

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

**UNIVERSITÉ FRÈRES MENTOURI
FACULTÉ DES SCIENCES EXACTES
DÉPARTEMENT DE PHYSIQUE**

N° d'ordre :
Série :

THÈSE

**PRESENTÉE POUR OBTENIR LE DIPLOME DE DOCTORAT EN
SCIENCES SPECIALITE : SCIENCE DES MATERIAUX
OPTION : SEMI-CONDUCTEURS**

THEME

**ELABORATION ET CARACTERISATION DES FILMS
ZnS PAR BAIN CHIMIQUE**

PAR

LEKIKET HICHEM

Soutenu le : ... /2016

Devant le jury :

Président :	N.ATTAF	Prof. Université Mentouri – Constantine
Rapporteur :	M.S. AIDA	Prof. Université Mentouri – Constantine
Examineurs:	N.BRIHI	Prof. Université M.S. Ben Yahia- Jijel
	S.ZERKOUT	Prof. Université 20 Aout 1955- Skikda
	A.BEN HAYA	Prof. Université BATNA

Remerciements

Ce travail de thèse a été effectué au Laboratoire de Physique des couches minces et interfaces de l'Université de Constantine.

*Je tiens à remercier en premier lieu Monsieur **M.S.Aïda**, directeur de ma thèse, Professeur à l'Université Constantine 1, pour m'avoir permis de découvrir le monde de la recherche et de m'avoir transmis son savoir dans le domaine des couches minces.*

*J'adresse mes remerciements les plus sincères à Monsieur **N. Attaf** Professeur à l'Université Constantine 1 d'avoir accepté d'être président de mon jury de thèse.*

*Je voudrais remercier vivement les membres du jury qui m'ont fait l'honneur d'examiner ce travail, **S. Zerkout** Professeur à l'Université de Skikda, **N. Brihi**, Professeur à l'Université de Jijel et **A. ben haya** Professeur à l'Université de batna,*

Je tiens à remercier toutes les personnes non citées qui ont contribué à ces résultats et je leur transmets ma sincère gratitude.

Enfin je dédie ce travail à mes amis et connaissances pour leurs encouragements.

Sommaire

Table des matières

Introduction générale	1
<i>Chapitre 1</i>	
Généralités	3
Introduction	3
I.1. Utilisation des chalcogénures de zinc en couches minces dans les cellules solaires	4
1.2 Les couches tampons semiconductrices	4
1.3 Les principales voies de synthèse des couches minces cristallines	5
1.3.1 Processus physique	6
a) Dépôt par PVD	6
b) Dépôt par pulvérisation cathodique	7
* Pulvérisation cathodique	7
* Pulvérisation magnétron	8
c) Pulvérisation ionique .	9
d) Ablation laser	9
* Ablation laser directe	9
* Ablation laser réactive	10
e) Epitaxie par jet moléculaire (MBE)	10
1.3.2 Processus chimique	11
a) Le dépôt chimique en phase gazeuse ("Chemical Vapor Deposition" CVD)	11
b) La méthode spray pyrolyse	12
c) Dépôt par voie Sol-Gel	13
d) Méthode colloïdale	14
e) Dépôt par bain chimique (CBD)	14
I.4 Propriétés du ZnS	15
I.4.1 Structure cristalline	15
1.4.2 Propriétés thermodynamiques de sulfure de zinc	18
1.4.3 Structure de bande d'énergie	18
a) Diagramme de bandes électroniques	18
1.4.4 Propriétés optiques	20
I.4.5 Propriétés électriques	20
I.5 Applications de ZnS	20
I.5.1 Cellules solaires	20
I.5.2 Diodes électroluminescentes	22
I.5.3 Photocatalyseurs	22
I.6 Conclusion	23

Chapitre II

Synthèse et caractérisation de couches minces de ZnS	24
II.1 Technique de dépôt en bain chimique (Chemical bath deposition CBD)	24
II.1.1 Bref historique	24
II.1.2 Avantages de la technique CBD	26
II.2 Solubilité et produit de solubilité	26
II.3 Couches minces de ZnS déposées par voie chimique	29
II.3.1 Principe du dépôt par bain chimique	29
II.4 Nucleation	30
II.4.1 La nucléation homogène	30
II.4.2 nucléation hétérogène	32
II.5 Types de mécanismes de dépôt chimiques (CBD)	32
II.5.1 Mécanisme « ionique » ou ion par ion	32
II.5.2 Mécanisme « agrégat » simple	34
II.5.3 Mécanisme ionique par décomposition de complexes	35
II.5.4 Mécanisme « agrégat » par décomposition de complexes	36
II.6 Distribution de la taille des particules	37
II.7 Cinétique du dépôt	38
II.8 Thermodynamique des diagrammes de spéciation	39
a) Coefficient de complexation	41
b) Complexes multiples	42
II.9 Synthèse de couches minces de ZnS par bain chimique	42
II.9.1 Dispositif expérimental	42
II.9.2 Facteurs influençant le processus de dépôt	43
II.9.3 Préparation des substrats	44
II.9.4 Préparation de la solution de dépôt	44
a) Première série	46
b) Deuxième série	46
II.10 Technique de caractérisation des films minces	47
II.10.1 Analyse chimique	47
a) Technique EDS (Energy Dispersive Spectroscopy)	47
b) Spectroscopie Infra-rouge	49
II.10.2 Diffraction des Rayons X	49
II.10.3 La microscopie à force atomique (AFM)	50
II.10.4 Ellipsométrie spectroscopique	52
a) Principe de l'ellipsométrie	52
II.10.5 Mesures optiques	54
a) Spectroscopie UV-visible	54
b) Détermination de l'énergie d'Urbach	55
II.10.6 Mesure électrique	56
a) Technique des deux pointes	56
II.11 Conclusion	58

Chapitre III

Partie 1	59
III.1.1 Etude du mécanisme de déposition	59
III.1.2 Diagramme de distribution des espèces	67
Partie 2 Effet du pH sur les propriétés des couches ZnS	70
III.2.1 Vitesse de croissance	70
III.2.2 Analyse aux rayons X	71
III.2.3 Analyse de la topographie de surface Par (AFM)	72
III.2.4 Analyse de la composition	75
a) Analyse EDX	75
b) Analyse transformée de Fourier infrarouge (FTIR)	76
III.2.5 Spectroscopie d'absorption UV/visible : détermination des coefficients	77
a) Gap optique et désordre	78
III.2.6 Propriétés électriques	81
Partie 3 Effet de la température sur les propriétés des films ZnS	83
III.3.1 Vitesse de croissance	83
III.3.2 Propriétés structurales	84
III.3.3 Analyse de la topographie de surface Par (AFM)	87
III.3.4 Analyse de la composition	90
a) Analyse EDX	90
b) Analyse transformée de Fourier infrarouge (FTIR)	91
III.3.5 Transmittance optique du film ZnS	92
a) Gap Optique	94
b) Energie d'Urbach (désordre)	94
c) Indice de réfraction	96
III.3.6 Propriétés électriques	97
Conclusion générale	98
Références bibliographiques	100

Sommaire des figures

Chapitre 1

Fig.1.1: Technique de dépôt des couches minces	6
Fig.1.2: Schéma de principe de la pulvérisation cathodique en courant continu	7
Fig.1.3 : Diagramme en coupe d'une cible circulaire équipée d'un magnétron	8
Fig.1.4 : Schéma de principe d'ablation laser	9
Fig.1.5 : Schéma de principe de dépôt CVD	11
Fig. 1.6 : Schéma de principe de dépôt par spray pyrolyse	12
Fig. 1.7 : Schéma de principe de dépôt de films par la voie sol-gel	13
Fig.1.8 : Différentes structures cristallines de ZnS	16
Fig.1.9 : Structure de bande pour ZnS cubique	19
Fig.1.10: Schéma simplifié d'une photopile en couches minces de type CIGS	21

Chapitre II

Fig.2.1 : Energie de nucléation. Le rayon critique, R_c , dépend de l'équilibre entre énergie de surface et de volume de la particule.	31
Fig.2.2 : Processus impliqués dans la nucléation hétérogène sur une surface	32
Fig,2,3: Les différentes étapes du mécanisme ionique de ZnS	34
Fig.2.4: Schéma des étapes du mécanisme agrégat simple de ZnS	35
Fig,2,5: Les différentes étapes du mécanisme ionique par décomposition de complexes dans le cas du ZnS	36
Fig.2.6 : Schéma des étapes probables du mécanisme agrégat par décomposition de complexes dans la cas de ZnS	37
Fig.2.7: Allure typique montrant la variation de l'épaisseur en fonction du temps durant la croissance	38
Fig.2.8 : Schéma du dispositif expérimental utilisé pour le dépôt par bain chimique	43
Fig.2.9 : Schéma de principe de formation du film ZnS par le procédé CBD.	45
Fig.2,10: Représentation schématique de l'interaction entre un faisceau d'électrons et la surface d'un échantillon	48
Fig.2.11: Schéma de principe de la microscopie AFM	51
Fig.2.12: Réflexion de la lumière polarisée sur un film mince déposé sur substrat	53
Fig.2.13: Schéma représentant les principaux éléments composant l'ellipsomètre	54
Fig.2.14: Détermination du Gap d'énergie	55
Fig.2.15: Détermination du désordre	56
Fig.2.16: Principe de mesure électrique par la technique des deux pointes	57
Fig.2.17: Caractéristique courant tension, pour la détermination de la résistance électrique du film	58

Chapitre III

Fig.3.1 : Variation de la concentration des complexes	64
Fig.3.2 : Variation de l'hydroxide et du complexe en fonction de la concentration Zn	65
Fig.3.3 : Diagramme de distribution des espèces en fonction du Ph (a) température ambiante, (b) température de 90°C	68
Fig.3.4 : Variation de la vitesse de croissance de film ZnS en fonction de pH	70
Fig. 3.5 : Spectres de rayons X des échantillons de ZnS déposées à différents PH de la solution pendant 60min. (a) amorphe, (b) pH 9, (c) pH 10, (d) pH 10.66, (e) pH 11.	72
Fig .3.6 : Images AFM des films ZnS déposés sur des substrats en verre pour différentes valeurs de pH (a) pH 9, (b) pH 10, (c) pH 10.66, (d) pH 11.	74
Fig.3.7 : Variation de la rugosité de surface des films ZnS en fonction de pH	75
Fig.3.8 : Spectre EDX typique d'un film ZnS déposé à 80 °C pendant 60 min	75
Fig.3.9 : Spectre FTIR typique d'un film ZnS déposé à 80 °C pendant 60 min.	77
Fig.3.10 :Spectres de transmittance en fonction de la longueur d'onde obtenus dans des films ZnS préparés à différents pH de la solution et pendant 60min.	78
Fig.3.11 : Détermination du gap d'énergie	79
Fig.3.12 : Fonction de distribution des états d'énergie dans les bandes	80
Fig.3.13 : Variation du gap optique et du désordre en fonction du PH de la solution des films minces de ZnS déposés pendant 60 min.	81
Fig.3.14: variation de la conductivité électrique et du désordre en fonction du pH	82
Fig.3.15: Variation de la vitesse de croissance en fonction de la température	84
Fig.3.16 : Spectres de rayons X des échantillons de ZnS,déposés à différentes températures avec un temps de dépôt de 90mn	86
Fig 3.17 : Images AFM des films ZnS déposés sur des substrats en verre De dépôt: (a) T= 65°C, (b) T= 70°C, (c) T= 80°C, (d) T= 90°C.	89
Fig.3.18 :Evolution de la rugosité moyenne des films ZnS en fonction de la température	89
Fig.3.19 Spectres EDX typiques de l'échantillon ZnS déposé à 90°C pendant 90mn	90
Fig.3.20: Spectre FTIR typique d'un film ZnS déposé à 90 °C pendant 90 min	91
Fig.3.21: Spectres de transmittance en fonction de la longueur d'onde	93
Fig.3.22:Variation du gap optiqueet du désordre des films ZnS pour différentes températures	95
Fig.3.23:Variation de l'indice de réfraction des films minces ZnS	96
Fig.3.24:Variation de la conductivité électrique en fonction de la température	97

Sommaire des tableaux

Chapitre I

Tab.1.1: Structures électroniques des éléments chalcogènes	4
Tab.1.2: Caractéristiques de la structure cristalline Blende de ZnS	17
Tab.1.3: Caractéristiques de la structure cristalline wuritzite de ZnS	17
Tab.1.4 : Valeurs de quelques paramètres physiques de ZnS	19

Chapitre II

Tab.2.1 : Semi-conducteurs binaires déposés par CBD	25
Tab.2.2 : Matériaux ternaires déposés par CBD	25
Tab.2.3 : Valeurs du Produit Solubilité (à 25°C) pour les composés relatifs à CD	27
Tab.2.4 : Solubilité en fonction de la température à pH 11.	28
Tab.2.5 : Conditions de dépôt pour des échantillons de ZnS avec variation de Ph	46
Tab.2.6 : Conditions de dépôt pour les échantillons de ZnS une température variable.	47

Chapitre III

Tab.3.1: Constantes de formation pour T= 25°C et 90°C.	67
Tab 3.2: Identification des fréquences de vibration du film ZnS.	76
Tab,3.3: Identification des fréquences de vibration.	92
Tab.3.4: Valeurs de Gap pour différentes températures	94

Introduction

Générale

Depuis la révolution industrielle, la plupart des nations ont été amenées à concevoir une alimentation en énergie entièrement basée sur les énergies fossiles telles que le pétrole, le gaz ou le charbon. Après la seconde guerre mondiale, qui vit l'avènement de l'ère atomique, une partie de ces nations fit appelle à la technologie nucléaire, s'appuyant elle aussi sur l'extraction d'un minerais (uranium), afin de subvenir massivement à leurs besoins. Après la catastrophe de tchernobyl, un grand intérêt s'est porté sur le développement des autres sources d'énergies non polluantes. Car il est bien connu que le réchauffement planétaire et les changements climatiques enregistrés ces dernières décennies sont intimement liés aux émissions de gaz à effet de serre.

Parmi ceux-ci, le dioxyde de carbone (CO_2) semble le plus impliqué. Sa concentration dans l'atmosphère a augmenté à des niveaux inquiétants. Cette augmentation est imputée aux émissions croissantes suite à l'utilisation intensive de combustibles fossiles dans les domaines des transports et de l'industrie. Consciente des enjeux planétaires à venir, la communauté internationale s'est attelée depuis peu à réduire l'émission de six gaz jouant un rôle important sur l'effet de serre: le gaz carbonique (CO_2), le méthane (CH_4) et l'oxyde nitreux (N_2O) provenant des industries pétrolières, ainsi que trois substituts des chlorofluorocarbones (CFC, interdits par le protocole de Montréal sur la protection de la couche d'ozone): l'hydrofluorocarbone (HFC), le perfluorocarbone (PFC) et l'hexafluorure de soufre (SF_6) qui sont à la base des systèmes de réfrigération.

Certes, la demande en pétrole ne va pas cesser d'augmenter bien que sa production va sûrement baisser, voire même s'épuiser dans les 10-30 prochaines années. Le recours aux énergies renouvelables non polluantes s'avère une exigence absolue. Parmi ces sources d'énergie, la filière photovoltaïque s'avère l'une des plus prometteuses. La principale limitation du développement du photovoltaïque est son prix relativement élevé comparé aux sources conventionnelles. Une solution pour réduire les couts élevés consiste à utiliser des couches minces en juxtaposition déposées sur des substrats peu coûteux (verre, plastique,...). Parmi les couches qui forme la cellule solaire, il existe une fine couche généralement composée de sulfure de cadmium (CdS) située entre l'absorbeur et le contact avant, Cette couche tampon présente deux problèmes majeurs :

- d'un point de vue environnemental, le cadmium est un élément cancérigène

- la bande interdite du CdS (2,4 eV) empêche la génération de porteurs dans l'absorbeur à partir de photons de plus haute énergie.

Actuellement, l'objectif principal est de remplacer la couche CdS par un matériau alternatif tels que le ZnS sans pour autant diminuer le rendement de la cellule.

C'est dans ce contexte qu'entre notre travail, il s'agit de la synthèse et l'étude des propriétés physiques et optiques de la couche ZnS déposée par voie chimique (CBD) à différentes valeurs de pH et différentes températures de dépôt, afin d'étudier et d'optimiser les paramètres de dépôt.

Ce manuscrit est organisé de la façon suivante :

Le premier chapitre est consacré en premier lieu à présenter, en général, quelques propriétés physico-chimiques des chalcogénures métalliques, en particulier le sulfure de zinc.

En deuxième lieu, nous allons décrire, les différentes techniques de dépôt de couches minces

Le second chapitre décrit les différents mécanismes de croissance par CBD de ces couches. Dans la deuxième partie, nous citons les différentes techniques d'analyse utilisées pour la caractérisation de nos échantillons.

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

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

Chapitre I

Généralités

Ce premier chapitre est consacré à une description générale de sulfure de zinc. Dans une première partie, nous nous intéressons à ses domaines d'application tels que la couche tampon base de chalcogénures de zinc, ces matériaux représentent une catégorie très importante, avec une très large gamme d'applications. Puis nous présentons l'état de l'art de ses principales propriétés telles que sa structure cristalline, sa structure de bandes électroniques, ses caractéristiques électriques et optiques. Enfin nous terminons ce chapitre par la description des différents modes d'élaboration de sulfure de zinc en couche mince.

Introduction

Au cours des deux dernières décennies, le développement des matériaux sous forme de couches minces a contribué à une explosion des performances de l'électronique professionnelle, et grand public en abaissant notamment le coût des composants par une production de masse.

Les films minces peuvent être élaborés à partir d'une gamme quasi-infinie de compositions tels que les matériaux conducteurs, isolants, réfractaires (oxydes, nitrures, carbures) et les polymères entre autres. La structure des films déposés peut être mono ou multicouches avec des épaisseurs pouvant varier d'un plan atomique (quelques Angstroms) à plusieurs centaines de micromètres. Leurs propriétés physiques (structurales, électriques, magnétiques, optiques) dépendent de leur microstructure qui est étroitement liée aux paramètres de dépôt.

Le domaine d'application s'étend de la microélectronique aux dispositifs d'écran et d'affichage, aux cellules solaires, à l'isolation thermique et aux dépôts de films pour des besoins de décoration (composants automobiles, jouets, horlogerie, etc.).

Les films peuvent être élaborés à partir d'une gamme infinie de composites si on considère les éléments de base et leurs alliages tels que les matériaux conducteurs, isolants et semiconducteurs, entre autres.

I.1. Utilisation des chalcogénures de zinc en couches minces dans les cellules solaires :

Un chalcogénure est un composé chimique contenant au moins un élément de la famille des chalcogènes, qui correspond à la colonne VI-B du tableau périodique des éléments.

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

Cette famille (tab.1.1) est constituée de trois éléments non-métaux (O, S, Se), de deux métalloïdes (Te, Po) et d'un métal (Uuh).

Elément	Symbole	Structure électronique
Oxygène	O	[He] $2s^2 2p^4$
Soufre	S	[Ne] $3s^2 3p^4$
Sélénium	Se	[Ar] $3d^{10} 4s^2 4p^4$
Tellure	Te	[Kr] $4d^{10} 5s^2 5p^4$
Polonium	Po	[Xe] $4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^4$
Ununhexium	Uuh	[Rn] $5f^{14} 6d^{10} 7s^2 7p^4$

Tab.1.1: Structures électroniques des éléments chalcogènes.

les chalcogénures de métaux sont des semi-conducteurs binaires, ou ternaires, qui possèdent un grand nombre d'applications dans le domaine électronique. Utilisés sous formes de couches minces, les chalcogénures de zinc peuvent remplir plusieurs rôles dans les technologies photovoltaïques, tel qu'une utilisation en tant que couche tampon, couche fenêtre ou encore comme électrode transparente.

I.2. Les couches tampons semi-conductrices :

Etant donné que l'étude des couches tampons synthétisées est vouée à une application aux cellules solaires, Les propriétés et le comportement physique général de ces

matériaux, dédiés à ce type d'applications, En effet, l'association d'une couche tampon CdS à une couche fenêtre d'oxyde de zinc a permis d'établir le record en rendement pour les technologies à base de CIGS (19,9 %). [1] Néanmoins, son utilisation est controversée au vu de la toxicité de l'élément cadmium. D'autres couches candidates telles que In_2S_3 ont prouvé leurs valeurs mais malheureusement demeurent pénalisées par le coût. C'est pourquoi la recherche actuelle s'oriente vers des couches tampons ne présentant pas ce genre de handicap. Pour ce faire, les couches minces à base de chalcogénures de zinc sont des candidates très intéressantes.

Bien que les performances des cellules solaires utilisant des couches tampons CdS soient excellentes, le sulfure de cadmium possède une énergie de gap assez basse, environ 2,4 eV, ce qui représente un handicap en terme d'absorption. En effet, à travers une couche fenêtre ou une couche tampon, la transmission de la lumière incidente doit être maximum et la plus étendue possible sur le spectre électromagnétique. Avec gap large d'environ 3,7 eV, le sulfure de zinc ZnS est a priori le candidat le plus important pour ce type d'application.

I.3. Les principales voies de synthèse des couches minces cristallines :

On appelle couche mince, un matériau dont l'épaisseur est très petite devant les deux autres dimensions (largeur et longueur). En pratique une couche est considérée mince lorsque son épaisseur est inférieure à 100 nm. Cette faible distance entre les deux surfaces limites du matériau entraîne des modifications des propriétés physiques selon cette dimension.

L'intérêt des couches minces provient de la particularité des propriétés physico-chimiques acquises par le matériau selon cette direction [2]. C'est pourquoi les couches minces jouent un rôle de plus en plus important en photovoltaïque et connaissent un développement de plus en plus accéléré depuis ces deux dernières décennies.

Selon la nature du processus, les techniques utilisées pour la synthèse de couches minces de ZnS peuvent être divisées en deux groupes : les processus physiques et les processus chimiques (Fig. 1.1).

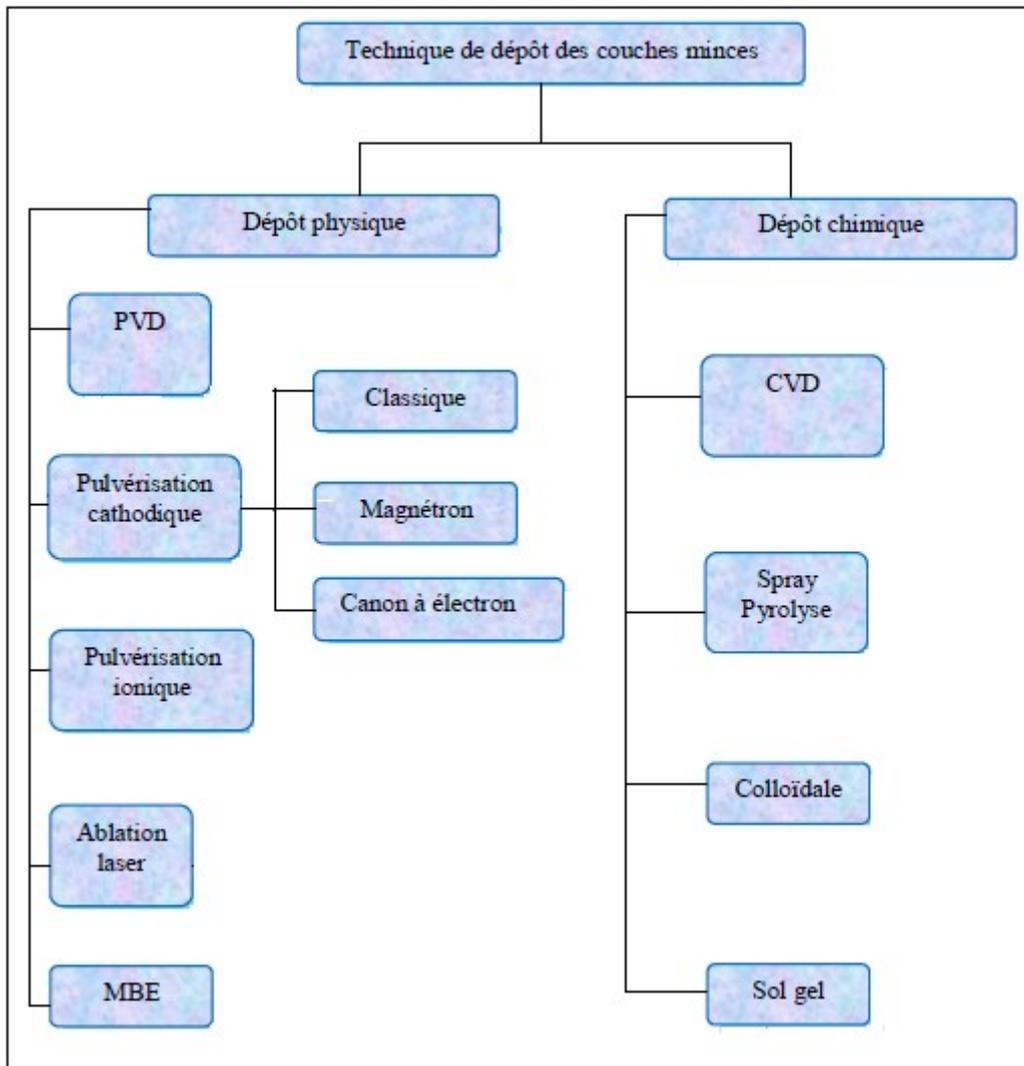


Fig. 1.1.: Technique de dépôt des couches minces.

1.3.1 Processus physique

Dans les méthodes physiques, le matériau est élaboré par extraction de la matière. L'avantage du processus physique est qu'il peut non seulement être utilisé pour déposer des films métalliques, des composés, mais aussi des alliages, des céramiques, des semiconducteurs ou encore des polymères.

a) Dépôt par PVD

Le processus du dépôt physique en phase vapeur ("Physical Vapor Deposition" PVD) utilise principalement le processus thermique :

Ce processus consiste simplement à évaporer le matériau à déposer sous vide en le chauffant à haute température. Le matériau évaporé est déposé sur le substrat par

condensation. Suivant le mode de chauffage utilisé, on peut utiliser l'évaporation par effet Joule [3], l'évaporation par faisceau d'électrons, l'implantation d'ions, l'ablation laser ("Pulsed Laser Deposition" PLD) [3] et l'épitaxie par jets molécules ("Molecular Beam Epitaxy" MBE) [4].

b) Dépôt par pulvérisation cathodique

❖ Pulvérisation cathodique

La pulvérisation cathodique est une technique ancienne qui est née au milieu du XIXème siècle [5]. C'est un procédé de dépôt qui utilise l'énergie cinétique d'ions (0.1 à 2 keV) créés par une décharge électrique dans un gaz de faible pression pour casser les liaisons atomiques entre les atomes d'un matériau massif qui est porté à un potentiel négatif (cathode). Ce matériau qui subit le bombardement des ions est appelé cible. L'application d'une différence de potentiel entre cette cible et les parois d'un réacteur (figure 1.2) provoque le déplacement d'électrons qui ionisent les atomes d'un gaz neutre raréfié et produit un gaz partiellement ionisé que l'on appelle plasma.

Les gaz utilisés pour la pulvérisation ne doivent si possible pas intervenir dans le processus de fabrication du composé. C'est pour cette raison qu'on utilise les gaz neutres: He, Ne, Ar, Kr et Xe. L'argon est le plus souvent choisi grâce à son faible coût. Pour qu'il y ait dépôt il faudra que les ions possèdent des énergies supérieures aux énergies "seuils de pulvérisation" des matériaux constituant la cible. Ils sont par exemple entre 15 et 30 eV pour les métaux.

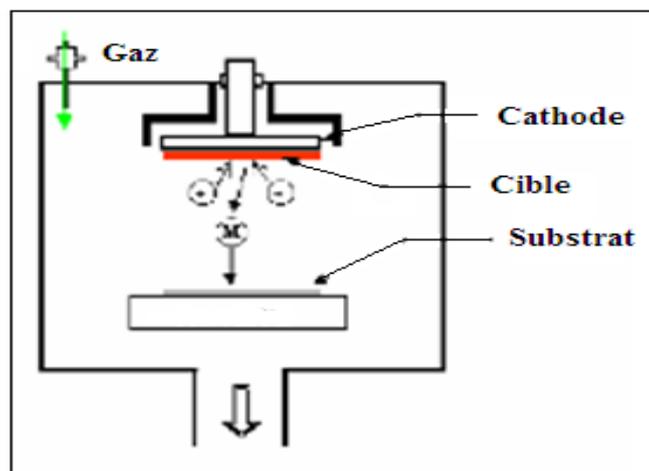


Fig.1.2: Schéma de principe de la pulvérisation cathodique en courant continu [6].

Le plasma contient des ions (Ar^+) qui sont accélérés dans la gaine cathodique vers la cible à pulvériser.

❖ Pulvérisation magnétron

Les effets des trajectoires des électrons autour des lignes de champ magnétique étaient déjà connus quand Penning publia son travail sur les magnétrons [7]. Les électrons confinés par combinaison des champs électriques et magnétiques (suivant des forces de Lorentz) sont piégés le long des lignes de champs (figure 1.3) et conduisent à des plasmas de densités très supérieures à ceux qui n'utilisent pas de champ magnétique (augmentation d'un facteur 3). Ces plasmas appelés "décharges de Penning" permettent de générer ici des plasmas de haute densité près de la cible pulvérisée grâce à l'utilisation d'aimants placés judicieusement.

Cette évolution technologique permet de travailler à de plus faibles pressions, à de plus faibles tensions et conduit à des taux de pulvérisation plus forts.

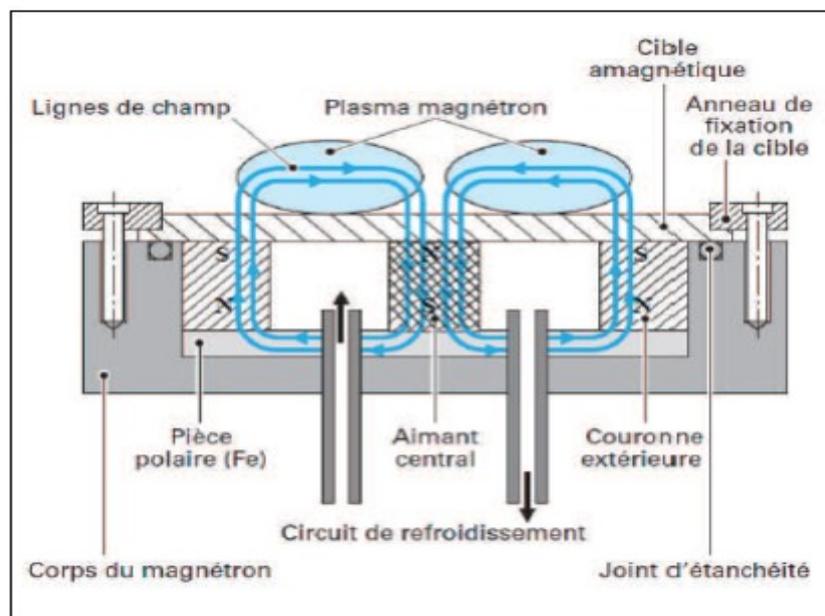


Fig.1.3 : Diagramme en coupe d'une cible circulaire équipée d'un magnétron (cas de notre réacteur) avec visualisation des lignes de champ magnétiques, et localisation de la densification du plasma (bleu pale). Tiré de Techniques de l'ingénieur, Référence M1654 [8].

c) Pulvérisation ionique

Cette technique a lieu sous ultra vide, la cible du matériau à déposer est pulvérisée avec un faisceau d'ions argon. Ces ions génèrent dans la cible une cascade de collisions inélastiques qui donne lieu à l'éjection d'atomes qui vont se condenser sur le substrat pour former un film dense et adhérent.

L'avantage de cette technique est qu'elle permet d'obtenir de très faibles vitesses de dépôt et permet de contrôler avec précision son épaisseur. De plus l'environnement ultra vide minimise la contamination des couches contrairement à la pulvérisation cathodique ou le film en croissance est soumis aux effets du plasma.

d) Ablation laser

❖ Ablation laser directe

Comme les autres méthodes de dépôt physique il s'agit de bombarder la cible avec des particules énergétiques, dans cette méthode c'est le laser qui joue ce rôle. Lorsque la densité de puissance est suffisamment élevée, une certaine quantité de matière est éjectée de la cible, perpendiculairement à la surface, et va se déposer sur le substrat chauffé placé en face.

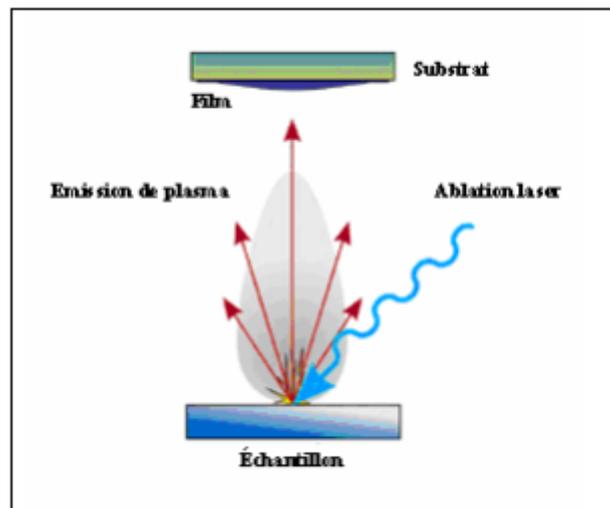


Fig.1.4 : Schéma de principe d'ablation laser

❖ Ablation laser réactive

La technique de dépôt en couche minces par ablation laser réactive consiste à vaporiser une cible d'un matériau donné, en présence d'un gaz réactif avec un faisceau laser à impulsion de forte intensité. Le plasma laser qui se forme au dessus de la cible est susceptible de réagir directement avec le milieu ambiant pour former des molécules et des espèces que l'on peut collecter sur un substrat adéquat. Le dépôt obtenu aura une composition différente de celle de la cible d'origine, qui dépendra principalement de la nature du gaz réactif susceptible de réagir avec les espèces ablatées.

L'ablation laser présente un certain nombre d'avantages dont sa simplicité de mise en œuvre. En utilisant cette méthode, on peut avoir un transfert stœchiométrique des éléments métalliques de la cible vers le substrat même. Il ya possibilité d'utiliser des pressions élevées, de réaliser des structures multicouches de matériaux différents en utilisant un carrousel de plusieurs cibles et d'utiliser des cibles de très petites dimensions. De plus cette technique ne nécessite aucune source thermique polluante à l'intérieur de l'enceinte.

Le principal inconvénient est la formation fréquente de gouttelettes de dimension typique de $1\mu\text{m}$ nuisant à l'état de surface des films et la formation d'une plume de plasma. On peut noter également une vitesse de dépôt faible ainsi que des problèmes d'uniformité en épaisseur car les particules éjectées ne sont pas en équilibre thermodynamique.

e) Epitaxie par jet moléculaire (MBE)

Cette technique consiste à envoyer des molécules à la surface d'un substrat dans un vide très poussé afin d'éviter tout choc ou contamination le long du parcours. Le principe consiste à évaporer une source sous vide (cellule de Knudsen) par chauffage. Pour chaque élément à évaporé, il faut adapter la puissance de chauffage des cellules.

Le contrôle des cellules d'évaporation permet de créer un jet de molécules en direction du substrat ; on peut ainsi réaliser couche par couche des structures très complexes telles que les diodes laser et les transistors à forte mobilité d'électron (HEMT). D'où l'obtention d'une très grande précision de croissance, des jonctions très abruptes. Mais cette opération est très lente et ne permet d'utiliser qu'un seul substrat à la fois. La vitesse de croissance est de l'ordre de 1nm par minute. Cette technique est très couteuse. Toutefois, elle permet un contrôle in situ de la croissance et des épaisseurs des couches.

I.3.2 Processus chimique

Les méthodes chimiques consistent à élaborer la matière par réaction chimique, ou décomposition de molécules. On peut distinguer deux méthodes de dépôt chimique :

a) Le dépôt chimique en phase gazeuse ("Chemical Vapor Deposition" CVD) [9] :

C'est un processus de dépôt sous vide à partir de précurseurs gazeux qui réagissent ou se décomposent à la surface du substrat pour réaliser les couches désirées (Fig 1.5). Il existe plusieurs formes de CVD. Dans la littérature, les plus utilisées sont le dépôt métallo-organique en phase vapeur ("Metalorganic Chemical Vapour Deposition" MOCVD) [2] et le dépôt par couche atomique ("Atomic Layer Deposition" ALD) [10].

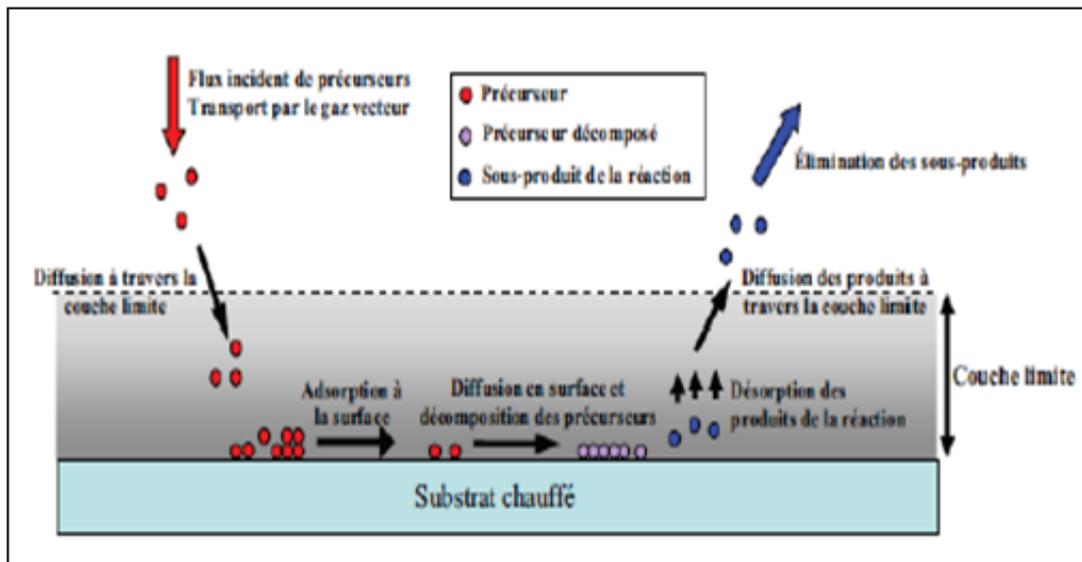


Fig.1.5 : Schéma de principe de dépôt CVD [11].

