



République Algérienne Démocratique et Populaire



Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique

Université Hamma Lakhdhar d'El Oued

Faculté des sciences et de la Technologie

Département des sciences et de la Technologie

# Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de

## Master

Filière : Génie des Procédés

Option : Génie Chimique

*Etude de procédé bain chimique et les  
réactions amenant au matériau CdS  
en couche minces*

Soutenu le 01/06/2015

Présenté par : Zerig Alkhadhir , Benamor Rakbia

DEVANT LE JURY

Président	Beggas Azzeddine	M.A.B	Université d'El Oued
Examineur	Boudiaf Moussa	M.A.A	Université d'El Oued
Directeur de mémoire	Benhaoua Boubaker	Professeur	Université d'El Oued

Promotion: 2015

La conversion photovoltaïque de l'énergie met en œuvre des matériaux semi-conducteurs. Ces matériaux sont généralement utilisés sous formes de monocristaux dont les procédés de fabrication exigent une technologie de pointe qui rend les cellules solaires très coûteuses. Il est donc nécessaire, pour les cellules solaires en général, de s'affranchir du monocristal. Il est intéressant de rechercher des procédés de fabrication par des techniques simples, permettant de produire des énergies tout en conservant, ou mieux en améliorant, leurs performances actuelles, en utilisant des matériaux en couches minces.

Il existe aujourd'hui un certain nombre de procédés de fabrication des couches minces adaptés aux matériaux : évaporation sous vide, transport Chimique en phase vapeur, pulvérisation cathodique, pulvérisation réactive chimique etc.....

Vu les propriétés que possède le sulfure de cadmium (CdS) dans le domaine d'application optoélectronique et solaire notamment la transparence et la conductivité électrique leur permet d'être utilisé comme couches amplificateur, améliorant le rendement photonique, dans les cellules solaires.

Dans ce travail, nous avons été guidés dans notre choix, par la simplicité du procédé et les exigences économiques. Nous avons utilisée pour l'élaboration de ce matériau, une des procédés qui est le bain chimique (en anglais *Chemical Bath Deposition (CBD)* dont on a objet à étudier des couches (des couches déjà prêtes) par ce procédé au sein du laboratoire.

Cette étude porte sur la caractérisation de couches minces de CdS déposées sur des substrats en verre par la technique cité ci-dessus en utilisant des solutions comme des précurseurs dissous dans l'acide sulfurique et l'eau distillée. On a utilisé, le carbonate de cadmium comme source de cadmium, la thiourée comme source de soufre, et l'ammoniac comme agent complexant (tampon). Ce travail porte sur l'étude de l'influence des paramètres de dépôt tels que le temps de dépôt sur les propriétés physiques et structurales des couches.

Ce manuscrit de mémoire se présente en quatre chapitres :

- Le premier chapitre présent, l'état de l'art sur le CdS comme un matériau et ses applications dans les différents domaines. Ensuite, nous allons décrire, quelques procédés de dépôt qui permettent à ce jour d'obtenir des couches minces de CdS, spécialement la technique de bain chimique.

## Introduction générale

---

- Le deuxième chapitre portera sur les méthodes d'analyse de CdS. nous présentons les différentes méthodes d'analyse utilisées dans ce travail pour le matériau étudié tel que : DRX, FTIR, UV-vis.
- Le troisième chapitre est consacré à la technique expérimentale de synthèse de couche mince de CdS, par le bain chimique.
- Le quatrième chapitre présente les résultats de caractérisations obtenus et les discussions portant sur ces résultats observés lors de cette étude de ce matériau élaboré.

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

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

## I. Sulfure de Cadmium (CdS)

### I.1. Semi-conducteurs $A^{II} B^{VI}$ :

La découverte des semi-conducteurs est l'une des grandes percées scientifiques et technologiques du XXe siècle. Elle a induit une mutation majeure de l'économie, mais aussi de notre civilisation. Grâce à leurs applications innombrables: redresseurs, transistors, cellules photoélectriques, photopiles, microprocesseurs etc [1].

Les semi-conducteurs sont des isolants dont la bande interdite,  $E_g$ , qui sépare la dernière bande pleine de valence de la première bande vide de conduction, est assez étroite pour que l'excitation thermique permette à un petit nombre d'électrons de peupler la bande de conduction [2].

On d'autre cas, Les semi-conducteurs  $A^{II} B^{VI}$  sont des composés chimiques constitués de deux éléments, dont A est un élément du groupe II du tableau périodique tels que : Zinc (Zn), Cadmium (Cd) et Mercure (Hg) et B est un élément du groupe VI : Oxygène (O), Soufre (S), Sélénium (Se) et Tellure (Te) [3].

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

Les gaps optiques et les paramètres constants de réseau sont les facteurs clefs pour différencier les matériaux semi-conducteurs II-VI de ceux I-VI, par exemple [4].

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

IA-B	IIA-B	IIIB	IVB	VB	VIB	VIIB
Li <sup>Z=3</sup>	Be <sup>4</sup>	B <sup>5</sup>	C <sup>6</sup>	N <sup>7</sup>	O <sup>8</sup>	F <sup>9</sup>
Na <sup>11</sup>	Mg <sup>12</sup>	Al <sup>13</sup>	Si <sup>14</sup>	P <sup>15</sup>	S <sup>16</sup>	Cl <sup>17</sup>
Cu <sup>29</sup>	Zn <sup>30</sup>	Ga <sup>31</sup>	Ge <sup>32</sup>	As <sup>33</sup>	Se <sup>34</sup>	Br <sup>35</sup>
Ag <sup>47</sup>	Cd <sup>48</sup>	In <sup>49</sup>	Sn <sup>50</sup>	Sb <sup>51</sup>	Te <sup>52</sup>	I <sup>53</sup>
Au <sup>79</sup>	Hg <sup>80</sup>	Tl <sup>81</sup>	Pb <sup>82</sup>	Bi <sup>83</sup>	Po <sup>84</sup>	At <sup>85</sup>

*Tableau I.1 : Position du tableau préférence dans la parité I.2. Composés A<sup>II</sup>B<sup>VI</sup> (Colonnes II et VI en gras) [4].*

## I.2. Composés A<sup>II</sup>B<sup>VI</sup> :

### I.2.1. Propriétés des constituants élémentaires des composés A<sup>II</sup>B<sup>VI</sup> :

Les principales propriétés des éléments du groupe II du système périodique :

Zinc (Zn), Cadmium (Cd) et Mercure (Hg), sont présentées dans le tableau I.2.

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

*Tableau I.2 : Principales propriétés des éléments du groupe II [1,4].*

Les propriétés des éléments du groupe VI : Oxygène (O), Soufre (S), Sélénium (Se), Tellure (Te), sont indiquées dans le tableau I.3.

Tous ces éléments des groupes II et VI peuvent former entre deux des composés : Oxydes (ZnO, CdO), Sulfures (ZnS, CdS), Séléniures (ZnSe, CdSe), Tellures (ZnTe, CdTe), ainsi que les composés HgS, HgSe et HgTe [5].

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

Tableau I.3 : Principales propriétés des éléments du groupe VI [1,4].

### I.2.2. Principales propriétés physiques et physico-chimiques des composés A<sup>II</sup>B<sup>VI</sup> :

A la différence de leurs éléments constitutants, les composés A<sup>II</sup>B<sup>VI</sup> se caractérisent par des points de fusion relativement élevés et des pressions de vapeur notablement plus petites. Les équilibres de phase des systèmes A<sup>II</sup>B<sup>VI</sup> peuvent être décrits par les diagrammes caractéristiques de systèmes binaires (MN) donnant lieu à la formation d'un seul composé (MN). Ces matériaux se dissocient par élévation de température selon l'équation d'équilibre générale [5,6]:



Des recherches ont permis d'établir que la phase gazeuse est composée d'atome et de molécules des éléments constitutants et que la vapeur des éléments du groupe VI est essentiellement composée de molécules diatomiques. Les pressions de vapeur partielles des constituants M (II) et N (VI) sont reliées entre elles par l'équation : [5-6].



$$K_p = P_M^n P_N^n \quad (I.2)$$

Où  $K_p$  est la constante d'équilibre de la réaction.

