôt de ZnS en couche mince.

Afin d'augmenter la vitesse de croissance, améliorer les propriétés structurales et optiques et obtenir une couche de bonne qualité, Tingzhi Liu et al. [87] ont étudié l'effet de l'acétate et de sulfate de zinc sur l'élaboration des couches minces de ZnS par la technique CBD dans un bain chimique de  $Zn(CH_3COO)_2/ZnSO_4/NH_2(NH_2)/SC(NH_2)_2$  sans agitation. Cette étude a montré que les films ne sont pas seulement homogènes et compacts mais la vitesse de croissance et l'adhérence sur le substrat de verre est très élevée. Ermits et al. [88] ont étudié l'influence des anions du sel de zinc, ils ont conclu que la vitesse de dépôt des couches minces de ZnS est faible pour le sel de sulfate de zinc en raison de la concentration de stabilité qui est grande ( $pK=2,3$ ). G. Arandhara et al. [89] ont utilisé le sulfate de zinc et l'acétate de zinc pour l'élaboration des couches minces de ZnS par CBD. En utilisant le citrate trisodique comme agent complexant, les couches obtenues ont une bonne uniformité et sont stœchiométriques.

### II.2.5.5.pH du bain chimique

Le contrôle du pH de la solution est important pour la préparation de plusieurs matériaux chalcogénures par bain chimique. Dans la CBD, le pH du bain chimique influe fortement sur le taux de croissance, la taille des grains, la structure et la morphologie des films de ZnS.

Kang et al. [50] ont élaboré des films de ZnS par CBD durant un temps de dépôt de 4h. Ils ont constaté que l'épaisseur des films augmente de 30 à 220 nm pour un pH variant de 5 à 6,5 et une température de 80°C. Antony et al. [91] ont étudié l'influence du pH du bain sur les propriétés des couches minces de ZnS pour les deux précurseurs : nitrate de zinc et chlorure de zinc comme source de zinc, ammoniacque et l'hydrazine comme agents complexants, pour des valeurs de pH allant de 10 à 10,6.

**Tableau. II. 4 :** Conditions de dépôt et taux de croissance, des couches minces de ZnS déposées par bain chimique (CBD) en utilisant des agents complexants moins toxiques.

Source de Zn <sup>2+</sup>	Source de S <sup>2-</sup>	Agent complexant	pH	Température du bain(°C)	Taux de croissance(nm/h)	Réf.
ZnSO <sub>4</sub> (0,01–0,03 M)	(CS(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ) (0,01–0,05 M)	Na <sub>3</sub> (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub> ) (0,15–0,7 M)	10	70	90	[81]
Zn(CH <sub>2</sub> COO) <sub>2</sub> (0,015 M)	(CS(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ) (0,15 M)	Na <sub>3</sub> (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub> ) (0,075–0,6 M)	9,5- 10,5	82-86	50	[92]
Zn(CH <sub>2</sub> COO) <sub>2</sub> (0,02 M)	(CS(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ) (0,2 M)	Na <sub>3</sub> (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub> ) (0,2 M)	10	80	33	[93]
Zn(CH <sub>2</sub> COO) <sub>2</sub> (1 M)	(CH <sub>3</sub> C(S)NH <sub>2</sub> ) (0,4 M)	Na <sub>2</sub> EDTA (0,2 M)	6	70-73	40	[49]
ZnCl <sub>2</sub> (0,02 M)	(CH <sub>3</sub> C(S)NH <sub>2</sub> ) (0,2 M)	CH <sub>4</sub> N <sub>2</sub> O (0,5 M)	3,8	80	50	[54]
Zn(CH <sub>2</sub> COO) <sub>2</sub> (0,02 M)	(CH <sub>3</sub> C(S)NH <sub>2</sub> ),	CH <sub>3</sub> COOH	2 - 2,5	70	77,4	[52]
Zn(CH <sub>2</sub> COO) <sub>2</sub> (0,02 M)	(CH <sub>3</sub> C(S)NH <sub>2</sub> ) (0,4 M)	Na <sub>2</sub> EDTA (0,055 M)	5- 6,5	80	24	[50]
Zn(CH <sub>2</sub> COO) <sub>2</sub> (0,02 M)	(CH <sub>3</sub> C(S)NH <sub>2</sub> ) (0,4 M)	HMTA (0,5 M)	4	80	150	[72]

Le pH est contrôlé par le nitrate d'ammonium ou le chlorure d'ammonium. Pour un pH=10,6, le film obtenu par le nitrate de zinc est plus transparent avec une faible résistivité. En effet, lorsque le pH du bain chimique augmente le complexe métallique devient plus stable, ce qui réduit la disponibilité de l'ion métallique. Dans ce cas, la vitesse de la réaction devient plus faible donnant une épaisseur finale du matériau plus élevée.

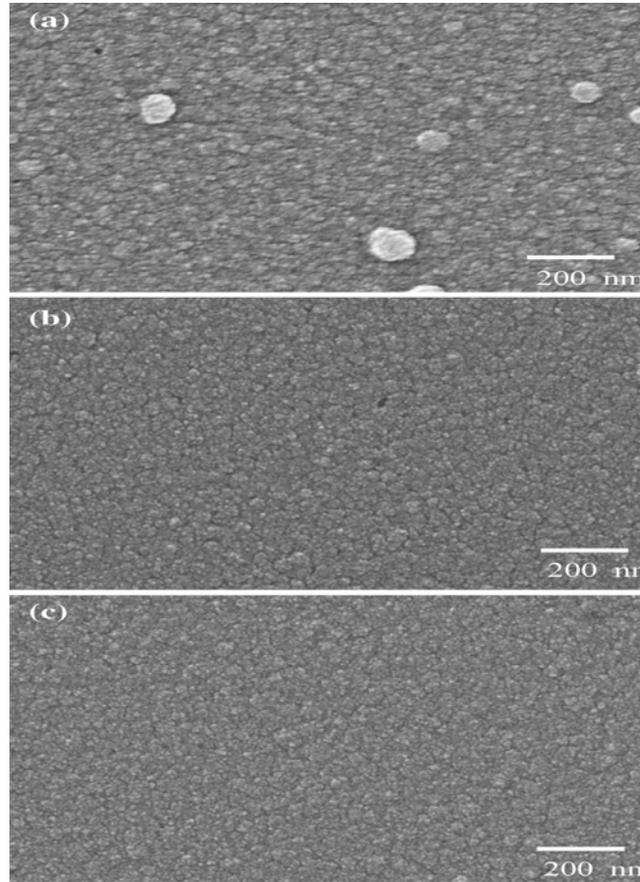
## II.2. 5.6. Nature du substrat

La nature du substrat (amorphe ou cristalline) joue un rôle important dans la cinétique de la réaction et l'adhérence des films minces déposés par CBD. Un taux de dépôt élevé est observé pour les substrats qui possèdent des mailles et des paramètres de réseau compatible avec celle du matériau à déposer.

M.Gomez et al. [95] ont déposé des couches minces de ZnS par la technique de croissance CBD sur différents types de substrats : verre, nitrate de silicium, silicium, oxyde de silicium et ITO. Les résultats montrent que le film déposé sur l'ITO réalise un bon accord de maille avec le substrat. En effet, l'étude morphologique a montré que les films déposés sont plus uniformes et plus compacts et une forte transparence dans le visible avec l'absence de trous. Par contre, les films déposés sur les substrats en silicium présentent des tailles de grains plus grandes que ceux déposés sur des substrats en verre.

Différentes équipes de recherche ont étudié l'effet du substrat sur la couche déposée par CBD : substrat de silicium pour J.Y.Hsiao et al. [96], substrat de SnO<sub>2</sub> pour T.Ben Nasr et

al.[97], substrat d'ITO pour S.W.Shin et al. [72], et substrat de GaAs pour J.Vidal et al. [98]. Tous les films obtenus par ces équipes ont une quantité de clusters sur la surface des films ZnS, par contre, les films déposés sur des substrats de  $\text{Si}_3\text{N}_2$  par P.A. Luques et al. [99], avec différentes sources de zinc, n'en contenaient pas, lorsque le précurseur était du nitrate de zinc.



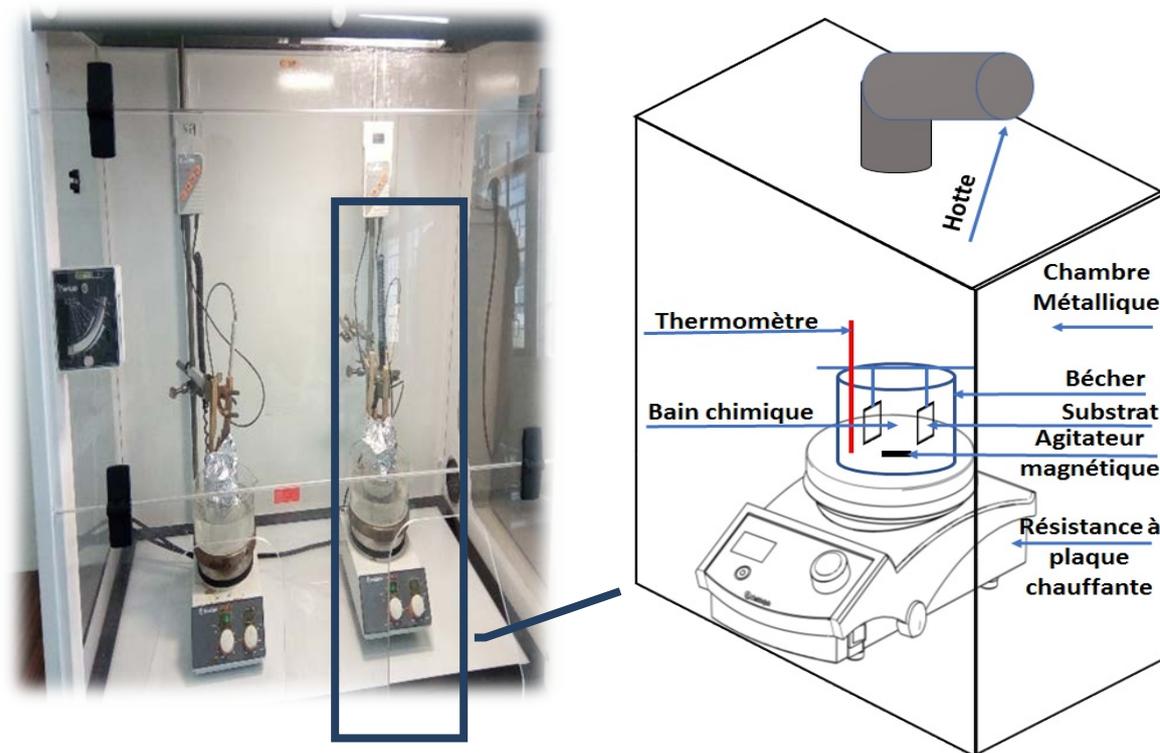
**Figure II.3:** Images MEB des couches minces de ZnS élaborées par CBD sur des substrats de  $\text{Si}_3\text{N}_2$  utilisant différentes sources de Zinc : (a) ZnAc, (b)  $\text{ZnSO}_4$ , (c)  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ .

## II.3. Synthèse des couches minces de ZnS par bain chimique

### II.3.1. Dispositif expérimental de la technique CBD

La technique de dépôt chimique en solution (CBD) est caractérisée par un simple dispositif expérimental qui est présenté sur la figure II.4. Le montage expérimental utilisé dans notre travail présente l'avantage d'être non-encombrant et surtout peu coûteux, et également relativement efficace en termes de qualité des couches par rapport au coût d'équipement. Ce montage consiste en une simple plaque chauffante munie d'un agitateur magnétique. Le substrat préalablement nettoyé, est immergé dans un bécher contenant la solution aqueuse adéquate constituée des précurseurs chimiques. Le bécher est placé dans un bain-marie thermostaté. Le mélange est agité avec modération afin d'avoir une température et une concentration homogène dans la solution. Le pH est mesuré au début et à la fin de chaque

dépôt par un pH-mètre. Après un certain temps de dépôt approprié, on obtient des couches minces sur la surface des substrats. Ensuite, les échantillons sont immergés dans un bain ultrasonique, qui enlève plus efficacement les bavures faiblement liées. Les dépôts obtenus sont de couleur blanche. Rappelons que ces dépôts ont été effectués sous hotte au laboratoire de chimie de l'Université Mohamed Seddik Ben Yahia à JIJEL.



**Figure II.4** : Montage expérimental utilisé pour le dépôt des films minces ZnS par CBD.

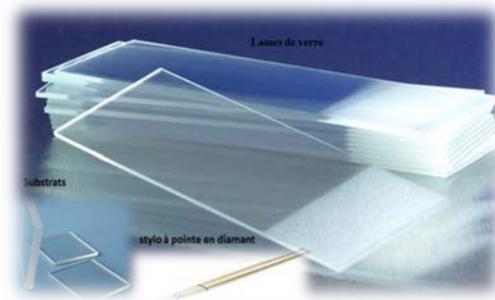
## II.3.2. Préparation des échantillons

### II.3.2.1. Choix des substrats

La croissance de tout type d'hétérostructure nécessite un choix et une préparation fine du substrat. Cette étape est primordiale, car c'est la surface du substrat qui va nous permettre de contrôler la nucléation et de démarrer ou non une croissance épitaxiale avec un contrôle du mode de croissance. En effet, le substrat et le film à déposer doivent être compatibles entre eux. De façon idéale, il ne doit pas y avoir de réaction entre le film et le substrat à la température de dépôt. Bien que les films de ZnS peuvent être déposés sur une large variété de substrats : verre ordinaire, saphir, polymère, quartz, métaux, ainsi que des semi-conducteurs comme Si, Ge, GaAs, etc., notre choix s'est porté sur deux types différents de substrat, selon la caractérisation à laquelle ils sont destinés :

- Des lames de verre (Slide glass) de  $2 \times 1 \text{ cm}^2$  de surface et 1 mm d'épaisseur, découpés à l'aide d'un stylo à pointe de diamant (figure II.5).
- Des substrats de silicium monocristallin de type N.

Le substrat de verre a une très bonne transparence dans le domaine du visible. Ceci nous permettra d'effectuer une bonne caractérisation optique de nos films de ZnS. Par contre, les substrats en silicium sont plus adéquats pour effectuer les mesures de la composition chimique (FTIR) de nos films. Nous avons également réalisé quelques dépôts sur silicium pour des caractérisations DRX.



**Figure II.5:** Lames de verre utilisées comme substrats pour nos couches minces.

### II.3.2.2. Préparation des substrats

Dans tous les processus de déposition, la surface et la morphologie du substrat joue un rôle très important dans la détermination de la structure et les propriétés de l'espèce déposée à sa surface [94]. La propreté de la surface des substrats est un paramètre important. En effet, certaines impuretés présentes sur le substrat peuvent empêcher ou freiner la croissance des cristaux pendant la phase de dépôt. Ces impuretés peuvent également être piégées dans la couche et modifier ou détériorer ses propriétés. C'est pourquoi, nous suivons la méthodologie ci-dessous avant chaque dépôt :

Avant d'entamer les procédures de dépôt, les lames servant de substrats sont tout d'abord nettoyées avec du savon commercial puis rincées avec de l'eau distillée. Ensuite, elles sont dégraissées avec le méthanol pendant 10 min et rincées sous eau distillée. Puis elles sont plongées dans l'acétone pendant 10 min afin d'éliminer les impuretés à la surface des substrats. Après les avoir sorties du bain de l'acétone, ces lames sont rincées une deuxième fois avec de l'eau distillée et séchées à l'air libre. Ce procédé est indispensable à la bonne adhérence du dépôt sur le substrat, et à son uniformité (épaisseur constante).

Avant chaque expérience de dépôt, le substrat de silicium subit également un traitement préalable afin d'enlever la couche native de  $\text{SiO}_2$ , les graisses et les résidus collés sur la surface. Les plaques de silicium sont dégraissées par l'acétone et l'éthanol, respectivement, pendant 10 minutes et puis lavées soigneusement avec de l'eau distillée. Ces plaques subissent ensuite un traitement chimique par une solution d'acide fluorhydrique dilué à 10%, pendant cinq minutes. Cette opération est réalisée juste avant le dépôt afin d'éviter la formation d'oxyde durant le stockage du substrat.

### II.3.2.3. Préparation de la solution précurseur

Le choix de précurseurs chimiques et leur concentration ont une forte influence sur la qualité des matériaux sous forme de couche mince. Tout d'abord, un précurseur chimique doit avoir une haute pureté afin d'éviter toute éventuelle contamination des couches. Dans notre travail, nous avons utilisé deux types de précurseurs chimiques, l'un comme source de cation  $Zn^{2+}$  et l'autre comme source d'anion  $S^{2-}$ , un agent complexant et un régulateur de pH :

- ✓ **Le chlorure de zinc** ( $ZnCl_2$ ,  $H_2O$ ) est le précurseur utilisé comme source de cation zinc (première solution cationique  $Zn^{2+}$ ).
- ✓ **Le sulfate de zinc** ( $ZnSO_4$ ,  $H_2O$ ) est le deuxième précurseur utilisé comme source de cation zinc (deuxième solution cationique  $Zn^{2+}$ ).
- ✓ **La thiourée** ( $SC(NH_2)_2$ ,  $H_2O$ ) est le précurseur utilisé comme source d'anion soufre (troisième solution anionique  $S^{2-}$ ).
- ✓ **Le citrate tri sodique** ( $Na_3C_6H_5O_7$ ) est l'agent complexant (quatrième solution).

Toutes ces solutions ont été préparées à la température ambiante par la dissolution d'une masse du réactif (poudre) dans de l'eau distillée selon les concentrations désirées.

- ✓ **Hydroxyde d'ammonium** ( $NH_4OH$ ) régulateur de pH de forte concentration est dilué dans de l'eau distillée afin d'avoir une concentration de 25%.

Généralement, les solutions des réactifs solides sont préparées d'avance, en quantité suffisante pour faire plusieurs dépôts. Les concentrations utilisées dans notre travail sont mentionnées sur le tableau II.5.

**Tableau. II.5 :** Composition chimique des bains utilisés pour l'élaboration des couches minces de  $ZnS$ .

Solution	Formule	Pureté (%)	Masse molaire (g/mol)	La concentration (M)	Le volume (ml)
<b>Chlorure de zinc</b>	$ZnCl_2$	100	136.29	0.15	20
<b>Sulfate de zinc</b>	$ZnSO_4$	100		0.15	20
<b>Thiourée</b>	$SC(NH_2)_2$	100	76.12	0.5	16
<b>Citrate trisodique</b>	$Na_3C_6H_5O_7$	99	294.11	0.17	40
<b>Hydroxyde d'ammonium</b>	$NH_4OH$	25	17.03	13.06	2

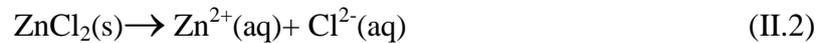
### II.3.3. Déroulement expérimental des dépôts :

La CBD est une technique dans laquelle les couches minces sont déposées sur substrats immergés dans des solutions diluées contenant des ions métalliques et une source de chalcogénure. Pour le dépôt des couches minces de ZnS par CBD, nous avons utilisé la thiourée comme source de soufre et le chlorure de zinc comme source de zinc. La température de dépôt  $T_d$ , le pH de la solution de dépôt ajusté avec l'ammoniaque, ainsi que les concentrations de  $ZnCl_2$  et la thiourée sont fixées respectivement aux valeurs :  $T_d = 80^\circ C$ ,  $pH=11$ ,  $[ZnCl_2]= 0,15M$  et  $[TU]=0,5M$ .

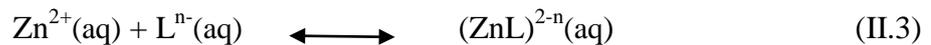
Afin d'étudier l'influence du type de précurseurs, on a changé  $ZnCl_2$  par  $ZnSO_4$  en gardant les mêmes conditions expérimentales (tableau II.5). La présence du sel de  $NH_4^+$  dans la solution va entraîner l'augmentation de la valeur du pH de la solution. Le pH de départ de la solution avec substrat étant relativement basique ( $\sim 11$ ).

Nous nous limitons ici à décrire le mécanisme de dépôt de ZnS à partir de  $ZnCl_2$  car c'est notre premier précurseur utilisé pour la formation des couches minces de ZnS. Donc, la formation du ZnS en couche mince résulte de la réaction entre les ions  $Zn^{2+}$  et  $S^{2-}$  à la surface du substrat, lorsque le produit d'ionisation dépasse le produit de solubilité  $K_S = 10^{-23}$ . Rappelons que la bonne compréhension du processus de dépôt nous aidera à améliorer la qualité des films.

La première étape du dépôt par bain chimique réside dans la préparation du milieu réactionnel. Dans un premier temps, le sel de zinc est dissout dans un volume d'eau distillée, puis chauffé à  $80^\circ C$ . Le sel de zinc constitue la source d'ions  $Zn^{2+}$  produit conformément à la réaction suivante :

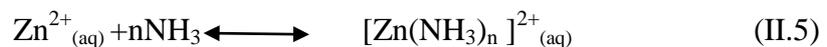
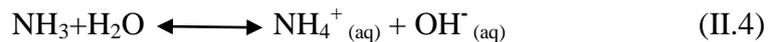


Sous agitation modérée, l'agent complexant citrate trisodique est ajouté à la solution permettant aux ions  $Zn^{2+}$  libres de former des complexes stables :

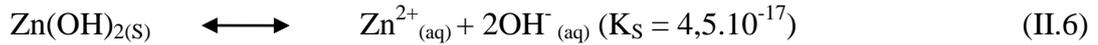


Où  $L^{n-} = Na_2(C_6H_5O_7)^-$ ,  $Na(C_6H_5O_7)^{2-}$ ....

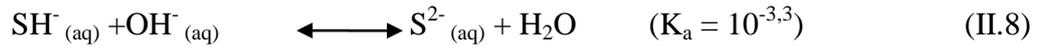
Lorsque la température du bain atteint  $80^\circ C$ , la thiourée (TU) est ajoutée sous agitation. Ensuite, on verse l'ammoniaque. L'ammoniaque permet donc non seulement de travailler au milieu alcalin mais également de jouer le rôle de l'agent complexant et la formation de  $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$  suivant la réaction :



L'addition d'ammoniaque provoque dans un premier temps la précipitation d'hydroxyde de zinc ( $Zn(OH)_2$ ) qui est rapidement dissous lorsque la concentration en ammoniaque dans le milieu est suffisante pour permettre de déplacer vers la droite l'équilibre réactionnel (Eq II.6).



Après quelques secondes, on arrête l'agitation (dépôt sans agitation), on mesure le pH du mélange puis on immerge le substrat en verre dans le bain et on couvre le bécher avec du papier aluminium. La formation de ZnS commence lorsque débutera la décomposition de la thiorée suivant les réactions :



Donc, la thiorée agit en tant que précurseur de l'anion  $\text{S}^{2-}$ .



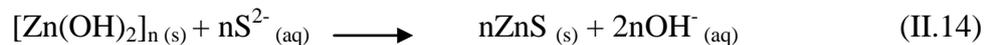
Les complexes de zinc :  $[\text{Zn(NH}_3)_4]^{2+}(\text{aq})$ ,  $[(\text{TSC})_n \text{Zn}]^{+2}$  et l'anion  $\text{S}^{2-}$  diffusent aux sites actifs du substrat, où il y aura la formation de ZnS et la croissance du film sachant que la liaison S-C dans la thiorée est très faible par rapport à la liaison du complexe  $\text{Zn}[(\text{NH}_2)_2\text{CS}]^{2+}$  qui est une liaison très forte [76]:

- Ce mécanisme de croissance du film de ZnS est le mécanisme **ion par ion**, puisqu'il consiste en une réaction ionique séquentielle à la surface du substrat de verre, menant à la croissance de film par la réaction hétérogène [90].

Aux températures plus élevées généralement utilisées pour les dépôts par CBD, si la concentration du complexe  $[\text{Zn(NH}_3)_4]^{2+}$  n'est pas suffisamment élevée pour empêcher la formation de  $\text{Zn(OH)}_2$ , une quantité relativement faible de ce complexe peut être formée, non pas comme un précipité visible, mais en tant que colloïde.



Les cristaux solides de ZnS sont formés par réaction entre l'hydroxyde métallique  $\text{Zn(OH)}_2$  et les ions  $\text{S}^{2-}$  générés par décomposition lente de la thio-urée selon l'équation suivante ;



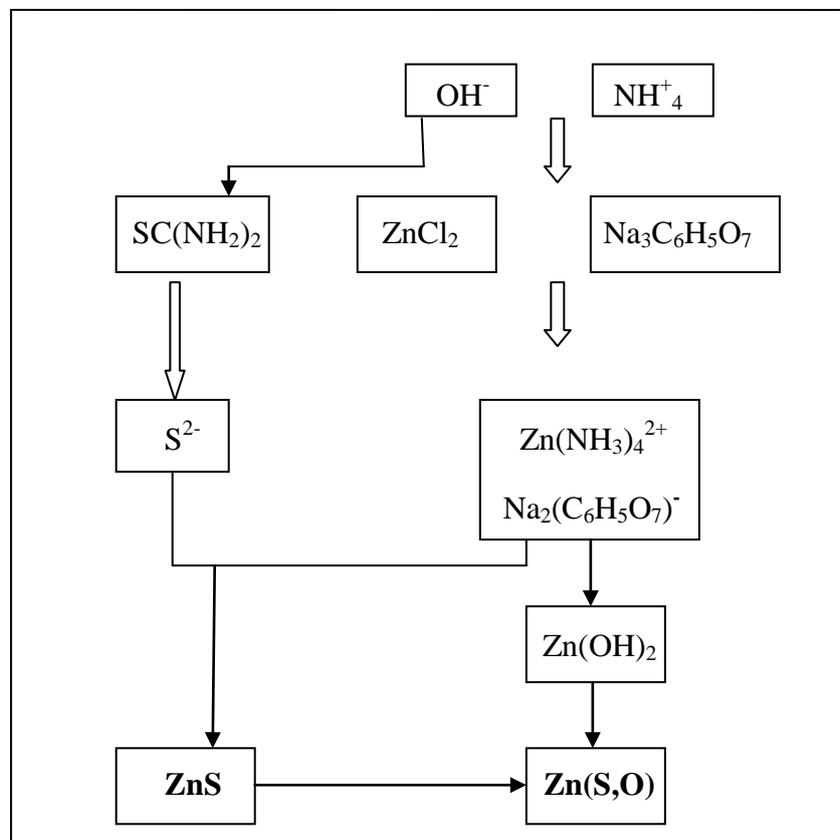
- Ce mécanisme est le **Mécanisme « agrégat » simple**.

A la fin et après un certain temps approprié, les substrats sont retirés du bécher et rincés avec de l'eau distillée, puis laissés à l'air libre pour les sécher.

Les propriétés physiques du matériau de sulfure de zinc élaboré par CBD, sont considérablement influencées par les paramètres de dépôt tels que le nombre de dépôt, le

temps de dépôt ( $t_d$ ), la nature du substrat, la température du bain, ainsi qu'un éventuel traitement thermique sous air. Néanmoins le temps de dépôt, la température du bain restent les paramètres primordiaux influents sur la qualité de nos couches. Par la suite, nous avons étudié aussi l'influence de la température de recuit et effet de la multi-déposition sur les propriétés morphologiques, structurales, optiques et électriques des couches minces du ZnS, celles-ci permettent leur utilisation après optimisation des dépôts en tant que couche tampon dans le dispositif photovoltaïque.

Pour ce faire, quatre séries distinctes d'échantillons ont été préparées, chaque série est composée de quatre échantillons. Afin d'étudier l'effet de la source de zinc sur les propriétés du matériau, nous avons utilisé deux précurseurs : chlorure de zinc et sulfate de zinc pour chaque série. Quelques dépôts sont effectués sur silicium pour des caractérisations structurales.



**Figure II.6 :** Schéma de principe de formation du film de ZnS par le procédé CBD.

Le tableau II.6 résume les conditions expérimentales employées dans chacune des quatre séries.

## a) Première série :

Les films formant la première série ont été déposés sur des substrats de verre ou de silicium, en faisant varier le temps de dépôt (quatre durées choisies entre 60 et 150 min), et en gardant les autres paramètres constants.

**Tableau II.6 :** Conditions d'élaboration des couches minces de ZnS, avec variation du temps de dépôt.

N° du bain	Molarité des solutions (mol/l)			pH de la solution	Température du bain (°C)	Temps de dépôt (min)
	ZnSO <sub>4</sub> ouZnCl <sub>2</sub>	(SC(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> )	Na <sub>3</sub> (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub> )			
<b>1</b>	0,03	0,08	0,068	11	80	<b>60</b>
<b>2</b>	0,03	0,08	0,068	11	80	<b>90</b>
<b>3</b>	0,03	0,08	0,068	11	80	<b>120</b>
<b>4</b>	0,03	0,08	0,068	11	80	<b>150</b>

## b) Deuxième série :

La deuxième série est constituée des couches minces de ZnS déposées par CBD durant un temps de dépôt fixé à 90 min, en faisant varier la température de la solution qui était choisie dans l'intervalle 70°C- 85°C. Les dépôts ont été élaborés sur substrat de verre et de silicium, dans quatre bains identiques, mais à une température différente (voir tableau II.7).

**Tableau II.7:** Conditions de dépôt des films de ZnS, avec variation de la température de la solution, sur substrat de verre et de silicium.

N° du bain	Molarité des solutions (mol/l)			pH de la solution	Température du bain (°C)	Temps de dépôt (min)
	ZnSO <sub>4</sub> ou ZnCl <sub>2</sub>	(SC(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> )	Na <sub>3</sub> (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub> )			
<b>1</b>	0,03	0,08	0,068	11	<b>70</b>	90
<b>2</b>	0,03	0,08	0,068	11	<b>75</b>	90
<b>3</b>	0,03	0,08	0,068	11	<b>80</b>	90
<b>4</b>	0,03	0,08	0,068	11	<b>85</b>	90

## C) Troisième série :

Dans cette troisième série de couches minces de ZnS-CBD, les échantillons sont recuits sous air, à des températures allant de 200°C à 500°C durant 1h.

**Tableau II.8:** Conditions de dépôt des films de ZnS sur substrat de verre, avec recuit à différentes températures.

N° du bain	Molarité des solutions (mol/l)			pH	Température du bain (°C)	Temps de dépôt (min)	Température de recuit (°C)
	ZnSO <sub>4</sub> ou ZnCl <sub>2</sub>	(SC(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> )	Na <sub>3</sub> (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub> )				
1	0,03	0,08	0,068	11	80	90	200
2	0,03	0,08	0,068	11	80	90	300
3	0,03	0,08	0,068	11	80	90	400
4	0,03	0,08	0,068	11	80	90	500

## d) Quatrième série :

Dans cette quatrième série, nous avons procédé à plusieurs dépôts sous les mêmes conditions expérimentales, mais en procédant par différentes opérations (une opération, deux ou trois). La première opération prend 60 minutes, la deuxième prend 25 minutes, et la troisième prend également 25 min.

**Tableau II.9:** Conditions de dépôt des films de ZnS, avec variation du nombre de dépôts sur substrat de verre ou de silicium.

N° du bain	Molarité des solutions (mol/l)			pH	Température du bain (°C)	Temps de dépôt (min)
	ZnSO <sub>4</sub>	(SC(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> )	Na <sub>3</sub> (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub> )			
1	0,03	0,08	0,068	11	80	90
2	0,03	0,08	0,068	11	80	90+25
3	0,03	0,08	0,068	11	80	90+25+25

## II.4. Techniques de caractérisation

La caractérisation et l'analyse du comportement des couches minces constituent un processus essentiel dans la compréhension de leurs propriétés. Les informations récoltées lors de l'étude de l'état de l'art sur le matériau, nous permettent d'adapter les conditions de croissance aux propriétés que l'on veut faire ressortir de la couche mince élaborée afin d'aboutir à un dispositif plus performant.

Dans ce qui suit, nous allons rappeler brièvement le principe et l'intérêt des différentes techniques utilisées pour les caractérisations structurale, morphologique, électrique et optique des échantillons. Il s'agit de: la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB/EDS), la microscopie à force atomique (AFM), la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), la spectrophotométrie UV-visible et la technique des quatre pointes.

### II.4.1. Profilomètre

Dans notre cas, les mesures d'épaisseurs des couches minces élaborées ont été menées au moyen d'un profilomètre mécanique Dektak 150 (Veeco) à l'université de Bejaia (laboratoire de génie de l'environnement). Sa résolution transversale est comprise entre 1nm et 130 $\mu$ m.

L'appareil est constitué d'une aiguille (stylet) avec une pointe diamant qui se déplace horizontalement sur la surface de l'échantillon, ce qui permet l'enregistrement du profil. La mesure de l'épaisseur par cette méthode nécessite la réalisation d'une marche sur l'échantillon, entre une zone recouverte pendant le dépôt et une autre non recouverte (Figure II.7). Cette marche est obtenue grâce à un cache placé sur une extrémité du substrat. L'avantage de cette technique est de fournir un signal sensible uniquement au relief de l'échantillon et indépendant de sa nature.

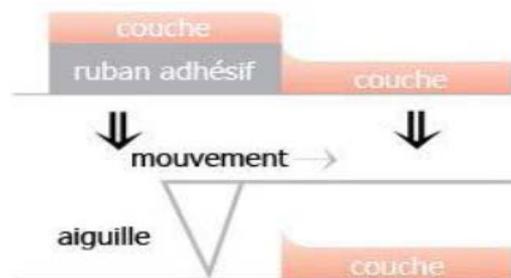


Figure II.7: Mesure de l'épaisseur par un profilométrie.

### II.4.2. Diffractométrie des rayons X (DRX)

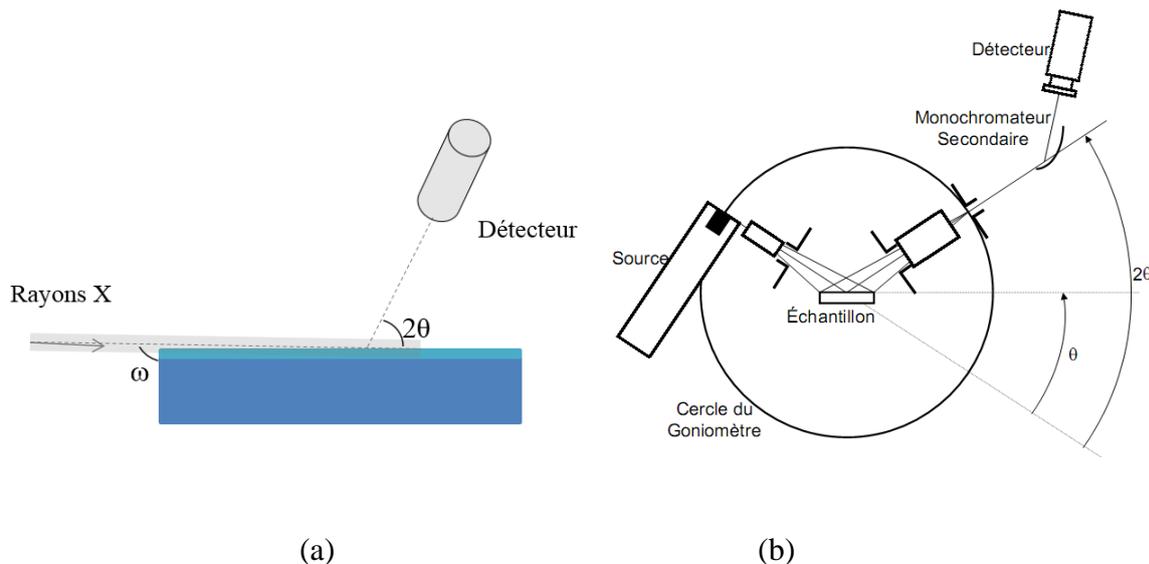
La diffraction des rayons X (XRD : X-Ray Diffraction) est une méthode couramment utilisée pour la caractérisation structurale des matériaux. Elle permet de déterminer la structure et la phase cristalline d'un échantillon cristallin, ainsi que la taille et l'orientation de ses cristallites. Pour être éligible, le matériau doit avoir une structure cristalline définie et donc présenter un



### II.4.2.1 Diffractomètre DRX

La diffraction des rayons X s'opère suivant une variété de modes (Bragg-brentano, incidence rasante, stress). Dans la configuration bragg-brentano, l'orientation de l'échantillon est fixée par rapport au vecteur de diffraction, il est possible de faire varier l'angle du porte échantillon (ou celui du détecteur) afin de balayer complètement celui-ci. Cependant cette configuration nécessite que la couche mince ait des grains de grande taille et soit suffisamment épaisse.

Dans la présente étude, les spectres de diffraction X des échantillons sont obtenus en mode incidence rasante qui est particulièrement adaptée aux couches fines ou présentant des cristallites de tailles faibles. Seuls quelques dizaines ou centaines de nanomètres vont être impliqués dans le processus de diffraction. Dans ce cas, la position de l'échantillon et de la source sont fixes, et forment un angle très faible (de  $0,56^\circ$ ). Le détecteur animé d'un mouvement de rotation (angle  $2\theta$ ), reçoit alors le faisceau diffracté par des plans non-parallèles à la surface. Dans le cas des couches minces, ce montage présente l'avantage d'analyser un plus grand volume diffractant, par rapport au montage  $\theta$ - $2\theta$ , car la profondeur sondée par les rayons X est plus importante et donc la contribution du dépôt au signal diffracté est plus importante. La figure II.9 présente un montage XRD en incidence rasante.



**Figure II.9:** (a) Représentation schématique d'un montage de diffraction des rayons X en incidence rasante ; (b) Principe de fonctionnement du diffractomètre en mode  $\theta$ - $2\theta$  [94].

L'intensité du rayonnement diffracté et la position angulaire pour laquelle un plan (hkl) vérifie la loi de Bragg sont révélés par le détecteur qui va les envoyer à un ordinateur en donnant un diffractogramme qui représente l'évolution de l'intensité diffractée en fonction de la position angulaire ( $2\theta$ ). Les intensités dépendent de la nature et de la position des atomes du cristal, alors que les directions de diffraction ne dépendent que de la symétrie cristalline.

L'acquisition des figures de DRX de notre étude, a été réalisée par un diffractomètre PAN analytical X'Pert avec un angle d'incidence de  $0,56^\circ$  et un balayage pas par pas entre  $20$  et  $60^\circ$ . La source de radiation en  $\text{CuK}_{\alpha 1}$  a une longueur d'onde de  $1,5406 \text{ \AA}$  en appliquant sur la cathode une tension d'accélération de  $45 \text{ kV}$  et un courant de  $40 \text{ mA}$ .

### II.4.2.2. Exploitation des spectres DRX

Les expériences de diffraction des rayons X fournissent une liste de pics (ou raies) de diffraction, chaque pic correspond à une famille de plans réticulaires d'indice (hkl). On peut procéder à l'identification de la phase et des paramètres de mailles correspondant à ces diffractogrammes par comparaison des distances inter-réticulaires et des intensités avec celles des fichiers de références établis par Joint Comité for Power Diffraction File (JCPDF).

L'analyse des diffractogrammes obtenus permet d'accéder au calcul des paramètres suivants :

#### a. la distance inter-réticulaire $d_{hkl}$ :

On calcule la distance inter-réticulaire  $d_{hkl}$  à partir de la formule de Bragg:

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

#### b. les paramètres de maille :

Le sulfure de zinc (ZnS) cristallise sous deux types de structures : hexagonale et cubique.

- Dans le cas d'un système cubique, la distance inter-réticulaire s'écrit en fonction des indices (h, k, l) et du paramètre de maille a, conformément à l'expression :

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (\text{II.16})$$

Le paramètre de maille **a** peut donc être déduit de la position de chaque raie de diffraction a partir de la relation :

$$a = \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \times \frac{\lambda}{2\sin\theta} \quad (\text{II.17})$$

- Pour une maille hexagonale, le calcul des paramètres de maille (a et c) se fait en utilisant la relation suivante [101] :

$$\frac{1}{d^2_{hkl}} = \frac{4}{3} \left( \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (\text{II.18})$$

Où **a** et **c** représentent les paramètres de maille.

On peut déterminer le paramètre  $c$  en prenant dans la mesure du possible les plans pour lesquels  $h=k=0$  et  $l=2$ . La mesure des paramètres de maille donne une indication sur l'état de contraintes des couches déposées par comparaison avec la valeur théorique du paramètre de maille de ZnS telle que :  $c_0 = 6,25 \text{ \AA}$  (hexagonale),  $a_0 = 5,406 \text{ \AA}$  (cubique).

### c. La taille moyenne des cristallites et microdéformation

L'effet de la taille des cristallites apparaît sous forme d'élargissement de la raie de diffraction d'un spectre de DRX. Cet élargissement est d'autant plus faible que la taille moyenne des cristallites est importante.

En effet, en mesurant la largeur à mi-hauteur (en anglais, Full Width at Half Maximum, FWHM) des pics les plus intenses, on peut estimer la taille moyenne  $L_{hkl}$  des cristallites par la formule de Debye-Scherrer qui s'écrit [102]:

$$L_{hkl} = \frac{K\lambda}{\beta_e \cos(\theta)_{(hkl)}} \quad (\text{II.19})$$

Avec :

$K$  =facteur de forme, ce facteur vaut 0,9 pour des cristallites de forme isotrope ou quasi isotrope [103].

$L_{hkl}$  = dimension moyenne des cristallites (son diamètre si on l'estime sphérique), dans la direction perpendiculaire à la famille de plan (hkl).

$\beta_e$ =largeur à mi-hauteur de la raie (hkl) considérée, corrigé comme suit :

$$\beta_e = \sqrt{\beta^2 - \beta_0^2} \quad (\text{II.20})$$

Où,  $\beta$ = représente la largeur à mi-hauteur observée sur le diffractogramme et  $\beta_0$  représente l'élargissement expérimental de l'appareil, évalué sur chaque appareil à l'aide d'un monocristal de référence.

$\theta_{(hkl)}$  = angle de diffraction de la raie (hkl).

$\lambda$ =longueur d'onde en  $\text{\AA}$ , de la radiation X utilisée.

L'utilisation de cette formule nécessite de faire les hypothèses suivantes :

- les imperfections du réseau (déformations, contraintes, défauts, etc.) sont considérées comme négligeables (il s'agit là d'une approximation car les couches minces déposées par bain chimique présentent souvent des contraintes intrinsèques)

- la distribution en tailles des cristallites est homogène
- les cristallites sont sphériques et de taille de maximale 100-150 nm.

Ces hypothèses nous permettent d'utiliser la formule de Scherrer de manière qualitative, tout en gardant à l'esprit que les couches minces déposées ne sont pas exemptes d'imperfections.

Si des forces induisent des déformations de maille cristallin (déformation élastique), elles feront varier les distances inter-réticulaires  $d$ , et donc décaler la position des pics. Si l'on mesure le décalage des pics, on peut en déduire l'état de contrainte de l'échantillon.

En utilisant la taille des cristallites  $L_{(hkl)}$ , la densité des dislocations  $\delta$ , dans un cristal de dimension  $D$ , ainsi que les micro-contraintes  $\varepsilon$  sont évaluées respectivement par les équations suivantes [104, 105] :

$$\delta = \frac{1}{D^2} \quad (\text{II.21})$$

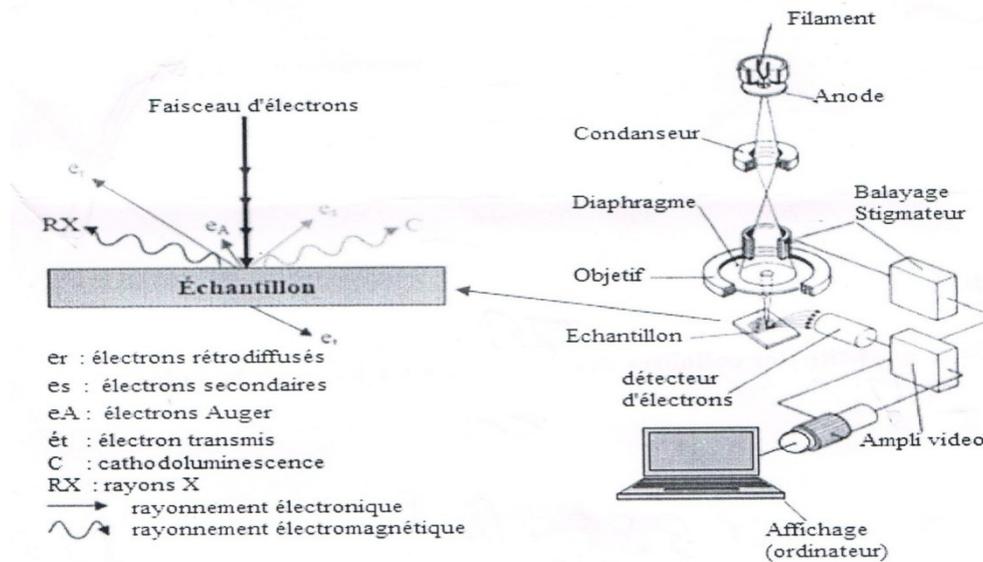
$$\varepsilon = \frac{\beta \cos \theta}{4} \quad (\text{II.22})$$

### II.4.3. Caractérisation morphologique de surface et composition des films

#### II.4.3.1. Microscopie électronique à balayage (SEM)

Le Microscope Electronique à Balayage (MEB) (Scanning Electron Microscopy, SEM, en anglais) est une technique non-destructive performante d'observation et d'étude analytique des surfaces (sous fort grossissement). La supériorité principale de cet outil réside dans la diversité des informations fournies. Il fonctionne sous un vide de  $10^{-6}$  à  $10^{-5}$  Pa, et permet d'effectuer des observations superficielles avec une résolution de quelques nanomètres et une profondeur de champ très importante. Il donne la possibilité de visualiser la morphologie des couches minces en coupe transversale et en vue plane, d'estimer la taille et la forme des grains ainsi que leurs orientations, et de déterminer également l'épaisseur du film.

Le principe du MEB consiste à focaliser par des lentilles électromagnétiques, un faisceau d'électrons primaires issus du canon à électrons incidents sur la surface du film situé dans une enceinte sous vide. Lors de l'interaction des électrons incidents avec la surface du film, des électrons secondaires (SE), des électrons rétrodiffusés (BSE), des électrons de Auger et des rayons X sont produits. Cette interaction a lieu dans un volume ayant la forme d'une poire (voir la figure II.10) dont la taille est de l'ordre du microcube.



**Figure II.10** : Schémas de principe du microscope électronique à balayage (à droite) et de l'interaction entre un faisceau d'électron et la surface d'un échantillon (à gauche) [111].

- Les électrons secondaires(SE) sont éjectés du nuage électronique de l'atome lorsque l'électron incident cède une quantité de son énergie. Ils sont sensibles aux variations de la surface de l'échantillon.
- Les électrons rétrodiffusés(BSE) proviennent de l'interaction des électrons primaires avec le noyau de l'atome. Ils sont sensibles au numéro atomique.
- Les électrons Auger proviennent de la désexcitation après éjection d'un électron d'une couche profonde. Ils sont sensibles au type de liaison chimique.

Dans notre étude, les électrons secondaires et rétrodiffusés sont les rayonnements à exploiter car ils donnent des renseignements sur la morphologie de surface et la taille des grains.

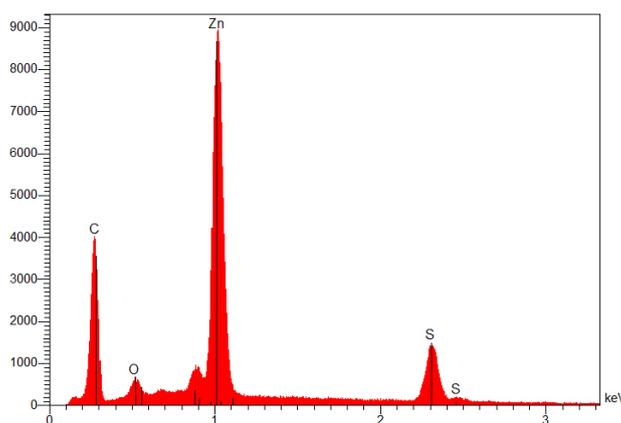
Le microscope électronique à balayage utilisé au cours de notre travail est de type **ultra 55** de l'institut ICTEAM de l'université catholique de Louvain (UCL) à Louvain-La-Neuve en Belgique. Les électrons sont produits par échauffement puis sont accélérés par une tension de 10 à 20 KeV dans le canon à électrons maintenu sous vide, permettant d'observer la surface d'un échantillon à un grossissement ( $\times 1000000$ ). L'observation en coupe transversale permet également de confirmer l'épaisseur du film déterminée par profilomètre. L'estimation de la taille (diamètre) des grains a été réalisée sur les photographies prises de la surface des films.

### II.4.3.2.L'analyse par dispersion de rayons X (E.D.S: Energy Dispersive Spectroscopy)

Lorsque le microscope électronique à balayage est couplé à un système de microanalyse (MEB/EDS), il fournit encore des informations qualitatives et quantitatives d'un objet solide sans le détruire. Le principe de cette technique repose sur la mesure de l'intensité relative du rayonnement X émis par les atomes de l'échantillon suite à leur ionisation par un faisceau d'électron énergétique (10 à 30 keV). Ce dernier est produit par un filament de Tungstène en forme de V, rattaché au microscope électronique à balayage. La profondeur de pénétration des électrons dans l'échantillon dépend de la tension d'accélération.

Lorsque l'échantillon est soumis à un bombardement électronique, les électrons des couches profondes des atomes sont expulsés. Les trous ainsi formés sont comblés par des électrons des couches extérieures engendrant l'émission de photon X. L'énergie de ces photons X est caractéristique de l'atome dont il est issu, ce qui permet de déterminer la composition élémentaire du matériau. Les résultats qualitatifs se présentent sous forme d'un spectre où l'axe des abscisses représente l'énergie et celui des ordonnées le nombre d'impulsions enregistrées. Ces spectres d'émission constituent des raies correspondant aux niveaux énergétiques caractéristiques des atomes émetteurs lors de leur bombardement par un faisceau d'électrons. Parmi l'ensemble des rayonnements électromagnétiques, les rayons X sont caractérisés par des longueurs d'ondes comprises entre 0,1 et 100Å.

Un exemple de spectre d'un film de ZnS (environ 500 nm) déposé sur verre est présenté sur la figure II.11. Les éléments constitutifs du film sont présents (Zn, S, O) ainsi que le carbone de métallisation. On notera l'absence de pic associé au silicium indiquant l'absence de contribution du substrat. En particulier, le pic d'oxygène détecté provient donc du film analysé et non du substrat.



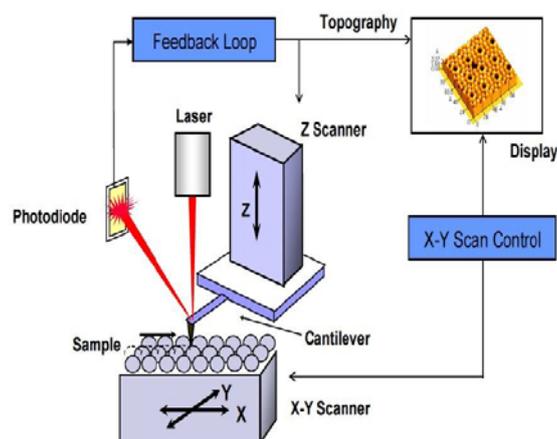
**Figure II.11 :** Exemple d'un spectre de dispersion en énergie des rayons X, d'un film de ZnS pour l'identification des éléments présents.

### II.4.3.3. Microscope à force atomique (AFM)

Le microscope à force atomique (ou AFM pour Atomic Force Microscope) est une technique d'imagerie à très haute résolution, qui peut servir à visualiser la topographie de la surface d'un échantillon conducteur ou isolant à l'échelle atomique. De là, on peut avoir des renseignements complémentaires au MEB comme la morphologie de la surface par une vue 3D et aussi la rugosité de la surface analysée.

Le principe se base sur les interactions entre les atomes de la surface de l'échantillon et les atomes d'une pointe montée sur un microlevier. Plusieurs modes opératoires sont possibles : soit, la pointe est en contact avec la surface, soit la pointe est à une distance fixe du matériau. On mesure alors les changements d'amplitudes de ces interactions. Ces mesures sont réalisées grâce à la déviation d'un faisceau laser, lors de sa réflexion sur la pointe fixée à un bras, appelé « cantilever ». Une photodiode permet alors la mesure de la déviation. Connaissant la taille et le module de Young du matériau, on peut déduire le déplacement de la pointe. Un balayage de cette pointe permet alors de cartographier la surface du matériau étudié.

L'avantage de cette technique sur d'autres techniques, est qu'elle permet facilement, en plus de la haute résolution, d'avoir une information 3D en espace réel avec une préparation d'échantillon à très faible coût en plus des observations In-situ d'imagerie. Dans notre cas l'AFM a été utilisée en mode contact, Dans ce cas précis, la pointe effectue un balayage en (x, y) au contact de l'échantillon. Au cours du balayage, la force de contact est maintenue constante en réajustant continuellement la position en z de la pointe pour tenir compte des aspérités présentes à la surface du substrat. Au final, le fichier des positions en z permet de reconstruire la topographie du substrat et de donner des images de la surface des échantillons. Le traitement des images permet, par exemple, de calculer la rugosité des surfaces.