L'inconvénient majeur de ces méthodes de dépôt chimique en phase gazeuse réside dans la complexité de son installation à laquelle il faut ajouter tout le système de sécurité des conduites de gaz en regard à la toxicité des précurseurs organo-métalliques. Le coût de cette installation n'est donc pas négligeable. De plus, la stabilité des précurseurs au cours du temps est difficile à maîtriser. Les films minces réalisés ne nécessitent pas de recuit de cristallisation

car les réactions chimiques de formation sont activées par des températures assez élevées de l'ordre de 400 °C pour des vitesses de dépôts de l'ordre de 1 µm par heure.

b) La méthode spray pyrolyse :

Le spray pyrolyse est une technique de dépôt utilisée pour préparer les films minces et épais. C'est une méthode très simple, n'exige pas de produits chimiques de haute qualité. L'équipement typique du spray pyrolyse se compose d'un atomiseur, une solution de précurseur, substrat chauffé avec un régulateur de température. Les atomiseurs ultrasoniques sont utilisés dans la technique de spray pyrolyse. Dans un atomiseur ultrasonique les fréquences ultrasoniques (de l'ordre de 40KHz) produisent les ondes courtes nécessaires pour l'atomisation fine.

Le dépôt de couches minces par la technique spray pyrolyse se traduit par la pulvérisation d'une solution d'un sel de métal sur un substrat chauffé (Fig.1.6). Les gouttelettes arrivant sur le substrat conduisent à la formation d'un dépôt après décomposition et réaction chimique en surface.

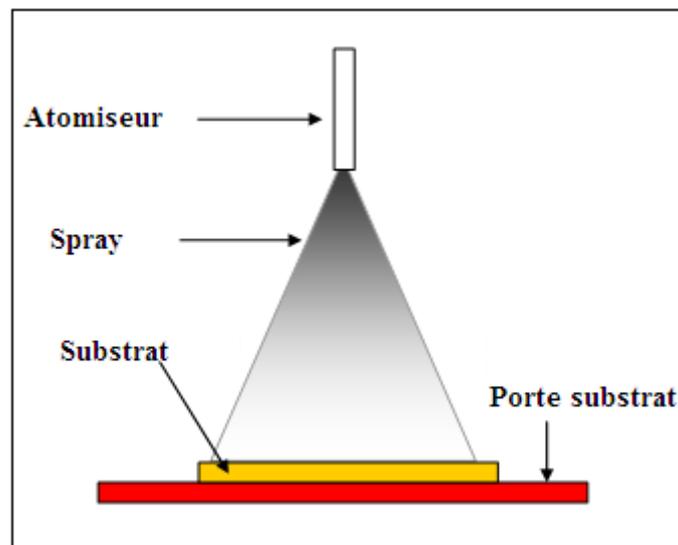


Fig. 1.6 : Schéma de principe de dépôt par spray pyrolyse [12].

c) Dépôt par voie Sol-Gel :

Il existe deux types de procédés découlant de cette technique, la centrifugation (spin-coating) et la trempe (dip-coating). Pour ce type de procédés, les précurseurs sont solubilisés dans un solvant et déposées en couches minces à température ambiante. La vitesse de rotation (spin-coating) ou la vitesse de retrait (dip-coating) du substrat est un paramètre clé pour contrôler l'épaisseur déposée au moment de l'évaporation du solvant. Un autre paramètre important pour ces procédés est la concentration initiale en précurseurs. La méthode de dépôt par voie sol-gel présente l'avantage d'être assez simple à mettre en oeuvre et d'être peu coûteuse. Le principe de cette méthode est montré dans la Figure 1.7. Elle ne nécessite pas d'équipements lourds et spécifiques comme la MOCVD et s'effectue sans vide, en revanche la qualité cristalline des couches ne peut s'obtenir que par certains post-traitements tels que des recuits thermiques [13].

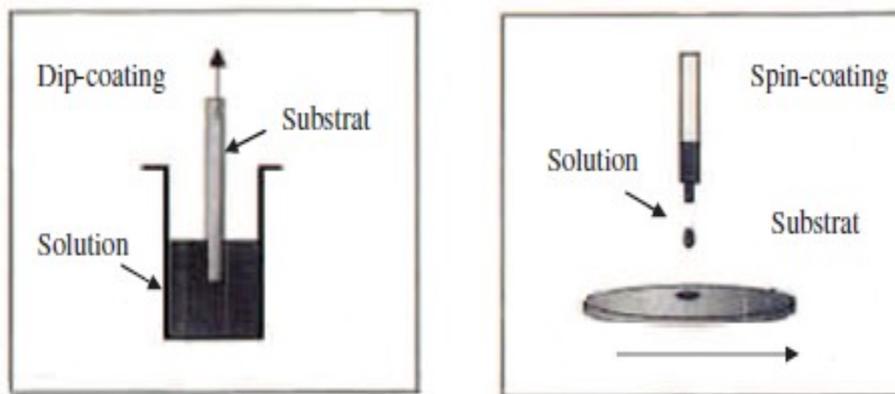


Fig. 1.7 : Schéma de principe de dépôt de films par la voie sol-gel [14, 15].

L'inconvénient majeur de la méthode sol-gel est l'épaisseur faible du dépôt qui est de l'ordre de quelques 10 nm par étape. Ainsi, une itération des étapes d'étalement à la tournette et d'évaporation du solvant doit être effectuée afin d'obtenir une épaisseur de plusieurs centaines de nanomètres, ce qui multiplie les risques de craquelures car les premières couches déposées subissent tous les recuits successifs d'évaporation. Ceci augmente ainsi les risques de court-circuit lors des tests électriques.

d) Méthode colloïdale

Dans cette technique, le dépôt est réalisé à partir d'une solution colloïdale préalablement élaborée.

L'état colloïdal, ou solution colloïdale, est un état de la matière demi liquide. Il s'agit d'une dispersion de matière dans un liquide (solvant), structuré en granules nommées micelles (agrégat de molécules en solution colloïdale) de diamètre variant généralement entre 2 et 200 nm.

L'obtention d'une telle solution est régit par un phénomène de solvatation, ce dernier consiste à détruire les liens électrostatiques entre les atomes et les molécules du matériau à dissoudre et les remplacent par de nouveaux liens avec ses propres molécules et conduit à une nouvelle structure. En d'autres termes la solvatation est une proche association entre les molécules du solvant et la molécule ou les ions du soluté. La stabilité d'une solution colloïdale résulte de l'équilibre entre les interactions attractives et les interactions répulsives qui s'exercent sur les particules. Ces interactions dépendent notamment de la température et du pH de cette dernière.

e) Dépôt par bain chimique (CBD) :

Cette technique se base sur la précipitation du composé que l'on souhaite obtenir sur un substrat plongé dans la solution chimique contenant les précurseurs de la réaction de précipitation. Les réactions chimiques mettant en jeu les précurseurs dissous (solution aqueuse) a généralement lieu à température modérée ($T < 100^{\circ}\text{C}$). Les avantages de cette méthode de dépôt sont un faible coût de mise en œuvre, une bonne reproductibilité, une maîtrise aisée de l'épaisseur déposée par le contrôle de la température du bain, du pH de la solution chimique, ou encore de la concentration en précurseurs. En revanche, le dépôt de chalcogénures de zinc (sulfures et oxydes) est pénalisé par la présence régulière de groupes hydroxydes HO^- au sein des couches [16].

I.4 Propriétés du ZnS

I.4.1 Structure cristalline :

Le sulfure de zinc à l'état naturel se présente le plus souvent cristallisé dans le système cubique ; il est connu sous le nom de blende ou sphalérite. Le mot blende provient du mot allemand blenden (éblouir, tromper), alors que le mot de sphalérite vient du grec sphaleros (trompeur, incertain). On rencontre également une autre variété de sulfure de zinc, cristallisant dans le système hexagonal, que l'on appelle wurtzite ; cette forme est plus rare.

Remarque: La blende et la wurtzite sont stables respectivement à basse et à haute température. Le ZnS est moyennement dur, fragile et lourd. Dans les structures blende et wurtzite, chaque atome de zinc est entouré par quatre atomes de soufre disposés aux sommets d'un tétraèdre (fig.1.8a) ; de même chaque atome de soufre est entouré de quatre atomes de zinc (fig. 1.8b).

Dans la blende, les atomes de soufre constituent un entassement cubique de densité maximale, les atomes de zinc occupant une lacune tétraédrique sur deux ; quatre ZnS par maille.

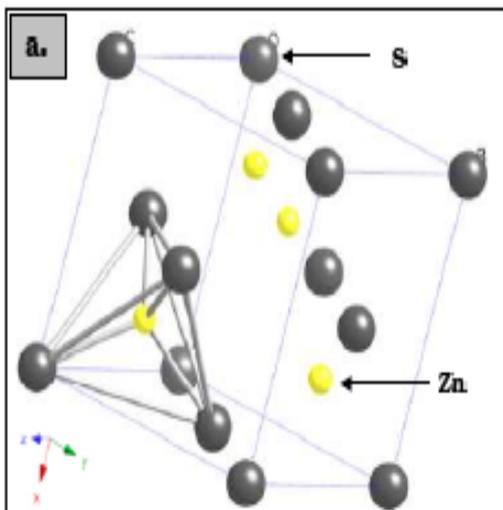
Dans la wurtzite, les atomes de soufre forment un empilement hexagonal compact ; deux ZnS par maille [17].

Les liaisons constituant ces structures sont en grande partie covalentes (fig. 1.8). Les distances interatomiques dans un réseau cubique et hexagonal sont respectivement données par les équations 1-1 et 1-2.

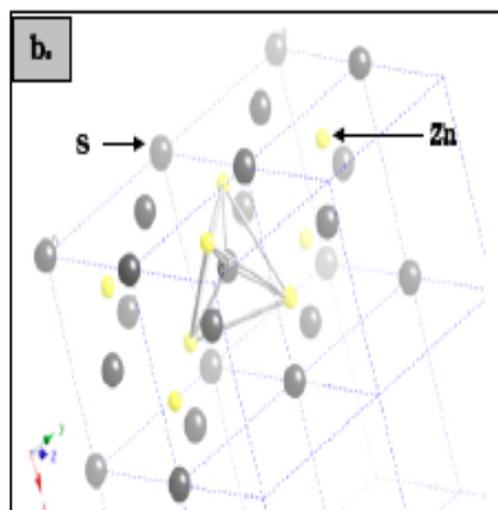
$$|r_{ia}| = |a|(x^2+y^2+z^2)^{1/2} \quad (\text{Eq. 1-1})$$

$$|r_{ia}| = ((x^2+y^2-xy)a^2 + z^2c^2)^{1/2} \quad (\text{Eq. 1-2})$$

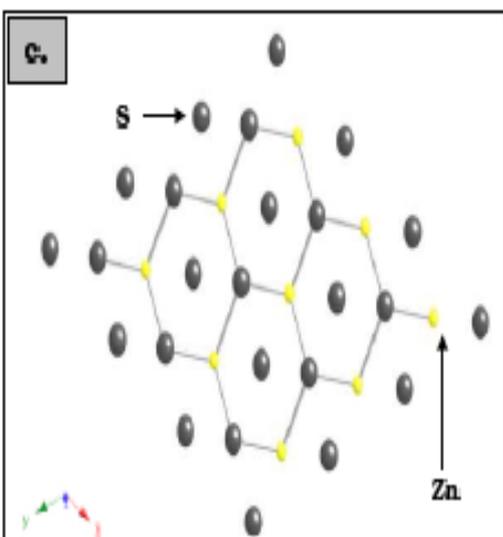
Les grandeurs a et c correspondent aux paramètres de maille, x , y et z représentent les coordonnées de l'atome dans la maille, le tab.1.2 et tab.1.3 donne les valeurs correspondantes pour chaque structure de ZnS [28].



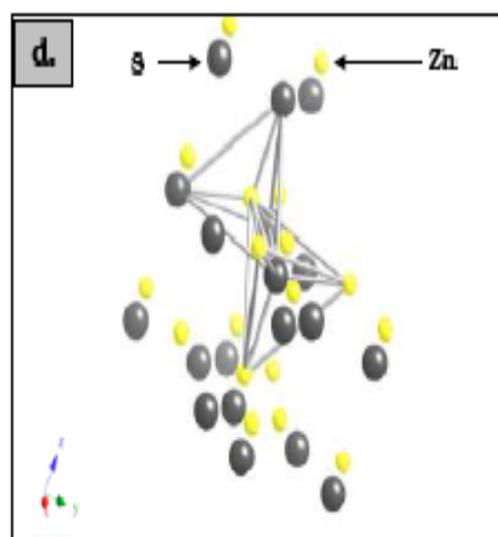
a – Mise en évidence de l'environnement tétraédrique de l'atome Zn dans la blende



b – Mise en évidence de l'environnement tétraédrique de l'atome S dans la blende



c – Mise en évidence de la structure hexagonale par projection sur le plan (0,0,1) dans la wurtzite.



d – Mise en évidence de l'environnement tétraédrique de chaque atome (S et Zn) dans la wurtzite.

Fig.1.8 : Différentes structures cristallines de ZnS [18].

Motif formulaireire	ZnS	Principales données
Caractéristiques de la maille	Cubique $a=5,409 \text{ \AA}$ $Z= 14, \rho = 4.1 \text{ g.cm}^{-3}$ $(0,0,0)$ $(1/2,1/2,0)$ $(1/2,0,1/2)$ $(0,1/2,1/2)$	Distances interatomiques $d_{c-c} = 2.342 \text{ \AA}$ $r_{\text{Zn}^{2+}} = 0.74 \text{ \AA}$ $r_{\text{S}^{2-}} = 1.84 \text{ \AA}$
Positions atomiques	Zn^{2+} $0,0,0$ S^{2-} $1/4,1/4,1/4$	Coordinance $[\text{Zn}^{2+}] = 4$ $[\text{S}^{2-}] = 4$

Tab.1.2: Caractéristiques de la structure cristalline Blende de ZnS [13]

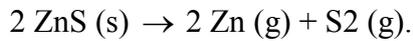
Motif formulaireire	ZnS	Principales données
Caractéristiques de la maille	Hexagonale $a=3.811 \text{ \AA}$ $c= 6.23 \text{ \AA}$ $\rho = 3.98 \text{ g.cm}^{-3}$ $(0,0,0)$ $(1/2,1/2,0)$ $(1/2,0,1/2)$ $(0,1/2,1/2)$	Distances interatomiques $d_{c-c} = 2.342 \text{ \AA}$ $r_{\text{Zn}^{2+}} = 0.60 \text{ \AA}$ $r_{\text{S}^{2-}} = 1.84 \text{ \AA}$
Positions atomiques	Zn^{2+} : $(0,0,0)$ $(2/3,1/3,1/2)$ S^{2-} : $(0,0,5/8)$ $(2/3,1/3,1/8)$	Coordinance $[\text{Zn}^{2+}] = 4$ $[\text{S}^{2-}] = 4$

Tab.1.3 : Caractéristiques de la structure cristalline wuritzite de ZnS [13].

1.4.2 Propriétés thermodynamiques de sulfure de zinc

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

La réaction de formation du composé s'écrit :



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

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

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

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

H° et S° sont donnés expérimentalement par :

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

ΔS° (298°C) de ZnS (α) = 13.8 Kcal/mol

1.4.3 Structure de bande d'énergie

a) Diagramme de bandes électroniques

Les matériaux binaires II-VI sont des semiconducteurs à bande interdite directe : le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence se situent au centre de la zone de Brillouin (point Γ sur la figure 1.9).

L'absorption et l'émission de la lumière peuvent alors se faire avec conservation du vecteur d'onde sans impliquer d'interaction avec d'autres quasi-particules comme les phonons.

Les composés II-VI se caractérisent par la transition directe avec un minimum au point $k = 0$. La largeur de bande interdite tend à diminuer lorsque le numéro atomique moyen augmente. Cette diminution de la largeur de la bande interdite est due au fait que les niveaux «s» cherchent à se situer au dessous des autres niveaux électroniques, notamment les niveaux «p» des atomes les plus lourds.

Le tableau 1.4 récapitule les grandeurs caractéristiques près du point Γ où E_g est la largeur de bande interdite, ϵ_0 et ϵ_∞ : constantes diélectriques statiques, et m_h , m_e : masses effectives des porteurs (trous et électrons).

$E_g(\text{eV})$	0.78 [¹⁹]
$\Delta_{so}(\text{eV})$	0.085 [²⁰]
ϵ_∞	5.7 [²¹]
ϵ_0	8.9 [3]
m_h^*/m_0	0.49[1]
m_e^*/m_0	0.28[1]
m_e/m_0	2.18 [²²]

Tab.1.4 : Valeurs de quelques paramètres physiques de ZnS

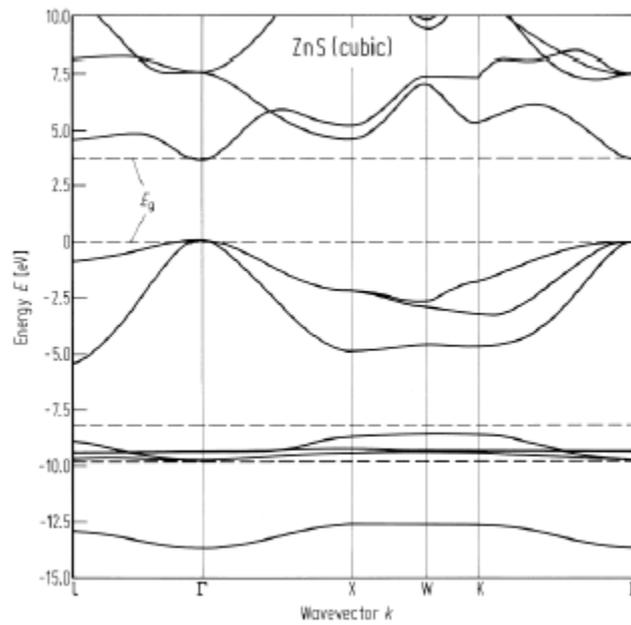


Fig.1.9 : Structure de bande pour ZnS cubique [9]

1.4.4 Propriétés optiques

Le ZnS est un semi conducteur à gap direct [23] comme ZnO (voir la figure 1.9), le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence est située au point Γ de la zone de Brillouin. La bande interdite est de l'ordre de 3.65eV [24], lui permet des transitions verticales entre la bande de valence et la bande de conduction, et aussi d'avoir des transitions radiatives. Cette valeur de bande interdite peut varier, suivant le mode de préparations et le taux de dopage, entre 3.6 et 3.7 eV[25]. Ce dernier est possible avec des atomes comme : Al, In, Mn,...etc, donne un comportement de type n. La transparence optique du ZnS dans les régions visibles et proche de l'infrarouge du spectre solaire est une conséquence de son large gap avec un seuil fondamental d'absorption situé dans l'ultraviolet.

La forme du spectre d'absorption intrinsèque peut être observée seulement sur les couches minces à cause de leur grand coefficient d'absorption [26].

Avec un indice de réfraction variant de 2,29 à 1.1 μm jusqu'à 2,41 à 0,5 μm a. Ces indices s'étalent avec la transparence, ce qui rend les films ZnS proche de l'idéal comme couche antireflet.

1.4.5 Propriétés électriques :

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

1.5 Applications de ZnS

1.5.1 Cellules solaires

Les cellules solaires sont des systèmes constitués de matériaux semi-conducteurs qui possèdent la faculté de transformer l'énergie solaire en énergie électrique. Cette transformation est due à l'effet photovoltaïque du matériau utilisé qui permet de capter l'énergie des photons reçus pour libérer des porteurs de charge de la bande de valence à la

bande de conduction.

Actuellement, la plupart des cellules solaires sont réalisées à partir de silicium. Dans cette application, l'oxyde de zinc peut servir d'électrode transparente sur la couche supérieure "front contact" pour permettre le passage du courant électrique à travers le composant tout en laissant passer la lumière.

Le ZnS peut faire apparaître une surface plus ou moins rugueuse. La rugosité est un élément important pour la réalisation de cellules solaires. En effet plus la surface de la cellule est rugueuse, plus la lumière peut se diffuser dans le matériau. Ceci a pour conséquence d'allonger le parcours des photons et d'augmenter les chances d'absorber la lumière pour libérer des porteurs de charge. La rugosité de ZnS dépend de ses paramètres de dépôt et il est dans ce cas important de les contrôler.

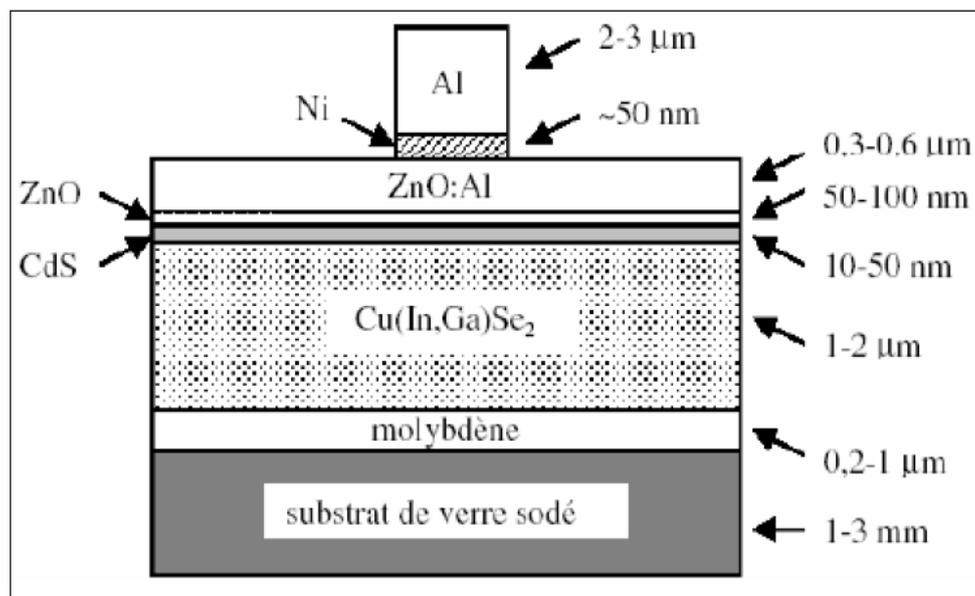


Fig.1.10 : Schéma simplifié d'une photopile en couches minces de type CIGS.

Les éléments principaux formant la photopile en couches minces sont:

- *le substrat* : le plus utilisé est le verre ; on peut aussi utiliser des Substrats flexibles (type Upolex) ou métalliques.
- *un contact ohmique inférieur* : souvent le Mo
- *une couche absorbante* : dans le cas présenté, le CIGS, de type p

-une couche tampon : souvent le CdS ou bien le ZnS, de type n. c'est à cette interface que se situe la jonction p-n.

- un oxyde transparent conducteur (OTC) : ITO, ZnO

- un contact ohmique supérieur (grille métallique) : Ni-Al

I.5.2 Diodes électroluminescentes

A l'inverse de la cellule solaire, le principe de la diode électroluminescente (LED) consiste à convertir l'énergie électrique en énergie lumineuse. Comme le nitrure de gallium et grâce à sa large bande interdite (3,67 eV), le sulfure de zinc trouve également sa place dans la réalisation de diodes électroluminescentes émettant en particulier dans le bleu [27, 28, 29]. Ces deux matériaux ont des propriétés similaires, mais le ZnS a quelques avantages par rapport au GaN.

On peut citer par exemple sa grande énergie de liaison de l'exciton (60 meV contre 21 meV pour le GaN), lui conférant potentiellement de bonnes capacités d'émission lumineuse à température ambiante. Cependant, contrairement au GaN, le ZnS présente des difficultés pour la réalisation de couches stables de type *p*, qui sont nécessaires à la réalisation des LED. Ainsi les études portent actuellement sur des hétérostructures ZnS/GaN pour profiter des avantages du ZnS et du GaN.

I.5.3 Photocatalyseurs [30]

La photocatalyse est utilisée en général pour la purification de l'air et le traitement de l'eau. Elle est aussi utilisée dans la décoloration d'effluents aqueux colorés (industries textiles), l'élimination des odeurs et le revêtement auto-nettoyant de surfaces (verre, métaux, bétons, ciments).

La photocatalyse repose sur un processus électronique qui se produit à la surface d'un catalyseur. Son principe inclut trois étapes:

a) Production de paires-électron/lacune positive. Lorsque le photocatalyseur est soumis à un rayonnement de photons d'énergie au moins égale à celle de la bande interdite, un électron peut passer de la bande de valence à une orbitale vacante de la bande de conduction. Il y a alors la création d'un trou dans la bande de valence et la libération d'un électron dans la bande de conduction.

a) Séparation des électrons et des lacunes. La durée de vie des paires électrons-lacunes est courte et leur recombinaison s'accompagne d'un dégagement de chaleur. Pour que la photocatalyse soit efficace, il faut que la recombinaison soit évitée. Ceci est rendu possible par le transfert et le piégeage des charges libres vers des niveaux d'énergie intermédiaires.

b) Réactions d'oxydation et de réduction. Les charges créées migrent à la surface du catalyseur et réagissent avec des substances adsorbées susceptibles d'accepter ou de donner des électrons. Ces sont les réactions d'oxydation ou de réduction qui sont intéressantes pour la dépollution.

Le photocatalyseur est au coeur du processus. Plusieurs semi-conducteurs ont une largeur de la bande interdite suffisante pour permettre la photocatalyse comme par exemple TiO_2 , ZnO , ZnS et SnO_2 .

I.6 Conclusion

Ce premier chapitre a été consacré à une étude bibliographique de sulfure de zinc. Nous avons fait dans un premier temps une présentation de ses propriétés structurales, électriques et optiques afin de mieux comprendre l'intérêt de l'utilisation de ce matériau dans certains domaines d'applications.

Dans un second temps, nous avons donné un bref aperçu sur les différentes techniques d'élaboration de sulfure de zinc en couches minces.

Enfin, nous avons terminé ce chapitre en quelques applications des films ZnS telles que les cellules solaires, les diodes luminescentes et les photocatalyseurs.

Chapitre II

Synthèse et caractérisation de couches minces de ZnS

Le remplacement de la couche tampon de CdS par des couches sans cadmium est un des objectifs majeurs à moyen terme de la filière des cellules solaires pour deux raisons principales : la toxicité du cadmium et les limitations associées aux pertes dans l'UV introduites par la couche de CdS. Les efforts de recherche dans ce domaine se sont amplifiés significativement ces dernières années. Des résultats prometteurs ont été obtenus par l'utilisation d'une couche tampon à base de chalcogénure de zinc (ZnS) déposée par voie chimique en solution. Toutefois, la compréhension des mécanismes de dépôt et des propriétés des films synthétisés est encore faible comparée au dépôt du CdS et fait l'objet de ce travail. Dans ce chapitre, une première partie sera consacrée aux couches minces ZnS élaborées par la technique CBD. Après une présentation des différents mécanismes de synthèse possibles engagés dans la croissance de ces couches, le matériel expérimental CBD sera décrit et on terminera par la description des techniques de caractérisation des films minces déposés.

II.1 Technique de dépôt en bain chimique (Chemical bath deposition CBD)

II.1.1 Bref historique :

La technique (CD ou CBD) est l'une des plus anciennes méthodes, elle a été utilisée dès 1835 [31,32]. A l'époque, elle était utilisée pour le dépôt de miroir argenté. Le premier film semiconducteur a été obtenu par CBD à partir d'une solutions contenant le thiosulfate d'acétate de plomb, le sulfate de cuivre (CuSO_4) et le tartrate d'antimoine déposé sur divers métaux, donnant les films de PbS, le CuS ou le SbS. en 1884, un dépôt des films de PbS par la réaction entre la thiourée et le tartrate de plomb alcalin a été déposé sur une large série de substrats tels que la porcelaine, l'ébonite, le fer, l'acier ... etc.

Pendant longtemps, la technique CBD s'est limitée essentiellement au dépôt de PbS et PbSe, et s'est a partir de 1961 que la gamme de matériaux déposés par CBD a été progressivement étendu aux sulfures et séléniures de nombreux métaux, aux oxydes, et aussi à de nombreux composés ternaires (Tab.2.1 et Tab. 2.2) [33]

Sulfures	Sélénures	oxides
CdS	CdSe	CdO
CoS	CoSe	CoO
HgS	HgSe	-
MnS	-	MnO ₂
NiS	NiSe	NiO
PbS	PbSe	PbO ₂
SnS	SnSe	-
SnS ₂	-	SnO ₂
ZnS	ZnSe	ZnO

Tab.2.1 : Semi-conducteurs binaires déposés par CBD

(Cd, Bi)S	Sn(S, OH)
(Cd, Hg)S	(Zn, Cd)O
(Cd, Pb)S	Zn(O, OH)
Cd(S, Se)	Zn(S, O, OH)
(Cd, Zn)S	Zn(S, OH)
(Pb, Bi)S	Zn(Se, OH)
(Pb, Hg)S	Zn(S, Se)
Pb(S, Se)	(Cd, Sn)O

Tab.2.2 : Matériaux ternaires déposés par CBD

II.1.2 Avantages de la technique CBD

La CBD est une technique peu onéreuse. L'appareillage consiste en une simple plaque chauffante munie d'un agitateur magnétique, couplée à une sonde de contrôle de température. Les précurseurs employés sont d'utilisation courante et relativement bon marché [34-35]. Vu que la conductivité électrique du substrat n'est pas une condition nécessaire, une large variété de substrats, comme les métaux, les céramiques et les polymères, peut être utilisée. Les faibles températures de dépôt (< 100 °C) permettent d'éviter l'oxydation et la corrosion des substrats métalliques.

L'épaisseur de la couche déposée ainsi que la vitesse de croissance des films dépendent de grandeurs facilement contrôlables telles que la température du bain, la vitesse d'agitation, le pH de la solution et la concentration des réactifs. Ces paramètres, alliés à la capacité de la CBD à recouvrir de grandes surfaces de façon reproductible et à faible coût, permettent d'envisager cette technique d'un point de vue industriel [36,37], comme c'est le cas pour l'élaboration de couches minces de CdS pour les cellules photovoltaïques CIGS (CuIn(Ga)Se₂) sur des surfaces allant jusqu'à 1 m² [38].

II.2 Solubilité et produit de solubilité

La solubilité est utilisée pour indiquer la quantité maximale de soluté qu'on peut dissoudre dans une quantité donnée de solvant pour une température donnée. Elle est en général une fonction croissante et très sensible de la température. Elle s'exprime en mole de soluté par unité de volume de solution ou en kg de soluté par kg de solution par exemple. Pour le sulfure de zinc, l'action de l'eau, des bases et des acides est contrôlée par les ions H₃O⁺ suivant la réaction :



Le ZnS se dissout dans l'eau pour donner une faible concentration d'ions Zn et S. Cette concentration est définie par le produit de solubilité, K_s, le produit des concentrations des ions dissous est:

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

On a trois cas de figure :

Si $p = [\text{Zn}^{2+}][\text{S}^{2-}] < K_{sp}$, il n'y a pas de précipitation

Si $p = [\text{Zn}^{2+}][\text{S}^{2-}] > K_{sp}$, il y aura précipitation jusqu'à ce que $[\text{Zn}^{2+}][\text{S}^{2-}] = K_{sp}$

Si $p = [\text{Zn}^{2+}][\text{S}^{2-}] = K_{sp}$, on est à la limite de précipitation

à $T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$, la constante d'équilibre de cette réaction est de l'ordre 5.10^{-4} , alors que le produit de solubilité a des valeurs comprises entre $7,4.10^{-27}$ et 8.10^{-25} (mol/L)². A cette même température, Nomura et al. [39] donne une autre valeur de produit de solubilité de $2,8.10^{-23}$ (mol/L)².

Une liste de valeurs approximatives de K_s pour certains semi-conducteurs et de sels rencontrés dans CD est donnée dans le tableau 2.3.[40,41]

Solide	pK_{sp}	Solide	pK_{sp}
Ag ₂ S orthorhombic	26.5	NiS (β)	3
Bi ₂ S ₃	90.5	NiS (Γ)	4.7
CdS	27.8	PbS (α)	44.8
CdSe	34	PbS (β)	15.2
CdTe	42	ZnS (w)	25
CoS (α)	20.4	ZnS (s)	2.2
CoS (β)	24.7	ZnSe	27
CuS	41.09	Zn(OH) ₂	16
Cu _x S	46.7	SnS	5.1
NiS (α)	2.5	SnS ₂	0.1

Tab.2.3 : Valeurs du Produit Solubilité (à 25°C) pour les composés relatifs à CD

Le sulfure de zinc est très insoluble dans l'eau. D'après Ravitz, la solubilité à 25 °C est égale à $1,5 \cdot 10^{-9}$ mol/L. Elle passe de $8 \cdot 10^{-6}$ en solution acide (pH=3) à $8 \cdot 10^{-12}$ en solution alcaline (pH=11) [42].

A partir de la valeur de l'enthalpie libre de formation du sulfure de zinc et compte tenu de l'hydrolyse des ions sulfure, Verhoogen a calculé la solubilité en fonction de la température.

Le tableau 2.4 donne les résultats obtenus [6].

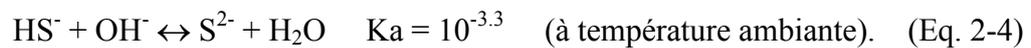
T (°C)	25	100	200	300	400
Solubilité (mol/L)	$3,08 \cdot 10^{-7}$	$1,03 \cdot 10^{-5}$	$1,03 \cdot 10^{-3}$	$1,24 \cdot 10^{-2}$	7,2

Tab.2.4 : Solubilité en fonction de la température à pH 11.

Dans les solutions fortement alcalines, la plupart des ions de soufre sont sous la forme de HS^- plutôt que S^{2-} . Cela est dû à l'équilibre entre les deux espèces



Ou alternativement, en termes de concentration de l'hydroxyde qui est liée à la concentration en ions d'hydrogène à travers le produit ionique de l'eau:



Le K_{sp} peut être tiré théoriquement des énergies libres de formation des espèces participantes dans les équilibres de dissolution.

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_{sp} \quad (\text{Eq. 2-5})$$

$$\text{Donc } \ln K_{sp} = -\frac{\Delta G^\circ}{RT}$$

où $\Delta G^\circ(T)$ est l'enthalpie libre réactionnelle standard, R est la constante des gaz parfaits ($8,314 \text{ J} \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$), et T la température absolue.

Dans l'échelle logarithmique décimale l'équation de base est la suivante :

$$\text{Log } K(T) = \log K(T_r) - \frac{\Delta H^\circ_r(T_r)}{2.303R} \left[\frac{1}{T} - \frac{1}{T_r} \right] - \frac{1}{2.303RT} \int_{T_r}^T \Delta C^\circ(T) dT + \frac{1}{2.303R} \int_{T_r}^T \frac{\Delta C^\circ(T)}{T} dT$$

où T_r est la température de référence (298,15 °K), ΔH°_r , est l'enthalpie standard de la réaction et $\Delta C^\circ_{p,r}(T)$ la chaleur spécifique.

$$\Delta C^\circ_{p,r}(T) = a + b \cdot 10^{-3} T + c \cdot 10^5 T^{-2} + d \cdot 10^{-6} T^2 \quad (\text{Eq. 2-6})$$

Les coefficients a , b , c , et d sont données par la littérature [43,44]

Pratiquement et dans la plupart des cas, le produit de solubilité nous donne une bonne idée du moment où les précipitations vont se produire.

II.3 Couches minces de ZnS déposées par voie chimique

II.3.1 Principe du dépôt par bain chimique :

Le dépôt chimique en solution ou *Chemical Bath Deposition* (CBD) est l'analogue en solution du dépôt chimique en phase vapeur (CVD). La réaction entre les précurseurs dissous, généralement en solution aqueuse, a lieu à basse température (< 100 °C).

La CBD consiste à former un film solide en contrôlant la précipitation d'un composé sur un substrat par simple immersion dans une solutions diluée contenant des ions métalliques, et une source d'ions oxyde, hydroxyde ou de sulfure.

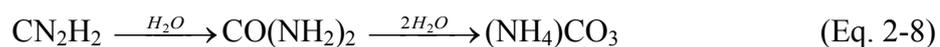
Différents phénomènes vont se produire comme le transfert de masse des réactifs, par l'intermédiaire du contrôle de la cinétique de formation de la matière solide, impliquant ainsi le transfère de masse de réactifs par adsorption, diffusion, réaction, désorption, nucléation et croissance.

Ils existent plusieurs précurseurs chalcogénures , ils sont utilisés pour générer l'anion du soufre. Parmi les précurseurs existants , La thiourée est généralement utilisée comme source d'ion de soufre pour des sulfures métalliques.

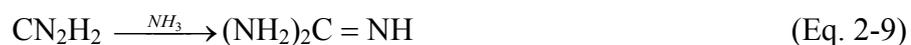
Les réactions conduisant à la formation de l'anion sont comme suit et la première étape de l'hydrolyse donne les ions de soufre et la cyanamide.



La cyanamide peut s'hydrolyser d'avantage, donnant le carbonate d'ammonium après formation de l'urea en tant que produit intermédiaire



La cyanamide peut aussi réagir avec l'ammoniaque pour donner le guanidine



Tous ces composés peuvent être trouvés comme impuretés dans les films déposés par CBD. Dans les solutions neutres et acides, la thiourée peut être décomposé en ion thiocyanate [45], ce qui peut être utile si l'on veut déposer des thiocyanates.



II.4 Nucleation

La formation du film peut avoir lieu à partir de deux mécanismes distincts. Le premier est un mécanisme de croissance impliquant la réaction d'espèces atomiques à la surface. Il correspond à un processus atome par atome, appelé aussi **ion par ion** [46].

Le second mécanisme de dépôt est associé à l'agglomération de colloïdes formés dans la solution. Il peut être considéré comme un pôle de croissance par cluster. Dans les cas pratiques les deux procédés peuvent interagir, ce qui conduit à des films dont les colloïdes sont inclus dans le film en croissance [47]. En d'autres termes, la formation des noyaux peut se produire par nucléation hétérogène sur le substrat ou par nucléation homogène dans la solution.