### I.2.3. Propriétés cristallographiques des composés II-VI :

La cristallographie des composés A<sup>II</sup>B<sup>VI</sup> pose quelques problèmes du fait polymorphisme, de ces composés. Ces composés peuvent former des cristaux de deux types principaux : à structure cubique de la sphalérite et à structure hexagonale de la wurtzite, qui toutes les deux se caractérisent par une disposition tétraédrique des atomes, analogue à celle que l'on observe dans les semi-conducteurs du groupe IV [7].

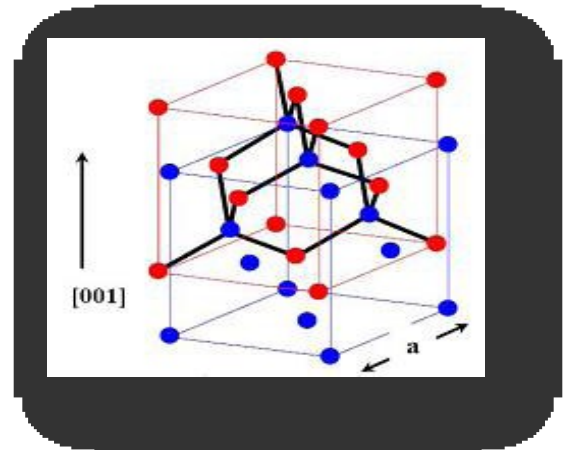
### I.2.3.1. Structure de la blende :

Tous les atomes  $A^{II}B^{VI}$  peuvent former des cristaux à structure de la blende. La figure I.1, illustre la répartition des atomes, où les signes  indiquent les sites occupés par les atomes du métal et les signes  indiquent les sites occupés par les atomes non métalliques) [8].

Chaque maille élémentaire comporte quatre molécules de ZnS, dont les atomes occupent des positions bien déterminées, définies par les coordonnées :

4 atomes de S dans les positions  $| a | (0,0,0) ; (0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}) ; (\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}) ; (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$  ; quatre atomes de Zn dans les positions  $| c | (\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}) ; (\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4}) ; (\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4}) ; (\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4})$  [8].

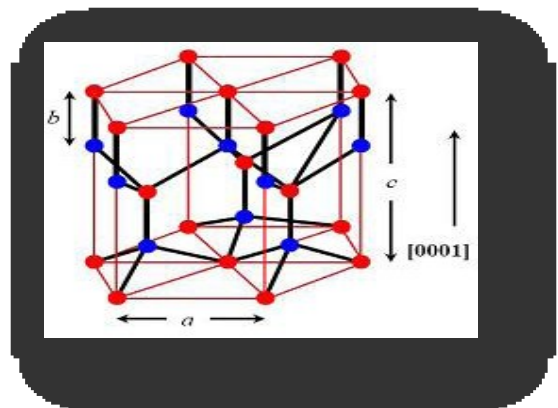
*Figure I.1 : Structure cubique (Blende) des composés II-V [8].*



### I.2.3.2. Structure Wurtzite :

Les composés  $A^{II}B^{VI}$  peuvent former des cristaux ayant la structure de la wurtzite (ou du zincate (ZnO) [8]. La figure I.2, illustre la répartition des atomes métalliques et des atomes de l'autre sorte dans la structure de la wurtzite qui est la variété hexagonale de ZnS. Chaque maille élémentaire comporte deux molécules ZnS, les deux atomes de Zn occupant les positions  $(0,0,0) ; (1/3, 2/3, 1/2)$  et les deux atomes S occupant les positions  $(0,0,4) ; (1/3, 2/3, 1/1+u)$  avec  $u \approx 3/8$ . Chaque atome de Zn est lié à quatre atomes S disposés à peu de chose près aux sommets d'un tétraèdre, puisque l'un se trouve à une distance égale à  $uc$  et les autres à des distances égales à  $[1/3.a^2 + c^2(u - 1/2)^2]^{1/2}$  [8].

*Figure I.2 : Structure hexagonale (wurtzite) des composés II-VI [8].*



Les valeurs des paramètres du réseau des différents composés sont regroupées dans le tableau I.4:

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

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

**Tableau I.4:** quelques propriétés des composés II-VI [9].

#### I.2.4. Défauts de structure de CdS et des cristaux $A^{II}B^{VI}$ :

La grande variété des propriétés que manifestent les semi-conducteurs est largement déterminée par la présence de défauts de structure dans les cristaux (fig. I.3). Parmi les défauts de structure on notera en premier lieu les différents défauts ponctuels. Pour élucider différents problèmes il importe de connaître la concentration des défauts, la cinétique et l'énergie de leur formation, leurs limites de solubilité dans les cristaux, les niveaux énergétiques qu'ils y créent, ainsi que les mécanismes de leurs interactions avec les porteurs de charge. Dans le sens large du terme on entend par défauts des réseaux cristallins, d'une part, les impuretés chimiques, et d'autre part, des défauts macroscopiques, les dislocations, les joints de grains, les surfaces externes et enfin, les électrons et les trous, dont la concentration au zéro absolu serait nulle dans le cas d'un cristal parfait. A ces défauts on doit associer les vibrations de réseaux, qui perturbent la périodicité rigoureuse des réseaux cristallins [10].

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

qu'au cours de ces dernières années que des données expérimentales concernant les propriétés électriques des défauts ponctuels dans les composés  $A^{II}B^{VI}$  ont été publiées [10].

Dans les échantillons les plus purs de CdS la concentration des atomes de Cd interstitiels électriquement actifs est toujours inférieure à la concentration des donneurs résiduels de faible énergie d'ionisation [10].

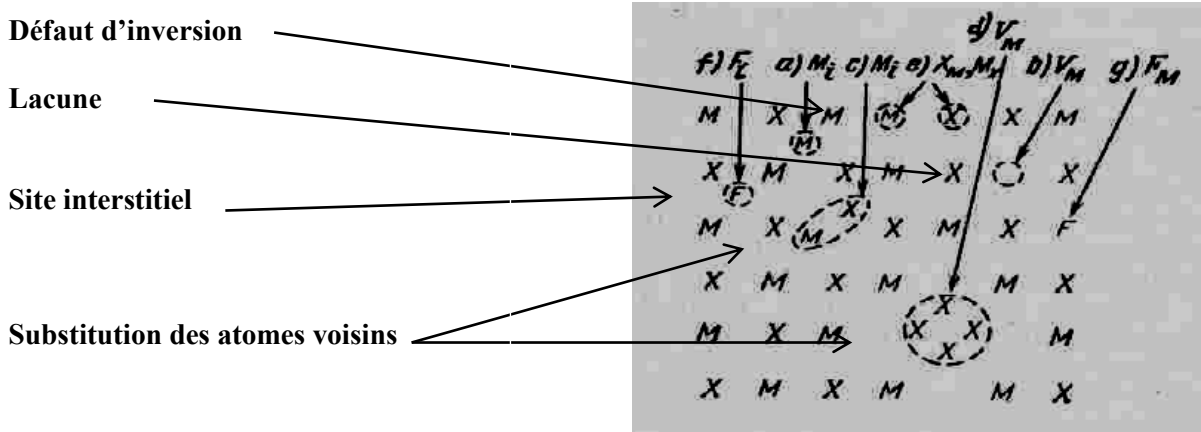


Figure I.3: Les défauts de structure des cristaux  $A^{II}B^{VI}$  [10].