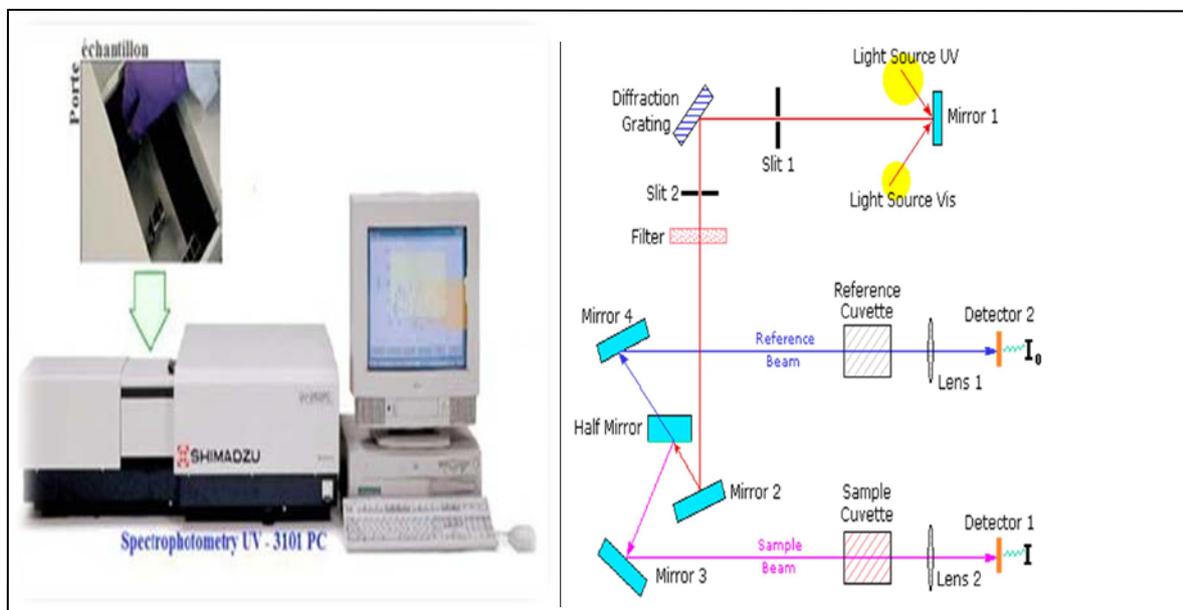
**Figure II.12:** Schéma de fonctionnement de L'AFM [110]

### II.4.4. Spectroscopie UV-Visible

Le principe de cette technique repose sur l'interaction du rayonnement électromagnétique et de la matière dans le domaine spectral de l'UV-visible et proche infrarouge (200-800 nm). Une partie du faisceau incident sera absorbée ou transmise par l'échantillon. Lorsqu'une substance absorbe de la lumière dans le domaine de l'ultraviolet et du visible, l'énergie absorbée provoque des perturbations dans la structure électronique des atomes, ions ou molécules. Un (ou plusieurs électrons), absorbe (ent) cette énergie pour sauter d'un niveau de basse énergie à un niveau de plus haute énergie. La spectrophotométrie UV-visible constitue une méthode simple (ne demande pas de préparation de l'échantillon), rapide et non destructive.

Cette technique permet la mesure de la transmittance et la réflectance (T et R en %) des couches minces et la détermination des 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 de la couche mince caractérisée.

Les mesures de transmission optique effectuées à température ambiante sur nos échantillons ont été réalisées par un spectrophotomètre UV-visible UV 3101 PC type Shimadzu, dont la gamme spectrale s'étale sur le domaine 190 nm - 3200 nm. Ce spectrophotomètre est installé au Laboratoire des Couches Minces, Surfaces et Interfaces de l'Université Mentouri de Constantine.



**Figure II.13:** Photographie du spectrophotomètre UV-Visible (UV 3101 PC type Shimadzu), et illustration du principe de la spectrophotométrie [111].

### II.4.4 .1.Exploitation

Les spectres enregistrés donnent la transmittance ou l'absorbance en fonction de la longueur d'onde du rayonnement ou parfois du nombre d'onde. La transmittance notée T est donnée par :

$$T = I/I_0 \quad (\text{II.23})$$

Où  $I_0$  est l'intensité incidente et  $I$  est l'intensité transmise.

L'absorbance est définie par :

$$A = \log_{10}(I_0/I) = -\log_{10}(T) \quad (\text{II.24})$$

T : est la transmittance ( $T = I/I_0 \leq 1$ ).

A partir des courbes de transmission obtenues, on peut définir plusieurs paramètres optiques soit par extrapolation soit par calcul, comme : le gap optique, l'énergie d'Urbach, l'indice de réfraction, le coefficient d'absorption, le coefficient d'extinction, etc.

#### a. Détermination du coefficient d'absorption

D'après les lois de l'optique et connaissant l'épaisseur d de la couche, le coefficient d'absorption  $\alpha$  (en  $\text{cm}^{-1}$ ) est défini par la relation ci-dessous où T est le coefficient de transmission (en %) [106].

$$\alpha = \frac{1}{d(\text{cm})} \ln \left( \frac{100}{T \%} \right) (\text{cm}^{-1}) \quad (\text{II.25})$$

d : épaisseur de l'échantillon ; T : coefficient de transmission mesurée(%).

Cette formule approximative est établie en négligeant la réflexion à toutes les interfaces air/couche, air /substrat et couche /substrat.

#### b. Détermination de la largeur de la bande interdite et de l'énergie d'Urbach

Dans le domaine de forte absorption, pour un gap direct tel que celui du ZnS,  $\alpha$  s'exprime en fonction du gap ( $E_g$ ) selon l'équation suivante[107] :

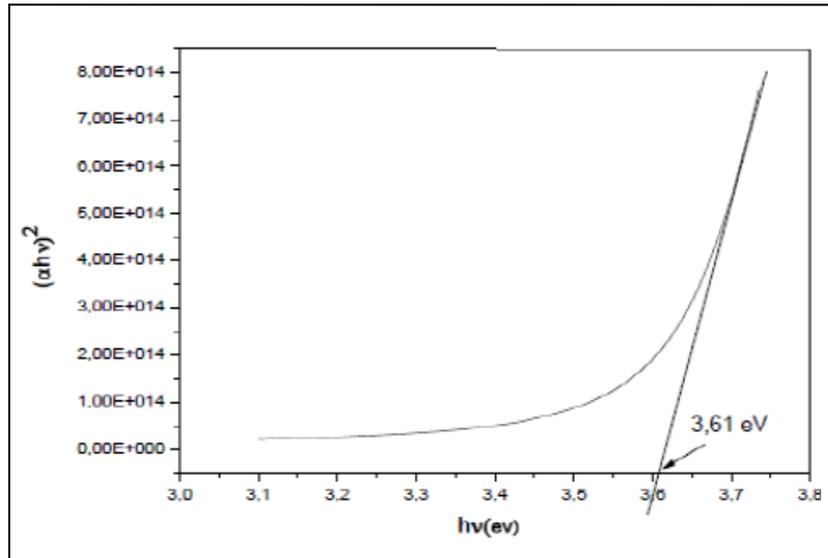
$$(\alpha h\nu)^2 = A^{1/2} (h\nu - E_g)^{1/2} \quad (\text{II.26})$$

A : constante reflétant le degré de désordre de la structure solide amorphe.

$E_g$  : gap optique [eV].

$h\nu$ : l'énergie du photon incident [eV]. ( $E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = \frac{12400}{\lambda(\text{\AA})}$  (en eV))

Connaissant le spectre de  $\alpha$  et en balayant le domaine d'énergie (en limitant à quelques eV), on peut tracer  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de l'énergie du photon  $E = h\nu$ . Ensuite, on prolonge la partie linéaire de  $(\alpha h\nu)^2$  jusqu'à ce qu'elle coupe l'axe des énergies. Le point d'intersection fournit la valeur du gap optique  $E_g$  (voir figure II.14).



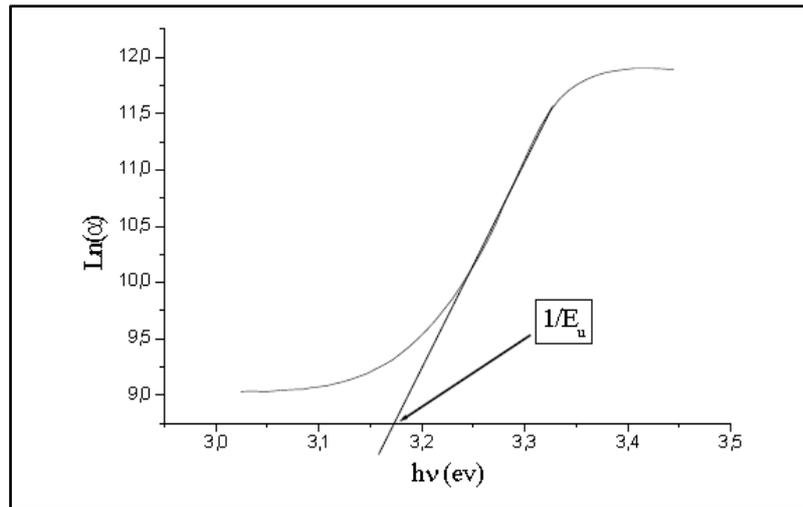
**Figure II.14** : Détermination du gap d'énergie par extrapolation à partir de la variation de  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de  $h\nu$ , pour une couche mince de ZnS.

Un autre paramètre important qui caractérise le désordre du matériau est l'énergie d'Urbach. Cette dernière est liée au coefficient d'absorption par l'expression suivante:

$$\alpha = \alpha_0 \exp(h\nu/E_g) \quad (\text{II.27})$$

En traçant  $\ln \alpha$  en fonction de  $h\nu$  (figure III.15), on peut accéder à la valeur de  $E_{00}$ , conformément à la relation [108] :

$$\ln(\alpha) = \ln(\alpha_0) + \left(\frac{h\nu}{E_{00}}\right) \quad (\text{II.28})$$



**Figure II.15 :** Détermination du désordre par extrapolation à partir de la variation de  $\ln \alpha$  en fonction de  $h\nu$  pour une couche mince de ZnS.

#### II.4.5 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

Lorsqu'on l'éclaire avec une lumière infrarouge, un échantillon peut transmettre, diffuser ou absorber le rayonnement incident. Souvent l'absorption de la radiation infrarouge excite les molécules à des états vibrationnels des hautes énergies. La spectroscopie infrarouge est utile pour déterminer la fréquence des vibrations de liaisons chimiques et peut être employée pour l'identification de composés. En effet, cette technique sensible aux vibrations des liaisons présentant un moment dipolaire, produit des spectres comportant des bandes d'absorption dont la position est caractéristique des liaisons mises en jeu.

Le spectre infrarouge d'un échantillon est établi en faisant passer un faisceau de lumière infrarouge à travers cet échantillon. Lorsque la longueur d'onde du faisceau émis est proche de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière absorbe le rayonnement et enregistre une diminution de l'intensité réfléchie ou transmise. De ce fait, l'énergie du rayonnement IR se trouve diminuée après l'interaction conduisant à l'apparition d'une bande d'absorption à cette fréquence.

L'analyse des bandes d'absorption permettra alors de remonter à la structure des molécules. En plus de sa rapidité d'exécution, cette méthode de caractérisation est relativement sensible et non destructive. Elle est surtout utilisée pour la détermination des groupements fonctionnels dans une solution ou un matériau solide et permet également de détecter la présence éventuelle d'impuretés.

Dans notre cas, nous avons utilisé un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier de type (Shimadzu IRAffinity-1) du laboratoire de Génie des procédés de l'université de Jijel dont la gamme spectrale est l'intervalle  $[400-4000\text{cm}^{-1}]$ . Les spectres enregistrés  $T = f(\nu)$  présentent des bandes caractéristiques. L'axe des ordonnées représente la transmittance et l'axe des abscisses représente les nombres d'ondes.



(a)



(b)

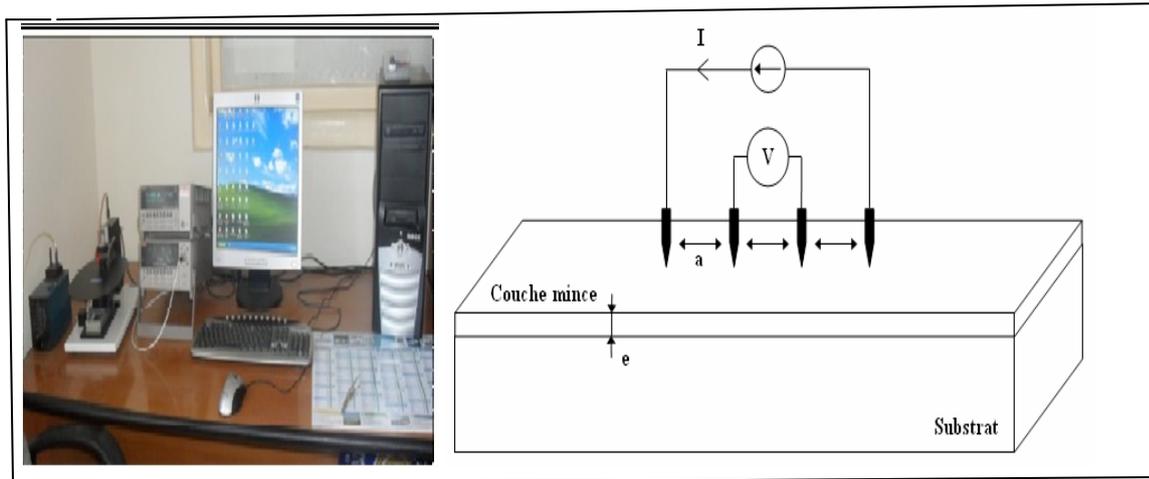
**Figure II.16:**(a) Photographie du Spectromètre infrarouge Type Shimadzu IRAffinity-1, (b) la Pastilleuse.

#### II.4.6 Mesure électrique

La conductivité est l'un des paramètres essentiels qui influent sur le fonctionnement d'un dispositif optoélectronique. Sa connaissance permet de déterminer la densité de courant pour un champ électrique appliqué donné. Dans le cas de nos dépôts, les valeurs de la conductivité ont été déduites des mesures par la méthode des quatre pointes.

##### a. Méthode des quatre pointes :

La méthode des quatre pointes est une méthode expérimentale utilisée couramment pour mesurer la capacité d'un matériau à résister au passage d'un courant. Contrairement à la méthode 2 pointes, elle permet de s'affranchir des résistances de contact. C'est une technique simple, rapide et relativement fiable à condition de connaître précisément les épaisseurs des revêtements dont on désire mesurer la résistivité et que le substrat soit isolant. Elle consiste en quatre pointes alignées (Figure II.17), équidistantes d'une distance petite par rapport aux dimensions de l'échantillon, et qui appuient sur la surface de la couche. Un faible courant ( $I$ ) est appliqué entre les deux contacts externes et la tension ( $U$ ) est mesurée entre les deux contacts internes.



**Figure II.17** : Photographie du dispositif à quatre points, modèle JANDEL RM 3000. et illustration du principe de la méthode des quatre points.

Si l'épaisseur du film est négligeable par rapport aux autres dimensions, on peut construire un modèle bidimensionnel de la conduction qui donne [109] :

$$R_{\text{mesuré}} = \frac{V}{I} = k \frac{\rho}{e} = k R_{\square} \quad (\text{II.29})$$

$\rho$  : Résistivité de la couche ;

$e$  : Epaisseur ;

$R_{\square}$  : Résistance par carrée (exprimée en  $\Omega/\text{carrée}$ );

$k$  : est un facteur qui traduit la dispersion des lignes de courant entre deux points. Il dépend de la géométrie et des dimensions de l'échantillon. Dans le cas général :  $k \approx 4,532$  si les quatre pointes sont alignées, et  $k \approx 9,06$  si les 4 pointes forment un carré.

## II.5.Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons tout d'abord présenté le principe de la synthèse par CBD et son développement à travers l'évolution de son application. Nous avons décrit également les conditions pratiques dans lesquelles ce travail de thèse s'est déroulé. Nous avons mentionné les conditions de dépôt (paramètres expérimentaux) utilisés, et le choix des précurseurs ainsi que le type de substrat ont été abordés, sans omettre de présenter le protocole de dépôt pour la préparation des couches minces de ZnS par bain chimique. Nous avons par la suite, accordé un intérêt particulier à la description des principes des différentes techniques de caractérisation structurale, morphologique, optique et électrique utilisées au cours de cette étude.

## Références du chapitre II

- [1]Z. S. Khalifa, S. A Mahmoud, Physica. E 60 (2017) 91
- [2]X. Wu., F. Lai., L. Lin, J. LV., B. Zhuang., Q. Yan., Z. Huang, Appl. Surf. Sci 254 (2008) 6455.
- [3] M. Kriisa, E.Kiirber,M.Krunks,Thin Solid Films 87 (2014) 555
- [4] Q. Liu, M. Guobing, A. Jianping, Applied Surface Science 254 (2008)5711.
- [5]J. Liebig. Ann, Pharmaz14(1835)134.
- [6]A. E. Rakhshani, A.S. Al-Azab, J. Phys. Condens. Matter 12(2000)8745.
- [7]C. Puscher, Dingl. J 190(1869)421.
- [8]Lynda Beddek, «Elaboration et caractérisation de couches minces PbS destinées aux détecteurs infrarouges », Thèse de Doctorat, Université des Frères Mentouri-Constantine1.
- [9]S. G. Mokrushin, Y. D. Tkachev, Colloid. J. USSR 23 (1961) 366.
- [10]K.L. Chopra, R.C. Kainthla, D.K. Pandya, A.P. Thakur, Phys.Thin Films 12 (1982) 201.
- [11]C.D. Lokhande, Mater. Chem. Phys 28(1991)145.
- [12] R.S. Mane, C.D. Lokhande, Mater. Chem. Phys65 (2000) 1.
- [13] R. L. Call, N. K. Jaber, K. Seshan,J. R. Whyte, Solar Energy Mater 2(1980) 373.
- [14]D. E. Bode, Physics ofThin Films, AcademicPress, New York 3 (1966) 275.
- [15]C. D. Lokhande S. H. Pawar, Sol. Energy Mater7 (1982) 313.
- [16]B.M. Basol,V.K. Kapur, IEEE Trans. Electron Dev37 (1990) 418.
- [17] J. E. Reynolds,Chem. Soc 45 (1884) 162.
- [18]R. A. Boudreau, R. D. Rauh,Electrochem. Soc 130 (1983) 513.
- [19]A. Morales-Acevedo, Proc. The 29<sup>th</sup> IEEE Photovoltaic Specialists Conference IEEE (2002) 624
- [20]S.A. Al Kuhaimi, Vacuum 51(1998)349.
- [21]M. J. Furlong, J. Cryst. Growth, 193(1998)114.
- [22]W.T. Hsu, H. R. Hsu, S.S. Ro, Ying-Chen Liu, Thin Solid Films 529(2013)253
- [23]P. K.Nair, M. T. S. Nair, V. M. Garcia, O. L. Arenas, Y. Pena, A. Castillo, I. T.Ayala, O. Gomezdaza, A. Sanchez, J. Campos, H. Hu, R. Suarez, M. E.Rincon, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 52 (1998) 313.
- [24] P. K. Nair, V. M. Garcia, A. B. Hernandez, M. T. S. Nair, J. Phys. D 24(1991) 1466.
- [25]X. Fang,Critical Reviews in Solid State and Material Sciences 34(2009)190
- [26]D. Abou-Ras, G. Kostorz, A. Romeo, D. Rudmann, A. N. Tiwari, Thin Solid Films, 480(2005)118.
- [27]D. Hariskos, V. Malinen, L. Bürkert, P. Jackson, S. Paetel, J. Skarp, B. Dimmler, the 28th EuropeanPhotovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, Paris, 2013.
- [28]U. Zimmermann, M. Ruth, M. Edoff,21<sup>st</sup>European Photovoltaic Solar Energy Conference: proceedings of theinternational conference held in Dresden, Germany4(2006)1831.
- [29]T. Kobayashi, Z. Jehl Li Kao, T. Nakada, the28th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, Paris, 2013.
- [30]N. Naghavi, S. Spiering, M. Powalla, B. Cavana, D. Lincot, Prog. Photovolt. Res. Appl., 7(2003) 437.
- [31]J. Lindahl, U. Zimmermann, P. Szaniawski, T. Torndahl, A. Hultqvist, P. Salome, C. Platzer-Bjorkman,M. Edoff, IEEE J.Photovolt,3(2013) 1100.

- [32] A. Hultqvist, C. Platzer Björkman, T. Törndahl, M. Ruth, M. Edoff, (2007).
- [33] Solar Frontier, "<http://www.solar-frontier.com/eng/news/2014/C031367.html>." 2014.
- [34] M. Powalla, W. Witte, P. Jackson, S. Paetel, E. Lotter, R. Wuerz, F. Kessler, C. Tschamber, W. Hempel, D. Hariskos, R. Menner, A. Bauer, S. Spiering, E. Ahlswede, T. M. Friedlmeier, D. Blazquez-Sanchez, I. Klugius, W. Wischmann, IEEE J. Photovolt, 1 (2014) 440.
- [35] M. Nakamura, Y. Kouji, Y. Chiba, H. Hakuma, T. Kobayashi, T. Nakada, the Photovoltaic Specialists Conference (PVSC), IEEE 39th, (2013) 0849.
- [36] M. A. Contreras, T. Nakada, M. Hongo, A. O. Pudov, J. R. Sites, The Proceedings of 3rd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, 1(2003)570.
- [37] K. Ramanathan, J. Mann, S. Glynn, S. Christensen, J. Pankow, J. Li, J. Scharf, L. Mansfield, M. Contreras, R. Noufi, New York: IEEE, 2012.
- [38] D. Hariskos, M. Ruckh, U. Ruhle, T. Walter, H. Schock, J. Hedstrom, L. Stolt, Sol. Energy Mater. Sol. Cells, 41(1996) 345.
- [39] R. Klenk, A. Steigert, T. Rissom, D. Greiner, C. A. Kaufmann, T. Unold, M. C. Lux-Steiner, Prog. Photovolt. Res. Appl 2(2014) 161
- [40] A. Grimm, J. Just, D. Kieven, I. Lauer mann, J. Palm, A. Neisser, T. Rissom, R. Klenk, Phys. Status Solidi RRL – Rapid Res. Lett 5(2010)109.
- [41] T. Negami, T. Aoyagi, T. Satoh, S. Shimakawa, S. Hayashi, and Y. Haskimoto, The Conference Record of the Twenty-Ninth IEEE Photovoltaic Specialists Conference (2002) 656.
- [42] I. Grozdanov, M. Najdoski, S. K. Dey, Mater. Lett 38 (1999) 28.
- [43] R. Sáez-Araoz, J. Krammer, S. Harndt, T. Koehler, M. Krueger, P. Pistor, A. Jasenek, F. Hergert, M. C. Lux-Steiner, C.-H. Fischer, Prog. Photovolt. Res. Appl 7(2010)855.
- [44] G. Hodes, « Chemical Solution Deposition of Semiconductor Film » Marcel Dekker. Inc. 2002.
- [45] W.B.S. Neve, J. Klaer, R. Klenk, R. Scheer, in: Proceedings of 17th European Photovoltaic Solar Energy Conference (2001) 1102.
- [46] T. Sinha, D. Lihare, A. Khare, Journal of Electronic Materials 47(2018)1730.
- [47] O. Hauser, E. Biesalski, Chem. Zeit 121 (1910) 1079
- [48] B. Mokili, Y. Charreire, R. Cortes, D. Lincot, Thin Solid Film 288 (1996) 21
- [49] K. Medjnoun, « Etude et réalisation des semiconducteurs transparents ZnO dopé vanadium et oxyde de vanadium en couches minces pour applications photovoltaïques », Thèse de Doctorat, Université Mouloud Mammeri de Tizi-ouzou.
- [50] S.R. Kang, S.W. Shin, D.S. Choi, A.V. Moholkar, J.-H. Moon, J.H. Kim, Curr. Appl. Phys 10 (2010) 473.
- [51] A. Goudarzi, G. Motedayen Aval, Reza Sahraei, Hiva Ahmadpoor, Thin Solid Films 516 (2008) 4953.
- [52] L.V. Makhova, I. Konovalov, R. Szargan, N. Aschkenov, M. Schubert, T. Chassé, Phys. Status Solidi 2 (2005) 1206.
- [53] I.P. O'Hare, K. Govender, P. O'Brien, D. Smyth-Boyle, Mater. Res. Soc. Symp. Proc, 668(2001)8.
- [54] Alexander Bayer, David S. Boyle, Paul O'Brien, J. Mater. Chem 12(2002) 2940.
- [55] W. Vallejo, J. Clavijo, G. Gordillo, Braz. J. Phys 40(2010)30.
- [56] D. Hariskos, S. Spiering, M. Powalla, Thin Solid Films 480 (2005) 99.
- [57] T. P. Niesen, M. R. De Guire, Solid State Ionics 151 (2002) 61.
- [58] M. Buffiere, S. Harel, L. Arzel, C. Deudon, N. Barreau J. Kessler, Thin Solid Films, 519 (2011) 7575.

- [59]H. Haddad, A. Chelouche, *Thin Solid Films* 589 (2015) 451.
- [60]S. Tec-Yam, J. Rojas, V. Rejo'n,A.I. Oliva, *Mater.Chem. Phys* 136 (2012) 386.
- [61]P.A. Luque, M.A. Quevedo-Lopez, and A. Olivas, *Mater.Lett*106 (2013) 49.
- [62]F. Gode, C. Gumus, M. Zor, *J. Cryst.Growth*, 299 (2007) 136
- [63]F.G. Hone, F.K. Ampong, T. Abza, I. Nkrumah, M. Paal,R.K. Nkum, F. Boakye, *Mater. Lett* 155(2015)58.
- [64] A. Mondal, T.K. Chaudhuri, P. Pramanik, *Sol. Energy Mater*, 7 (1983) 431.
- [65] L.M.Zhou,N.Tang,S.M.Wu,*Surf.Coat.Technol.*,228 (2013)146.
- [66]R.Sahraei,G.M.Aval,A.Baghizadeh,M.L.Rachti,A.Goudarzi,M.H.MajlesAra,*Mater.Lett* 62(2008)4345.
- [67] P. U. Bhaskar, G. S. Babu, Y. B. Kishore Kumar, Y. Jayasree, V. Sundara Raja,*Mater. Chem. Phys* 134(2012)1106
- [68] K. Yamaguchi, T.Yoshida, D.Lincot, H.Minoura, *J.Phys.Chem.B*,107 (2003)387.
- [69] S. N. Sharma, R. K. Sharma, K. N. Sood, S. Singh, *Materials Chemistry and Physics* 93 (2005) 368.
- [70]G. Kitaev, A. Uritskaya, S. Mokrushin *Russ. J. Phys. Chem* 39 (1965) 1101.
- [71] P.Nair, J. Campos, M. Nair, *Semiconduc. Sci. Technol.*, 3 (1988) 134.
- [72] S.W. Shin, S.R. Kang, J.H. Yun, A.V. Moholkar, J.H. Moon, J.Y. Lee, J.H. Kim, *Sol.Energy Mater. Sol. Cells*, 95 (2011) 856.
- [73]P. O. Brien, T. Saeed, *J. Cryst. Growth*, 158 (1996) 497.
- [74]D. A. Johnston, I. Forbes, K. T. R Reddy, R. W. Miles, *J. Mater. Sci. Lett* 20(2001)921.
- [75]M.B. Ortuno-Lopez, J.J. Valenzuela- Jauregui, M. Sotelo-Lerma, A. Mendoza-Galvan, R. Ramierez-Bon, *Thin Solid Films*, 429 (2003) 34.
- [76]B. Clerjaud, A. Gelineau, D. Gallard, K. Saminadayar,*Phys. Rev*, 19(1979) 2056.
- [77]I.O. Oladeji, L. Chow, *Thin Solid Films*, 474 (2005) 77.
- [78]J. M. Dona, J. Herrero, *J. Electrochem. Soc*,141(1994) 205.
- [79] D. Lincot, R. Ortega-Borges, *J. Electrochem. Soc*139(1992)1880.
- [80]B. Mokili, M. Froment, D. Lincot, *J. Phys. IV* 5(1995) 261.
- [81] D.A. Johnston, M.H. Carletto, K.T.R. Reddy, I. Forbes, R.W. Miles, *Thin Solid Films*, 403 (2002) 102.
- [82] J. Cheng, D.Fan, H. Wang, B. W. Liu, Y. C. Zhang, H. Yan, *Semicond. Sci. Technol*, 18 (2003) 676.
- [83] S.W. Shin, G.L. Agawane, M.G. Gang, A.V. Moholkar, J.Moon, J.H. Kim, J.Y. Lee, *J. Alloys Compd*, 25(2012) 526.
- [84]Y. Zhang, J.Li, M. Nishiura,T.Imamoto, *J. Mo. Struct*, 523(2000) 257.
- [85] P. Shapova, M. Sozanskyi, I.Yatchyshyn, B. Kulyk, *Chemistry & chemical technology*,10(2016)317.
- [86] M. Cao, B.L. Zhang, L. Li, J. Huang, S.R. Zhao, H. Cao, J.C. Jiang, Y. Sun, Y. Shen, *Mater. Res. Bull* 48 (2013) 357.
- [87]T.Z. Liu, H. Ke, H. Zhang, S.W. Duo, Q. Sun, X.Y. Fei, G.Y. Zhou, H. Liu, L.J. Fan,*Mater. Sci. Semicond. Process* 26 (2014) 301.
- [88]K. Ernits, K.Muska, M. Danilson, J. Raudoja, T. Varema, O. Volobujeva, M. Altosaar, *Advances in Materials Science and Engineering*,(2009)5
- [89] G. Arandhara, P.K. Saikia J. Bora, *Journal of Basic and Applied Engineering Research*, 2 (2015) 2350.
- [90]L.E. Yatlova, A.A. Uritskaya, G.A. Kitaev, T.I. Dzyuba. *Russ, J. Appl. Chem* 66 (1993) 1534.
- [91] A. Antony, K.V. Murali, R. Manoj, M.K. Jayaraj, *Mater. Chem. Phys*, 90 (2005) 106.

- [92] M., Ladar, E.J Popovici, I. Baldea, R. Grecu, E. Indrea, J. Alloys compd, 434(2007)697.
- [93] S.W. Shin, H.P Oh, S.M. Parwar, J.H. Moon, J.H. Kim, 2010 J. Nanosci. Nanotechnol, 10(2010)3686.
- [94] Cathy Bugot, « Elaboration d'oxydes et de sulfures à grande bande interdite pour les cellules photovoltaïques à base de Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> par dépôt chimique en phase vapeur par flux alternés (ALD) activé par plasma », Thèse de Doctorat, Université de Pierre et Marie Curie.
- [95] C. M. Gomez-Guti\_ERREZ, P.A. Luque, A. Castro-Beltran, Scanning 9999 (2015)1
- [96] Y.J. Hsiao, T.H. Meenb, L.W. Ji, J.K. Tsai, Y.S. Wu, C.J.Huang, J. Phys. Chem. Solids 74 (2013) 1403.
- [97] T. Ben Nasr, N. Kamoun, C. Guasch, Mater. Chem.Phys., 96 (2006)84.
- [98] J. Vidal, O. Melo, O. Vigil, N. Lopez, G. Contreras-Puente, O. Zelaya-Angel, Thin Solid Films, 419 (2002) 118.
- [99] P.A. Luque, Claudia M, Go´ Mez-Gutie´ Rrez, Electronic Materials, 43( 2014) 11.
- [100] M. Abaab, M. Kanzari, B. Rezig and M. Brunel, Solar Energy Materials and Solar Cells 59 (1999)299.
- [101] B.D. Cullity, S.R. Stock Elements of X-ray Diffraction, Prentice-Hall, Pearson, 2001.
- [102] A.Hosseiniardi, N. Shojaee, M. Keyanpour-Rad, T. Ebadzadeh, Journal of the European Ceramic Society 38(2012)1975.
- [103] M. N. Saeed, Journal of Al-Nahrain University, 14 (2011) 86.
- [104] B. Kherchachi, A. Attaf, H. Saidi, A. Bouhdjer, H. Bendjedidi, Y. Benkhetta, R. Azizi, J. Semicond, 37(2016) 2.
- [105] C.K. De, N.K. Misra, Indian J. Phys. A, 71 (1997)535.
- [106] SCharles. Williams, Orvillia. Bechlund, A short course for Engineers and Scientists, JohnWiley et sons (1972).
- [107] Y. T. Nien, I. G. Chen, Journal of Alloys and Compounds, 471 (2009) 553.
- [108] A.S. Hassanien, Alaa A. Akl, Journal of Alloys and Compounds, 648 (2015) 280.
- [109] A. Derbalia, H.Saidia, A.Attaf, H.Benamraa, A.Bouhdjer, N. Attaf, H.Ezzaouiac, J. Semicond, 09 (2018).
- [110] B. Molcrette, Journal de physique et de chimie des étudiants 1(2016)1.
- [111] Y. Mouchaal, « Elaboration et étude de nouvelles électrodes transparentes substitués de l'ITO dans les dispositifs optoélectroniques », Thèse de Doctorat, Université d'Oran.

## Chapitre III

# RESULTATS EXPERIMENTAUX ET DISCUSSIONS

## CHAPITRE III

## Résultats expérimentaux et discussions

*Dans ce chapitre, nous regroupons les différentes analyses et caractérisations effectuées sur des couches de semi-conducteurs binaires ZnS préparés au niveau du laboratoire, ainsi que les conclusions tirées afin de moduler les principaux paramètres expérimentaux pour aboutir finalement à nos paramètres optimaux de dépôt de couches résultantes. Ce travail permet d'obtenir des matériaux à caractéristiques optimisées, prédestinés à un dépôt comme couches tampon dans les dispositifs de conversion photovoltaïque.*

*Nous nous sommes intéressés à l'étude de l'évolution des propriétés optiques, morphologiques, structurales et électriques en fonction des paramètres expérimentaux tels que le temps et la température de dépôt, le recuit et l'effet du multi-dépôt, et cela pour chaque type de précurseur de zinc et sur différents types de substrat. Les résultats expérimentaux recueillis seront discutés puis confrontés avec ceux d'autres auteurs.*

**III.1.Introduction**

Parmi le grand nombre de méthodes d'élaboration des couches minces, le dépôt par bain chimique a suscité pour nous un intérêt particulier car c'est une méthode simple qui ne requiert pas de conditions expérimentales spécifiques[1-2]. Pour synthétiser des couches minces ZnS uniformes et adhérentes aux substrats, de nombreux essais ont été effectués en variant les différents paramètres et cela pour maîtriser le procédé de dépôt et définir les meilleures conditions expérimentales permettant de préparer du ZnS en couche mince de bonne qualité.

**III.2.Influence du temps de dépôt**

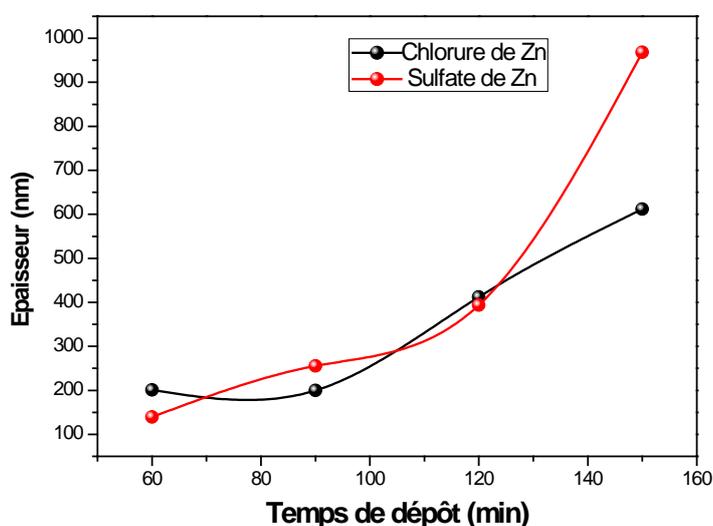
Le temps de dépôt est un facteur déterminant dans la méthode de croissance par bain chimique[3]. Dans cette étape, nous allons étudier l'effet du temps de dépôt sur les divers paramètres des couches minces de ZnS. Cette étape, nous renseigne sur l'évolution au cours du temps du processus de croissance de la couche mince, ainsi sur la cinétique de croissance. Pour cela, des films minces de ZnS ont été déposés avec des temps variables : 60, 90, 120 et 150min, tout en gardant les autres conditions opératoires fixes. Les bains chimiques sont constitués de : Chlorure de zinc [ $ZnCl_2$ ] comme source de zinc, Thiourée [ $SC(NH_2)_2$ ] comme source de soufre, Citrate trisodique [ $Na_3C_6H_5O_7$ ] comme agent complexant, Ammoniaque [ $NH_4OH$ ] régulateur de pH (pH=11), les substrats sont en verre ou en silicium, tandis que la température de dépôt (du bain) est maintenue à 80°C. Notons de plus, que nous avons changé  $ZnCl_2$  par  $ZnSO_4$ , en gardant les mêmes conditions expérimentales, dans le but d'étudier l'influence du type de précurseur sur l'évolution du processus de dépôt.

**III.2.1.Cinétique de croissance des films ZnS**

La croissance d'une couche mince ZnS sur substrat par CBD est un phénomène limité dans le temps. D'après A.Akkari [4], il ya un certain temps entre l'apparition d'un précipité

en solution et le début de croissance de la couche d'une part, et la formation de la couche mince proprement dite, d'autre part. En dehors de cet intervalle, deux situations sont possibles : soit la croissance de la couche est activée, soit au contraire, le phénomène inverse qui est la décomposition de la couche est favorisé.

L'évolution de l'épaisseur des couches minces élaborées, en fonction du temps de dépôt pour deux précurseurs (chlorure de zinc et sulfate de zinc) est représentée sur la figure III.1. D'après cette figure, l'épaisseur est toujours croissante, mais avec des vitesses changeantes au cours du temps. Cette figure montre également que l'influence du temps de dépôt sur l'épaisseur dépend de la nature du précurseur.



**Figure III.1 :** Variation de l'épaisseur des films ZnS préparés à différents temps de dépôt pour les deux précurseurs étudiés.

Pour les films déposés à partir de chlorure de zinc pendant 60 à 90min, l'influence du temps de dépôt est faible et l'épaisseur varie légèrement, ce qui correspond au régime de croissance ion par ion. G. L. Lagawan et al. [5] ont montré que lorsque le bain chimique contient une quantité suffisante de l'agent complexant, ce dernier réduit la vitesse de libération des ions métalliques dans le bain par complexation de tous les ions  $Zn^{2+}$  [6], favorisant la précipitation hétérogène. Par conséquent, la réaction hétérogène sur le substrat est plus importante par rapport à la réaction homogène dans la solution [8]. Sw. Shin et al. [7] ont montré que lorsque le bain chimique contient plus d'un agent complexant  $NH_3$  et citrate trisodique, cela induit la présence de plusieurs ions complexant tels que  $[Zn(NH_3)_n]^{2+}$ ,  $[Zn(C_6H_5O_7)_n]^{2+}$  et une faible quantité des ions  $Zn^{+2}$ , ce qui favorise la formation du film ZnS par le régime hétérogène. Dans ce procédé hétérogène, la libération lente des ions  $Zn^{+2}$  et  $S^{-2}$  conduit à la nucléation et à la croissance des films par adsorption de ses ions responsables du dépôt. La première partie de la courbe est à faible pente, indiquant que la croissance de ZnS est plus lente au début de dépôt, il est donc fort probable que les molécules de ZnS ne recouvrent pas uniformément la surface du substrat. En revanche à partir de 90min (des

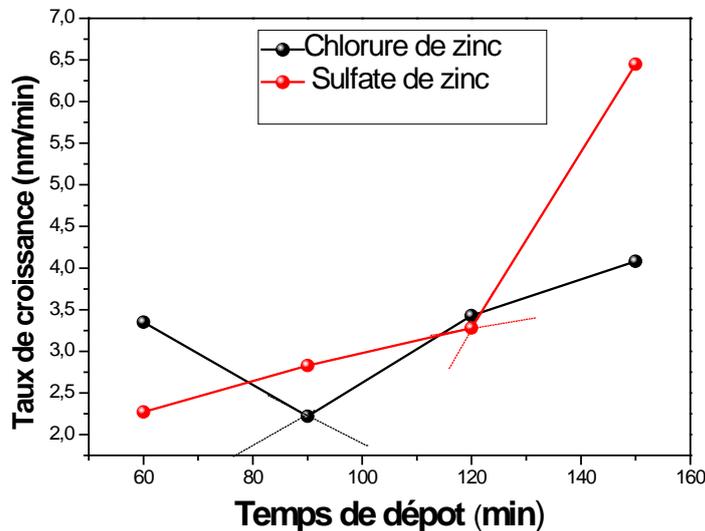
précipitations apparaissent dans la solution et sur les films), l'épaisseur croît linéairement, cela est dû probablement à la combinaison des deux mécanismes ion par ion et cluster par cluster, par suite de la contribution des colloïdes  $Zn(OH)_2$ . Ce mécanisme mixte est souvent observé par K. Deepa et al. [9], lors de l'élaboration des couches minces ZnS–CBD en utilisant le citrate trisodique comme agent complexant. Ils ont confirmé également que ce type de mécanisme entraîne une augmentation de l'épaisseur et une grande rugosité de la surface, lorsque la solution ne contient pas de quantité suffisante d'agent complexant. Par contre, pour les films élaborés à partir de sulfate de zinc, la variation de l'épaisseur des films augmente lentement jusqu'au temps 120min, puis devient plus rapide au-delà de ce temps et s'effectue d'une manière linéaire. Cette limite entre les deux phases (120min) correspondant à l'apparition d'un régime de croissance mixte.

D'une manière générale, l'épaisseur du film augmente avec le temps de dépôt. Cette même variation a été observée dans plusieurs autres études [10-12]. Rui-wei you et al.[12], qui ont préparé des couches de ZnS par CBD où l'épaisseur des films déposés augmente de 124nm à 252nm pour des temps de dépôt de 30 à 180min, ont donné des résultats similaires aux nôtres. Ils ont expliqué l'augmentation rapide de l'épaisseur entre 120 et 180min à la nucléation homogène. Lorsque le temps de dépôt augmente, des particules homogènes se déposent sur le substrat en favorisant une augmentation significative de croissance des couches minces.

Ces observations sont traduites par l'évolution du taux de croissance comme indiqué sur la figure III.2. Sur cette figure, nous avons rapporté la variation de la vitesse de croissance (la vitesse de croissance est estimée en divisant l'épaisseur par le temps de dépôt) en fonction du temps de dépôt pour deux précurseurs (chlorure de zinc et sulfate de zinc). Comme on peut le voir, l'augmentation du temps de dépôt engendre une augmentation du taux de croissance, avec un changement de pente à chaque pas de temps.

Par ailleurs, au début du processus de dépôt et pour le chlorure de zinc, la vitesse de croissance diminue au cours du temps. Elle est rapide au début du dépôt (60min) par suite de l'augmentation des centres de nucléation (nucléation rapide), et devient de plus en plus lente par la suite. La variation de la vitesse dans ce régime est due au faible apport des ions  $Zn^{2+}$  et  $S^{2-}$  responsables du dépôt sur le substrat en raison du grand taux de complexation provoqué par l'agent complexant. D'après D. Soubane [13], la présence du deuxième précurseur dans la solution remonte la concentration du complexe  $Zn(NH_3)_4^{2+}$  et réduit la concentration de  $Zn^{2+}$  et  $S^{2-}$  et par la suite le taux de croissance du ZnS. En revanche à partir d'une certaine durée de dépôt, l'épaisseur augmente rapidement, conduisant à une vitesse de croissance des films plus élevée. Le temps de changement de comportement, remarquable d'après la modification de la pente, est égal à 90 min pour les films préparés à partir de chlorure de zinc et à 120min pour les films préparés à partir de sulfate de zinc. Cette croissance peut être expliquée par la contribution du régime homogène (apparition des particules dans la solution), lorsque la solution ne contient pas une quantité suffisante d'agent complexant. Des résultats similaires ont été rapportés par I. Alghoraibi et al.[14]. Ce régime induit une augmentation du taux de croissance de ZnS en couche mince par l'adsorption directe des clusters de ZnS se trouvant dans la solution, sur la couche primaire du film d'une part, et d'autre part par l'adsorption des ions  $Zn^{2+}$  sur les particules de ZnS et formant du  $Zn(OH)_2$ . Ce dernier s'adsorbe sur le substrat

et réagit comme un site de nucléation pour se convertir en chalcogénure par réaction de substitution ionique. Quant à eux, J. M. Dona et al. [99] au cours du processus de croissance du film ZnS, ont montré que les clusters peuvent augmenter le processus d'adsorption, entraînant une catalyse hétérogène.



**Figure III.2 :** Taux de croissance des films minces de ZnS en fonction du temps de dépôt pour les deux précurseurs étudiés.

On relève en outre, sur la figure. III.2, que le taux de croissance dépend de la nature du précurseur. Le taux le plus élevé est obtenu dans le cas du sulfate de zinc [15]. Ce taux de croissance varie de 2,24 à 6,47 nm/min dans la gamme des temps étudiée. D'après V. B. Sanap et al. [16], cette augmentation est due à la vitesse de libération des cations  $Zn^{2+}$  responsables de la formation de la couche ZnS. Lorsqu'on utilise le chlorure de Zinc, la libération des ions de  $Zn^{+2}$  est lente et par conséquent, on aura un film plus mince. Par contre, lorsqu'on utilise le sulfate de Zinc, la libération des ions  $Zn^{+2}$  est moins lente et par conséquent, on aura un film plus épais. Donc, cette différence dans le comportement entre les deux précurseurs provient du fait que le sulfate de zinc a une plus faible enthalpie de dissociation par rapport au chlorure de zinc, ce qui explique les vitesses élevées obtenues dans le cas des films déposés à partir du sulfure de Zinc. Le même résultat a été observé par G. Kitaev et al. [17] en étudiant des films de CdS déposés par la technique CBD. Dans une étude récente, L. Tingzhi et al. [18] ont étudié l'influence de l'anion de zinc et ont signalé que l'anion de zinc influe fortement sur le mécanisme de croissance de ZnS et entraîne une différence de morphologie de surface du film CBD-ZnS. En effet, l'anion  $SO_4^{2-}$  favorise l'adsorption et la diffusion de l'ion complexant sur substrat ce qui conduit à une déposition ion par ion (mécanisme hétérogène). D'après L. Tingzhi et al. [18], le mécanisme de croissance des couches minces de ZnS préparées avec le sulfate de zinc est plus favorisé selon le processus ion par ion, par conséquent, le taux de croissance des films est plus rapide. Il s'ensuit que le taux de formation du ZnS peut être contrôlé par l'agent complexant (citrate trisodique), la nature du précurseur cationique ainsi que par le temps de dépôt.

### III.2.2. Caractérisation structurale

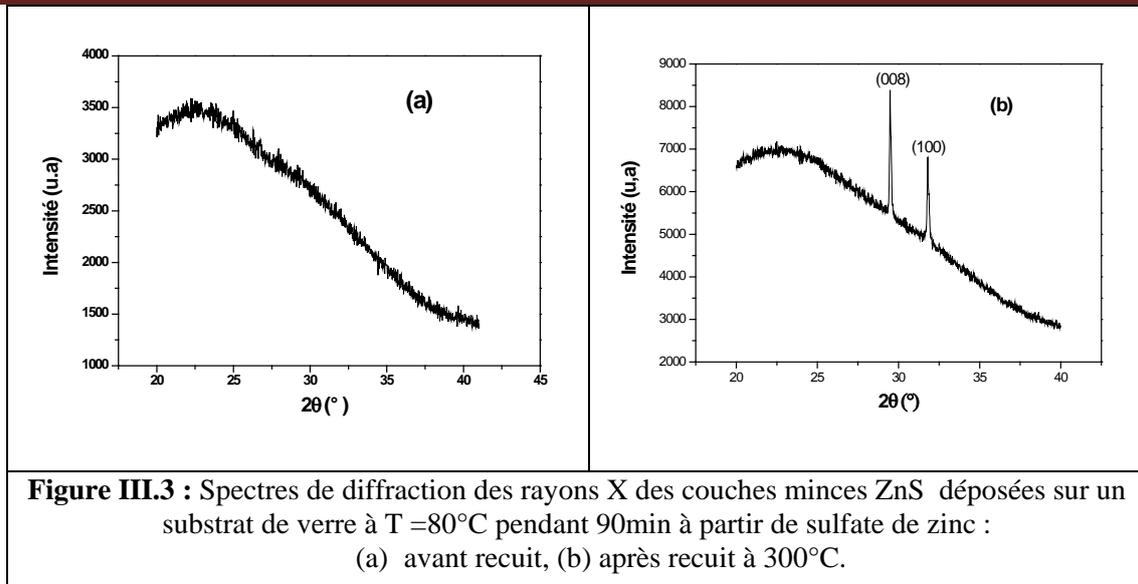
La structure amorphe ou cristallisée du substrat, influe énormément sur les propriétés structurales des matériaux. Pour étudier cette influence, nous avons élaboré des couches minces ZnS-CBD sur deux types de substrat, à savoir en verre et en silicium. La qualité cristalline des films ZnS a été évaluée par diffraction des rayons X. Les figures (III.3, III.4, III.5 et III.6) montrent les spectres de diffraction des rayons X des films ZnS en fonction des différents temps de dépôt. La température est maintenue constante et égale à 80°C pour l'ensemble des couches ainsi que les autres paramètres opératoires. Nous avons utilisé un diffractomètre de type PANanalytical X'Pert PRO avec une configuration ( $\theta$ - $2\theta$ ). La source de radiation  $\text{Cu}_{K\alpha 1}$  ( $\lambda=1,54\text{\AA}$ ) est fixée sous une inclinaison de  $0,5^\circ$  (incidence rasante).

#### III.2.2.1. Cas de la croissance sur le substrat en verre

En général, ZnS existe sous deux formes : cubique (sphalérite zinc blende) ou hexagonale (wurtzite). L'analyse par diffraction des rayons X du film déposé durant 90min à une température de 80°C, montre que la couche mince étudiée présente une structure pratiquement amorphe figure (III.3.a). La bosse qui s'étale entre les angles  $2\theta=20^\circ$  et  $2\theta=35^\circ$ , dans le spectre de ZnS, reflète l'aspect amorphe du substrat [19,20], induisant une couche composée de très petits grains [21]. Des résultats similaires ont également été rapportés par D.A. Johnston et al. [22], Zhou et al. [23] et C. Gümüs et al.[24]. D'après leurs travaux, une faible température de dépôt (inférieure à 100°C) ne peut pas fournir assez d'énergie nécessaire pour la formation et la croissance de la phase ZnS par CBD. Généralement, les semi-conducteurs à large gap ou les isolants demandent une énergie de formation élevée, ce qui exige une forte température pour la cristallisation. Par conséquent, le recuit est généralement nécessaire pour améliorer la qualité cristalline et les propriétés physiques [22, 25].

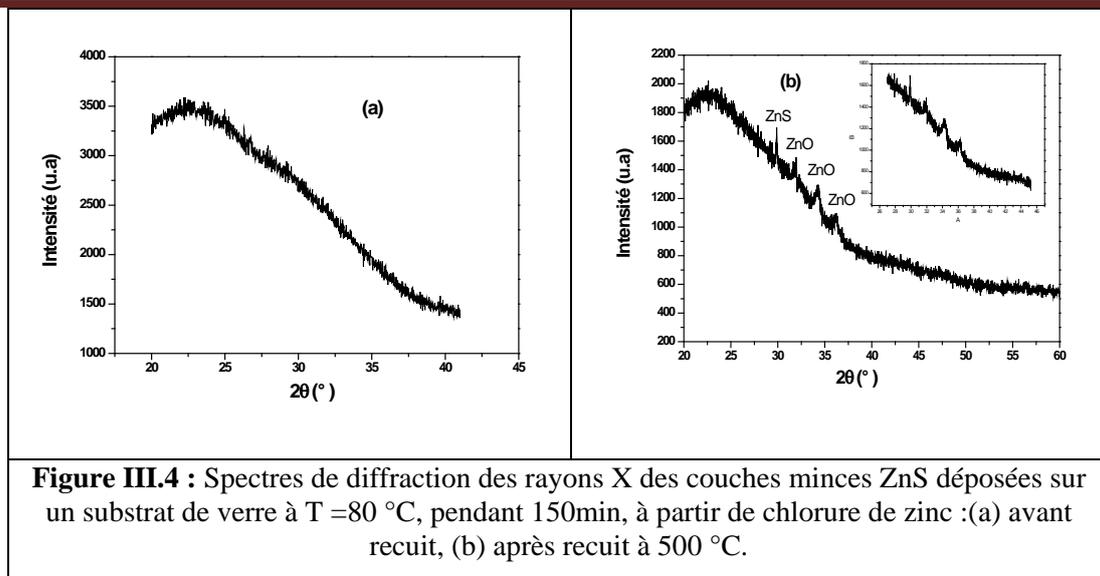
Sur la figure (III.3.a, b), nous avons rapporté les spectres de diffraction du film déposé à 80°C, pendant 90 min avant et après recuit à 300 °C afin de mieux voir l'influence du recuit. Nous remarquons la présence du pic (111) relatif au matériau ZnS, indiquant la formation de la structure cubique, en se basant sur les fichiers (JCPDS carte N°55-0566) [27], sachant que la forme cubique est plus stable à la température ambiante[28].