II.4.1 La nucléation homogène

La Nucléation homogène peut se produire en raison des fluctuations locales de la solution - que ce soit dans la concentration, la température, le pH ou d'autres variables. Le premier stade de la croissance est la collision entre les ions ou les molécules individuels pour former des embryons instables ($R < R_c$). Ces embryons se développent en recueillant des espèces individuelles qui entrent en collision avec eux. L'adsorption des ions sur l'embryon semble être le mécanisme le plus probable de la croissance.

Si la concentration d'embryons dans la solution est grande, les collisions entre les embryons peuvent également jouer un rôle important. Ces embryons peuvent se dissoudre

dans la solution avant qu'ils aient une chance de se développer en particules stables , appelés nucléons.. Le rayon critique , R_c , correspond à la taille pour laquelle l'embryon a une chance de redissolution de 50% , c'est à dire un risque de croissance en un noyau stable de 50% . Elle est déterminée par l'équilibre entre l'énergie de surface nécessaire pour former l'embryon $E_s = 4\pi R^2\sigma$ (où σ est l'énergie de surface par unité de surface , définie comme l'énergie en excès à la surface d'un matériau par rapport à la masse) et l'énergie libérée quand une particule sphérique est formée , $E_l=4\pi R^3\rho L/3$ (où ρ est la masse volumique du solide et L , la chaleur de la solution exprimée en [KJ / mole]) .

La naissance des nucléons, implique la mise en jeu de deux énergies antagonistes dont la résultante est l'énergie libre ΔG . Si on suppose que le nucléon est parfaitement sphérique et de rayon r , l'énergie libre s'écrit sous la forme suivante:

$$\Delta G = \Delta G_s + \Delta G_v \quad (\text{Eq. 2-11})$$

$$\Delta G = 4\pi R^2\sigma - 4\pi R^3\rho L/3 \quad (\text{Eq. 2-12})$$

L'expression obtenue pour R_c est $R_c=3\sigma/(\rho L)$, ce qui correspond pour le ZnS à un diamètre variant entre 1 et 2 nm (~ 100 atomes) [48]. Ces processus sont schématisés dans la Fig.2.1.

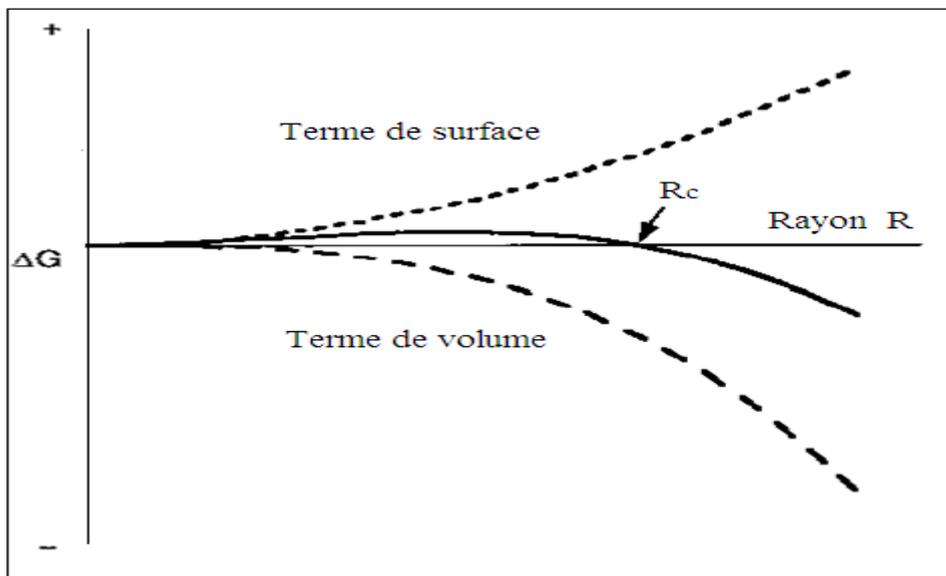


Fig.2.1 : *Energie de nucléation. Le rayon critique, R_c , dépend de l'équilibre entre énergie de surface et de volume de la particule.*

II.4.2 nucléation hétérogène

Dans le processus de nucléation hétérogène, les ions en solution ou les embryons instables ($R < R_c$) peuvent être adsorbés sur le substrat (voir figure 2.2). L'énergie nécessaire à la formation de l'interface entre l'embryon et le substrat étant généralement inférieure à l'énergie nécessaire pour la nucléation homogène, le processus hétérogène est donc énergétiquement favorisé. Ce nucléon peut ensuite croître soit par diffusion superficielle ou par ajout de matière à partir de la solution.

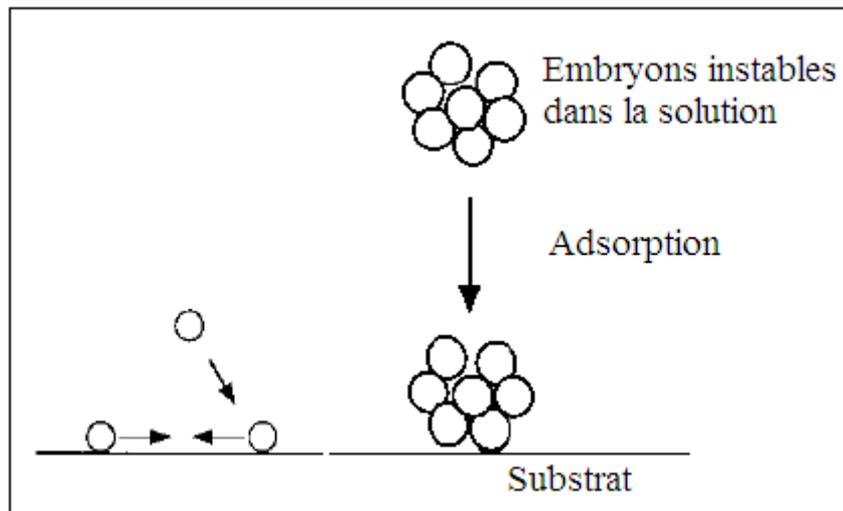


Fig.2.2 : Processus impliqués dans la nucléation hétérogène sur une surface

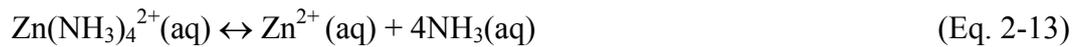
II.5 Types de mécanismes de dépôt chimiques (CBD)

Les mécanismes réactionnels conduisant à la croissance de la couche en contrôlant la cinétique de dépôt et la composition du matériau synthétisé sont variés et peuvent toutefois être répartis en quatre catégories, ces catégories sont présentées par les figures suivantes.

II.5.1 Mécanisme « ionique » ou ion par ion :

Chimiquement parlant c'est le mécanisme le plus simple, car il se produit suite à des réactions ioniques séquentielles. Le complexe initial entre le zinc et l'ammoniaque est obtenu sous forme d'ion tetraamine de zinc (II), ce dernier est dissocié pour libérer des ions Zn^{2+} .

L'anion chalcogénure (S^{2-}) peut être formé par décomposition d'un précurseur chalcogénure (la thiourie) en solution aqueuse. La concentration de l'anion de soufre peut être diminuée en contrôlant simplement la vitesse de la réaction (Eq.2-14) (par exemple, en utilisant des basses températures et / ou un pH relativement faible), en principe, même si la concentration des ions Zn^{2+} reste relativement haute, la vitesse de dépôt est facilement contrôlable ; pour cela, un pH alcalin est nécessaire afin de décomposer le sulfure du précurseur chalcogénure.



En même temps, la formation de l'ion de sulfure



Dans les solutions alcalines avec pH~11 (une valeur de pH utilisée dans la plus part des bains chimiques des techniques CBD), la concentration des ions de soufre S^{2-} peut être écrite en termes de HS^- , en donnant $[HS^-] = 10^{-4,3}$. Ceci démontre que la plupart des ions de soufre seront présents sous forme de HS^- plutôt que S^{2-} .

La réaction ionique entre S^{2-} et Zn^{2+} forme alors la molécule ZnS.



Si le produit de l'ion $[Zn^{2+}][S^{2-}]$ dépasse le produit de solubilité K_s de ZnS, il y a formation de ZnS en phase solide. Si le produit d'ions ne dépasse pas K_s , aucune phase solide ne peut se former, à l'exception peut-être de manière transitoire en raison des fluctuations locales de la solution, des petits noyaux solides vont se dissoudre avant de croître à une taille stable.

Pour maintenir les ions Zn^{2+} dans la solution et d'empêcher ou de réduire la formation de $Zn(OH)_2$ par précipitation à température ambiante, un agent complexant est nécessaire. Ce complexant ne doit pas être trop faible, afin d'empêcher la précipitation en solution de l'hydroxyde, et pas trop fort pour ne pas empêcher le dépôt du film [49].

Il existe une large série de complexants disponibles et les plus utilisés sont :

ammoniaque [50, 51], triethanolamine [52], ethylenediamine [53], ethylenediaminetetraacetic acid [54], nitrilotriacetic acid (NTA) [55, 56], cyano-complex [57], citrato-complex [58], et plus récemment tartaric acid [59].

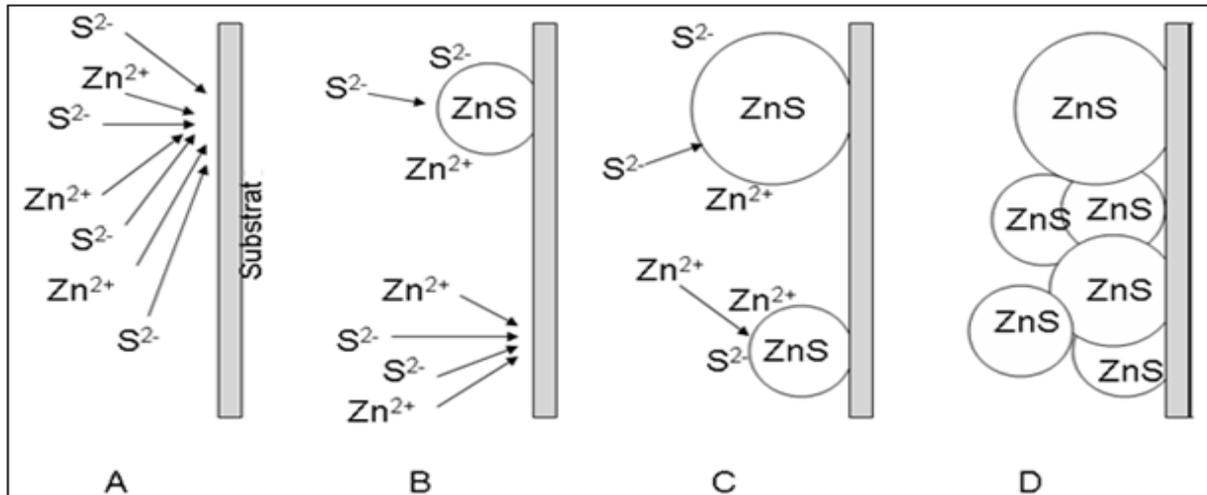


Fig.2.3 : Les différentes étapes du mécanisme ionique de ZnS.

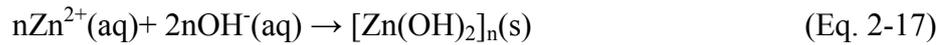
A : Diffusion des ions Zn^{2+} et S^{2-} vers le substrat -B : Formation des nucléons de ZnS catalysée par le substrat -C : Croissance des nucléons par adsorption des ions Zn^{2+} et S^{2-} de la solution et formation de nouveaux nucléons hétérogènes -D : Croissance des cristaux de ZnS .

II.5.2 Mécanisme « agrégat » simple

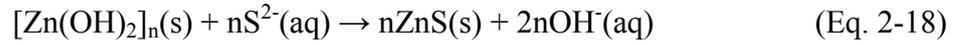
Il a été précédemment indiqué que la complexation du zinc était nécessaire pour empêcher la précipitation de $Zn(OH)_2$. Cependant, les hydroxydes de métaux jouent également un rôle en tant que produits intermédiaires de la réaction dans le processus de la CDB. Si la concentration du complexe $Zn(NH_3)_4^{2+}$ n'est pas suffisamment élevée pour empêcher la formation de $Zn(OH)_2$, une quantité relativement faible de ce complexe peut être formée, non pas comme un précipité visible, mais en tant que colloïde. Le ZnS est alors formé par une réaction lentement dégénérée. Vu que le produit de solubilité de ZnS ($K_s = 3 \times 10^{-25}$) est beaucoup plus faible que celui de $Zn(OH)_2$ ($K_s = 10^{-16}$), la formation de ZnS est favorisée par rapport à $Zn(OH)_2$.

Aux températures plus élevées généralement utilisé pour les dépôts par CD,

La première étape est donc la formation des agrégats de $Zn(OH)_2$:



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



Les étapes du processus de croissance par agrégat (ou hydroxyde) sont illustrées par la Fig .2.4.

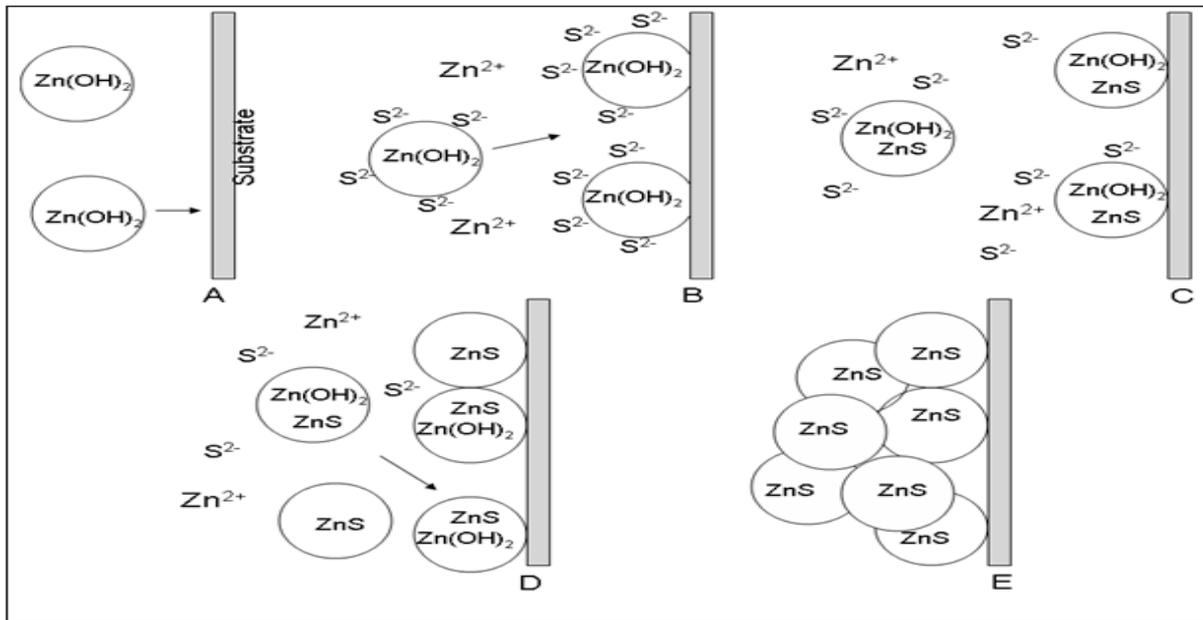


Fig.2.4 : Schéma des étapes du mécanisme agrégat simple de ZnS

A : Diffusion des agrégats d'hydroxyde vers le substrat -B : Adhésion au substrat et réaction avec les ions S^{2-} -C : Echange des hydroxydes par des sulfures -D : Les cristaux de ZnS adhèrent aux autres cristaux et forment une couche mince -E : Croissance des cristaux de ZnS

II.5.3 Mécanisme ionique par décomposition de complexes

Ce mécanisme est obtenu par réaction entre le précurseur chalcogéné ($(NH_2)_2CS$) et les ions libres Zn^{2+} pour former l'ion complexe selon l'équation (Eq.2-19). Vu que la liaison S-C dans la thiouré est très faible par rapport à la liaison du complexe $Zn[(NH_2)_2CS]^{2+}$ qui est une liaison très forte [20] il semble plus logique que la liaison faible de C-S se casse plus facilement que celle du complexe ; suite à cette rupture , l'ion

Zn^{2+} est hydrolysé pour former le ZnS (Eq 2-20), selon cette équation, la couche mince déposée contient des traces du ligand, pour cela un rinçage de la couche avec une solution alcaline est nécessaire pour réduire les pollutions dues aux ligands.

Les étapes de croissance par ce mécanisme sont illustrées par la Fig. 2.5.

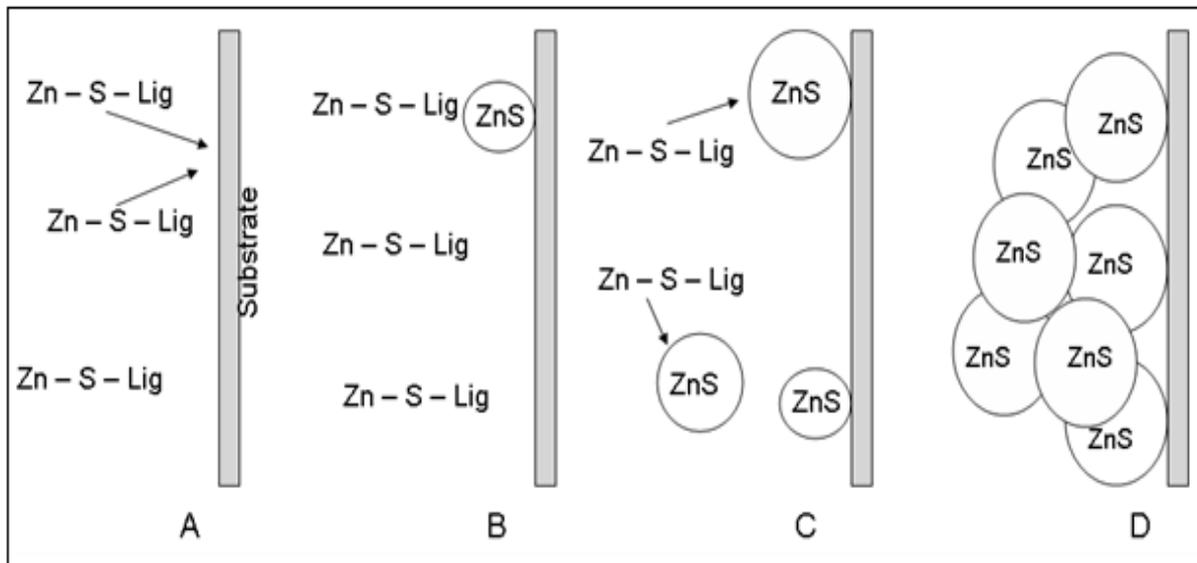


Fig.2.5 : Différentes étapes du mécanisme ionique par décomposition de complexes dans le cas du ZnS. A : Diffusion des complexes vers le substrat -B : Adhésion au substrat, réaction homogène également possible -C : Croissance des cristaux de ZnS par adsorption et décomposition des complexes -D : Les cristaux de ZnS adhèrent aux autres cristaux et forment une couche mince.

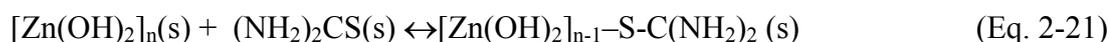
II.5.4 Mécanisme « agrégat » par décomposition de complexes

La base de ce mécanisme est que la phase solide est formée, mais, au lieu de réagir directement avec l'anion libre, il se forme un complexe intermédiaire avec le réactif "formant un anion".

Autrement dit, pour que la croissance se fasse par ce mécanisme, la solution doit contenir le $Zn(OH)_2$ pour former un agrégat de $Zn(OH)_2$, ce dernier réagit avec le précurseur

calcogénure pour former un intermédiaire solide (Eq. 2-21) qui est un composé instable.

Ce composé va se décomposer par rupture de la liaison S-C de la thiourée (Eq. 2-22) pour former le ZnS.



Où $[\text{Zn}(\text{OH})_2]_n(\text{s})$ est une molécule en phase solide de $\text{Zn}(\text{OH})_2$.



La formation de film selon la décomposition du complexe est représentée par la Fig. 2.6.

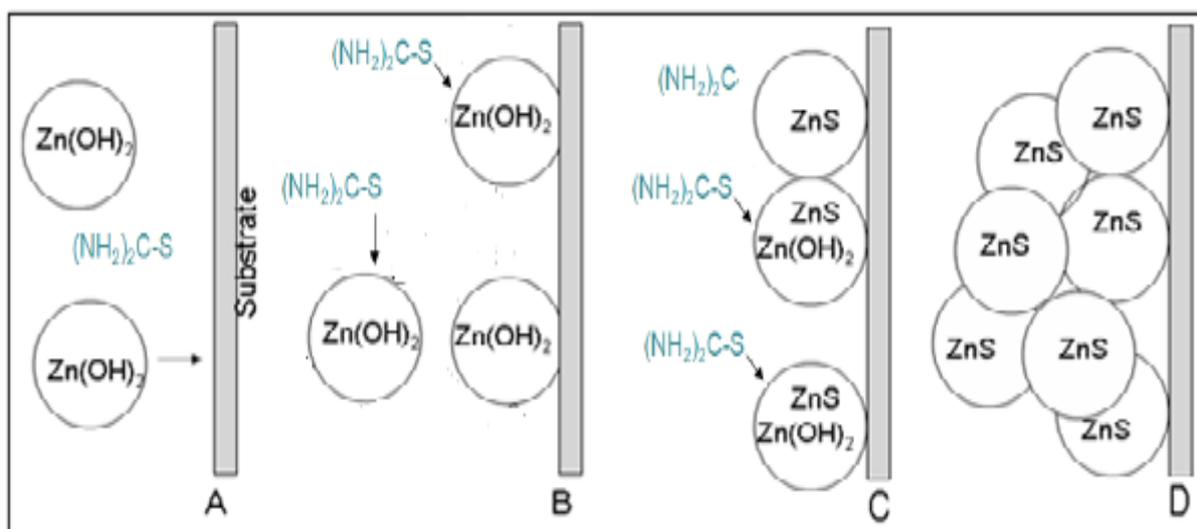


Fig.2.6 : Schéma des étapes probables du mécanisme agrégat par décomposition de complexes dans le cas du ZnS.

- A* : Diffusion des agrégats d'hydroxyde vers le substrat -*B* : Adhésion au substrat et réaction avec la thiourée (d'abord en surface) -*C* : Rupture des liaisons S-C et formation du ZnS
D : Les cristaux de ZnS adhèrent aux autres cristaux et forment une couche mince

II.6 Distribution de la taille des particules :

La nucléation homogène nécessite normalement une solution sursaturée, tandis que la croissance peut se produire au voisinage de la concentration de saturation. Par conséquent la nucléation rapide peut se produire si la sursaturation est rapidement atteinte.

Cette nucléation diminue la concentration des réactifs, Si après la nucléation, la concentration de l'un des réactifs a diminué fortement, alors la croissance peut se produire

sans autre nucléation, ce qui entraîne une distribution de taille étroite. En CBD, où la réaction est lente, on peut s'attendre à ce que la nucléation et la croissance toujours se produisent en même temps, ce qui entraîne une distribution de tailles relativement large.

II.7 Cinétique du dépôt

La cinétique de croissance des films par CBD, présentent trois étapes ; dans la plupart des cas: au début du processus, on a une période d'incubation où aucune croissance ne se montre, une région de croissance relativement linéaire, et en dernier une étape d'arrêt de croissance (Fig.2.7).

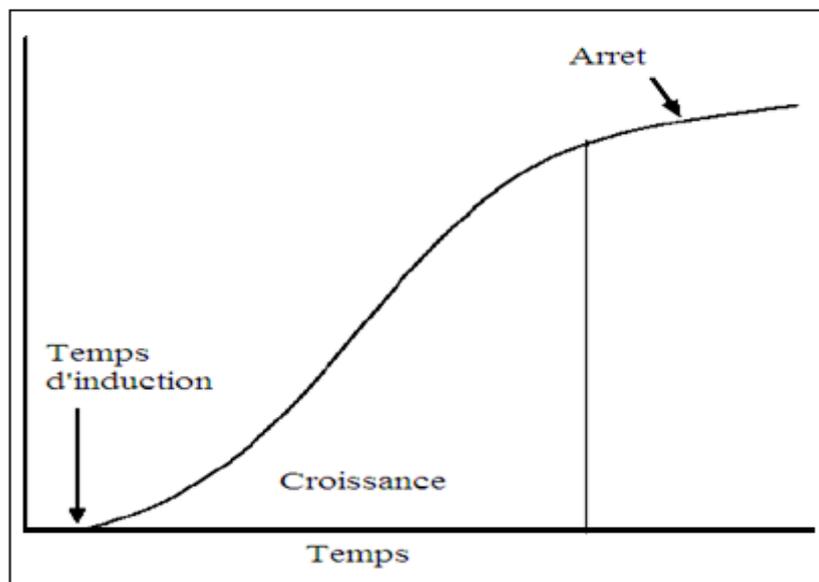


Fig.2.7 : Allure typique montrant la variation de l'épaisseur en fonction du temps durant la croissance [60]

En raison des différents mécanismes qui peuvent apparaître dans le processus de CBD, la cinétique peut varier considérablement d'un dépôt à l'autre, comme en témoigne l'énergie d'activation (pas habituellement mesurée, mais mesurée assez souvent pour en tirer des conclusions) trouvée.

En ce qui concerne le temps nécessaire pour un dépôt, certaines dépositions peuvent être achevées dans quelques minutes ou moins, tandis que d'autres peuvent se poursuivre pendant

des heures et des fois elles prennent des jours pour terminer le dépôt.

Pour la croissance ion par ion, le dépôt commence que lorsque la concentration de chalcogénure est suffisamment élevée afin de permettre à la nucléation de se produire, et la croissance commence alors sur les premiers noyaux, avec la phase de nucléation, la croissance est à peu près linéaire.

Comme le réactif utilisé est limité dans la solution, la croissance va commencer à ralentir et finalement arrêter en raison de l'épuisement des réactifs.

Pour le mécanisme agrégat, alors que la croissance et la fin peuvent être expliquées de manière similaire, la période d'induction est moins évidente. L'agrégat d'hydroxyde peut commencer à se déposer immédiatement sur le substrat après son immersion dans la solution, mais des expériences ont montré que la croissance du film ne commence pas immédiatement après l'immersion du substrat dans la solution.

Bien que la raison n'est pas clair, mais elle peut être liée au faible taux d'adsorption des particules d'hydroxyde sur la surface de l'échantillon; la croissance du film commence seulement après la formation et l'accumulation des chalcogénures de métal.

II.8 Thermodynamique des diagrammes de spéciation

L'équilibre chimique est un état d'un système de réactions dans lequel les activités chimiques des réactifs et des produits restent constante au cours du temps. La constante d'équilibre (ou constante de formation) K est égale au rapport entre les activités des produits formés et les activités des réactifs (que l'on ramène généralement aux concentrations). Elle dépend de la température, de la pression, de la force ionique dans le cas des solutions aqueuses. Il est possible de déterminer sa valeur par des expériences en cinétique (concentrations en fonction du temps), des mesures d'équilibre (spectrophotométrie) et des calculs thermodynamiques ($\Delta G_r = -RT \ln K$). Dans les opérations chimiques en solution aqueuse concernant les métaux et leurs ions, l'utilisation de milieux complexants constitue un moyen d'ajuster les conditions de dépôt d'un métal sur un substrat. Les réactions de complexation proviennent des combinaisons entre les cations métalliques (MZ^+), accepteurs de doublets électroniques et les ligands, anions ou molécules possédant des atomes porteurs de doublets libres. Le ligand sera représenté comme L bien qu'il puisse s'agir d'un anion. De

même les ions métalliques seront représentés par M sans indication de charge. Une réaction globale est la combinaison de réactions simples. Par exemple dans le cas d'une réaction entre un métal et un ligand :

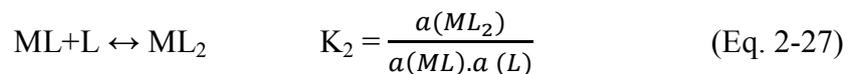
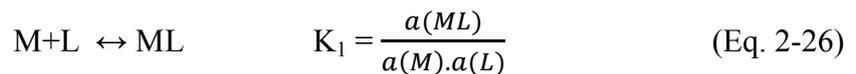


La réaction globale:

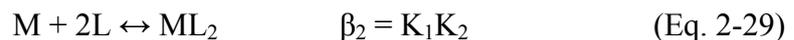


On appelle ML et ML_2 des complexes. Ils peuvent être à la fois des ions ou des espèces neutres. Ces équilibres successifs sont caractérisés par les constantes de formation successives (K_i).

La constante d'équilibre pour une réaction globale est noté β appelée constante de formation globale :



$$\beta_2 = \frac{a(ML_2)}{[a(M).a(L)]^2} \quad (\text{Eq. 2-28})$$



$$\text{Log } \beta_2 = \text{log } K_1 + \text{log } K_2 \quad (\text{Eq. 2-30})$$

L'activité chimique d'une espèce chimique correspond à la concentration active de cette espèce d'après l'équation :

$$a_i = \gamma_i C_i \quad (\text{Eq. 2-31})$$

Les constantes de complexation ont été calculées à partir des concentrations des espèces introduites par l'approximation dans le cas de solutions diluées.

La stabilité des complexes dépend de plusieurs facteurs. Les ligands les plus fortement

complexants sont ceux qui sont multidentates (ligand qui peut former des liaisons à plus d'un endroit, il donne deux électrons ou plus dans la complexation) car ils forment des cycles avec l'ion métallique. Ce type de complexe est appelé chélate.

L'ion hydroxyde OH^- doit être considéré en solution aqueuse comme un ligand spécial, du fait que les complexes correspondants peuvent se former par hydrolyse des ions métalliques (action du solvant).



De plus, même si l'hydrolyse est faible, la formation des complexes hydroxydes résulte d'une élévation du pH qui fait croître la concentration en ion OH^- .

Dans le cas des ligands anioniques, certains complexes peuvent avoir une faible solubilité, voire être pratiquement insolubles. Leur formation entraîne alors l'apparition d'un précipité, celui-ci disparaissant par dissociation du complexe ou transformation en hydroxyde.

a) Coefficient de complexation

Pour exprimer l'effet quantitatif d'un réactif complexant L avec un cation métallique M (à l'équilibre), on introduit une grandeur appelée coefficient de complexation définie par :

$$\alpha_{\text{M(L)}} = \frac{C_{\text{M}}}{[\text{M}]} \quad (\text{Eq. 2-33})$$

avec C_{M} la concentration totale d'espèces métalliques sous toutes ses formes en solution (formes complexes et cations libres) = $[\text{M}] + [\text{ML}] + [\text{ML}_2] + \dots$ et $[\text{M}]$ la concentration de la fraction non complexée.

Le coefficient de complexation est directement lié à la concentration de ligand libre en solution. En tenant compte des constantes de formation globale on a :

$$\alpha_{\text{M(L)}} = 1 + \sum(\beta[\text{L}]^i) \quad (\text{Eq. 2-34})$$

Lors d'une réaction en solution aqueuse, il y a toujours la présence d'ions hydroxyde (pH : 0-14) résultant de l'ionisation de l'eau. Même en pH acide certains hydroxydes peuvent ne pas se dissocier. Lorsque d'autres ligands sont en solution, il y a une compétition entre les

ligands et les produits de l'hydrolyse.

Dans le cas des complexes formés en solution avec l'anion OH^- , le coefficient de complexation est relié à la concentration $[\text{OH}^-]$ et donc au pH de la solution.

$$\log [\text{OH}^-] = \text{pH} - 14 \quad (\text{Eq. 2-35})$$

$$\alpha_{M(L)} = 1 + \sum \frac{10^{-14i} \beta_i}{[\text{H}^+]^i} \quad (\text{Eq. 2-36})$$

On peut alors obtenir une représentation graphique du coefficient de complexation en fonction du pH.

b) Complexes multiples

Dans une solution où n ligands sont présents, le coefficient de complexation s'exprime de la manière suivante :

$$\alpha_{M(L_1, L_2, \dots, L_n, \text{OH})} = \sum_{i=1}^n \alpha_{M(L)_i} + \alpha_{M(\text{OH})} \quad (\text{Eq. 2-37})$$

II.9 Synthèse de couches minces de ZnS par bain chimique

II.9.1 Dispositif expérimental

Le dispositif que nous avons utilisé dans la technique CBD pour déposer ZnS est présenté dans le schéma suivant (Fig.2.8):

Le montage comprend :

- un bûcher contenant les solutions de déposition,
- une résistance à plaque chauffante servant à chauffer la solution,
- un agitateur magnétique,
- un pH mètre pour mesurer la valeur du pH de solution de dépôt,
- un thermomètre numérique programmable.

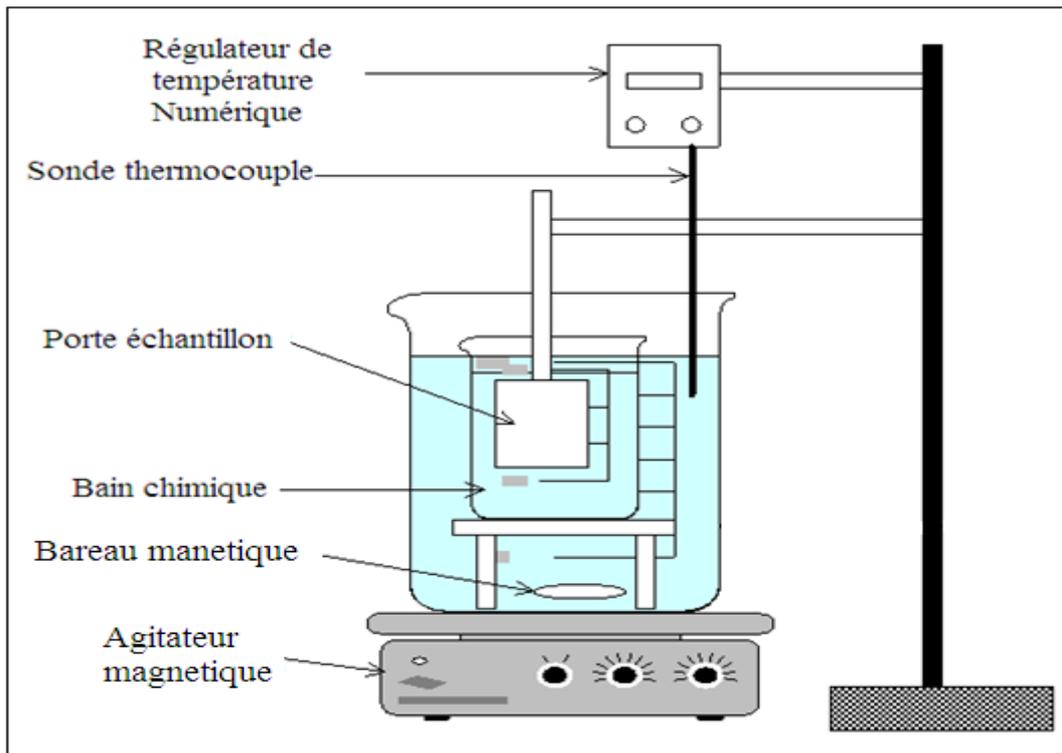


Fig.2.8 : Schéma du dispositif expérimental utilisé pour le dépôt par bain chimique

II.9.2 Facteurs influençant le processus de dépôt

Les différents facteurs qui peuvent influencer le processus de dépôt par CBD sont :

- Température de la solution : qui ne doit pas être trop élevée pour éviter l'évaporation de la solution et par conséquent l'absence de formation de la couche,
- pH de la solution : dans la plupart des réactions CBD où la Thiourée est utilisée comme source de soufre, la solution doit être basique (alcaline) dont la valeur du Ph est comprise entre 9 et 12,
- temps de depot,
- nature et concentrations des réactifs et des agents complexant.

II.9.3 Préparation des substrats

L'adhérence et l'homogénéité des films sont des facteurs déterministes dans la réalisation des films de bonne qualité, c'est pourquoi le nettoyage rigoureux des substrats semble être une phase cruciale avant le dépôt qui s'effectue dans une salle propre. Les substrats doivent être dépourvus de graisse, de poussières et de rayures. Les substrats choisis sont des lames de verre de dimension $30 \times 10 \times 1 \text{ mm}^3$.

Dans l'objectif de bien préparer les substrats, on a suivi le mode opératoire suivant:

- 1- nettoyage aux ultrasons dans un bain d'acétone,
- 2- nettoyage aux ultrasons dans un bain d'eau bi-distillée,
- 3- nettoyage aux ultrasons dans un bain de HCl à 10%
- 4- rinçage aux ultrasons dans un bain d'eau dé-ionisée,
- 5- étuvage à 200°C ou/et à l'aide d'un séchoir pendant 20 minutes (substrat en verre)
- 6- les substrats ainsi obtenus sont conservés à l'abri de la poussière.

Pour le silicium utilisé comme substrat pour déposer les films ZnS est nettoyé de la même façon que les substrats en verre mais en plus il est attaqué par une solution d'attaque $\text{NH}_4\text{F}/\text{HF}$ afin d'éliminer la couche très mince de la silice (SiO_2) (oxydation natif) et de retrouver le type original de matériau de base. Il est ensuite immergé dans la solution immédiatement après rinçage à l'eau dés ionisée.

II.9.4 Préparation de la solution de dépôt :

Les couches minces de ZnS déposées par CBD étudiées dans cette partie ont été synthétisées en suivant les étapes suivantes :

La première étape du dépôt par bain chimique est l'obtention des ions Zn^{2+} , pour cela on fait dissoudre le sel de zinc ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; 0.1M) dans un volume d'eau distillée (100 ml), la solution est agitée et chauffé à 50°C .

Lorsque la température atteint 50°C , la thiourée (TU) est ajoutée à la solution. Sous agitation pendant quelques minutes , Ce mélange mène à la formation de complexes entre le zinc et la thiourée ; sous agitation on fait augmenté la température.

Une fois, la température de dépôt voulue est atteinte ($65, 70, 80$ et 90°C), on met la

sonde du pH mètre dans la solution et on rajoute l'ammoniaque (NH_3) avec une concentration suffisante (pour régler le pH), permettant ainsi aux ions Zn^{2+} de former le complexe stable zinc-ammoniacal [61] et d'empêcher la précipitation d'hydroxyde de zinc $\text{Zn}(\text{OH})_2$, qui est rapidement dissous, dans ce cas la croissance ion par ion sont favorisés.