### I.3. Bref historique sur le sulfure de cadmium :

C'est principalement grâce à leurs propriétés remarquables dans le domaine de la conversion photovoltaïque en tant que fenêtre optique pour l'absorbeur CdTe, et en tant que couche tampon pour CIS/CIGS, que beaucoup d'attention a été portée au sulfure de cadmium en couche mince. Sa résistivité est modulable selon les conditions de préparation (entre 1 et 100  $\Omega.cm$ ). Son gap direct avec une bande interdite de 2.42 eV correspond à une longueur d'onde de 0.52  $\mu m$  et permet donc la transmission de la plus grande partie du spectre solaire. Le paramètre de réseau est voisin de celui du di-séléniure de cuivre-indium  $CuInSe_2$ . Récemment, RAMANATHAN (1998) et al. [11] ont montrés qu'à ce jour, aucun autre semi-conducteur en couche mince n'avait pu obtenir des performances semblables à celles des composés élaborés à partir des films minces de CdS par la technique CBD en terme de rendement de conversion photovoltaïque et stabilité.

NEMEC et al. [12] ont réussi à déposer par la technique CBD des couches minces de CdS de bonne qualité à des épaisseurs allant jusqu'à 300 nm en procédant avec une nouvelle méthode qui consiste à éliminer le problème de l'ammoniaque; agent complexant du cadmium qui est à la fois volatile et toxique, par l'utilisation du potassium nitrilotriacetate (K3 NTA) qui est

souvent utilisé pour la préparation de CdSe [13,14]. Son usage pour l'élaboration de CdS n'a été rapporté qu'une seule fois [15] avec peu de détails expérimentaux.

En 1956 CARLSON *et al.* [16] ont élaboré les premières couches minces poly-cristallines de CdS pour l'usage photovoltaïque. Par la suite et pendant longtemps, le sulfure de cadmium CdS en couche mince était préparé principalement par les techniques d'évaporation sous vide [17-18-19], de dépôt chimique en phase vapeur (CVD) [20], d'électrodéposition [21,22] et par pulvérisation chimique réactive (SPRAY) [23,24].

VAZQUEZ LUNA *et al.* [22] ont étudié l'effet de l'application d'un champ électrique et magnétique extérieur lors de la croissance des couches minces de CdS par la méthode CBD, ils ont remarqué une nette amélioration de la structure cristalline, une faible résistivité à l'obscurité, une augmentation de l'épaisseur, et une diminution de la taille des grains.

Concernant la structure cristalline des couches minces de CdS élaborées par dépôt en bain chimique, deux structures sont connues: cubique pour NAGAO *et al.* [26] ainsi que pour ZELAYA *et al.* [24] et hexagonale pour CALL *et al.* [25].

#### **I.4.Choix du CdS :**

En particulier, les films minces de sulfure de cadmium (CdS) suscitent beaucoup d'attention ces dernières années à cause de leurs propriétés optiques, électriques et structurales favorables, permettant de les utiliser largement dans diverses hétérojonctions comme couche très mince tampon (fenêtre) des cellules solaires photo-électrochimiques (PEC) bien connues, telles que : CdS/CdTe, CdS/CuInSe<sub>2</sub>, CdS/CuInS<sub>2</sub>, CdS/InP, CdS/Cu<sub>2</sub>S, etc[26].

Le CdS appartenant au groupe IIB-VIA est un matériau semi-conducteur de type n et à gap optique direct dont sa résistivité électrique est assez élevée à température ambiante et son émission prévue du gap optique se trouve très proche de la sensibilité la plus élevée de l'oeil humain [27,26]. De même, il a une structure hexagonale qui est fortement convenable pour de telles applications en raison de sa stabilité [28]. La structure de la cellule solaire basée sur le CdS fournit une meilleure captivité optique et des rendements d'efficacité élevés [29].

#### **I.5.UUTILISATION :**

Le sulfure de cadmium est utilisé principalement dans les pigments, notamment les pigments fluorescents et phosphorescents, comme colorant pour les textiles, le papier, le caoutchouc, les plastiques, les verres et les émaux. Il est également utilisé dans la fabrication des cellules photoélectriques et dans l'industrie électronique [30].

## I.6. Propriétés de sulfure de cadmium :

### I.6.1. Propriétés physiques et chimiques de Sulfure de Cadmium :

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

Tableau I.5: propriétés physiques et chimiques de sulfure de cadmium [13].

### I.6.2. Propriétés cristallographiques (structure, morphologie et orientation) :

Le sulfure de cadmium a pour formule CdS, les nombres d'oxydation du cadmium et du soufre sont : Cd<sup>2+</sup>S<sup>2-</sup>[31]

#### a. Structure et morphologie des couches minces de CdS :

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

Dans certains cas, on observe la modification de rocksalt de CdS seulement aux très hautes pressions: les films préparés par CBD de cette phase n'ont été jamais rapportés. Les deux

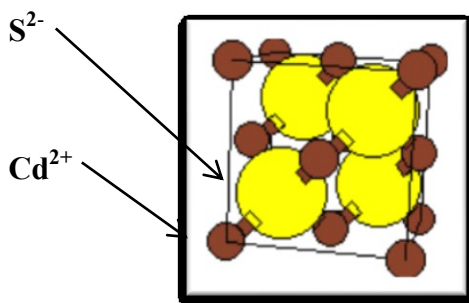
autres phases se forment en films dans de diverses conditions. La phase wurtzite est thermodynamiquement légèrement plus stable, et obtenue de la phase zinc blende chauffée au-dessus de 400 °C. Alors, la méthode CBD à basse température permet la formation de la phase zinc blende, cette phase est généralement obtenue en films CdS préparés par CBD [32]. Très souvent, un mélange des phases wurtzite et zinc blende a été rapporté dans la littérature (à cause de la petite différence d'énergie entre elles : Le dépôt standard (sans agitation, sans un deuxième complexant comme le poly glycol et un bain basique) donnant des films épais (environ de 1µm d'épaisseur) sur le verre a eu comme conséquence un mélange de structures 90% cubiques et 10% hexagonales dans les films [33]. Le précipité formé dans la solution du bain était principalement de structure cubique, avec un certain précipité de structure hexagonale [34].

Il y a beaucoup de variables qui affectent la structure cristalline, y compris la nature du complexe, le substrat et parfois l'agitation [35].

**i. Structure cubique (zinc blende) :**

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

*Tableau I.6: Caractéristiques structurales de structure CdS blende [28,29].*



*Figure I.4.a : Structure blende de CdS [8].*

**ii. Structure hexagonale (wurtzite) :**

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

Motif formulaire	CdS
Maille et mode de réseau (Stoechiométrie de la maille)	hexagonale $a = 5,811 \text{ \AA}$ $Z = 4$ $\rho = 4,89 \text{ g.cm}^{-3}$
	Translation du réseau $+(0,0,0)$
	$\text{Cd}_2\text{S}_2$
Positions atomiques	$\text{Cd}^{2+}(0,0,0) (2/3,1/3,1/2)$ $\text{S}^{2-}(0,0,5/8) (2/3,1/3,1/8)$

Tableau I.7 : Caractéristiques structurales de structure CdS wurtzite [28,29].

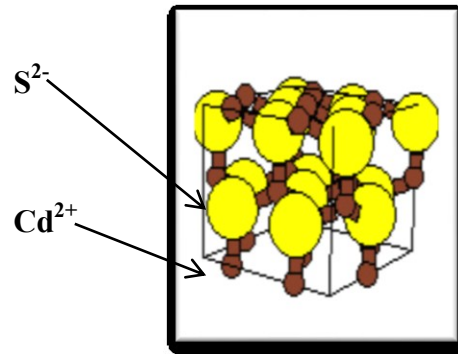


Figure I.4.b: Structure wurtzite de CdS [8].