Ceci montre que le recuit joue un rôle important dans la cristallisation des films de ZnS. Le pic à  $31,79^\circ$  qui apparaît après traitement à 300 °C, correspond au plan (100) de ZnO de structure hexagonale, sachant que le traitement a été fait sous air. En effet, plusieurs auteurs ont mentionné l'oxydation des films ZnS après traitement sous air [26]. I.J.Gonzalez-Panzo et al. [29], ont déposé les couches de ZnS par la CBD et ont trouvé aussi la présence de la phase secondaire ZnO. D'après K. Kihara et al.[30], la présence de ZnO est due au faible taux de croissance du film obtenu à basse température.



Par ailleurs, V. Makhova et al. [31], ont élaboré des couches minces de sulfure de zinc par la même technique de croissance CBD sur des substrats de verre au milieu basic. Leurs analyses cristallographiques par diffraction des rayons X ont montré que les films minces déposés sur verre sont totalement amorphes. Alors que ceux élaborés au milieu acide sur substrat Si (111) sont bien cristallisés d'une structure cubique.

La figure (III.4.a, b) montre les spectres de diffraction avant et après recuit à  $500^\circ\text{C}$ , des rayons X du film ZnS déposé pendant 90 min à la température de  $80^\circ\text{C}$ , à partir de chlorure de zinc. On remarque que la structure des couches déposées avant recuit (figure III.4.a) est pratiquement amorphe. Ce résultat est en bon accord avec d'autres travaux de [32, 33]. Cela se traduit par la présence d'une bosse de diffusion entre  $\theta = 20^\circ$  et  $\theta = 35^\circ$ . Cette bosse provient du signal du lame de verre amorphe utilisée comme substrat qui du point de vue de l'utilisation de l'incidence rasante est atténuée sans toutefois être complètement annulée. L'absence de pics de diffraction peut s'expliquer par le fait que nos couches sont constituées de cristallites de faible taille [34].



Le diffractogramme du film ZnS après recuit  $500^{\circ}\text{C}$  est présenté sur la figure (III.4.b). Ce spectre de diffraction des rayons X révèle la présence d'un pic de faible intensité à environ  $29,72^{\circ}$ , attribué au plan (111) de la phase cubique de  $\beta\text{-ZnS}$  (JCPDS carte N°55-0566). Par ailleurs, on note la présence d'une phase secondaire. Cette dernière est caractérisée par les pics de faible intensité situés aux alentours des angles  $31,8^{\circ}$ ,  $34,2^{\circ}$  et  $36,2^{\circ}$ , correspondant aux plans diffractants (100), (002) et (101) de ZnO, respectivement. La formation de ZnO après recuit est probablement due à l'oxydation pendant le recuit ou à la décomposition thermique des molécules  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  présentes déjà dans le film. Ce phénomène a été observé dans plusieurs travaux, comme par exemple ceux de la référence [35].

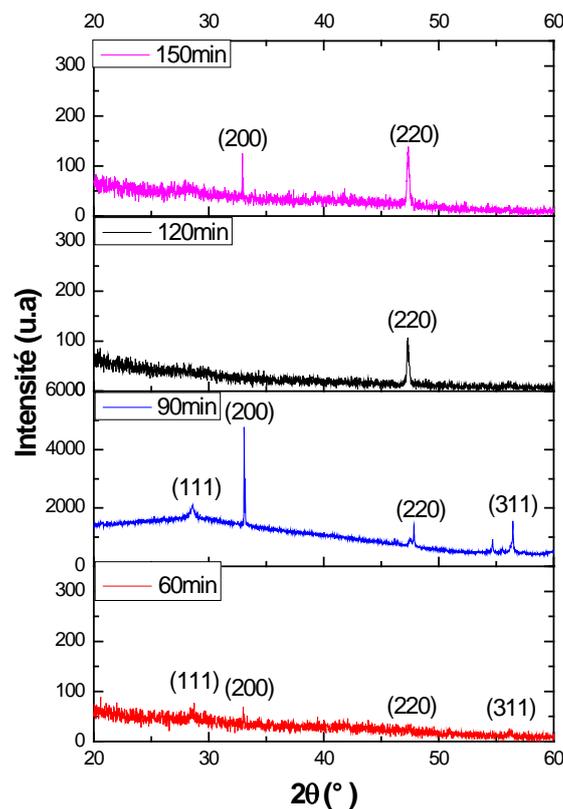
On peut donc dire que le ZnS est obtenu, à partir des deux précurseurs considérés, en l'occurrence le sulfure de zinc et le chlorure de zinc, après recuit aux températures de  $300^{\circ}\text{C}$  et  $500^{\circ}\text{C}$ , respectivement.

### III.2.2.2. Cas de la croissance sur le substrat silicium

Dans la figure III.5, nous avons présenté un ensemble de spectres de diffraction des rayons X relatifs aux couches minces ZnS préparées à partir de chlorure de zinc à différents temps de dépôt déposées sur des substrats de silicium. Ces diagrammes révèlent que les couches déposées présentent une structure cubique (JCPDS carte N°55-0566). Le spectre du film élaboré à 60 min présente une structure amorphe avec le début d'apparition des pics de diffraction, pour des angles  $2\theta$  de  $28,7^{\circ}$ ,  $32,96^{\circ}$ ,  $47,39^{\circ}$  et  $56,11^{\circ}$ , correspondant respectivement aux plans réticulaires (111), (200), (220) et (311) de la phase ZnS. La faible température de dépôt est accompagnée d'une dégradation de la cristallinité, qui est synonyme d'une disparition de l'orientation préférentielle. En augmentant le temps de dépôt de 60 min à 90 min, l'intensité de tous les pics de diffraction augmente avec une orientation préférentielle de la croissance selon la direction  $\langle 200 \rangle$ . Ceci tient au fait que les couches déposées pour cette durée sont bien cristallisées et plus orientées selon le plan (200) que les couches préparées durant 60, 120 et 150 min. Les pics de diffraction des rayons X donnés pour un temps de dépôt de 90 min sont semblables aux pics de DRX obtenus par A. Kassim et al. [36], pour les couches minces de sulfure de zinc élaborées par la technique d'électrodéposition. Ces

mêmes auteurs ont fait ressortir dans leur étude, une structure cubique (sphalérite). G. Nabyouni et al. [37], ainsi que M. Habib Ullah et al. [38], ont déposé du ZnS dans un bain chimique sur des substrats de silicium cristallin orienté  $\langle 111 \rangle$ . Les résultats obtenus ont montré que les films déposés ont une structure cubique et aucun autre pic lié aux phases hexagonales ou aux phases d'oxydation (ZnO) n'est observé dans les spectres DRX.

En revanche, les films préparés pendant 120 min présentent une seule orientation suivant la direction  $\langle 220 \rangle$ , indiquant une orientation préférentielle de la croissance selon cette direction, ce qui confirme la structure purement cubique des films de ZnS. En augmentant d'avantage le temps de dépôt, on relève sur le spectre de DRX, la réapparition du pic relatif à l'orientation  $\langle 200 \rangle$ . Toutefois, il s'avère que l'intensité du pic (220) augmente dans le même sens que l'augmentation du temps de dépôt qui s'étale de 90 à 150 min. Par contre pour  $t_d=60$  min l'intensité du même pic est pratiquement nulle. On peut remarquer aussi qu'aucun pic indiquant la formation de l'oxyde de zinc n'est observé.

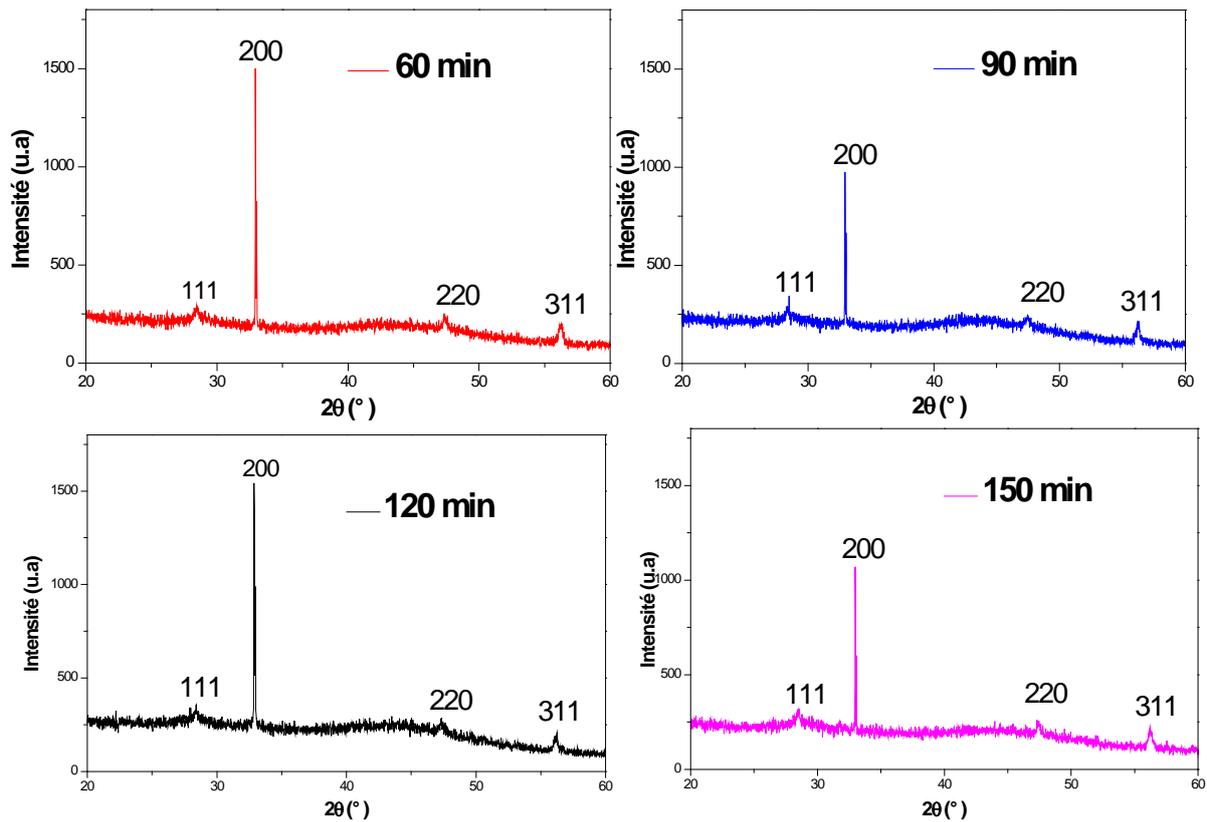


**Figure III.5:** Diagrammes de DRX des couches minces de ZnS déposées sur du silicium monocristallin, à partir du chlorure de zinc, en fonction du temps de dépôt.

L'analyse par diffraction des rayons X en incidence rasante montre que les dépôts de ZnS préparés à partir du sulfate de zinc sont parfaitement cristallisés. Les diagrammes de la figure III.6 indiquent que toutes les couches minces ZnS analysées sont polycristallines avec une structure cubique du ZnS (JCPDS carte N°55-0566). Nous constatons clairement quatre pics

de diffraction qui sont enregistrés pour des angles de diffraction  $2\theta$  égaux à environ  $28,50^\circ$ ,  $32,76^\circ$ ,  $47,51^\circ$  et  $56,16^\circ$ , qui correspondent respectivement aux pics (111), (200), (220) et (311), de la structure cubique de ZnS. Cette structure est confirmée par la présence d'une orientation préférentielle suivant la direction  $\langle 200 \rangle$ . Le même résultat a été rapporté par B. Bhaskarjyoti et al. [39] qui ont utilisé le même précurseur de zinc que le nôtre. On peut affirmer que les films minces de sulfure de zinc obtenus par la technique CBD sur le substrat de silicium sont de haute qualité cristalline avec une structure cubique. On remarque aussi une forte augmentation de l'intensité du pic (200) dans le cas des films déposés pendant 60 et 120 min. De plus, L'absence d'autres pics de diffraction suggère qu'aucune autre phase cristalline telle que ZnO n'est formée. La structure obtenue à partir des deux précurseurs est aussi en concordance avec celles obtenues par J. Cheng et al.[41]. D'après eux, la structure des films élaborés à partir de  $\text{ZnSO}_4$  et  $\text{ZnCl}_2$  est cubique. R. Nomura et al.[42] ont observé une structure cubique dans le cas des couches minces ZnS, déposées sur du silicium orienté  $\langle 111 \rangle$  par la technique (MOVPE) en utilisant un complexe de dithiocarbamate de zinc comme précurseur. En plus, V. B. Sanap et al. [43], ont confirmé la formation de la structure cubique de type blende avec une forte orientation préférentielle au plan (200), des films obtenus par CBD en utilisant l'acétate de zinc comme source de zinc.

Les résultats de l'analyse des différents spectres DRX montrent que les trois paramètres expérimentaux étudiés, en l'occurrence, le temps de déposition, la nature du précurseur et le type de substrat influent sur l'état de cristallisation du matériau. Ces résultats ont confirmé que tous les films déposés à partir de différentes solutions sources sont polycristallines avec une orientation préférentielle selon la direction  $\langle 200 \rangle$ . Les spectres de la structure de ZnS obtenus à partir de sulfate de zinc montrent que la meilleure cristallinité est obtenue pour un temps de dépôt de 60 et 120 min. Par contre, la meilleure cristallinité des films préparés à partir de chlorure de zinc est obtenue pour un temps de dépôt de 90 min. Ainsi, le temps de dépôt de 90 min est celui qui sera utilisé pour d'autres investigations. En comparant les diagrammes de diffraction des films déposés sur différents types de substrats, il ressort que les films déposés sur du silicium montrent une cristallisation plus prononcée. La croissance des cristallites de ZnS sur le silicium est plus facile et plus importante, et leur agglomération est beaucoup mieux ordonnée. En effet, pour un temps de dépôt de 90 min, le pic de diffraction est plus intense (figure III.5 et III.6). Par contre, l'analyse cristallographique par diffraction des rayons X a montré que les films minces déposés sur verre sont totalement amorphes. Donc, la nature du substrat de dépôt (amorphe ou cristallisé), influe beaucoup sur les propriétés cristallographiques du matériau [40].



**Figure III.6:** Spectres de DRX en incidence rasante des couches minces de ZnS déposées sur des substrats de monosilicium à partir de sulfate de zinc, en fonction du temps de dépôt.

### a-Tailles des grains et contraintes

Afin de bien cerner l'effet du temps de dépôt sur la structure des couches minces de ZnS, nous avons estimé les tailles des cristallites, les paramètres de maille **a** ainsi que les contraintes qui s'exercent sur nos couches pour les deux précurseurs. Les paramètres de maille **a** sont calculés à partir de la loi de Bragg (équation (II.15)), les tailles des grains sont calculées à partir de la formule de Debye-Scherrer (équation (II.19)).

Les tableaux III.1 et III.2 présentent les estimations des tailles des cristallites selon l'orientation  $\langle 200 \rangle$  pour toutes les couches minces ZnS. Il donne également les valeurs calculées des micro-contraintes  $\sigma$ , ainsi que la constante de maille **a** et cela pour le plan le plus intense.

**Tableau III.1.** Variation des paramètres de structure des films minces ZnS préparés à partir de chlorure de zinc, à différents temps de dépôt.

Temps de dépôt (min)	2 $\theta$ (degré)	FWHM (degré)	Taille des grains (nm)	Distance inter-réticulaire (nm)	Contrainte interne $\sigma \times 10^{-4}$ Pa	Paramètre de maille $a$ (Å)
<b>60</b>	32,97	0,043	201,00	2,868	1,80	5,368
<b>90</b>	33,07	0,053	162,1	2,704	2,22	5,409
<b>150</b>	32,92	0,056	154,5	2,717	2,34	5,434

**Tableau III.2.** Variation des paramètres de structure des films minces ZnS préparés à partir de sulfate de zinc, à différents temps de dépôt.

Temps de dépôt (min)	2 $\theta$ (degré)	FWHM (degré)	Taille des grains (nm)	Distance inter-réticulaire (nm)	Contrainte interne $\sigma \times 10^{-4}$ Pa	Paramètre de maille $a$ (Å)
<b>60</b>	32,94	0,054	163,4	2,712	2,26	5,424
<b>90</b>	33,03	0,058	149,0	2,705	2,43	5,410
<b>120</b>	32,88	0,055	157,1	2,720	2,30	5,440
<b>150</b>	32,98	0,052	166,2	2,712	2,18	5,424

On remarque, à partir des tableaux III.1, III.2, que tous les échantillons présentent un pic (200) dont la position est légèrement décalée vers les angles inférieurs, par rapport à la position théorique correspondant à l'angle 33,062° (JCPDS CardN°55-0566), aux différents temps de dépôt. La détermination de la position moyenne des pics de chaque tableau (32,98 et 32,96°, pour III.1 et III.2, respectivement) confirme ce décalage. Une modification de la position du pic de diffraction est due probablement à la présence des contraintes liées à la méthode et aux conditions d'élaboration. Le tableau III.2 montre que les contraintes des échantillons élaborés à partir de sulfure de zinc diminuent progressivement avec l'augmentation du temps de dépôt (90 – 150min). Cette diminution est due à l'augmentation de la taille des grains car leur croissance engendre une diminution des joints de grains et donc une meilleure cristallisation. La même conclusion a été rapportée par R. Vishwakarma et al. [44] qui ont déposé des couches de ZnS par la technique d'évaporation thermique. En outre, les couches minces de ZnS préparées avec le sulfate de zinc subissent une contrainte structurale plus grande que les couches minces préparées avec le chlorure de zinc.

Concernant la taille des cristallites, il est remarquable sur le tableau III.1, dans le cas de l'utilisation du chlorure de zinc, qu'elle diminue rapidement avec l'augmentation du temps de dépôt. Elle passe ainsi de 201 nm pour un temps de dépôt de 60 min à 154,5 nm pour un temps de dépôt de 150 min. Cette réduction de la taille des grains dans le cas des films élaborés à partir de chlorure de zinc, est probablement liée à l'émergence d'autres plans de croissance, au détriment de l'orientation <200> utilisée pour le calcul de la taille des grains.

La réduction de la taille des cristallites pourrait être également due à l'augmentation du taux de croissance.

Dans le cas du sulfate de zinc, la taille des cristallites augmente de 149 à 166,2 nm pour un temps de dépôt variant de 90 à 150 min. Donc, le chlorure de zinc donne des grains de taille plus grande que le sulfate de zinc. Cette différence de qualité cristalline en fonction de la solution de départ peut être expliquée par les différents mécanismes de réaction en surface durant la croissance des films. Le sulfate de zinc a une plus faible énergie de dissociation, de ce fait il y a plus de centres de nucléation lors de la croissance de films de ZnS à partir de sulfate de zinc. Selon J. A. Thornton et al.[45], quand la croissance des couches minces est initiée par une forte concentration de nuclei, les films obtenus ont une structure à grains fins. Cela explique la faible taille des grains de nos films préparés à partir d'une solution de sulfate de zinc par rapport à la solution de chlorure de zinc qui possède une énergie de dissociation plus élevée. Donc, une vitesse de croissance élevée est un facteur qui ralentit le processus d'agrandissement de la taille des grains.

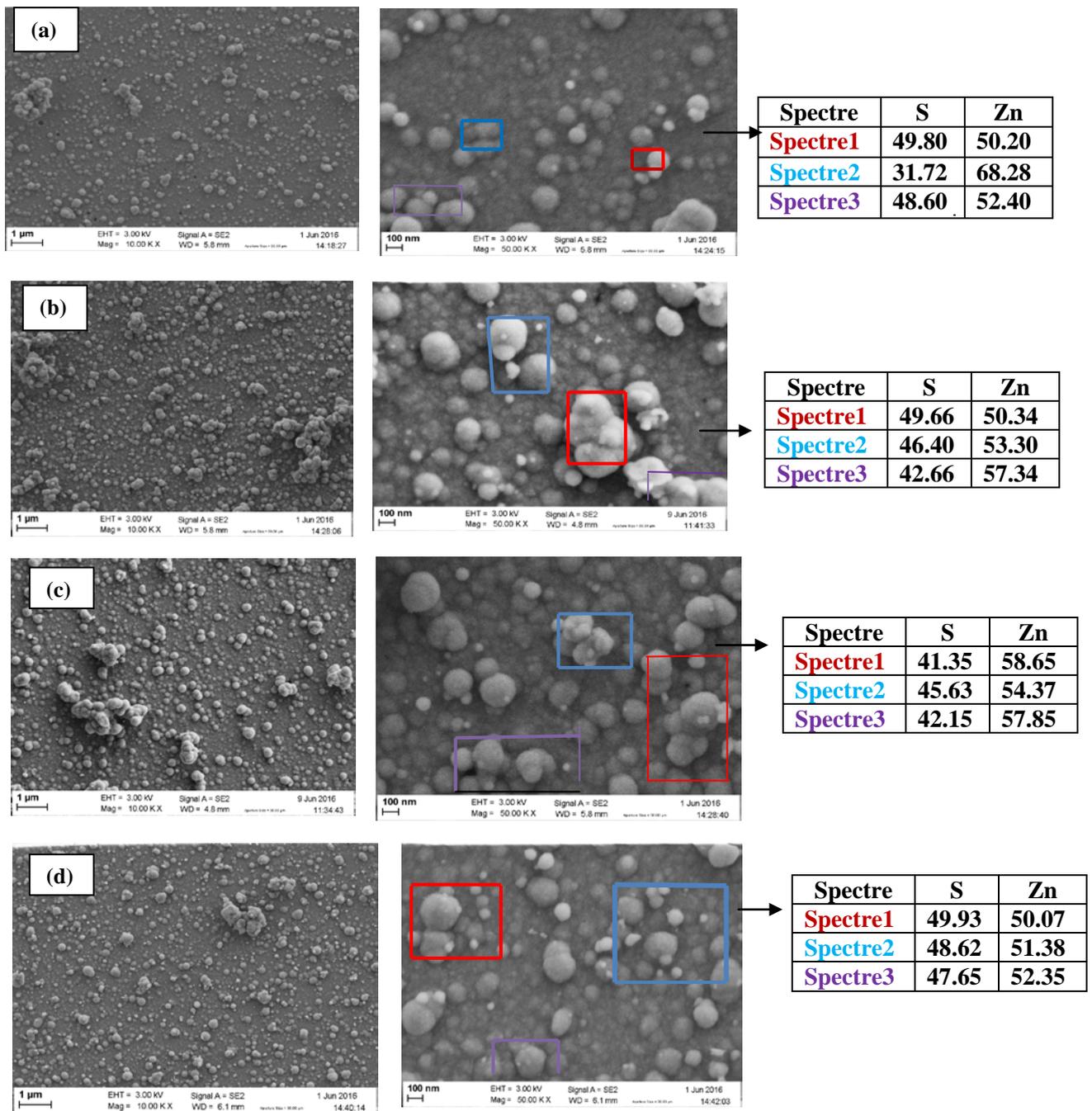
### III.2.3. Propriétés morphologiques

#### III.2.3.1. Caractérisation morphologique par MEB

##### A- Cas de la croissance sur le substrat de verre

L'étude de la topographie de la surface a été menée par microscope électronique à balayage (type ultra 55) sous deux grossissements (1000 et 5000). Cette technique a été utile pour identifier le mode de croissance, en déterminant également l'effet du précurseur sur la morphologie du film.

Les images MEB présentées sur la Figure III.7, montrent l'évolution morphologique des couches minces élaborées à partir de chlorure de zinc, en fonction du temps de dépôt. Pour un grossissement ( $\times 5000$ ), les images de surface montrent globalement des couches ayant un aspect granulaire.



**Figure III.7 :** Images MEB des films de ZnS déposés sur des substrats en verre pour différents temps de dépôt: (a) 60 min, (b) 90 min, (c) 120min, (d) 150 min.

La morphologie des couches déposées à faible temps de dépôt (90min) montre une surface uniforme (homogène) sur laquelle se distribuent des grains de forme sphérique à dimension nanométrique (le diamètre moyen est relativement faible ne dépassant pas les 22 nm), et répartis de manière plus ou moins uniforme sur toute la surface [5]. Cette morphologie est due à la nucléation facile lorsqu'on utilise le citrate trisodique comme agent complexant [5].

Rappelant que la taille moyenne mesurée par observation de la surface des couches minces, à l'aide d'un microscope électronique, est appelée "Taille de Grains en Surface" ou TGS. Les valeurs de la taille des grains en fonction du temps de dépôt sont résumées dans le tableau III.3.

D'après A. Bayer et al. [48], lorsque le temps de dépôt augmente, la nucléation de ZnS s'arrête et la croissance du film de ZnS est liée à une augmentation de la taille moyenne des particules. De manière générale, la morphologie observée de cette couche primaire du ZnS, suggère qu'elle est d'une excellente adhérence au substrat, avec une surface plus ou moins lisse (mécanisme ion par ion). Avec l'augmentation du temps de dépôt (120-150min), la morphologie de surface change, les grains de petite taille ont servi de site de nucléation pour le dépôt de ZnS. Ces films montrent également l'apparition progressive des agrégats dispersés de manière aléatoire sur la surface des films, résultant de la réaction homogène qui prédomine pour un temps de dépôt élevé. Dans notre cas, le processus cluster par cluster est dominant s'agissant des films préparés à partir de chlorure de zinc, pour un temps de dépôt de 90 min, ce qui est en accord avec la formation des clusters de ZnS répartis aléatoirement en surface (figure III.7. b, c). Il est à signaler que la présence de ses particules contribue à l'augmentation de la rugosité de surface des films. Donc, la morphologie des films est fortement liée aux différentes réactions du mécanisme de croissance. Notons enfin que, ces images de MEB, obtenues pour toutes les couches, présentent un arrangement dense et sans failles ni porosités apparentes, ce qui implique la qualité importante des couches. Des résultats similaires rapportés par U. Gangopadhyay et al. [46] ont montré que l'uniformité du film ZnS s'améliore avec l'augmentation du temps de dépôt. Les couches minces déposées à 60 min ont une morphologie granulaire et quelque peu poreuse. Ces résultats sont en bon accord avec ceux de la référence [1], où il est rapporté que lorsque des films de ZnS ont été préparés par CBD durant 2h, il avait été remarqué que la surface était moins compacte, par contre quand le temps de dépôt augmente la surface devient plus compacte d'où il a été déduit que le processus mixte (ion par ion et cluster par cluster) est dominant. Donc, les images MEB confirment le mécanisme de croissance des films de ZnS [1, 66], qui est selon le mode Volmer - Weber.

Nous présentons également les compositions de ces couches minces de ZnS. La composition de nos échantillons a été effectuée sur plusieurs zones et a montré qu'elle contient bien les éléments  $Zn^{2+}$  et  $S^{2-}$ . Pour les temps de dépôt de 60, 90 et 120 min, nos échantillons présentent un excès de zinc alors que pour un temps de dépôt de 150 min la couche mince est presque stœchiométrique.

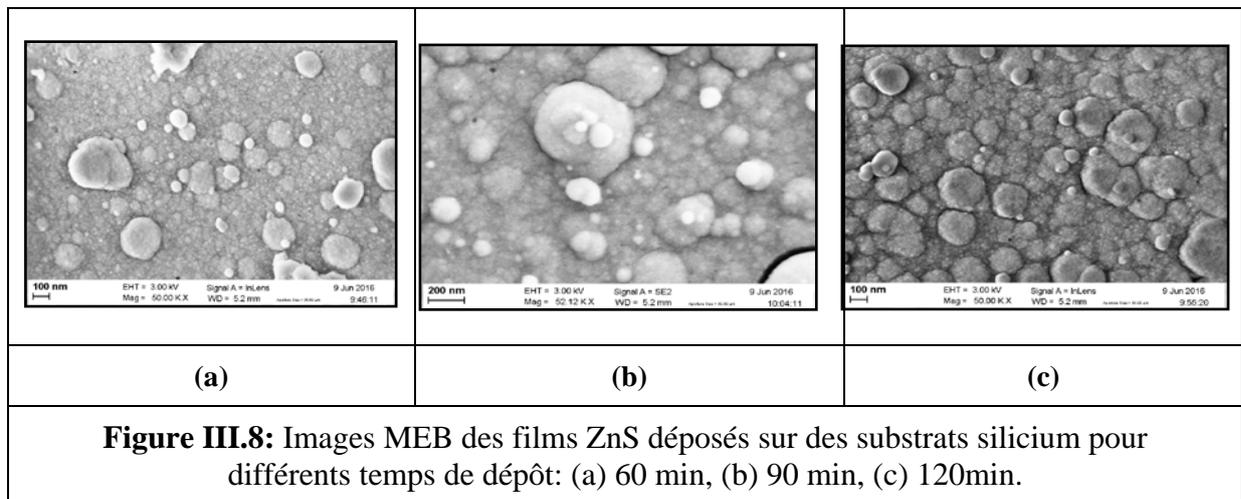
La taille moyenne des grains déterminée à l'aide du MEB varie entre 10 nm et 22 nm. Elle commence à croître lorsque le temps de dépôt augmente jusqu'à 120 min, puis diminue pour atteindre les 20 nm. Les valeurs de la taille des grains pour différents temps de dépôt à partir de chlorure de zinc sont regroupées dans le tableau (III.3).

**Tableau III.3 :** Variations de la taille des grains obtenus à partir de chlorure de zinc, pour différents temps de dépôt.

Image MEB	Temps de dépôt (min)	TGS (nm)
4(a)	60	10
4(c)	90	17
4(e)	120	22
4(g)	150	20

### B- Cas de croissance sur substrat de silicium

Afin d'observer la contribution du substrat sur la croissance du ZnS, trois dépôts autres par bain chimique sont réalisés sur substrat de silicium pour différents temps de dépôt à partir du chlorure de zinc.



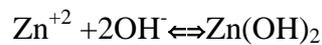
La Fig.III.8 montre que la morphologie de surface du ZnS est très différente selon le type de substrat utilisé. A partir de ces images, nous avons constaté que les couches obtenues sur silicium présentent une couverture et un arrangement plus dense et continu de cristallites, lisse, sans failles (fissures) et sans porosités, impliquant une bonne qualité des couches. Notons que la couverture obtenue sur silicium est meilleure que sur verre et les grains y sont plus compacts [47]. La taille des grains augmente avec l'augmentation du temps de dépôt (la taille moyenne des grains mesurée par MEB avoisine 130 nm pour un substrat en silicium, par contre elle est de 20 nm dans le cas du verre, pour un temps de dépôt de 150 min). Donc, le silicium peut probablement modifier le type de mécanisme impliqué dans le bain pour produire des films avec une plus grande taille de grains.

Ces images, nous permettent de mettre en évidence l'effet de la nature du substrat sur la croissance des couches minces.

### III.2.4. Analyse de la composition :

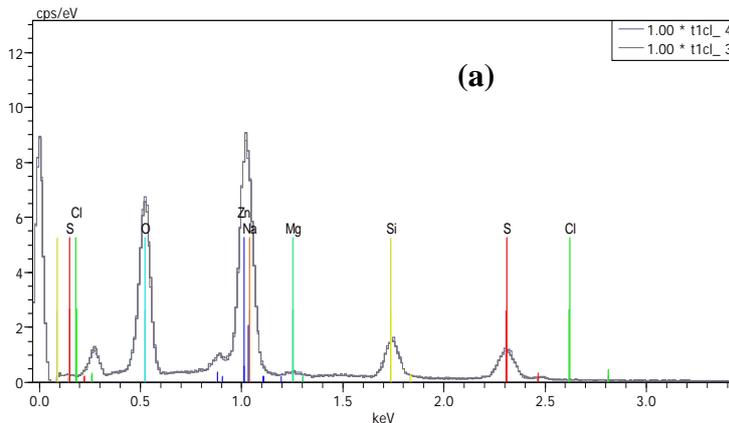
#### III.2.4.1. Analyse EDS :

Afin de déterminer la composition des couches minces de ZnS, des mesures par Spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDS) ont été effectuées. La Fig.III.9 présente les spectres EDS obtenus pour les films ZnS déposés par CBD durant 60 min et 90min respectivement. Comme on peut le voir, on détecte dans les films les mêmes éléments contenus dans les précurseurs à savoir Zn, S avec un excès de zinc pour toutes les couches déposées, comme il a été relevé ailleurs [50]. Cet excès provient des composés ZnO et Zn(OH)<sub>2</sub> formés durant le dépôt dans notre bain alcalin, suivant les réactions suivantes [51,57] :



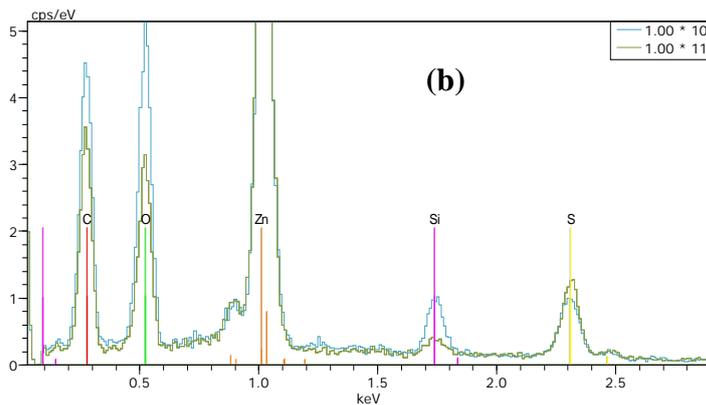
Les autres éléments tels que Si, Mg, Cl, O et Na proviennent de la composition du substrat [52], car les couches sont fines et la pénétration du faisceau d'électron peut être plus profonde et atteindre les surfaces des substrats lors de l'analyse. D'après D. Soubane [13], il est impossible d'éviter les signaux provenant du substrat dans le cas des films minces. Mais la présence du carbone et du chlorure peuvent provenir également de la thiourée (SC(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>) et du précurseur ZnCl<sub>2</sub> utilisés dans la solution du dépôt. D'autre part, et sur les mêmes spectres, on remarque que le pourcentage atomique du soufre augmente avec l'augmentation du temps de dépôt, ceci indique que les surfaces de nos films sont de plus en plus riches en soufre et nous notons aussi la présence d'oxygène en grande quantité. On constate également, que la teneur du soufre est faible par rapport à la teneur de l'oxygène dans le film. Cela est dû probablement à la volatilité du soufre. Ceci est en parfait accord avec les travaux d'autres chercheurs [53], qui ont noté un manque de soufre dans les films de ZnS préparés par CBD. De même, G.L. Agawane et al.[5] ont observé que tous les films sont pauvres en soufre avec un rapport S/Zn dans les films déposés inférieur à l'unité. Ils ont conclu que le manque de soufre peut être corrélé avec la présence de l'oxygène dans les films vu que certains ions d'oxygène peuvent être substitués dans les sites de soufre dans le réseau du ZnS pour former une structure Zn (O,S). Cette substitution reste possible tant que la valeur théorique du rayon atomique de l'oxygène (O<sup>2-</sup>=1,32 Å) est inférieure à celle du soufre (S<sup>2-</sup>=1,84 Å).

Nous avons noté un taux élevé de l'oxygène au sein de nos échantillons, ce qui est en accord avec ce qu'a rapporté l'ensemble des auteurs [55-56]. T. Ben Nasr et al.[54] ont expliqué que la présence de l'oxygène provient de l'atmosphère ou de l'eau résiduelle des bains de dépôt [56]. Donc, nos résultats illustrent bien la difficulté d'obtention du ZnS exempté d'oxygène mentionnée dans la littérature : l'oxygène très réactif peut se substituer rapidement au soufre.



Eléments	% Atomique
<b>Zn</b>	<b>49.43</b>
<b>S</b>	<b>15.78</b>
Cl	0.13
Si	8.27
O	21.39

**Figure III. 9 (a):** Spectres EDS (10 et11 keV) typiques des couches de ZnS déposées à 80°C, durant 60 min.



Eléments	% Atomique
<b>Zn</b>	<b>51.23</b>
<b>S</b>	<b>14.65</b>
Cl	0.15
Si	8.52
O	25.39

**Figure III.9(b) :**Spectres EDS(10 et11 keV) typiques des couches de ZnS déposées à 80°C, durant 90 min.

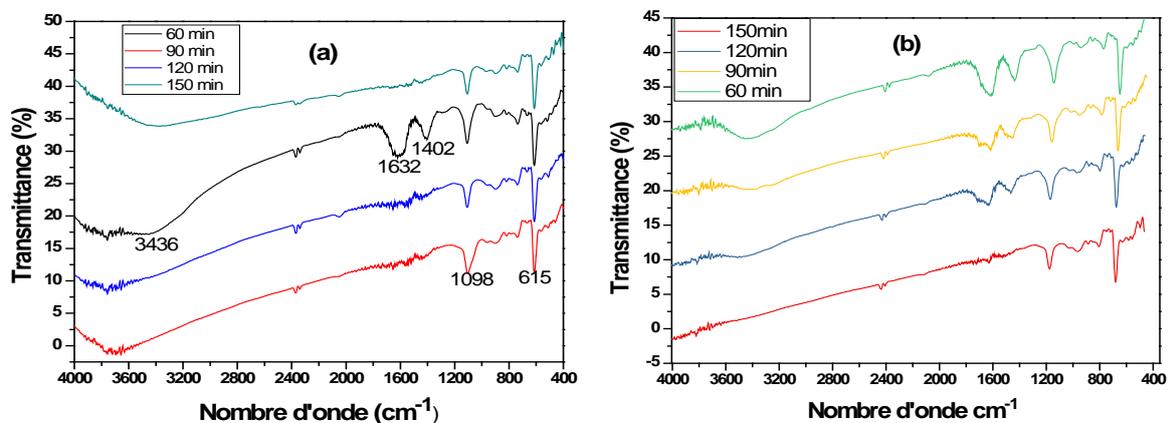
D’après R. N. Bhattacharya et al. [56], la présence d’une faible quantité de ZnO et Zn(OH)<sub>2</sub> dans la couche tampon n’est pas toujours un défaut à éliminer et peut s’avérer nécessaire dans certains cas comme dans les cellules solaires, permettant d’avoir une bonne jonction et ainsi augmenter le rendement du dispositif.

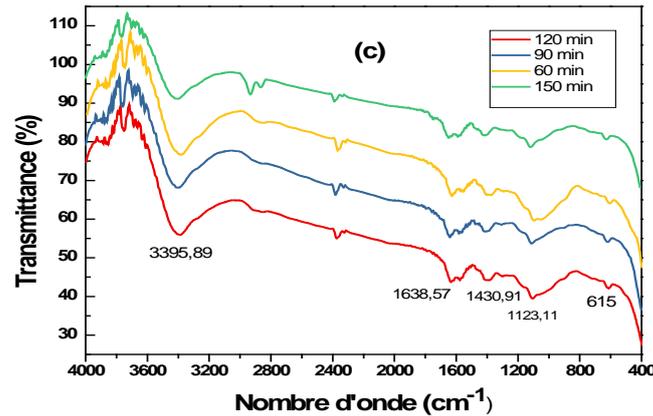
### III.2.4.2. Analyse par spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)

Afin d’étudier la présence des composés inorganiques tels que Zn(OH)<sub>2</sub> et ZnO entant que phase secondaire dans nos films et de confirmer la présence de ZnS, nous avons recours à l’analyse par Transformée de Fourier (FTIR) en mode transmittance à température ambiante[57]. Cette technique complète les informations obtenues par balayage systématique et chaque fréquence absorbée caractérise un mode de vibration d’un type de liaison. L’appareil est équipé d’un système de réduction du trajet optique dans l’air afin de minimiser les perturbations liées à l’air ambiante (humidité, CO<sub>2</sub>).

La figure III.10, représente les spectres FTIR des couches de ZnS élaborées pour différents précurseurs ( $\text{ZnSO}_4$  et  $\text{ZnCl}_2$ ). Chaque spectre montre une série de bandes d'absorption dans la gamme  $400 - 4000\text{cm}^{-1}$ , dont :

- De larges pics à  $1630$  et  $3360\text{ cm}^{-1}$ , attribués aux vibrations d'élongation et de réflexion de la liaison O-H [58, 59, 60]. La présence de la liaison hydroxyde pourrait être due à des traces d'eau adsorbée à la surface du film durant le dépôt ;
- Un faible pic observé à  $1130\text{ cm}^{-1}$ , est dû à la vibration d'élongation de Zn-OH [57] ;
- Un pic observé à  $1402$  est dû à la vibration d'élongation de C=O [61-62], la présence de ce pic est due à l'absorption de  $\text{CO}_2$  atmosphérique à la surface du film [61-62].
- La vibration d'élongation symétrique et asymétrique de la liaison C-H apparaît au voisinage de  $2850-3000\text{ cm}^{-1}$ [63].
- Un pic de très faible intensité situé à  $617\text{ cm}^{-1}$  est attribué à ZnS [64 -66].
- Un pic de faible intensité à  $450\text{cm}^{-1}$  permet de confirmer qu'une petite quantité de ZnO est également présente dans les couches minces de ZnS préparées à partir de sulfate de zinc sur du silicium [72].
- Le spectre présente également un faible pic à  $799,7\text{cm}^{-1}$  lié à la liaison Si-O [20] du substrat de silicium.





**Figure III.10 :** Spectres FTIR typiques des films ZnS pour différents temps de dépôt à partir de : (a) Chlorure de zinc, sur substrat de silicium ; (b) Sulfate de zinc, sur substrat de silicium ; (c) Chlorure de zinc, sur substrat de verre.

Par comparaison des spectres de nos films pour différents temps de dépôt, on peut dire que nos films contiennent une quantité de  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ , et que seuls les films préparés pendant 60 min présentent des pics importants. Les résultats FTIR permettent donc de confirmer la présence de  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ , cette quantité est plus élevée dans le cas des films déposés  $60^\circ\text{C}$  à partir de chlorure de zinc. Par comparaison des spectres de nos films déposés sur les deux types de substrats, la quantité d'hydroxyde la plus faible a été observée pour les couches minces déposées sur du silicium. Cette quantité provient très probablement de  $\text{H}_2\text{O}$  absorbé à la surface du film.

On voit également, par comparaison des deux spectres, que les couches déposées sur du silicium contiennent effectivement plus de soufre que celles déposées sur du verre. Ceci est en parfait accord avec les mesures DRX qui révèlent que la meilleure cristallinité est obtenue pour les films ZnS déposés sur le substrat de silicium [68].

### III.2.5. Propriétés optiques

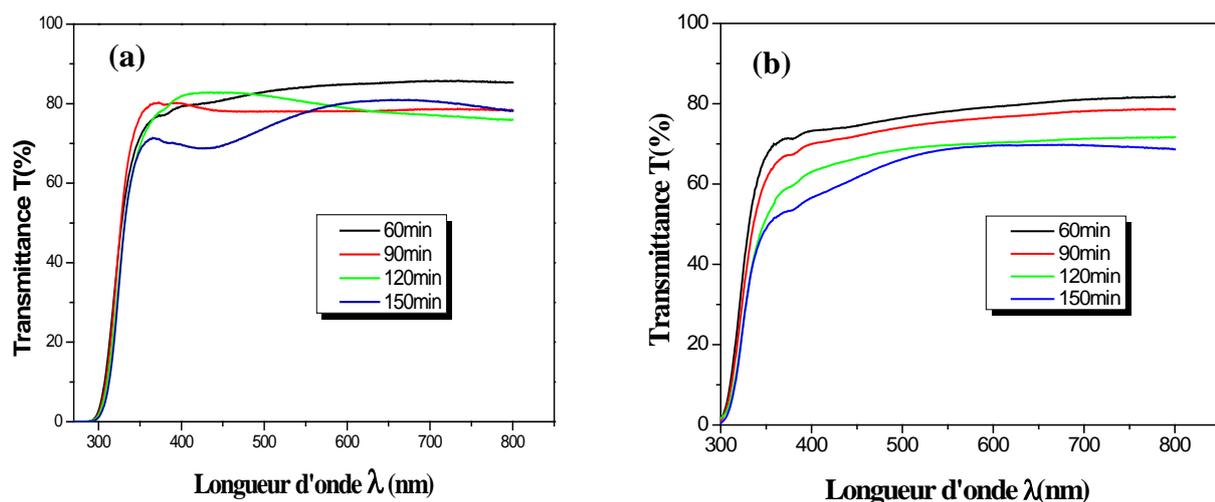
Dans cette partie, nous allons étudier les propriétés optiques et nous calculerons les constantes optiques relatives aux films ZnS telles que : l'énergie de gap, l'indice de réfraction, le coefficient d'extinction...etc., en exploitant les spectres de transmittance et de réflectance obtenus lors de la caractérisation à l'aide d'un spectromètre opérant dans l'intervalle des longueurs d'ondes 200 – 800 nm avec une résolution de 5 nm. Les mesures de transmittance à température ambiante sont effectuées au niveau du laboratoire des couches minces et interface (LCMI) de l'université de Constantine-1 sur un spectromètre de type (UV-3101pc-SHIMADZU) à double faisceaux, qui permet de soustraire l'influence du substrat (verre).

#### III.2.5.1. Transmittance

L'utilisation des dépôts de ZnS comme couches tampon dans les cellules solaires CIS, nécessite que ces couches soient minces et d'une grande transparence [69]. Pour cette raison, les spectres de transmittance des différentes couches ZnS sont effectués dans la gamme de longueurs d'onde visibles. Les graphes de la figure III.11 rassemblent les spectres typiques de

transmittance des couches minces ZnS déposées sur substrats en verre dans l'intervalle de longueur d'onde 300-800 nm en fonction du temps de dépôt à partir de deux précurseurs chlorure de zinc et sulfate de zinc.

Les spectres expérimentaux de transmittance optique des films élaborés, montrent que toutes les couches ont une grande transparence dans le domaine du visible (350-800), avec une valeur de transmission autour de 80%. A. Goudarzi et al.[70] ont obtenu également une transmittance élevée en utilisant le Na<sub>2</sub>EDTA comme agent complexant. En utilisant la même technique, J.Cheng et al.[41] ont obtenu des couches minces ZnS-CBD ayant une transmittance de l'ordre de 80%. Cette figure montre également que la transmittance de nos films est réduite dans le cas d'une augmentation du temps de dépôt. Cette diminution observée est principalement due à l'augmentation de l'épaisseur des couches [70]. On note que les échantillons déposés à T= 60°C possèdent la meilleure transparence optique, ce qui confirme l'absence des clusters formés pendant le procédé homogène. Il est connu qu'une faible rugosité d'une surface transparente permet de réduire la dispersion de la lumière incidente, ce qui réduit les pertes de propagation et augmente ainsi la transmission [49].



**Figure III.11 (a,b) :** Spectres de transmission des couches de ZnS préparées durant différents temps de dépôt à partir de : (a) sulfate de zinc (b) chlorure de zinc.

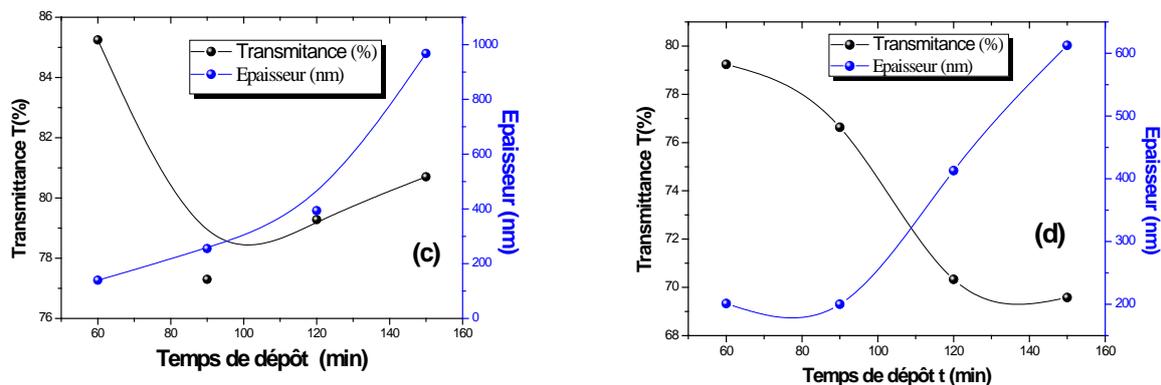
La figure (11.c,d) illustre la variation de la transmittance et de l'épaisseur en fonction du temps de dépôt pour les deux précurseurs. Comme on peut le constater, les films les plus épais sont les moins transparents. La diminution dans la transmittance moyenne du film déposé pendant 150 min, peut s'expliquer par l'augmentation de l'intensité de la lumière diffusée en raison du taux élevé de recouvrement et la compacité de ce film [71]. Ce résultat est en accord avec les micrographies MEB.

De manière générale et quelque soit la nature du précurseur de départ, les spectres de transmittance font apparaître une adsorption abrupte dans le domaine de l'ultraviolet pour des longueurs d'onde inférieures à 350 nm. Elle correspond à la transition électronique entre étendus de bande à bande. La variation de la transmission dans cette région est exploitée pour

la détermination du gap et de justifier la nature du semi-conducteur (de gap direct ou de gap indirect). Dans notre cas, le film ZnS est un semi-conducteur à gap direct (la décroissance est abrupte). D'autre part, on observe un décalage du seuil d'absorption vers les grandes longueurs d'onde.

On remarque sur la même figure l'absence des franges d'interférence dans la région de grandes longueurs d'onde, qui résultent de la faible épaisseur des films, ou à la valeur élevée du taux de diffusion de la lumière sur les deux interfaces des films lié à l'inhomogénéité de la surface [67]. La rugosité de la surface est souvent une caractéristique des films obtenue par CBD (mécanisme de dépôt cluster par cluster). Ceci est en parfait accord avec l'observation MEB qui reflète l'aspect rugueux des films (l'interface air /film), en particulier pour les films déposés pour un temps de dépôt supérieur à 90 min. La même conclusion a été rapportée par H. Gajendiran et al.[73], qui ont montré que l'augmentation de la taille des grains avec le temps de dépôt induit des agglomérations, qui provoquent une augmentation de la rugosité et une diminution de la transmittance. Pour un temps de dépôt un peu prolongé (150min) des films préparés à partir de sulfate de zinc, on remarque un début de la formation des franges d'interférences. Ceci suggère que les longues durées de dépôt conduisent à des films ayant des surfaces lisses et homogènes.

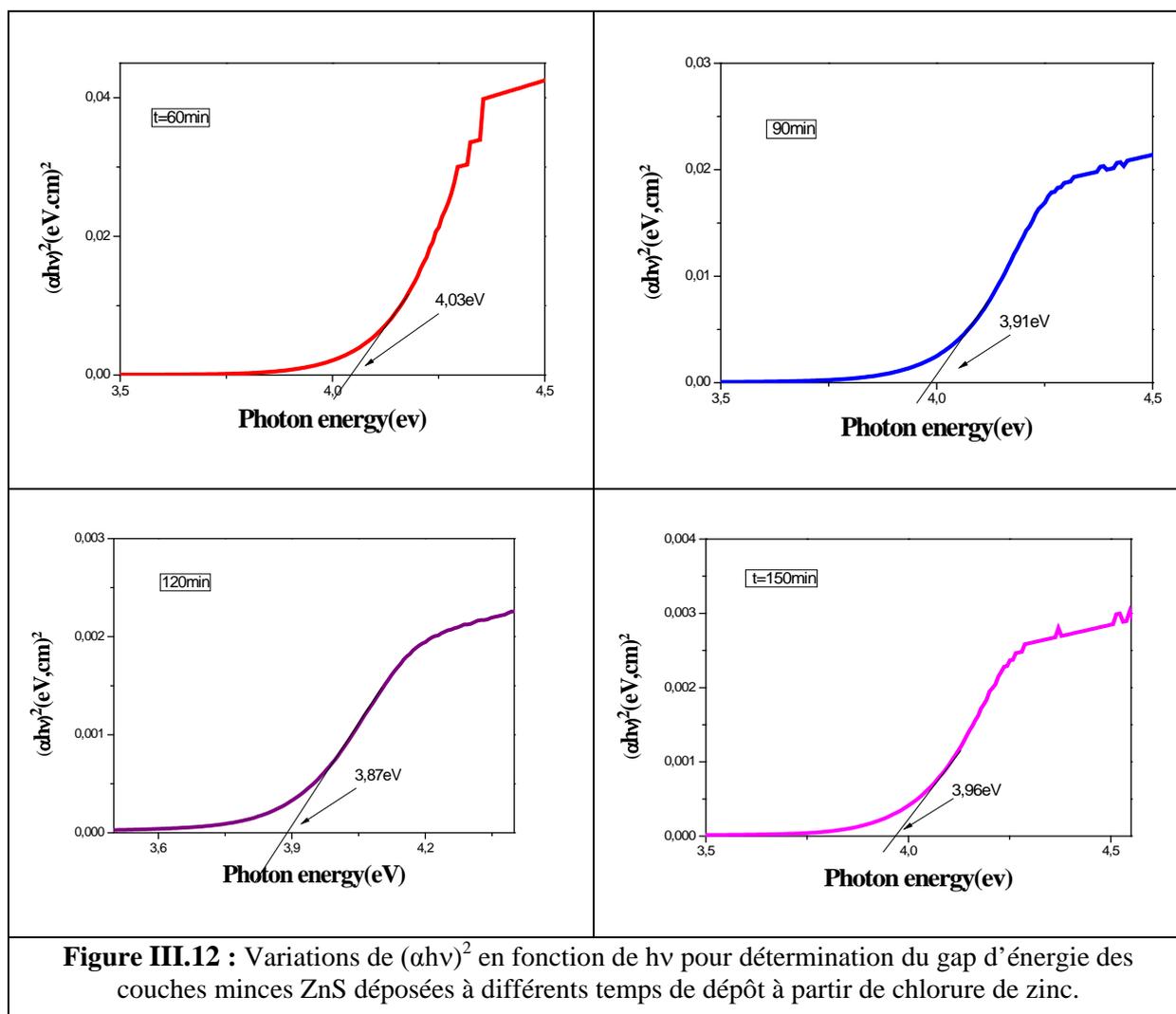
En général, l'allure des spectres est semblable mais les films dont le précurseur est le sulfate de zinc sont plus transparents que ceux préparés à partir du chlorure de zinc (figure III.11 (a et b)). N. Kamoun Allouche et al.[54] ont également signalé que la transmittance des films préparés à partir du sulfate de zinc est plus élevée que la transmittance des films élaborés à partir de chlorure de zinc. Cette différence de transparence est directement liée à la variation de l'épaisseur [74] selon la loi de Beer's, à la nature de la surface de la couche mince ainsi qu'au mécanisme de croissance. Comme mentionné ci-dessus, l'utilisation du sulfate de zinc favorise la formation des films par le processus ion par ion. Ce processus produit des films plus transparents. Ce résultat nous a donc encouragé à favoriser l'utilisation du sulfate de zinc comme précurseur de zinc dans les parties qui suivent.