La formation de particules de ZnS commence lorsque débute la décomposition de la thiourée, dans la solution.

A fin d'avoir une bonne répartition du film sur le substrat on rajoute l'hydrazine à la solution.

Une fois l'hydrazine ajoutée, les échantillons sont immergés dans la solution dont la température est réglée à la température de dépôt par un bain-marie thermostaté.

La présence d'hydrazine dans la solution augmente la vitesse de dépôt des couches en accélérant l'hydrolyse de la thiourée en fournissant plus d'ions OH^- nécessaires à la formation des ions S^{2-} et donc à la synthèse du ZnS .

Durant le processus de dépôt, l'ammoniaque s'évapore progressivement, entraînant la diminution de sa concentration dans le bain (donc une diminution du pH de la solution) et la formation du $\text{Zn}(\text{OH})_2$ en phase solide favorisant ainsi la croissance de la couche par agrégat.

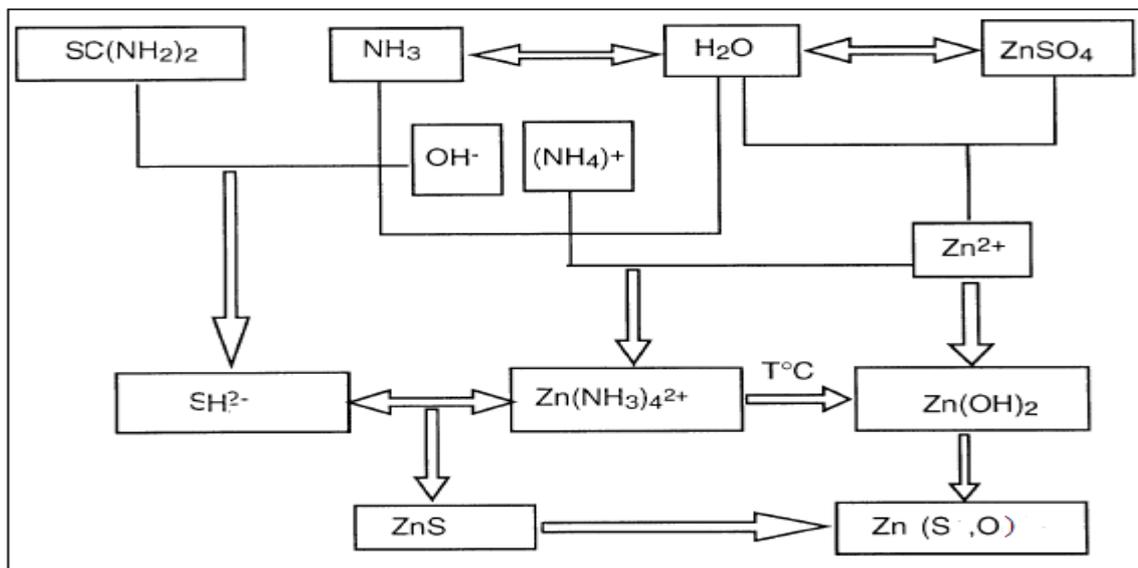


Fig.2.9 : Schéma de principe de formation du film ZnS par le procédé CBD.

Ce changement des conditions de dépôt est caractérisé par l'apparition d'un précipité blanc dans la solution. Afin d'éviter le dépôt du précipité sur les couche ZnS formées, les échantillons sont rincés dès leur extraction du bain à l'eau distillée.

Deux séries d'échantillons ont été préparées :

a) Première série :

La première série d'échantillons a été déposée sur des substrats de verre et de silicium en faisant varier la valeur du pH et en gardant la température de dépôt constante ($T_s = 90^\circ\text{C}$) et le temps de dépôt constant ($t = 60\text{mn}$).

Code de l'échantillon	Concentrations				PH
	ZnSO ₄	CS(NH ₂) ₂	NH ₄ OH	N ₂ H ₄	
ZnS ₁	0.1 M	0.4 M	1 M	3M Valeur Initiale	9
ZnS ₂					10
ZnS ₃					10.66
ZnS ₄					11

Tab.2.5 : Conditions de dépôt pour des échantillons de ZnS avec variation de Ph.

Deuxième série :

Les films ZnS ont été déposées sur des substrats de verre et de silicium en faisant varier la température de dépôt T_s de 65°C à 90°C . Il est bien connu que la vitesse du dépôt varie en fonction de la température de dépôt T_s [32,33].

Ici, tous nos échantillons ont été élaborés pendant 90mn, et un pH de 11.

Code de l'échantillon	Concentrations				Température de la solution
	ZnSO ₄	CS(NH ₂) ₂	NH ₄ OH	N ₂ H ₄	
ZnS ₁	0.1 M	0.4 M	1 M	3M	65 °C
ZnS ₂					70 °C
ZnS ₃					80 °C
ZnS ₄					90 °C

Tab.2.6 : Conditions de dépôt pour les échantillons de ZnS une température variable.

II.10 Technique de caractérisation des films minces

Nous avons caractérisé la microstructure de nos couches par différentes techniques : la microscopie électronique à balayage (MEB) pour l'observation de la texture de la surface de la couche, la microscopie à force atomique (AFM) pour la caractérisation non seulement de la morphologie mais aussi de la rugosité de la surface, et la diffraction des rayons X (DRX) pour l'étude structurale et l'évaluation des paramètres cristallins. Nous rappelons ici brièvement les principes fondamentaux des ces techniques de caractérisation ainsi que leur intérêt.

Nous allons commencer par la description des techniques d'analyse EDS (Energy Dispersive Spectroscopy), d'imagerie et de caractérisation structurale (AFM, diffraction de rayons X). Ensuite, seront présentées les techniques d'analyse optique et électrique.

II.10.1 Analyse chimique

a) Technique EDS (Energy Dispersive Spectroscopy):

Lorsqu'un électron incident éjecte un électron d'une couche interne d'un atome, ce dernier est dans un état excité. L'atome revient à son état fondamental par transitions électroniques libérant l'énergie correspondante notamment sous forme de rayon X.

L'ensemble de ces transitions définit un spectre discret de raies dont les énergies sont

caractéristiques de l'élément excité. Le parcours moyen d'un rayon X dans l'échantillon est beaucoup plus élevé que celui d'un électron. Le volume de réémission des rayons X est donc plus important que celui des électrons secondaires ou rétro diffusés. En analysant le spectre des rayons X, on peut avoir une analyse élémentaire sur la nature des atomes présents. La détection des rayons X se fait soit en fonction de la longueur d'onde WDS (Wavelength Dispersive Spectroscopy) soit en fonction de l'énergie EDS des photons X. La technique utilisant les longueurs d'onde est plus précise alors que celle utilisant l'énergie est plus rapide et moins coûteuse.

Le dispositif (E. D. S.) est d'emploi souvent plus aisé. Il est constitué d'un détecteur solide refroidi à l'azote liquide, connecté à un ensemble amplificateur électronique et comptage. Les photons X émis par le matériau, percutant le cristal détecteur (silicium dopé au lithium), créent un nombre de paires électron-trou proportionnel à leur énergie incidente. Un analyseur multicanal permet d'afficher l'histogramme des événements détectés, classés en fonction de leur nombre (en ordonnée: CPS: Coups Par Secondes), et de leur énergie de 0 à 40 k eV (en abscisse). Connaissant les énergies auxquelles correspondent les pics du spectre enregistré, un programme d'identification fournit la composition élémentaire et les proportions de tous les éléments constituant le matériau analysé (Fig.2.10).

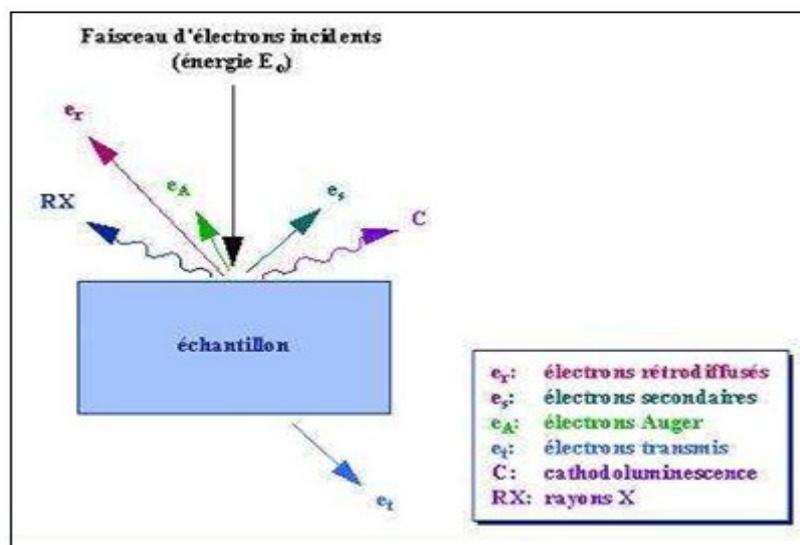


Fig.2.10: Représentation schématique de l'interaction entre un faisceau d'électrons et la surface d'un échantillon

b) Spectroscopie Infra-rouge :

En raison de la richesse des informations qu'elle fournit, la spectroscopie infrarouge est une technique largement utilisée. En effet, peu de méthodes physiques permettant d'obtenir aussi facilement autant d'informations sur la nature du catalyseur et ses propriétés superficielles, sur les interactions adsorbat – adsorbant et les intermédiaires réactionnels. Elle apparaît comme un moyen de caractérisation et d'identification de la pureté d'un catalyseur par l'absence de bandes caractéristiques d'un composé étranger et en constitue bien une empreinte digitale du solide.

Dans les méthodes utilisées (spectroscopie de transmission ou réflexion), la mise en forme des échantillons (pastillage, dilution,...) et le choix de cellules sont déterminées, d'une part, par le type de renseignements attendus, et d'autre part par la nature de l'échantillon et sa transparence à l'IR.

Les catalyseurs, en général des poudres, nécessitent une préparation particulière, qui consiste à broyer intimement quelques dizaines de mg de KBr (1 mg de solide dans 100 mg de KBr, à noter que le bromure de potassium n'absorbe pas dans l'infrarouge). Le mélange qui doit être le plus homogène possible, est placé dans un moule et pressé sous vide à une forte pression de sorte à obtenir des pastilles aussi transparentes que possible au rayonnement IR. La pastille est placée sur un porte échantillon et soumise à un faisceau de radiations infrarouge (d'énergie $h\nu$), dont l'interaction avec une substance conduit à des états vibrationnels excités des molécules, traduite par l'apparition d'un signal ou bande d'absorption.

L'analyse de nos échantillons par spectroscopie infrarouge est réalisée sur un spectromètre à transformée de Fourier de type (SHIMADZU 8101 M FTIR), dont le domaine du nombre d'ondes s'étend de 400 à 4000 cm^{-1} , du laboratoire Génie Chimique de l'université de Tizi-Ouzou.

II.10.2 Diffraction des Rayons X

C'est une technique de base de la caractérisation des matériaux, la diffraction des rayons X permet la détermination des phases d'un solide. Cette technique permet aussi de donner une

information sur la cristallinité du ZnS à la fin de la précipitation et de détecter d'éventuelles impuretés.

La cristallinité d'un échantillon peut être quantifiée par mesure des taux (hauteur) des pics. Le taux de référence correspond au taux maximum observé pour un échantillon synthétisé, et se rapprochant le plus des références usuelles, qui est alors considéré comme un échantillon 100 % cristallin. Après identification et comparaison à la bibliographie, on peut considérer que notre échantillon est suffisamment cristallin (pas d'impuretés).

Les deux variétés cristallographiques de sulfure de zinc sont la wurtzite (hexagonale) et la sphalérite (cubique).

La diffraction des rayons X permet d'évaluer la tailles des particules élémentaires de ZnS (cristallites) par l'appliquant de la relation de Debye-Scherrer [62,63]:

$$D = \frac{(0,9.\lambda)}{\Delta(2\theta).\cos \theta} \quad (\text{Eq. 2-38})$$

Où : D est la taille des grains, λ est la longueur d'onde du faisceau de rayons X incident,

$\Delta(2\theta) = \beta$ est la largeur à mi-hauteur de la raie de diffraction et θ est la position du pic de diffraction considéré.

Les distances sont exprimées en [Å] et les angles en radian.

II.10.3 La microscopie à force atomique (AFM)

Dans le but de cartographier la surface de certains échantillons à l'échelle atomique, nous avons également réalisé des études par microscopie AFM (*Pico SPM Molecular Imaging Inc.*). Cette méthode consiste à mesurer les différentes forces d'interaction entre la surface étudiée et une pointe sonde pyramidale fixée sur un levier triangulaire (Fig. 2.11). Ce levier possède une raideur en flexion souvent comprise entre 10^{-2} et 10^2 N.m^{-1} , ce qui l'autorise à fléchir avec une bonne sensibilité sous l'action des forces agissant sur la pointe. Ce fléchissement du levier est mesuré à l'aide d'un faisceau laser qui, réfléchi par le levier, envoie le signal lumineux sur une photodiode.

Un support piézoélectrique permet les déplacements dans les trois dimensions de l'espace, ce qui permettra d'établir une boucle d'asservissement pour maintenir la force d'interaction pointe/échantillon constante. Cette force d'interaction peut résulter de différentes interactions :

- a) **Interaction faible portée** : il s'agit de forces répulsives magnétiques, ayant pour origine le principe d'exclusion de Pauli.
- b) **Interactions longues portées** : il s'agira des forces de Van der Waals, des forces électrostatiques de type Coulombienne ou des interactions magnétiques dipôle/dipôle.

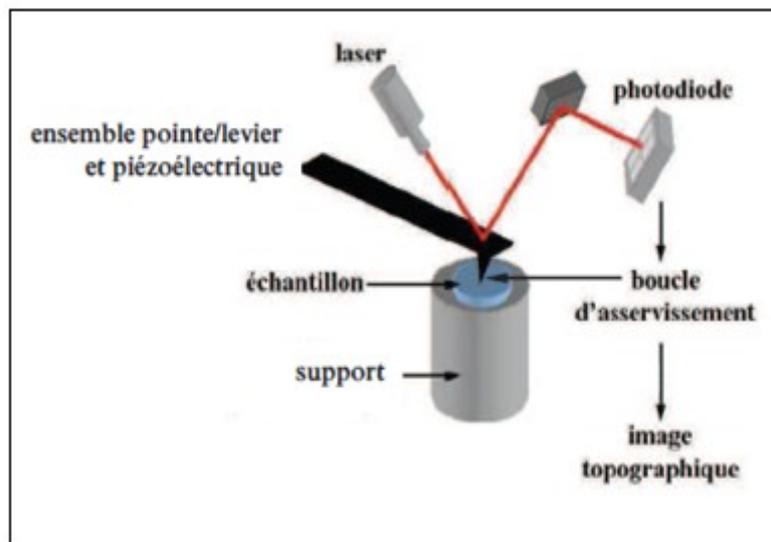


Fig.2.11 : Schéma de principe de la microscopie AFM [64]

Parmi les modes de mesure, nous n'utiliserons que le mode contact, c'est-à-dire que la pointe reste de façon permanente en contact avec la surface analysée de façon à n'observer l'effet que des interactions faibles portées. Dans ce type de mesure, le matériau piézoélectrique permet d'ajuster la hauteur de la sonde pendant que l'échantillon demeure immobile. L'image est reconstituée à partir de cette hauteur. De ces images, nous pouvons observer la morphologie de surface mais aussi déterminer la valeur de l'écart-type de la rugosité ("Root Mean Square"RMS).

La rugosité est un paramètre lié aux défauts micro-géométriques de la surface réelle. La mesure de ce paramètre permet ainsi d'avoir des informations sur l'adhésion et l'état de surface des couches déposées. Grâce à cette technique, nous pouvons aussi avoir des informations sur la taille des particules, ou encore sur la distance entre les différents joints de grains.

L'avantage de cette technique est qu'elle permet d'obtenir non seulement une bonne résolution des images (environ 5 nm), mais d'avoir également la distribution de la taille des particules. Toutes les caractérisations ont été faites à l'ambiante et à l'air

II.10.4 Ellipsométrie spectroscopique

a) Principe de l'ellipsométrie

Les grandeurs physiques recherchées, à savoir l'indice de réfraction n et le coefficient d'extinction k de la couche ainsi que son épaisseur e , sont déterminées par ajustement en comparant les deux paramètres ellipsométriques mesurés à ceux calculés sur la base du système de réflexions multiples illustré par la Fig.2.12 [65]. En effet, notre échantillon peut être représenté par un film mince transparent ($k=0$) d'épaisseur e et d'indice de réfraction n contenu entre un milieu ambiant et un substrat. Un rayon incident est partiellement réfléchi et transmis à chaque interface entre ces différents milieux et donne naissance à une infinité de rayons émergents.

L'amplitude complexe de l'onde émergente contenant implicitement les informations recherchées s'obtient alors en ajoutant l'amplitude de chacun de ces rayons [66] selon la formule d'Airy [67] pour les couches minces.

L'exploitation des mesures ellipsométriques consiste alors à remonter aux caractéristiques de l'échantillon en ajustant les paramètres du modèle théorique jusqu'à minimiser l'écart entre les points de mesure et les points simulés selon l'algorithme de Levenberg-Marquardt [68].

Cet écart est représenté par la fonction (appelée parfois critère de qualité) définie par :

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^N ([\tan\Psi_i^e - \tan\Psi_i^c]^2 + [\cos\Delta_i^e - \cos\Delta_i^c]^2) \quad (\text{Eq. 2-39})$$

où N est le nombre de points mesurés. Les indices e et c indiquent respectivement les valeurs expérimentales et calculées. Notons ici que l'écart quadratique est calculé en utilisant les paramètres $\tan \Psi$ et $\cos \Delta$ car ce sont ces paramètres qui résultent de la mesure par l'ellipsomètre.

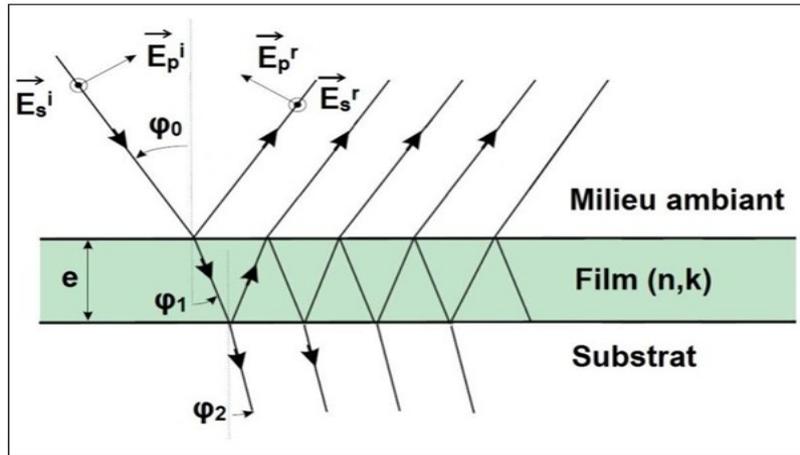


Fig.2.12 : Réflexion de la lumière polarisée sur un film mince déposé sur substrat [69].

Le dispositif expérimental est constitué par :

- une source à laser (He-Ne ; $\lambda=6328\text{\AA}$)
- un polariseur fixe ayant pour rôle d'imposer une polarisation linéaire au faisceau incident et d'éliminer ainsi l'influence de toute polarisation résiduelle issue de la source
- un analyseur qui analyse l'état de polarisation du faisceau réfléchi par l'échantillon ;
- un système de détection situé à la sortie de l'analyseur et vers lequel est dirigé le faisceau lumineux.

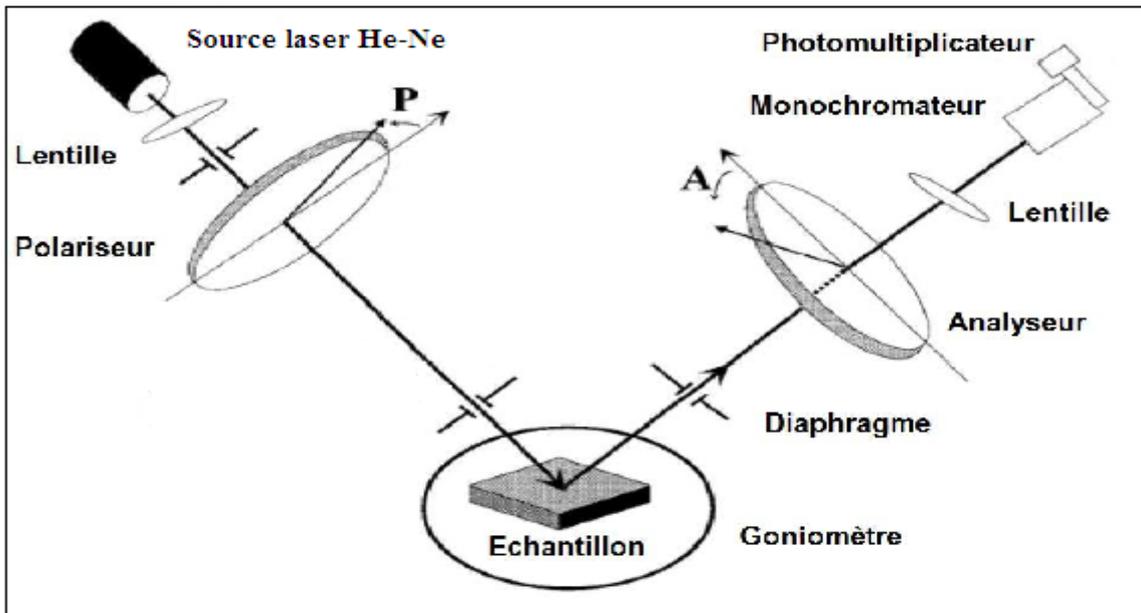


Fig.2.13 : Schéma représentant les principaux éléments composant l'ellipsomètre [70]

II.10.5 Mesures optiques

a) Spectroscopie UV-visible :

La Spectroscopie UV-visible est une méthode non destructive qui repose sur la transition d'un état fondamental vers un état excité d'un électron d'un atome ou d'une molécule par une onde électromagnétique. Ces transitions électroniques se font dans le domaine de l'ultraviolet, de 200 à 350 nm et du visible entre 350 à 800 nm.

Le principe du spectrophotomètre consiste en une source de lumière UV ou visible. Un monochromateur permet de sélectionner des longueurs d'ondes, le faisceau de photons sélectionné traverse un miroir qui synchronise le mouvement du monochromateur puis le faisceau traverse l'échantillon et la référence, enfin un amplificateur permet de comparer l'intensité en sortie par rapport à l'intensité d'émission.

Les spectres obtenus donnent la variation relative de la transmittance $T(\%)$ de la couche en fonction de la longueur d'onde $\lambda(\text{nm})$. A partir de ces spectres, il est possible de déterminer la valeur de la bande interdite (le gap).

Manfacier et *al.* [71] ont introduit une méthode qui permet de calculer les constantes

optiques et l'épaisseur des films minces en utilisant uniquement le spectre de transmission et en exploitant de façon convenable les franges d'interférence qui apparaissent dans la partie de basse énergie du spectre. Pour un gap direct tel que celui de ZnO, ZnS, CIS/Se, CIGSe, CdS et le coefficient d'absorption $\alpha(h\nu)$ s'exprime en fonction du gap (E_g) selon l'équation (Eq-20) [72,73]:

$$\alpha(h\nu) = A(h\nu - E_g)^{1/2} \quad (\text{Eq. 2-40})$$

A est une constante, et E_g [eV] est le gap optique.

Ainsi, si l'on trace $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ (sachant que : $h\nu$ (eV) = $\frac{hc}{\lambda} = \frac{12400}{\lambda(\text{\AA})}$) et en prolongent la partie linéaire de $(\alpha h\nu)^2$ jusqu'à l'axe des abscisses, on obtient la valeur de E_g

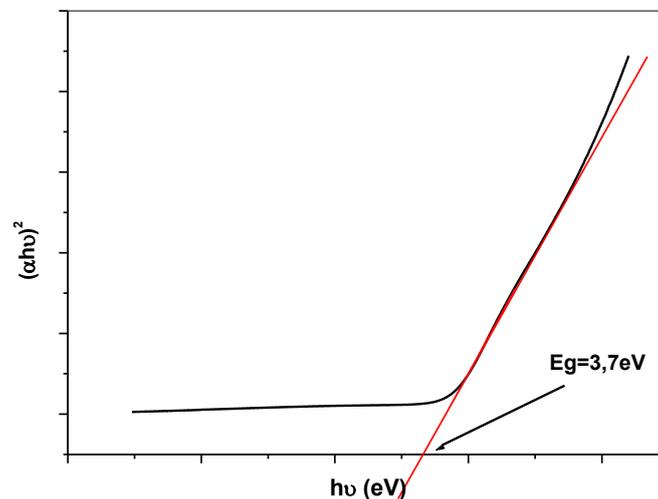


Fig.2.14 : Détermination du gap d'énergie par l'extrapolation à partir de la variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ pour une couche mince de ZnS.

b) Détermination de l'énergie d'Urbach

Le paramètre qui caractérise le désordre du matériau est l'énergie de queue d'Urbach. D'après la loi d'Urbach, l'expression du coefficient d'absorption est de la forme [74]

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{h\nu}{E_{00}}\right) \quad (\text{Eq. 2-41})$$

En traçant $\ln \alpha$ en fonction de $h\nu$ (Fig.2.15), on peut déterminer la valeur de E_{00} :

$$\ln \alpha = \ln \alpha_0 + \frac{h\nu}{E_{00}} \quad (\text{Eq. 2-42})$$

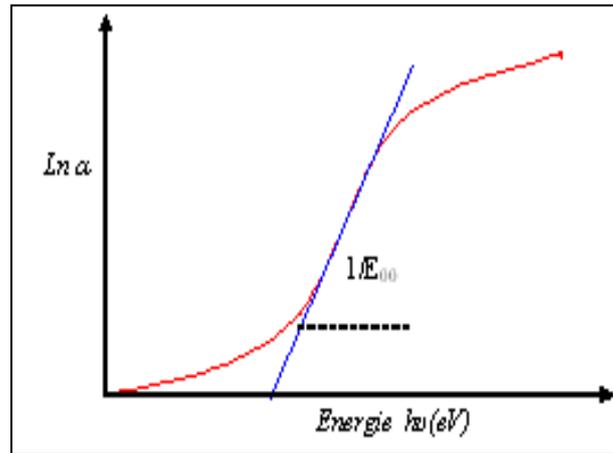


Fig.2.15 : Détermination du désordre par l'extrapolation à partir de la variation de $\ln \alpha$ en fonction de $h\nu$ pour une couche mince de ZnS.

II.10.6 Mesure électrique

a) Technique des deux pointes

Pour calculer la conductivité de nos échantillons, nous avons utilisé la méthode des deux pointes, cette méthode est basée sur la loi d'Ohm ($U=RI$).

La caractérisation électrique de la couche intrinsèque ZnS déposé sur le substrat en verre nécessite deux électrodes métalliques entre lesquelles une tension polarisée variable (0-20V) est appliquée, cette dernière génère un courant électrique qui traverse le film ZnS (Fig.2.16. a).

Les deux électrodes (en or) entre lesquels le courant électrique est mesuré par un picoampmètre de marque KEITHLEY 61 sont déposés par un pulvérisateur de marque Edward sputter coater S150B.

En tenant compte de la géométrie de l'échantillon (distance inter-électrodes L , l'épaisseur d et la section de la couche conductrice S). (Fig.2.16.b). La résistance des

échantillons est donnée par la relation suivante:

$$R = \frac{\rho.L}{S} = \frac{\rho.L}{w.d} = \left(\frac{1}{\sigma}\right) \left(\frac{L}{w.d}\right) \quad (\text{Eq. 2-43})$$

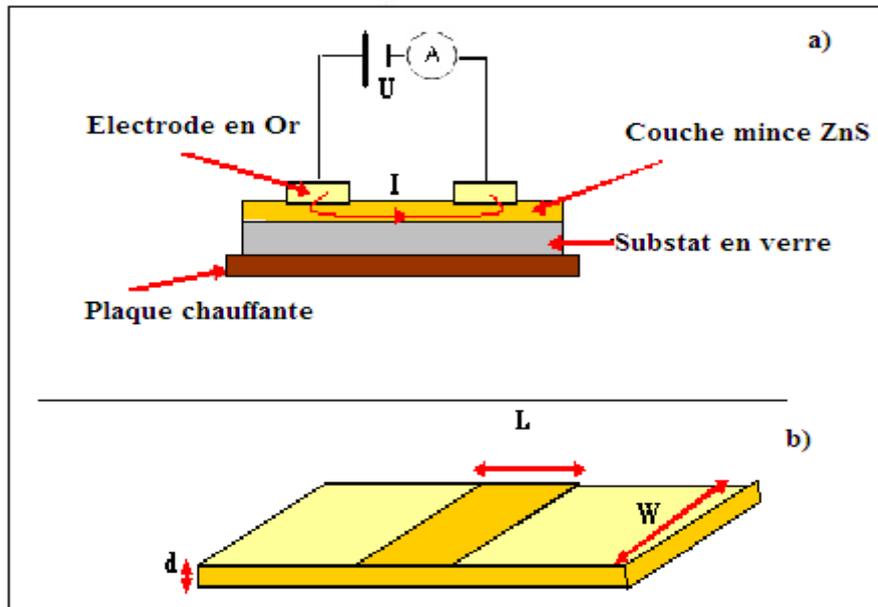


Fig.2.16 : Principe de mesure électrique par la technique des deux pointes.

La conductivité est donnée par l'expression suivante :

$$\sigma = \left(\frac{L}{w.d}\right) \left(\frac{1}{R}\right) \quad (\text{Eq. 2-44})$$

σ : la conductivité électrique du film

R : la résistance électrique du film

w : la largeur de l'électrode

d : l'épaisseur du film

L : la distance entre les deux électrodes

S : la section de la couche conductrice.

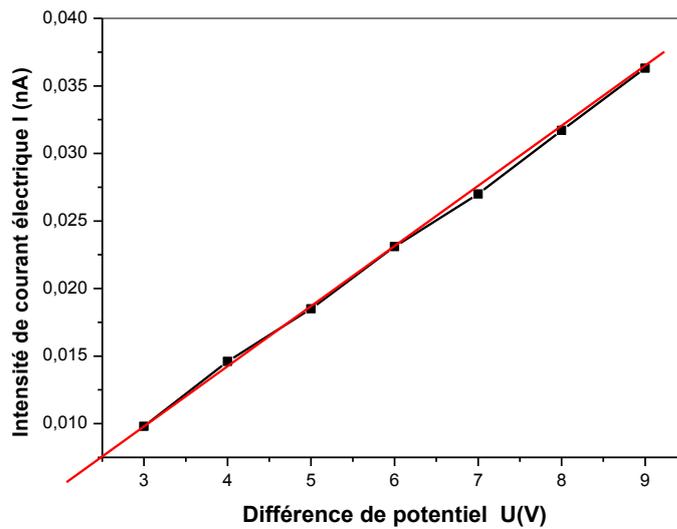


Fig.2.17 : Caractéristique courant tension, pour la détermination de la résistance électrique du film.

II.11 Conclusion

Nous avons décrit dans ce chapitre les mécanismes de croissance des couches minces ZnS et les différentes techniques expérimentales adoptées pour la préparation des couches minces ZnS. Nous avons par la suite présenté les techniques d'analyse utilisées pour étudier les propriétés structurale optique et électrique des couches synthétisées.

Chapitre III

PARTIE 1

III.1.1 Etude du mécanisme de déposition :

Afin d'étudier l'influence des concentrations des constituants du bain (sel de zinc, ammoniacque, hydrazine et la thiourée) et de la température sur la disponibilité des ions Zn^{2+} libres et sur la croissance d'un film de ZnS, il est essentiel de prendre en compte les réactions chimiques des différents concurrents se formant simultanément dans la solution, leur l'équilibre chimique et leur cinétique.

Le sulfate de zinc se dissocie en donnant lieu à lion Zn^{2+} conformément à l'équation
 $ZnSO_4 (s) \rightarrow Zn^{2+} (aq) + SO_4^{2-}$

L'hydrolyse de l'ammoniacque, OH^- est obtenu selon l'équation ;
 $NH_3 + H_2O \rightarrow NH_4^+ + OH^-$

L'addition d'ammoniacque provoque dans un premier temps la précipitation d'hydroxyde de zinc $Zn(OH)_2$ qui est rapidement dissous lorsque la concentration en ammoniacque dans le milieu est suffisante pour permettre de déplacer vers la droite l'équilibre réactionnel (Eq.3-1).



$$[Zn^{2+}] [OH^-]^2 = K_s \quad (\text{Eq. 3-2})$$

$$\text{Avec } K_s = 4.5 \cdot 10^{-17} \quad [75]$$

$$\log [Zn^{2+}] + 2 \log [OH^-] = \log K_s \Rightarrow$$

$$\log [OH^-] = \frac{\log [Zn^{2+}] - \log K_s}{2}$$

On sait que

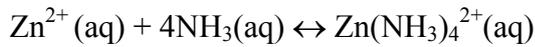
$$pH + pOH = 14 \quad (\text{Eq. 3-3})$$

$$\text{avec } pOH = \log [OH^-]$$

On remplace la valeur de $[OH^-]$ dans (eq. 3-3) \Rightarrow

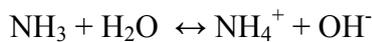
$$pH = 0.5p[Zn^{2+}] + 5.827 \quad (\text{Eq. 3-4})$$

Une fois l'ammoniaque ajoutée, les ions Zn^{2+} obtenus de l'équation 3-1 sont complexés avec le NH_3 pour former le zinc tétramine selon l'équation suivante:



$$\frac{[Zn^{2+}][NH_3]^4}{[Zn(NH_3)_4^{2+}]} = K_s \quad (\text{Eq. 3-5})$$

Avec $K_s = 10^{-8.9}$ [76]



de cette équation on peut déduire que la concentration de NH_4^+ est égale à celle de OH^- et

$$\frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} = K_s \quad (\text{Eq. 3-6})$$

Avec $K_s = 1.8 \cdot 10^{-5}$ [2]

De l'équation (eq. 3-5) on a :

$$\log[Zn^{2+}] + 4\log[NH_3] - \log [Zn(NH_3)_4^{2+}] = -8.9 \quad (\text{Eq. 3-7})$$

De l'équation (eq. 3-6) on a :

$$[NH_3] = \frac{[OH^-]^2}{1.8 \cdot 10^{-5}}$$

En substituant l'expression de $[NH_3]$ dans l'équation (eq. 3-7), on a :

$$\log[Zn^{2+}] + 8 \log [OH^-] - 4 \log (1.8 \cdot 10^{-5}) - \log [Zn(NH_3)_4^{2+}] = -8.9 \Rightarrow$$

$$\frac{1}{8}\log[Zn^{2+}] - \frac{1}{8}\log [Zn(NH_3)_4^{2+}] + \log [OH^-] = -3.484$$

De l'eq 3.3 on a : $\log [OH^-] = pH - 14$

avec $p[Zn^{2+}] = \log[Zn^{2+}]$, $p[Zn(NH_3)_4^{2+}] = \log [Zn(NH_3)_4^{2+}] \Rightarrow$

$$pH = 10.52 + \frac{1}{8}p[Zn^{2+}] - \frac{1}{8}p[Zn(NH_3)_4^{2+}] \quad (\text{Eq. 3-8})$$

La valeur du pH du mélange réactionnel est contrôlée par l'addition de NH_4OH . L'addition de ce dernier augmente la présence de NH_3 dans la solution et par conséquent l'augmentation de la concentration de complexes métallique $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ (eq. 3-8) et offre des ions OH^- qui hydrolyse le précurseur de sulfure, $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ selon l'équation suivante :



L'amélioration de l'homogénéité des couches minces ZnS réside dans l'utilisation d'additifs dans le bain. Il a été rapporté que l'utilisation d'hydrazine [77] accélère l'hydrolyse de la thiourée en fournissant plus d'ions OH^- nécessaires à la formation des ions S^{2-} et donc à la synthèse du ZnS [78] avec une vitesse de dépôt des couches dans la gamme de 0,6 nm/min à 1,8 nm/min [79].

Après l'addition de l'hydrazine, les ions Zn^{2+} vont réagir selon l'équation 3-10 pour obtenir le complexe $[\text{Zn}(\text{N}_2\text{H}_4)_3]^{2+}$ avec une concentration très faible en raison de sa constante d'équilibre qui a une valeur inférieure à celle de $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$.



$$\frac{[\text{Zn}^{2+}][\text{N}_2\text{H}_4]^3}{[\text{Zn}(\text{N}_2\text{H}_4)_3]^{2+}} = K_s \quad (\text{Eq. 3-11})$$

Avec $K_s = 10^{-5.5}$ [1]

L'hydrolyse de l'hydrazine est obtenue selon l'équation suivante :



Avec $[\text{N}_2\text{H}_5^+] = [\text{OH}^-]$

$$\frac{[\text{N}_2\text{H}_5^+][\text{OH}^-]}{[\text{N}_2\text{H}_4]} = 8.5 \cdot 10^{-7} \Rightarrow$$

$$\frac{[\text{OH}^-]^2}{[\text{N}_2\text{H}_4]} = 8.5 \cdot 10^{-7} \quad (\text{Eq. 3-12})$$

On transforme l'équation (Eq. 3-11) en logarithme :

$$\log[\text{Zn}^{2+}] + 3\log[\text{N}_2\text{H}_4] - \log[\text{Zn}(\text{N}_2\text{H}_4)_3^{2+}] = -5.5$$

On calcule la valeur de $[\text{N}_2\text{H}_4]$ à partir de l'Eq 3.12 et on la remplace dans l'équation précédente :

$$\frac{1}{6}\log[\text{Zn}^{2+}] - \frac{1}{6}\log[\text{Zn}(\text{N}_2\text{H}_4)_3^{2+}] + \log[\text{OH}^-] = -3.035$$

De l'eq 3.3 on a : $\log[\text{OH}^-] = \text{pH} - 14$

$$\text{pH} = 10.05 + \frac{1}{6}\text{p}[\text{Zn}^{2+}] - \frac{1}{6}\text{p}[\text{Zn}(\text{N}_2\text{H}_4)_3^{2+}] \quad (\text{Eq. 3-13})$$

avec $\text{p}[\text{Zn}^{2+}] = \log[\text{Zn}^{2+}]$ et $\text{p}[\text{Zn}(\text{N}_2\text{H}_4)_3^{2+}] = \log[\text{Zn}(\text{N}_2\text{H}_4)_3^{2+}]$

La présence de NH_3 en quantité suffisante et l'hydrazine favorise l'existence des ions Zn^{2+} dans la solution principalement sous forme de $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ et $\text{Zn}(\text{N}_2\text{H}_4)_3^{2+}$.