Il existe une corrélation étroite entre les structures de la blende et de la wurtzite. On peut établir une relation précise entre les paramètres de la maille élémentaire du réseau hexagonal et ceux de la variété cubique du même composé [8]:

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

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

#### b. Orientation :

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

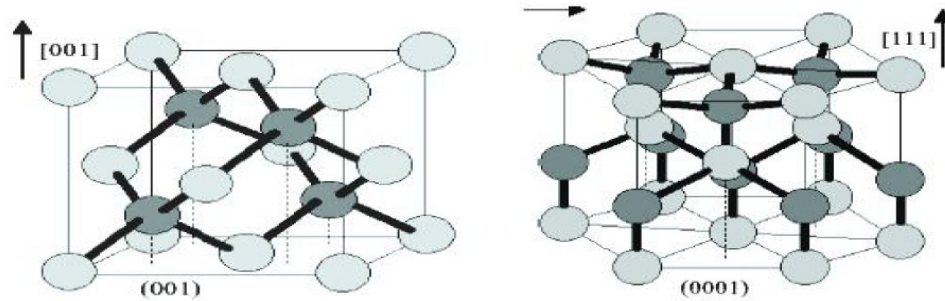


Figure I.5 : Maille blende et Wurtzite [5].

### c. Taux de croissance :

Le taux de croissance le plus élevé (6,39 nm/min), a été obtenu avec des films déposés à 60 °C pendant 90 min, l'épaisseur moyenne du film était de 1,06  $\mu\text{m}$  avec un écart égal à 0,06  $\mu\text{m}$  [36]. Le pH influe sur la formation, la dissociation d'agent complexe (exemple : ammoniacque de cadmium) et sur le taux de dépôt des couches minces de CdS [37].

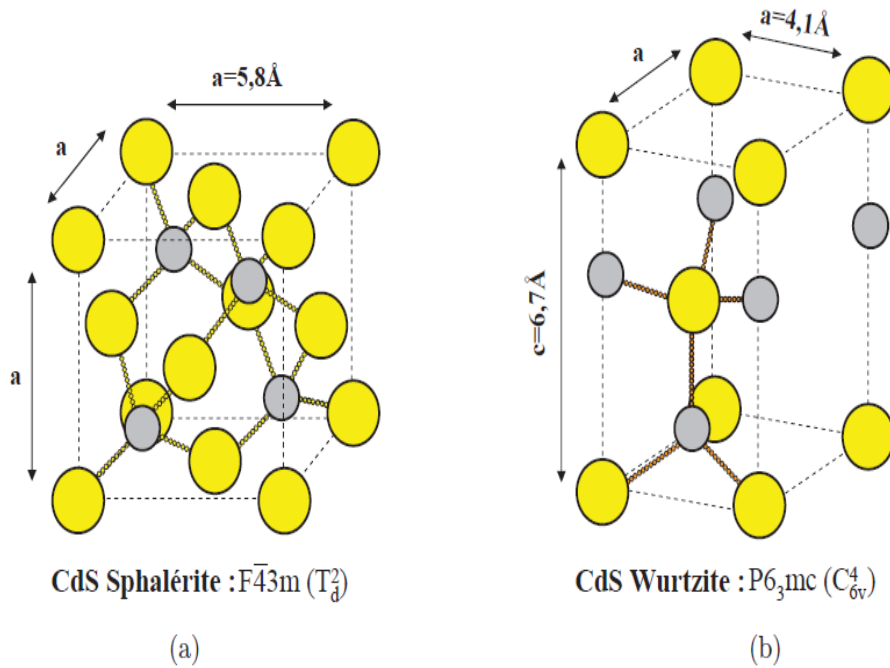
### d. Structure électrique de bandes :

Les SC sont des solides organisés dans lesquels les électrons sont soumis à un potentiel périodique possédant la périodicité du réseau cristallin. Obéissant au théorème de Bloch, leurs états sont décrits par des fonctions de Bloch [38,39]:

$$\Psi_{n,\vec{k}} = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_{n,\vec{k}}(\vec{r}) \quad (I.5)$$

Où  $\mathbf{r}$  est la variable de coordonnées dans l'espace direct,  $\mathbf{k}$  un vecteur d'onde défini dans l'espace réciproque et  $n$  un nombre entier.

Dans le cadre de notre étude, nous nous intéresserons plus particulièrement au sulfure de cadmium (CdS) dont la structure cristalline peut être à symétrie hexagonale de type wurtzite (W) ou à symétrie cubique de type zinc blende (ZB).



**Figure I.6 :** Groupe d'espace et paramètres de mailles des réseaux cubique (a) et hexagonal (b) pouvant être adoptés par le CdS[40].

Composé de type II-VI, le CdS est un SC constitué d'un élément de la colonne II (groupe 12) et d'un élément de la colonne VI (groupe 16) comme le montrent les structures électroniques fondamentales respectives du cadmium et du soufre [41]:

- Cd:  $[\text{Kr}] 4d^{10} 5s^2$
- S:  $[\text{Ne}] 3s^2 3p^4$

L'interaction de ces atomes, mettant en commun leurs électrons de valence, crée des orbitales moléculaires de type s et p, liantes et anti-liantes (Figure I.7). Remarquons que les états liants sont occupés alors que les états anti-liants sont vides. Lors de la formation du cristal, l'interaction entre ces orbitales pour un grand nombre d'atomes donne naissance aux bandes d'énergie (Figure I.7). Ainsi, la BV du CdS massif est essentiellement constituée d'orbitales p liantes du soufre tandis que la BC est principalement constituée d'orbitales s anti liantes du cadmium [40].

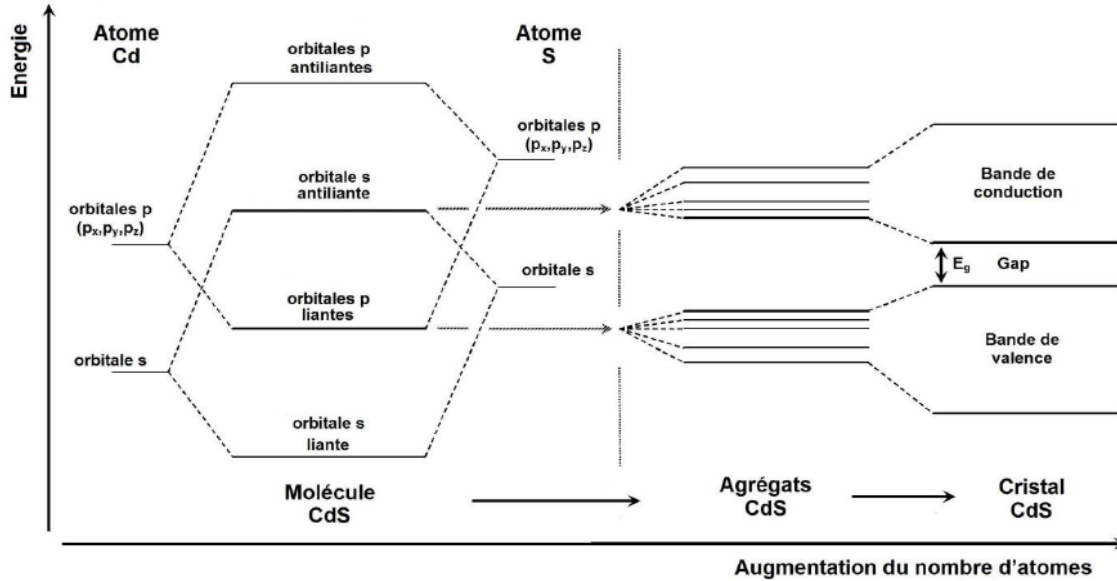


Figure I.7: Transformations successives des états atomiques en états cristallins dans un SC [42].