**Figure III.11(c,d) :** Variations de l'épaisseur et de la transmittance, à la longueur d'onde 600 nm, des couches de ZnS préparées durant différents temps de dépôt, à partir de : (c) sulfate de zinc ; (d) chlorure de zinc.

III.2.5.2. Gap optique et Energie d'Urbach (désordre)

Le ZnS est un semi-conducteur à gap direct [75], donc on peut estimer son gap à partir de l'extrapolation de la courbe qui représente l'évolution de  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de  $h\nu$  (figure III.12).



Les valeurs de  $E_g$  pour les différents temps de dépôt, suivant la nature de la solution source du  $Zn^{2+}$ , sont récapitulées dans le tableau suivant :

**Tableau III.4 :** Variations du gap des films de ZnS obtenus à partir de deux précurseurs  $ZnCl_2$  et  $ZnSO_4$ , en fonction du temps de dépôt.

Temps de dépôt (min)	Gap (eV)	
	Précurseur $ZnCl_2$	Précurseur $ZnSO_4$
60	4,03	4,072
90	3,91	4,074
120	3,87	3,95
150	3,96	4,052

Comme on peut le voir sur le tableau III.4, et pour l'ensemble de nos films, le gap optique est compris dans la gamme des énergies allant de 3,87 à 4,074 eV, montrant la dépendance du gap vis-à-vis du temps de dépôt.

Sur la figure III.13, nous avons rapporté la variation du gap optique des films ZnS élaborés à partir de chlorure de zinc pour différents temps de dépôt. Selon cette figure, l'énergie de gap diminue d'abord de la valeur 4.03 à 3.91 eV, pour un temps de dépôt passant de 60 à 90 min. Ce comportement du gap est assigné au phénomène de confinement quantique qui stipule qu'une augmentation de la taille des grains provoque une diminution du gap [76-78]. Pour un faible temps de dépôt, la croissance se passe avec une vitesse lente, ce qui permet la croissance des grains conduisant à une réduction du gap. Cependant avec l'augmentation du temps de dépôt (au-delà de 120min), il empêche la croissance des grains et la bande interdite s'élargit. En d'autres termes quand le temps est élevé, la vitesse de croissance est élevée, la concentration des centres de nucléation est élevée, donc le développement des grains est limité et est bloqué par les grains qui l'entourent, ce qui explique l'empêchement de la croissance des grains et l'élargissement de la bande interdite. Donc, on peut constater qu'une corrélation existe entre le gap optique et la taille des gains. En effet, et d'après la figure III.13, on remarque que le gap et la taille des grains varient de manière inverse. Dans l'intervalle 60-120 min, la taille des grains augmente comme conséquence de l'augmentation de l'épaisseur, le gap optique diminue comme le montre la figure III.13 [70, 79]. Des résultats assez proches, avec une évolution décroissante, ont été relevés par L. M. Abduljabbar et al. (3,7-3,3 eV) [80], A.Yildirim et al. (3,73-3,57 eV) [81] et M. Nadeem et al. (3,84-3,51 eV) [82].

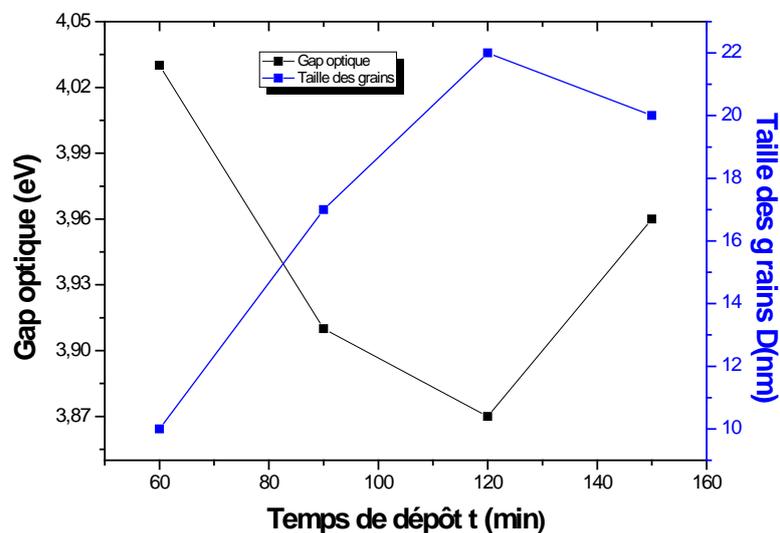
Cependant avec l'augmentation du temps de dépôt (supérieur à 120min), le gap optique augmente légèrement. L'élargissement de la bande interdite dans ce cas est dû également à la réduction du désordre dans le film. Cette augmentation du gap optique peut être également due à la présence d'hydroxyde de zinc (milieu alcalin). Ce comportement a été relevé pour la couche mince ZnSe élaborée par CBD [83]. Cette présence est confirmée par l'analyse de la composition qui montre que tous les films minces ZnS sont riches en Zn, par suite de la présence de Zn (OH)<sub>2</sub> et ZnO, et au milieu alcalin du bain [84]. Donc, l'interprétation de l'effet du temps de dépôt sur l'énergie du gap optique des films de ZnS peut se faire selon deux phénomènes différents.

La diminution et l'augmentation subséquente de la bande interdite avec l'augmentation du temps de dépôt a également été signalée par d'autres chercheurs[85]. Les travaux effectués par H. Haddad et al.[71] sur les couches de ZnS préparés par la méthode de bain chimique (CBD), où le gap des films déposés diminution et l'augmentation subséquente avec le temps de dépôt ont obtenu une allure similaire.

La comparaison des travaux de plusieurs groupes indique que la dépendance de  $E_g$  sur le temps de dépôt n'a pas toujours la même tendance. Par exemple, certains groupes de recherche ont montré un  $E_g$  décroissant avec le temps de dépôt [87, 88], Zhao et al.[89] ont observé le même effet pour les semiconducteurs CdS et ZnS, tandis que d'autres ont montré que  $E_g$  augmente avec le temps de dépôt [24, 90, 91]. Cependant, les valeurs de l'énergie de la bande interdite pour les deux précurseurs sont en bon accord avec celles déjà publiées par

d'autres auteurs [92, 93], et restent bien supérieures à la valeur du gap de ZnS à l'état massif (3,7 eV) [94]. Ceci pourrait être attribué à l'effet de taille quantique observé dans les matériaux en couche mince comme témoin la présence de la petite taille de grain de l'ordre de quelques nanomètres (taille de grains variant entre 10 et 22nm) [95]. Cet effet quantique a été observé par plusieurs auteurs travaillant sur les couches minces ZnS déposés par la technique CBD[78].

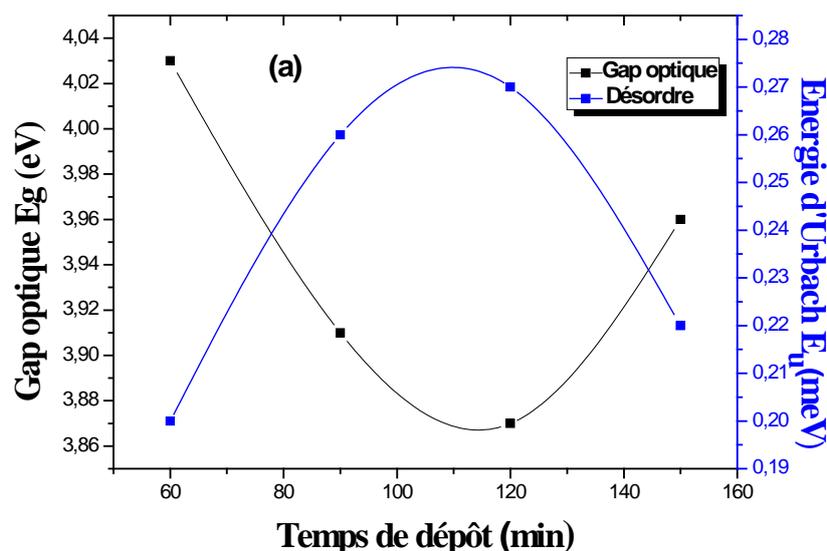
Les valeurs du gap trouvées pour les films à base de ZnSO<sub>4</sub> sont supérieures aux valeurs du gap trouvées pour les films à base de ZnCl<sub>2</sub>. La même remarque a été rapportée par N. Kamoun Allouche et al. [55] dans la préparation du ZnS par CBD en utilisant deux précurseurs différents le ZnCl<sub>2</sub> et le ZnSO<sub>4</sub>. Cependant, la grande valeur du gap et la transition directe de ces films les prédisposent à être de bons candidats pour des applications potentielles dans des dispositifs optoélectroniques [86].



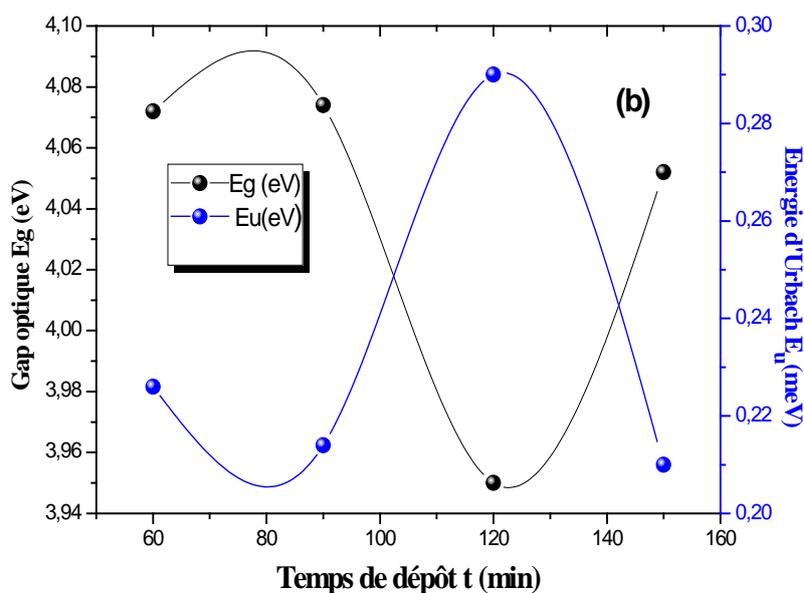
**Figure III.13 :** Variation du gap optique et la taille des grains en fonction du temps de dépôt.

Sur la figure III.14, nous avons rapporté la variation du désordre en fonction du temps de dépôt des films de ZnS élaborés à partir des deux précurseurs. On remarque que le gap et le désordre varient de manière inverse. Ceci suggère que le gap optique est contrôlé par le désordre dans les films. Le désordre des films déposés à partir du chlorure de zinc augmente avec l'élévation du temps de dépôt. Il passe par une valeur maximale pour diminuer ensuite en augmentant d'avantage le temps de dépôt. Pour le sulfate de zinc, on remarque une augmentation du désordre avec l'augmentation du temps de dépôt jusqu'à un temps de dépôt 120min. Ensuite, le désordre suit la même allure que les films élaborés à partir de chlorure de zinc. Le temps de changement de comportement est égal à 120 min pour le film préparé à partir de sulfate de zinc et 90 min pour les films préparés à partir de chlorure de zinc, qui correspond au désordre maximal (régime de croissance mixte : ion par ion et cluster par cluster). Le mélange des deux mécanismes de croissance, ion par ion et cluster par cluster ne laisse pas assez de temps aux atomes de s'organiser et d'occuper les sites les plus stables. Ceci

a pour conséquence l'apparition d'une grande densité de défauts dans la structure du film obtenu, qui se traduit par un fort désordre au sein de son réseau. Ce résultat est en bon accord avec l'aspect amorphe montré par le spectre DRX pour le film déposé à  $t = 90$  min à partir de chlorure de zinc. Au-delà de 120 min, le désordre des deux films est presque proche, il décroît avec l'augmentation du temps de dépôt indiquant une meilleure réorganisation des constituants dans les films. La réduction du désordre avec le temps est en accord avec l'augmentation de l'épaisseur des films. Pour les films déposés pendant 120 min, le désordre est maximal par suite de la présence d'une quantité de  $Zn(OH)_2$  qui a été confirmé par les relevés FTIR.



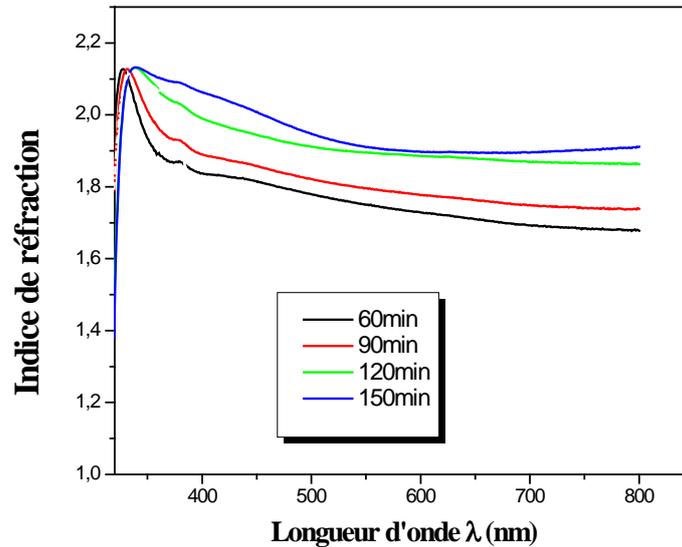
**Figure III.14(a):** Variation du gap optique et de l'énergie d'Urbach en fonction du temps de dépôt des films minces de ZnS produits à 80°C à partir du chlorure de zinc.



**Figure III.14(b):** Variation du gap optique et de l'énergie d'Urbach en fonction du temps de dépôt des films minces de ZnS produits à 80°C à partir du sulfate de zinc.

### III.2.5.3. Indice de réfraction

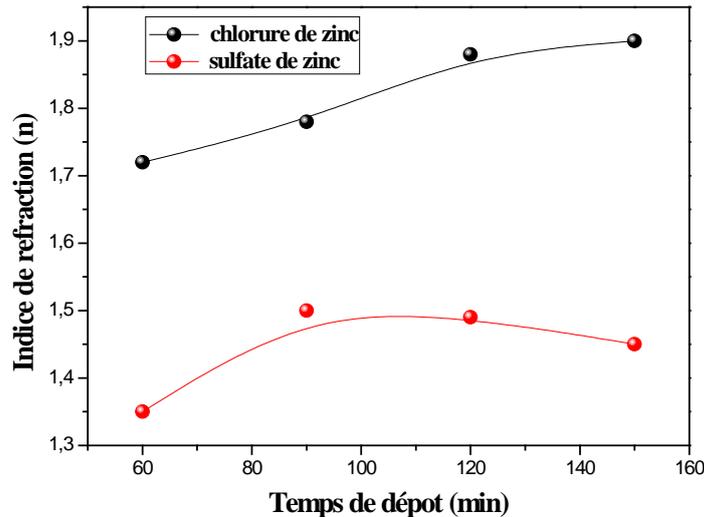
L'indice de réfraction  $n$  d'un matériau est un paramètre très important pour la conception des dispositifs électroniques. La figure III.15 présente la variation de l'indice de réfraction des films de ZnS en fonction de la longueur d'onde pour différents temps de dépôt. L'indice de réfraction du film élaboré durant 90min, augmente faiblement de 1,73 à 1,85, quand la longueur d'onde diminue de 800 à 450 nm, puis fortement jusqu'à 2,12 entre 450 et 330 nm.



**Figure III.15 :** Variations de l'indice de réfraction avec la longueur d'onde pour différents temps de dépôt des couches minces ZnS à partir du chlorure de zinc.

La Figure III.16 présente également l'évolution de l'indice  $n$  en fonction du temps de dépôt des couches minces de ZnS. Comme on peut également le voir sur cette figure, l'indice de réfraction des couches ZnS préparées à partir de chlorure de zinc augmente rapidement avec l'augmentation du temps de dépôt jusqu'à des valeurs assez élevées pour rester, par la suite, relativement stable à des valeurs de l'ordre de 1,90. Ceci peut être principalement attribué à l'augmentation de l'épaisseur [96, 105]. Cependant, ces valeurs sont proches des valeurs de l'indice de réfraction des films de ZnS rapportées dans la littérature. Ces observations sont en accord avec les résultats de l'évolution morphologique de la couche qui ont mis en évidence l'existence d'une couche dense à 150 min (mélange des deux mécanismes, ion par ion et cluster par cluster). Le film préparé durant 60 min a la plus faible valeur de l'indice de réfraction (elle est de l'ordre de 1,72 pour une longueur d'onde de 600nm), en comparaison avec les valeurs caractérisant les films déposés durant un temps plus long. En effet, les films les plus poreux donnent des valeurs de l'indice de réfraction les plus faibles ce qui est en parfait accord avec l'observation MEB. Cependant, il est nécessaire de mentionner que les valeurs de l'indice de réfraction restent inférieures à la valeur de l'indice de réfraction de ZnS à l'état massif ( $n=2,35$ ). Ceci pourrait être attribué à la présence de la phase ZnO. En effet, F. Göde et al.[24] ont montré que la formation de la phase ZnO peut faire diminuer l'indice de réfraction des films de ZnS.

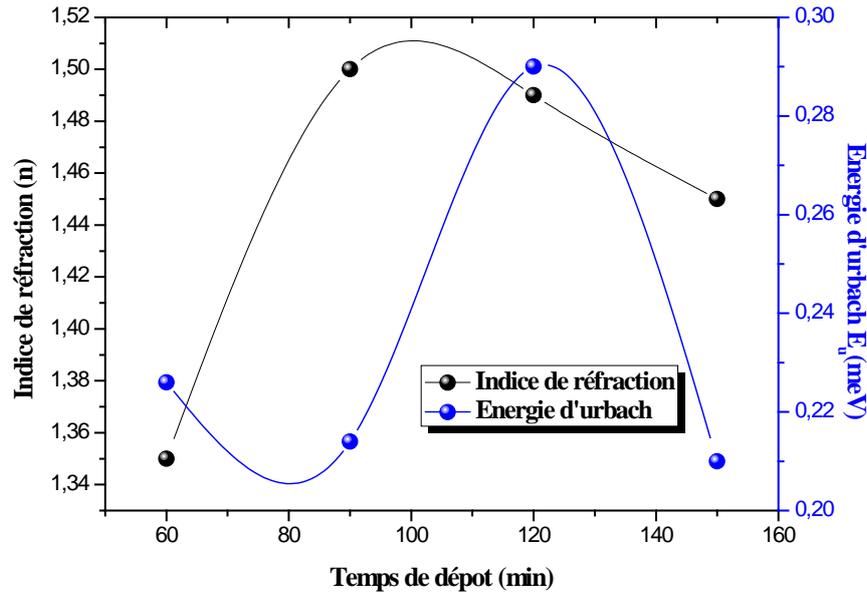
La figure III.16 montre clairement que les films de ZnS préparés avec du chlorure de zinc ont un indice de réfraction plus grand que les films déposés à partir du sulfate de zinc, ce qui indique que ces films sont plus denses. Cela est dû à la différence des mécanismes de croissance des films déposés. Comme mentionné ci-dessus, l'utilisation du chlorure de zinc favorise la formation des films par le mélange des deux mécanismes, ion par ion et cluster par cluster. Ce processus produit des films plus denses. Ces observations sont en accord avec les résultats de l'évolution morphologique et de la porosité de la couche qui ont mis en évidence l'existence d'une couche dense.



**Figure III.16:** L'indice de réfraction des couches minces de ZnS en fonction du temps de dépôt, pour les deux précurseurs de zinc utilisés.

Nous avons jugé utile de représenter le changement de l'indice de réfraction  $n$  avec le désordre des films préparés à partir du sulfate de zinc. La figure III.17 montre la variation du désordre et celle de l'indice de réfraction pour les films de ZnS préparés durant des temps allant de 60 à 150 min. On observe que la variation du désordre est inverse à celle de l'indice de réfraction. :

- Jusqu'à 90min : les faibles durées de dépôt donnent lieu à une diminution du désordre et une augmentation de l'indice de réfraction.
- Au-delà de 90min : les grandes durées de dépôt permettent une augmentation du désordre et une réduction de l'indice de réfraction.

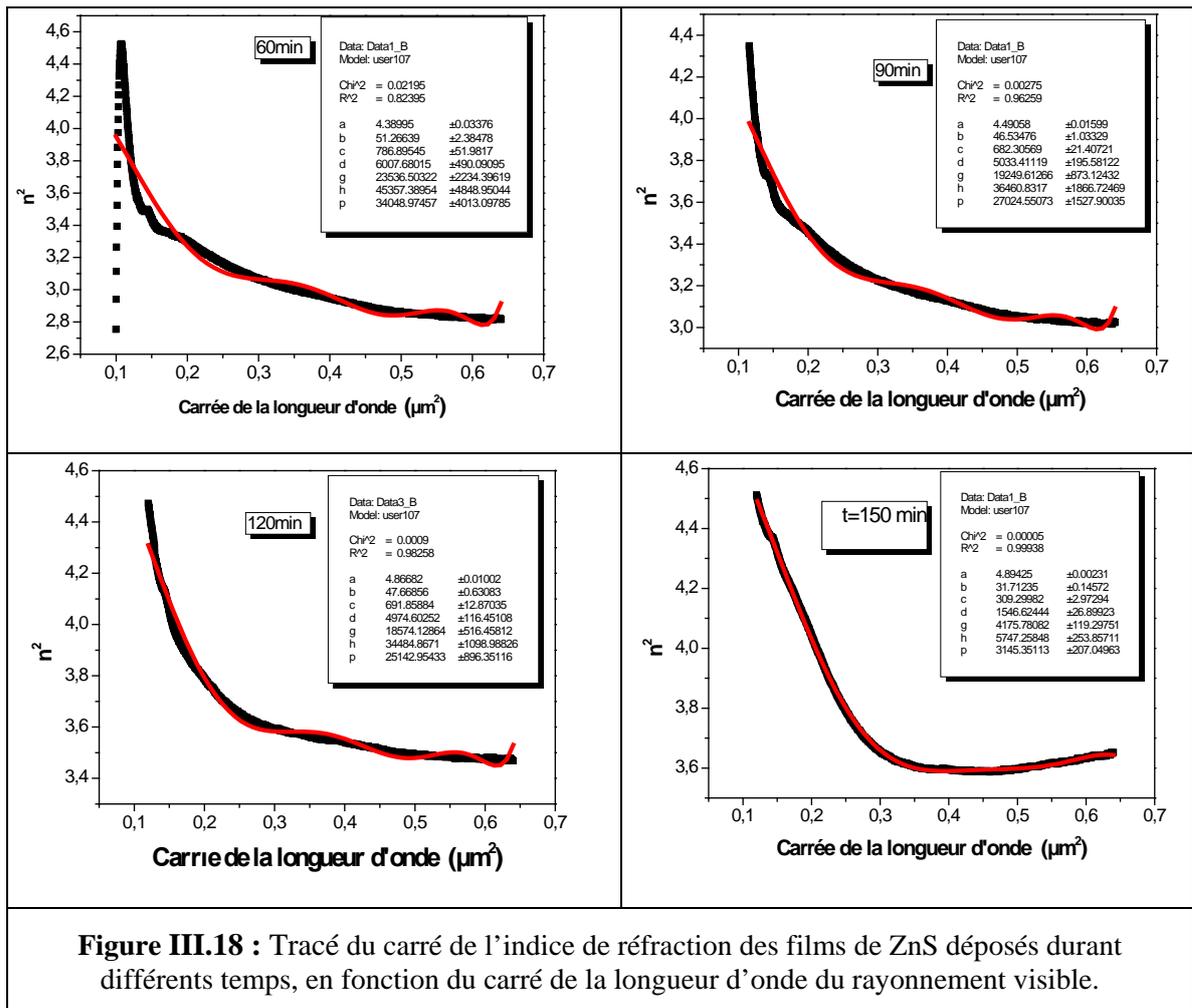


**Figure III.17 :** Variations du désordre et l'indice de réfraction en fonction du temps de dépôt.

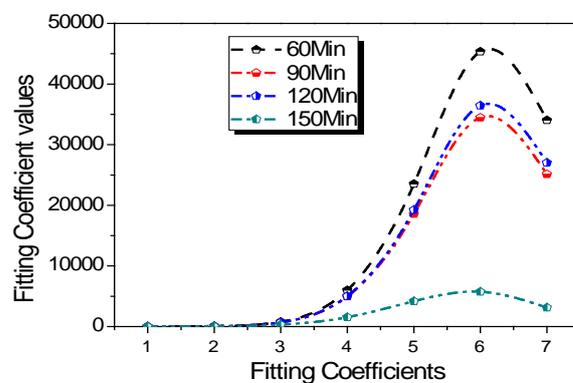
Afin d'extraire les propriétés optiques de nos films de ZnS, nous avons utilisé le modèle semi-empirique établi par le Pr. B. Birouk, qui donne le carré de l'indice de réfraction en fonction de  $\lambda^2$ . B. Birouk a montré [97] que théoriquement, la fonction  $n^2=f(\lambda^2)$  est un polynôme ayant un nombre infini de termes de signes alternés, mais qu'en pratique, un nombre limité de ces termes suffit pour bien modéliser la variation de l'indice de réfraction. Dans notre gamme de longueurs d'ondes (visible), la superposition de la courbe théorique  $n^2=f(\lambda^2)$  avec celle de nos données expérimentales (voir figure III.18) est atteinte avec seulement sept termes ayant des signes alternés :

$$n^2 = a - b \lambda^2 + c \lambda^4 - d \lambda^6 + g \lambda^8 - h \lambda^{10} + p \lambda^{12} \quad (\text{III.1})$$

En traçant les courbes  $n^2=f(\lambda^2)$ , on peut obtenir les coefficients ajustables  $a, b, c, d, g, h, p$ . La figure III.18 présente la courbe de variation du carré de l'indice de réfraction en fonction de  $\lambda^2$  pour différents temps de dépôt.



Par ailleurs, ce modèle à sept termes proposé par B. Birouk, modélise assez bien le comportement optique de nos couches minces ZnS comparé à celui de Drude. Ce modèle est en plus pratique et s'applique bien pour refléter le comportement optique des solides dans le domaine du visible. Les valeurs appropriées des coefficients a, b, c, d, g, h et p pour différents temps de dépôt sont reportées dans la figure III.19.



### III.2.6. Propriétés électriques

Pour compléter notre étude sur cette série de films de ZnS, nous avons effectué des mesures de résistivité par la méthode des quatre pointes (Four Probe Points Resistivity, FPPR). La résistivité d'un matériau ( $\rho$ ) représente sa capacité de s'opposer à la circulation du courant électrique, elle est exprimée en  $\Omega.cm$ . Les relevés de résistivité ont été réalisés au moyen d'un dispositif de type « JANDEL RM 3000 » de l'Université de Jijel, qui permet d'avoir quatre contacts alignés sur la surface de la couche déposée. Comme il a été mentionné dans le chapitre précédent, on injecte le courant par deux pointes de la sonde et on mesure la tension par les deux autres pointes de l'échantillon ZnS. Les valeurs de la conductivité ont été déduites par inversion des résistivités mesurées.

#### III.2.6.1. Conductivité électrique

Nous avons représenté sur la figure III.20, l'évolution de la conductivité électrique des films ZnS élaborés à partir de chlorure de zinc en fonction du temps de dépôt. D'après cette figure, nous remarquons que la conductivité des films ZnS croît avec le temps de dépôt. Le film préparé durant 150 min a la plus grande valeur de la conductivité électrique (elle est de l'ordre de  $2,7.10^{-4}(\Omega.cm)^{-1}$  pour les films élaborés à partir de chlorure de zinc et de  $2,9.10^{-4}(\Omega.cm)^{-1}$  pour les films élaborés à partir de sulfure de zinc) par comparaison aux valeurs des films déposés durant un temps de dépôt plus court (figure III.20). Ces valeurs de la conductivité sont en bon accord avec la valeur rapportée par d'autres chercheurs [104]. L'augmentation de la conductivité avec le temps de dépôt est due à l'amélioration de la cristallinité, par suite de l'augmentation de l'épaisseur du film se traduisant par une augmentation de la taille des grains, comme nous l'avons vu précédemment par MEB. Ceci s'explique par le fait que la densité des joints de grains (défauts) diminue dans le matériau d'autant plus que leur taille augmente, provoquant une diminution des centres de piègeages des porteurs de charge et par conséquent une augmentation de la conductivité. En effet, les défauts de structure dans les films minces diminuent avec l'augmentation de l'épaisseur et induit une amélioration de la conductivité lorsque le film devient plus épais.

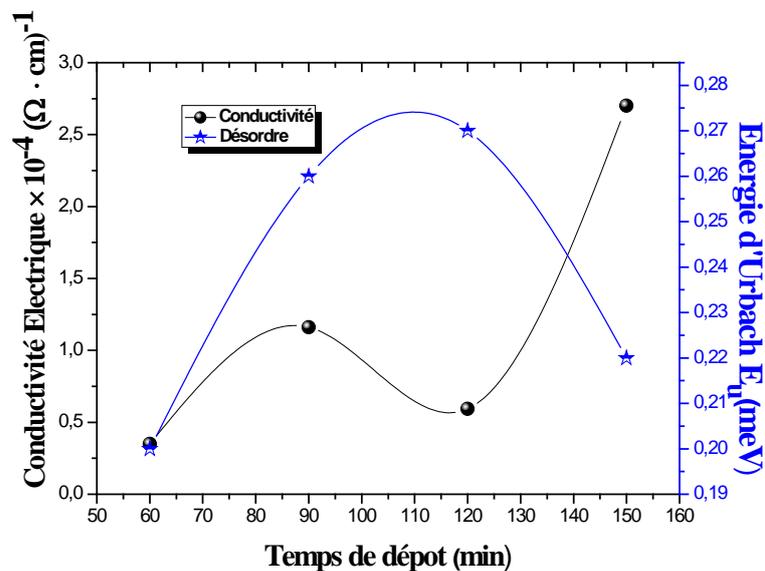
Les effets de l'épaisseur sur les propriétés structurales et électriques des films ZnS ont été étudiés par A. U. Ubale et al. [79]. Leurs travaux sur les couches de ZnS préparés par la méthode de bain chimique (CBD), ont donnés des résultats proches des nôtres. Ils ont fait ressortir que la résistivité des films déposés diminue de  $1,832.10^5$  à  $0,363.10^5\Omega.cm$ , avec l'augmentation de l'épaisseur de 76 à 332 nm. Il en est de même que Kulkani et al.[98], qui ont utilisé l'acétate de zinc comme source de  $Zn^{2+}$ . Par ailleurs, le même comportement a été observé par d'autres équipes telles que A. Djelloula et al.[100], X.D.Liu et al.[101], Y.Z. Wang et al.[102] et S. S. Kale et al. [103], qui avaient utilisé des techniques de déposition différentes.

Une autre caractéristique des couches pourrait être à l'origine de l'augmentation de la conductivité, en l'occurrence leur rugosité. D'après les images AFM qu'on analysera plus loin (voir paragraphe III.3.3.2), la surface des films ZnS-CBD contient des cavités qui entravent le mouvement des électrons. Sur la même figure (III.20), on note globalement l'augmentation de

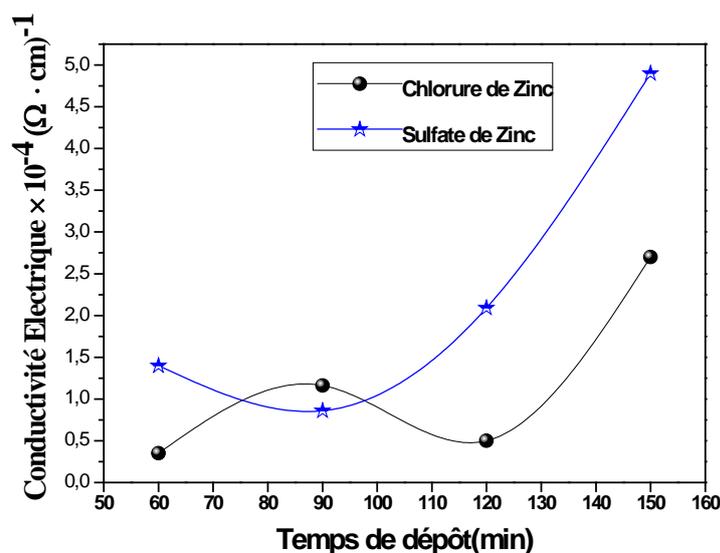
la conductivité avec la diminution du désordre dans les films. De ce fait, l'augmentation de la conductivité est une conséquence de la diminution du désordre comme mentionné dans la référence [98].

Par ailleurs, la décroissance de la conductivité pour  $t = 120$  min est attribuée au phénomène de l'absorption de l'oxygène, qui pourrait jouer le rôle d'impuretés acceptrices, comme un piège pour les porteurs [13].

D'un autre côté, la comparaison des conductivités reportées sur la figure III.21, relatives aux films préparés à partir de sulfure de zinc et de chlorure de zinc, indique que ceux du premier précurseur sont plus conducteurs que ceux du second, pour des temps de dépôt identiques.



**Figure III.20** : Evolution de la conductivité électrique des films ZnS déposés à partir de chlorure de zinc, en fonction du temps de dépôt.



**Figure III.21** : Evolution de la conductivité électrique des films ZnS déposés à partir des deux précurseurs, en fonction du temps de dépôt.

### III. 3.Effet de la température de dépôt

La température du bain est un paramètre très important dans le processus de dépôt des couches minces. Elle influe sur la cinétique de croissance et donc sur leurs propriétés. La deuxième série des films étudiés a été préparée en variant la température du bain de 70 à 85°C avec un temps de dépôt fixe égal à 90 min et en utilisant deux précurseurs. Les autres paramètres ont été maintenus fixes.

#### III. 3.1.Cinétique de croissance des films

La température représente un paramètre pertinent pour la décomposition thermique des précurseurs. La technique CBD est parmi les méthodes chimiques qui nécessitent des températures faibles (<100°C) [21]. Suite aux différents tests préliminaires effectués au niveau de notre laboratoire, les couches préparées à des températures de dépôt inférieures à 70°C sont de mauvaise qualité, inhomogènes, n'adhèrent pas au substrat et ne présentent aucune stabilité mécanique. En effet, l'ion chalcogénure exige, pour un certain temps de dépôt, une certaine température pour se former dans le processus CBD. Il est donc plus probable que l'adsorption des ions métalliques soit dominante dans le processus initial de l'adsorption. Nous avons testé des températures plus élevées, où on a relevé que la précipitation homogène en solution peut avoir lieu, ce qui nous a amené à limiter la température de la solution à 85°C.

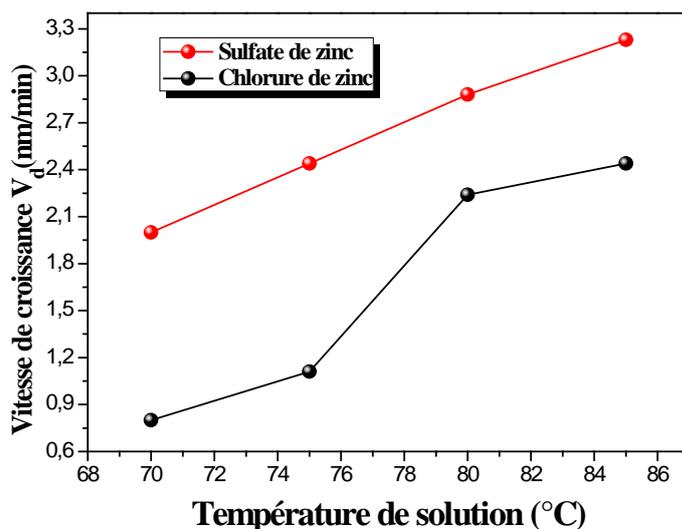
D'après C. Bugot [106], Les films adhérents et homogènes se forment sous certaines conditions, tandis que sous d'autres, des films de faible adhérence peuvent se former comme ils peuvent ne pas se former du tout. En se basant sur des travaux antérieurs [107], il s'avère que l'élévation de la température du bain au-dessus de 70°C, conduit à l'augmentation de l'épaisseur et à l'homogénéisation du dépôt.

La figure III.22 présente l'influence de la température de dépôt sur la vitesse de croissance des couches ZnS synthétisées par CBD pour les deux précurseurs (sulfate de zinc et chlorure de zinc). Les résultats obtenus montrent que la vitesse de croissance est très sensible à la température [108] et à la nature de la solution de départ. Dans cette même figure et pour le sulfate de zinc, on remarque que la vitesse de croissance augmente avec l'augmentation de la température, passant de 2 nm/min à 3.23nm/min, pour un temps de dépôt de 90 min. Ces valeurs sont proches des valeurs rapportées dans la littérature [107]. Beaucoup de chercheurs ont observé que les épaisseurs des films augmentent lorsque la température de dépôt augmente [109]. Le taux de croissance le plus élevé est obtenu pour le film déposé à la température 85°C [110]. Par contre, pour les films élaborés à partir du chlorure de zinc, la variation de la vitesse des films augmente légèrement à faible température de dépôt, jusqu'à 75 °C, mais au-delà de cette valeur elle augmente rapidement. Cette augmentation dans notre cas, est due à la dissociation du complexe amine ainsi qu'à l'hydrolyse de la thiourée (procédé activé thermiquement). En augmentant la température, la concentration des anions  $S^{2-}$  est très importante à cause de la décomposition de la thiourée [111]. Cette augmentation a été également observée par K. Huan et al.[111] pour les films ZnS préparés par CBD, confirmant que l'augmentation de la température catalyse l'hydrolyse de la thiourée et favorise la diffusion des atomes adsorbés sur la surface.

D'autre part, et pour des températures élevées, la dissolution de  $ZnSO_4$  est importante, donnant plus de  $Zn^{+2}$  en surface. D'après T. Liu et al.[15], l'anion  $SO_4^{2-}$  favorise mieux l'absorption et la diffusion des ions responsables du dépôt par mécanisme ion par ion donnant une épaisseur et par la suite un taux de croissance plus élevé que les films préparés à partir de  $ZnCl_2$ . Cette croissance élevée avec la température des films ZnS est due à l'activation des réactions chimiques sur la surface de ces espèces qui contribuent à la formation du film ainsi que leur agrégation [112].

Par contre, à faible température, la concentration des réactifs en surface du substrat est faible ainsi que leur agrégation pour former un dépôt. L. Zhou. [54] ont confirmé aussi cet effet, où, ils ont constaté que pour les faibles températures le taux de croissance est lent, par contre à haute température le taux de croissance est élevé.

D'après P. O'Brien et al. [115], la croissance des films par CBD est dominée par le mécanisme ion par ion dans la première gamme de température. Cependant, à haute température, la croissance est dominée par le mécanisme cluster par cluster [114], conséquemment à l'apparition progressive des agrégats en solution. Ces clusters de ZnS se déposent sur la couche primaire donnant un taux de réaction élevé. Pendant le processus de croissance du film ZnS, la présence des clusters favorise le processus d'adsorption, entraînant le mécanisme homogène en augmentant l'épaisseur du film [39]. Pour nos films préparés à partir de chlorure de zinc, on observe qu'à partir de 75°C, il y a un changement dans le mécanisme de croissance qui augmente le taux de dépôt. Ce phénomène peut être remarqué à partir du changement de la pente.



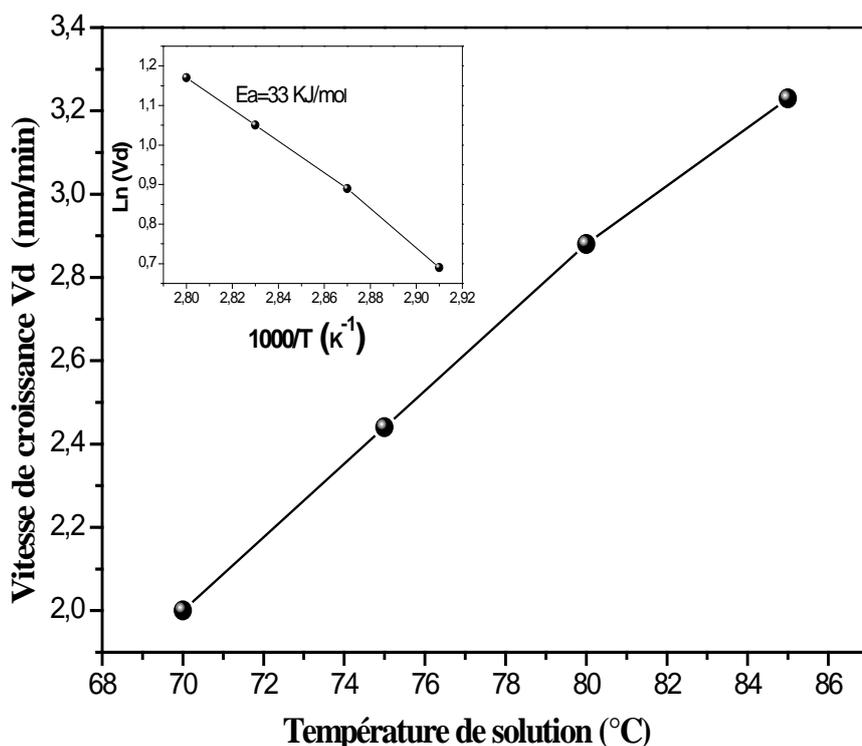
**Figure III.22 :** Influence de la température de dépôt sur la vitesse de croissance des films ZnS pour les deux précurseurs (sulfate de zinc et chlorure de zinc)

### III.3.1.1 Détermination de l'énergie d'activation

La température est le facteur ayant la plus grande influence sur la vitesse des réactions chimiques. Cette dépendance semble être spécifique à chaque réaction (loi d'Arrhenius). Dans notre cas, nos réactions dans le bain sont activées thermiquement. Nous avons rapporté sur l'insert de la figure III.23, le logarithme de la vitesse de dépôt en fonction de l'inverse de la température des films de ZnS préparés à partir de sulfate de zinc [122]. Comme il est montré, le taux de déposition obéit à la loi d'Arrhenius. Ceci est dû au fait que les points expérimentaux forment une droite de pente négative. A partir de cette pente, on déduit l'énergie d'activation qu'on trouve égale à 33,38 kJ/mol, comme le montre l'insert de la figure III.23. Cette faible valeur (inférieure à 40 kJ/mol), indique que le processus de dépôt est plus susceptible d'être un processus physique tel que l'adsorption ou la diffusion, plutôt qu'un processus chimique qui se caractérise par une énergie d'activation plus élevée.

En étudiant la cinétique de croissance des films ZnS, plusieurs auteurs ont déterminé l'énergie d'activation de ce processus dans un bain CBD [99, 107, 116, 117, 119]. V. Sundara et al. [116] ont trouvé une faible valeur de l'énergie d'activation  $E_a$  de l'ordre de 10,46 kJ/mol. Ils ont suggéré que le taux de croissance est contrôlé principalement par la température plutôt que par un processus chimique. De leur côté, J. M. Dona et al. [99] ont trouvé la valeur 20,92 kJ/mol pour  $E_a$ , et ont déduit que l'étape de croissance dans le processus de dépôt n'est pas un processus chimique. Par contre, W. Vallejo et al. [113] ont rapporté dans l'étude cinétique des films Zn(O,OH) S, une valeur de  $E_a$  très proche de la nôtre et valant 33,60 kJ/mol. La faible valeur d'énergie d'activation indique que le taux de croissance de Zn(O,OH) S pourrait être donc contrôlé par un processus physique, tels que l'adsorption ou la diffusion de surface [120]. Cette valeur est inférieure à celle obtenue pour CdS (85 kJ/mol) et ZnSe (50 kJ/mol) [121]. Uday Bhaskar et al. [57] ont suggéré que le taux de croissance est principalement contrôlé par la température, par suite à la faible valeur de l'énergie d'activation. Dans une

étude menée par S. Zumdahl et al.[122] sur des couches minces ZnS élaborées par CBD, le mécanisme homogène se caractérise par une faible énergie d'activation, car la réaction est un processus physique : adsorption ou la diffusion de Zn(O,S) clusters sur la surface de dépôt. En revanche, le mécanisme hétérogène, ou mécanisme ion-par-ion, implique l'adsorption d'un complexe de zinc sur la surface de dépôt.



**Figure III.23 :** Variation de la vitesse de croissance des films ZnS déposés pendant 90 min en fonction de la température de la solution. L'insert du graphe montre le logarithme du taux de dépôt en fonction de  $(1000/T)$ .

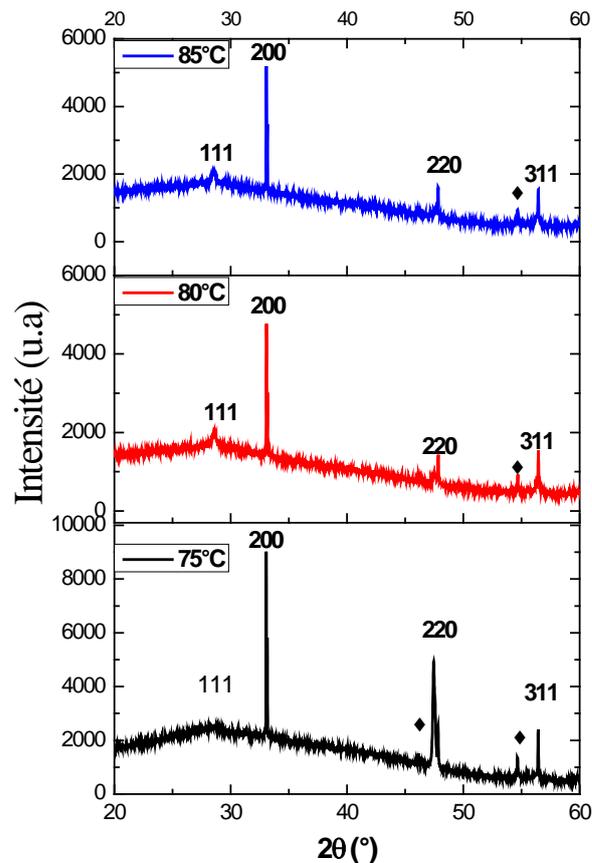
### III.3.2. Propriétés structurales

#### III.3.2.1. Cas de la croissance sur le substrat silicium

Pour déterminer la cristallinité et l'orientation des couches élaborées à différentes températures, nous avons utilisé la méthode de diffraction des rayons X. Le diffractomètre que nous avons utilisé pour la caractérisation des films élaborés à partir de chlorure de zinc possède une configuration Bragg-Brentano de type  $\theta$ - $2\theta$ . Rappelons que les spectres DRX des couches déposées sur substrat verre sont amorphes. En effet, la basse température ( $<100^\circ\text{C}$ ) de dépôt ne peut pas fournir suffisamment d'énergie nécessaire à la croissance des films en peu de temps [118]. Dans cette partie de notre travail, nous avons donc élaboré des couches minces ZnS sur le substrat de silicium monocristallin pour différentes températures de dépôt. Les couches sont déposées dans les mêmes conditions et seul le type de substrat diffère.

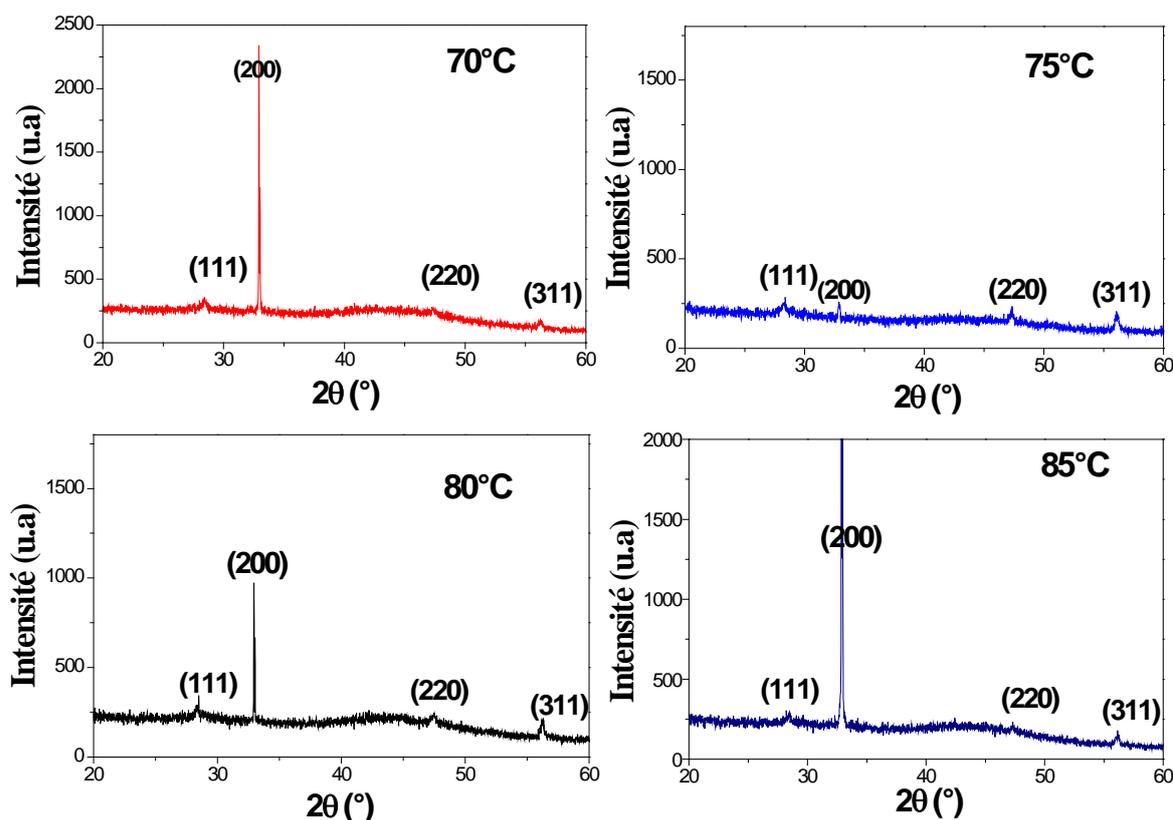
La figure III.24 représente les spectres DRX des échantillons de ZnS déposés à différentes températures à partir du chlorure de zinc, en fixant le temps de dépôt à 90 min. Le diffractogramme de cette figure montre que les couches minces sont polycristallines avec une structure cubique du ZnS. Les spectres affichent quatre pics de diffraction pour des angles  $2\theta$  de 28,60, 33,70, 47,80 et 56,45° qui sont assignés aux plans de diffraction (111), (200), (220) et (311). Ceci indique que la formation du composé ZnS s'effectue en monocristaux de structure cubique, donc le substrat de monosilicium favorise la croissance des couches minces de ZnS dans cette structure. Ceci est en accord avec les résultats de la littérature [36]. Les structures sont bien cristallisées et aucune phase amorphe n'est observée. Les plans ont été confirmés en comparant les distances inter-réticulaires des pics avec les données du fichier (JCPDS carte N° 55-0566). L'évolution du spectre DRX avec la température montre que l'orientation préférentielle de la croissance est selon la direction  $\langle 200 \rangle$  située à environ 33,07°, et qui met en évidence une orientation privilégiée de la croissance de la structure selon l'axe cristallographique **a**. Cette croissance a été mentionnée dans d'autres études [36]. V. B. Sanap et al. [16] ont rapporté une phase cubique pour les couches minces ZnS élaborées par CBD, ils ont observé une croissance selon le plan (200). Il est intéressant de noter qu'une diminution de la température de dépôt est accompagnée par une augmentation de l'intensité des pics de diffraction (200) et (220) (voir la figure III.24).