Donc, la concentration totale de sel de zinc introduit dans le bain de réaction notée C_T peut s'écrire sous la forme suivante :

$$\begin{aligned} C_T &= [\text{Zn}(\text{N}_2\text{H}_4)_3^{2+}] + [\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}] \Rightarrow \\ [\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}] &= C_T - [\text{Zn}(\text{N}_2\text{H}_4)_3^{2+}] \end{aligned} \quad (\text{Eq. 3-14})$$

De l'équation 3-11 on a

$$[\text{Zn}(\text{N}_2\text{H}_4)_3^{2+}] = \frac{[\text{Zn}^{2+}][\text{N}_2\text{H}_4]^3}{10^{-5.5}} = [\text{Zn}^{2+}] \frac{[\text{N}_2\text{H}_4]^3}{10^{-5.5}}$$

Avec $[\text{Zn}^{2+}] = \frac{[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}]10^{-8.6}}{[\text{NH}_3]^4}$ qui est déduite de l'équation 3-5, cette valeur est

remplacée dans l'expression de $[\text{Zn}(\text{N}_2\text{H}_4)_3^{2+}]$ (eq. 3-14) \Rightarrow

$$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}] = C_T - \frac{[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}]10^{-8.6}}{[\text{NH}_3]^4} \frac{[\text{N}_2\text{H}_4]^3}{10^{-5.5}}$$

On pose $\beta = \frac{[\text{N}_2\text{H}_4]}{[\text{NH}_3]} \Rightarrow$

$$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}] = \frac{C_T}{\left(1 + \frac{10^{-3.4} \beta^3}{[\text{NH}_3]}\right)} \quad (\text{Eq. 3-15})$$

$$C_T = [\text{Zn}(\text{N}_2\text{H}_4)_3^{2+}] + [\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}] \Rightarrow$$

$$[\text{Zn}(\text{N}_2\text{H}_4)_3^{2+}] = C_T - [\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}] \quad (\text{Eq. 3-16})$$

De l'Eq 3-5 on a :

$$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}] = \frac{[\text{Zn}^{2+}][\text{NH}_3]^4}{10^{-8.9}}$$

Avec $[\text{Zn}^{2+}] = \frac{[\text{Zn}(\text{N}_2\text{H}_4)_3^{2+}]10^{-5.5}}{[\text{N}_2\text{H}_4]^3}$ déduite de l'équation 3-11, cette valeur est

remplacée dans l'expression de $[\text{Zn}(\text{N}_2\text{H}_4)_3^{2+}]$ (Eq. 3-15) \Rightarrow

$$[\text{Zn}(\text{N}_2\text{H}_4)_3^{2+}] = C_T - \frac{[\text{Zn}(\text{N}_2\text{H}_4)_3^{2+}]10^{-5.5}}{[\text{N}_2\text{H}_4]^3} \frac{[\text{NH}_3]^4}{10^{-8.9}} \Rightarrow$$

$$[\text{Zn}(\text{N}_2\text{H}_4)_3^{2+}] = \frac{C_T}{\left(1 + \frac{10^{3.4}[\text{NH}_3]}{\beta^3}\right)} \quad (\text{Eq. 3-17})$$

Avec $\beta = \frac{[\text{N}_2\text{H}_4]}{[\text{NH}_3]}$

Pour plus d'éclaircissement sur le comportement de NH_3 et N_2H_4 dans la solution lorsqu'ils sont utilisés ensemble, nous considérons la figure (3.1) qui montre la variation de la concentration des ions Complexes en fonction du rapport de concentration (β).

Pour différentes valeurs de β on voit bien que la concentration du complexe $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}]$ varie légèrement, cela montre que ce complexe joue un rôle beaucoup plus important dans la croissance du film de ZnS par rapport au complexe $[\text{Zn}(\text{N}_2\text{H}_4)_3^{2+}]$ qui a une concentration négligeable.

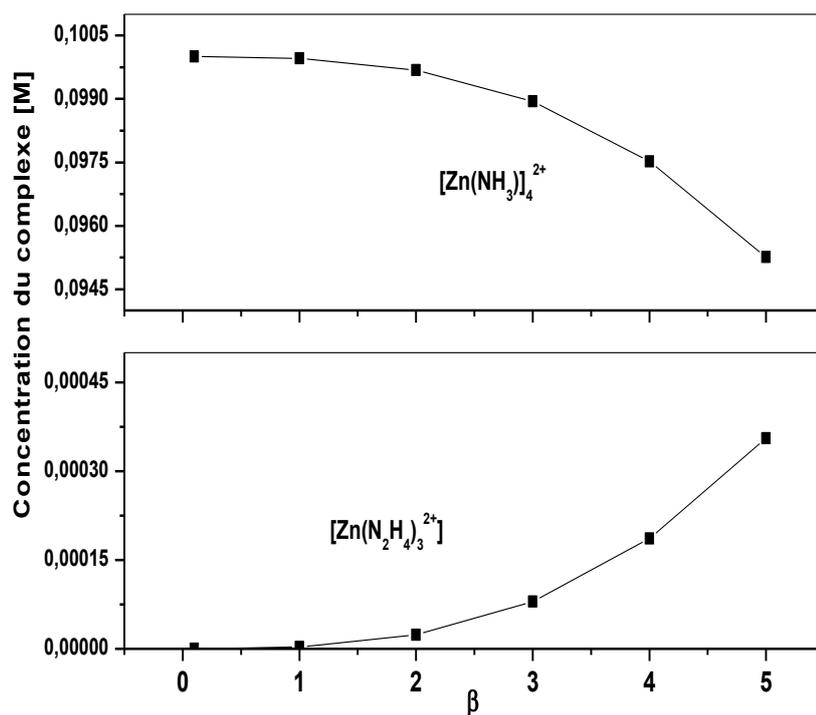


Fig.3.1 : variation de la concentration des complexes en fonction de β

En traçant les courbes de Ph en fonction de $p [Zn^{2+}]$, ces courbes donnent des lignes droites d'hydroxyde, du complexe d'ammoniac et de l'hydrazine (Fig.3.2). L'ensemble du diagramme peut être divisé par une ligne verticale, en deux zones I et II.

Dans la région I, la ligne complexe se trouve au dessus de la ligne de l'hydroxyde, ce qui implique que le $Zn(OH)_2$, $Zn(NH_3)_4^{2+}$ et $Zn(N_2H_4)_3^{2+}$ existent inévitablement dans la solution dans la région entre l'hydroxyde et la ligne complexe. Ces résultats sont confirmés par Kitaev [80] et Kaur [81].

Le travail à d'autres points du diagramme nécessite l'introduction supplémentaire d'un acide (solution acide) ou d'un alcalin (solution basique). La région A1 est donc la région prédite par la théorie de la coexistence des $Zn(OH)_2$, $Zn(NH_3)_4^{2+}$ et $Zn(N_2H_4)_3^{2+}$. Pour de très

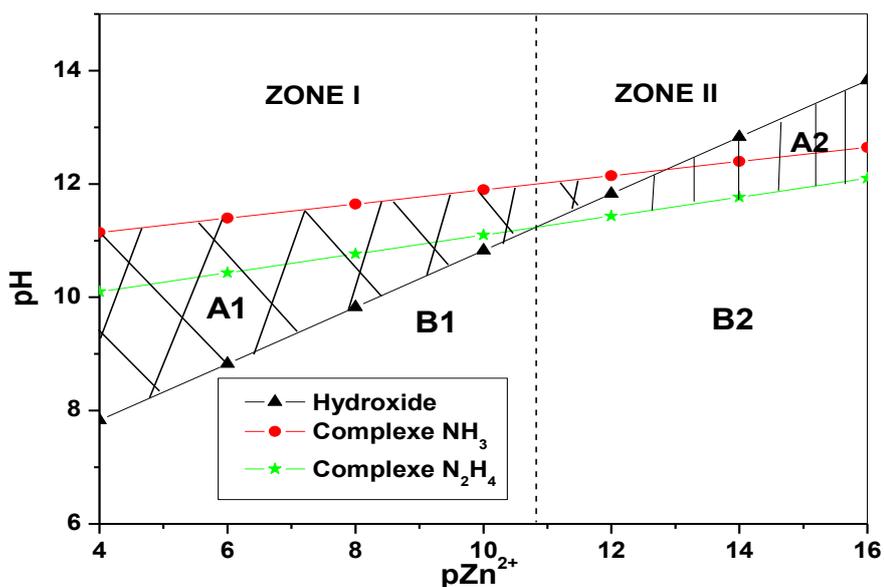


Fig.3.2 : Variation de l'hydroxide et du complexe en fonction de la concentration Zn.

petites quantités de Zn (OH)₂ dans la solution, des films de qualité sont formés dans cette région, alors la plus grandes quantité de Zn(OH)₂ mène à la précipitation et non à la formation du film. Au dessous de la ligne d'hydroxyde, il n'y a pas Zn(OH)₂ présent dans la solution, des films de qualité ne sont pas formés dans cette région (BI).

Dans la zone II, la ligne de l'hydroxyde est située au-dessus de la ligne complexe. Les solutions sont claires dans cette région, pour former le Zn(OH)₂ dans la solution, un alcalin doit être introduit dans la solution. Ainsi, les films de qualité sont attendus dans la région AII. L'épaisseur du film diminue rapidement à mesure que les valeurs de pH sont de plus en plus élevées en raison de la rapidité des réactions, uniquement les précipitations se produisent.

Dans la région de B2, située au dessous de la ligne de l'hydroxyde, aucune Zn(OH)₂ ne peut exister dans la solution et films qualité sont attendus.

Dans cette région, la plupart des ions Zn^{2+} sont présent sous forme de complexe et seulement une très petite fraction ($\sim 10^{-13}$) est présente comme ion libre. De plus, il n'y a aucune présence de la phase solide de $Zn(OH)_2$ pour progresser la décomposition de la thiourée. Par conséquent, la formation du film aura lieu seulement au-dessus d'une certaine température pour chaque concentration de NH_3 (chaque valeur de Ph). Ceci provient du fait qu'au-dessous de cette température, le produit $[Zn^{2+}] [S^{2-}]$ est inférieur au produit de solubilité de ZnS . Le chauffage de la solution permet la décomposition de la thiourée et fournit également l'énergie cinétique aux ions, ce qui entraîne une augmentation du nombre de collisions et donc leur combinaison pour former ZnS .

La formation de noyaux de ZnS par la combinaison des ions sur la surface de substrat nécessite une adsorption préférentielle d'au moins un type d'ions qui réagissent sur le substrat.

Ceci suggère que dans des solutions contenant une suspension de $Zn(OH)_2$, cette couche est convertie en ZnS par adsorption des ions de S^- formée par la décomposition de la thiourée sur la surface catalytique de $Zn(OH)_2$.

Cependant, plus le pH de la solution et la droite d'hydroxyde augmente, plus la concentration de suspension (colloïde) $Zn(OH)_2$ dans le bain et plus grande de manière à causer l'hydrolyse directe de la thiourée sur ces colloïdes pour former un précipité ZnS .

Cela peut signifier que les colloïdes $Zn(OH)_2$ sont présents dans la majeure partie du bain de réaction et ils semblent être confiné à la surface du substrat et la paroi du récipient où

elles contribuent à provoquer une réaction hétérogène, tel que décrit par l'équation implicite (Eq.3-18)



Où L est un ligand (OH^- , H^+ ou une espèce étrangère)

Pour une étude plus approfondie. On va étudier la répartition des différents éléments injectés dans la solution.

III.1.2 Diagramme de distribution des espèces :

Dans le but de déterminer les espèces susceptibles de se former et de vérifier la faisabilité du dépôt de sulfure de zinc, le diagramme de distribution des espèces du système Zn-NH₃-N₂H₄-H₂O (figure 3.3) a été tracé pour deux températures (25 et 90°C).

Le calcul thermodynamique prend en compte toutes les espèces présentes en solution aqueuse. D'après les deux diagrammes de distribution des espèces, il apparaît donc qu'il est bien possible de déposer des couches ZnS pour un pH ≥ 9 de la solution.

La Figure (3.3.a) montre la fraction molaire des espèces contenant des espèces Zn(II) présentes en solution. Les ions Zn²⁺ sont visiblement présents dans la solution pour des pH inférieurs à 7. L'hydroxyde de zinc Zn(OH) commence à partir de pH 3 et devient l'espèce majoritaire présente dans solution pour des pH compris entre 5 et 10.5.

Pour des pH variant entre 9 et 13 la précipitation de l'hydroxyde de zinc Zn(OH)₂ est peut visible, avec l'addition de l'ammoniaque (NH₃) en quantité suffisante dans la solution, les ions Zn²⁺ libres non complexés avec la TU vont former des complexes stables zinc ammoniacale Zn(NH₃)₄²⁺ [33], cette espèce devient majoritaire pour des pH supérieurs à 11.

Enfin lorsqu'on ajoute l'hydrazine dans la solution, les ions Zn²⁺ vont réagir pour obtenir le complexe [Zn(N₂H₄)₃]²⁺ qui a une faible concentration.

Pour tracer le diagramme de distribution pour une température de 90°C ; on doit effectuer les calculs en utilisant les constantes de formation globale et les coefficients de complexation spécifiques à cette température. Les constantes de formation sont reportées dans le tableau (Tab.3.1) [82].

T (°C)	Log β ₁ ^{OH}	Log β ₂ ^{OH}	Log β ₃ ^{OH}	Log β ₄ ^{OH}	Log β ₁ ^{NH₃}	Log β ₂ ^{NH₃}	Log β ₃ ^{NH₃}	Log β ₄ ^{NH₃}
25	6.17	10.08	14.26	15.49	2.4	2.3	2.6	2.1
90	6.95	10.36	13.55	14.43	2.9	3	3.2	2.4

Tab.3.1: Constantes de formation pour T= 25°C et 90°C.

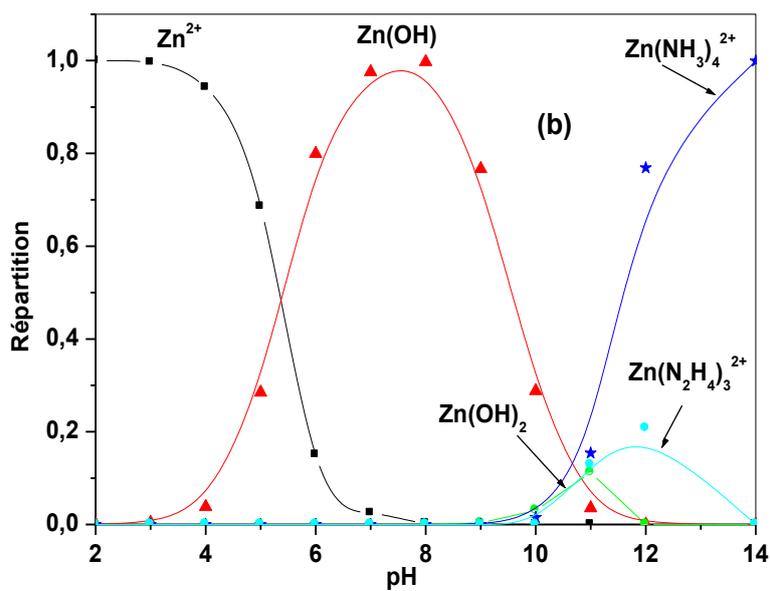
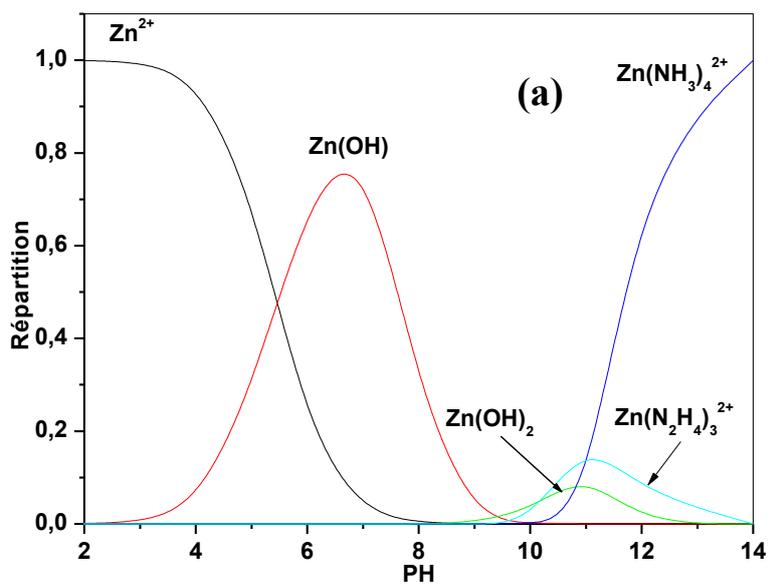


Fig.3.3 : Diagramme de distribution des espèces en fonction du Ph pour :
 (a) température ambiante, (b) température de 90°C

En examinant le diagramme de distribution des espèces pour la température de 90°C, on note pour un pH variant entre 10 et 12 ($10 < \text{pH} < 12$) on a :

- une faible concentration d'hydroxyde de zinc (Zn(OH)_2),
- une faible concentration du complexe $\text{Zn(N}_2\text{H}_4)_3^{2+}$,
- une augmentation du complexe $\text{Zn(NH}_3)_4^{2+}$

Les couches ZnS synthétisées dans cet intervalle auront le minimum d'impureté.

PARTIE 2

Effet du pH sur les couches ZnS

III.2.1 Vitesse de croissance :

Sur la figure 3.4 nous avons rapporté la variation de la vitesse de dépôt des films ZnS en fonction du pH de la solution. Comme on le voit, la vitesse de dépôt (qui n'est autre que le rapport de l'épaisseur sur le temps de dépôt) dépend du pH de la solution, elle varie de 0,9 à 2 nm / s, la vitesse de dépôt est minimale à un pH égal à 10, cela est due peut être à une plus grande solubilité de ZnS à ce pH. Hubert et al [83] dans l'étude thermodynamique, ont calculé la solubilité de ZnS dans une solution d'ammoniaque, ils ont signalé une solubilité maximale à $\text{pH} = 10$. En général, la vitesse de dépôt obtenue est relativement faible, cela est dû à la grande constante de stabilité du sel ZnSO_4 utilisé en tant que source de Zn. Ernits et al [84] ont étudié l'influence de l'anion du sel de zinc, ils ont conclu que la vitesse de dépôt des ZnS est faible pour le sel ZnSO_4 utilisé en raison de sa constante de stabilité qui est grande ($\text{p}K_1 = 2,3$).

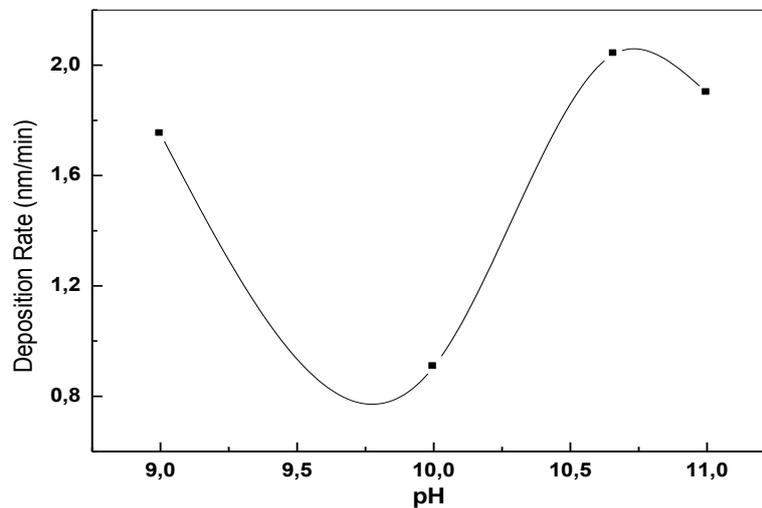


Fig.3.4 : Variation de la vitesse de croissance de film ZnS en fonction du pH de la solution.

III.2.2 Analyse aux rayons X

La figure 3.5 (a) montre le diagramme de diffraction des rayons X de films ZnS. Ces spectres ne présentent pas de pic bien définis indiquant ainsi une structure amorphe, ce résultat est en accord avec ceux de plusieurs auteurs [85, 86, 87] car il est bien connu que les films ZnS préparés par la technique CDB, utilisant un agent complexant comme l'ammoniac et l'hydrazine, sont soit amorphe soit mal cristallisés. L'état amorphe est dû à la faible température de la solution de dépôt. 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 cristallinité des films [88,89]. Plusieurs auteurs [90,91] ont noté la structure amorphe des films ZnS déposés par bain chimique.

Après recuit dans un four ouvert à 550 ° C pendant deux heures le spectre DRX présente un seul pic situé à $2\theta = 28,4^\circ$ d'intensité relativement faible [92,93] assigné au plan (1 1 1) de direction correspondante à la structure de la phase cubique β -ZnS (carte JCPDS 77-2100).

La phase cubique est stable à température ambiante, tandis que celle de la phase hexagonale n'est stable qu'au-dessus 1020 °C [94].

À pH = 11 (Fig. 2.5.e), un nouveau pic est apparu à un angle de diffraction de $31,53^\circ$, celui-ci correspond au plan (1 0 0) de ZnO de structure hexagonale. De nombreux travaux ont montré que le film de ZnS contient une quantité de ZnO et $Zn(OH)_2$ [95]. La substitution du soufre par l'oxygène peut avoir comme origine la volatilité du soufre.

La formation de ZnO après recuit est peut être due à la décomposition thermique du $Zn(OH)_2$ présent déjà dans le film. Ceci est en bon accord avec les résultats rapportés par le diagramme de distribution (Fig 3.3) et confirmé par plusieurs auteurs [96,97].

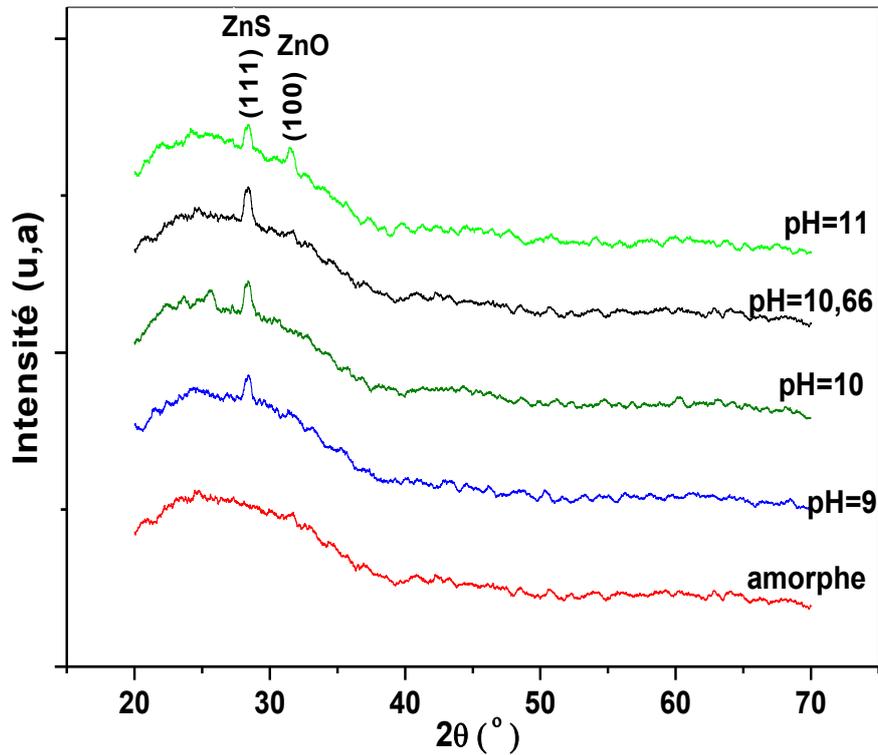


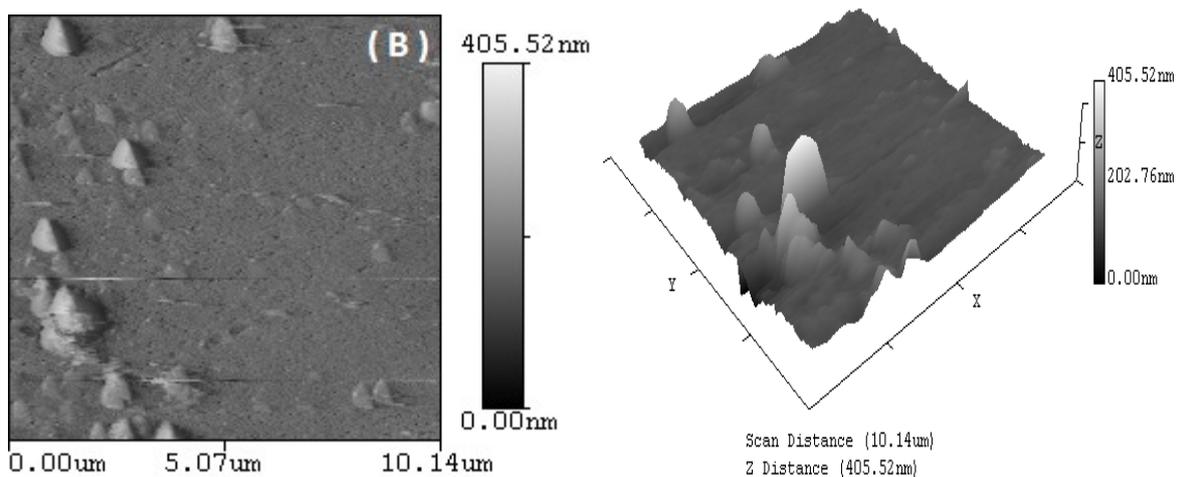
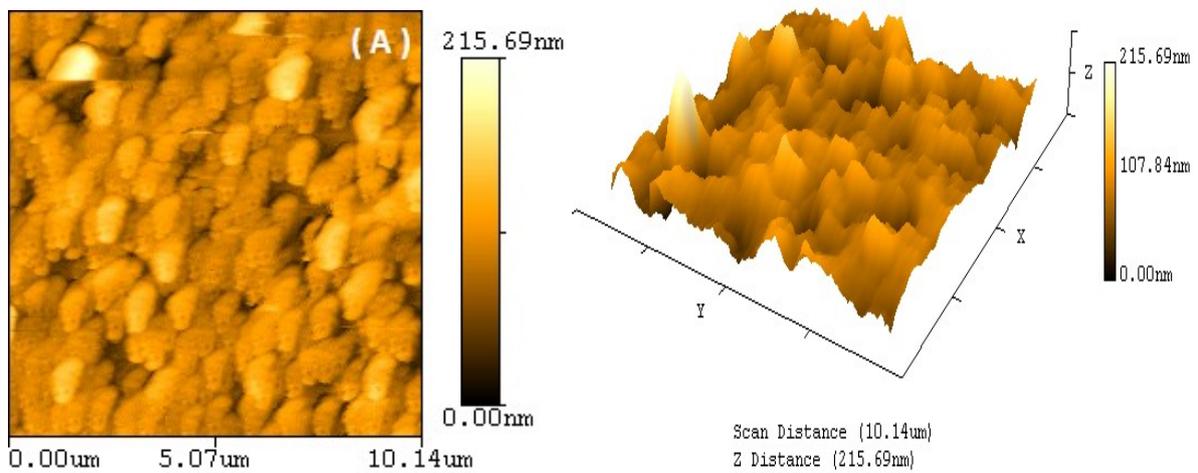
Fig. 3.5 : Spectres de rayons X des échantillons de ZnS déposés à différents PH de la solution pendant 60min. (a) amorphe, (b) pH 9, (c) pH 10, (d) pH 10.66, (e) pH 11.

III.2.3 Analyse de la Morphologique de surface Par (AFM) :

La figure. 3.6 (a), (c) et (d) montre les images AFM a deux et trois dimensions des films minces ZnS déposés sur le verre à différente valeur de pH : 9, 10.66 et 11 respectivement. Comme on peut le voir à partir de ces images que la morphologie des films est dense et formée de granulés uniformément répartie en surface.

Pour cette gamme de pH on note que la rugosité la plus faible (9.7 nm) est obtenue pour un pH de l'ordre de 10 et la plus élevée (16 nm) est obtenue pour un pH égal à 11 (Fig 3.7).

Pour le pH=10, on voit bien que la couche est formée de granulés de faible et de moyenne taille avec une rugosité de l'ordre de (9.5nm). Cette valeur (minimale) est due à la réduction de la taille grains et au mode de croissance car la taille de grain du film est fonction de la nucléation et de la croissance cristalline [31]. On note aussi qu'à cette valeur de pH on a une concentration minimale de $Zn(OH)_2$ dans la solution suivant le diagramme de répartition des espèces (voir figure 3.4.b) ce qui nous amène à conclure que la croissance de la couche en mode ion par ion est la plus favorisée.



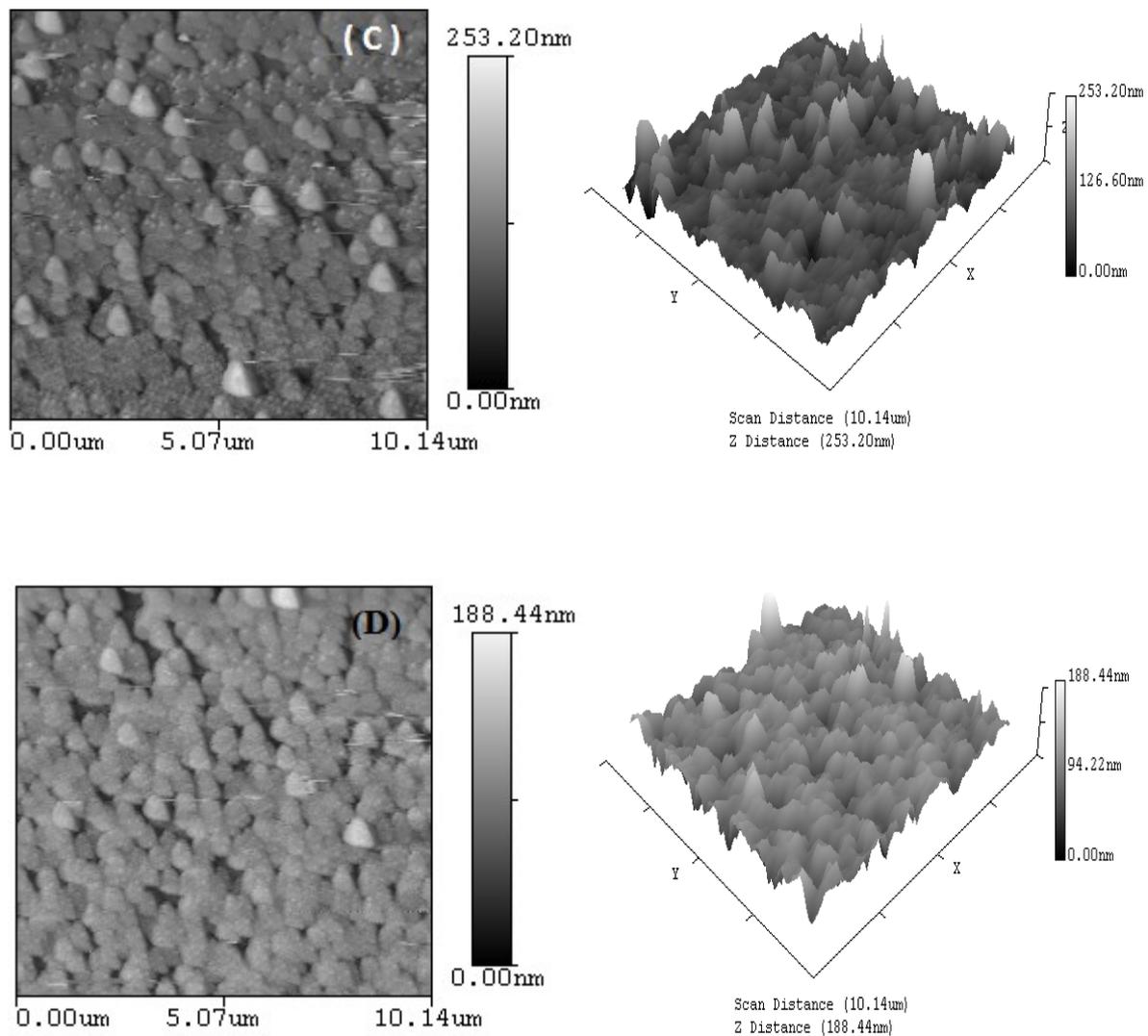


Fig. 3.6 : Images AFM des films ZnS déposés sur des substrats en verre pour différentes valeurs de pH (a) pH 9, (b) pH 10, (c) pH 10.66, (d) pH 11.

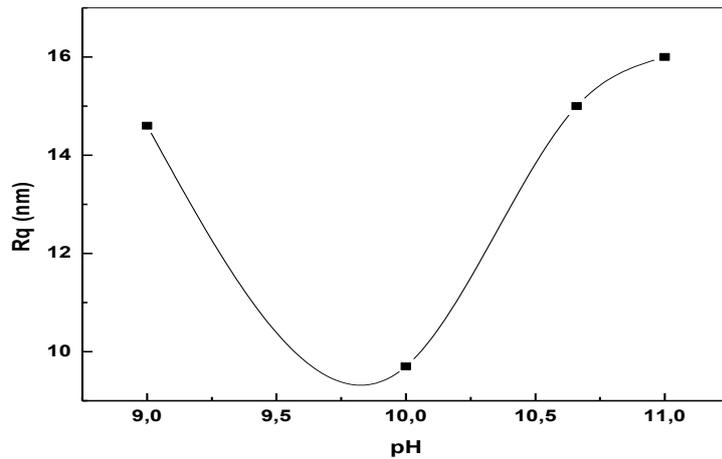


Fig.3.7 : Variation de la rugosité de surface des films ZnS en fonction de pH.

III.2.4 Analyse de la composition :

a. Analyse EDX :

Pour authentifier la composition de nos films nous avons eu recours à l'analyse par EDX. Sur la figure 3.8, nous avons rapporté le spectre EDX typique obtenu des films déposés pour différentes valeurs de pH. Cette Analyse indique la présence de zinc et de soufre, avec un léger excès de zinc typiquement pour toutes les couches déposées. En outre, deux pics correspondant à l'oxygène et le silicium, ont été observés qui sont relatifs au substrat de verre.

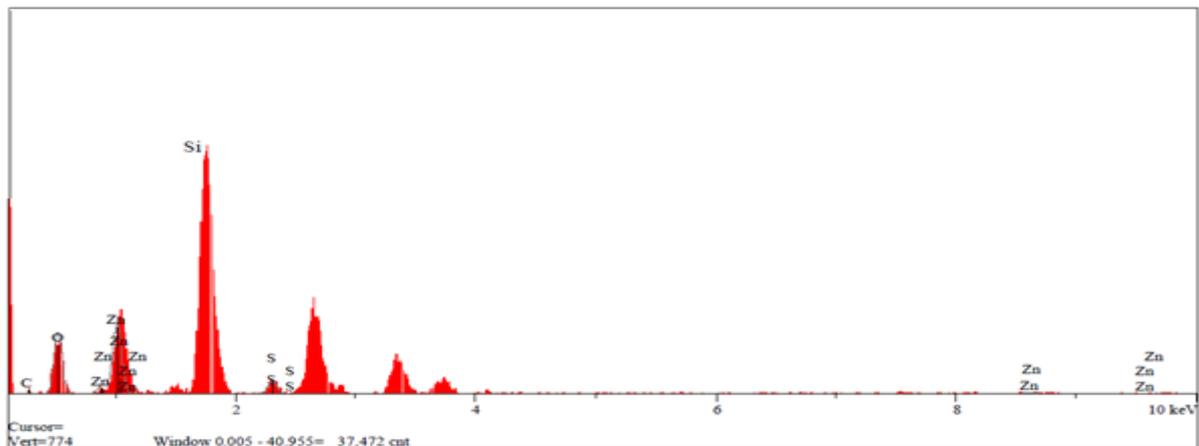


Fig.3.8 : Spectre EDX typique d'un film ZnS déposé à 80 °C pendant 60 min.

b. Analyse transformée de Fourier infrarouge (FTIR):

Afin d'étudier la présence des composés organiques et d'autres composés tels que Zn(OH)_2 et ZnO en tant qu'impuretés dans les films minces de ZnS , nous avons eu recours à l'analyse par transformée de Fourier en infrarouge (FTIR) en mode d'absorption.

Les échantillons analysés sont sous forme de pastilles, elles sont préparées à partir d'un mélange de la couche ZnS (de 0,1 à 1%) sous forme de poudre avec le Bromure de Potassium (KBr) qui est transparent aux rayonnements IR dans la zone 4000 cm^{-1} à 500 cm^{-1} , le mélange est ensuite pressé dans une pastilleuse.

La figure (3.9) montre le spectre FTIR dans la gamme de fréquences ($500\text{-}4000 \text{ cm}^{-1}$). Les résultats obtenus par FTIR sont présentés dans le tableau 3.2.

La couche déposée présente pics situés aux nombres d'onde 3221, 2860, 2303, 1643, 1450 et 737 cm^{-1} . Ces différentes vibrations correspondent respectivement aux liaisons O-H, C-H (asymétrique), C-H, N=N, C=O, C=C et C=S, toutes ces composés proviennent des impuretés existants dans le film ZnS tels que les ligands sous forme OH et les composés NH_3 et CN_2H_2 , ces impuretés sont déjà prévus par réaction globale de ZnS (Eq.3-18).

N° pics	Nombre d'onde (cm^{-1})	Attribution
1	3221	O-H (Elongation) [98]
2	2929	C-H (Elongation asymétrique) [25]
3	2860	C-H (Elongation) [99]
4	2303	N=N (Elongation)
5	1643	C=O (Elongation) [100]
6	1450	C-C (Elongation) [101]
8	737	C=S (Elongation) [102]

Tab 3.2: Identification des fréquences de vibration du film ZnS .