### I.6.3. Propriétés optiques :

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

Tous les films CdS ont une transparence optique très élevée (en général entre 60 et 90%), dans les régions visibles du spectre solaire (520-850) nm, qui permet de les utiliser comme des couches fenêtres dans les cellules solaires (cellules photovoltaïques) [43]. Cependant, ces films sont uniformes, ont une forte adhérence et une excellente transmission dans le spectre visible [44]. La transmission est une fonction de l'épaisseur, du gap, et de la structure de film [45].

Il a été noté une forte limite d'absorption à environ 450 nm qui correspond à un gap de 2,47 eV, approximativement [46]. Si la température du bain augmente, la limite d'absorption des films devient difficile à connaître [46].

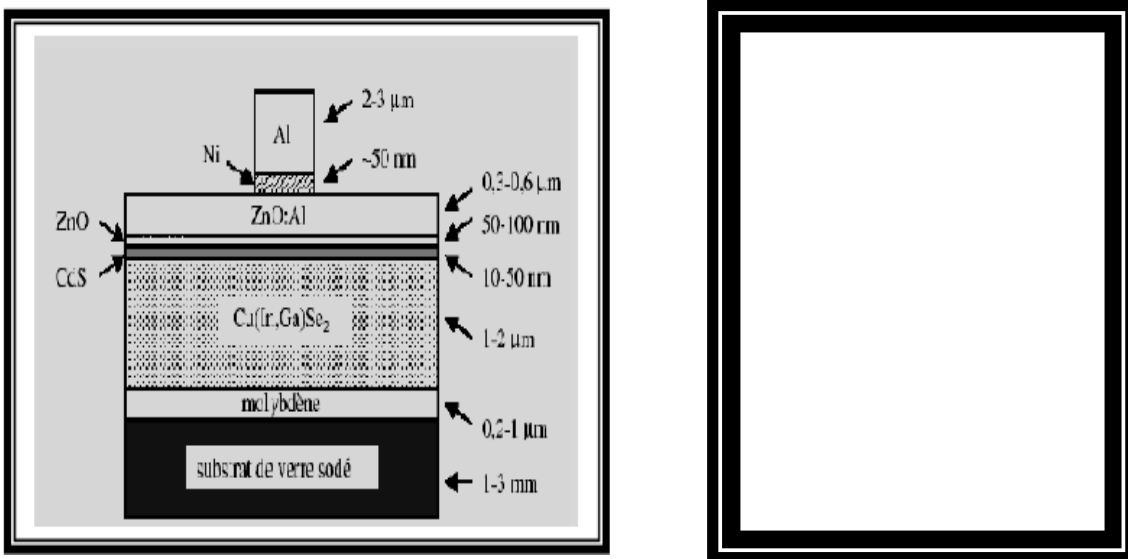
Le CdS en couche mince est un matériau à gap optique direct, sa valeur varie entre 2,33 et 2,56 eV [47], ou entre 2,1 à 2,4 eV [47] à différentes températures. Le décalage du gap vers la région bleue de longueur d'onde avec la diminution de la température est étudié dans la référence [48].

## I.7. Applications du CdS en couches minces :

### I.7.1. En optoélectronique :

#### I.7.1.1. Cellules photovoltaïques (photopiles, batteries solaires) :

Une compréhension du fonctionnement de base de la jonction p-n dans les cellules Photovoltaïques a commencé à être établie dans les années 1980. Dans le secteur industriel, un certain nombre de sociétés commencent le développement commercial de modules photovoltaïques à base de  $\text{CuInGaSe}_2$ . Parmi celles-ci, Siemens Solar Inc. (SSI), Shell Solar, est la plus avancée avec actuellement plusieurs modules de 12 V commercialisés (de 5 à 40 W) [49].



**Figure I.8 :** Schéma simplifié d'une photopile en couches minces de type CIGS [49].

Comme nous pouvons le voir sur la figure I.8, ci-dessus (cas du Photopile à base de  $\text{Cu(InGa)Se}_2$ , CIGS), il existe six éléments principaux dans la photopile en couches minces, à savoir:

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

A ceci est parfois ajoutée une couche anti-réflexion ( $\text{MgF}_2$ ). Ces matériaux ne sont bien évidemment pas choisis au hasard et doivent posséder des propriétés physico-chimiques bien particulières que nous allons voir maintenant [49].

✓ **La couche absorbante :**

Une couche absorbante doit être constituée d'un matériau à grand coefficient d'absorption dans le domaine du visible, il est donc préférable que celui-ci ait une bande interdite directe, dont la valeur soit de l'ordre de 1,1-1,7 eV. Sa conductivité doit être de l'ordre de  $1 \cdot 10^{-2} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ . Sa conductivité est de type p [50].

✓ **La couche tampon :**

La couche tampon est une couche située entre la couche absorbante et la couche d'oxyde transparent conducteur (OTC). Si un contact couche absorbante/OTC est directement réalisé, une jonction photovoltaïque peut exister mais son rendement sera limité par:

- l'inadaptation des bandes interdites,
- les courants de fuite dus à la présence de zones désordonnées aux joints de grains [51].

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

- une bande interdite intermédiaire permettant une transition «souple » entre celle du semi-conducteur et celle de l'OTC, soit une valeur comprise entre 2,4 et 3,2 eV.
- une conductivité de type n pour former la jonction avec la couche absorbante qui est, elle, de type p; de plus, afin d'éviter les effets de fuites de courant, sa conductivité doit être plus faible que celle de la couche absorbante, soit de l'ordre de  $10^{-3} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ .
- elle doit être morphologiquement très homogène pour éviter tout effet de court-circuit au niveau des joints de grains [5].

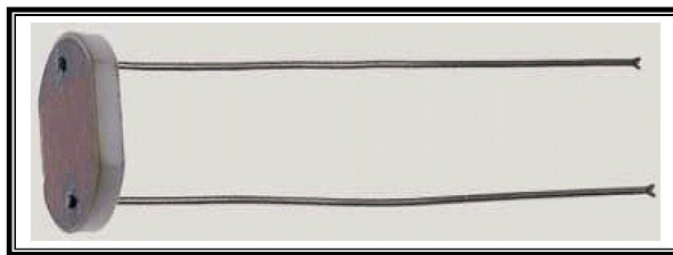
✓ **La couche d'oxyde transparent conducteur (OTC) :**

Celle-ci doit être simultanément transparente et conductrice. Dans le domaine du spectre solaire la transmission des couches doit être supérieure à 80%. La conductivité de ces mêmes couches doit être supérieure  $10^3 (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ . De telles propriétés sont obtenues en utilisant des couches minces de  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$ , de leur alliage ITO et de ZnO. Leur transparence est liée à la valeur de leur bande interdite tandis que leurs

propriétés électriques dépendent de la composition des couches et d'un éventuel dopage. On dépose généralement une première couche non dopée de ZnO puis une couche dopée de ZnO: Al ou de ITO. En effet, la couche de ZnO intrinsèque, donc non-conductrice, évite tout courant de fuite entre la couche absorbante et le contact supérieur. Il a été montré que cette couche pouvait être évitée si l'on déposait une couche tampon (CdS par exemple) plus épaisse [5].