Toutefois, il s'avère que l'intensité du pic relatif à l'orientation  $\langle 111 \rangle$  du matériau ZnS varie sensiblement avec la température. L'échantillon préparé à température 85°C montre de fortes intensités relatives à (111). On peut affirmer que les films minces de sulfure de zinc obtenus par la technique CBD sont de haute qualité cristalline. Il faut aussi noter la présence de petits pics de diffraction relatifs au substrat.



**Figure III.24** : Spectres de DRX des couches minces de ZnS déposées à partir de chlorure de zinc, sur un substrat de monosilicium, pour différentes températures de dépôt.

Sur la figure III.25, nous avons présenté les spectres de diffraction des rayons X des films ZnS préparés à partir de sulfate de zinc en fonction des différentes températures. Tout comme dans le cas des films élaborés à partir de chlorure de zinc, les diagrammes indiquent que tous les films obtenus sont polycristallins avec une structure cubique (JCPDS carte N°55-0566), et une forte orientation préférentielle selon la direction  $\langle 200 \rangle$  de la structure cubique. Les films élaborés à une température de dépôt de  $75^\circ\text{C}$ , présentent une structure amorphe avec le début d'apparition des raies ( $2\theta = 28,07 - 32,86 - 47,38$  et  $56,14^\circ$ ) correspondant aux plans (111), (002), (220) et (311). D'autre part, on remarque que l'intensité du pic (002) diminue dans le cas des films élaborés à  $T = 80^\circ\text{C}$ . Aucune phase secondaire n'a été détectée, ce qui montre que les couches élaborées possèdent une haute qualité cristalline.



**Figure III.25 :** Spectres de DRX en incidence rasante des couches minces de ZnS déposées sur substrat de monosilicium à partir de sulfate de zinc, pour diverses températures de dépôt.

#### a. Taille des cristallites et contrainte

A partir du spectre des rayons X, nous avons calculé la taille des cristallites et la contrainte, dans la direction  $\langle 200 \rangle$  de la croissance la plus intense, des films préparés à différentes températures de dépôt. La taille moyenne des cristallites a été calculée à partir de la largeur à mi-hauteur du pic (200), en se basant sur la formule de Scherrer (équation (II.19)). Elle permet de confirmer la cristallinité relative des couches élaborées. Le paramètre de maille est calculé à partir de la loi de Bragg (équation (II.15)). Les paramètres structuraux sont rassemblés dans le tableau III.5 et III.6.

**Tableau III.5 :** Variations des paramètres de structure des films minces de ZnS préparés à partir de chlorure de zinc par dépôt à différentes températures.

Température de dépôt	$2\theta$ [degré]	FWHM [degré]	Taille des grains D [nm]	Distance inter-réticulaire [nm]	Contrainte interne (Pa)	Paramètre de maille $a[\text{Å}]$
$T_1=75^\circ\text{C}$	33,0604	0,0568	152,2	2,70736	$2,37 \times 10^{-4}$	5,414
$T_2=80^\circ\text{C}$	33,0785	0,0530	162,1	2,70591	$2,22 \times 10^{-4}$	5,431
$T_3=85^\circ\text{C}$	33,0694	0,0551	175,7	2,70664	$2,30 \times 10^{-4}$	5,413

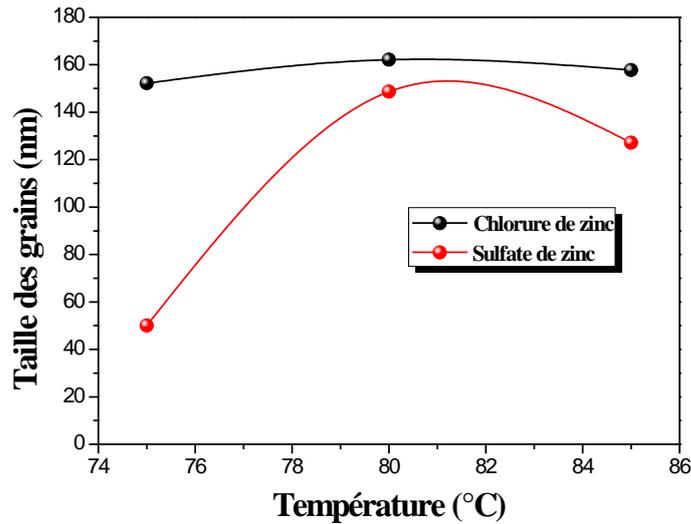
**Tableau III.6 :** Variations des paramètres de structure des films minces de ZnS préparés à partir de sulfate de zinc par dépôt à différentes températures.

Température de dépôt	2θ [degré]	FWHM [degré]	Taille des grains D [nm]	Distance inter-réticulaire [nm]	Contrainte interne (Pa)	Paramètre de maille a [Å]
T <sub>1</sub> =70°C	32,937	0,067	129,01	2,716	2,81 × 10 <sup>-4</sup>	5,432
T <sub>2</sub> =75°C	32,86	0,180	50,06	2,722	7,85 × 10 <sup>-4</sup>	5,444
T <sub>3</sub> = 80°C	33,03	0,058	148,7	2,708	2,53 × 10 <sup>-4</sup>	5,417
T <sub>4</sub> =85°C	32,88	0,065	127,1	2,720	2,83 × 10 <sup>-4</sup>	5,441

Les valeurs obtenues du paramètre de maille a, sont très proches de la valeur théorique qui est  $a_0=5,409\text{Å}$ , et sont légèrement supérieures. On note une dépendance vis-à-vis de la température de dépôt, ce qui confirme que les conditions opératoires influent sur les paramètres de maille. La diminution de la largeur à mi-hauteur (FWHM : Full Width at Half Maximum) est généralement un signe d'une amélioration de la qualité du cristal, cela se traduit par une augmentation de la taille des grains des films ZnS. Cette dernière augmente de 50,06 à 127,1 nm, quand la température de dépôt varie de 75 à 85 °C, pour les films élaborés à partir de sulfate de zinc. L'augmentation de la taille des grains avec la température de dépôt est attribuée à l'amélioration de la cristallinité des films par la coalescence des cristallites de petite taille [126].

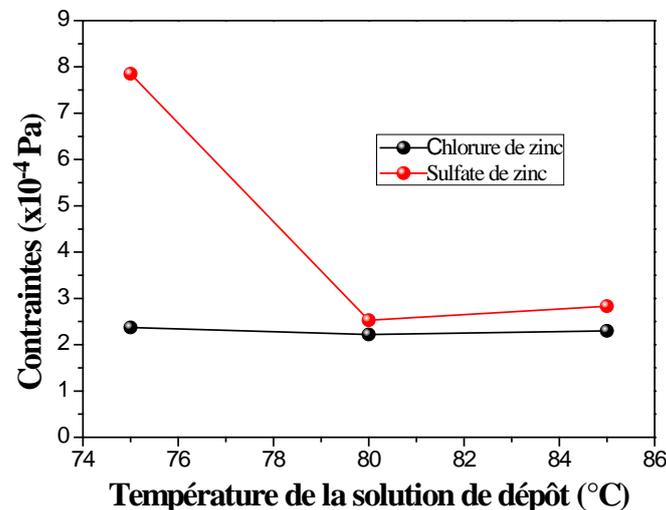
Toutes les couches réalisées montrent une valeur de 2θ inférieure à celle obtenue sur ZnS en poudre (33,088°). Ceci montre que toutes les couches traitées ont subi des contraintes selon la direction de croissance de la couche.

La figure III.26 représente l'évolution de la taille des grains des films de ZnS préparés à partir des deux précurseurs en fonction de différentes températures de la solution. Cette figure montre que la taille moyenne des grains déduite à partir de la largeur à mi-hauteur augmente avec l'augmentation de la température du bain de 75 à 85°C pour un temps de dépôt de 90min. Ce comportement est logique car il est généralement admis que l'augmentation de la température est toujours accompagnée par une augmentation de la taille des cristallites. Il est intéressant de noter que la taille des grains des films élaborés à partir de chlorure de zinc est supérieure à celle des films élaborés à partir de sulfate de zinc. Ceci suggère que la température influe sur la taille des cristallites à travers son influence sur la cinétique de croissance. En d'autres termes, les films élaborés à partir du sulfate de zinc ont une vitesse plus élevée que les films élaborés à partir de chlorure de zinc. Quand la vitesse de croissance est élevée, la concentration des centres de nucléation est élevée, donc l'élargissement de la taille des nuclei est limité et bloqué par les nuclei qui l'entourent, ce qui explique l'affaiblissement de la taille des grains pour des vitesses de croissance élevées des films élaborés à partir du sulfure de zinc.



**Figure III.26 :** Variations de la taille des cristallites des couches de ZnS, en fonction de la température du bain, pour les deux précurseurs étudiés.

Dans la figure III.27, on constate que les contraintes des films de ZnS diminuent avec l'augmentation de la température. On peut noter également que les couches préparées à partir de chlorure de zinc subissent des contraintes moins élevées que celles déposées sur des films préparés à partir du sulfate de zinc. Ceci est valable, car une vitesse de croissance élevée aboutit toujours à des films ayant une forte concentration des défauts et de contraintes structurales.



**Figure III.27 :** Variations des déformations (ou contraintes) dans les films ZnS en fonction de la température de la solution, pour les deux précurseurs étudiés.

### III-3.3. Caractérisations morphologiques

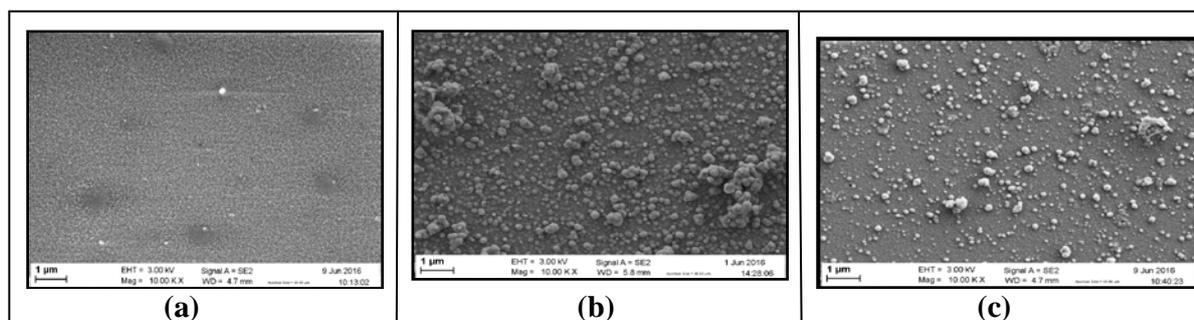
#### III.3.3.1- Caractérisation des surfaces par MEB

La température de dépôt est connue pour avoir une influence déterminante sur la morphologie, la cristallinité, l'indice de réfraction [124]. Sur la figure III.28, nous avons présenté les images MEB des films déposés à partir de chlorure de zinc, aux températures de 70, 75 et 80°C, respectivement. Les images MEB des films ZnS préparées à partir du sulfate de zinc sont présentées sur les figures III.29. La morphologie des films ZnS montre une dépendance claire envers la température de la solution et la nature du précurseur.

Pour les films préparés à partir de chlorure de zinc et dans le cas du dépôt réalisé à 70°C, les images MEB montrent que les couches sont constituées d'un tapis de grains très fins, et la quantité de matière déposée est assez faible. La surface montre une couche, plus ou moins homogène et continue. Le film est constitué de grains de forme arrondie et de petites tailles, distribués uniformément, ce qui donne un aspect lisse, indiquant une nucléation uniforme à travers la surface du film. Donc, la croissance des films déposés à 70°C a été réalisée au moyen des réactions ioniques en surface. Les grains de ZnS évoluent ensuite jusqu'à couvrir complètement la surface des films déposés à 75 et 80°C.

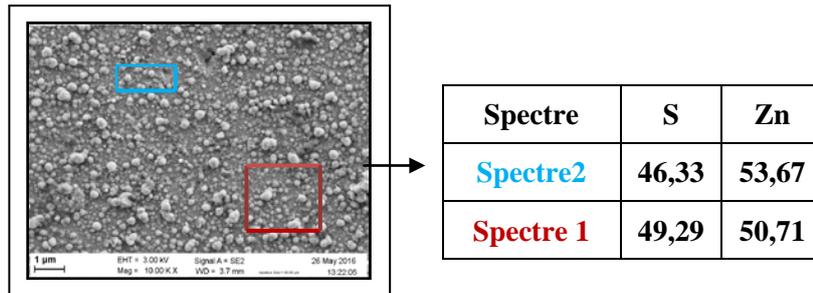
G. Liang et al. [21] ont déposé le ZnS par CBD, et ont trouvé que le taux de réaction chimique et la diffusion des ions vers les grains étaient caractérisés par des valeurs assez bas, à faible température de dépôt, donnant lieu à une surface du film moins compacte. Cependant, à des températures de dépôt plus élevées, le taux de diffusion est élevé, et la sédimentation des particules colloïdales donne une surface compacte.

Pour des températures plus élevées  $T > 75^\circ\text{C}$ , la surface des films est constituée de grains de forme sphérique. Ces couches sont denses et principalement formées d'agglomérats. Ceci s'explique par la présence de clusters de ZnS en volume qui catalysent la réaction en phase homogène, favorisée par l'augmentation de la température du bain. Ces agglomérats en suspension se déposent alors à la surface du substrat et conduisent à des couches de ZnS rugueuses comme on peut le voir sur la figure III.28. On peut également voir à partir des images que la taille des grains augmente avec la température de dépôt.

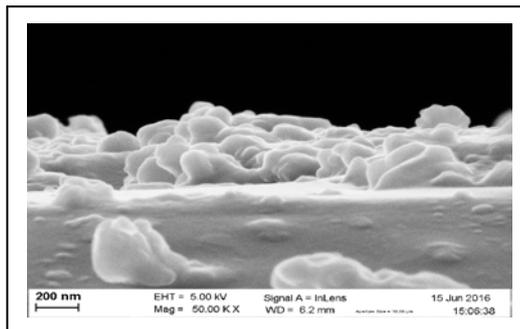


**Figure III.28 :** Images MEB des films de ZnS déposés à partir de chlorure de zinc, à différentes températures de solution (a : 70°C, b : 75°C et c : 80°C ).

Le film déposé à partir du sulfate de zinc à  $T=85^{\circ}\text{C}$  (figure III.29) montre une surface granulaire dense et non homogène, avec une excellente adhérence au substrat. Ces résultats sont en bon accord avec d'autres résultats rapportés dans la littérature [114, 123]. D'après L.Wenyi et al.[114], les films ZnS-CBD préparés à partir de sulfate de zinc présente une grande adhérence. La figure III.29-b montre une micrographie en tranche de la couche mince de ZnS élaborée avec une température de  $85^{\circ}\text{C}$ . L'épaisseur de la couche déduite à partir de cette figure, est de l'ordre de 290,7 nm.



(a)



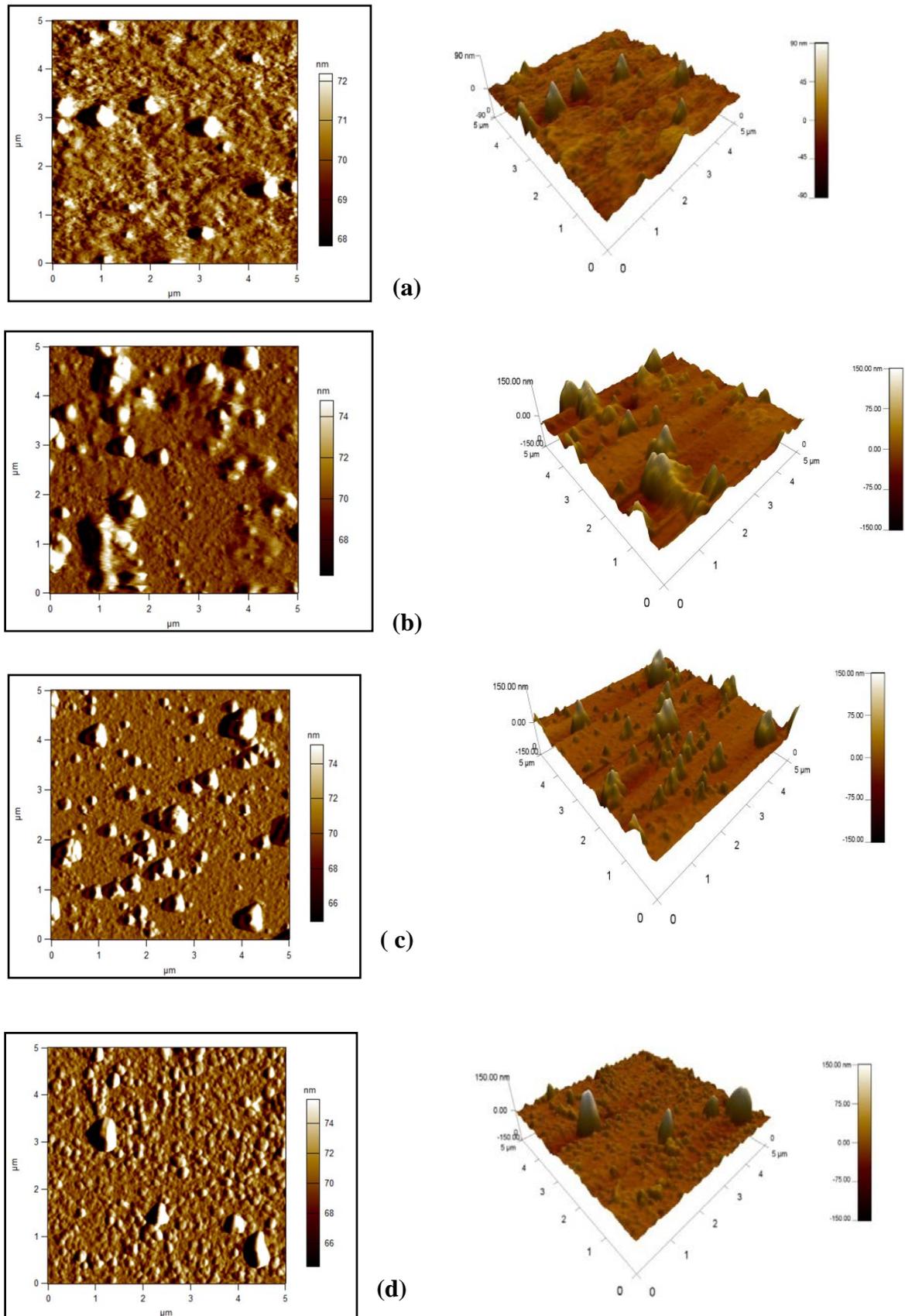
(b)

**Figure III.29 :** Images MEB du film de ZnS déposé à partir de sulfate de zinc à  $85^{\circ}\text{C}$

- (a) Topographie (2D) de la surface de la couche ;
- (b) Micrographie prise sur la tranche de la couche.

### III.3.3.2. Caractérisation des surfaces par microscopie AFM

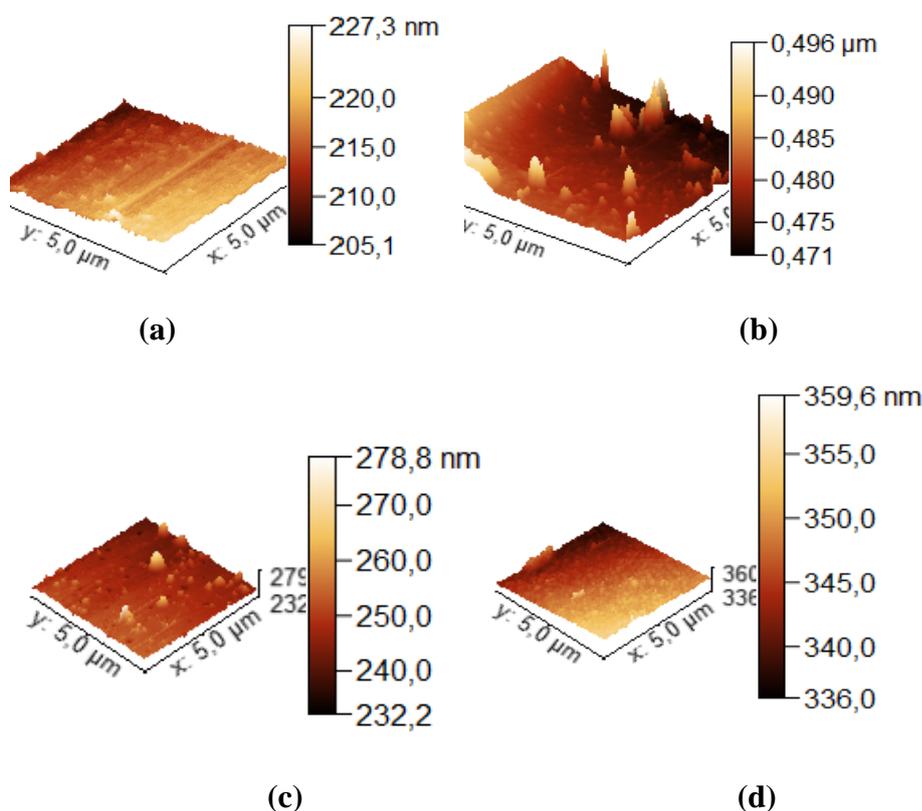
Nous avons aussi effectué une étude topographique par AFM, des films minces ZnS déposés sur du verre. La figure III.31 présente les images AFM 2D et 3D des couches déposées à partir du sulfate de zinc à différentes températures du bain, la zone de scan est de  $5\mu\text{m}\times 5\mu\text{m}$ . On constate que la morphologie des couches minces est fortement influencée par la température de dépôt. Ces images révèlent que les films présentent un arrangement assez dense avec des surfaces granulaires, compactes et exemptes de fissures ou de craquements. On remarque bien que cette surface est entièrement couverte par des grains de formes sphériques et de taille relativement variable.



**Figure III.30 :** Images AFM en 2D et 3D (surface 5 $\mu$ m x 5 $\mu$ m) des couches ZnS déposées sur du verre, à partir de sulfure de zinc, aux températures de solution suivantes: (a) : 70°C ;(b) : 75°C ;(c) : 80°C ;(d) :85°C.

Les couches sont dans un premier temps, formées majoritairement de petits grains uniformément repartis à la surface du substrat avec la présence de très faible quantité agrégées. Pour des températures de dépôt plus long, les couches sont denses et principalement formées d'agglomérats : les particules précipitées adhèrent entre eux avec un taux de réaction élevé, en donnant des agglomérats de ZnS (clusters). Les agglomérats en suspension se déposent alors à la surface de la couche primaire et conduisent à des couches externes de ZnS rugueuses [9]. Ce résultat est en bonne concordance avec celui du MEB. En outre le film mince élaboré à  $T = 80^{\circ}\text{C}$  présente une surface assez rugueuse.

Les images AFM des films minces de ZnS déposés à partir de chlorure de zinc, en fonction de la température de dépôt (figure III.31), montre également un changement progressif de la forme et de la taille des grains avec l'apparition progressive d'agrégats plus volumineux. Donc, l'augmentation de la température de dépôt induit des changements importants dans le processus de croissance du film mince, sachant que le processus cluster par cluster est dominant. Par contre à faible température, comme les films préparés à  $70^{\circ}\text{C}$ , le processus ion par ion est dominant (vu que les films sont lisses et denses). A partir de ces images, nous avons constaté que le dépôt à partir de ce précurseur est caractérisé par des croissances homogènes (des précipités de différentes tailles s'accrochent au film au cours de dépôt).



**Figure III.31 :** Images AFM en 2D et 3D (surface  $5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$ ) des couches ZnS déposées sur du verre à partir de chlorure de zinc, aux températures de solution suivantes : (a) :  $70^{\circ}\text{C}$  ; (b) :  $75^{\circ}\text{C}$  ; (c) :  $80^{\circ}\text{C}$  ; (d) :  $85^{\circ}\text{C}$ .

La caractérisation par AFM donne également la valeur de la rugosité de la surface des couches analysées. La rugosité RMS (Root-Mean-Square) des différents échantillons est

calculée à partir des images AFM en utilisant le logiciel "Gwyddion". Comme on peut le voir, les films déposés à différentes températures, présentent une rugosité de surface différente. L'estimation de la rugosité surfacique des couches révèle l'influence de la température de dépôt. Nous observons que la rugosité RMS augmente avec la température de dépôt passant de 9,23 nm pour 70°C à 19,14 nm pour 80°C, sur une surface de  $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ . Cela confirme que le mécanisme de croissance des couches minces ZnS élaborées à faible température est régie par le mécanisme ion par ion (surface plus lisse), alors que pour une température de dépôt élevée, le mécanisme de croissance n'est plus le même et serait cluster par cluster [125]. Il faut noter que la technique CBD est parmi les meilleurs techniques qui produisent les films minces rugueux. En effet, une surface rugueuse permet de convertir plus efficacement la diffusion de la lumière et de ce fait permet d'avoir des cellules plus performantes.

La réduction de la rugosité efficace mesurée à partir des images AFM du film ZnS préparés à partir de sulfate de zinc, lorsque la température du bain augmente à 85°C sera confirmé par la haute transparence de cette couche (propriétés optiques). Les valeurs de la rugosité déduites à partir des images AFM sont présentées dans le tableau III.7.

**Tableau III.7:** Epaisseur et rugosité des dépôts de ZnS élaborés à partir du chlorure de zinc, en fonction de la température de dépôt.

Température (°C)	Épaisseur (nm)	Rugosité RMS (nm)
70	180	9,23
75	219,94	20,03
80	255,67	19,14
85	290,97	16,60

**Tableau III .8 :** Rugosité des dépôts des films ZnS élaborés à partir de sulfate de zinc, en fonction de la température de dépôt,

Température (°C)	Rugosité RMS (nm)
70	10,06
75	22,37
80	21,83
85	07,21

### III.3.4. Analyse de la composition chimique

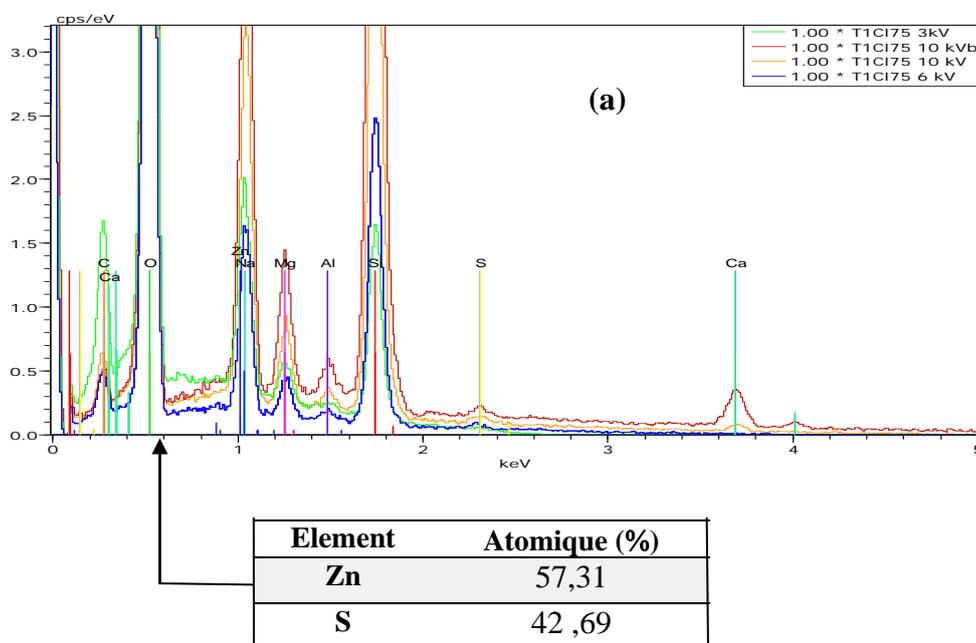
#### III.3.4.1. Analyse EDAX

Afin de confirmer la composition de nos films, nous avons eu recours à l'analyse quantitative ( leurs pourcentage massique ou atomique) et qualitative (éléments présents), par la technique d'analyse de l'énergie dispersive des rayons X (EDAX). L'analyse EDAX de la composition de quelques échantillons a été effectuée à l'Université Catholique de Louvain (Belgique).

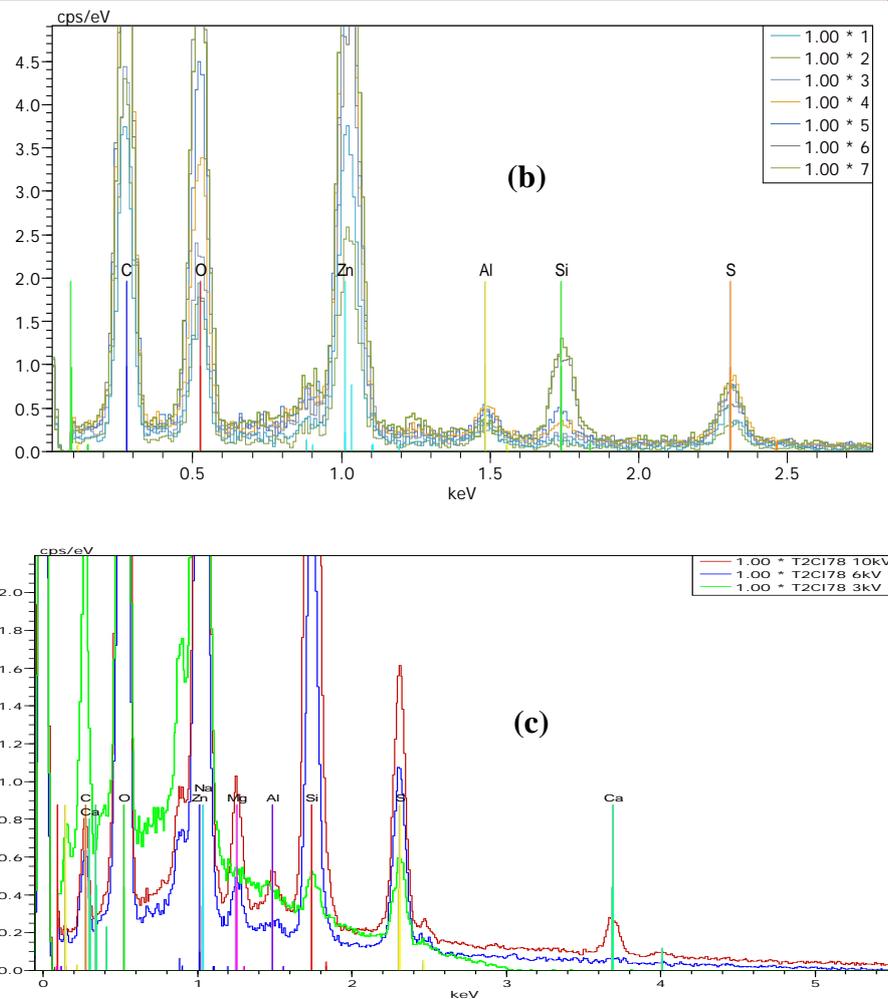
Sur la figure III.32, nous avons rapporté des spectres EDAX typiques obtenus dans nos films synthétisés par CBD en fonction de la température de la solution. Comme on peut le voir, dans les spectres EDAX obtenus sous trois faisceaux d'électrons d'énergies différentes : 3, 6 et 10 keV, on retrouve les différents constituants du film en l'occurrence l'oxygène, le zinc et le soufre. La présence de ces éléments serait attribuée à la formation des phases ZnS et ZnO. Alors, que le silicium, calcium, magnésium et aluminium sont des éléments constitutifs des oxydes SiO<sub>2</sub>, CaO, MgO et Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> respectivement. Ces oxydes sont ceux qui composent le substrat de verre. On remarque également, la présence d'autres éléments dans le spectre comme C et Cl, dus probablement aux précurseurs utilisés dans la solution du dépôt. Un excès de Zn peut être lié à la présence de Zn(OH)<sub>2</sub> ou ZnO, à cause du milieu alcalin de la solution.

Dans tous les cas, les pics relatifs au soufre sont faibles par rapport aux pics relatifs au zinc, chose qu'on pourrait expliquer par le caractère volatil du soufre (le soufre est plus volatil que le zinc). Le même comportement a été constaté par Wei-Long Liu [107]. Le manque de soufre peut aussi être dû à la présence de l'oxygène dans les films vu que certains ions oxygène peuvent être dissous dans le réseau du ZnS [37]. Cette substitution reste possible, sachant que le rayon ionique de l'oxygène (O<sup>2-</sup> : 0,140 nm) est inférieur à celui du soufre (S<sup>2-</sup> : 0,184nm) [131]. L'oxygène provient soit de l'eau résiduelle soit de l'air [70].

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 principale des ions du soufre (S<sup>2-</sup>).



**Figure III.32(a)** : Spectres EDS des films ZnS préparés à partir de chlorure de zinc, à la température de dépôt T=70°C, accompagné d'un tableau de la composition des films.



**Figure III.32(b), (c) :** Spectres EDS des films ZnS préparés à partir de chlorure de zinc, aux températures de dépôt : **(b)**  $T=75^{\circ}\text{C}$  ; **(c)**  $T=85^{\circ}\text{C}$ .

### III.3.4.2. Analyse par la Transformée de Fourier Infrarouge (FTIR)

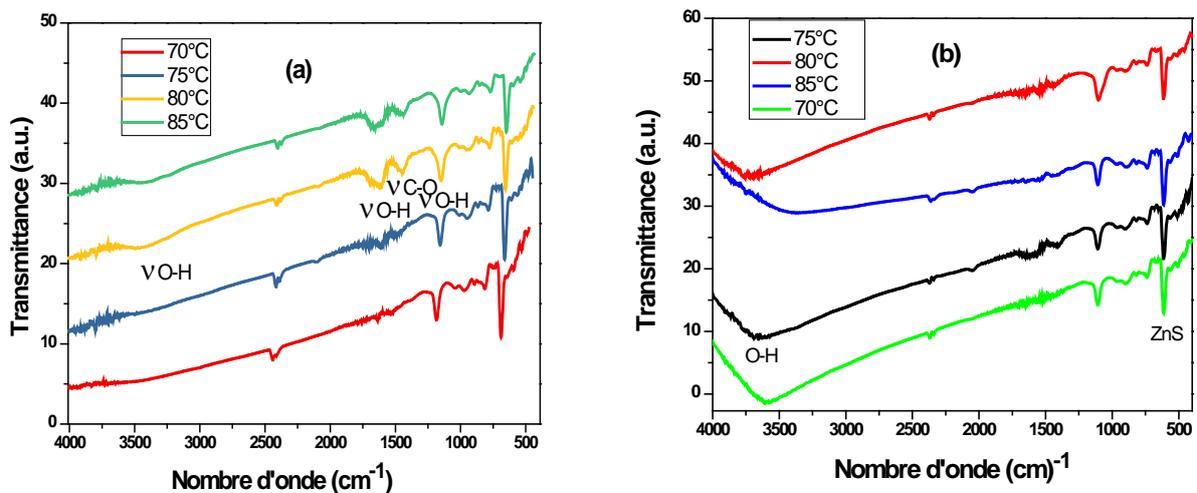
Nous avons également caractérisé le niveau de pureté de nos couches minces en utilisant la spectroscopie FTIR qui est une technique plus sensible que la diffraction des RX pour détecter la présence d'impuretés. Cette technique est liée aux énergies de vibration des liaisons moléculaires.

Des mesures de transmission infrarouge ont été effectuées sur des couches minces déposées sur du monosilicium. La figure III.33 montre les spectres FTIR dans la gamme des nombres d'ondes ( $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ ), des films de ZnS déposés aux quatre températures considérées. On observe sur ces spectres la présence des bandes d'absorption suivantes :

- Dans les domaines ( $3000\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$ ) et ( $1600\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$ ) : caractérisant les groupements hydroxydes [37, 127] ;

- Au voisinage de  $2926-3000\text{ cm}^{-1}$ , apparaît la vibration élastique des liaisons C-H [128] ;
- La bande d'absorption à  $1098-1112\text{ cm}^{-1}$  correspond à la vibration de la liaison Zn-OH ;
- La bande de vibration localisée à  $617\text{ cm}^{-1}$  est typique de la liaison Zn-S [129] ;
- Un pic de faible intensité à  $783\text{ cm}^{-1}$  permet de confirmer qu'une petite quantité de ZnO est également présente dans les couches minces de ZnS [72] ;
- Le spectre présente également un faible pic à  $799,5\text{ cm}^{-1}$  lié à la liaison Si-O [20], en raison du choix du substrat de silicium.

Les spectres IR relatifs aux films de ZnS déposés à différentes températures avec un temps de dépôt de 90 min présentent des profils similaires, On y retrouve en effet les mêmes bandes d'absorption, avec cependant une différence au niveau de leurs intensités. On voit clairement, par comparaison, des spectres que les couches préparées à partir de sulfate de zinc contiennent effectivement plus de soufre et d'hydroxyde que celle préparés à partir de chlorure de zinc.



**Figure III.33 :** Spectres FTIR typiques d'un film ZnS déposé à différentes températures, durant un temps de dépôt de 90 min, à partir de : (a) sulfate de zinc ; (b) chlorure de zinc.

L'effet de la température du bain sur la diminution de la quantité d'hydroxydes incorporés est également confirmée par l'étude FT-IR des couches minces de ZnS. En effet, la grande quantité d'hydroxyde a été observée pour les couches minces préparées à 80 et 85°C, à partir des deux précurseurs. Ces observations tendent à confirmer que les couches minces de ZnS élaborées contiennent des impuretés.

Les résultats obtenus par absorption IR montre que les autres bandes caractéristiques gardent les mêmes fréquences d'absorption. On peut donc affirmer, sur la base de cette étude,

que les films de ZnS élaborés par CBD, contient une certaine quantité de  $Zn(OH)_2$  et de ZnO [57].

### III.3.5. Propriétés optiques

Les propriétés optiques ont été déterminées en mesurant les spectres de transmittance dans le domaine de l'UV-Visible à la température ambiante.

#### III.3.5.1. Transmittance

L'évolution des spectres de transmittance optique des couches minces ZnS déposés dans les mêmes conditions opératoires à 70, 75,80 et 85°C et à partir des deux précurseurs, sont regroupés sur la figure III.34.

On remarque que la transparence des couches minces ZnS est considérablement élevée dans le domaine du visible. Cette haute transparence est l'une des propriétés qui explique l'intérêt porté aux couches minces de ZnS.

La figure III.34 montre des spectres typiques de la transmittance des couches de ZnS mesurée pour différentes températures de dépôt. Lorsque ces couches sont préparées à partir de chlorure de zinc, on remarque que la transmittance est largement supérieure à 60% dans le visible [130] et semble relativement dépendante de la température. Ce résultat est très important car la transmittance élevée des films de ZnS permet d'augmenter le courant de court-circuit dans les cellules solaires [78]. Cela est dû à la morphologie c à d à la rugosité de la surface et à l'épaisseur du dépôt. En effet, pour une température de dépôt de 85°C, le taux de transmittance est le plus faible. Le processus de croissance dans ce cas, est dominé par le mécanisme cluster par cluster. De ce fait, les adsorptions des clusters de ZnS à partir de la solution vont induire une surface non lisse. Les travaux effectués par W. Vallejo et al.[113] sur les couches de ZnS préparés par la méthode de bain chimique (CBD) ont montré qu'en augmentant la température de dépôt, le mécanisme de croissance augmente ainsi que l'absorption des clusters à la surface de la couche. Par ailleurs, les travaux menés par Q. Liu et al.[74] ont montré que la rugosité réduit la transmittance. On note aussi une augmentation de l'épaisseur de la couche déposée à cette température, ce qui induit cette faible transmittance (loi de Beer-Lambert).

H. Haddad et al.[71] ont montré que la diminution dans la transmittance moyenne des films ZnS –CBD élaborés à haute température peut être expliquée par l'augmentation de l'intensité de la lumière diffusée en raison de la large couverture et la compacité de ce film.

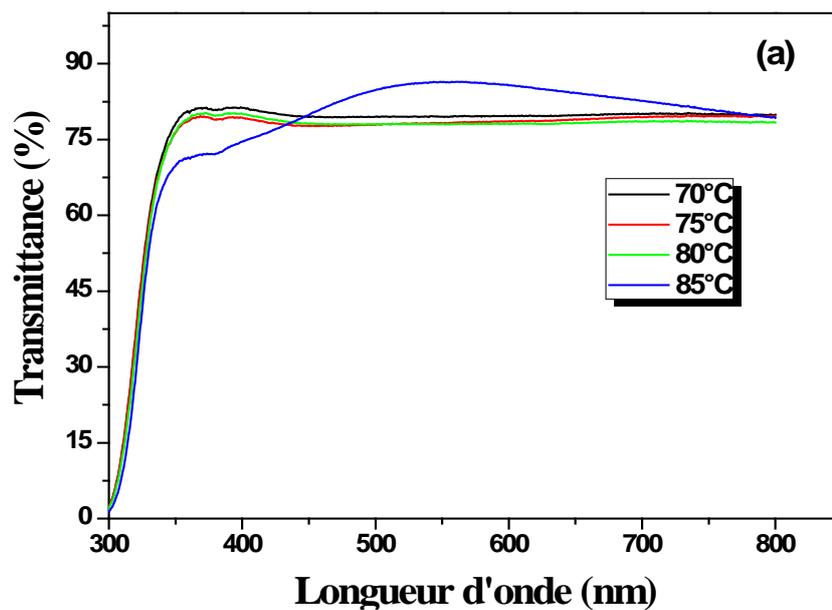
Pour les films préparés à partir de sulfate de zinc, on peut noter que le taux de transmittance le plus faible (69%) correspond à la température de dépôt 80°C. Ceci confirme que la surface de nos films est rugueuse, ce qui est en parfait accord avec les observations AFM qui révèlent l'aspect rugueux de nos films [126]. Par contre, la température de dépôt de 85°C coïncide avec la valeur optimale du taux de transmittance (80%). Cela peut être interprété par l'amélioration

de l'homogénéité de la surface des couches mince ZnS. Ce résultat est confirmé également par la diminution de la valeur de la rugosité de la surface de cette couche analysée par AFM.

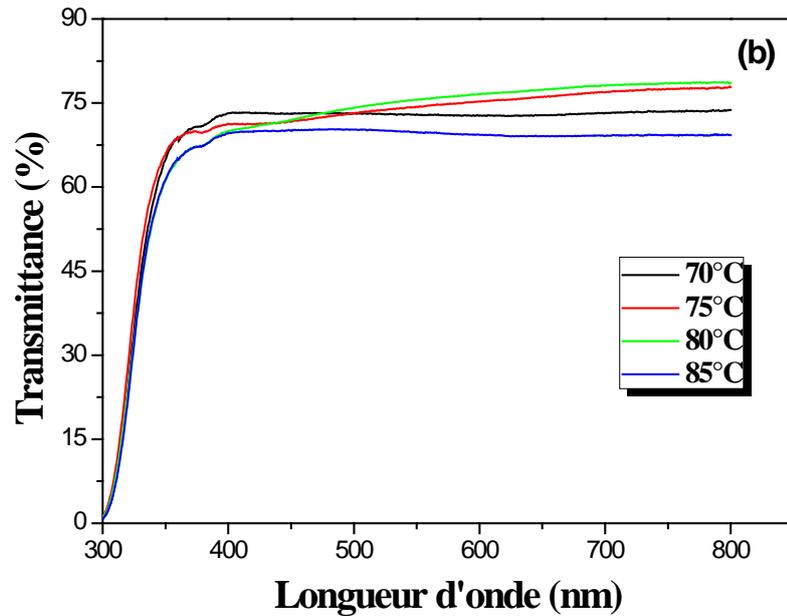
Donc, les films obtenus à partir de sulfate de zinc sont les plus transparents relativement aux autres films préparés à partir de chlorure de zinc. Ces différences sont dues à la différence dans les énergies de décomposition de chaque précurseur et à la morphologie de la surface.

L'absence des franges d'interférence dans la région de forte transparence est liée à la diffusion au niveau de l'interface film/air[132]. Ceci est en accord avec la faible taille des grains (observation par MEB). L'absence de tels franges traduit le fait que nos films présentent un aspect rugueux à la surface. Ce résultat est confirmé par l'analyse effectuée par microscopie à force atomique (AFM) en surface qui a montré que la surface des films est rugueuse. La décroissance brutale de la transmission aux environs de 350 nm correspond au seuil d'absorption.

La présence d'une pente unique et abrupte dans les courbes de transmittance suggère que les films ZnS obtenus par la technique du bain chimique sont des semi-conducteurs à gap direct.



**Figure III.34 (a) :** Spectres de transmittance en fonction de la longueur d'onde, des films de ZnS préparés à partir de la solution de sulfate de zinc, à différentes températures de dépôt.



**Figure III.34(a) :** Spectres de transmittance en fonction de la longueur d'onde, des films de ZnS préparés à partir de la solution de chlorure de zinc, à différentes températures de dépôt.

### III.3.5.2. Gap optique et désordre

Le gap optique exprime les transitions énergétiques permises entre la bande de valence et la bande de conduction. A partir des spectres de transmittance, nous avons déduit les valeurs du gap optiques  $E_g$  des films ZnS élaborés à différentes températures, suivant la méthode décrite dans le chapitre précédent. La figure III.35 montre la variation de  $(hv)^2$  en fonction de l'énergie incidente  $hv$  pour une série des couches minces de ZnS déposées à différentes températures. Le point d'intersection avec l'axe horizontal indique la valeur du gap.

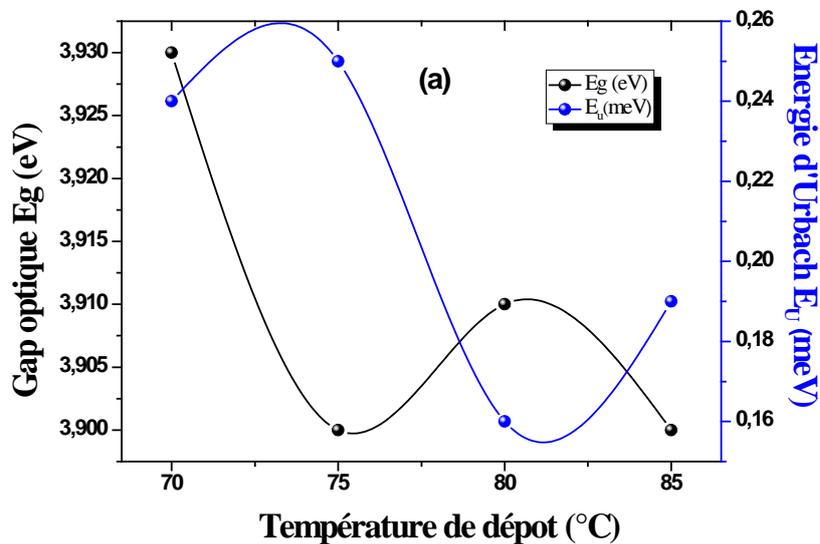
D'après la figure III.36, on remarque que lorsque la température augmente de 70 à 75°C, l'énergie de gap diminue de 3,93 eV à 3,90eV, puis augmente légèrement à 3,91eV pour une température de 80°C. On peut déduire que la température de la solution des films élaborés à partir de chlorure de zinc influe très peu sur la variation du gap dans la gamme de température étudiée. Nos valeurs du gap sont comparables à celles trouvées par Guangxing Liang et al. [21] au cours de leur étude de l'influence des températures sur les couches minces ZnS déposées par voie chimique. Ils ont observé une diminution puis une faible augmentation du gap.

Sur la figure III.36, et pour les films élaborés à partir de sulfure de zinc, on observe aussi une diminution du gap, de 4,08 à 4,02 eV, avec la croissance de la température du bain. Ils ont attribué cette diminution à l'augmentation de la taille des grains lorsque la température s'élève. Ce comportement du gap avec l'augmentation de la température est en bon accord avec celui de Rao et al. [133]. Il est aussi en concordance avec le résultat obtenue par K.Huan et al.[111], qui ont utilisé le  $ZnSO_4$  comme source de zinc pour l'élaboration des couches

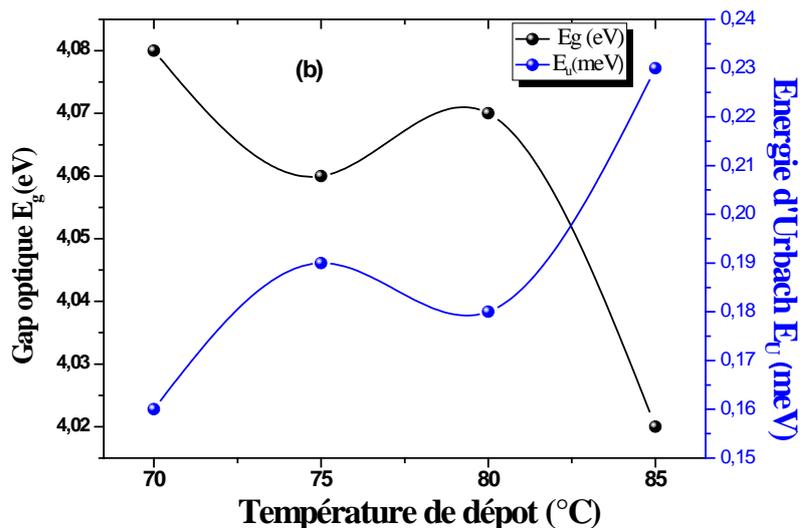
minces ZnS par la même technique CBD. La réduction du gap est une conséquence de l'augmentation du désordre, caractérisé par l'énergie d'Urbach, dans les films, comme l'indique la figure III.36, qui est fort possible causé par l'augmentation de l'épaisseur dû à l'augmentation de la vitesse de croissance. Cette même figure montre les variations du gap optique et de l'énergie de queue d'Urbach en fonction de la température de la solution. On constate que le gap optique et le désordre varient de façon opposée.

Contrairement au gap des films préparés à partir de chlorure de zinc, nous observons une augmentation de l'énergie d'Urbach passant par un maximum à 75°C. Cette augmentation est due à l'apparition d'un régime de croissance mixte ion par ion et cluster par cluster, qui est synonyme de l'augmentation du désordre. Par contre, pour les films préparés par le sulfure de zinc le désordre est maximal pour une température de dépôt de 85°C, à cette température les deux réactions hétérogène et homogène règnent dans le bain chimique (les deux mécanismes coexistent) et engendrent un grand taux de croissance. Une vitesse de croissance élevée ne laisse pas assez de temps aux atomes de s'organiser et d'occuper les sites les plus stables. Ceci a pour conséquence l'apparition d'une grande densité de défauts dans la structure du film obtenu qui se traduit par un fort désordre au sein de son réseau.

Par contre, l'augmentation de la température de la solution des films préparés à partir de chlorure de zinc permet une meilleure organisation du réseau du film ce qui est confirmé par la réduction du désordre.



**Figure III.35 (a) :** Variations du gap optique et de l'énergie d'Urbach en fonction de la température de dépôt, des films de ZnS déposés durant 90 min, à partir de chlorure de zinc.

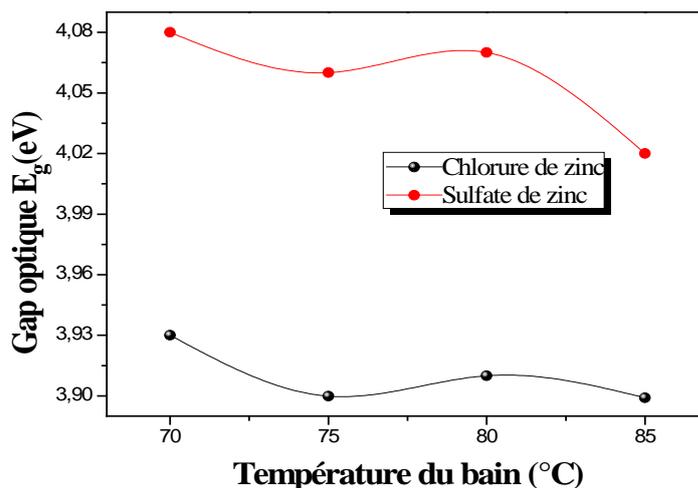


**Figure III. 35 (b):** Variations du gap optique et de l'énergie d'Urbach en fonction de la température de dépôt, des films de ZnS déposés durant 90 min, à partir de sulfate de zinc.

Sur la figure III.36, nous avons illustré la variation du gap optique des films ZnS élaborés à partir des deux solutions et pour différentes températures du bain.

D'après cette figure, les valeurs du gap varient de 3,90 à 4,08 eV pour les deux précurseurs. Ces valeurs du gap obtenues restent bien supérieures à la valeur du gap de ZnS à l'état massif (3,68 eV). Cette augmentation du gap est due probablement à la présence de  $Zn(OH)_2$  dans le film [134]. Cette présence est confirmée par les spectres FTIR. Les grandes valeurs du gap et la transition directe de ces films les prédisposent à être de bons candidats pour des applications potentielles dans des dispositifs optoélectroniques.