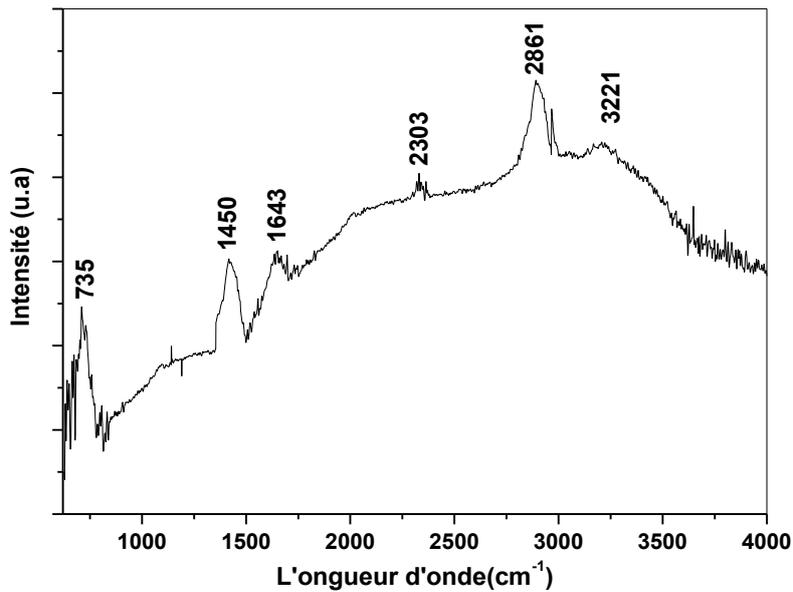


Fig. 3.9 : Spectre FTIR typique d'un film ZnS déposé à 80 °C pendant 60 min.

III.2.5 Spectroscopie d'absorption UV/visible :

Les propriétés optiques des films ZnS dans l'UV et le visible ont été étudiées par spectroscopie UV/visible. Les spectres types de transmission des échantillons préparés pour différentes valeurs de Ph sont présentés dans la Fig.3.10.

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

- Un domaine caractérisé par une forte absorption du rayonnement lumineux par la couche, elle correspond à l'absorption fondamentale ($\lambda < 350$ nm), elle est due à la transition électronique inter bande.
- Un domaine de forte transparence situé entre 350 et 900 nm (domaine visible) avec une transmittance variant entre 70 et 85 % , et une totale absence des franges d'interférence.

Ces derniers sont dus aux réflexions multiples aux niveaux des interfaces film/substrat et film/air, et n'apparaissent que lorsque l'interface film/air est parfaitement lisse ; en présence de rugosité en surface, la lumière est diffusée au lieu qu'elle y soit réfléchi. Par conséquent nous concluons que la surface de nos films est rugueuse ce qui est en parfait accord avec l'observation AFM (Figure 3.6) qui révèle un aspect rugueux de nos films.

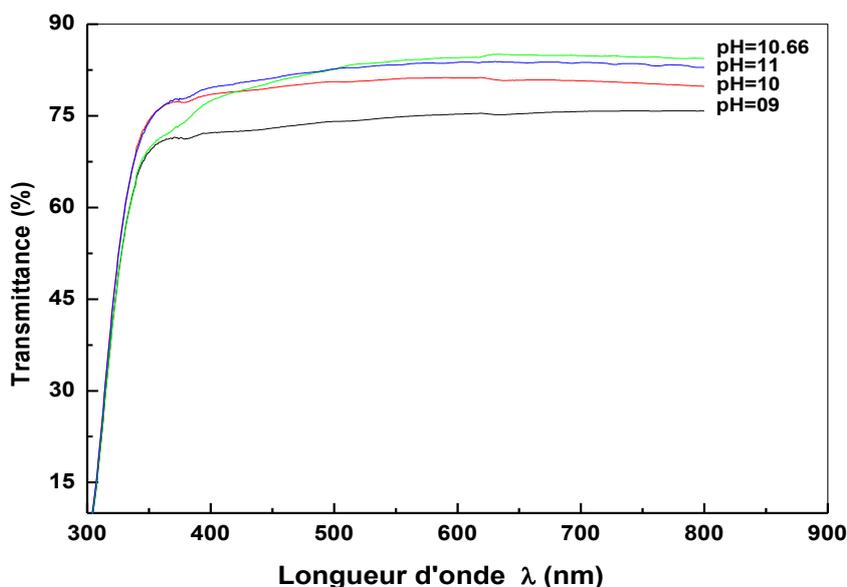


Fig. 3.10 : Spectres de transmittance en fonction de la longueur d'onde obtenus dans des films ZnS préparés à différents pH de la solution et pendant 60min.

a. Gap optique et désordre

Comme il a été mentionné dans le chapitre précédent, le ZnS est un semiconducteur à gap direct, la largeur de la bande interdite de chacune des couches a été déterminée par extrapolation à 0 de la partie linéaire de la courbe $(\alpha E)^{1/2} = f(E)$, ces courbes ont été tracées en figure 3.11 et suggèrent que les films synthétisés possèdent une bande interdite (3.9 et 4 eV) plus large que celle de ZnS pur (3.68 eV), Ceci peut être attribué au confinement quantique qui est dû à l'effet de taille de nanocristalline (taille de grain variant entre 40 et 50nm) des films minces de ZnS [103]. Cet effet quantique a été observé par plusieurs auteurs travaillant sur les couches minces ZnS déposés par la technique CDB [104-105]. Une autre raison de la

largeur du gap est la présence de $Zn(OH)_2$ dans le film. Lokhande et al. [106,107] ont rapporté la présence de $Zn(OH)_2$ pendant le dépôt de film de Zn (S, Se et O) dans le dépôt en raison de la nature alcaline du bain, et par conséquent, la présence de $Zn(OH)_2$ affecte les propriétés physiques (par exemple, une plus grande valeur de largeur de bande, etc.).

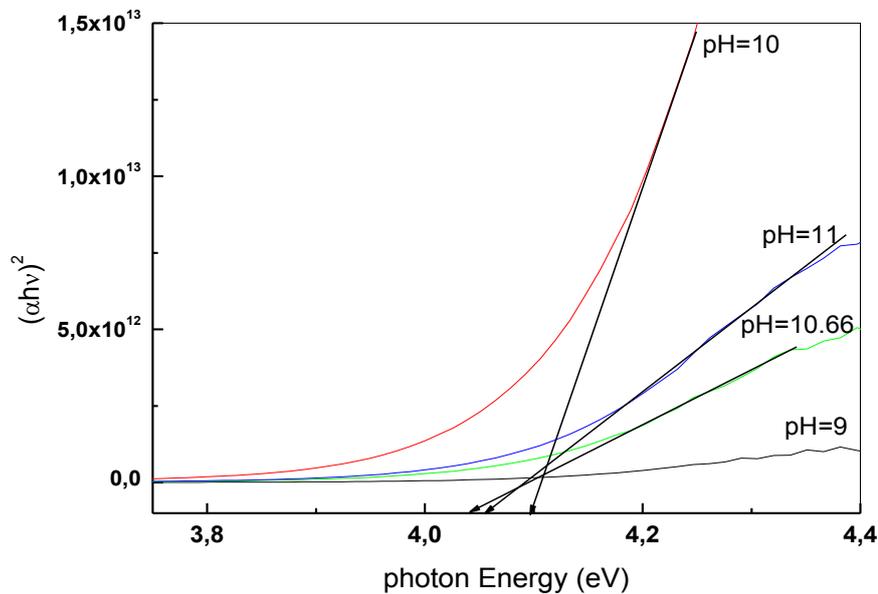


Fig. 3.11 : Détermination du gap d'énergie par l'extrapolation à partir de la variation de $(\alpha hv)^2$ en fonction de $h\nu$ pour différents pH de la solution et pendant 60min.

Comme nous le savons, la croissance des films par bain chimique s'effectue en surface par réaction chimique entre les ions S^{2-} et Zn^{2+} ou par clustère ou agrégat selon le mécanisme de croissance dominant, et par conséquent les ions sont adsorbés sur le substrat formant ainsi la matrice du film. Les atomes qui forme cette matrice ne sont pas bien arrangés et sont considérés comme défauts de structure, d'où l'apparition des écarts dans la longueur ou l'angle de la liaison Zn-S.

Ces écarts se révèlent par l'apparition des états continus près de bord de bande. Ces états sont appelés états localisés formés en queue de bande aux frontières de la bande interdite dans la bande de valence et dans la bande de conduction (fig.3.12). Pour des énergies

supérieures à E_v et inférieures à E_c , se trouvent ces états. Par ailleurs, la largeur de queue de bande est appelé aussi énergie d'Urbach est synonyme du désordre.

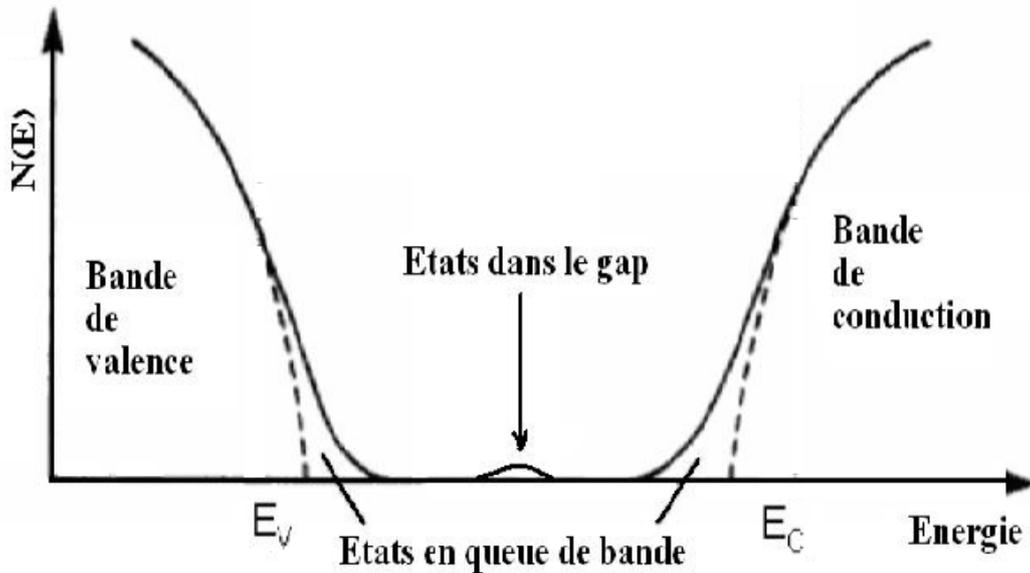


Fig 3.12: Fonction de distribution des états d'énergie dans les bandes [108].

En étudiant les variations du coefficient d'absorption α , il est possible d'estimer le désordre existant dans les films.

En effet, le coefficient d'absorption peut s'exprimer par la relation :

$$\alpha = \alpha_0 e^{\frac{h\nu}{E_{00}}}$$

où E_{00} est la largeur de queue de bande, qui caractérise le désordre. La figure 3.13 montre les variations de ces deux grandeurs obtenues dans les films déposés à différentes valeurs de pH

Comme on peut le voir, le désordre dans les films déposés à différentes valeurs de pH commence par diminué avec l'augmentation du pH de la solution, il passe par un minimum a un $\text{pH} = 10$, pour augmenter en suite jusqu'au maximum qui correspond a $\text{ph} = 10.66$ pour diminuer une autre fois et comme on le sait, la vitesse de croissance élevée est synonyme d'un désordre élevé dans le film. En comparant la courbe de la vitesse de croissance et celle

du désordre, on peut dire qu'il ya corrélation entre la vitesse de croissance et le désordre dans le film.

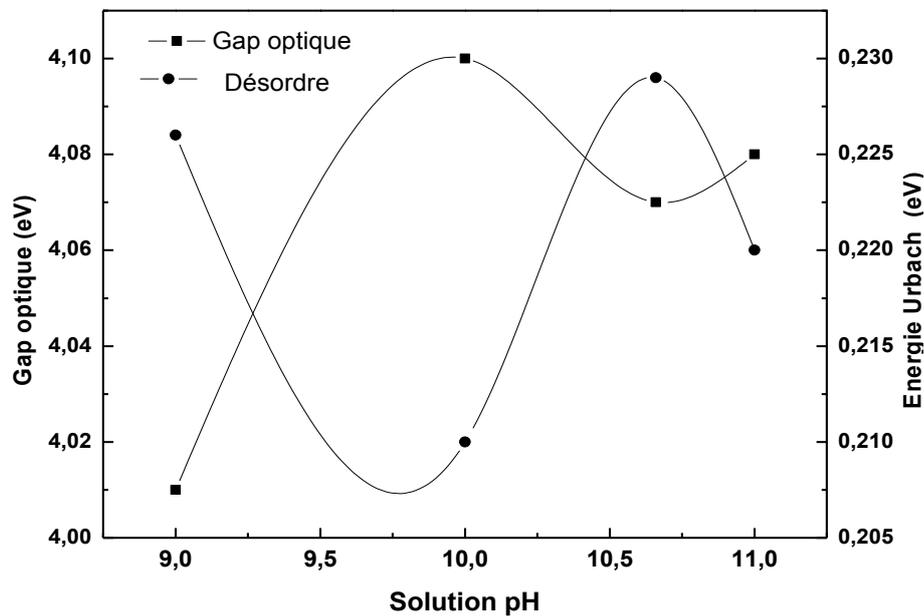


Fig. 3.13 : Variation du gap optique et du désordre en fonction du PH de la solution des films minces de ZnS déposés pendant 60 min.

III.2.6. Propriétés électriques :

Les propriétés électriques films ont été caractérisées par mesures courant-tension (I-V). Les valeurs de conductivité mesurées en obscurité sont indiquées sur la Fig. 3.14. Comme on peut le voir, le pH de la solution modifie la conductivité du film, les conductivités mesurées variaient

entre $6 \cdot 10^{-9}$ et $0.5 \cdot 10^{-9} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$. Ces valeurs sont beaucoup plus petites par rapport à la conductivité du cristal de ZnS [109]. La diminution de la conductivité est due à l'augmentation du désordre dans le réseau de film. Comme on le voit sur la figure, la variation de conductivité des films est opposée au désordre. Comme mentionné ci-dessus, Urbach largeur de la queue, aussi communément appelé désordre, provient des écarts dans la longueur ou l'angle de la liaison Zn-S, Dans ce cas, les bords de bandes délimités par E_v et E_c

du réseau cristallin seront étendus. On appelle ces états des états localisés formés en queues de bande aux frontières de la bande interdite, dans la bande de valence et de conduction [53]. Plus est désordonné le film plus est grande la queue Urbach. Dans une structure désordonnée, la mobilité des transporteurs libres et la concentration sont réduites en raison de la présence de défauts.

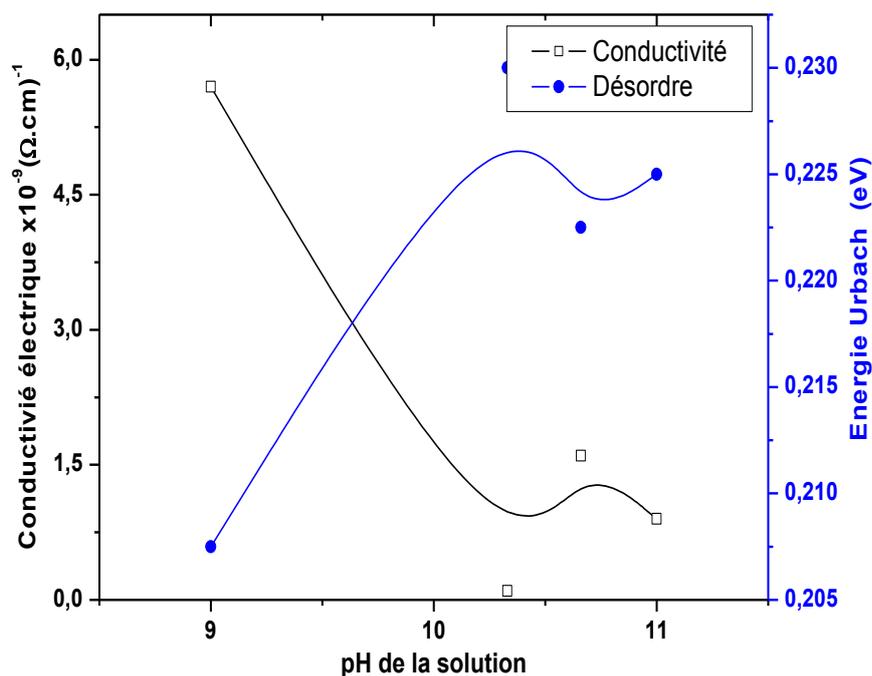


Fig. 3.14 : Variation de la conductivité électrique et du désordre en fonction du pH solution des films ZnS.

PARTIE 3

Effet de la température sur les propriétés des films ZnS

III.3.1 Vitesse de croissance :

La figure 3.15 illustre l'effet de la température de bain sur la vitesse de croissance des films de ZnS. L'augmentation de cette vitesse est prévisible car : Ceci peut être expliqué comme suit :

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

En outre, la concentration de l'hydroxyde métallique $Zn(OH)_2$ est très faible (Diagramme de distribution des espèces, Fig 3.3b) , ce qui se traduit par une forte concentration d'ions métalliques libres Zn^{2+} dans le bain.

Le taux de croissance de film de ZnS est également augmenté en raison de l'énergie cinétique des ions et donc une interaction est désormais déployée entre eux [110]. La combinaison de ces processus conduit à l'augmentation de l'épaisseur de film [111,112].

Pour les faibles températures, la décomposition de la thiourée est lente et la stabilité du complexe d'amine devient forte, ce qui a comme effet une faible concentration d'ions libres métalliques Zn^{2+} et chalcogénures S^{2-} , et par conséquent la totalité des ions libres de Zn^{2+} et S^{2-} présents dans la solution seront déployés pour former sur le substrat des grains ZnS, ces derniers vont s'adhérer par interactions chimiques, au fur et à mesure que la réaction continue. .

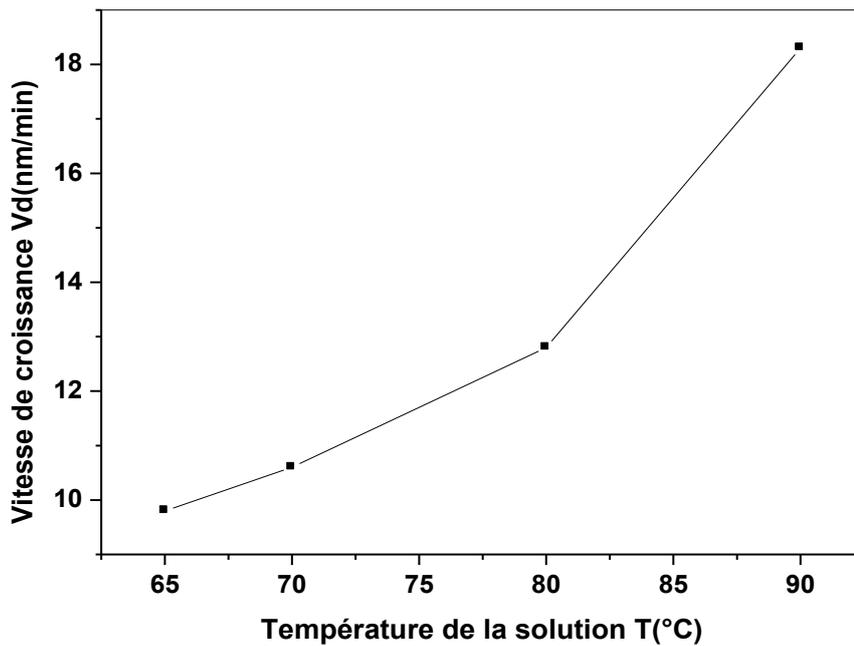
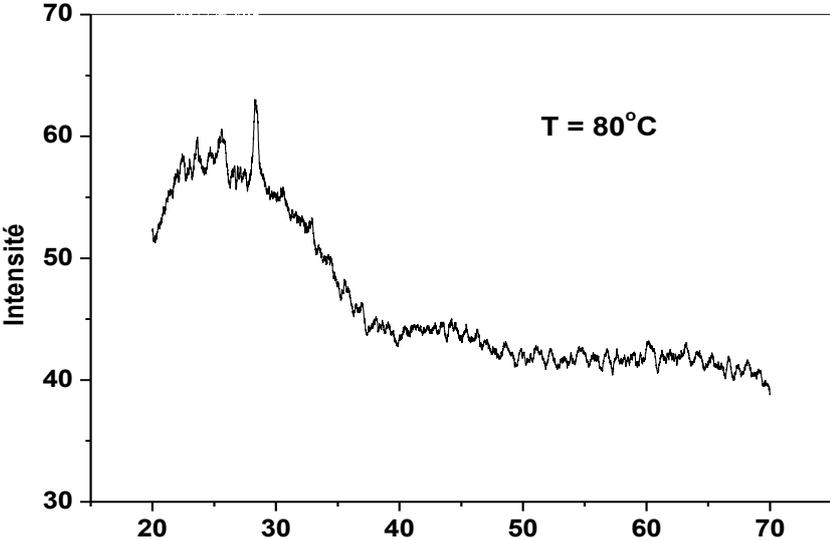
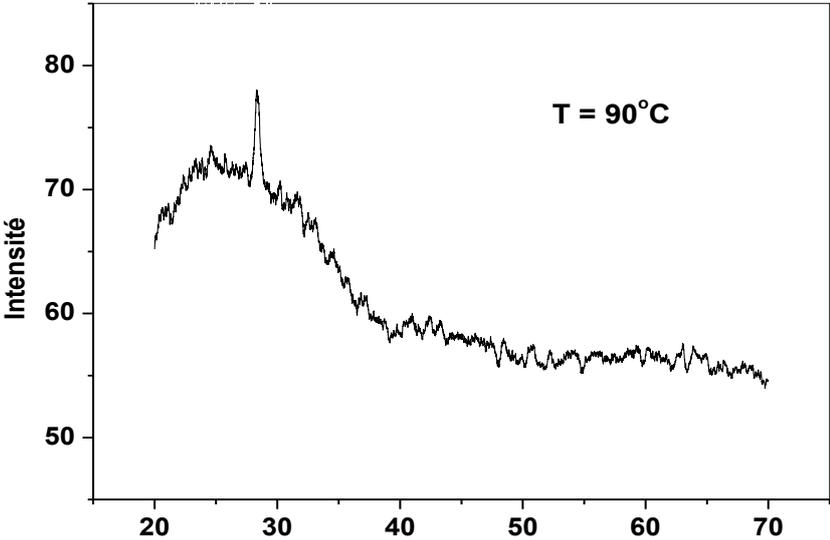


Fig 3.15 : Variation de la vitesse de croissance en fonction de la température.

III.3.2 Propriétés structurales

Après un recuit sous atmosphère à 500°C durant une heure, le diagramme de diffraction du film préparé à la température de dépôt de 65°C est amorphe comme on peut le constater sur la figure 3.16, vu qu'aucun pic relatif à la phase ZnS n'est présent dans ce spectre. Le caractère amorphe de ce film est dû à sa faible épaisseur ou à la faible taille des cristallites qui le composent. Le résultat est en accord avec les conclusions de Dona [33]. En revanche, pour les températures 70, 80 et 90°C, les spectres révèlent la présence d'un seul pic situé à $2\theta : 28.4^\circ$ (comme présenté sur la figure 3.16). Ce pic correspond au plan réticulaire (111), avec une orientation préférentielle perpendiculaire aux plans cristallographiques [113] caractéristique de la structure cubique β -ZnS (carte JCPDS 77-2100). Outre, on note l'augmentation de l'intensité du pic de diffraction avec l'augmentation de la température de la solution de dépôt, cela est dû peut-être à l'augmentation du nombre

de cristallites et l'élargissement de leurs tailles. Ces résultats sont en bon accord avec les travaux de Subbaiah et autres [114].



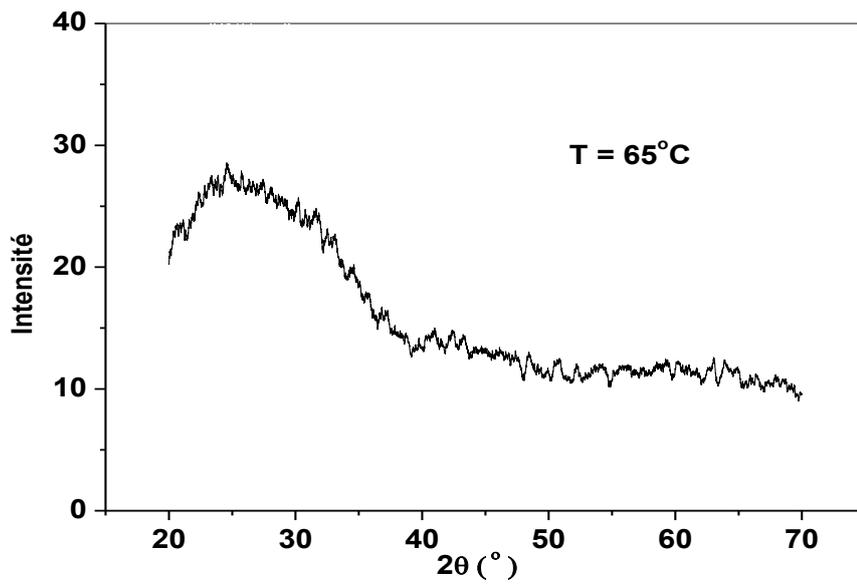
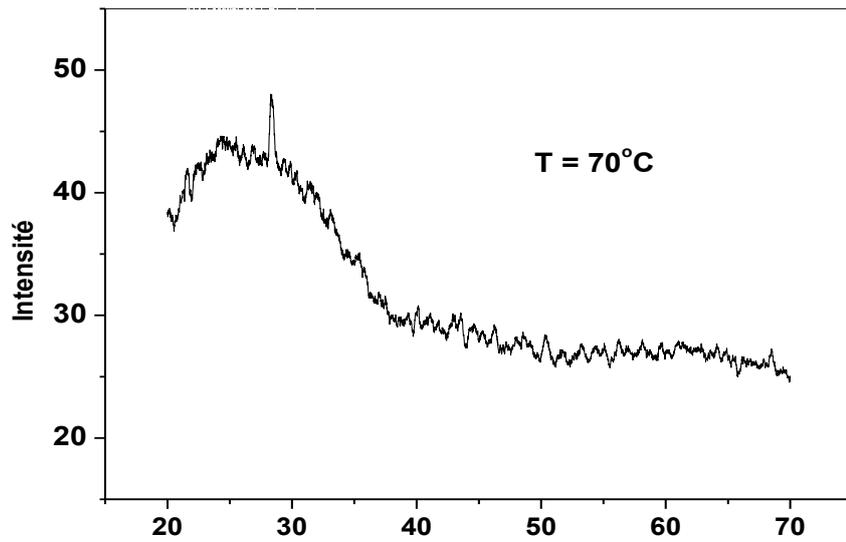


Fig.3.16 : Spectres de rayons X des échantillons de ZnS, déposés à différentes températures avec un temps de dépôt de 90 min.

III.3.3 Analyse de la topographie de surface Par (AFM)

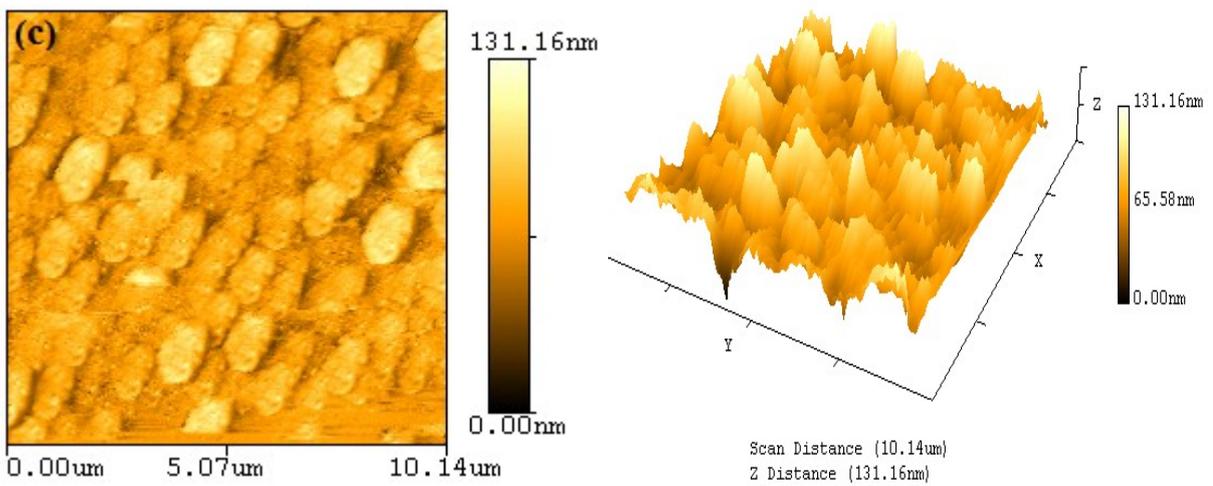
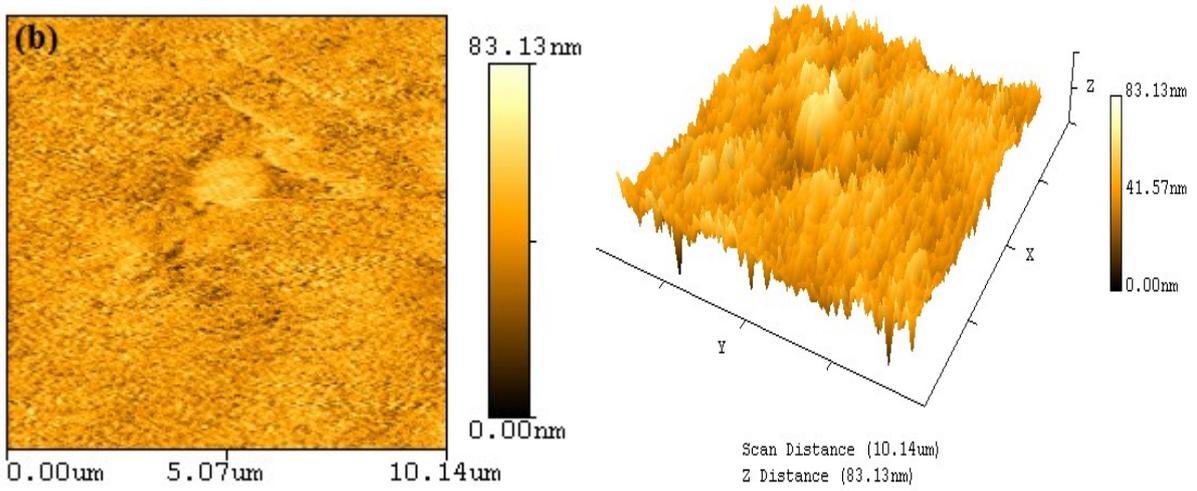
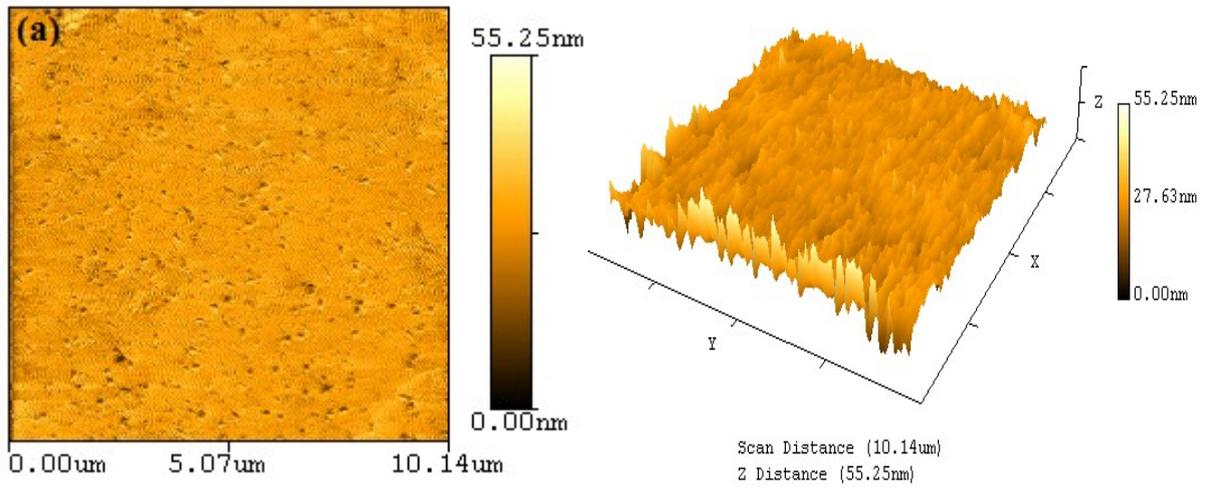
Afin d'étudier l'influence de la température de dépôt sur la rugosité des échantillons et d'avoir une image de la topographie de la surface à l'échelle micrométrique, nous avons analysé nos échantillons par microscope AFM. Les images obtenues, en 2D et en 3D, sont présentées par la figure 3.17, on remarque que pour toutes les valeurs de température de dépôt utilisées, les couches minces sont assez denses et compactes.

On note aussi l'apparition progressive des agrégats les plus volumineux avec l'augmentation de la température. Celle-ci peut être expliquée de la manière suivante :

Pour les basses températures le mécanisme ion par ion est le plus dominant et les taux de libération des ions Zn^{2+} et S^{2-} qui dépendent de la température, sont faibles du fait que cette dernière est faible. Au fur et à mesure que la température augmente, et après expiration des ions de zinc (Zn^{2+}), le processus cluster par cluster prend le relai en passant par une étape mixte où les deux mécanismes coexistent. Le contenu de la solution en espèces chimiques évolue et les précipitations apparaissent dans la solution et sur le film. Ces particules précipitées adhèrent entre eux avec un taux de réaction élevé en donnant des clusters de ZnS et se déposent sur la couche primaire formant ainsi une couche externe.

D'après la littérature, le mécanisme ion par ion conduit à des films lisses, denses et homogènes à l'inverse au mécanisme cluster par cluster qui conduit à des films rugueux [115]. Les images AFM confirment le mécanisme de croissance des films ZnS en commençant par le processus ion par ion vu que les films sont lisses et denses (Figures 3.17 a, b), dans le cas des films préparés à 80 et 90°C le processus cluster par cluster est dominant ce qui est en accord avec la formation des grains en surface.

La figure 3.18 présente l'évolution de la rugosité moyenne Ra RMS (en nm) en fonction de la température, on remarque que la rugosité augmente avec la température, ce qui nous mène à dire que la température de dépôt a une influence la rugosité, Cet effet est directement lié à l'apport énergétique de la température de dépôt lors de la croissance de la couche.



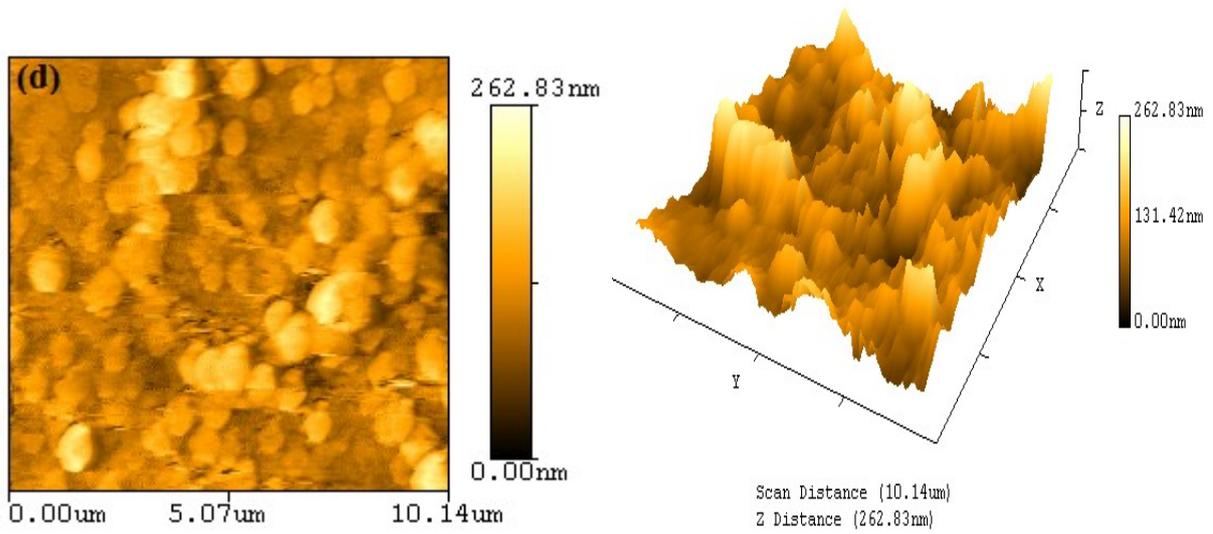


Fig.3.17 : Images AFM des films ZnS déposés sur des substrats en verre pour différentes températures de dépôt: (a) $T= 65^{\circ}\text{C}$, (b) $T= 70^{\circ}\text{C}$, (c) $T= 80^{\circ}\text{C}$, (d) $T= 90^{\circ}\text{C}$.

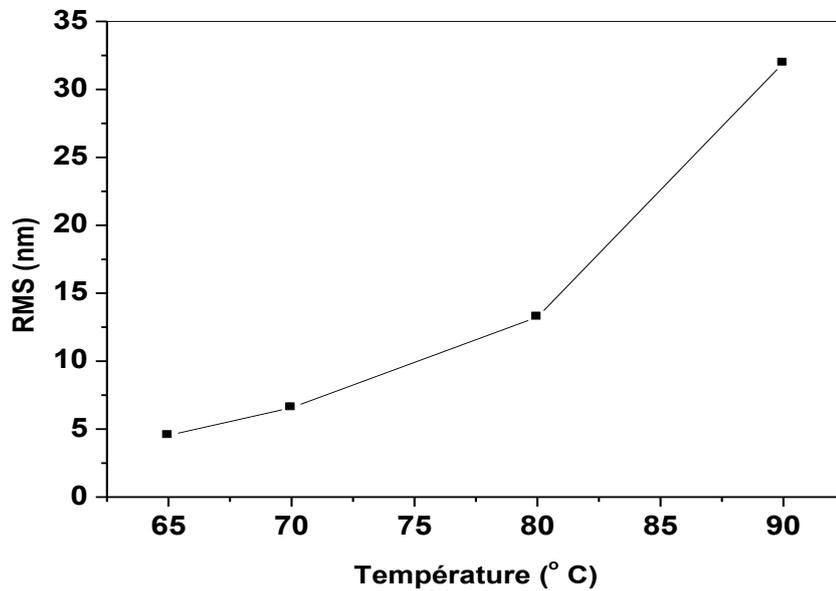


Fig.3.18 : Evolution de la rugosité moyenne des films ZnS en fonction de la température.