### I.7.1.2. Photorésistances :

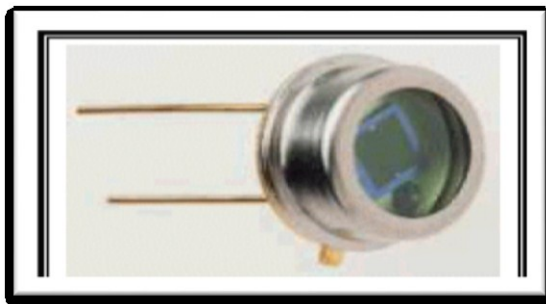
Les photorésistances sont des semi-conducteurs, dont la résistance électrique varie fortement en fonction de l'éclairement auxquels ils sont soumis. Lorsque l'éclairement augmente, la résistance diminue. Beaucoup de photorésistances sont fabriquées par le CdS et l'ensemble est enrobé dans un matériau transparent et étanche, afin d'éviter que l'humidité ambiante n'en perturbe la résistance. Le temps de réponse d'une photo résistance est assez grand, de sorte qu'elle n'est guère utilisable en commutation pour des fréquences supérieures à 1 KHz (fig. I.9) [5,52].



*Figure I.9 : Photo résistance à base de CdS [52].*

### I.7.1.3. Photodiodes :

Une photodiode est constituée par une jonction P-N qui peut être éclairée extérieurement. Elle travaille en polarisation inverse, le courant inverse étant fonction de l'éclairement (lorsque l'éclairement augmente, le courant inverse augmente). Les photodiodes (fig I.10) ont une réponse plus rapide et plus linéaire que les photorésistances, mais leur courant photoélectrique est plus faible [52].



*Figure II.10 : Photoiode à base de CdS [52].*

#### **I.7.1.4. Photomètre :**

En photomètres (fig. II.11), on utilise un matériau à partir duquel, sous l'influence de la lumière incidente, des électrons sont libérés ou bien un matériau dont la résistance se modifie. Le CdS, le CdSe et le CdTe sont appropriés à cet effet sous forme de matériau semi-conducteur [51].



*Figure I.11 : Photomètre à base de CdS [50].*

#### **I.7.1.5. Teinture et décoration :**

On distingue parmi les substances colorées, les pigments et les teintures. Les pigments sont des composés inorganiques généralement insolubles qui apportent leur couleur en se fixant en surface sur les objets. Le CdS est un pigment jaune. Il manifeste une solidité élevée vis-à-vis de la lumière. Il peut être mélangé dans diverses proportions avec du séléniure de cadmium (CdSe; rouge), du sulfure de mercure(II) (HgS;vermillon), du sulfure de zinc (ZnS; blanc) et avec du sulfate de baryum (BaSO<sub>4</sub>; blanc), de cette manière, on peut obtenir un grand nombre

de couleurs mixtes. On utilise ces pigments dans la peinture, le verre (par exemple dans des feux de circulation), les textiles, le papier, le caoutchouc, les matières synthétiques (par exemple pour des vestes de survie et des casques de travail), l'émail et la céramique (fig. I.12) [51].



*Figure I.12 : Casque de travail à base de CdS[5].*

## **I.8. Les couches minces**

### **I.8.1.Définition :**

Par principe, une couche mince est une fine pellicule d'un matériau déposé sur un autre matériau, appelé "substrat" dont l'une des dimensions qu'on appelle quelques " $\mu\text{m}$ "(typiquement ce sont des couches de 10 ... 100 nanomètres d'épaisseur). Cette faible distance entre les deux surfaces limites entraîne une perturbation de la majorité des propriétés physiques, très souvent un tel petit nombre de couches atomiques possède des propriétés très différentes. Par exemple la réflexion optique ou l'absorption peuvent être maîtrisées de manière très précise, de même pour la conductivité électrique [53].

La différence essentielle entre le matériau à l'état massif et celui en couches minces est liée au fait que dans l'état massif on néglige généralement avec raison le rôle des limites dans les propriétés, tandis que dans une couche mince ce sont au contraire les effets liés aux surfaces limites qui sont prépondérants. Il est assez évident que plus l'épaisseur sera faible plus cet effet de bidimensionnelle sera important. En revanche, lorsque l'épaisseur d'une couche mince dépassera un certain seuil l'effet d'épaisseur deviendra minime et le matériau retrouvera les propriétés bien connues du matériau massif [7].

### I.8.2. Définition d'un procédé d'élaboration d'une couche mince :

Tous les dépôts de couches minces contiennent quatre (parfois cinq) étapes successives, comme le montre la figure I.13.

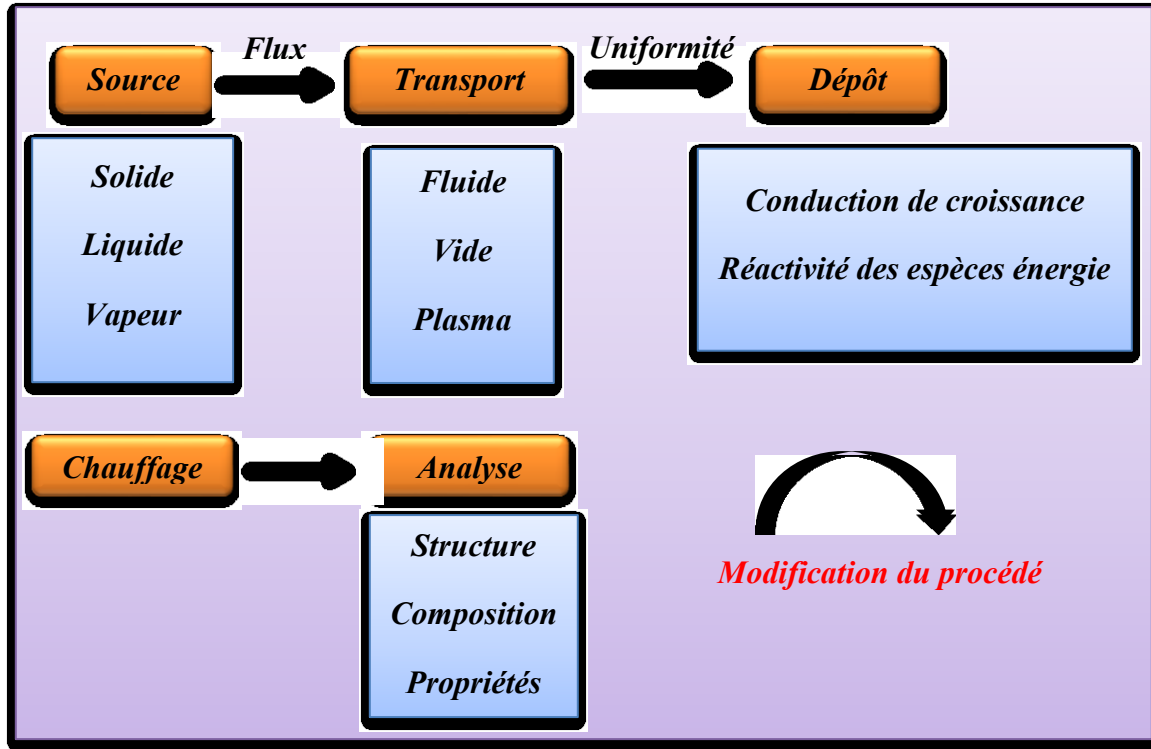


Figure I.13 : Schéma des étapes du procédé de fabrication de couches minces [7].

### I.8.3. Application des couches minces :

La modification de la surface d'un substrat permet de coupler les propriétés du matériau de cœur (ou substrat) et du matériau de surface : ce dernier peut être soit directement issu du substrat dans le cas d'un traitement de surface ou d'un matériau d'apport pour un revêtement de surface. La modification de la surface d'un substrat apporte une ou plusieurs propriétés physicochimiques supplémentaires à ce dernier (résistance à la corrosion, isolation électrique...) : l'utilisation d'un substrat à faible valeur ajoutée permet de déduire les coûts de fabrication tout en ayant les propriétés physico-chimiques de surface requises [53].

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

Au cours du XX<sup>ème</sup> siècle, les applications plus pointues se sont diversifiées dans les domaines suivants [17] :

**Microélectronique:** elle a pu se développer à partir des années 1960 grâce à la mise en œuvre de couches de plus en plus minces conductrices ou isolantes, et on peut les trouver sous types de couche passives (contact électronique), jonction PN, diode, transistor, matériau piézoélectrique, lampe LED, supraconducteur.