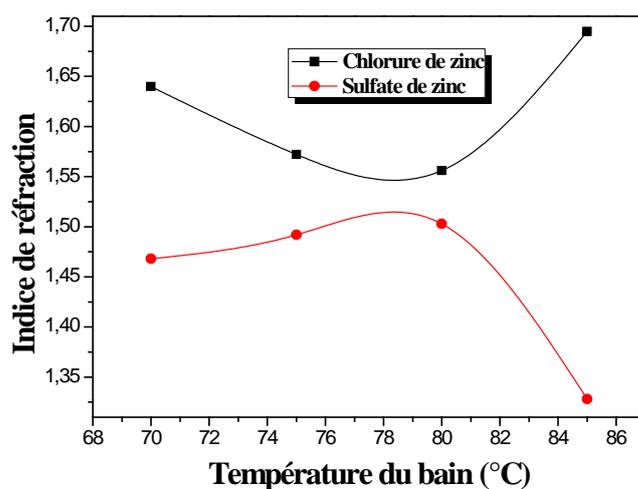
Le gap optique des films déposés à partir du sulfate de zinc est plus large par rapport à celle obtenue à partir de chlorure de zinc. Cette augmentation du gap est due probablement au fait que les films préparés avec le sulfate de zinc sont constitués de cristallites de plus petites tailles.



**Figure III.36 :** Variations du gap en fonction de la température des films de ZnS préparés à partir des deux précurseurs.

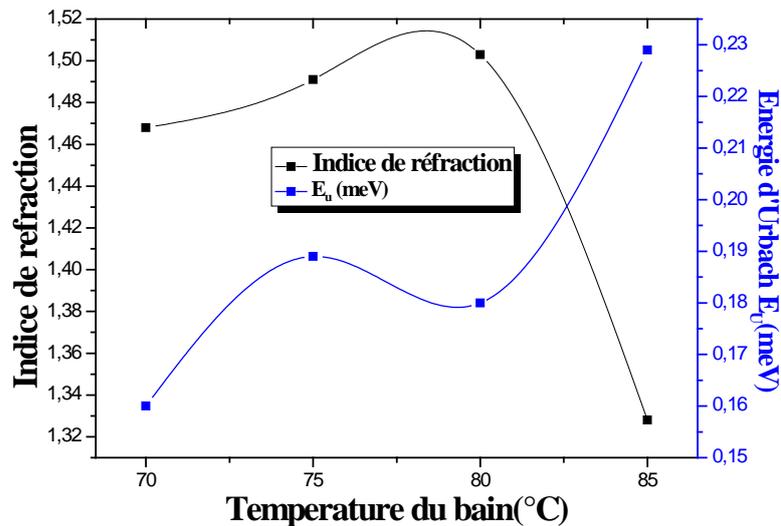
### III.3.5.3 Indice de réfraction

La figure III.37 représente la variation de l'indice de réfraction  $n$ , pour une longueur d'onde de 600 nm, des couches minces ZnS préparées à différentes températures. Ses valeurs varient dans la gamme 1,46-1,32 pour le sulfate de zinc, et 1,64-1,70 pour le chlorure de zinc. Les films ZnS préparés avec le chlorure de zinc ont un indice de réfraction plus grand que les films déposés avec le sulfate de zinc. Cela est dû à la présence d'une quantité élevée de ZnO dans les films ZnS préparés avec le chlorure de zinc. De plus, les valeurs de l'indice de réfraction sont faibles comparées à la valeur théorique de l'indice de réfraction du ZnS massif ( $n = 2,35$ ) [59]. Cette différence peut être attribuée à la faible densité des couches étudiées.



**Figure III.37 :** Variations de l'indice de réfraction en fonction de la température des films de ZnS préparés à partir des deux précurseurs.

La figure III.38 montre la corrélation entre l'indice de réfraction et le désordre dans les films élaborés à différentes températures du bain. A basse température, on note l'augmentation de l'indice de réfraction avec la diminution du désordre dans les films. Au fur et à mesure que la température de la solution augmente, on note une croissance du désordre dans les films. Cette croissance est due à l'augmentation de la cinétique de réaction dans la solution qui est synonyme de l'augmentation du désordre et de ce fait, la diminution de l'indice de réfraction est une conséquence de l'augmentation du désordre.

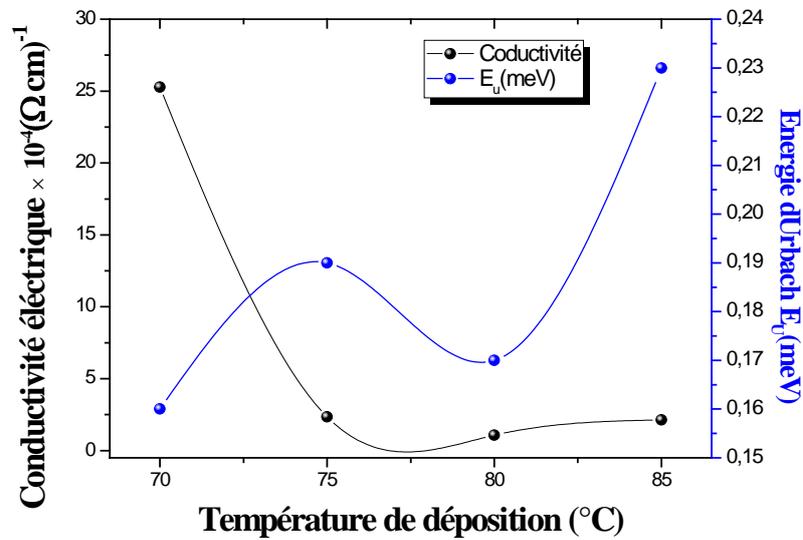


**Figure III.38 :** Variations du désordre et de l'indice de réfraction des films minces ZnS en fonction de la température de la solution déposés à partir de sulfate de zinc.

### III.3.6. Propriétés électriques

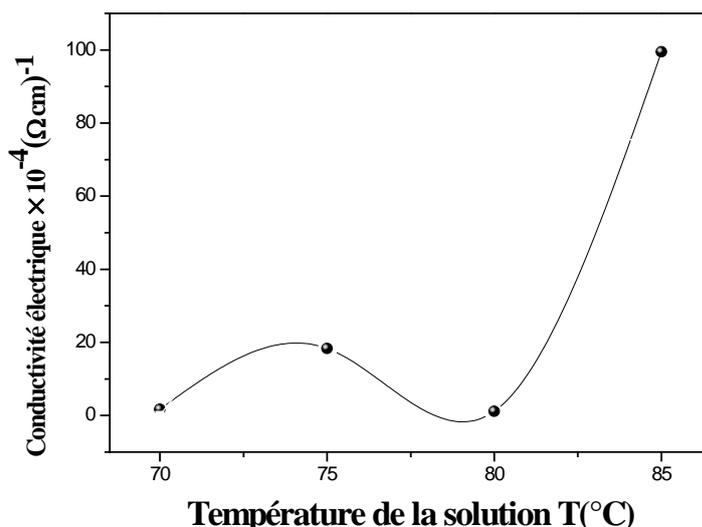
La résistivité électrique  $\rho$  des films sont mesurées à la température ambiante en utilisant la méthode des quatre pointes décrite au chapitre précédent. La figure III.39 montre l'influence de la température de dépôt sur la conductivité des couches minces ZnS préparées à partir de sulfate de zinc. Il est clair que l'augmentation de la température de dépôt provoque une diminution importante de la conductivité de  $25,2 \cdot 10^{-4}$  à  $1,96 \cdot 10^{-4} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ . Pour les faibles températures, la conductivité élevée mesurée ( $25,02 \cdot 10^{-4} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ ) peut être expliquée par la faible vitesse de décomposition de la thiourée ( $\text{N}_2\text{H}_4\text{CS}$ ). La concentration des ions de sulfure est limitée par le déclin de la thiourée et de l'acide faible  $\text{H}_2\text{S}$ , les deux prennent du temps pour se décomposer. Il en résulte la réduction des concentrations des ions  $\text{S}^{2-}$  par rapport aux ions métalliques  $\text{Zn}^{2+}$ . Donc, les films de ZnS déposés à faible température contiennent une large concentration des lacunes de soufre. Ces dernières agissent comme des défauts donneurs dans les films de ZnS. Ils conduisent à une conductivité élevée. D. Lincot et al. [135] a conclu que la présence des oxydes et des hydroxydes métalliques favorise l'augmentation de la concentration des lacunes de soufre. En augmentant la température de la solution, la concentration des défauts donneurs (lacunes anioniques) diminue. Dans cette gamme de température, on note la diminution de la conductivité avec l'augmentation du désordre dans les films. On note une croissance du désordre dans les films, au fur et à mesure

que la température de la solution augmente. Le mécanisme cluster par cluster devient dominant dans le processus de croissance.



**Figure III.39 :** Influence de la température de la solution sur la conductivité des films ZnS préparés à partir de sulfate de zinc.

L'évolution de la conductivité en fonction de la température de dépôt des films élaborés à partir de chlorure de zinc est présentée sur la figure III.40. On remarque sur cette figure, que la conductivité des films augmente avec l'augmentation de la température. S.-M. Park et al. [136], ont associé l'augmentation de la conductivité à l'augmentation de l'épaisseur, ce qui est dû probablement à l'augmentation de la mobilité car cette dernière augmente quand il y a moins de joints de grains. Ces joints agissent comme des pièges pour les porteurs libres et en tant que barrières contre le transport des charges. Toutes les couches ont une conductivité du même ordre de grandeur ( $10^{-4}(\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ ). Cependant, le maximum de conductivité est atteint pour le dépôt obtenu à 85°C avec une valeur de  $99,48 \cdot 10^{-4}(\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ , sachant que ce film est le plus épais. La faible valeur de conductivité à température de 80°C est due au phénomène de l'absorption de l'oxygène, qui pourrait jouer le rôle d'impuretés acceptrices. L.E. Brus et al. [137], J.M. Nedeljkovic et al. [138], ont montré que l'augmentation du gap dans un semiconducteur à faible taille, peut entraîner une diminution de la conductivité électrique.



**Figure III.40 :** Variation de la conductivité électrique en fonction de la température du bain, des films de ZnS élaborés à partir de chlorure de zinc.

Des mesures de conductivité (résistivité) réalisées sur nos échantillons en fonction de la température de dépôt, pour les deux précurseur sont permis d'obtenir les résultats reportés dans le tableau III.9. De leur côté, S. W. Shin et al. [140] ont obtenu une conductivité de  $4,16 \cdot 10^{-5} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ . Dans le cas de nos films, la valeur obtenue pour la conductivité est bien supérieure. Cette valeur semble être meilleure par rapport aux valeurs des films ZnS élaborée par la technique CBD reportées dans la littérature en utilisant  $\text{Na}_3$ -citrate comme agent complexant [5] (tableau III.9). En outre, les valeurs relevées de la résistivité de la couche ZnS permettent de dire que celle-ci pourra être utilisée comme couche tampon.

**Tableau III.9 :** Comparaison des valeurs de la conductivité des films de ZnS avec celles relevées dans d'autres travaux utilisant  $\text{Na}_3$ -citrate.

Conductivité électrique $(\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$	Références
$4.40 \times 10^{-6}$	Référence [5]
$4.16 \times 10^{-5}$	Référence [140]
<b><math>9.94 \times 10^{-3}</math></b>	<b>Notre travail</b>

#### III.4.Effet du recuit sur les propriétés physiques des couches minces de sulfure de zinc

Afin d'obtenir les caractéristiques souhaitées des films élaborés, il est indispensable au préalable de maîtriser et optimiser les paramètres de dépôt. Nous nous focalisons ici sur l'effet du traitement thermique après dépôt sur les propriétés microstructurales des films ainsi élaborés. En effet, quelle que soit la technique d'élaboration utilisée, les études montrent que le recuit a une forte influence sur les propriétés structurales, morphologiques, optiques et

électriques des matériaux, en général[141], et des couches minces en particulier. Une température adéquate ainsi que le gaz ambiant de recuit doivent être choisis pour améliorer les qualités cristallines [142] et les propriétés physiques des couches minces obtenues après dépôt.

Dans ce qui suit, nous présentons les résultats de caractérisations structurales, morphologiques, optiques et électriques suite à ces recuits sur des couches minces de sulfure de zinc (ZnS-CBD). Pour cela, nous avons réalisé un recuit sous atmosphère normale pendant une heure à différentes températures 200, 300, 400 et 500°C. Tout en gardant les autres conditions opératoires fixes. Les substrats sont en verre, tandis que le temps de dépôt et la température du bain sont 90 min et 80°C, respectivement. Le pH vaut 11, qui est la valeur que nous avons le plus souvent utilisé dans cette étude.

#### III.4.1. Propriétés structurales

La Figure III.41 représente un ensemble de spectres de diffraction des rayons X des couches minces de ZnS déposées à partir de sulfure de zinc, après recuit pendant 1 heure, à des températures allant de 200°C à 500°C, en utilisant le même diffractomètre que précédemment. Ces diffractogrammes montrent que, pour une température de recuit de 200°C, le spectre ne présente aucun pic, ce qui indique que les films sont amorphes [143]. L'absence de pics de diffraction peut s'expliquer par le fait que cette température de recuit ne permet pas de franchir la barrière énergétique de cristallisation de la phase ZnS-CBD. Pour des températures de recuit supérieures à 200°C, nous constatons une nette amélioration de la structure cristalline. Comme on peut le voir sur cette figure, pour une température de recuit de 300°C, ces spectres présentent une structure cubique de ZnS [139] correspondant bien à celle rapportée dans le fichier (JCPDS carte N° : 55-0566). Le diffractogramme présente un pic principal situé autour de 29,48° mettant en évidence une forte orientation préférentielle de la croissance de la structure selon le plan (111). L'intensité de ce pic diminue avec l'augmentation de la température de recuit. Nos résultats sont en accord avec celles de H. Ahn et al.[143]. Il découle de leurs travaux qu'à faible température de recuit, les films ZnS-CBD sont amorphes, alors que pour des températures de recuit supérieures à 100°C, la structure est cubique avec une orientation <111>. D'autre part, on observe l'émergence de la phase secondaire ZnO qui a été identifiée grâce au pic 31,65° correspondant au plan (100) de ZnO de structure hexagonale de type Wurtzite [144]. Son intensité augmente avec l'augmentation de la température de recuit. D'après S.D. Sartale et al.[6], le composé ZnO se forme suite au processus de l'oxydation qui provient de la contamination en oxygène qui provient de l'air. Un comportement similaire a été aussi observé par S. Lee et al. [145]. L'analyse des spectres (DRX) montre, après recuit à 400°C, la présence de pic d'intensité relativement faible à 29,47° correspondant à la phase ZnS. On remarque que la phase ZnO apparaît au détriment de la phase ZnS. En effet, l'intensité du pic relatif à l'orientation préférentielle <100> de la phase ZnO augmente au détriment de l'intensité du pic relatif à l'orientation préférentielle <111> de la phase ZnS. Par contre, après recuit à 500°C, le film devient fortement texturé, l'intensité du pic ZnS est la plus faible. D'après le zoom de la

figure, on remarque bien la présence de faible pic à  $2\theta = 33.62^\circ$  de la phase ZnS (JCPDS carte N° : 55-0566) et qui correspondent aux plans (200). En outre, on note également l'apparition des pics situés à  $2\theta = 31,77 ; 34,66$  et  $36,21$  qui correspondent aux plans (100), (002) et (101) de la structure hexagonale de type wurtzite de ZnO (JCPDS Card no.36-1451). Donc, la meilleure cristallinité est observée après recuit à  $300^\circ\text{C}$  avec l'apparition d'une phase secondaire ZnO. Cela nous permet de conclure que la température de recuit influe considérablement sur la cristallinité[142].

Sur la figure III.42, nous avons présenté les spectres de DRX après recuit, des couches minces de ZnS déposées à partir de chlorure de zinc. Le diffractogramme réalisée après recuit à  $300^\circ\text{C}$  durant 1H sous une atmosphère ambiante (figure III.42.a), montre un seul pic situé à  $2\theta = 29,47^\circ$  d'intensité relativement faible. Ce dernier est assigné au plan (111) de direction correspondante à la structure de la phase cubique  $\beta$ -ZnS (JCPDS carte N°55-0566)[143]. Aussi, l'échantillon ayant subis le traitement de recuit à  $300^\circ\text{C}$  a gardé la même structure cubique (sphalérite). Par contre, pour une température de recuit de  $400^\circ\text{C}$ , le spectre correspondant montre un seul pic situé à  $2\theta = 31.52^\circ$  d'intensité relativement faible assigné au plan (100) de ZnO de structure hexagonale. De nombreux articles ont traité l'effet du traitement thermique sur les propriétés structurales des couches minces de ZnS [36]. B.-S. Yun et al.[147] ont déposé des films ZnS par la technique spray en utilisant le chlorure de zinc, et ont trouvé une structure cubique du ZnO et aucune trace de ZnS n'a été détectée. Ce résultat signifie que la structure amorphe ZnS est entièrement convertie en un cristal de ZnO à faible température. Ils ont interprété cette transition par l'évaporation du soufre, Ceci est en parfait accord avec l'évolution de la structure et le changement de phase, observé dans notre travail en augmentant la température de recuit.

Par ailleurs, l'oxydation à  $500^\circ\text{C}$  des films durant 1heure (figure IV.42) est caractérisée par la coexistence des deux phases ZnO et ZnS, avec une structure cubique de ZnS et une structure hexagonale du ZnO. La phase ZnS est majoritaire, le pic (111) de ZnS est plus intense (figure III.42). Le plan (111) de ZnS est le plus favorable thermodynamiquement puisqu'il offre la plus basse énergie de surface [148].

Donc, le recuit a un fort effet sur les propriétés structurales des films de ZnS.les faibles températures de recuit mènent à la formation des films de ZnS par contre l'augmentation de la température de recuit modifie la structure cristalline, menant à la formation de ZnO ou à la coexistence des deux phases d'oxysulfure de zinc Zn(O,S).Rappelant que, pour un recuit à  $200^\circ\text{C}$ , aucun pic de diffraction n'a été détecté dans le diffractogramme, preuve que la structure est amorphe.

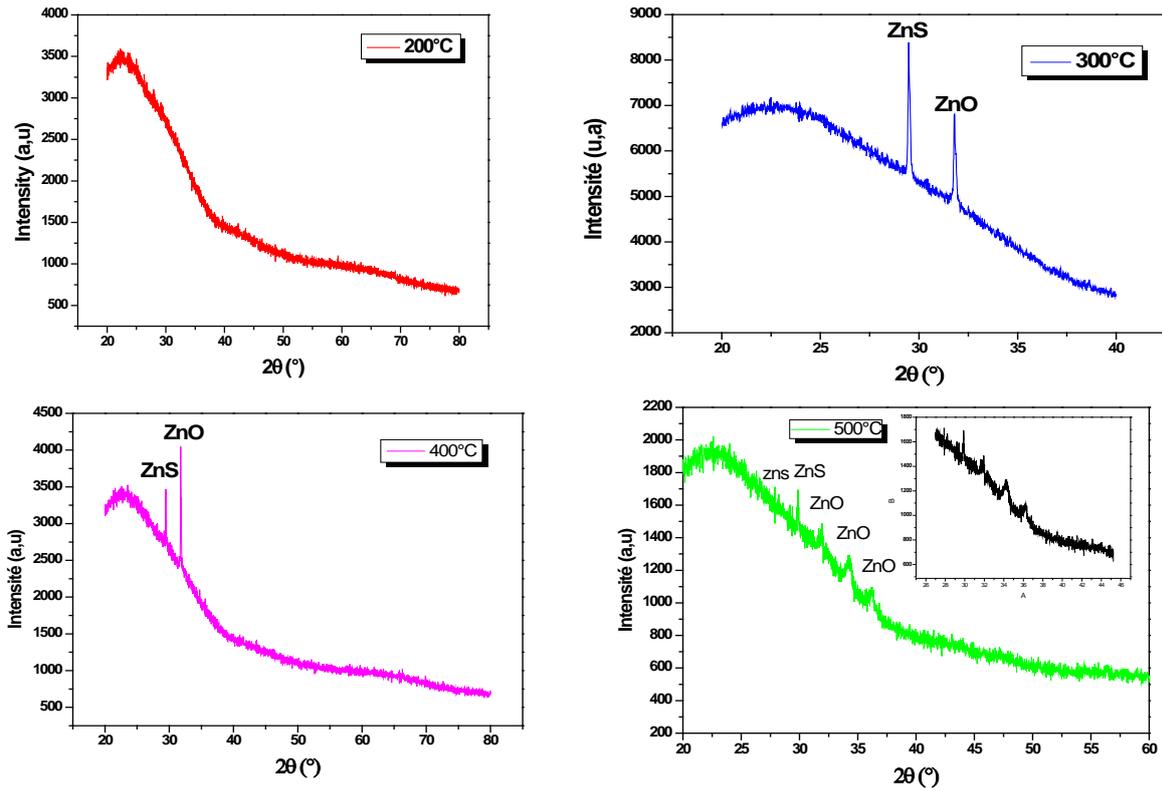
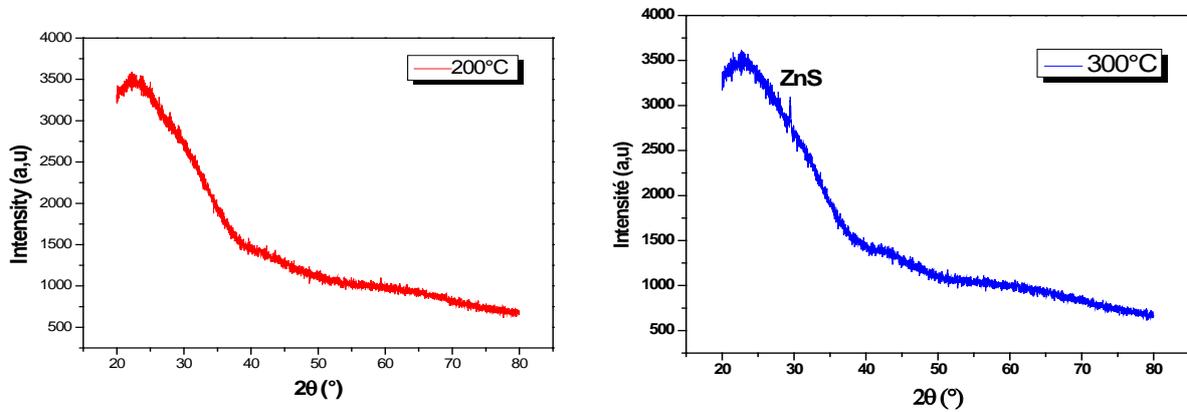
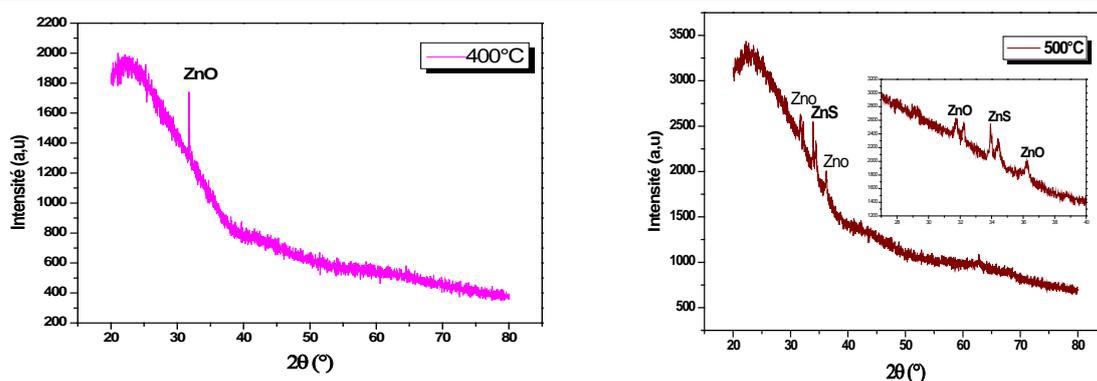


Figure III.41 : Spectres DRX des couches minces de ZnS déposées sur verre à partir de sulfate de zinc et recuites sous air pendant une heure à différentes températures.





**Figure III.42 :** Spectres DRX des couches minces ZnS déposées à partir de chlorure de zinc, et recuites sous air pendant une heure, à différentes températures.

### a. Taille des cristallites et contraintes

Dans le tableau III.10, on présente les propriétés structurales du pic (111) lié aux films ZnS après recuit tels que la taille des grains, le paramètre de maille  $a$  et les contraintes. Rappelons, qu'à partir des valeurs de la largeur à mi-hauteur (FWHM) et la formule de Scherrer, on a obtenu les valeurs des tailles des grains illustrées dans le tableau ci-dessous. Le paramètre de maille  $a$  est calculé à partir de la loi de Bragg.

**Tableau III.10 :** Les propriétés structurales du film ZnS à différentes températures de recuit, calculées à partir des diffractogrammes.

Température de recuit $T_r$ (°C)	$2\theta$ [degré]	FWHM [degré]	Taille des grains $D$ [nm]	Distance inter-réticulaire [Å]	Contrainte interne ( $\times 10^{-4}$ Pa)	Paramètre de maille $a$ [Å]
300	29.473	0.04	216.1	3.0270	1.67	5.24
400	29.463	0.038	227.47	3.028	1.59	5.24
500	29.194	0.307	28.15	3.0553	12.85	5.301

La valeur de la taille moyenne des grains pour le pic (111) augmente légèrement avec l'élévation de la température de recuit de 300 à 400 °C, en passant de 216,1 nm à 227,47 nm, respectivement. Cette augmentation traduit l'amélioration de la structure cristalline des films après recuit. M. M. Abbas et al. [149] ont montré que le recuit modifie les joints de grains et augmente, par conséquent, la taille des cristallites. Par ailleurs, pour une température de recuit de 500°C, on constate une diminution significative de la taille des grains. Cette diminution est probablement attribuable à l'émergence d'autres plans de croissance au détriment de l'orientation principale. Ceci est en bon accord avec le résultat de la diffraction des rayons X.

Les valeurs obtenues pour le paramètre  $a$ , sont inférieures à la valeur indiquée par le fichier (JCPDS carte N° 55-0566) qui est 5,409 Å, par suite de contraintes internes exercées[146].

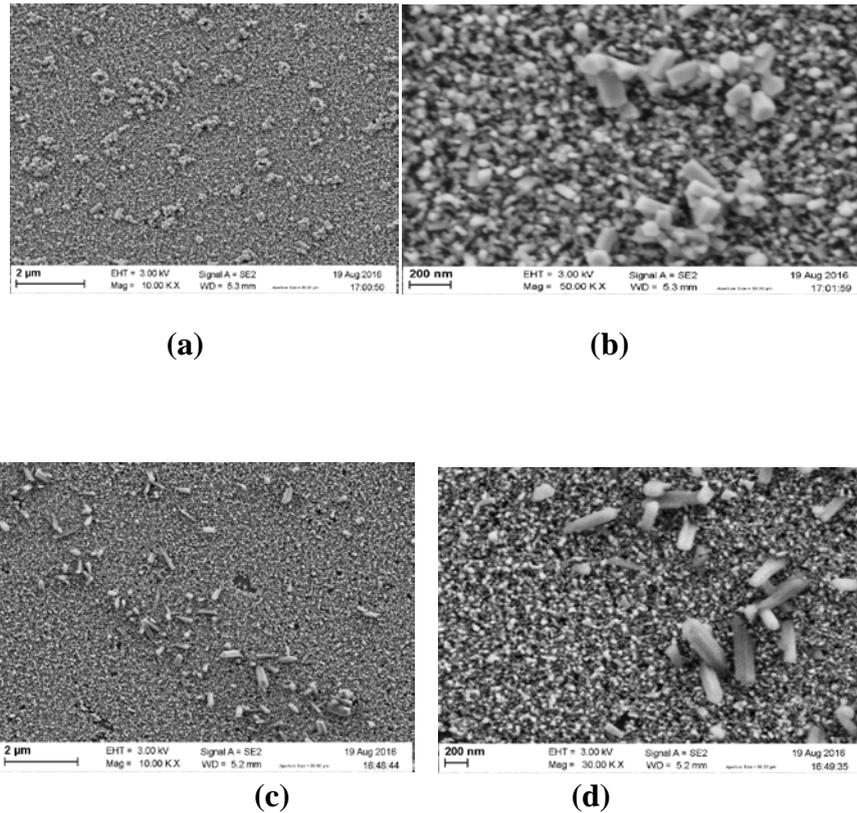
D'après J. Vidal et al.[142] la présence d'une quantité de  $Zn(OH)_2$  modifie les distances interarticulaires, ainsi que la valeur des contraintes. Cependant, on remarque que les contraintes ont une variation inverse de celle des tailles des cristallites. En effet, lorsque la taille des cristallites augmente cela induit une diminution des joints des grains conduisant à une augmentation des valeurs des contraintes[150].

### III.4.2. Caractérisation morphologique

La première remarque que nous avons observée pendant le recuit est le changement de couleur des couches minces de ZnS. Les couches sont de couleur blanche après dépôt, et prennent la couleur jaune après 1h de recuit sous une température de 400°C, tandis que si on dépasse les 400°C la couche devient incolore.

#### III.4.2.1. Caractérisation morphologique par microscopie MEB

Afin de contrôler la bonne qualité des dépôts obtenus par CBD après recuit, les échantillons ont été caractérisés par MEB. Les images tirées du MEB, avec deux agrandissements, des films élaborés à partir de chlorure de zinc et recuits à 400 et 500°C, sont rapportées sur la Figure III.43.a-d. Ces images montrent la présence de cristallites de diverses tailles, qui peuvent être associées à la présence des cristallites de ZnS et probablement d'oxyde de zinc. Ainsi, la température de recuit a un effet remarquable sur la morphologie des films de ZnS [151]. Pour un grossissement  $\times 5000$ , le film qui a subi un recuit à 400°C montre une surface irrégulière sur laquelle se distribuent des grains de taille relativement élevée. Chaque grain est composé de cristallites de taille nanométrique (phénomène de coalescence) avec absence des pores. Beaucoup d'auteurs ont étudié l'influence de la température de recuit sur les propriétés morphologiques des films de ZnS-CBD. R.Sahraei et al. [152], ont observé une augmentation de la taille des grains avec la température de recuit due à l'effet thermique du recuit, qui induit la coalescence des cristallites et provoque ainsi la croissance des grains. Ces derniers sont instables et tendent à tourner facilement par rapport à l'ensemble des grains afin de minimiser l'énergie inter-faciale.



**Figure III.43 :** Images MEB des couches de ZnS élaborées à partir de chlorure de zinc, et recuites à différentes températures : (a): 400°C ; (c): 500°C, pour deux grossissements  $\times 10\,000$  et  $\times 30\,000$ .

Après recuit à 500°C, pendant 1heure (Figure III.43.c-d), la surface de la couche devient quelque peu poreuse. La porosité est due à l'évaporation des réactifs précurseurs qui augmente avec la température de recuit. Le changement de forme des cristallites met en évidence l'existence d'une autre phase. Ce résultat est corrélé aux analyses des rayons X, cette corrélation peut confirmer que la forme hexagonale correspond à la phase ZnO, alors que la forme sphérique peut être attribuée à la phase ZnS.

En conclusion, la morphologie des films de Zn(O,S) dépend de leur composition chimique.

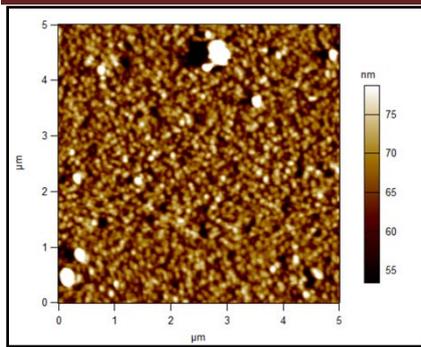
#### III.4.2.2. Caractérisation morphologique par microscopie AFM

Afin d'aller plus loin dans l'investigation de l'évolution de la morphologie après recuit, des films ZnS déposés par CBD à partir de sulfate de zinc, on utilise la technique AFM.

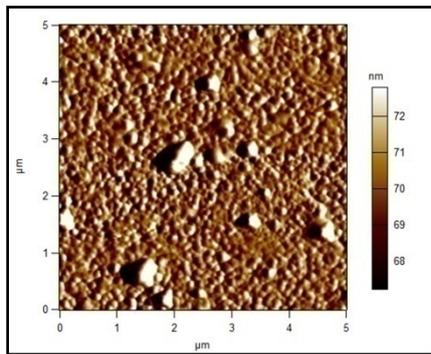
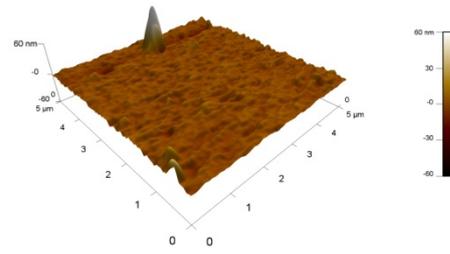
Nous présentons sur la figure III. 44, les images obtenues par microscopie AFM (zone de balayage  $5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$ ) des films ZnS élaborées à partir de sulfate de zinc et recuits à 200, 300, 400 et 500°C. Les images montrent que la morphologie de surface de ces films est fortement dépendante de la température de recuit. Après recuit à 200 et 300°C, les couches sont formées de micro-grains de formes arrondies régulièrement distribués sur le substrat. Après le recuit à 400°C, on remarque que la topographie du film change, les films présentent des surfaces plus compactes avec une distribution assez homogène des grains de forme sphérique dont la taille augmente, tandis qu'elle diminue après le recuit à 500°C. En effet la taille moyenne des

crystallites augmente en fonction de la température de recuit pour atteindre son maximum à 400 °C, puis elle diminue pour le film recuit à 500 °C, ce qui est confirmée par les analyses de diffraction aux rayons X. La taille des grains obtenus et observés par AFM est estimée à 31,2 nm après recuit à 500°C et environ 220 nm après recuit à 400°C. Nous remarquons également la présence de quelques îlots en forme de dôme qui donne une certaine rugosité à la surface. Ces îlots proviennent du mécanisme homogène rappelant que la rugosité de surface joue un rôle très important. Le changement de forme de cristallites met en évidence l'existence d'une autre phase ZnO. Ce résultat peut être corrélé aux analyses des rayons X.

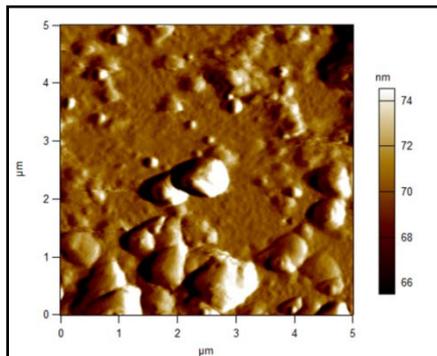
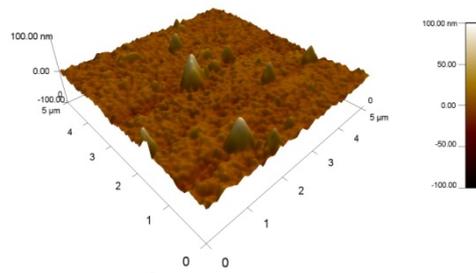
La morphologie de surface des films ZnS déposés à une basse température de recuit à partir de chlorure de zinc, présente une surface rugueuse avec des grains sous forme pyramidale. Avec l'augmentation de la température, on constate toujours la même forme pyramidale des grains et la surface poreuse. Le recuit de 300°C permet une coalescence des grains pour donner des dépôts continus. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par le MEB.



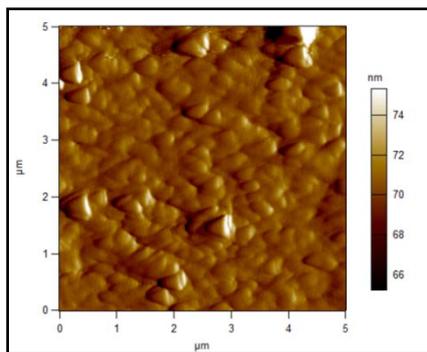
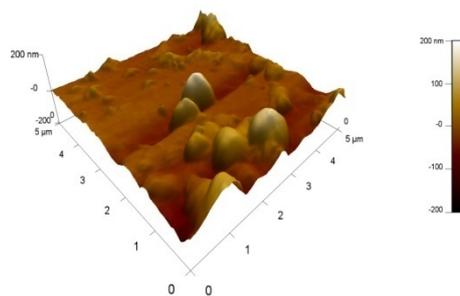
(a)



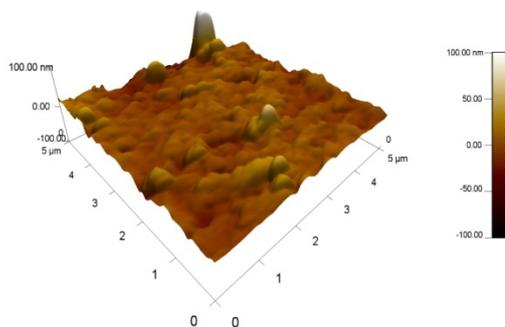
(b)



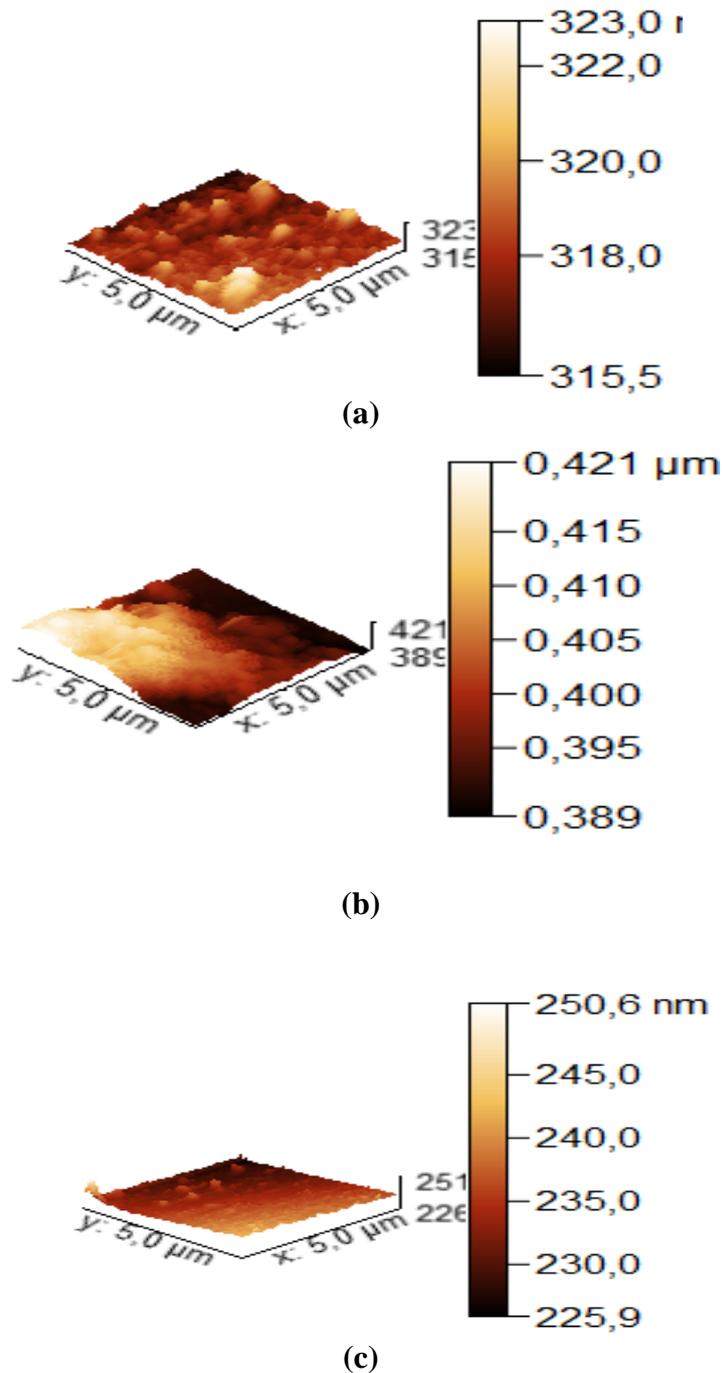
(c)



(d)



**Figure III.44 :** Images AFM en 2D et 3D des films de ZnS élaborées à partir de sulfate de zinc et recuits à : (a) 200°C, (b) 300°C, (c) 400°C, (d) 500°C.



**Figure III.45 :** Images AFM en 2D et 3D des films ZnS élaborées à partir de chlorure de zinc et recuits à : (a) 200°C, (b) 300°C, (c) 500°C.

Pour mieux interpréter les images AFM de la figure III.45, nous avons déterminé la rugosité moyenne quadratique (RMS) des couches de ZnS. Les résultats de cette étude sont portés sur le tableau III.9. On remarque que la rugosité moyenne de la couche ZnS augmente avec la température de recuit. En effet, le RMS est de l'ordre de 4,93 nm pour un recuit à 200°C, et de 29,20 nm lorsque le recuit est réalisé à 400°C. Il décroît ensuite et atteint 12,27nm après recuit à 500°C. Ceci peut être corrélé à l'augmentation de la taille moyenne des grains en fonction de la température de recuit[153]. En effet le traitement thermique

favorise la coalescence des cristallites en apportant de l'énergie au réseau. Ceci a pour conséquence de rendre la surface plus rugueuse et d'augmenter le diamètre des grains, ce qui donne lieu à l'allongement du parcours des photons et augmente la probabilité d'absorption de la lumière pour libérer des porteurs de charge. Par contre, après recuit à 500°C la forme et la taille des grains constituant les films minces commence à diminuer. Cette évolution de la taille des grains observée par AFM suit la même tendance que celle analysée par DRX. D'après M. Sridharan et al. [154], la diminution de la rugosité de surface dans le film recuit peut-être attribuée à la diminution des défauts de surface, ce qui rend la surface plus lisse.

Le tableau III.9 montre également que la rugosité mesurée par RMS (Root Mean Square) diminue après recuit. Elle passe de 19 nm avant recuit, à 4,93 nm après recuit à 200°C. A noter tout de même, que le RMS des films élaborés à partir de chlorure de zinc reste du même ordre de grandeur que celui des films provenant du sulfate de zinc. Les valeurs RMS sont données dans le tableau III.12.

**Tableau III. 11** : Rugosité et taille des grains des dépôts de ZnS élaborés à partir de sulfate de zinc, en fonction de la température de recuit.

Température de recuit $T_r(^{\circ}\text{C})$	Rugosité RMS (nm)	Taille des grains D [nm]
Avant recuit	19	-
200	4,93	-
300	7,65	216,1
400	29,20	227,47
500	12,27	28,15

**Tableau III.12** : Rugosité et taille des grains des dépôts de ZnS élaborés à partir de chlorure de zinc, en fonction de la température de recuit.

Température de recuit $T_r(^{\circ}\text{C})$	Rugosité RMS (nm)
Avant recuit	20,3
200	3,96
300	8,65
400	-
500	5,89

### III.4.3. Analyse de la composition :

#### III.4.3.1. Analyse EDS :

Dans cette partie, nous présentons les compositions de nos matériaux après leur recuit, obtenues par EDAX (Spectroscopie par énergie dispersive des rayons X). L'analyse EDAX de

la composition de nos échantillons a été effectuée sur plusieurs zones et a montré que les films contiennent bien les éléments zinc et soufre.

Les résultats rapportés dans le tableau III.13, montrent que les couches de ZnS obtenues après traitement thermique à différentes températures de recuit 200, 400 et 500°C, sont riches en oxygène avec la présence du soufre en faible proportion. Pour un recuit de 300°C, le rapport atomique [Zn]/[S] est supérieur à 1. L'analyse EDAX permet aussi de détecter les autres éléments présents qui sont: le silicium, l'oxygène et le calcium, provenant des substrats de verre (SiO<sub>2</sub>).

**Tableau III.13 :** Relevés par E.D.S, de la composition chimique des couches minces de ZnS déposées à partir de sulfate de zinc, après recuit à différentes températures.

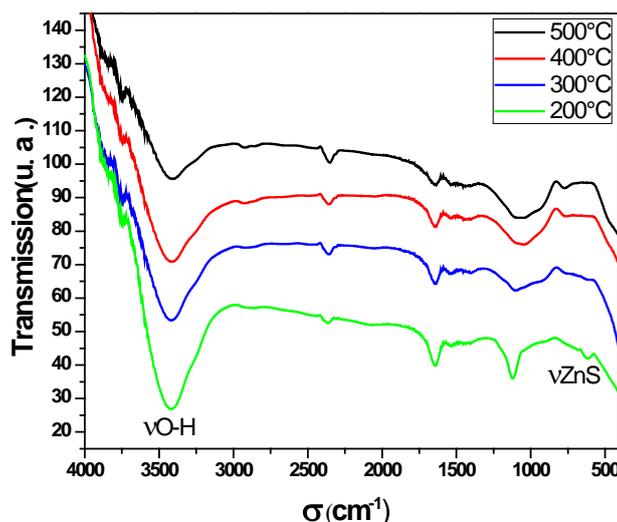
Température de recuit	Composition Chimique (at. %)			Rapport de compositions
	Zn	S	O	S/O
200°C	13.67	7.19	59	0.16
300°C	31.86	27.98	21.08	1.32
400°C	27.56	12.3	49.94	0.24
500°C	28.23	25	42.3	0.59

#### III.4.3.2. Analyse transformée de Fourier infrarouge (FTIR):

Pour une analyse plus complète, nous avons étudié la composition chimique après recuit des couches de ZnS, par analyse quantitative (FTIR). Pour ce faire, nous avons utilisé un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier de type Shimadzu IRAffinity-1, dont la gamme spectrale est dans l'intervalle (400 – 4000cm<sup>-1</sup>).

Des mesures d'absorption infrarouge ont été effectuées sur des couches minces déposées sur du verre. Pour réaliser cela, nous avons procédé à la dilution d'une faible quantité (0,1 à 1%) de poudre de ZnS dans du KBr anhydre (200mg). Le mélange est ensuite pastillé dans une matrice de 13 mm de diamètre à l'aide d'une presse uniaxiale appliquant une pression de 10 tonnes.

La figure III.46 représente le spectre FTIR des couches ZnS après traitement thermique à différentes températures de recuit. Les spectres permettent d'observer plusieurs bandes principales dont les premières sont situées à 3420 et 1600 cm<sup>-1</sup> qui correspondent au mode vibrationnel caractéristique du groupement hydroxyde [59], alors que la bande située à 1098-1112 cm<sup>-1</sup> est aussi assignée au groupement C-O. Enfin et pour les couches qui ont subi un recuit à 300°C, il est observé une bande située à 618 cm<sup>-1</sup> et qui correspond au mode vibrationnel de la liaison Zn-S [64]. Les résultats FTIR permettent donc de confirmer la présence de -(OH). La quantité correspondante est plus faible dans le cas des films qui ont subi un traitement thermique aux différentes températures de recuit, par rapport aux films natifs.



**Figure III.46 :** Spectres FTIR obtenus sur les couches minces de ZnS, après recuit à différentes températures.

On voit clairement, par comparaison des courbes du spectre, l'action du recuit sur la diminution de la quantité d'hydroxydes incorporés [70]. On y retrouve en effet, les mêmes bandes d'absorption avec cependant une différence au niveau de l'intensité d'hydroxyde. La quantité d'hydroxyde la plus faible a été observée sur la couche qui a subi un recuit à 500°C. Par contre et pour la couche mince qui a subi un recuit à 200°C, on note une forte absorption dans le domaine de 2900 à 3400  $\text{cm}^{-1}$ , liée à la présence des groupements d'hydroxydes. On peut conclure que le recuit affecte essentiellement les signaux relatifs aux hydroxydes. En outre, et d'après I. Repins et al.[158], lors de la fabrication de cellules solaires à films minces à base de CIGS, le recuit de la couche tampon déposée chimiquement ont été effectués pour éliminer les phases  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  ou  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  et améliorer la cristallisation de la couche tampon et son adhérence sur le matériau absorbant.

Le spectre IR des couches minces après recuit, montre l'existence de plusieurs pics correspondant aux différentes liaisons. Les résultats obtenus par FTIR sont récapitulés dans le tableau III.14

**Tableau III.14:** Identification des fréquences de vibration

Nombre d'onde ( $\text{cm}^{-1}$ )	Type de vibration
3425	O-H (Elongation) [59]
2921	C-H (Elongation) [63]
1634	O-H (Flexion) [62]
1164	C-O (Elongation)
618	Z-S [64]

### III.4.4. Caractérisation optique

#### III.4.4.1. Transmission optique

Pour étudier l'effet de recuit sur les propriétés optiques des couches, des mesures de transmittance ont été réalisées après chaque recuit sous air.

Les figures (III.47 et III.48) illustrent les spectres typiques de transmission optique dans le domaine UV-visible des quatre couches minces ZnS après recuit à différentes températures, en fonction de la longueur d'onde, pour les deux précurseurs utilisés. Globalement, l'allure de toutes les courbes est similaire, montrant une grande transparence [155]. On constate que la transmittance augmente avec l'augmentation de la température de recuit.

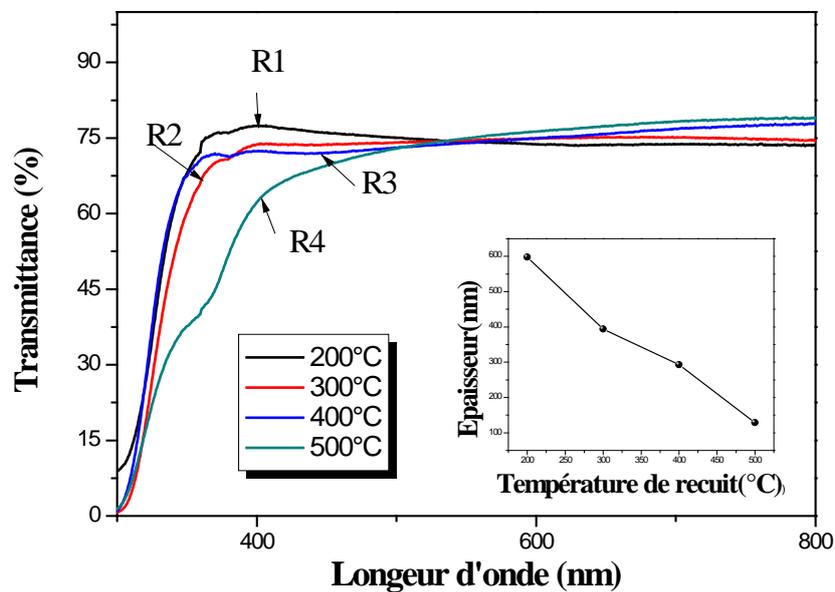
Pour le sulfate de zinc et à 200°C, la transmittance à une valeur d'environ 73,67%, qui augmente jusqu'à 77,20 % quand la température de recuit vaut 500°C. F.Gode et al. [24] ont également observé des valeurs de transmission comprises entre 66 et 82% pour les films ZnS-CBD après recuit. Donc, en augmentant la température de recuit, les films deviennent de plus en plus transparents, notamment dans le visible. De nombreuses études ont montré que le traitement de recuit améliore efficacement la transparence [156].

Dans la littérature, l'influence de la température de recuit sur les propriétés optiques des films n'est pas clairement définie. Les différents auteurs s'accordent néanmoins, sur l'obtention d'une plus grande transmittance lorsque les films sont homogènes avec peu de défauts [143]. D'après R.F. Hamid et al. [157], cette augmentation de la transmittance optique avec la température du recuit est due à l'homogénéité de la structure, la cristallinité et les épaisseurs de films. En effet, d'après les résultats de la variation de l'épaisseur en fonction de la température de recuit des films élaborés à partir de sulfate de zinc (voir le zoom en insertion sur la figure III.47), on observe que l'augmentation de la température de recuit conduit à la diminution de l'épaisseur. Le recuit provoque donc une réorganisation de la couche mince, et cela se traduit par une augmentation de la transmittance. La variation de la transmittance avec la température de recuit peut être également due à la morphologie de la surface [143]. En effet, la diminution de la transmittance dans le visible lors du recuit à 400°C des films préparés à partir de chlorure de zinc, est attribuée à la diffusion provoquée par la rugosité de surface de la couche. Ce résultat est en parfait accord avec l'observation MEB qui révèle l'aspect rugueux de notre film. Pour le même précurseur, les films fortement texturés permettent d'atteindre les valeurs de transmittance les plus élevées (supérieures à 80 %). Ainsi, la qualité cristalline des films de ZnS a une forte influence sur leur transmittance.

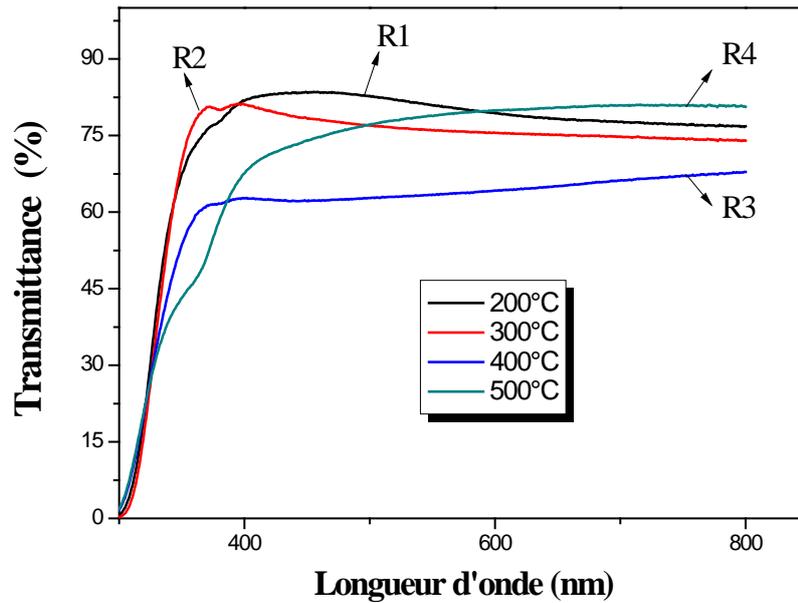
On remarque sur la figure, un début de la formation des franges d'interférence (ondulations des courbes), pour des températures de recuit de 200 et 300°C. La présence de telles franges traduit le fait que nos films sont suffisamment épais d'une part, et que les températures de recuit sont plus élevées amenant à la formation des films avec des surfaces lisses et homogènes, d'autre part. Si la surface des films est rugueuse à l'interface (film/air), les rayonnements subissent une diffusion dans plusieurs directions au lieu d'une réflexion. On peut dire donc que la température de recuit améliore les propriétés optiques des couches

minces de ZnS. Ces résultats sont comparables à ceux donnés par d'autres auteurs [158]. Par ailleurs, on remarque une chute abrupte de la transmission pour les longueurs d'ondes inférieures à 380 nm, qui correspond à l'absorption dans le ZnS suite à la transition entre la bande de valence et la bande de conduction.