III.3.4 Analyse de la composition :

a. Analyse EDX :

Afin de certifier la composition de nos films nous avons eu recours à l'analyse par EDX à l'aide d'un microscope électronique à balayage avec EDX. Sur la figure 3.19 et nous avons rapporté le spectre EDS typique obtenu dans un des films.

Cette analyse a révélé la présence du zinc et du soufre. Ceci confirme la présence des éléments qui composent le film ZnS.

Les autres éléments présents dans le spectre tels l'oxygène (O) et le silicium (Si) proviennent de substrat en verre (SiO_2) et des précurseurs utilisés dans le bain de dépôt.

On remarque que le taux du soufre est plus faible que celui du zinc, cela est dû au caractère volatil du soufre. (le soufre est plus volatil que le zinc) [116].

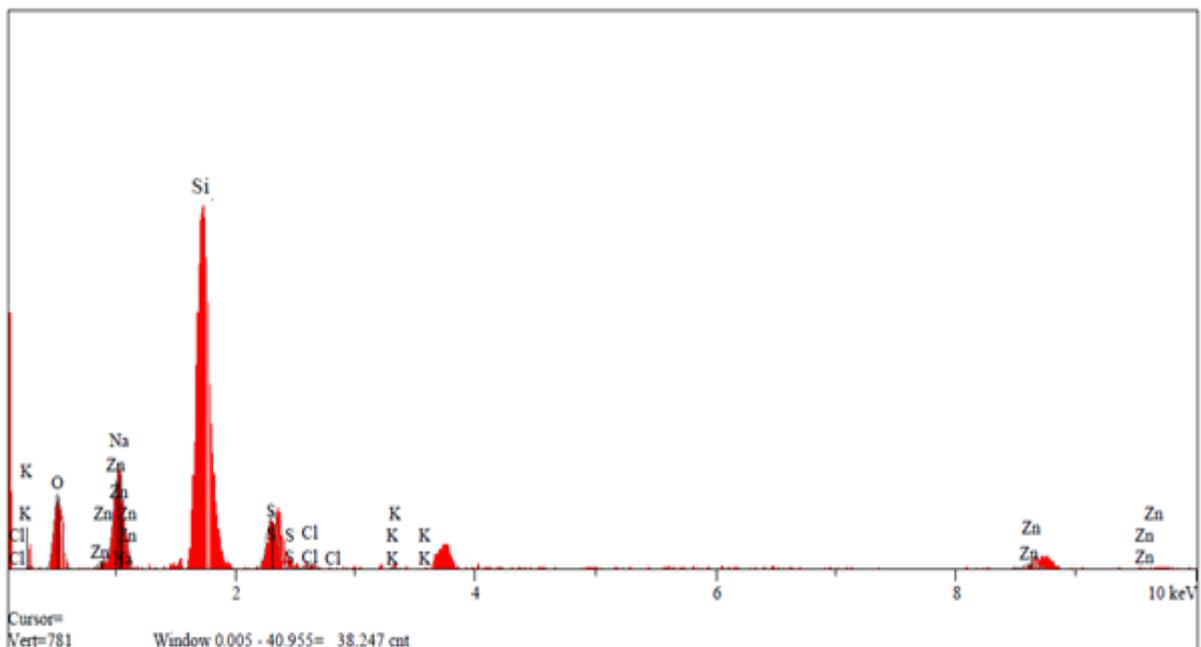


Fig 3.19 : Spectres EDX typiques de l'échantillon ZnS déposé à 90°C pendant 90 min.

b. Analyse transformée de Fourier infrarouge (FTIR):

Pour compléter notre étude sur la composition des films ZnS, nous avons eu recours à l'analyse transformée de Fourier infrarouge (FTIR) en mode d'absorption.

La figure 3.20 représente le spectre typique des films ZnS déposés sur des substrats en verre.

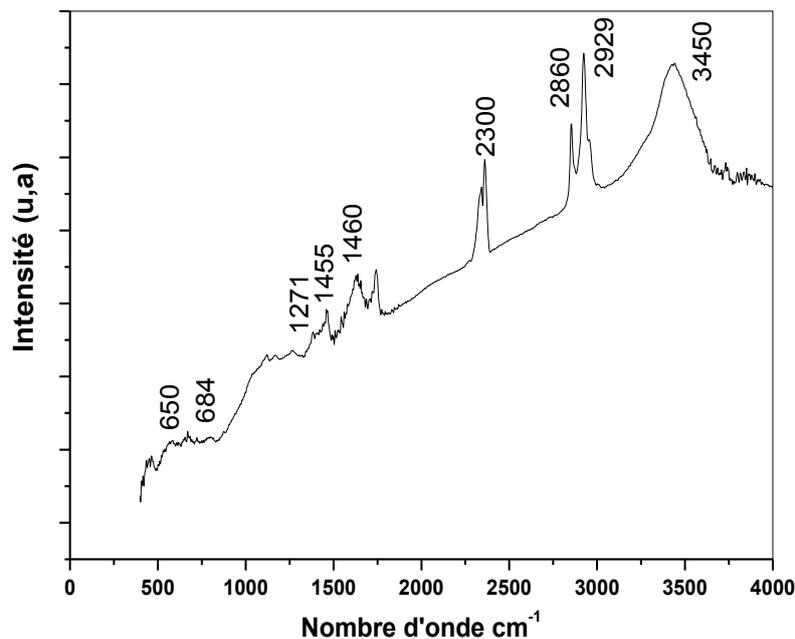


Fig 3.20 : Spectre FTIR typique d'un film ZnS déposé à 80 °C pendant 90 min.

Ce spectre révèle la présence de plusieurs pics correspondants aux différentes liaisons. Les résultats obtenus par FTIR sont récapitulés dans le tableau 3.3

Les différentes liaisons existantes dans le film ZnS présentent neuf pics situés aux nombres d'onde 3450, 2929, 2860, 2300, 1460, 1455, 1271, 650 et 684 cm⁻¹. Ces pics sont soit attribués aux vibrations des liaisons OH appartenant au groupe hydroxyde en liaison avec Zn (comme indiqué dans le diagramme de répartition des espèces (Fig.3.3), soit

aux vibrations des liaisons C-H, C-O, et N-N provenant des résidus qui sont déposés sur la couche ZnS (Eq. 3-18)

N° pics	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Attribution
1	3450	O-H (Elongation)
2	2929	C-H (Elongation)
3	2860	C-H (Elongation)
4	2300	N=N (Elongation)
5	1460	C-H (Elongation)
6	1455	C-H (Elongation)
7	1271	C-O (Elongation)
8	684	C-H (Elongation)
9	650	Zn-OH(Elongation) [117]

Tab. 3.3 : Identification des fréquences de vibration.

III.3.5 Transmittance optique du film ZnS

La figure 3.21 présente la variation de la transmittance en fonction de la longueur d'onde pour les échantillons préparés à différentes températures de dépôt.

On note que les échantillons déposés à T= 80 et 90°C possèdent la meilleure transparence optique. Le maximum de transmission qui est de l'ordre de 83% est atteint dans la gamme de longueur d'onde comprise entre 500 nm et 800 nm, qui est la plage la plus importante pour la conversion photon/électron au sein des couches absorbantes des cellules solaires. Egalement ces deux échantillons possèdent des épaisseurs les plus importantes dans la région d'analyse, donc des meilleures vitesses de dépôt.

D'autre part, nous notons l'absence des franges d'interférence dans la région de grande longueur d'onde qui sont dues aux réflexions multiples aux niveaux des interfaces [118]. Il faut rappeler que ces franges n'apparaissent que lorsque l'interface film/air est parfaitement lisse, de ce fait leur absence dans nos films indique que ces derniers ont un aspect

rigoureux. Ce qui est en parfait accord avec l'observation AFM (Fig.3.17).

On note aussi que l'augmentation de la température de la solution de dépôt est accompagnée par un décalage du seuil d'absorption vers les grandes longueurs d'onde. Ce décalage est une claire indication de la réduction du gap optique, cette réduction est due peut être à la diminution de la quantité d'hydroxydes incorporés dans les couches [119], ce qui est en parfait accord avec le diagramme de distribution des espèces (Figure 3.3) qui montre la diminution de la quantité d'hydroxyde pour un pH de 11. Ce décalage est égal à la variation du gap ΔE_g , est exprimé par la relation suivante [120]:

$$\Delta E_g = \frac{h^2}{8m^*} \left(\frac{3n}{\pi} \right)^{\frac{2}{3}}$$

où h , m^* et n sont respectivement la constante de Planck, la masse effective des porteurs et la concentration des électrons libres.

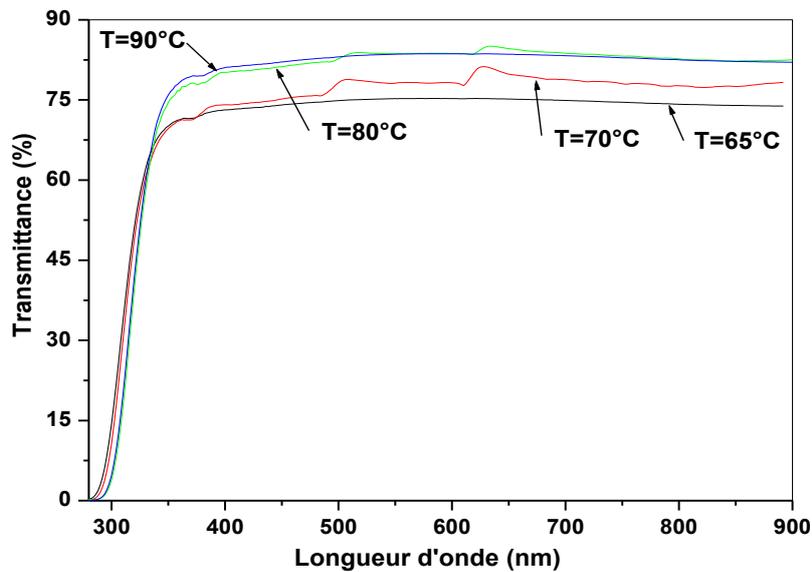


Fig. 3.21 : Spectres de transmittance en fonction de la longueur d'onde obtenus dans des films ZnS préparés à différentes températures de la solution pendant 90 min.

a. Gap Optique :

A partir du spectre de transmission nous avons déduis les gaps optiques des films ZnS en utilisant la formule de Tauc [121,122]. Les valeurs du gap sont résumées dans le tableau 3. 4. Comme indiqué dans le tableau, on note une diminution du gap avec l'augmentation de la température . Cette réduction est due probablement à l'augmentation de la taille des grains, car il à été montré que l'augmentation de la taille des cristallites réduit le gap optique, mais il est nécessaire de mentionner que .les valeurs du gap restent bien supérieures à la valeur du gap de ZnS à l'état massif. (3,68 eV). Ceci pourrait être attribué à l'effet de taille quantique observé dans le matériau en couches minces comme en témoigne la présence de la petite taille de grains de l'ordre de quelques nanomètre [123].Une autre raison de la largeur du gap est la présence de Zn(OH)₂ dans le film [31.32], cette présence est confirmé par les spectre FTIR et le diagramme de distribution des espèces (Fig. 3.3)

Température (°C)	Gap (eV)
65	4.01
70	3.88
80	3.85
90	3.8

Tab. 3.4 : Valeurs de Gap pour différentes températures

b. Energie d'Urbach (désordre)

La figure 3.22 montre les variations du gap optique et de l'énergie d'Urbach (désordre) dans les films ZnS déposés à différentes température de la solution pendant 90 mn et un pH égal a onze.

On constate que le gap optique et le désordre varient de façon opposée. Ce qui nous mène à conclure que le gap optique est gouverné par le désordre dans nos films. Comme il est montré sur la figure il y a une décroissance du gap optique qui varie entre 4.01 eV et 3.8 eV. Ces valeurs sont comparables à celles trouvées par Huan Ke et al [124].

Ces derniers ont trouvé un gap variant entre 4.06 et 3.93 en fonction de la température qui varie entre 50 et 90°C pour les couches ZnS élaborés par la technique CBD et en utilisant les mêmes précurseurs.

Contrairement au gap, on note une croissance du désordre dans les films déposés avec l'élévation de la température de la solution. Cette croissance est due à l'augmentation de la cinétique de croissance qui passe du mécanisme ion par ion vers le mécanisme cluster par cluster par l'effet de la température du bain qui est synonyme de l'augmentation du désordre [125] (Figure 3.14). Ce dernier est caractérisé par la largeur de queue de bande (valence et conduction). Le gap optique est l'écart énergétique entre les deux bandes de queue de bande. Par conséquent, une augmentation du désordre est accompagnée par réduction du gap optique.

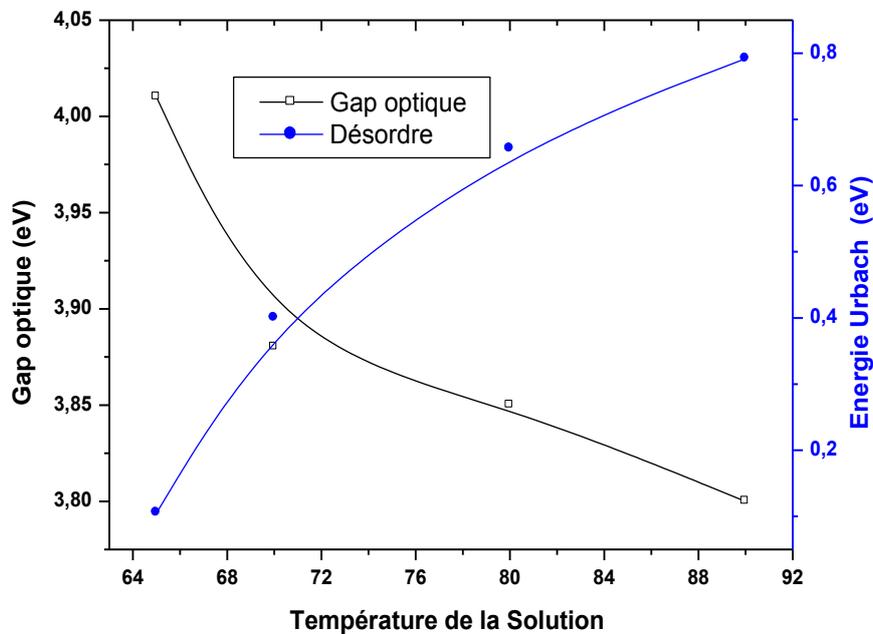


Fig. 3.22 : Variation du gap optique et du désordre des films minces ZnS en fonction de la température de la solution déposés pendant 90 min. et un pH 11.

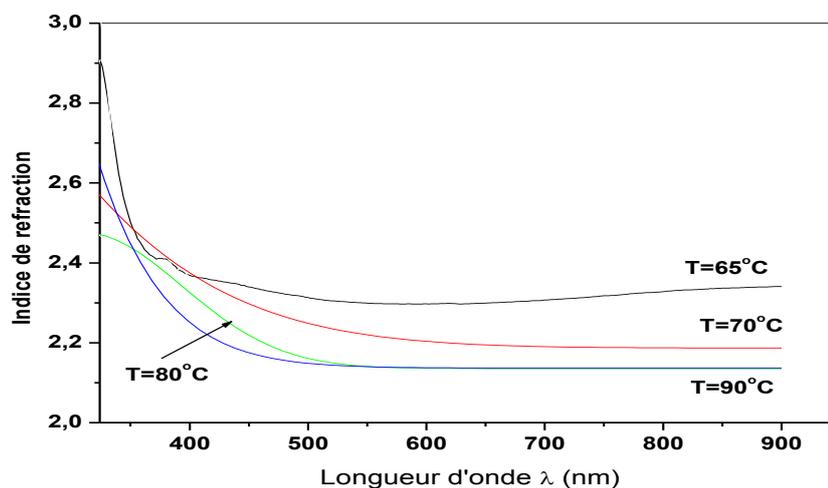
c. Indice de réfraction

Sur la Fig.3.23, nous avons rapporté la variation de l'indice de réfraction des films ZnS en fonction de la longueur d'onde pour différentes température de solution.

L'allure générale de l'indice de réfraction dans le spectre du visible se ressemble pour toutes les températures (65, 70, 80 et 90°C).

Comme on peut le voir sur la figure, il s'avère que:

- L'indice de réfraction du film de ZnS diminue avec l'augmentation de la température du substrat sur toute la gamme de longueur d'onde étudiées. Cette baisse de l'indice de réfraction est due à la rugosité de surface (comme décrit dans la morphologie de surface)
- Les indices de réfraction de tous les films sont plus élevées aux longueurs d'onde plus courtes ($\lambda < 350\text{nm}$), et diminue avec l'augmentation de la longueur d'onde.
- Dans la région visible du spectre, l'indice de réfraction varie de 2,5 à 2 pour les films ZnS déposés. Antony et al. [126] ont rapporté l'indice de réfraction de l'ordre de 2,5 dans la région du visible pour les films ZnS déposées par CBD en utilisant le ZnCl_2 avec une solution de pH de 10,6, tandis que N.dukwe et autres [127] ont rapporté des valeurs différentes d'indices de réfraction allant de 2,0 à 2,6 pour les films ZnS préparés en utilisant différentes solutions de réaction avec différents temps de dépôt.



. Fig. 3.23 : Variation de l'indice de réfraction des films minces ZnS en fonction de la température de la solution déposés pendant 90 min. et un pH 11.

III.3.6 Propriétés électriques :

Sur la Fig.3.24 nous avons rapporté la variation de la conductivité électrique à l'obscurité des couches minces de ZnS avec la variation de la température de solution.

Dans cette gamme de température, on note la diminution de la conductivité avec l'augmentation du désordre dans les films.

A basse température, la décomposition de la thiourée est lente et la stabilité du complexe devient forte, ce qui a comme conséquence une faible concentration d'ions libres chalcogénures S^{2-} et métalliques Zn^{2+} responsables de la formation du film ZnS. De ce fait, à faible température, la concentration des réactifs en surface du substrat est faible ainsi que leur agrégation pour former un dépôt. 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 est par conséquent le mécanisme cluster par cluster prend le relais et devient dominant dans le processus de croissance qui est synonyme de l'augmentation du désordre et de ce fait, la diminution de la conductivité est une conséquence de l'augmentation du désordre.

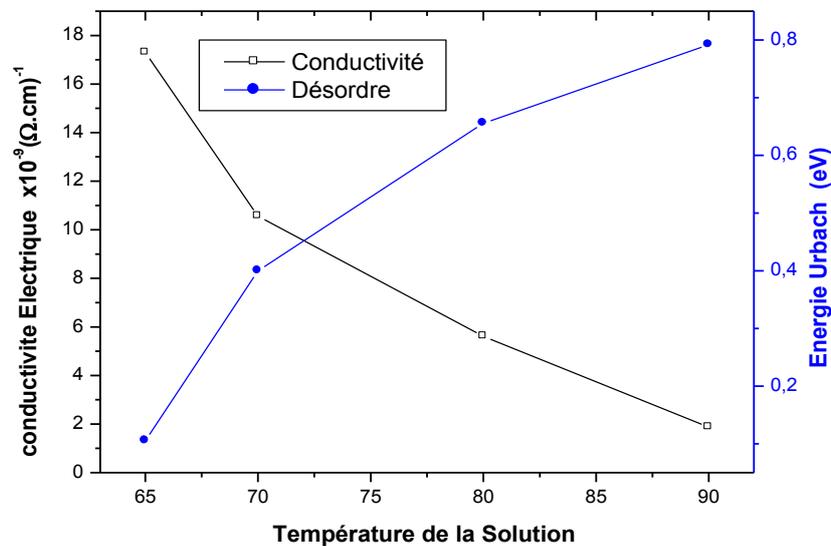


Fig. 3.24 : Variation de la conductivité électrique en fonction de la température de la solution ZnS.

Conclusion

Générale

Notre étude a pour objectif l'élaboration et la caractérisation des couches minces de ZnS par la technique, bain chimique. Le choix de cette méthode est justifié par sa simplicité de mise en œuvre et son faible coût.

L'objectif de ce travail est d'élaborer des couches ZnS et d'investiguer l'influence des paramètres de dépôt sur la cinétique de croissance, les propriétés optiques, structurales et électriques.

Pour mener à bien cette étude sur l'élaboration, il a été nécessaire de revenir sur les principes du procédé d'élaboration CBD et d'étudier les différents mécanismes de croissance et la mise en évidence leurs domaines d'apparitions. Les facteurs d'étude retenus sont : les concentrations initiales en réactifs (sursaturation), le pH (concentration de NH_3) et la température.

Dans ce contexte, nous avons élaboré deux séries de dépôt de films avec différentes conditions : à savoir la variation de la température de la solution de dépôt (de 65 à 90 °C), et du pH de la solution (de 9 à 11). Dans la première partie de ce travail, nous avons étudié l'influence du pH de la solution sur les propriétés morphologiques, structurales et optiques de nos échantillons.

Après recuit dans un four ouvert à 550 °C pendant deux heures, le spectre DRX présente un seul pic situé à $2\theta = 28,4^\circ$ d'intensité relativement faible assigné au plan (1 1 1) de direction correspondante à la structure de la phase cubique β -ZnS.

En outre on note pour un pH = 11 l'apparition d'un nouveau pic situé à $2\theta = 31,53^\circ$, celui-ci correspond au plan (1 0 0) de ZnO de structure hexagonale

Les images AFM des couches ont toutes fait apparaître une morphologie similaire constituée de particules plus ou moins identiques avec une diminution de la rugosité avec l'augmentation du pH, elle passe par un minimum pour augmenter d'avantage avec l'augmentation du pH.

La caractérisation optique montre que les films de ZnS sont transparents dans la gamme du visible, ce qui les rend de bons candidats pour remplacer la couche tampon CdS. Cependant, la valeur du gap optique est en général supérieure 3.67 eV, cela est peut être du à l'effet quantique ou à la présence de $\text{Zn}(\text{OH})_2$ dans le film. La mesure des conductivités électriques en obscurité montre une diminution avec l'augmentation du pH de la solution. Cette diminution est due à l'augmentation du désordre dans le réseau de film.

Dans la seconde partie de ce travail, nous avons entrepris l'étude en fonction de la température de dépôt.

L'analyse structurale des films ZnS déposés a révélé la présence d'un seul pic situé à $2\theta : 28.4^\circ$. Ce pic correspond au plan réticulaire (111) avec une orientation préférentielle perpendiculaire aux plans cristallographiques caractéristique de la structure cubique β -ZnS.

L'analyse morphologique révèle que pour toutes les valeurs de température de dépôt utilisées, les couches minces sont assez denses et compactes.

On note aussi l'apparition progressive des agrégats les plus volumineux avec l'augmentation de la température.

Vu que les films ZnS élaborés seront destinés à l'application photovoltaïque, une attention particulière a été donc accordée à leurs propriétés optiques. L'analyse des résultats de la spectroscopie de transmission optique dans le visible a montré que nos films ont une transparence qui varie entre 75 et 83 %. La largeur de la bande interdite varie aussi entre 4.01 et 3.8 eV qui reste supérieur la valeur rapportée dans la littérature.

Le désordre, caractérisé par l'énergie d'Urbach, et le gap optique varient de manière inverse.

Ceci suggère que le gap optique dans nos films est gouverné par le désordre.

Les mesures électriques de tous les films ont été faites à l'obscurité sur des structures coplanaires. La conductivité électrique des films ZnS préparés à différentes températures pendant 90 min diminue avec l'augmentation de la température de la solution du bain. Cependant, l'élévation de la température de la solution fait apparaître des défauts donneurs dans le réseau des films ZnS, à cause de la volatilité du soufre, ce qui indique que leur conductivité est de type n.

*Références
bibliographiques*

Références bibliographiques

- [1] W.T. Seeber, M.O. Abou-Helal, S. Barth, D. Beil, T.Höche, H.H. Afify, S.E. Demian
Transparent semiconducting ZnO:Al thin films prepared by spray pyrolysis,
Materials Science in Semiconductor Processing 2 (1999) 45-55
- [2] J. Tranchant, Etude de couches minces déposées par pulvérisation magnétron post-ionisée
pour l'ingénierie de contraintes – cas du MoCr et de Nano-canaux de carbone, Thèse de
l'Université de Nantes (2007) pp. 16.
- [3] M. Tonouchi, Y. Sun, T. Miyasato, H. Sakama, and M. Ohmura, “Room-temperature
synthesis of ZnS:Mn films by H₂ plasma chemical sputtering,” Japanese Journal of
Applied Physics, 2 (1990) 2453–2456.
- [4] Z. Porada and E. Schabowska-Osiowska, “Surface electrical conductivity in ZnS
(Cu, Cl, Mn) thin films, Thin Solid Films, 145 (1986) 75–79.
- [5] W. R. Grove, Phil. Trans. Roy. Soc. London, 142 (1852) 87.
- [6] <http://perso.orange.fr/Michel.hubin/physique/couche/chap-cm2.htm>
- [7] F. M. Penning, Physica 3 (1936) 873
- [8] A. Billard et F. Perry, Techniques de l'ingénieur, référence m1654, pulvérisation
cathodique en atmosphère neutre, 2005.
- [9] J. Hu, G. Wang, C. Guo, D. Li, L. Zhang, J. Zhao, J. Lumin. 172 (2007) 122–123.
- [10] N. Tohge, S. Tamaki, K. Okuyama, Jpn. J. Appl. Phys. 34 (1995) 207.
- [11] I. Gelard, Hétérostructures d'oxydes multiferroïques de manganites de terres rares
hexagonaux RMnO₃ – Elaboration par MOCVD à injection et caractérisations
structurales et physiques, Thèse de l'Institut Polytechnique de Grenoble (2009) pp. 46.
- [12] A.N. Yazici, M. Oztas, M. Bedr, J. Lumin. 104 (2003) 115.
- [13] M.M. Rahman, M.K.R. Khan, M.R. Islam, M.A. Halim, M. Shahjahan, M.A. Hakim,
D.K. Saha, J.U. Khan, Effect of Al doping on structural, electrical, optical and
photoluminescence properties of nano-structural ZnO thin films, J. Mater. Sci. Technol.
28 (2012) 329-335.
- [14] D.W. Palmers, édition Mir (2000).
- [15] C. D. Poweleit, L. m. Smith and B. T. Jonker: Physical Review 55(8) (1997) 5062- 5064

-
- [16] P.C. Yao, S.T. Hang, M.J. Wu, W.T. Hsiao, Effects of post-deposition heat treatment on the microstructure and properties of Al-doped ZnO thin films prepared by aqueous phase deposition, *Thin Solid Films* 520 (2012) 2846-2854.
- [17] P. Pascal. Nouveau traité de chimie minérale-Sulfure de zinc, volume V. Masson et Cie, Paris, 1962.
- [18] B. Frere. Rapport de cristallographie : Etude de structure cristallines à l'aide du logiciel crystalmaker. Rapport de stage, Université de Liège, Belgique, 2004.
- [19] D. T. F. Marple. *J. Appl. Phys.*, 35 (1964) 539.
- [20] B. Clerjaud, A. Gélineau, D. Gallard, and K. Saminadayar. « Cyclotron resonance from photoexcited electrons in ZnTe ». *Phys. Rev.* 19(1979) 2056.
- [21] J. Baars and F. Sorger, Reststrahlen spectra of *HgTe* and *CdxHg1-xTe*. *Solid State Commun*, 10 (1972) 875.
- [22] Y. Zhang, W.K. Ge, M.D. Sturge, J.S. Zheng and B.X. Wu: *Phys. Rev.* 47 (1993) 6330.
- [23] X.D. Gao, X.M. Li, W.D. Yu, *Thin Solid Films* 43 (2004) 468.
- [24] F. Gode, C. Gumus, M. Zora *Journal of Crystal Growth* 299 (2007) 136–141.
- [25] R. G. Kaufman and P. Dowbor, Mechanism of formation of ohmic contacts to ZnSe, ZnS, and crystals mixed ZnS(x) Se (1-x), *J. Appl. Phys.* 10 (1974) 4487-4490.
- [26] Jurgen R. Meyer-Arendt, 'Introduction to classical and Modern optics', Fourth Edition, published by Prentice-Hall, Inc (1995).
- [27] Ogura T, Mikami A, Tanaka K, Taniguchi K, Yoshida M, Nakajima S. *Appl Phys Lett* 48 (1986) 1570.
- [28] Lewis JS, Davidson MR, Holloway PH. *J Appl Phys* 92(2002)6646.
- [29] Zhang J, Yang X, Li S, Wang D, Qian Y. *J Cryst Growth* 220(2000)231.
- [30] Fujiwara H, Hosokawa H, Murakoshi K, Wada Y, Yanagida S. *Langmuir* 14(1998) 5154.
- [31] G. Hodes, «Chemical Solution Deposition of Semiconductor Films», Livre, New York (2002)
- [32] A. Ndiaye, I. Youm, *Journal des Sciences*, Vol. 1, N°1 (2001) 38-47.
- [33] M. Ichimura, F. Goto, E. Arai, *Journal of Applied Physics* 85 (1999) 7411.
- [34] O. Hauser et E. Biesalski, *Chem. Zeit.* 121 (1910) 1079.
- [35] I. Grozdanov, M. Najdoski, S. K. Dey, *Mater. Lett.* 38 (1999) 28.
- [36] T. P. Niesen, M. R. De Guire, *Solid State Ionics*, 151 (2002) 61

-
- [37] M. Izaki, T. Saito, M. Chigane, M. Ishikawa, J-I. Katayama, M. Inoue, M. Yamashita, *J.Mater. Chem.*, 11 (2001) 1972
- [38] T. P. Niesen, H. Calwer, W. Stetter, V. Probst, *Proceedings of The Electrochemical Society 203rd Meeting, Paris (France), 2003-32 (2003) 14.*
- [39] T. Nomura, Y. Kousaka, M. Alonso, and M. Fukunaga. Precipitation of zinc sulfide particles from homogeneous solutions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 223 (2000) 179–184.
- [40] L.G. Sillen, A.F. Martell (Eds.), *Stability Constant of Metal Ion Complexes, Special Publication, No. 17, The Chemical Society, London, 1964.*
- [41] L.G. Sillen, A.F. Martell (Eds.), *Stability Constant of Metal Ion Complexes, Special Publication, Special Publication No. 25, The Chemical Society London, 1971.*
- [42] P. Pascal. *Nouveau traité de chimie minérale-Sulfure de zinc, volume V. Masson et Cie, Paris, 1962.*
- [43] A. Goux, T. Pauporté, J. Chivot, D. Lincot, *Electrochim. Acta* 50 (2005) 2239.
- [44] V.S. Yungman, V.P. Glushko, V.A. Medvedev, L.V. Gurvich, *Thermal Constants of substances vol. 1 (1999) (New York).*
- [45] W.H.R. Shaw, D.G. Walker. *J. Am. Chem. Soc.* 78:5769, 1956.
- [46] L.E. Yatlova, A.A. Urtskaya, G.A. Kitaev, T.I. Dzyuba. *Russ. J. Appl. Chem.* 66:1534, 1993.
- [47] H.C. Freyhardt, ed. *Crystals, Growth, Properties, and Applications. New York: Springer-Verlag, 9(1983).*
- [48] G. Hodes *Chemical solution deposition of semiconductor films, Marcek Dekker, Inc. New York, Basel 2003.*
- [49] S. N. Sharma, R. K. Sharma, K. N. Sood, S. Singh, *Materials Chemistry and Physics*. 93 (2005) 368-375.
- [50] G. Kitaev, A. Urtskaya, S. Mokrushin *Russ. J. Phys. Chem.* 39, (1965) 1101.
- [51] C. Voss, Y. Chang, S. Subramanian, S. Ryu, T. Lee, C. Chang, *J. Electrochem. Soc* 151 (2004) C 655.
- [52] P. Nair, J. Campos, M. Nair, *Semiconduc. Sci. Technol*, 3 (1988) 134.
- [53] P. O. Brien, T. Saeed, *J. Cryst. Growth* 158 (1996) 497.
- [54] H. Zhang, X. Ma, D. Yang, *Mater. Lett.* 58 (2003) 5.

-
- [55] P. Nemeč, I. Nemeč, P. Nahalková, Y. Nemcová, F. Trojanek, P. Maly, *Thin Solid Films* 403/404 (2002) 9.
- [56] S. Gorer, G. Hodes, *J. Phys. Chem* 98 (1994) 5338.
- [57] R. Call, N. Jaber, K. Sesham, J. Whyte, *Sol. Energy. Mater.* 2. (1980) 373.
- [58] M. Nair, P. Nair, R. Zingaro, E. Mayers, *J. Appl. Phys.* 75. (1994) 1557.
- [59] P. Roy, S. Srivastava, *Mater. Chem, Phys* 95 (2006) 235.
- [60] G. Hodes, « Chemical Solution Deposition of Semiconductor Film » Marcel Dekker. Inc. 2002.
- [61] J. M. Doña et J. Herrero, Process and film characterization of chemical bathdeposited ZnS thin films, *J. Electrochem. Soc.* 141 (1994) 205
- [62] L. A. Goodman, *RcA, Rev* 35 (1974) 613.
- [63] C. M. Lampert, *Sol. Energy. Mater.* (1981) 6- 11.
- [64] J.P. Kim, J.S. Bae, T.E. Hong, M.S. Won, J.H. Yoon, B.S. Lee, H.J. Lee (2010), Optical and electrical properties of ZnO films, codoped with Al and Ga deposited at room temperature by an RF sputtering method, *Thin Solid Films* 518 6179-6183
- [65] Gilliot, M. Caractérisation de couches minces nanostructurées par ellispométrie spectroscopique. Thèse de Docorat - Physique de la matière et des matériaux, Université Paul Verlaine, Metz, 2006.
- [66] Azzam, R. M. A.; Bashara, N. M. *Ellipsometry and polarized light*; North-Holland, 1987.
- [67] Born, M.; Wolf, E.; Bhatia, A. B. *Principles of Optics: Electromagnetic Theory of Propagation, Interference and Diffraction of Light*; Cambridge University Press, 1999.
- [68] Marquardt, D. W. *Journal of the Society for Industrial and Applied Mathematics* 1963, 11, 431.
- [69] Gilliot, M. Caractérisation de couches minces nanostructurées par ellispométrie spectroscopique. Thèse de Docorat - Physique de la matière et des matériaux, Université Paul Verlaine, Metz, 2006.
- [70] M. Rami, E. Benamar, M. Ranoume, F. Chraïbi, A. Ennaoui, *Solid State Science* 1 (1999) 179.
- [71] J. C. Manificier, J. Gasiot, J. P. Fillard, *J. Phys. E: Sci. Instrum.* 9 (1976) 1002.

-
- [72] T. Gungor, H. Tolunay, J. Non-Cryst. Solids. 282. (2001) 197- 202.
- [73] T. Gungor, Ph. D. Thesis, Department of Physics Engineering, Hacettepe University (2001).
- [74] A. Bougrine, A. El. Hichou, M. Abdou, J. Ebothie, A. Kuchouna, M. Troyon, Materials Chemistry and Physics. 80 (2003) 438- 445.
- [75] A. Wei, J. Liu, M. Zhuang, Y. Zhao, Mat. Sci. Semicon. Proc. 16 (2013) 1478–1484.
- [76] W. Vallejo, M. Hurtado, G. Gordillo, Electrochim. Acta 55 (2010) 5610–5616.
- [77] A. Ennaoui, S. Siebentritt, M.Ch. Lux-Steiner, W. Riedl et F. Karg, High efficiency Cd-free CIGSSe thin film solar cell with solution grown zinc compound buffer layers, Sol. Ener. Mat. Sol. Cells, 67 (2001) 31-40.
- [78] Ch. Kaufmann. Chemical Bath Deposition of Thin Semiconductor Films for Use as Buffer Layers in CuInS₂ Thin Film Solar Cells. Thèse de doctorat del'université d'Oxford (2002).
- [79] P. O'Brien, D. J. Otway et D. Smyth-Boyle, The importance of ternary complexes in defining basic conditions for the deposition of ZnS by aqueous chemical bath deposition, Thin Solid Films 361-362 (2000) 17-21.
- [80] G. A. Kitaev and T.S. Terekhova, Russian, J. Inorg. Chem , 15, 25 (1970).
- [81] I. Kaur, D.K. Pandya, K.L. Chopra, J. Electrochem. Soc. 127 (1980) 943.
- [82] J.Kragten, in Atlas of Metal Ligand Equilibria in Aqueous Solution, New York (1978).
- [83] C. Hubert , N. Naghavi , B. Canava , A. Etcheberry and D. Lincot, Thin Solid Films 515 (2007) 6032.
- [84] K. Ernits, K.Muska, M. Danilson, J. Raudoja, T. Varema, O. Volobujeva, and M. Altosaar, Adv. in Mater. Science and Engin. Volume 2009, ID 372708, doi: 10.1155/2009/372708.
- [85] F. Göde, C. Gümüş, M. Zor, Journal of Crystal Growth 299 (2007) 136.
- [86] Q. Liu, M. Guobing, A. Jianping, Applied Surface Science 254 (2008) 5711.
- [87] P. Roy, J.R. Ota, S. Kumar Srivastava, Thin Solid Films 515 (2006) 1912.
- [88] J. Vidal, O. de Melo, N. Lopez, O. Zelaya-Angel, Materials Chemistry and Physics 61 (1999) 139.