**Optique:** tout en conservant les applications esthétiques, les applications optiques des couches ont permis de développer des capteurs de rayonnements plus efficaces, comme les couches antireflet dans les cellules solaires, tain du miroir, traitement antireflet des objectifs d'appareil photo, photo détection, affichage-écrans plats, applications ophtalmiques, guide optiques(contrôles d'énergie-architecture, véhicules, conversion d'énergie...).

**Mécanique:** revêtements tribologiques (lubrification sèche; résistance à l'usure, l'érosion, l'abrasion; barrières de diffusion).

**Chimie:** les principales applications des revêtements de surface sont orientées vers une meilleure tenue à la corrosion par la création d'un film étanche (résistance à la corrosion), capteur à gaz, revêtements catalytiques, couches protectrices.

**Thermique:** l'utilisation d'une couche barrière thermique diminue par exemple la température de surface du métal des ailettes des réacteurs permettant ainsi d'améliorer les performances des réacteurs (augmentation de la température interne).

**Magnétique:** stockage d'information (mémoire d'ordinateur), dispositifs de sécurité, capteurs.

### **I.9. Différentes techniques de déposition de couche mince :**

Les techniques de fabrications des couches minces ont acquis un grand progrès et permettent de synthétiser des matériaux avec une grande pureté. Il existe deux grandes familles de techniques de dépôts des matériaux sous forme de couches minces ou de multicouches : méthodes physiques telles que l'évaporation ou la pulvérisation (croissance en phase gazeuse à partir de jets d'atomes ou de molécules du matériau que l'on veut déposer) et les méthodes chimiques (en phase liquide généralement, une réaction chimique libère les espèces nécessaires à la croissance) [18].

Les couches minces peuvent être élaborés suivant deux procédés ; Physique et Chimique. La classification des techniques de déposition est présentée sur le tableau I.1.

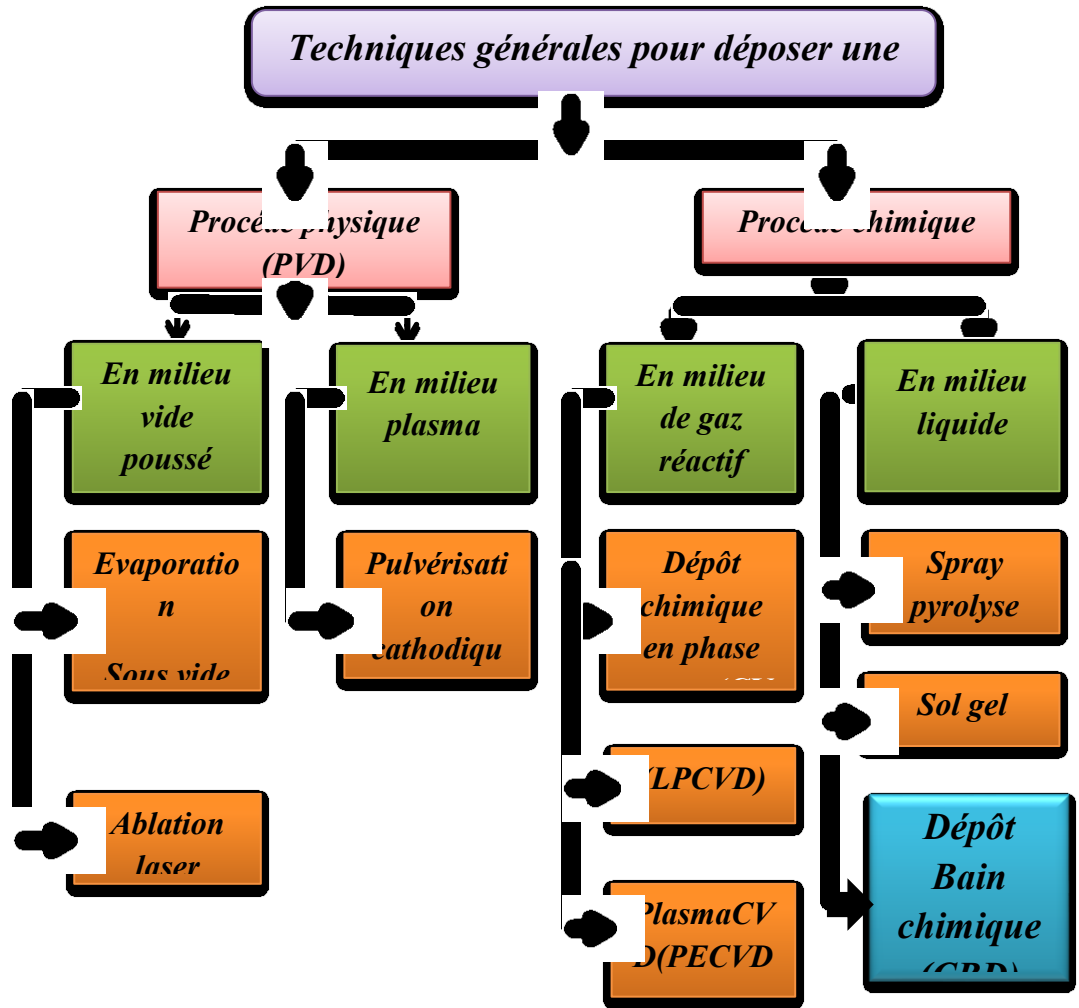


Figure I.8 : Classification des procédés de dépôt de couches minces [17].

### I.9.1 Dépôt physique en phase vapeur :

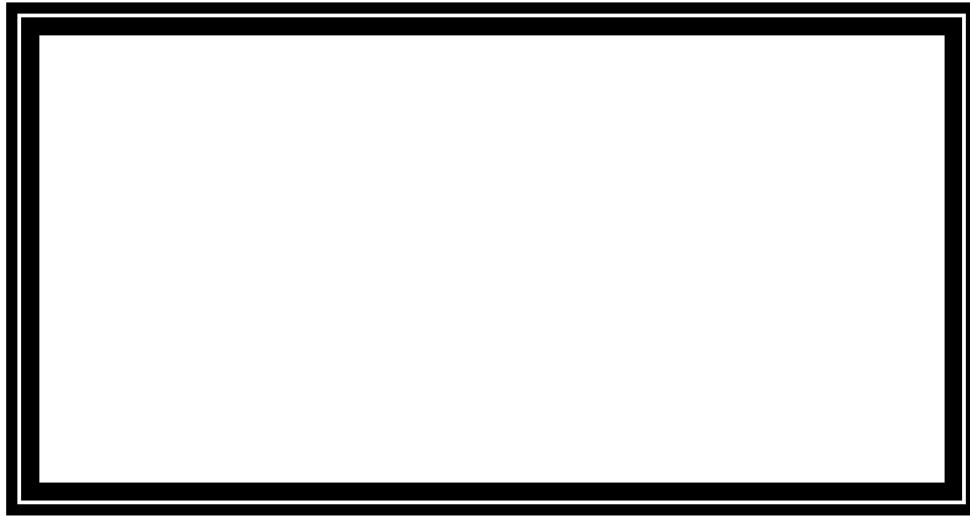
Les dépôts physiques en phase vapeur consistent à utiliser des vapeurs du matériau à déposer pour réaliser un dépôt sur un substrat. Le transport des vapeurs de la source au substrat nécessite un vide assez poussé de ( $10^{-5}$  à  $10^{-10}$  Pa) afin d'éviter la formation de poudre ou toute forme de pollution [19].