En comparant les spectres des couches ZnS préparés à partir des deux précurseurs, on a remarqué que l'allure des courbes est presque semblable avec des valeurs de la transmission supérieures à 70%, ce qui confère aux couches minces de ZnS-CBD le caractère de films transparents. Une légère diminution de la transmission a été observée lors du recuit à 400°C des films préparés à partir de chlorure de zinc. D'après Fei-Peng Yu et al.[20], la formation excessive de Zn (OH)<sub>2</sub> et de ZnO peut également diminuer le facteur de transmission optique du film de ZnS, provoquant la dégradation dans la performance de l'appareil.



**Figure III.47:** Spectres de transmittance en fonction de la longueur d'onde, des films de ZnS préparés à partir du sulfate de zinc, et recuits à différentes températures.

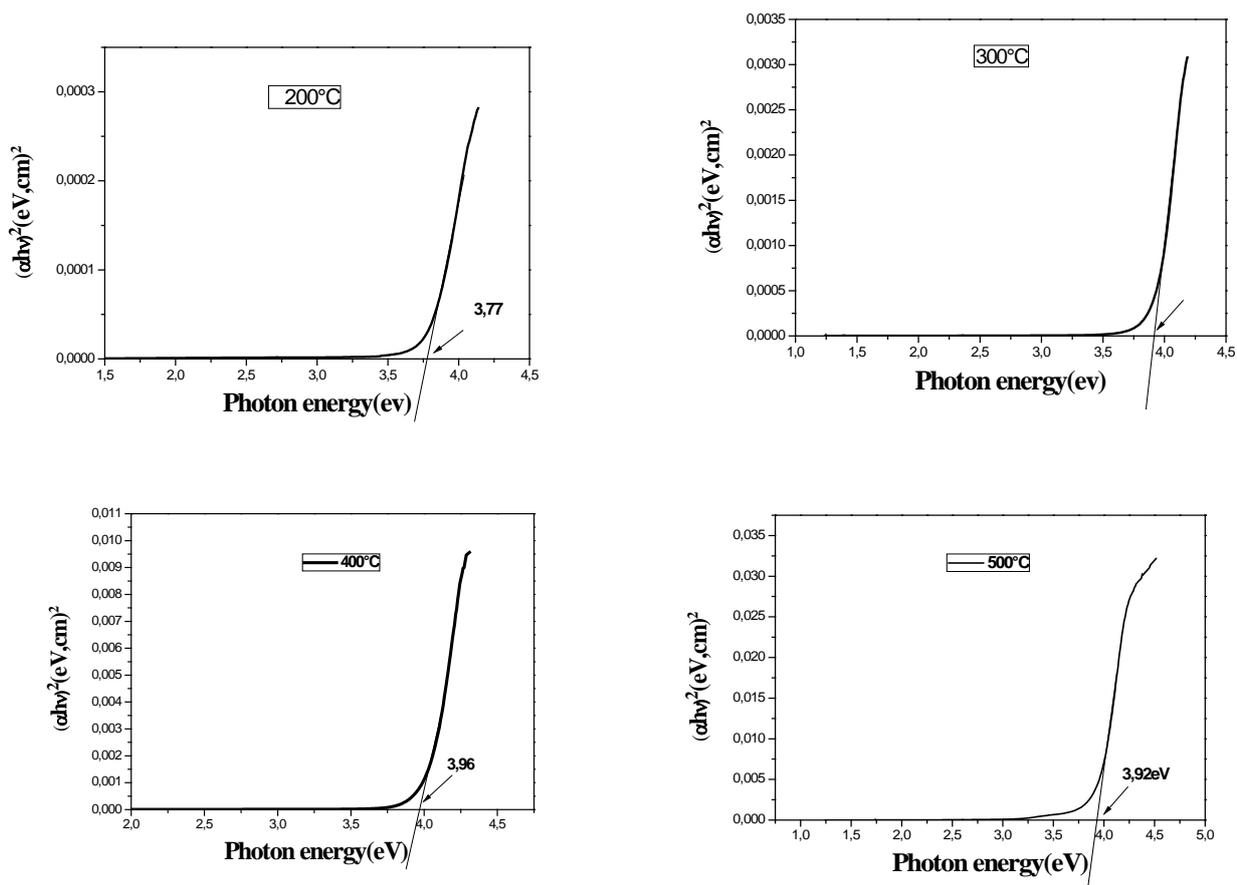


**Figure III.48:** Spectres de transmittance en fonction de la longueur d'onde des films de ZnS préparés à partir du chlorure de zinc, et recuits à différentes températures.

A partir des courbes de transmission obtenues, nous avons déterminé les paramètres optiques tels que l'énergie de gap et l'énergie d'Urbach, que nous analysons ci-après.

#### III.4.4.2. Gap optique et désordre

Les largeurs de la bande interdite sont déterminées à partir de l'extrapolation des courbes de la figure III.49 déduites des spectres de transmission des couches.



**Figure III.49:** Variations de  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de l'énergie de photon  $h\nu$  pour différentes températures de recuit, des films de ZnS déposés à partir de sulfure de zinc.

Les valeurs de l'énergie de gap en fonction de la température de recuit sont regroupées dans le tableau III.15. Comme indiqué dans le tableau, le gap optique varie entre 3,77 et 3,96 eV, pour les films préparés à partir de sulfate de zinc, et entre 3,83 et 4,07 eV pour les films préparés à partir de chlorure de zinc. Elles sont en bon accord avec les valeurs annoncées par d'autres auteurs [87].

**Tableau III.15 :** Variations du gap des films ZnS produits à partir de deux précurseurs, avant et après recuit à différentes températures.

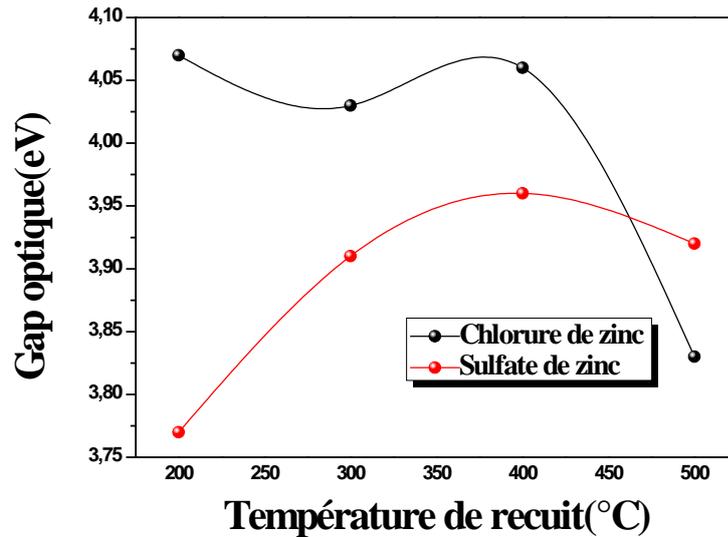
Température de recuit	Gap de ZnS (eV)	
	Précurseur ZnCl <sub>2</sub>	Précurseur ZnSO <sub>4</sub>
Non recuit	3,91	4,07
200°C	4,07	3,77
300°C	4,03	3,91
400°C	4,06	3,96
500°C	3,83	3,92

Sur la figure III.50, nous avons reporté les variations du gap optique des couches ZnS en fonction de la température de recuit pour les deux précurseurs : sulfate de zinc et chlorure de zinc.

Sur cette figure, et pour le sulfate de zinc, on remarque que le gap optique augmente avec l'augmentation de la température de recuit : l'énergie de gap passe de 3,77 à 3,96 eV, lorsque la température de recuit varie de 200°C à 400°. Cette augmentation est due probablement à la diminution des nombres de défauts, car il a été montré que la réduction des défauts diminue la densité des états localisés dans la structure de la bande et par conséquent augmente le gap optique [159,160, 169]. Le recuit provoque donc une réorganisation de la structure. Un comportement similaire a également été observé par S.S. Chiad et al.[159] qui ont signalé que cette augmentation de bande interdite peut aussi être corrélée avec la taille de grains qui augmente avec la température de recuit entraînant une diminution des défauts.

Ceci est logique car l'augmentation de la température de recuit est toujours accompagnée par l'augmentation de la taille de grains, quelle que soit la technique d'élaboration utilisée. Le même comportement a été observé par H. Amrollahi, Bioki et al.[161] sur les films minces de ZnS déposés sur du verre par la méthode d'évaporation où ils ont noté que l'énergie du gap augmente avec la température de recuit. La figure montre une légère diminution du gap pour les films recuits à 500°C. La diminution de la largeur de bande interdite à température de recuit plus élevée pourrait être causée par la phase ZnO orientée préférentiellement selon la direction  $\langle 100 \rangle$  qui apparaît au détriment de la phase ZnS dont l'intensité du pic (111) diminue. Ceci est en bon accord avec les résultats DRX qui révèlent que le film est constitué d'un mélange de deux phases cristallines. Un comportement similaire a été observé après recuit, pour des films de CdS préparés par CBD [167]. Cependant, ces valeurs du gap sont supérieures à celle du cristal massif (3,6 eV).

Comme on peut le voir également, les films élaborés à partir de chlorure de zinc ont un gap optique plus élevé. L'élargissement du gap optique dans ce cas est probablement dû à la présence de la phase secondaire ZnO. En effet, après recuit à 400°C la structure du film est constitué totalement de la phase ZnO. Il a été reporté que la nature de l'atmosphère de recuit a une grande influence sur la composition de la couche mince du sulfure de zinc. Lorsque le traitement thermique est effectué dans l'air, le film s'oxyde et par conséquent le taux d'oxygène augmente. Il s'agit ici d'une chimisorption de cet élément, ce qui est accompagné par la formation de la liaison Zn-O qui est la cause de l'élargissement du gap. Ces valeurs sont proches des valeurs du gap optique du ZnS après recuit rapportées dans la littérature [87]. Nadeem et al.[82] et H.O. AAdel et al. [162] ont trouvé la même allure mais avec des valeurs différentes.

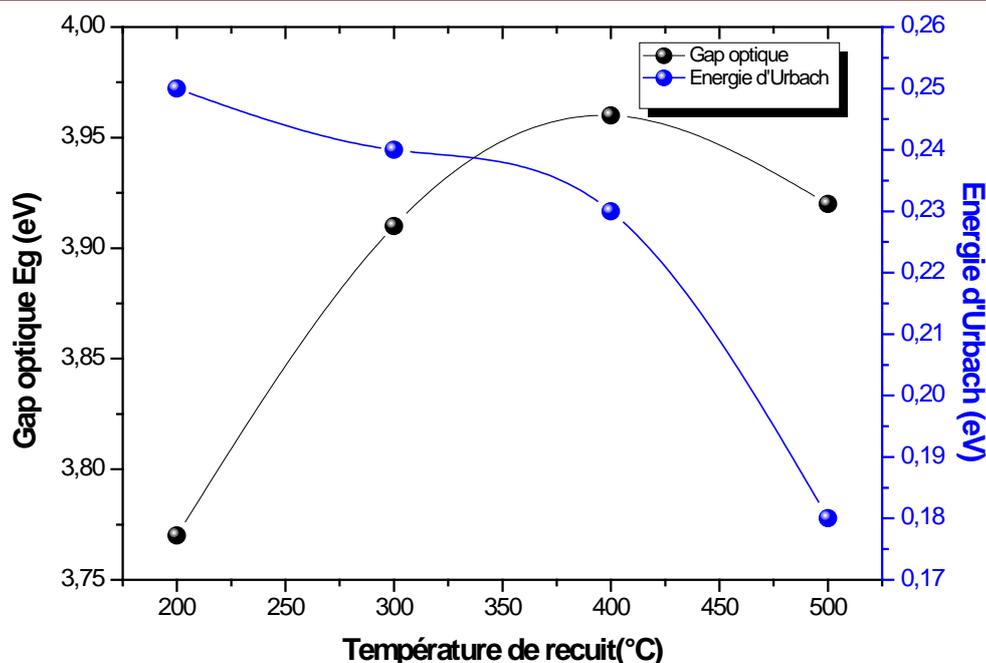


**Figure III.50 :** Variations de l'énergie de gap  $E_g$  en fonction de la température de recuit, des films de ZnS pour les deux précurseurs : sulfate de zinc et chlorure de zinc.

Sur cette même figure, nous avons présenté les évolutions de l'énergie d'Urbach, en fonction de la température de recuit, pour les films de ZnS élaborés à partir de sulfate de zinc. L'énergie d'Urbach diminue de 0,25 à 0,18 meV, quand la température de recuit augmente de 200°C à 500°C. La réduction de l'énergie d'Urbach avec l'augmentation de la température de recuit de la couche est attribuée à l'amélioration de la qualité de cette couche.

Lorsqu'on augmente la température de recuit, les atomes gagnent de l'énergie pour ajuster leur position dans le réseau cristallin, ce qui a pour conséquence une amélioration de la cristallinité des films. La température de recuit va induire un apport énergétique plus important pour les atomes pendant le processus de réarrangement.

A partir de cette figure, nous constatons que l'énergie de gap évolue dans le sens inverse de celui de l'énergie d'Urbach. Cette évolution indique que l'énergie du gap est contrôlée par le désordre dans les films. Des observations similaires sont rapportées par d'autres groupes de recherche [69].



**Figure III.51 :** Variations de l'énergie de gap  $E_g$  et de l'énergie d'Urbach, en fonction de la température de recuit, des films de ZnS préparés à partir de sulfate de zinc.

#### III.4.4.3. Indice de réfraction

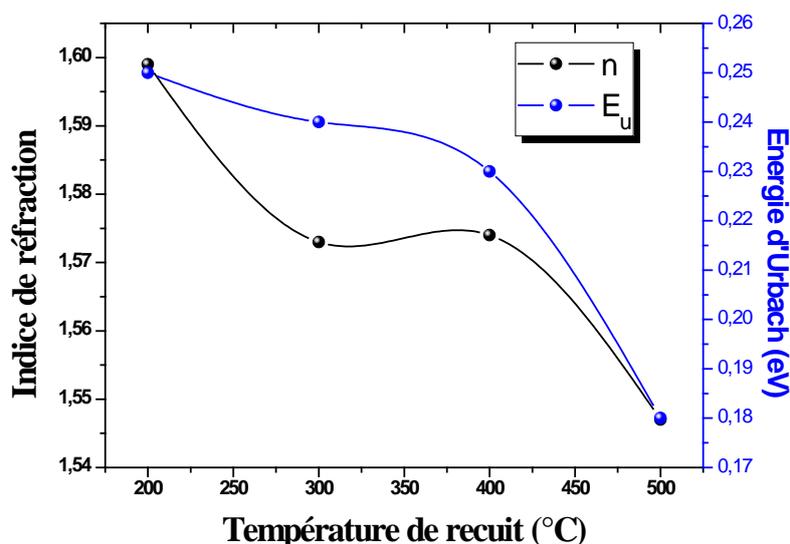
Nous avons rapporté sur la figure III.52 la variation de l'indice de réfraction en fonction de la température du recuit des films de ZnS élaborés à partir de sulfate de zinc. Les valeurs de l'indice de réfraction sont calculées à partir des spectres de transmission. Comme, on peut le constater, la valeur de l'indice de réfraction diminue avec la croissance de la température du recuit. L'indice de réfraction des films varie dans l'intervalle (1,54 – 1,59), pour les quatre températures de recuit considérées ici (200, 300, 400 et 500°C). Rappelons qu'avant recuit, l'indice de réfraction des mêmes films valait 1,50. Les chercheurs U. Gangopadhyay et al.[46] ont préparé des films minces de ZnS par la technique CBD avec différentes concentrations de thiourée, et ont constaté que l'indice de réfraction était de 2,05. Après recuit, l'indice de réfraction diminuait et était compris entre 1,45 et 1,50.

Cette diminution de l'indice de réfraction peut être principalement attribuée à l'augmentation de la taille des grains et à la nature compacte de leur alignement résultant de la diminution de la porosité des couches.

La figure III.52 montre la corrélation entre l'indice de réfraction et le désordre en fonction de la température de recuit des films ZnS élaborés à partir de sulfate de zinc. L'indice de réfraction et le désordre diminuent quand la température de recuit augmente. Selon O. L. Arena et al.[163], cette diminution de l'indice de réfraction peut être expliquée par la présence de la phase de l'oxyde de zinc vu que le recuit a été mené sous air. Ceci est en accord avec les résultats précédents issus des caractérisations XRD et FTIR. Dans notre cas, les images AFM ont confirmé que la surface des films après recuit à 400 et 500°C, est composée de la phase ZnO. On peut donc constater qu'ils sont en très bon accord avec ceux trouvés par d'autres chercheurs [46]. On observe également une diminution de l'indice de réfraction avec la

concentration d'oxygène (voir mesures EDS). Pour le film pauvre en oxygène(21%), nous obtenons un indice optique de 1,58. Pour le film enrichi en oxygène (42%), l'indice optique est 1,54.

Cette diminution de l'indice de réfraction avec l'augmentation de la température de recuit est due à la diminution globale de la réflectance suite à l'augmentation du gap optique. D'après Xiaochun et al.[164], l'augmentation du gap provoque une diminution du désordre et de la réflexion dont dépend l'indice de réfraction.



**Figure III.52 :** Variations de l'indice de réfractons et du désordre, avec la température de recuit des films de ZnS préparés à partir de sulfate de zinc.

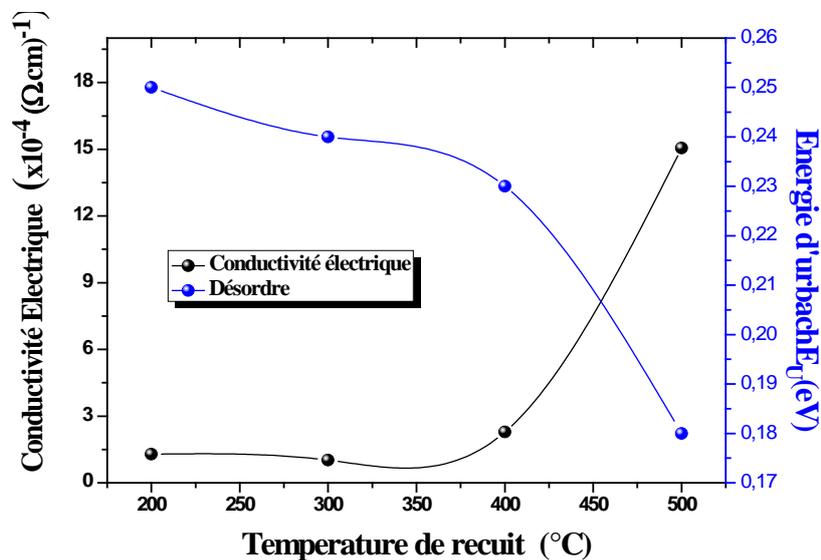
### III.4.5. Propriétés électriques

La caractérisation électrique de nos films est basée sur les mesures de la résistivité électrique. Pour cela, nous avons utilisé la méthode des quatre pointes. Les variations de la conductivité électrique en fonction de la température de recuit sont représentées sur la figure III.53. D'après cette figure, La conductivité mesurées des films ZnS déposés à partir de sulfate de zinc varie dans la gamme  $1,29 \cdot 10^{-4}$  à  $1,5 \cdot 10^{-3} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ . Ces valeurs sont plus élevées que celles rapportées dans la littérature [168], concernant le ZnS préparé par la même technique. Pour les films recuits entre 200 et 300°C, l'influence de la température de recuit est faible et la conductivité varie légèrement. Avec l'augmentation de la température du recuit et sur la même figure, on remarque que la conductivité électrique des films ZnS déposés sur les substrats en verre, augmente lorsqu'on élève la température de recuit. Cette croissance de la conductivité est liée à l'augmentation de la mobilité et la concentration des porteurs libres lorsque la taille des cristallites augmente. Les analyses AFM et par diffraction des rayons X, ont montré que la taille des cristallites a tendance à augmenter avec la température de recuit. Lorsque cette dernière augmente, la densité des joints de grains diminue en raison de la croissance de la taille des grains. Ceci provoque une diminution des centres de piégeage des

porteurs de charge et par conséquent une augmentation de la conductivité électrique et une diminution de la résistivité.

La contribution de la région du joint de grain aux propriétés électriques diminue à mesure que la taille des grains augmente. Ce comportement des couches vis-à-vis du recuit a été observé par d'autres chercheurs. Dans leur travail sur des couches de ZnS-CBD, J. Vidal et al. [142] ont montré que la diminution de la résistivité électrique après recuit était liée à l'augmentation de la taille des cristallites et à l'augmentation de la mobilité des porteurs de charge. Un tel comportement a été aussi signalé par C.A. Estrada et al. [165], lors de l'étude des propriétés électriques des couches minces de SnSe en utilisant la technique CBD. Donc, la microstructure est un facteur important influençant la mobilité des porteurs et la résistivité électrique. De plus, la mesure de la rugosité de la surface des films recuits à 500°C, montre qu'elle diminue. Par conséquent, le nombre des pièges de l'oxygène diminue suite à la diminution de la surface effective. Ceci mène à l'augmentation de la conductivité.

Sur cette même figure, on note que lorsque le désordre diminue la conductivité électrique augmente. Autrement dit, ils varient d'une manière inverse. En effet, l'augmentation de la conductivité est une conséquence de la diminution du désordre. M.F. Malek et al. [166], ont montré que l'énergie fournie au cours du traitement thermique, aide à la diffusion des atomes absorbés sur le substrat et accélère la migration des atomes vers des positions énergétiques favorables. Donc, la température de recuit donne lieu à un apport énergétique plus important pour les atomes pendant le processus de réarrangement.



**Figure III.53** : Variations de la conductivité électrique en fonction de la température de recuit, des couches ZnS préparées à partir de sulfate de zinc.

Des mesures de conductivité réalisées sur les films déposés à partir de chlorure de zinc après recuit sont reportées dans le tableau III.16. D'après ces valeurs mesurées, le film brut présente une faible conductivité qui est grande justifiée par la quantité de défauts présents sachant qu'il est amorphe.

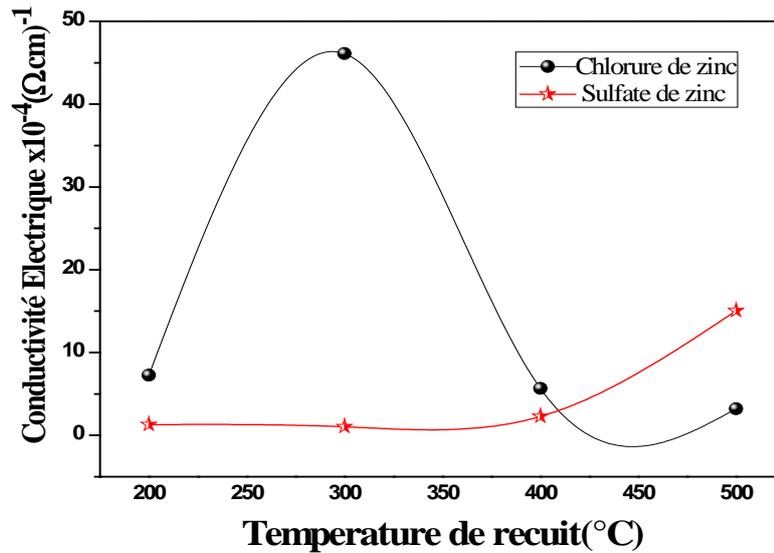
Le traitement thermique de nos films s'est traduit par une augmentation de la conductivité. L'augmentation remarquable de cette conductivité est due probablement à l'amélioration de la qualité cristalline[163] de nos films comme en témoignent les caractérisations par DRX. En effet, augmentation de la taille des grains induit une augmentation de la mobilité des porteurs. Cette dernière augmente quand il y a moins de joints de grains qui agissent comme des pièges pour les porteurs libres et comme des barrières contre le transport. Le maximum de conductivité après recuit, est atteint pour le dépôt recuit à 300°C avec une valeur de  $4,65.10^{-3}(\Omega.cm)^{-1}$ . Ce film possède la valeur de résistance ( $R_S$ ) la plus faible.

**Tableau III.16 :** Relevés de la conductivité des films de ZnS préparées à partir de chlorure de zinc, pour diverses températures de recuit

Température de recuit (°C)	Conductivité ( $(\Omega.cm)^{-1}$ )	
	Avant recuit	Après recuit
200	1,16.10 <sup>-4</sup>	7,26.10 <sup>-4</sup>
300		46,51.10 <sup>-4</sup>
400		2,50.10 <sup>-4</sup>
500		3,20.10 <sup>-4</sup>

Il est important de noter que les films qui ont subi un recuit à des températures plus élevées que 300°C, font ressortir une conductivité décroissante avec l'augmentation de la température de recuit jusqu'à atteindre une valeur minimale. La diminution remarquable de cette conductivité est due à l'oxydation des couches lors du recuit à l'air. En effet, durant le recuit à l'air, l'oxygène gazeux s'adsorbe à la surface de la couche de ZnS en piégeant les électrons qui s'y trouvent, provoquant un accroissement de la hauteur de la barrière. Cet oxygène pourrait jouer le rôle d'impuretés acceptrices. Ce phénomène induit une diminution de la concentration de porteurs libres dans le matériau et par conséquent une forte diminution de la conductivité.

Le film qui a subi un recuit à 500°C est fortement texturé (confirmé par les résultats DRX). Or, une structure texturée est accompagnée par l'augmentation du nombre de grains et par conséquent la contribution des joints de grains devient importante ce qui fait réduire la conductivité électrique. La variation de conductivité électrique avec la température de recuit des films déposés à partir de chlorure de zinc a une forme d'une cloche, elle augmente avec la température de recuit, passe par un maximum à 300 °C, puis diminue (figure III.54).



**Figure III.54 :** Variation de la conductivité électrique en fonction de la température de recuit des couches ZnS préparées à partir des deux précurseurs.

### III.5. Effet du multi-dépôt

Afin d'étudier l'effet de l'épaisseur sur la qualité des films de ZnS, nous avons procédé à plusieurs dépôts ZnS (un, deux ou trois dépôts successifs). Sous les mêmes conditions expérimentales : les paramètres de dépôt utilisés ici sont les mêmes que ceux de l'étude précédente : le temps et la température du bain sont donc 90 min et 80°C respectivement. Notre objectif est de mener une étude comprehensive sur l'effet du nombre de dépôt sur les propriétés physiques de couches minces de ZnS. La solution est homogénéisée par agitation magnétique. L'agitation pendant le dépôt a permis d'assurer une distribution homogène des réactifs dans la solution.

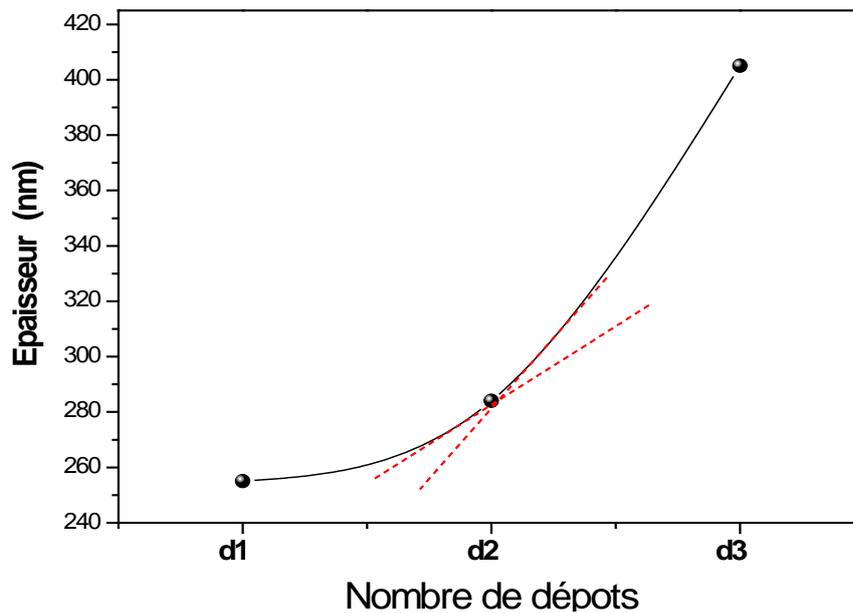
#### III.5.1. Cinétique de croissance des films ZnS

La figure III.55 représente la variation de l'épaisseur des films ZnS en fonction du nombre de dépôt. Comme on peut le voir, l'évolution de l'épaisseur est une fonction croissante du nombre de dépôt, elle passe de 255 nm à 405 nm, ce qui est expliqué par l'apport progressive de matière déposée sur substrat. On observe qu'à partir de deux dépôts, il y a un changement dans le mécanisme de croissance qui augmente le taux de dépôt. Ce phénomène est illustré par le changement de la pente de la courbe.

Nous avons constaté qu'au-delà de ce nombre de cycles, cette épaisseur commence à diminuer, ce comportement a été expliqué par la dissolution du film dans le bain après saturation.

D'après A. Goudarzi et al [70], l'optimisation de l'épaisseur de la couche tampon est essentielle pour améliorer la performance globale des cellules solaires, en évitant les

dommages causés par ZnO dans le processus de dépôt par pulvérisation durant la fabrication de ces cellules solaires.

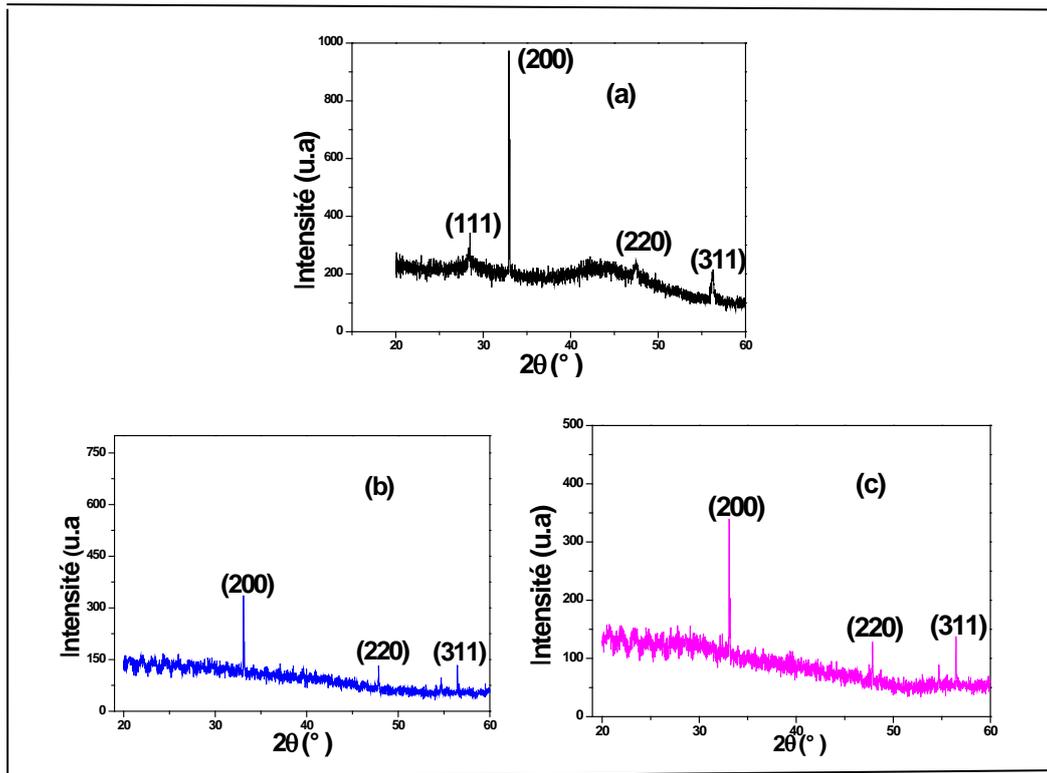


**Figure III. 55 :** Variation de l'épaisseur des couches minces de ZnS, en fonction du nombre de dépôts à partir de sulfate de zinc.

### III.5.2. Propriétés structurales

La figure III.56 montre l'ensemble des spectres de diffraction de rayons X des films minces de sulfure de zinc, réalisés pour différents nombres de dépôts (un (d1), deux (d2) et trois dépôts successifs (d3)). Les dépôts ont été systématiquement effectués à une température de 80°C. Cette figure montre que dans le cas du substrat silicium, tous les spectres sont composés de plusieurs pics identifiés tels que : (111), (200), (220) et (113). Cela suggère que les films de ZnS obtenus sont des films polycristallins, avec un pic intense à  $2\theta = 33,09^\circ$ , qui correspond au plan (200) correspondant à l'orientation préférée de la phase cubique de  $\beta$ -ZnS (JCPDS carte N°55-0566), comme il a été rapporté par autres chercheurs [169]. Aussi, tous les échantillons ayant subi un multi-dépôt ont gardé la même structure cubique, et la même orientation préférentielle des grains selon la direction  $\langle 200 \rangle$ .

Les couches minces de sulfure de zinc obtenues après un dépôt sont mieux cristallisées qu'après deux et trois dépôts. La structure cristalline montre qu'après un dépôt, les pics (111) et (200) qui correspondent à la phase cubique sont plus intenses et plus prononcés comparativement à deux ou trois dépôts. En conclusion, nous pouvons dire que la meilleure cristallinité est obtenue pour le film mince après un seul dépôt. Nous pouvons observer également que seuls les pics liés à la structure du ZnS sont présents, aucun pic indiquant la formation de l'oxyde n'est observé.



**Figure III.56:** Spectres de DRX des films de ZnS après :  
(a) Un dépôt; (b) Deux dépôts ; (c) Trois dépôts.

#### a-Taille des cristallites et contraintes :

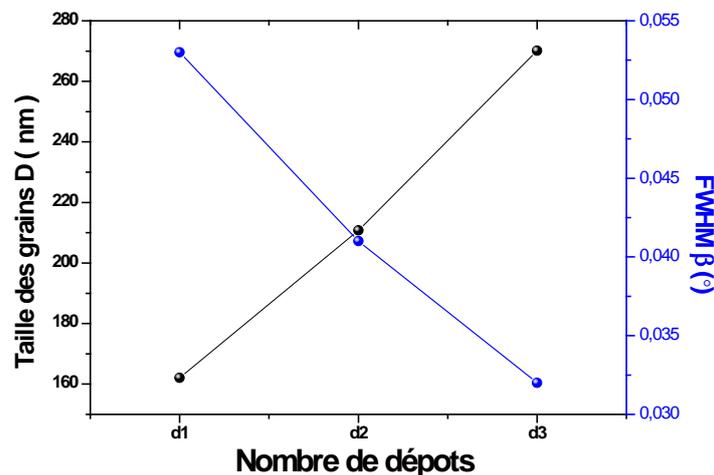
La taille des cristallites a été calculée à partir de la largeur à mi-hauteur du pic (200) en appliquant la formule de Scherrer (voir chapitre II.18). Le tableau III.17 et la figure III.57 représentent les propriétés structurales, calculées suivant l'axe  $a$  dans la direction préférentielle  $\langle 200 \rangle$ , à partir des diffractogrammes de la figure III.56.

**Tableau III.17 :** Propriétés structurales des films de ZnS déposés sur monosilicium pour différents nombres de dépôts, calculées à partir des diffractogrammes.

Nombre de dépôts	2θ [degré]	FWHM [degré]	Distance inter-réticulaire [nm]	Paramètre de maille $a$ [Å]	Taille des grains $D$ [nm]	Contrainte interne [Pa]
<b>d1</b>	33,078	0,053	2,704	5,40	162,1	$2,19 \cdot 10^{-4}$
<b>d2</b>	33,095	0,041	2,7035	5,41	210,8	$1,698 \cdot 10^{-4}$
<b>d3</b>	33,092	0,032	2,7037	5,407	270,1	$1,325 \cdot 10^{-4}$

La diminution de la largeur à mi-hauteur (FWHM : full width at half maximum) est généralement un signe d'une amélioration de la qualité du cristal, cela se traduit par une augmentation de la taille des grains des films. Dans la Figure III.57, nous avons rapporté la variation de la taille des cristallites et la largeur à mi-hauteur (FWHM) du pic (200) en fonction du nombre de dépôts. On remarque une augmentation de la taille des grains avec une augmentation du nombre de dépôts. Cette croissance de la taille des cristallites résultant de la diminution de la valeur à mi-hauteur (FWHM) du pic (200), est attribuable à l'augmentation de l'épaisseur des films. La plus grande taille calculée correspond à la couche d'épaisseur 405nm, donc à la plus grande épaisseur. Dans ce cas, le temps de déposition (60+25+25) min est plus long, ainsi les grains ont plus de temps pour grossir. Ce résultat est en concordance avec d'autres travaux utilisant le même procédé de déposition.

Nous observons également un décalage du pic de diffraction vers les grands angles lorsque le nombre de dépôts augmente. Une modification de la position du pic de diffraction peut mettre en évidence une modification des contraintes internes dans les films. La position théorique du pic de diffraction de l'orientation <200> du ZnS cubique est à  $2\theta = 33,062^\circ$ .



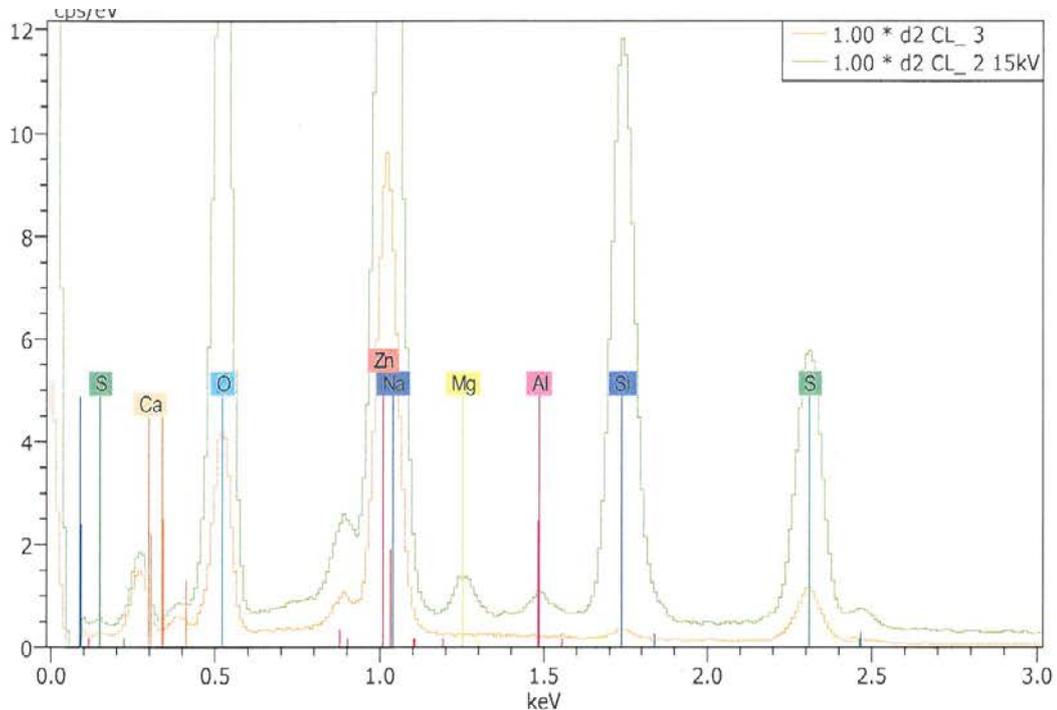
**Figure III.57 :** Variations de la taille des grains et de la largeur à mi-hauteur (FWHM) du pic(200) en fonction du nombre de dépôts.

### III.5.3.Analyse de la composition

#### III.5.3.1.Caractérisation EDS

L'étude de la composition élémentaire de la couche ZnS après deux dépôts par la méthode EDS, nous a permis de l'analyser qualitativement et quantitativement. Le spectre représenté sur la figure III.58, montre la présence des éléments zinc et soufre constituant le film de ZnS avec des intensités différentes. Les autres éléments présents dans le spectre tels que : O, Si, Mg, Na, Cl, proviennent du substrat. On remarque que le taux du soufre est plus faible que celui du zinc, ce qui serait peut-être lié au caractère volatil du soufre. On note aussi la présence d'oxygène en grande quantité. Cela est attribué à l'humidité absorbé pendant le lavage. Ce résultat est confirmé par l'analyse effectuée par spectroscopie infrarouge à

transformer de Fourier (FTIR) qui a montré la présence de pics forts et larges de vibration de la liaison O-H.



**Figure III.58 :** Spectres EDS des couches minces de ZnS préparées avec deux dépôts.

### III.5.3.2. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

La caractérisation FTIR des films minces de ZnS, élaborés par le bain chimique est utilisé pour confirmer la présence des groupes fonctionnels et les espèces chimiques adsorbées. La figure III.59 représente le spectre typique des films ZnS déposés sur des substrats de silicium monocristallin. Ces spectres montrent la transmittance infrarouge des films ZnS déposés, en fonction du nombre de dépôts. Le pic au voisinage de  $670\text{ cm}^{-1}$  est attribué à la présence de ZnS [170]. Le groupe fonctionnel d'hydroxyle (OH) apparaît dans une large bande s'étalant de  $3200$  à  $3600\text{ cm}^{-1}$ . L'apparition de ce groupe est confirmée par la présence des liaisons C-O dans l'intervalle  $1000$ - $1110\text{ cm}^{-1}$ .

D'autres pics liés aux différentes formes d'adsorption d'oxygène apparaissent au voisinage de  $1700\text{ cm}^{-1}$  et sont caractéristiques de la liaison C=O. la vibration de liaison C-H apparaît entre  $2850$  et  $3000\text{ cm}^{-1}$ , tandis que la liaison N=N est située entre  $2300$  et  $2480\text{ cm}^{-1}$ . D'autres pics attribués à la liaison C-H peuvent être relevés dans la bande  $1364$ - $1475\text{ cm}^{-1}$ .

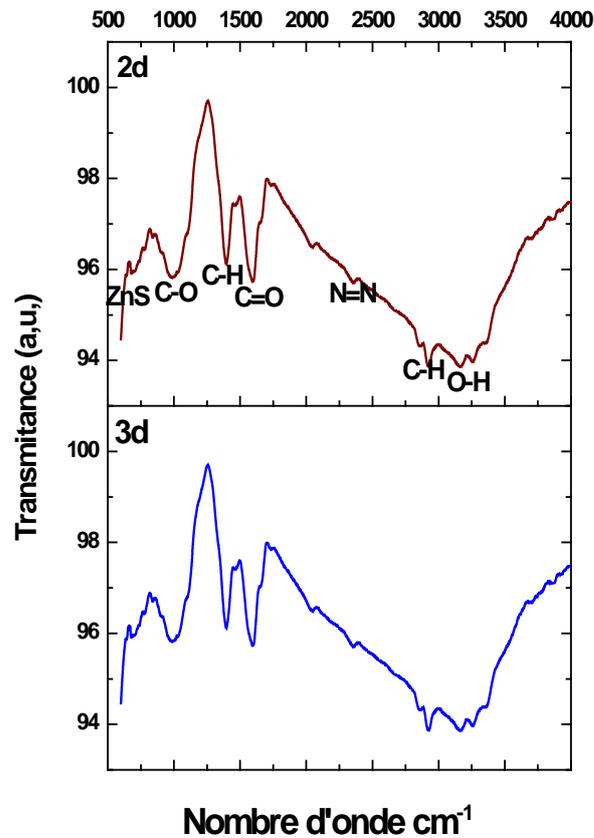


Figure III.59: Spectre FTIR typique des couches ZnS en fonction du nombre de dépôt.

III.5.4.Caractérisation morphologique par microscopie MEB

L’observation des surfaces des couches minces au microscope électronique à balayage permet la vérification de l’homogénéité des films, la forme des grains et des agrégats ainsi que l’analyse quantitative des couches. D’après la figure III.60, la surface des films est désordonnée et dense. La non-homogénéité et la présence d’agrégats en surface confirme le mélange des deux mécanismes, ion par ion et cluster par cluster, par lequel ces films sont obtenus. La taille des grains obtenus et observée par MEB, est estimée à 42.2 nm après deux dépôts et environ 20 nm après un seul dépôt.

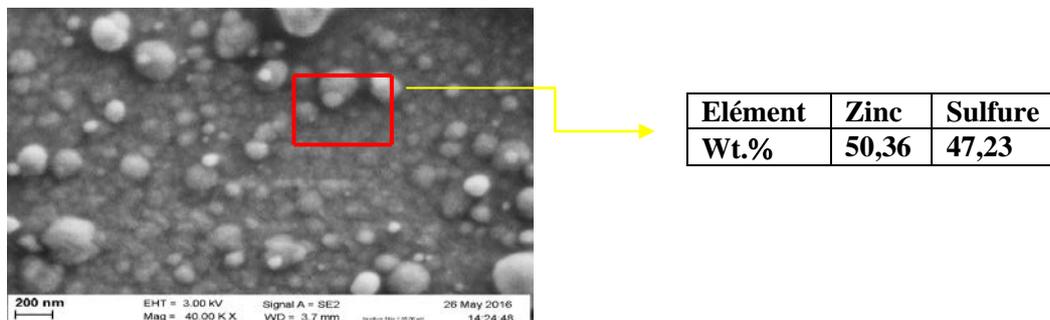


Figure III.60: Images tirées du MEB des couches de ZnS élaborées à partir de sulfate de zinc après deux dépôts.

### III.5.5. Propriétés optiques

Nous avons analysé par spectrophotométrie les couches minces de sulfure de zinc, élaborées sur le substrat de verre, pour différents nombres de dépôts.

#### III.5.5.1. Transmittance

Les propriétés optiques ont été déterminées en mesurant les spectres de transmission dans le domaine de l'UV- visible. La théorie et l'expérience ont montré que la transmission optique est directement liée au nombre et à l'épaisseur des couches déposées [171,172].

Les spectres de transmission  $T(\lambda)$  des films minces de ZnS sont présentés sur la figure III.61. Cette figure montre que toutes les couches ont une grande transparence dans le domaine du visible (400 nm- 800 nm) avec une transmission maximale pour la couche mince élaborée après trois dépôts. Ce résultat est très important car notre but est de préparer des films transparents servant comme couche tampon dans les cellules solaires.

Dans le domaine de forte absorption ( $\lambda < 350$  nm), correspondant à l'absorption intrinsèque du sulfure de zinc, on remarque que le front de transmission du matériau ZnS varie légèrement avec le nombre de dépôts. Ce comportement est directement lié à la valeur de l'énergie du gap direct qui varie légèrement avec le nombre de dépôts. La présence des franges d'interférences très peu contrastées, dans les films minces et réalisés après trois dépôts, témoigne d'une bonne homogénéité et d'une bonne uniformité de l'épaisseur des couches minces élaborées. A partir des courbes de transmission obtenues, nous avons pu déterminer les paramètres optiques suivants : l'énergie de gap et l'énergie d'Urbach.

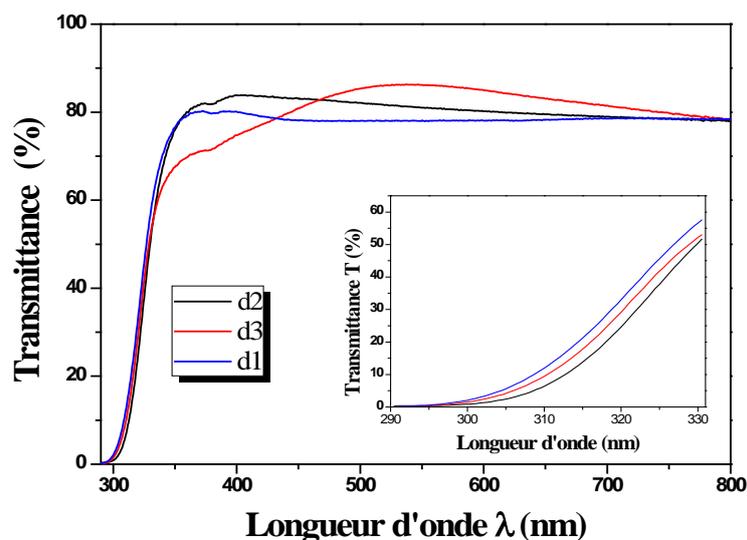
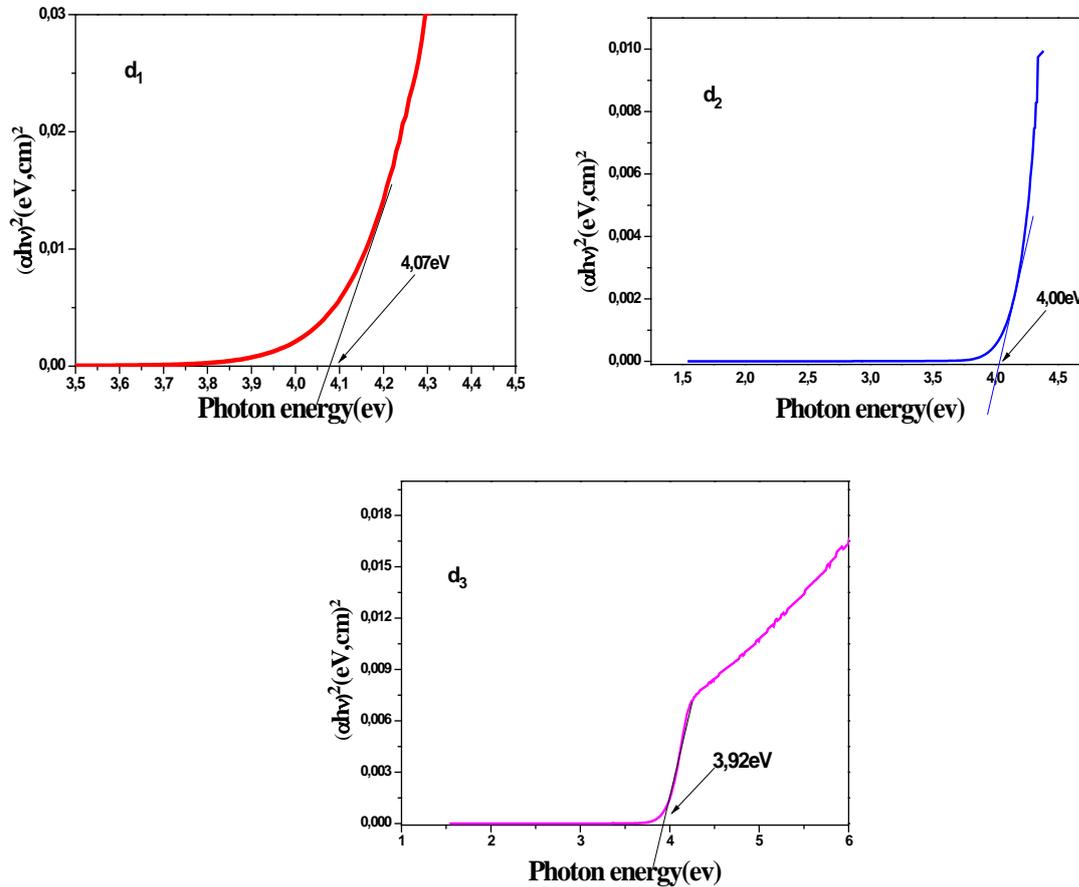


Figure III.61: Spectres de transmission des couches minces de ZnS en fonction du nombre de dépôts.

### III.5.5.2. Gap optique ( $E_g$ ) et désordre ( $E_u$ ) :

Le gap optique des couches ZnS pour différents nombres de dépôts, a été déterminé à partir de l'évolution de  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de l'énergie d'irradiation  $h\nu$ . Nous obtenons une droite dont l'intersection de l'extension avec l'axe des abscisses permet de déterminer  $E_g$ .