-
- [89] D.A. Johnston, M.H. Carletto, K.T.R. Reddy, I. Forbes, R.W. Miles, *Thin Solid Films* 403–404 (2002) 102.
- [90] S.D. Sartale, B. R. Sankapal, M. Lux-Steiner, A. Ennaoui, *Thin Solid Films* 480–481 (2005) 168.
- [91] P. Roy, J.R. Ota, S.K. Srivastava, *Thin Solid Films* 515 (2006) 1912.
- [92] N. Fathy, R. Kobayashi and M. Ichimura, *Mater. Sci. Eng. B* 107 (2004) 271.
- [93] J. Vidal, O. de Melo, O. Vigil, N. Lopez, G. Contreras-Puent, O. Zelaya- Angel, *Thin Solid Films* 419 (2002) 118.
- [94] F. Long, W.M. Wanga, Z. Cui, L. Fan, Z. Zou, T. Jia, *Chemical Physics Letters* 462 (2008) 84.
- [95] A. Goudarzi, G.M. Aval, R. Sahraie, *Thin Solid Films* 516 (2008) 4953.
- [96] J. Cheng, D. Bo, H.W. Fan, *Electron Journal* 18 (2003) 676.
- [97] S. Kundu, C.O. Larry Isen, *Thin Solid Films* 471 (2005) 298.
- [98] S. Lindroos, T. Kannainen and M. Leskela, *Materials Research Bulletin*, **32**(12), 1631 (1997).
- [99] K. Chhor, J.F. Bocquet, C. Pommire, *Mat. Chem. Phys.*, 32, 249 (1992).
- [100] C. Lu, Z. Cui, Z. Li, B. Yang, J. Shen, *J. Mater. Chem.* 13 (2003) 526.
- [101] J. Degenhardt, A.J. McQuillan, *Langmuir* 15 (1999) 4595.
- [102] C. Hubert, N. Naghavi, B. Canava, A. Etcheberry and D. Lincot, *Thin Solid Films* 515 (2007) 6032.
- [103] P.K. Ghosh, S. Jana, S. Nandy and K.K. Chattopadhyay. *Mater Res Bull* 42(2007)505.
- [104] R. Sahraei, G. Motedayen Aval and A. Goudarzi, *J. of Alloys and Compounds* 466 (2008) 488.
- [105] P. Uday Bhaskar, G. Suresh Babu, Y.B. Kishore Kumar, Y. Jayasree and V. Sundara Raja, *Mater. Chem. and Phys.* 134 (2012) 1106.
- [106] C.D. Lokhande, H.M. Pathan, M. Giersig, H. Tributsch, *Appl. Surf. Sci.* 187 (2002) 101.
- [107] C.D. Lokhande, P.S. Patil, H. Tributsch, A. Ennaoui, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 55 (1998) 379.

-
- [108] Van Heerden, P. Bhattacharya, R.S. Katiyar, *Materials Science and Engineering B* 103, 9-15, (2003).
- [109] C. Elbaum, *Physical Review Letters* 32 (7) (1974) 376.
- [110] A. Mondal, T.K. Chaudhuri, P. Pramanik, *Sol. Energy Mater* 7 (1983) 431.
- [111] K.L. Chopra, S.R. Das, *Thin Film Solar Cells*, Plenum Press, New York, 1983.
- [112] M. Dona, J. Herrero, *J. Electrochem. Soc.* 141 (1994) 205.
- [113] L.X. Shao, K.H. Chang, and H.L. Hwang, "Zinc sulfide thin films deposited by RF reactive sputtering for photovoltaic applications", *Appl. Surf. Sci.*, **212** (2003)305–310,
- [114] Y.P.V. Subbaiah, P. Prathap, K.T.R. Reddy. *Appl. Surf. Sci.*, **253** (2006). 4909
- [115] L. Wenyi, C. Xun, C. Qiulong, Z. Zhibin, *Materials Letters*. 59 (2005) 1-5.
- [116] G. Hodes, *Chemical Solution Deposition of Semiconductor Films*, Livre, New York (2002).
- [117] J.W. Kauffmann, R.H. Hauge and J.L. Margrave, *Journal of Materials Physics and Chemistry*, **89**, 3541 (1985).
- [118] C. Ray, K. Karanjai, D. DasGupta, *Thin Solid Films* 350 (1999) 72-78.
- [119] R. Sáez-Araoz, I. Lauermann, A. Neisser, M. Ch. Lux-Steiner, A. Ennaoui. *Material Research Society Spring Meeting*. San Francisco 2009
- [120] J. Mass, P. Bhattacharya, R.S. Katiyar *Materials Sciences and Engineering* 103 (2003) 9-15.
- [121] Y. T. Nien, I. G. Chen, *Journal of Alloys and Compounds* 471 (2009) 553-556.
- [122] S. Xu, Q. Wang, J. h. Cheng, Q. h. Meng, Y. Jiao, *Powder Technology* 199 (2010) 139-143.
- [123] Ramaiah, K.S. et al. *J. Mater. Sci., Mater. Electron.* **11(3)** (2000) 269- 277.
- [124] Huan Ke, Shuwang Duo, Tingzhi Liu, Qi Sun , Chengxiang Ruan , Xiaoyan Fei , Jilin Tan, Sheng Zhan, Effect of temperature on structural and optical properties of ZnS thin films by chemical bath deposition without stirring the reaction bath, *Materials Science in Semiconductor Processing* 18 (2014) 28–35

[125] K. Tezuka, W. C. Sheets, R. Kurihara, Y. J. Shan, H. Imoto, T. J. Marks, K. R. Poepelmeier, *Solid State Sciences* 9 (2007) 95-99.

[126] A. Antony, K.V. Murali, R. Manoj, M.K. Jayaraj, *Mater. Chem. Phys.* 90 (2005) 106.

[127] I.C. Ndukwe, *Solar Energy Mater. Solar Cells* 40 (1996) 123.



Chemical bath deposition of nanocrystalline ZnS thin films: Influence of pH on the reaction solution



H. Lekiket, M.S. Aida*

Laboratoire Couches Minces et Interfaces Faculté de Sciences Université de Constantine, 25000 Constantine, Algeria

ARTICLE INFO

Keywords:

II–VI semiconductor
Chemical bath
Thin films

ABSTRACT

Zinc sulfide (ZnS) thin films were deposited onto glass substrates using chemical bath deposition technique (CBD). The deposition were carried out in a bath solution with pH ranged from 9 to 11. X-ray diffraction (XRD) and atomic force microscopy (AFM) were used to characterize the films structure and morphology respectively. The amorphous structure of as-deposited films is converted to a nanocrystalline one after a thermal annealing at 550 °C. The deposited ZnS films exhibit a high optical transmission in the UV–visible range ($\geq 80\%$). They have a direct band gap. Using a solution with pH equal to 10 yields to films with larger optical band gap, smoother surface and lower electrical conductivity.

© 2013 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Zinc sulfide thin film is an important semiconductor material with large band gap (3.68 eV) [1,2], relatively high refractive index [3] and high transmittance in the visible range [4]. These properties are promising for short wavelength optoelectronic device applications, such as electroluminescent devices [5,6] and antireflection coating for solar cells [7]. The most important application of ZnS is an environmental friendly buffer layer in CuIn(Ga)Se (CIGS) based solar cell [8]. Despite using CdS success as buffer layer in CIGS based solar cells, comforted by the 19.5% efficiency recorded in this structure [9], there is a toxic hazards when using this material. This stimulates research towards developing a Cd free buffer layer. For this purpose; ZnS has emerged as an alternative candidate. Moreover, the advantage of ZnS by comparison to CdS is its wider band gap which results in transmitting more high-energy photons towards the junction. This enhances the cells blue response. Thereafter, a considerable progress of using ZnS in CIGS thin film solar cells has been achieved. This efforts yields to an efficiency up to 18.6% achieved in ZnO/ZnS/CIGS solar cells [10].

Various techniques such as thermal evaporation [11] molecular beam epitaxy [12], pulsed electrochemical

deposition [13], photochemical deposition [14], sputtering [15], metal organic vapor phase epitaxy [16], spray pyrolysis [17], and atomic layer deposition [18] have been employed to synthesize ZnS thin films. However, Chemical Bath Deposition (CBD) appears as an interesting technique for ZnS thin films deposition. CBD technique is the most convenient, reliable, simplest, inexpensive method and useful for large area preparation of thin films at temperature close to room temperature [16,17]. CBD technique is based on the controlled precipitation from solution of a deposit on a substrate. The use of a complexing agent is very useful to control the precipitation on a solid surface and to avoid the powder formation in the bath solution. Several studies have been carried to investigate the influence of different bath solution parameters such as complexing agent [19–22], solution and annealing temperature [23–26], salts source and molarity [25,27]. However, few studies have been devoted to the study of solution pH influence [28].

The aim of this paper deals with the preparation of ZnS thin films using chemical bath deposition technique. The effect of solution pH on structure; morphology and electrical conductivity of ZnS thin films was investigated.

2. Experimental details

The used bath solution for film deposition were prepared with a stirred aqueous solutions containing zinc

* Corresponding author. Tel.: +213 663146426.

E-mail address: aida_salah2@yahoo.fr (M.S. Aida).

sulfate ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), thiourea ($\text{CS}(\text{NH}_2)_2$); 33% ammonia solution (NH_4OH) and hydrazine hydrate (N_2H_4). The pH of the as prepared solution is larger than 11. While, chemical bath deposition process requires a pH solution in the range of 9–11, thereafter, we have adjusted the solution pH to the required value by addition of hydrochloride acid drops. The solution temperature was maintained at 80°C . Substrates were removed from the deposition bath after the desired time, rinsed with deionized water and dried in air. The deposited films thicknesses are ranged from 54 nm to 122 nm, the deposition time was fixed at 1 h. The films thicknesses were determined by the stylus displacement of a profilometer Dektak 3ST. The XRD spectra were obtained by means of Bruker AXS D8 Advance using $\text{Cu K}\alpha$ monochromatic radiations. The wavelength, accelerating voltage and current were, respectively, 1.5418 Å, 40 kV and 30 mA. Atomic force microscopy (AFM) observations were carried out with a Veeco Dimension 3100 Atomic Force Microscopy. The optical characterization of films was carried by means of transmittance measurements with a double-beam spectrophotometer (UV-3101 PC-Shimadzu) to determine films band gap energy. Two probes method is used for films conductivity determination since it is the most suitable for electrical measurements of highly resistive materials. The conductivity measurements were performed in the dark condition at the room temperature using gold (Au) metal contacts. The current was measured using a Keithley 617 electrometer.

3. Results and discussion

3.1. Growth rate

In Fig. 1 we have reported the variation of ZnS films deposition rate as a function of pH solution. The deposition rate is equal to the ratio between film thickness and deposition time. As seen, the deposition rate depends on pH solution, it varies from 0.9 nm/s to 2 nm/s, the lower deposition rate is measured in film prepared with a pH equal to 10. This low deposition rate can be due to the higher ZnS solubility at this pH. Hubert et al. [29] in a thermodynamic study, have calculated ZnS solubility in an

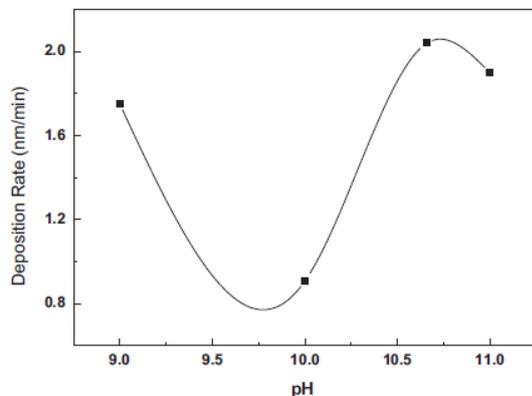


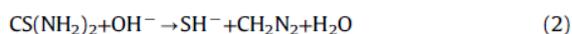
Fig. 1. Variation of ZnS thin films deposition rate as a function of pH solution.

ammonia solution, they reported a maximal solubility at $\text{pH}=10$. Hence a small amount of the deposited film is dissolved and released to the solution at this pH condition resulting in films thickness reduction. In general, the obtained deposition rate is relatively low, this is due to the large stability constant of ZnSO_4 salt used as source of Zn in the present study. Ernits et al. [30] have investigated the influence of anion from zinc salt nature, they concluded that ZnSO_4 yields to the lower ZnS deposition rate due to its higher stability constant pK_1 ($pK_1=2,3$).

ZnS thin film deposition by the CBD method involves several chemical reactions. In the solution, ZnSO_4 is divided into two separate ions according to:



The decomposition of the thiourea is given by:



In the solution, ammonia is in equilibrium with ammonium hydroxide which provide hydroxide ions OH^- for thiourea decomposition in S^{2-} ions and NH_3 for Zn ligand formation according to the following equations:



The sulfide and complexes ions migrate to the substrate surface to form ZnS deposit according to:



Hydrazine ($\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) has been also added to the bath to promote the ZnS formation. At temperature (80°C), it dissociates and supplies more necessary OH^- ions for S^{2-} ions formation. Several researchers have reported the use of hydrazine hydrate in the chemical bath [31–34]. Lincot et al. suggested that the addition of hydrazine is not essential for the growth of ZnS, but it improves homogeneity and the growth rate of films [31]. The pH solution can be controlled by hydrazine addition. With increasing hydroxide ions OH^- concentration the solution pH is enhanced. As can be seen in Fig. 1, the influence of pH on the deposition rate can be divided in two regions:

- for $\text{pH} < 10$ the deposition rate is reduced with pH increasing, this can be due to the concurrence between the ligand $\text{Zn}[\text{NH}_3]^{2+}$ formation (Eq. (5)) and $\text{Zn}(\text{OH})_2$ precipitation according to the equation:



- for $\text{pH} > 10$, ion hydroxide concentration is sufficiently large to promote the formation of ZnS according the Eqs. (3)–(6), and thereafter the observed increase in the deposition rate.

3.2. Structural properties

Fig. 2(a) shows X-ray diffraction pattern of as-deposited ZnS thin films. These patterns do not reveal any well defined peaks indicating that the as-deposited films of ZnS deposited by the solution growth technique are amorphous material in nature. This is in agreement with several authors results [2,35,36]. It is well known that ZnS films prepared by CBD technique, when using popular complexing agent such as ammonia and hydrazine, are either amorphous or poorly crystallized. Therefore, annealing is generally needed to improve films crystallinity

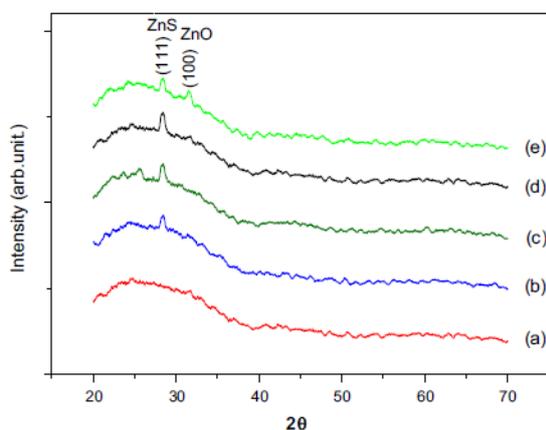


Fig. 2. X-ray diffractograms of thin films (a) as-deposited and after thermal annealing of ZnS films prepared with different pH (b) pH=9, (c) pH=10, (d) pH=10.66 and (e) pH=11.

[37,38]. However, well-crystallized phase pure ZnS thin films were directly prepared at a temperature of 80 °C by CBD by using tri-sodium citrate as the complexing agent [39].

After annealing in an open oven at 550 °C during 2 h, XRD films pattern exhibits a single peak located at $2\theta=28.4^\circ$ (Fig. 2b–e). The latter is assigned to the (111) direction corresponding to the cubic structure of β -ZnS phase (JCPDS card 77-2100). The cubic phase is stable at room temperature, while the hexagonal one is stable above 1020 °C [23]. Several groups [40–42] have reported the same result for ZnS films grown by chemical bath deposition. At pH=11 (Fig. 2e), a new peak has emerged at the diffraction angles of 31.53° , the latter corresponds to the plane (100) of ZnO hexagonal structure. Many works have shown that ZnS film contain a large amount of ZnO and $Zn(OH)_2$ [23,43]. The formation of ZnO after annealing can be due to film oxidation during annealing or to the thermal decomposition of $Zn(OH)_2$ already present in as grown film. This is in good agreement with the reported results by several groups [44–46]. The annealed films have a nanocrystalline structure. The crystallite size calculated from the XRD spectra, using Debye–Scherrer [47] formula, are in the range 40–50 nm, this corresponds to varied full width at half maximum (FWHM) from 2.8 to 2.7×10^{-3} of ZnS intense peak (111).

3.3. Morphological properties

Fig. 3 shows two-dimensional AFM images for ZnS thin films. As can be seen films are dense and continuous. This is due to the second complexing agent hydrazine; it is well known that thiourea–ammonia bath yields to non uniform

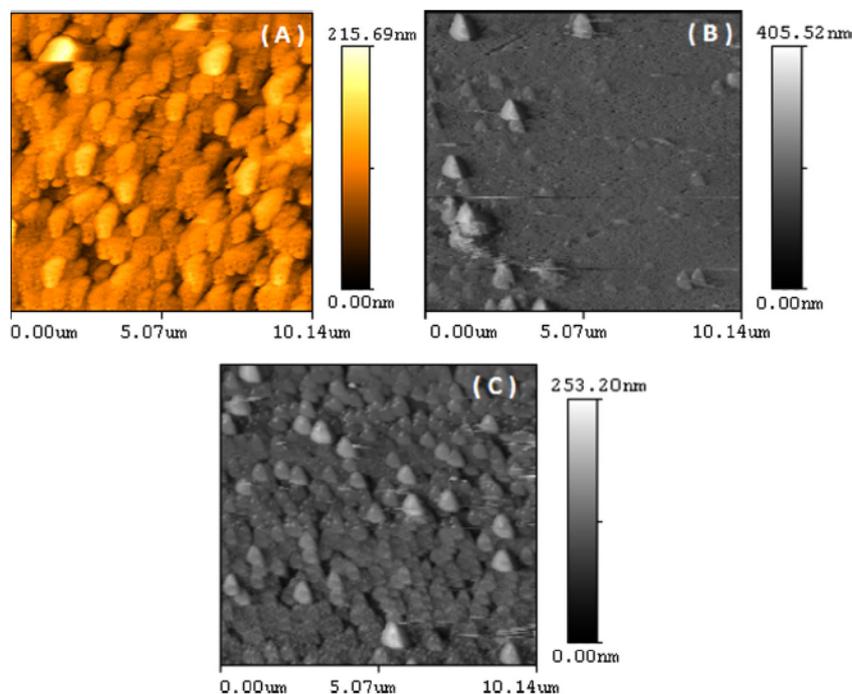


Fig. 3. AFM images of ZnS thin films deposited on glass substrate at different pH solutions. (a) pH 9, (b) pH 10 and (c) pH 10.66.

and non adherent film [31]. This justifies the popular large using of hydrazine as a second complexing agent [48]. It has been emphasized that adding hydrazine improves films homogeneity and growth rate [49]. The surface relief

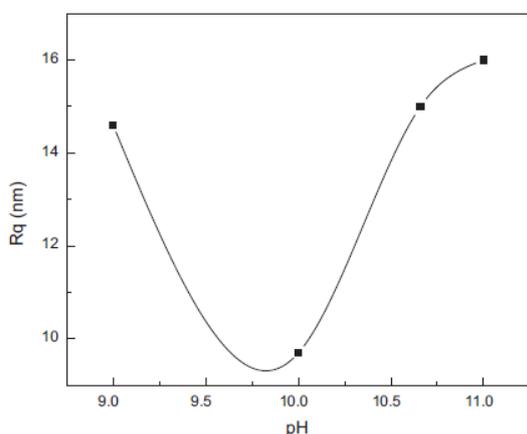


Fig. 4. Variation of ZnS thin films surface roughness as a function of pH solution.

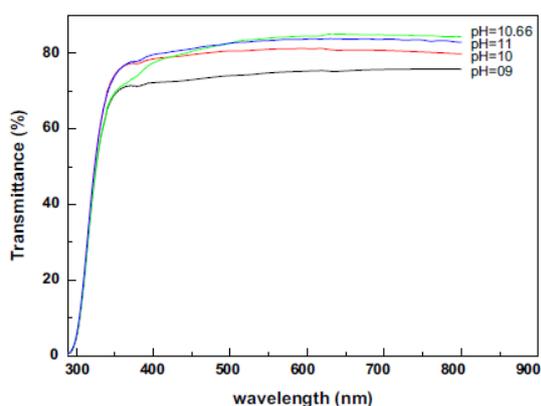


Fig. 5. Optical transmission spectra in the UV-visible region of ZnS film prepared with different pH.

shows roughness and spherical crystallites uniformly distributed at pH 9 and 10.66 (Fig. 3a and c). However for film prepared at pH=10, the surface is smoother; a discontinuous distribution of grains is observed on the film surface (Fig. 3b). The film surface morphology prepared at pH equal to 11 (not shown) is similar to that deposited one at pH equal to 9. In Fig. 4 we have reported the variation of film surface root mean square smoothness (Rq) estimated from AFM images. As seen, film prepared at pH=10 exhibit the smoother surface, this may be due to: (i) the low deposition rate or to (ii) the large dissociation of ZnS at pH=10 [29]. The roughness is larger in film deposited at pH equal to 11, this rough film surface have favorable sites for H₂O adsorption which may lead to Zn(OH)₂ formation and explains the appearance of ZnO after annealing in this film, due to the decomposition of the adsorbed species. The measured average grain size, from AFM images, are ranged from 0.2 μm to 0.5 μm.

3.4. Optical properties

Fig. 5 shows UV-vis transmittance spectra, in the range of 395–800 nm, of ZnS thin films prepared with different pH. The average transmittance values lies in between 75 and 80%. All the films have a steeper absorption around 300 nm. Optical band gaps of the films were obtained by using the Tauc formula [50]

$$(ah\nu)^n = B(h\nu - E_g) \quad (8)$$

where B is a constant, E_g the band gap energy and n is equal to 2 for direct transition and 1/2 for indirect transition. Fig. 6 shows the plot of $(ah\nu)^2$ versus photon energy $h\nu$ for the obtained ZnS films. The plots linearity indicates that the material is of direct band gap nature. The extrapolation of the straight line to $(ah\nu)^2 = 0$ axis gives the energy band gap of the film material. The obtained optical band gap (E_g) are reported in Fig. 7. The band gap energy are ranged from 4.0 eV to 4.2 eV for the deposited ZnS thin films. These values are rather larger than the literature value for the bulk ZnS (~3.68 eV).

The absorption coefficients of different samples exhibit a tail in the subgap photon energy region. The absorption tail width, well known as Urbach energy E_{00} , can be

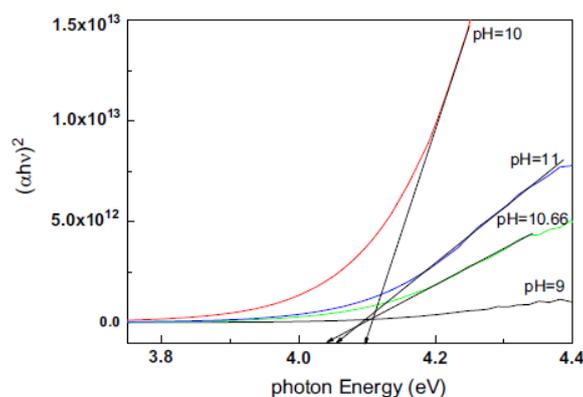


Fig. 6. Plot of $(ah\nu)^2$ versus photon energy of different films used for optical gap determination.

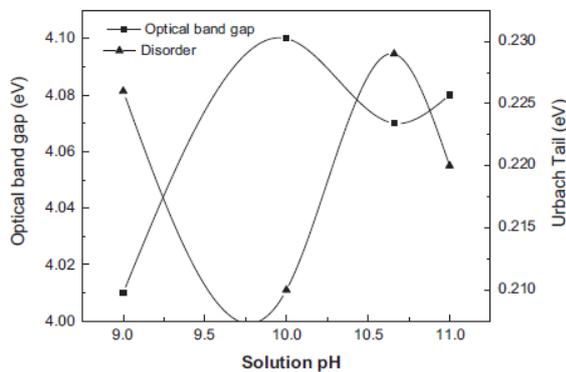


Fig. 7. Variation of optical gap and disorder in ZnS thin films network as a function of pH solution.

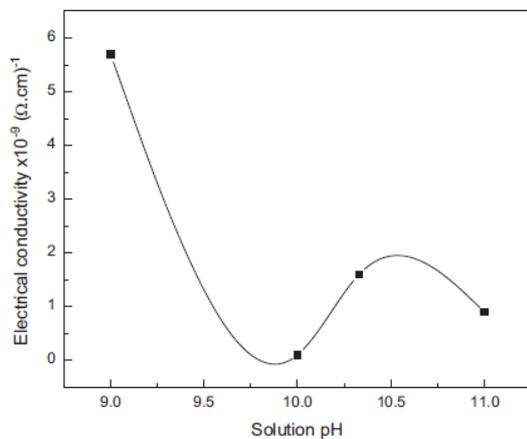


Fig. 8. Influence of pH solution on the electrical conductivity of ZnS thin films.

measured from the slope of plot of $\ln(\alpha)$ as a function of photon energy in the subgap absorption region. The latter is expressed as [51]

$$\alpha = \alpha_0 \exp[h\nu/E_{00}] \quad (9)$$

α_0 is a constant and E_{00} is the Urbach tail, it is also used as a signature of the disorder in the film network.

Fig. 7 shows the plot of band gap E_g and Urbach energy E_{00} , for ZnS films deposited at different pH. Film prepared with pH=10 is less disordered films, this is due to the low deposition rate measured in this condition. This is consistent with the low surface roughness measured in this film. As can be seen, the variation of optical gap is opposite to the disorder. This behavior indicates clearly that the optical gap is also controlled by disorder in the film network.

3.5. Electrical properties

Films electrical properties were characterized by current–voltage (I – V) measurements. The measured conductivity values are reported in Fig. 8. As can be seen, the pH solution alters the film conductivity, the measured

conductivities are ranged from 10^{-10} to 6×10^{-9} ($\Omega \cdot \text{cm}$)⁻¹. The electrical conductivity values are much smaller compared to the reported one in bulk ZnS crystal [52]. The dark conductivity variation can be explained in terms of disorder in film network. The reduction in the conductivity is due to the increase in the disorder in films network. As seen in Fig. 5, films conductivity variation is opposite to Urbach tail one (Fig. 4). As mentioned above, Urbach tail width, also commonly known as disorder, originates from the deviation of distance and angle bond from their standard values in bulk material, this causes the appearance of valence and conduction band tails states [53]. More is disordered the film more is larger the Urbach tail. In a disordered structure, free carriers mobility and concentration are reduced due to the presence of large defects.

4. Conclusion

Nanocrystalline ZnS thin films were deposited on glass substrates by the CBD technique. The pH solution influence on films properties is investigated. Structural and morphological characterizations reveal that, as grown ZnS films are amorphous, while a thermal anneal at 550 °C, yields to a nanocrystalline material with a cubic structure (β -ZnS). The obtained ZnS films have a large band gap. The latter is governed by both the crystallite size and the disorder in film network. From the electrical and optical characterization, we inferred that using a solution with pH equal to 10 yields to ZnS films with optimal properties suitable for application as buffer layer in chalcogenide based thin film solar cells.

References

- [1] S.H. Deulkara, C.H. Bhosalea, M. Sharonb, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 65 (2004) 1879.
- [2] F. Göde, C. Gümüş, M. Zor, *Journal of Crystal Growth* 299 (2007) 136.
- [3] J.A. Ruffner, M.D. Hilmel, V. Mizrahi, G.I. Stegeman, U. Gibson, *Journal of Applied Optics* 28 (1989) 5290.
- [4] N. Fathy, R. Kobayashi, M. Ichimura, *Materials Science and Engineering B* 107 (2004) 271.
- [5] J. Vidal, O. de Melo, O. Vigil, N. Lopez, G. Contreras-Puent, O. Zelaya-Angel, *Thin Solid Films* 419 (2002) 118.
- [6] W. Tong, B.K. Wagner, T.K. Tran, W. Ogle, W. Park, C.J.J. Sumner, *Crystal Growth* 164 (1996) 202.
- [7] W.H. Bloss, F. Pfisterer, H.W. Schock, in: K.W. Boer, J.A. Duffie (Eds.), *Advances in Solar Energy, An Annual Review of Research and Development*, 4, American Solar Energy Soc. Inc., New York, 1988, p. 275.
- [8] K. Katsumi, *Japanese Journal of Applied Physics* 35 (1995) 4383.
- [9] K. Ramanathan, M.A. Contreras, C.L. Perkins, S. Asher, F.S. Hasoon, J. Keane, D. Young, M. Romero, W. Metzger, R. Noufi, J. Ward, A. Duda, *Progress in Photovoltaics Research and Application* 11 (2003) 225.
- [10] M.A. Contreras, T. Nakada, M. Hongo, in: *Proceedings of the 3rd World Conference of Photovoltaic Energy Conversion*, 2000, p. 242.
- [11] V. Dimitrova, J. Tate, *Thin Solid Films* 365 (2000) 134.
- [12] A.E. Raid, F.D. Bvarlow, *Thin Film Technology and Hand Book*, McGraw Hill Compagny, New York, 1998.
- [13] L.I. Maissel, R. Gland, *Hand Book of Thin Film Technology*, McGraw Hill Book Company, New York, 1970, pp. 230–240.
- [14] M. Gunasekaran, R. Gopalakrishnan, P. Ramasamy, *Materials Letters* 58 (2003) 67.
- [15] C.D. Lokhande, A. Ennaoui, P.S. Patil, M. Giserg, K. Diesner, H. Tributsch, *Thin Solid Films* 330 (1998) 70.
- [16] S. Yamaga, A. Yoshokawa, H. Kasain, *Journal of Crystal Growth* 86 (1998) 252.

- [17] M. Tonouchi, S. Yong, M. Tarsuro, M. Hirosh, O. Masaki, *Journal of Applied Physics* 21 (1990) 2433.
- [18] P.J. Dean, A.D. Pitt, M.S. Skolnick, P.J. Wright, B. Cockayne, *Journal of Crystal Growth* 5 (1982) 9301.
- [19] J. Cheng, D.B. Fan, H. Wang, B.W. Liu, Y.C. Zhang, H. Yan, *Semiconductor Science and Technology* 18 (2003) 676.
- [20] D.A. Johnston, M.H. Carletto, K.T.R. Reddy, I. Forbes, R.W. Miles, *Thin Solid Films* 403–404 (2002) 102.
- [21] R. Sahraei, G. Motedayen Aval, A. Goudarzi, *Journal of Alloys and Compounds* 466 (2008) 488.
- [22] M. Dhanam, B. Kavitha, *Chalcogenide Letters* 7 (2009) 299.
- [23] F. Long, W.M. Wanga, Z. Cui, L. Fan, Z. Zou, T. Jia, *Chemical Physics Letters* 462 (2008) 84.
- [24] P. Roy, J.R. Ota, S.K. Srivastava, *Thin Solid Films* 515 (2006) 1912.
- [25] P. Uday Bhaskar, G. Suresh Babu, Y.B. Kishore Kumar, Y. Jayasree, V. Sundara Raja, *Materials Chemistry and Physics* 134 (2012) 1106.
- [26] R. Sahraei, G. Motedayen Aval, A. Baghizadeh, M. Lamehi-Rachti, A. Goudarzi, M.H. Majles Ara, *Materials Letters* 62 (2008) 4345.
- [27] Q. Liu, M. Guobing, A. Jianping, *Applied Surface Science* 254 (2008) 5711.
- [28] T. Ben Nasr, N. Kamoun, M. Kanzari, R. Bennaceur, *Thin Solid Films* 500 (2006) 4.
- [29] C. Hubert, N. Naghavi, B. Canava, A. Etcheberry, D. Lincot, *Thin Solid Films* 515 (2007) 6032.
- [30] K. Ernits, K. Muska, M. Danilson, J. Raudoja, T. Varema, O. Volobujeva, M. Altosaar, *Advances in Materials Science and Engineering*; 2009 <http://dx.doi.org/10.1155/2009/372708>. ID 372708.
- [31] D. Lincot, R. Ortega-Borges, *Journal of the Electrochemical Society* 139 (1992) 1880.
- [32] B.S. Rema Devi, R. Raveendran, A.V. Vaidyan, *PRAMANA. cO Indian Academy of Sciences* 68 (2007) 679.
- [33] J.M. Dona, J. Herrero, *Journal of the Electrochemical Society* 141 (1994) 205.
- [34] D.A. Johnston, M.H. Carletto, K.T.R. Reddy, I. Forbes, R.W. Miles, *Thin Solid Films* 403–404 (2002) 102.
- [35] Q. Liu, M. Guobing, A. Jianping, *Applied Surface Science* 254 (2008) 5711.
- [36] P. Roy, J.R. Ota, S. Kumar Srivastava, *Thin Solid Films* 515 (2006) 1912.
- [37] J. Vidal, O. de Melo, N. Lopez, O. Zelaya-Angel, *Materials Chemistry and Physics* 61 (1999) 139.
- [38] D.A. Johnston, M.H. Carletto, K.T.R. Reddy, I. Forbes, R.W. Miles, *Thin Solid Films* 403–404 (2002) 102.
- [39] J. Cheng, D.B. Fan, H. Wang, B.W. Liu, Y.C. Zhang, H. Yan, *Semiconductor Science and Technology* 18 (2003) 676.
- [40] S.D. Sartale, B.R. Sankapal, M. Lux-Steiner, A. Ennaoui, *Thin Solid Films* 480–481 (2005) 168.
- [41] J. Lee, S. Lee, S. Cho, S. Kim, I.Y. Park, Y.D. Choi, *Materials Chemistry and Physics* 77 (2002) 254.
- [42] P. Roy, J.R. Ota, S.K. Srivastava, *Thin Solid Films* 515 (2006) 1912.
- [43] A. Goudarzi, G.M. Aval, R. Sahraie, *Thin Solid Films* 516 (2008) 4953.
- [44] J. Cheng, D. Bo, H.W. Fan, *Electron Journal* 18 (2003) 676.
- [45] K. Kushiya, *Solar Energy* 77 (2004) 717.
- [46] S. Kundu, C.O. Larry Isen, *Thin Solid Films* 471 (2005) 298.
- [47] H.P. Klung, L.E. Alexander, *X-Ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials*, 2nd edition, Wiley, New York, 1974, p. 220.
- [48] C.D. Lokhande, P.S. Patil, H. Tributsch, A. Ennaoui, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 55 (1998) 379.
- [49] J.M. Dona, J. Herrero, *Journal of the Electrochemical Society* 144 (1997) 4081.
- [50] J.J. Tauc, *Amorphous and Liquid Semiconductor*, Plenum, New York, 1976, p. 169.
- [51] M.V. Kurik, *Physica Status Solidi A* 8 (1971) 9.
- [52] C. Elbaum, *Physical Review Letters* 32 (7) (1974) 376.
- [53] F. Urbach, *Physical Review* 92 (1953) 1324.

Deposition and characterization ZnS thin films By bath deposition

Abstract

The present work deals with the study of ZnS thin film synthesis by chemical bath deposition technique (CBD). The latter is known to be cheap and simple which motivates our choice of this method. We have used Zinc sulfate (ZnSO_4), Thiourea ($\text{CS}(\text{NH}_2)_2$), ammonia (NH_3) and hydrazine (N_2H_4). thin films were prepared with two different parameters such as the pH and the solution temperature. The structural, optical and electrical properties of the obtained films were characterized by means of several techniques. From structural studies of ZnS films we inferred that ZnS films have a cubic structure with a preferential orientation (111). The optical studies reveal that ZnS films have a large transparency in the visible range. This comforts their using as buffer layer in thin films solar cells.

Key Words : *Thin films, Zinc sulfide, Chemical bath, Solar cells.*

تحضير و دراسة خصائص الشرائح الرقيقة ZnS محضرة بواسطة الحمام الكميائ

ملخص

موضوع هذه الرسالة يتناول تحضير و دراسة خصائص الشرائح الرقيقة ZnS من اجل تطبيقات كهروضوئية. الشرائح رسبت تقنية بسيطة وغير مكلفة و تسمى بالحمام المائي المكون من مجموعة المحاليل المائية اهمها كبريتات الزنك ($ZnSO_4$) كمصدر للزنك، التيورية، ($CS(NH_2)_2$) . حمض الامونياك (NH_3) و الهيدرازين (N_2H_4) العينات المحضرة رتبت في سلاسل حسب شروط الترسيب المتغيرة كدرجة الحرارة و pH.

العينات المحضرة عولت باستخدام تقنيات عديدة لتشخيص المواد. فبنية شرائح ZnS مكعبة وفق الاتجاه المفضل (111) .

نتائج الدراسة الضوئية وضحت ان شرائح ZnS ذات شفافية عالية في المجال العيني للضوء ما يجعلها مناسبة للاستعمال في الخلايا الشمسية قياسات الناقلية الكهربائية للعينات ZnS المحضرة متناقصة مع ارتفاع درجة الحرارة او ال pH. ما يسمح باستعمالها في الصناعات الكهروضوئية.

الكلمات المفتاح الشرائح الرقيقة -كبريتات الزنك - بالحمام الكميائ- الخلايا الشمسية

Résumé

Ce travail de thèse a concerné l'élaboration et la caractérisation des couches minces ZnS pour des applications photovoltaïques. Le dépôt par bain chimique (Chemical Bath Deposition CBD) est la technique choisie pour le dépôt de ces films à cause de sa simplicité et de son faible coût. Pour préparer les solutions de dépôt nous avons utilisé le sulfate (ZnSO_4), la thiourée ($\text{CS}(\text{NH}_2)_2$), l'ammoniaque (NH_3) et l'hydrazine (N_2H_4) dissous dans l'eau distillée. L'effet de deux paramètres de dépôt, à savoir la température et le pH de la solution du bain sont étudiés. Les films déposés ont subi une série de caractérisations structurales, optiques et électriques. La caractérisation structurale des films a révélé que les films ZnS ont une structure cubique avec une orientation privilégiée selon le plan de diffraction (111). La caractérisation optique montre que les films de ZnS sont transparents dans le visible, ce qui le rend un bon candidat pour remplacer le CdS dans la fabrication des cellules solaires. Cependant, la valeur du gap optique est en général supérieure à 3.67eV . La conductivité des films ZnS déposés diminue avec l'augmentation de la température ou du pH de la solution.

Mots clefs : *Couches minces, Sulfure de zinc, Bain chimique, Cellules solaires.*