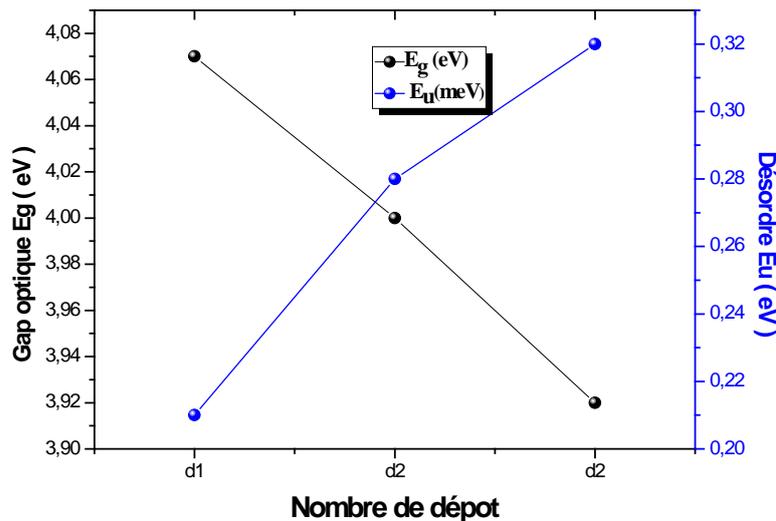
**Figure III.62 :** Variations de  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de  $h\nu$ , pour la détermination du gap des couches minces de ZnS déposées à différents nombres de dépôts à partir de sulfure de zinc.

Les courbes qui présentent l'évolution de  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de  $h\nu$  sont illustrées sur la figure III.62. Nous constatons que  $E_g$  est une fonction décroissante du nombre de dépôts. La valeur du gap diminue de 4,07eV pour les films élaborés en un seul dépôt, à 4,00eV pour les films élaborés après deux dépôts et à 3,92 eV pour ceux produits après trois dépôts. La variation de la largeur de la bande interdite est en accord avec ce qui est rapporté dans la littérature [55]. Cette réduction de la valeur du gap optique est due à l'augmentation de l'épaisseur, sachant qu'on relève des comportements opposés des deux grandeurs. Ceci serait lié à l'augmentation de la taille des grains quand l'épaisseur augmente comme on le voit dans le tableau III.18. Donc, lorsque la taille des grains croît le gap optique diminue. Ce résultat est conforme à ceux rapportés dans la littérature [25-27].

**Tableau III.18:** Variations du gap et de la taille des grains des films de ZnS pour différents nombres de dépôts.

Nombre dépôts	Epaisseur (nm)	Gap optique (eV)	Taille des grains D (nm)
un dépôt	255.0	4.07	20
deux dépôts	283.4	4.00	42.2

L'influence du nombre de dépôts sur l'énergie du gap optique et le désordre des couches minces de ZnS est représentée sur la figure III.63. D'après cette figure, on constate qu'il existe une relation inverse entre le gap optique et l'énergie d'Urbach. Quand le nombre de dépôts augmente, l'énergie de gap optique décroît et l'énergie d'Urbach de nos couches augmente. M.M. Abbas et al. [149], au cours de leur étude des couches minces PbS déposées par voie chimique, ont observé l'augmentation du désordre  $E_u$  avec l'épaisseur des films. Ce fait a été attribué à l'augmentation des défauts et des états localisés dans le gap optique.



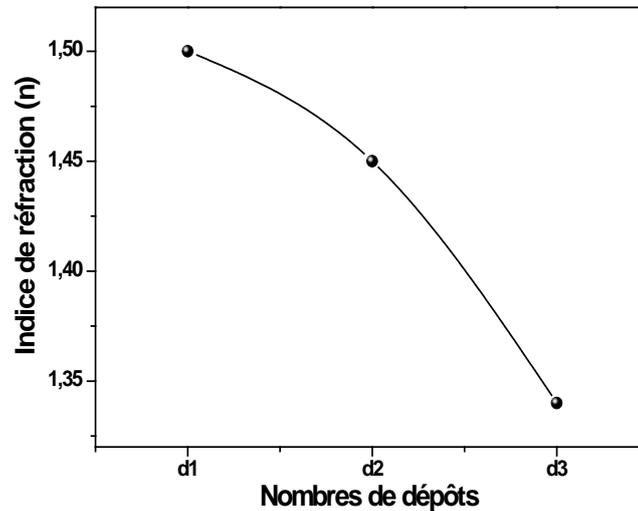
**Figure III.63 :** Variations du gap optique et de l'énergie d'Urbach des couches de ZnS en fonction du nombre de dépôts.

### III.5.5.3. Indice de réfraction

L'indice de réfraction  $n$  est un paramètre physique important lié aux interactions atomiques microscopiques. La figure III.64 montre la variation de l'indice de réfraction en fonction du nombre de dépôts des couches minces ZnS. D'après cette figure, on remarque que l'indice de réfraction diminue quand le nombre de dépôts des couches minces ZnS augmente.

Cette diminution est cohérente avec une augmentation de la taille des grains et donc de la rugosité en surface avec une augmentation d'épaisseur des films, cela entraîne une variation

dans la compacité des films qui à son tour réduit la vitesse de la lumière dans le matériau en couche mince et puis mène à une diminution de l'indice de réfraction.



**Figure III.64 :** Variation de l'indice de réfraction en fonction du nombre de dépôts des couches minces ZnS.

### III.6.Conclusion

Ce travail de thèse est la première étude au laboratoire sur le dépôt de ZnS. Au cours de cette étude, nous avons mis en évidence l'influence des différents paramètres de dépôt à savoir le temps de dépôt la température du bain, le recuit et la multi-déposition sur les propriétés structurales, morphologiques, électriques et optiques des films de ZnS déposés par CBD. Les autres paramètres de dépôt tels que le pH et la concentration de l'agent complexant ont été fixés. Nous avons évalué l'impact du changement de processus de croissance sur leurs propriétés. Les différentes analyses nous ont permis de déduire que la croissance dans un bain de sulfate de zinc se fait par le processus ion par ion tandis qu'elle suit un mécanisme cluster par cluster et ion par ion (mécanisme mixte) lors des dépôts avec le chlorure zinc. Les images AFM confirment également que l'augmentation du temps de dépôt ou de température du bain induit des changements importants dans le processus de croissance des films ZnS en commençant par le processus ion par ion. Au fur et à mesure que le temps de dépôt ou de température du bain augmente le processus cluster par cluster est dominant.

L'analyse DRX a révélé que le dépôt des films sur des substrats de monosilicium est de nature polycristalline, de structure cubique d'orientation préférentielle  $\langle 200 \rangle$ , tandis qu'aucune autre phase secondaire (parasite) n'est détectée. L'étude de l'effet du recuit à l'air sur ces couches de ZnS préparées à partir de sulfate de zinc sur substrat de verre, pour des températures de recuit supérieures à 200°C, présente également une structure cubique. L'intensité du pic (111) diminue avec l'augmentation de la température de recuit. On observe

l'émergence de la phase secondaire ZnO, dont l'intensité augmente avec l'augmentation de la température de recuit. Cependant, la cristallinité des couches ZnS obtenues sur substrat de silicium est meilleure que celle des films déposés sur substrat de verre. On a une diminution de la qualité cristalline avec la diminution de la température de recuit (200°C) jusqu'à l'obtention de films amorphes correspondant aux fortes concentrations en oxygène (49%).

L'étude morphologique par MEB et AFM indique que l'état de surface des films dépend du mécanisme de croissance des films ZnS : ion par ion, cluster par cluster ou la combinaison entre les deux. La transmittance, quant à elle, peut être maîtrisée par la qualité cristalline et l'état de surface des couches. Cependant les films ZnS-CBD présentent une bonne transparence optique, qui atteint une moyenne de plus de 75% dans la région du visible. On peut déduire que plus l'épaisseur des couches augmente plus la transmission diminue. Les films fortement texturés ou amorphes permettent d'atteindre les valeurs de transmittance les plus élevées. Ainsi, la qualité cristalline et la composition chimique des films de Zn(O,S) ont une forte influence sur leur transmittance. Dans notre étude, une forte concentration en oxygène et une forte texturation ou une absence de structuration (film amorphe) favorisent l'obtention de fortes valeurs de transmittance. Les films Zn(O,S) à faible teneur en oxygène (21%) ou non texturés présentent par contre de faibles valeurs de transmittance. Nous avons déterminé l'énergie du gap optique des films de Zn(O,S) par spectroscopie UV visible. Les valeurs de gap varient entre 3,83 et 4,07 eV. Il est clair que le phénomène de diffusion des électrons libres dans les films dépend de la taille des grains dans ces films. En effet, plus la taille des grains cristallins est faible plus est important le nombre de joints (accroissement de la résistivité). Donc, la différence de valeurs de la conductivité des films ZnS-CBD est due dans ce cas, à la microstructure. La variation de la conductivité peut être également expliquée par l'effet de l'épaisseur du film. L'étude des propriétés électriques a donné une conductivité d'ordre de  $10^{-4}(\Omega \text{ cm})^{-1}$ .

## Référence du chapitre III

- [1] Q. Liu, M. Guobing, A. Jianping, *Applied. Surface. Science* 254 (2008) 5711.
- [2] P.K. Nair, M.T.S. Nair. *Journal. Phys. D: Applied. Physics* 23 (1990) 150.
- [3] S. Tec-Yam, J. Rojas, V. Rejo'n, A.I. Oliva *Materials Chemistry and Physics* 136 (2012) 386
- [4] A. Akkari, synthèse et caractérisations physico- chimiques des couches minces de sulfure d'étain en vue de leur application dans des dispositifs photovoltaïque, Thèse de Doctorat, Université de Montpellier II France
- [5] S. W. Shin, G.L. Agawane, M. G. Gang, A.V. Moholkar, J.H. Moon, J. H. Kim, J. Y. Lee, *Journal of Alloys and Compounds* 526 (2012) 25.
- [6] S.D. Sartale, B.R. Sankapal, M. Lux-Steiner, A. Ennaoui, *Thin Solid Films* 480(2005) 168.
- [7] S.W. Shin, S.R. Kang, J.H. Yun, A.V. Moholkar, J.H. Moon, J.Y. Lee, J.H. Kim, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 95 (2011) 856.
- [8] K. Yamaguchi, T. Yoshida, D. Lincot, H. Minoura, *Journal. Physics. Chemistry. B* 107 (2003) 387.
- [9] K. Deepa, K.C. Preetha, K.V. Murali, A.C. Dhanya, A.J. Ragina, T.L. Remadevi, *Optik* 125 (2014) 5727.
- [10] S. Tec-Yam, J. Rojas, V. Rejo'n, A.I. Oliva, *Materials Chemistry and Physics* 136 (2012) 386.
- [11] P.A. Luque, M.A. Quevedo-Lopez, A. Olivas, *Materials. Letters* 106 (2013) 49.
- [12] R.W. You. *Advances in Technology Innovation* 2(2016) 95.
- [13] D. Soubane, Élaboration et caractérisation des films absorbeurs I-II-VI<sub>2</sub> (CuInSe<sub>2</sub>, CuInS<sub>2</sub>, CuIn(Se,S)<sub>2</sub> et Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>), film buffer I-VI CdS et nano fenêtre optique ZnO, destinés à la fabrication des cellules solaires à faible coût de revient, Thèse de Doctorat, Université Ibn-Zohr, faculté des sciences Agadir. Maroc.
- [14] R. Zein, I. Alghoraibi, *International Journal of ChemTech Research*, 6(2014)3220.
- [15] T. Liu, H. Ke, H. Zhang, S. Duo, Q. Sun, X. Fei, G. Zhou, H. Liu, L. Fan, *Materials Science in Semiconductor Processing* 26 (2014) 301.
- [16] V. B. Sanap, B. H. Pawar, *Chalcogenide Letters*, 7 ( 2010) 227.
- [17] G. Kitaev, S. Mokrushin, A. Uritskaya, Z. Kolloidn, 27 (1965) 51.
- [18] L. Tingzhi, L. Yangyang, K. Huan, *Journal of Materials Science & Technology* 32(2016)207.
- [19] P. Roy, J. R. Ota, S.K. Srivastava, *Thin Solid Films* 515 (2006) 1912.
- [20] Fei-Peng Yu, Sin-Liang Ou, Pin-Chuan Yao, *Journal of Nanomaterials* (2014) 7.
- [21] G. Liang, P. Fan, C. Chen, *J Mater Sci: Mater Electron* 26 (2015) 2230.
- [22] D.A. Johnston, M.H. Carletto, K.T.R. Reddy et al, *Thin Solid Films* 403 (2002) 102.
- [23] L.M. Zhou, N. Tang, S.M. Wu, *Surf. Coat. Technol.* 228 (2013) 146.
- [24] F. Göde, C. Gümüs, M. Zor, *Journal of Crystal Growth* 299 (2007) 136
- [25] K. H. Choi, J. Y. Kim, Y.S. Lee, H.J. Kim, *Thin Solid Films* 341(1999) 152.
- [26] L. Neveux, D. Chiche, J. Perez-Pellitero, L. Favergeon, A.-S. Gay, M. Pijolat, *Phys. Chem.* 15 (2013) 1532.
- [27] L.X. Shao, K.H. Chang, H.L. Hwang, *Appl. Surf. Sci.*, 212 (2003) 305.
- [28] R. Sahraei, G. Motedayen Aval, A. Baghizadeh, M. Lamahi-Rachti, A. Goudarzi, M.H. Majles Ara, *Materials Letters* 62 (2008) 4345.

- [29] I. J. Gonz'alez-Panzo, P. E. Mart'ın-V'arguez, A. I. Oliva, *Electrochemical Society*, 161 (2014) 761.
- [30] K. Kihara and G. Donnay, *The Canadian Mineralogist*, 23 (1985) 647.
- [31] I.K. Liudmila, V. Makhova, R. Szaran, N. Aschkenov, M. Schubert, T. Chase, *Phys. Status Solidi 2* (2005) 1206.
- [32] Ü.Özgür, Ya. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S. J. Cho, H. Morkoç, *Journal of applied physics* 98 (2005) 041301.
- [33] N.R.Aghamalyan, E.K. H.Goulanian, R. K. Hovsepyan, E.S.Vardanyan, A.F.Zerrouk, *phys.stat.sol 3*(2003) 425.
- [34] Z. Limei, T. Nan, Sumei Wu, Xiaofei Hu, Yuzhi Xue, *Physics Procedia* 22 (2011) 354.
- [35] S. Kundu, C.O. Larry Isen, *Thin Solid Films* 471 (2005) 298.
- [36] A. Kassim, S. Nagalingam, H.S. Min, N. Karrim, *Arab. J. Chem.* 3 (2010) 243.
- [37] G. Nabiyouni, R. Sahraei, M. Toghiany, M. H. Majles Ara, K. Hedayati, *Rev. Adv. Mater. Sci.* 27(2011) 52.
- [38] M. Habib Ullah, I. Kim, Chang-Sik Ha, *Mater. Lett.* 61 (2007) 4267.
- [39] B. Bhaskarjyoti, P.K Kalita, *Res. J. Physical Sci.* 01(2013) 2.
- [40] M. Kilani, Etude de l'effet du dopage et du traitement thermique sur les propriétés optoélectroniques des couches minces d'In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> utilisées comme fenêtre optique dans les dispositifs photovoltaïques, Thèse de Doctorat, Université de Tunis El Manar Faculté des Sciences de Tunis.
- [41] J. Cheng, D. F. Fan, H. Wang, B. W. Liu, Y. Zhang, H. Yan, *Semiconductor Science and Technology* 18 (2003) 676.
- [42] R. Nomura, T. Murai, T. Tokosaki, H. Matsuda, *Thin Solid Films* 4(1995) 271.
- [43] V. B. Sanap, b. H. Pawar. *optoelectronics and advanced materials* 5 (2011) 530 .
- [44] R. Vishwakarma, *J. Theor. Appl. Phys.* (2015) <https://doi.org/10.1007/s40094-015-0177-5>.
- [45] J.A. Thornton, *J. Vac. Sci. Technol* 11 (1974) 666.
- [46] U. Gangopadhyay, K. Kim, S.K. Dhungel, H. Saha, J. Yi, *Adv. OptoElectron* 5 (2007) 18619
- [47] X.D. Gao, X.M. Li, *Thin Solid Films* 468 (2004) 43.
- [48] A. Bayer, D.S. Boyle, P. O'Brien, *J. Mater. Chem.* 12 (2002) 2940.
- [49] K. Bouzid, Elaboration et caractérisations des couches minces ZnO par pyrolyse-pulvérisation par ultrasons et applications, Thèse de Doctorat, Université de Ouargla
- [50] Z. Limei, X. Yuzhi, LI. Jianfeng, *Journal of Environmental Sciences Supplement* (2009) 76
- [51] T. Nakada, M. Mizutani, Y. Hagiwara, A. Kunioka, *Solar Energy Mater. Solar Cells* 67 (2001) 255.
- [52] S. Kalyanasundaram, K. Panneerselvam, V. Senthil Kumar, *Asia pacific journal of research* 1( 2013) 2320.
- [53] A. M. AL-Diabata, N. M. Ahmeda, b, M.R. Hashima, b, K.M. Chahroura, M. Bououdina, *Procedia Chemistry* 19 ( 2016 ) 485 .
- [54] T. Ben Nasr, N. Kamouna, C. Guasch, *Materials Chemistry and Physics* 96 (2006) 84.
- [55] N. Kamoun Allouche, T. Ben Nasr, *Materials Chemistry and Physics* 123 (2010) 620.

- [56] R. N. Bhattacharya, M. A. Contreras, G. Teeter, Japanese Journal of Applied Physics: Letters B 43(2004)1475.
- [57] P. Uday Bhaskar, G. Suresh Babu, Materials Chemistry and Physics 134 (2012) 1106.
- [58] S. Ummartyotin, N. Bunnak, Solid State Sciences 14 (2012) 299.
- [59] B. Mokili, Y. Charreire, R. Cortes, D. Lincot, Thin Solid Films, 288(1996)21.
- [60] S.S. Kawar, B.H. Pawar, J. Mater. Sci. Mater. Electron 21 (2010) 906.
- [61] K. Nakamoto, Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, 5 ed. John Wiley, New York, 1997.
- [62] S.B. Qadri, Physical Review B 44 (1999) 153.
- [63] M. L. Larsson, A. Holmgren, W. Forsling, Langmuir 16(2000) 8129.
- [64] H. Yang, J. Zhao, L. Song, Materials Letters, 57(2003) 2287.
- [65] K. Nagamani, N. Revathi, P. Prathap, Y. Lingappa, K. T. Ramakrishna Reddy, Curr. Appl. Phys, 12(2012)380.
- [66] M. Kuppayee, G. K. Vanathi Nachiyar, V. Ramasamy Appl. Surf. Sci. 257(2011)6779
- [67] S. Ilcan, M. Caglar, Y. Caglar, Materials Science-Poland, 25(2007)711
- [68] B. Long, S. Cheng, H. Zhou, ECS Solid State Letters, 3 (2014)140.
- [69] T. Ben Nasr, N. Kamoun, M. Kanzari, R. Bennaceur, Thin Solid Films, 500(2006)4.
- [70] A. Goudarzi, G.M. Aval, R. Sahraei, H. Ahmadpoor, Thin Solid Films 516 (2008) 4953.
- [71] H. Haddad, A. Chelouche, D. Talantikite, H. Merzouk, F. Boudjouan, D. Djouadi, Thin Solid Films 589 (2015) 451
- [72] M. Dhanam, B. Kavitha, Chalcogenide Letters 6(2009) 299.
- [73] H. Gajendiran, S. V. M. N. Krishnan, Int J Adv Engg Tech V (2016)1191.
- [74] Q. Liu, G.B. Mao, Surf. Rev. Lett. 16(2009) 895
- [75] Hennayaka, H. H.S. Lee, Thin Solid Films (2013) 86.
- [76] M.A. Rafa, N. Rousdy, J Philosophical Magazine Letters 90(2010) 113.
- [77] D. Kumara, G. Agarwal, B. Tripathi, D. Vyas, V. Kulshrestha, Journal of Alloys and Compounds, 484(2009) 463.
- [78] Y. Bouznit, Etude des couches minces II-VI nanostructurées pour des applications optoélectroniques Université de Jijel - Algérie.
- [79] A. U. Ubale, V. S. Sangawar, D. K. Kulkarni, Bull. Mater. Sci 30(2007) 147.
- [80] L.M. Abduljabbar, Iraqi J. Laser Part 13 (2014) 29.
- [81] A. Yildirim, A. Aytunc, A. Aykut, Physica E 41 (2009) 1365.
- [82] M. Nadeem, W. Ahmed, Turk. J. Phys. 24 (2000) 651.
- [83] C.D. Lokhande, P.S. Patil, H. Tributsch, A. Ennaoui, Sol. Energy Mat. Sol. Cells 55 (1998) 379.
- [84] C.D. Lokhande, H.M. Pathan, M. Giersig, H. Tributsch, Appl. Surf. Sci. 187 (2002) 101.
- [85] X. Zhou, Z. Li, Z. Li, S. Xu. Front. Chem. China 3(2008) 18.
- [86] S. Siebentritt, Sol. Energy 77 (2004) 767.
- [87] A. Djelloul, M. Adnane, Y. Larbah, S. Hamzaoui, Optoelectronics and Advanced Materials 18(2016) 136.

- [88] R. Wei You, Y. Pei Fu, *Advances in Technology Innovation*, 2( 2016) 95.
- [89] X. K. Zhao, J. H. Fendler, *J. Phys. Chem.* 95(1991) 3716.
- [90] H. Abdullah, N. S. S. Shaari, *World Applied Sciences Journal* 19 (2012)1087.
- [91] B. Elidrissi, M. Addou, M. Regragui, A. Bougrine, A. Kachouane, J.C. Bernède, *Mater. Chem. Phys* 68 (2001) 175.
- [92] A. Wei, J. Liu, M. Zhuang, Y. Zhao, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 16 (2013)1478.
- [93] H. Ke, S. Duo, T. Liu, Q. Sun, C. Ruan, X. Fei, J. Tan, S. Zhan, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 18 (2014) 28.
- [94] Dube R H 1960 *Photoconductivity of solids* (New York: Wiley) p. 233
- [95] Ramaiah, K.S, *J. Mater. Sci., Mater. Electron.* 11 (2000) 269.
- [96] H. Rezagholipour Dizaji, A. Jamshidi Zavaraki, M. H. Ehsani, *Chalcogenide Letters* 8 (2011)231.
- [97] B. Birouk, D. Madi, *Appl Phys A* 104 (2011)739
- [98] Ubale, Kulkani, *Bull Mater Sci* 28 (2005) 43.
- [99] J. M. Dona, J. Herrero, *J. Electrochem. Soc* 141(1994) 205.
- [100] A. Djelloula, M. Adnane, *Algerian Journal of Research and Technology* September, A.J.R.T 1 (2016) 1
- [101] X.D. Liu, J.T. Wang, J. Zhu, *Mater Sci.* 29(1994)929.
- [102] Y.Z. Wang, G.W. Qiao, X.D. Liu, B.Z. Ding, Z.Q. Hu, *Mater Lett* 17(1993)152.
- [103] S.S Kale, U.S. Jahav, C.D. Lokhande, *Indian J. Pure and Appl. Phys.* 34(1996)324.
- [104] O. Erken, M. Gunes, D. Ozaslan, C. Gumus, *Indian Journal of Pure & Applied Physics*, 55 (2017) 471.
- [105] Y. Benkhetta, A. Attaf, H. Saidi, A. Bouhdjar, H. Benjdidi, I.B. Kherchachi, M. Nouadji, N. Lehraki, *Optik* 127 (2016) 3005.
- [106] C. Bugot, *Elaboration d'oxydes et de sulfures à grande bande interdite pour les cellules photovoltaïques à base de Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> par dépôt chimique en phase vapeur par flux alternés (ALD) activé par plasma*, Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie
- [107] Wei. Long Liu, Chang. Siao. Yang, Shu. Huei Hsieh, Wen. Jauh. Chen, *Applied Surface Science* 264 (2013) 213.
- [108] A. Mondal, T.K. Chaudhuri, P. Pramanik, *Sol. Energy Mater* 7 (1983) 431.
- [109] K.L. Chopra, S.R. Das, *Thin Film Solar Cells*, Plenum Press, New York, 1983.
- [110] G. Liang, P. Fan, C. Chen, J. Luo, J. Zhao, D. Zhang, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 26 (2015) 2230.
- [111] K. Huan, S. Duo, T. Liu, Q. Sun, C. Ruan, X. Fei, J. Tan, S. Zhan, *Materials Science in Semiconductor Processing* 18 (2014) 28.
- [112] N. Bouguila, D. Bchiri, M. Kraini, A. Timoumi, I. Halidou, K. Khirouni, S, *J Mater Sci: Mater Electron*, DOI 10.1007/s10854-015-3659-y
- [113] W. Vallejo, M. Hurtado, G. Gordillo, *Electrochimica Acta* 55 (2010) 5610.
- [114] L. Wenyi, C. Xun, C. Qiulong, Z. Zhibin, *Materials Letters* 59 (2005) 1.
- [115] P. O'Brien, J. Mc. Aleese, *J. Mater. Chem* 8 (1998) 230.
- [116] P. U. Bhaskar, G. S. Babu, Y. B. Kishore Kumar, Y. Jayasree, V. Sundara Raja, *Mater. Chem. Phys* 134 (2012)1106.
- [117] C. Hubert, N. Naghavi, A. Etcheberry, O. Roussel, D. Hariskos, M. Powalla, O. Kerrec, D. Lincot, *Phys. Stat. Sol. (a)* 205 (2008) 2335.
- [118] H.H. Afifi, S.A. Mahmoud, A. Ashour, *Thin Solid Films* 263 (1995) 248.
- [119] H. Moualkia, S. Hariech, M. S. Aida, N. Attaf, E.L. Laifa, *J. Phys. D* 42 (2009).

- [120] Q. Liua, M. Guoark, Y.D. Choi, *Mater. Chem. Phys* 77 (2002) 254.
- [121] G. Hodes, *Chemical Solutions Depositions of semiconductor films*, Marcel Dekker, Inc., New York (2002) 20.
- [122] S. Zumdahl, *Chemistry*, 5th ed., Houghton Mifflin, USA, (2000)559.
- [123] Y. Zhang, X.Y. Dang, J. Jin, T. Yu, B.Z. Li, Q. He, F.Y. Li, Y. Sun, *Appl. Surf. Sci* 256 (2010) 6871.
- [124] H. Tang, K. Prasad, R. Sanjines, P. E. Schmid, F. Levy, *J. Appl. Phys*75(1994) 2042.
- [125] L. Wenyi, C. Xun, C. Qiulong, Z. Zhibin, *Materials Letters* 59 (2005) 1.
- [126] J. Sun, T. Yang, G. Du, G. Liang, J. Bian, L. Hu, *Appl. Surf. Sci.* 253 (2006) 2066.
- [127] B. S. Rema devi, R. Raveendran, A. V. Vaidyan, *Pramana journal of physics* 68 (2007) 679
- [128] R. G. Kaufman , P. Dowbor, *J. Appl. Phys* 10 (1974) 4487.
- [129] M. Kuppayee , G. K. Vanathi Nachiyar, V Ramasamy, *Appl. Surf. Sci.* 257(2011) 6779
- [130] L. Zhang, *Key Eng. Mater* 602(2014) 966
- [131]K. Ranchandran, P. Philominathan. *Applied Surface Science* 255(2009) 5736.
- [132]C. Ray, K. Karanjai, D. DasGupta, *Thin Solid Films* 350 (1999) 72.
- [133]T.P .Rao, M.C.S.Kumar, S.A.Angayarkanni, M.Ashok, *Journal of Alloys and Compounds* 485(2009)413
- [134]A. Ndiaye, I. Youm, *Journal des Sciences*, 1 (2001) 38.
- [135] D. Lincot, R. Ortega-Borgees, M. Froment, *Philos. Mag. B* 68 (1993)185.
- [136] S.M. Park, T. Ikegami, K. Ebihara, *Thin Solid Films* 513 (2006) 90.
- [137] L.E. Brus, *J. Phys. Chem* 90 (1986) 2555.
- [138] J.M. Nedeljkovic, M.T. Nenadovic, O.I. Micic, A.J. Nozik, *J. Phys.Chem* 90 (1986) 12.
- [139] Chin-Yu Yeh, Z. W. Lu, S. Froyen, A. Zunger, *Phys. Rev. B*, 46(1992)10086.
- [140] S. W. Shin, S. R. Kang, K.V. Gurav, J. H. Yun, J.H. Moon, J. Y. Lee, J. H. Kim, *Solar Energy* 85 (2011) 2903.
- [141] H. Lekiket, M.S. Aida, *Mater. Sci. Semicond. Process*16 (2013) 1753.
- [142] J. Vidal, O. Vigil, O. D. Melo, N. Lopez, O. Z. Angel, *Mater. Chem. Phys* 61(1999)139.
- [143] H. Ahn, Y. Um, *Journal of the Korean Physical Society* 67(2015) 1045.
- [144] J. Lee, S. Lee, S. Cho, S. Kim, I.Y.P.R. Reddy, I. Forbes, R.W.Miles, *Thin Solid Films* 403 (2002) 102.
- [145] A.I. Inamdar, S. Lee, D. Kim, K.V. Gurav, J.H. Kim, H. Im, W.Jung, H. Kim, *Thin solid Films* 537(2013)36.
- [146 ] H. Benamra, Thèse magister, Université Mohamed Khider – Biskra, (2013).
- [147 ] B.S. Yun, Jun. Ho. Kim, *Journal of the Korean Physical Society* 53(2008) 331.
- [148] T. Kucukomeroglu, E. Bacaksiz, C. Terzioglu, A. Varilci, *Thin Solid Films* 516 (2008) 2913.
- [149] M.M. Abbas, A.Ab.M. Shehab, A.K. Al-Samuraee, N.A. Hassan, *Thin Films Energy Procedia* 6 (2011) 241.
- [150] K. R.Murali, S. Kumaresan, *Chalcogenide Letters* 6 (2009)17.

- [151] T. T. John, C. S. Kartha, K.P. Vijayakumara, T. Abeb, Y. Kashiwaba, *Vacuum* 80 (2006) 870.
- [152] R. Sahraei, G. M. Aval, A. Goudarzi, *J. Alloys Compd.* 466 (2008) 488.
- [153] L. Yang, Caractérisation de couches minces de ZnO élaborées par la pulvérisation cathodique en continu, Thèse de Doctorat, Université du Littoral Côte D'opale.
- [154] M. Sridharan, M. Mekaladevi, S.K. Narayandass, D. Mangalaraj, H.C.Lee, *Cryst. Res. Technol.* 39 (2004) 328.
- [155] A. Antony, K.V. Murali, R. Monoj, M.K. Jayaraj, *Mater. Chem Phys.* 90 (2005) 106.
- [156] D. H. Oh, Y. S. No, S.Y. Kim, W. J. Cho, J.Y. Kim, T.W. Kim, *Journal of Ceramic Processing Research* 12 (2011) 488.
- [157] R.F. Hamid, R.F. G. Mohsen, H. Ali, S. Hadi, *Mater. Res. Bull.* 42 (2007) 487.
- [158] I. Repins, B. Contreras, C. Egaas, J. Dehart, C. Scharf, B. Perkins, R. Noufi, *Res. Appl.* 16 (2008) 235
- [159] S.S. Chiad, W.A. Jabbar, *Journal of the Arkansas Academy of Science*, 65 (2011)
- [160] A. Zaier, A. Meftah, A.Y. Jaber, A.A. Abdelaziz, M.S. Aida, *Journal of King Saud University .Science* 27 (2015) 356
- [161] H. Amrollahi Bioki, M. Borhani Zarandi, *International Journal of Optics and Photonics (IJOP)* 5 (2011).
- [162] H.O.A. Adel, D.J. Mustafa, *Journal of Applied Physics* 6 (2014) 27.
- [163] O. L. Arena, M. T. S. Nair, P. K. Nair, *Semicond. Sci .Technol* 12 (1997) 1323.
- [164] Xiaochun. Wu, Lai.F, Lin. Y, Huang. Z Chen. R, (200, *Proc of Spie*, 6722 (2007) 1. 18.
- [165] C.A. Estrada, P.K. Nair, M.T.S. Nair, R.A. Zingaro, E.A. Meyers, *J. Electrochem. Soc.* 141 (1994) 803.
- [166] M.F. Malek, M.H. Mamat, M.Z. Musa, *Journal of Alloys and Compounds* 610 (2014) 575.
- [167] Z. A. Rizwan, MS. Mohd .Ghazali, A. Jafari, F. Din, R. Zamiri, *Int J Mol Sci*, 12 (2011) 1293.
- [168] F. Ozutok, K. Erturk, V. Bilgin, *Acta Physica Polonica A*, 121 (2012)
- [169] A. Dhupar, S. Kumar, V. Sharma, J.K. Sharma, *Materials Science-Poland*, 37 (2018) 368.
- [170] D.A Reddy, C .Liu, R.P. Vijayalakshmi, B.K. Reddy, *J. Alloy. Compd.*, 582 (2014) 257.
- [171] J. H. Lee, *J. Electroceram.* 23 (2009) 512.
- [172] M. Sahal, B. Hartiti, B. Mari, A. Ridah, M. Mollar, *Afrique science* 02 (2006) 245.

### Conclusion générale et perspectives.

Le travail présenté dans cette thèse concerne la synthèse et la caractérisation de matériau semiconducteur binaire à base de sulfure (ZnS), déposées en milieu basique par CBD (Chemical Bath Deposition). L'objectif principal de ce travail était d'étudier l'optimisation du Zn(O,S) pour une utilisation en tant que couches tampons dans les cellules photovoltaïques à base de Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>. Nous avons synthétisé par voie chimique le ZnS en solution en présence de l'agent complexant citrate trisodique. Le procédé CBD s'est imposé comme méthode de synthèse, en effet cette technique non coûteuse, non toxique et facile à manipuler, permet un contrôle précis des propriétés structurales, électriques et optiques, mais également de la composition des matériaux. Les études d'ordre cristallographique, morphologique, électrique et optique, faites par diffraction des rayons X, par microscopie à force atomique (AFM) et microscopie électronique à balayage (MEB), par la méthode des quatre pointes ainsi que par spectrophotométrie, ont montré que les couches minces de sulfure de zinc obtenues sont structurellement, morphologiquement et électriquement influencées par les conditions expérimentales telles que : le temps de dépôt, la température du bain, la nature du substrat (amorphe (verre) ou cristallisé (silicium)), par un éventuel traitement thermique (recuit) ainsi que par le nombre de dépôts.

Tout d'abord, l'optimisation du temps de dépôt a constitué la première étape de ce travail, en utilisant deux précurseurs et deux types de substrats :

❖ L'étude par diffraction aux rayons X faite sur des films de ZnS préparés par CBD sur des substrats de verre a montré que ces films sont dans l'ensemble amorphes et ne présentent aucun pic de diffraction de ZnS. Ceci est probablement dû au fait que les faibles températures de dépôt ne permettent pas de franchir la barrière énergétique de formation de la couche ZnS. Par contre, le dépôt de ces films réalisés à différents temps de dépôt sur des substrats de silicium a révélé que ces couches minces sont de nature polycristalline, de structure cubique d'orientation préférentielle  $\langle 200 \rangle$ , aucune autre phase secondaire (parasite) n'est détectée. Cette étude a montré l'influence que peut avoir le substrat sur les propriétés des matériaux déposés et l'intérêt d'une telle étude. L'évaluation de la taille moyenne des grains et de l'épaisseur des couches minces ont montré que ces paramètres sont nettement influencés par le temps de dépôt. L'augmentation du taux de déposition est due à l'accroissement de la cinétique des réactions pendant la croissance des films. Nous avons pu confirmer que la couche mince ZnS préparée à partir de chlorure de zinc possède des grains de taille plus grande, présentant ainsi une meilleure cristallinité. La meilleure cristallisation de ces couches minces a été obtenue pour un temps de dépôt égal à 90 min. Cette évolution de la taille des grains avec l'augmentation du temps se traduit par une diminution des contraintes présentes dans les couches. L'étude de l'effet de la nature du précurseur de ZnS, ont confirmé que les films déposés avec le sulfate de zinc ont un taux de croissance plus grand que celui obtenu pour les films déposés avec le chlorure de zinc. La variation du taux de croissance est due à la différence dans les réactions en surface lors du dépôt et aux enthalpies de dissociation de chaque solution. Les différentes analyses, nous ont permis de déduire que la croissance dans un bain de sulfate de zinc se fait par le processus ion par ion.

❖ L'analyse de la morphologie par MEB de la surface des couches minces de ZnS pour différents temps de dépôt, a montré qu'elle est meilleure lorsque le substrat est du silicium monocristallin que lorsqu'il est à base de verre, et les grains y sont plus compacts. Les images MEB ont montré également que durant le temps primaire de dépôt, a lieu la formation d'un film uniforme avec des cristallites à faible taille. Avec un temps de déposition prolongé, la réaction homogène dépasse celle hétérogène et le mécanisme cluster par cluster devient graduellement dominant. La croissance de cette couche externe s'est produite par l'adsorption directe des clusters de ZnS à partir de la solution. L'analyse EDAX de la composition de nos échantillons effectuée sur plusieurs zones, a montré qu'elle contient bien les éléments de Zinc et de Soufre. La faible teneur en soufre relevée est probablement liée à la volatilité de cet élément. L'analyse des résultats de la spectroscopie de transmission optique dans le visible a montré que tous les échantillons possèdent une bonne transparence dans le visible et peuvent être utilisés comme couche tampon dans les cellules solaires à base de CIS. Il a été observé que la transmittance diminue avec la durée du dépôt, ce qui est probablement causée par l'augmentation de l'épaisseur des films avec la durée du dépôt. La largeur de la bande interdite a été déterminée et il en résulte qu'elle varie entre 3,87 et 4,074 eV, ce qui est raisonnable et reste dans la gamme des valeurs rapportées dans la littérature. Par ailleurs, l'analyse électrique a montré une augmentation de la conductivité avec l'augmentation du temps de dépôt. Cette augmentation est due à la diminution du désordre dans le réseau du film.

Pour approfondir notre étude, nous avons entrepris dans cette deuxième partie de ce travail, l'étude des couches ZnS-CBD en fonction de la température de dépôt :

❖ Les couches ZnS élaborées par la technique CBD à différentes températures sur substrat de silicium, sont de meilleure qualité cristalline. Ces films déposés à partir de la solution de sulfate de zinc ou de chlorure de zinc sont tous polycristallins et appartiennent à la structure cubique avec  $\langle 200 \rangle$  comme axe d'orientation préférentiel de croissance. L'évolution de la morphologie des films de ZnS a été analysée par MEB, de manière qualitative. Nous observons une augmentation de la taille des grains et de la rugosité de surface avec l'augmentation de l'épaisseur. La composition chimique par spectroscopie d'absorption infrarouge a montré que les couches préparées à partir de sulfate de zinc contiennent effectivement plus de soufre et d'hydroxyde que celle préparés à partir de chlorure de zinc. L'analyse optique dans le domaine visible a fait ressortir que nos films sont transparents, avec une transmittance variant entre 60 et 85 %. Les films obtenus à partir de sulfate de zinc sont les plus transparents relativement aux autres films préparés à partir de chlorure de zinc. Ceci a été attribué à l'énergie de dissociation du sulfure de zinc qui est plus faible que celle de chlorure de zinc. Il a été en outre observé que la surface de tous les films était compacte, dense et rugueuse, avec une rugosité augmentant lorsqu'on élève la température de dépôt. Cela confirme que le mécanisme de croissance des couches minces ZnS élaborées à faible température est régi par le mécanisme ion par ion (surface plus lisse), alors que pour les températures de dépôt élevées, le mécanisme de croissance transformait en cluster par cluster. Les images AFM de la surface des couche sont confirmé que la rugosité augmente avec l'augmentation de la température du bain. Ceci est d'un grand intérêt pour le

fonctionnement optique du dépôt, sachant qu'il permet d'allonger le parcours des photons et d'augmenter les chances d'absorber la lumière pour libérer des porteurs de charge. La caractérisation électrique, quant à elle, a montré que la conductivité des films ZnS, préparés à partir de sulfate de zinc à différentes températures pendant 90 min, diminue avec l'augmentation de la température du bain. Les résultats ont montré que les propriétés électriques sont très sensibles à la microstructure puisque la hauteur des barrières de potentiel existante entre les grains, dépend essentiellement de la morphologie de la surface (taille des grains) et des conditions de synthèse.

❖ L'étude de l'effet du recuit à l'air sur les couches ZnS élaborées par la technique CBD à partir de sulfure de zinc sur substrat de verre, a montré que pour une température de recuit de 200°C, le spectre ne présente aucun pic, ce qui indique que les films sont amorphes. Pour des températures de recuit supérieures à 200°C, les spectres révèlent que ces films présentent une structure cubique. L'étude du pic dominant montre qu'il diminue en intensité avec l'augmentation de la température de recuit. De plus, on observe l'émergence de la phase secondaire ZnO. Son intensité croît avec l'élévation de la température de recuit. On remarque ainsi, que pour un recuit à 400°C, la phase ZnO apparaît au détriment de la phase ZnS. Les échantillons élaborés à partir de chlorure de zinc et ayant subi le traitement de recuit à 300°C, ont gardé la même structure cubique (sphalérite). Par ailleurs, l'oxydation à 500°C des films durant 1 heure est caractérisée par la coexistence des deux phases ZnO et ZnS, avec une structure cubique de ZnS et une structure hexagonale du ZnO. La phase ZnS est majoritaire, le pic (111) de ZnS est plus intense. Le recuit thermique fournit l'énergie nécessaire aux atomes pour se déplacer vers les positions stables. L'émergence de la phase secondaire ZnO, fait suite au processus d'oxydation issu de la contamination en oxygène contenu dans l'air et l'eau. L'oxydation à 400 et 500°C, durant 1 heure, est caractérisée par une forte présence de la phase ZnO, témoignant d'une oxydation évidemment plus prononcée. Le traitement thermique favorise la coalescence des cristallites en apportant de l'énergie au réseau, ceci a pour conséquence de rendre la surface plus rugueuse et d'augmenter le diamètre des grains. Les images 2D nous ont permis de confirmer l'augmentation de la taille des grains avec la température de recuit. Le spectre IR des couches minces après recuit montre que le recuit affecte essentiellement les signaux relatifs aux hydroxydes. L'étude morphologique montre que la température de recuit a une influence marquée sur la rugosité des couches minces ZnS. En augmentant la température de recuit, les films deviennent de plus en plus transparents, notamment dans le visible, La formation excessive de Zn(OH)<sub>2</sub> peut diminuer le facteur de transmission optique du film de ZnS. Dans notre étude, une forte concentration en oxygène et une forte texturation ou une absence de structuration (film amorphe) favorisent l'obtention de fortes valeurs de transmittance.

❖ L'étude de la conductivité électrique en fonction de la température de recuit, a montré qu'elles varient dans le même sens. Ceci est directement lié à la qualité cristalline de la structure du ZnS qui est fortement liée au type de précurseur cationique. En revanche, les recuits post-dépôt à l'air dégradent les propriétés électriques du matériau à cause de l'oxydation générée à la surface de la couche. Donc, les traitements thermiques à l'air que nous avons effectués contribuent à l'amélioration des propriétés structurales et optiques. Par

contre l'augmentation de la température de recuit à 400 et 500°C, ne permet pas d'augmenter la conductivité des films élaborés à partir de chlorure de zinc. Le traitement thermique influe considérablement sur les propriétés structurales, morphologiques, optiques et électriques des couches minces de sulfure de zinc. De plus, il a été mis en évidence que les recuits sous air des films élaborés à partir de chlorure de zinc ont un impact négatif sur les propriétés des couches en raison de l'apparition de l'oxyde de zinc.

❖ Dans la dernière partie de ce travail, et afin d'améliorer la structure cristalline de ce matériau, nous avons préparé des échantillons formés de systèmes multicouches dont le nombre de dépôts varie de 1 à 3. Les résultats de diffraction par rayons X (DRX) montrent l'obtention de films de ZnS polycristallins avec la structure cubique. On remarque une augmentation de la taille des grains avec une augmentation du nombre de dépôts. La présence d'agrégats en surface à partir des images obtenues par la microscopie électronique à balayage (MEB), confirme le mélange des deux mécanismes, ion par ion et cluster par cluster, par lequel ces films sont obtenus. La présence des franges d'interférences très peu contrastées, dans les films minces et réalisés après deux et trois dépôts, témoigne d'une bonne homogénéité et d'une bonne uniformité de l'épaisseur des couches minces élaborées. Une décroissance de la valeur du gap de 4,07 eV pour les films élaborés après un dépôt, à 4,00 eV pour les films élaborés après deux dépôts, et à 3,92 pour les films élaborés après trois dépôts. Quand le nombre de dépôt augmente, l'énergie de gap optique décroît et l'énergie d'Urbach de nos couches augmente. L'indice de réfraction diminue quand le nombre de dépôts des couches minces de ZnS augmente. Toutes les couches ont une grande transparence dans le domaine du visible (400 nm- 800 nm) avec une transmission maximale pour la couche mince élaborée après trois dépôts.

❖ Donc cette étude paramétrique a permis d'augmenter la conductivité, d'accroître la transmittance avec une excellente adhérence du dépôt ZnS sur substrat.

A partir de ces résultats, on conclue que notre contribution à l'optimisation des conditions de dépôt permet d'obtenir des couches minces de ZnS avec des propriétés structurales et optiques et électriques très intéressantes, faisant de ces couches une bonne alternative pour des applications photovoltaïques. Dans le cadre de ce travail, nous avons contribué à l'amélioration des propriétés des films ZnS synthétisés par CBD grâce à l'utilisation de deux précurseurs cationiques, ce qui constitue à notre connaissance une première. Ces résultats obtenus constituent des briques de base dans la réalisation d'une cellule photovoltaïque à base de CIGS.

En perspective, on peut dire qu'une poursuite de ce travail est nécessaire et des efforts doivent être faits pour optimiser d'avantage d'autre paramètres : une étude portant sur l'effet du pH, concentration de précurseurs... suivi par un approfondissement des caractérisations de la couche tampon Zn(O,S) par MET et par ellipsométrie. Nous essayerons d'améliorer les propriétés électriques de ces couches minces par des dopages, des traitements thermiques adéquats et sous des atmosphères contrôlées. Rappelant que cette méthode permet une bonne maîtrise des caractéristiques microstructurales des films en faisant le bon choix des conditions opératoires. Ce travail ouvre le chemin à pas mal d'axes de recherche, afin d'exploiter les

## Conclusion générale

---

propriétés structurales et optiques de ces couches ZnS pour la réalisation des cellules chalcopyrites.

Malgré la complexité, avant une maîtrise complète de ce travail, on peut dire que les résultats réalisés dans le cadre de cette thèse confirment les potentialités ouvertes vers une optimisation transférable au niveau industriel.

# ELABORATION ET CARACTERISATION DES COUCHES MINCES DE SEMICONDUCTEURS BINAIRES, CAS DES SULFURES.

## Résumé

Le développement des cellules solaires dans les prochaines années est lié à la possibilité de réaliser des composants en couches minces de bonne qualité, de grande surface et à faible coût. Il faut donc travailler à température modérée, en utilisant un système simple. La méthode de dépôt par bain chimique (CBD) est toute indiquée pour faire des dépôts de couches minces de sulfure de zinc destinées à la fabrication des couche tampon. Celle-ci est aujourd'hui la plus utilisée et celle permettant d'obtenir les plus hauts rendements dans l'empilement classique d'une cellule solaire chalcopyrite.

Le présent travail s'inscrit dans le cadre de l'élaboration et l'étude du composé ZnS par la méthode de dépôt par bain chimique, un agent complexant non toxique citrate trisodique ( $C_6H_5Na_3O_7$ ) est ajouté pour contrôler le taux de dépôt. Les paramètres d'élaboration ont été optimisés au niveau du laboratoire. Ces paramètres sont constitués essentiellement de la température, la durée de dépôt, la température de recuit, le nombre de dépôts, le type de substrat et cela pour deux types de précurseurs. Nous avons préparé des couches ZnS déposées sur deux substrats différents, constitués de verre ou de monosilicium, et les avons caractérisés par diverses techniques telles que la DRX, le MEB, l'AFM, l'UV-visible et les quatre pointes. L'étude cristallographique réalisée par diffraction aux rayons X, a montré que les couches minces élaborées sur verre sont amorphes. Afin d'améliorer la structure cristalline de ce matériau, nous avons préparé des échantillons sur des substrats en silicium monocristallin. Les spectres de DRX ont montré que les films sont de nature polycristalline avec une structure cubique, et une forte orientation préférentielle  $\langle 200 \rangle$ . Les spectres de transmission UV-Visible confirment qu'il est possible d'obtenir de bons films transparents de ZnS avec une transmittance d'environ 76% dans le visible. Le gap optique des différents films a été évalué à partir des spectres de transmission. L'énergie de la bande interdite optique qui est fonction des conditions de dépôts a été trouvée dans la gamme allant de 3,77 à 4,07 eV. Par ailleurs, les mesures électriques ont révélé que la conductivité électrique était de l'ordre de  $2,5 \cdot 10^{-4} (\Omega \cdot cm)^{-1}$ . Les résultats de l'optimisation des films ZnS déposés par CBD, ont montré que toutes les propriétés fondamentales dépendent des conditions opératoires.

**Mots clefs :** Couches minces, Sulfure de Zinc, CBD, Agent complexant, Cellules solaires, Précurseurs, Recuit.

.....

**Elaboration and characterization of thin layers of binary semiconductors, case of sulphides.**

## Abstract

The development of solar cells in the coming years is linked to the possibility of producing thin film components of good quality, large area and low cost. So, you have to work at a moderate temperature, using a simple system. The Chemical Bath Deposition (CBD) method is perfectly suited for depositing thin layers of zinc sulphide for the production of the buffer

layer. This one is nowadays the most used and that allowing to obtain the highest yields in the classic stack of a chalcopyrite solar cell. The present work is part of the elaboration and study of the compound ZnS by the method of deposit in chemical bath. A non-toxic complexing agent, trisodium citrate ( $C_6H_5Na_3O_7$ ), is added to control the deposition rate. The elaboration parameters have been optimized at the laboratory level. These parameters consist essentially of temperature, deposition time, annealing temperature, number of deposits, type of substrate and this for two types of precursors. We have prepared ZnS layers deposited on two different substrates, constituted of glass or monosilicon, which we characterized by several techniques like the XRD, the SEM, the UV-Vis, the AFM and the FPPR. The crystallographic study carried out by X-ray diffraction showed that the thin layers elaborated on glass are amorphous. In order to improve the crystalline structure of this material we have prepared samples on crystalline silicon substrates. The XRD spectra showed that the films were polycrystalline with a cubic structure, and a strong  $\langle 200 \rangle$  preferential orientation. UV-Visible transmission spectra confirmed that it is possible to obtain good transparent ZnS films with a transmittance of about 76 % in the visible. The optical gap of the different films was evaluated from the transmission spectra. The energy of the optical forbidden band which is function of the deposition conditions, was found in the range spreading from 3,77 to 4,07 eV. Furthermore, electrical measurements revealed that the electrical conductivity is of the  $2,5 \cdot 10^{-4} (\Omega \cdot cm)^{-1}$  order. The results of the optimization of the CBD-ZnS deposited films have shown that all the fundamental properties depend on the operating conditions.

**Keywords:** Thin layers, Zinc sulphide, CBD, Complexing agent, Solar cells, Precursors, Annealing.

.....

تحضير و دراسة خصائص شرائح رقيقة لإنصاف النواقل الثنائية حالة الكبريتات

### ملخص

إن تطور الخلايا الشمسية في السنوات القادمة مرتبط بإمكانية إنتاج مركبات من الأغشية الرقيقة ذات النوعية الجيدة مساحة كبيرة وتكلفة منخفضة. لذلك يجب أن نعمل في درجة حرارة معتدلة باستخدام تركيب بسيط. تقنية الحمام المائي هي التقنية التي نستعمله لترسيب شرائح الرقيقة لكبريت الزنك مخصصة لتحضير شرائح tampon هذه شرائح الرقيقة مستعملة اليوم للحصول على مردود كبيرة في الخلايا الشمسية. • الموضوع هذا يتناول تحضير و دراسة خصائص شرائح كبريت الزنك بتقنية الحمام المائي باستعمال وسيط معقد لمراقبة مردود الترسيب وقد تم تحسين شروط الترسيب على مستوى المخبر. شروط الترسيب تتكون أساساً من درجة حرارة المحلول • زمن الترسيب • درجة تليدين وعدد ترسبات تم تحضيرها على زجاج و سيليسيوم من مصدرين أيونين • وقد استعنا في هد البحث بعدة تقنيات تسمح بدراسة الخواص البنيوية المجهرية والضوئية و التركيب الكيميائي للعينات المحضرة. • بينت أطياف الحيود السيني أن شرائح كبريت الزنك محضر فوق الزجاج أنها غير متبلور أما الشرائح

محضر فوق السيليسيوم فهي من نوع متعدد البلورات و دو بنية مكعبة وفق اتجاه المفضل <200> نتائج الدراسة الضوئية وضحت أن شرائح ذات شفافية عالية في مجال العيني للضوء ووجدت أن فجوة الطاقة المقاسة تتراوح في حدود

$(4.07-3.77) \text{ eV}$  وهي بدلالة ظروف الترسيب . دراسة الخصائص الكهربائية تكشف أن توصيلية الكهربائية

كانت في حدود  $10^{-4} \text{ } (\Omega \cdot \text{cm})$  وضحت نتائج تحضير شرائح كبريت الزنك أن جميع الخصائص الأساسية مرتبطة بظروف التحضير

**الكلمات المفتاحية** الشرائح الرقيقة. كبريت الزنك. وسيط معقد. الخلايا الشمسية. تلدين. CBD