#### I.9.1.1. Dépôt par évaporation sous vide :

Cette technique consiste à évaporer le matériau à déposer en le portant à une température suffisante. Dès que la température de liquéfaction est dépassée, il se trouve que la pression du matériau est sensiblement supérieure à celle résiduelle dans l'enceinte. Alors des atomes du matériau s'échappent et se propagent en ligne droite jusqu'à ce qu'ils rencontrent un obstacle. Le schéma de principe est présenté sur la figure I.14, le système d'évaporation sous vide est composé de [54] :

- **Une chambre de dépôt** : qui est une simple enceinte en verre ou en acier inox à joint étanche, capable de résister aux grandes différences de pression. La chambre doit pouvoir être chauffée à 50°C quand elle est ouverte à l'atmosphère pour éviter la condensation de vapeur d'eau.
- **Un système de pompage** : le vide poussé sera obtenu en deux étapes une étape dite « pompage primaire » à palette qui exploitera un principe de pompage mécanique et conduira à des pressions réduites de l'ordre de  $10^{-2}$  Pa et suivie d'une étape de « pompage secondaire » à diffusion d'huile amenant l'enceinte à des très basses pressions ( $10^{-5}$  jusqu'à  $10^{-10}$  Pa) munie d'un piègé à azote liquide pour éviter la contamination de la chambre par des vapeurs d'huile.
- **Un système de chauffage** : qui se constitue d'une source de chauffage et d'un creuset pour déposer le matériau à évaporer.

La procédure de chauffage du matériau à évaporer peut être réalisée de plusieurs façons qui seront choisies en général en fonction de critères de qualité du résultat attendu [51].



*Figure I.14 : Schéma descriptif d'un système d'évaporation sous vide [52].*

### **I.9.1.2. Dépôt par pulvérisation cathodique :**

La pulvérisation cathodique est un procédé de dépôt utilisant un plasma froid luminescent dans un gaz sous pression réduite pour vaporiser un solide [55].

Dans cette méthode, le substrat est mis dans une enceinte contenant un gaz (en général de l'Argon) à basse pression, dans lequel on provoque une décharge électrique. Cette décharge a

pour rôle d'ioniser les atomes de gaz. Sous l'impact des ions accélérés, des atomes sont arrachés à la cathode et sont déposés sur le substrat [55].

Cette méthode permet d'avoir des dépôts de faible résistivité et des couches de bonne stœchiométrie ayant une transmission moyenne dans le visible.

L'avantage de la méthode de pulvérisation cathodique est de pouvoir réaliser des dépôts sous atmosphères contrôlées. Cependant, le coût trop élevé de l'installation, associé à un faible taux de production fait de la pulvérisation cathodique une technique réservée à des applications spécifiques réduites [56].



*Figure I.15: Schéma conventionnel d'un pulvérisateur cathodique [56].*

**a. pulvérisation cathodique en courant continu :**

La cathode sur laquelle le matériau à pulvériser est fixé, est reliée au pôle négatif d'un générateur de tension. L'anode, sur laquelle se trouve le substrat, est reliée à la masse. Cette méthode est généralement utilisée pour des dépôts de couches métalliques ou semi-conductrices [57].

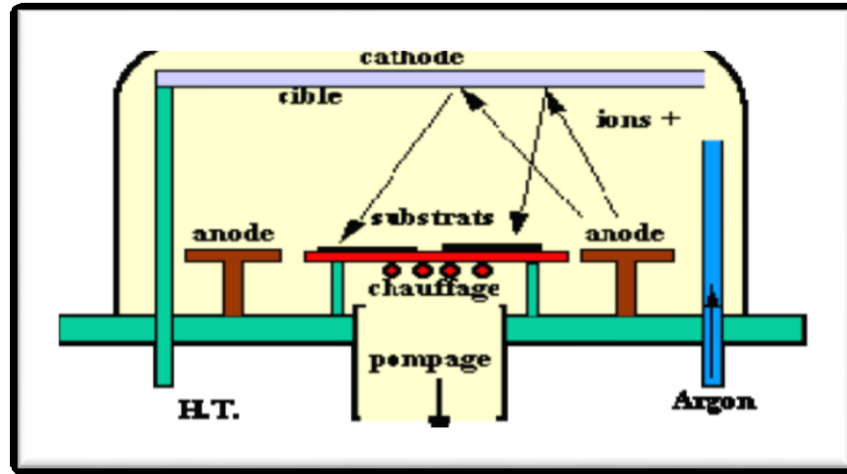


Figure I.16 : Bâti de dépôt par pulvérisation cathodique [57].

#### b. Pulvérisation radiofréquence (RF) :

Le problème rencontré dans le cas d'une cible isolante dans la pulvérisation en courant continu, peut être évité si la tension appliquée aux bornes des électrodes est alternative à fréquence élevée, la fréquence du signal utilisé en mode RF est de 13,56 MHz. Lors de l'alternance négative du signal, les ions sont attirés vers la cathode (cible), au cours de l'alternance positive suivante, ce sont les électrons qui vont être attirés à leur tour vers la cible, neutralisant ainsi la charge positive sur la cible qui est apparue au cours de la précédente alternance [58].

### I.9.2 Dépôt Chimique :

Les techniques de dépôt chimique en milieu de gaz réactif ou en milieu liquide permettent de réaliser des dépôts à partir de précurseurs qui réagissent chimiquement pour former un film solide déposé sur un substrat [59].

#### I.9.2.1 Dépôt chimique en phase vapeur (CVD) :

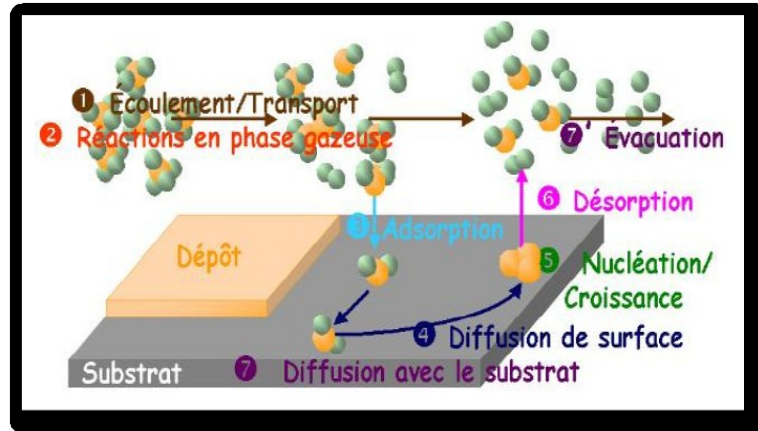
Lorsqu'un substrat est chauffé à des hautes températures (500-2000°C), des réactions chimiques entre le substrat et un gaz activé thermiquement (par effet joule par exemple) peuvent avoir lieu et conduisent à la formation d'un matériau solide en couche mince. Cette technique de dépôts est appelée le dépôt chimique en phase vapeur ou CVD thermique (chemical Vapor Deposition) [59].

Un bâti de dépôt par CVD est généralement composé des éléments suivants (figure I.1):

- Un dispositif d'alimentation en gaz.

- Un réacteur de dépôt avec accessoires.
- Un dispositif de récupération des gaz issus des réactions chimiques.

Une opération de dépôt chimique en phase vapeur (CVD) activée thermiquement comporte schématiquement plusieurs étapes, décrites sur la figure I.3.



*Figure I.17 : Les différentes étapes de dépôt chimique en phase vapeur activée thermiquement [60].*

### I.9.2.2 Dépôt par spray pyrolyse :

Le spray pyrolyse est une technique de dépôt utilisée pour préparer les films minces et épais. L'équipement typique du spray pyrolyse, une solution de différents composés réactifs est vaporisée puis projetée, à l'aide d'un atomiseur, sur un substrat chauffé. La température du substrat permet l'activation de la réaction chimique entre les composés [61]. L'expérience peut être réalisée à l'air, et peut être préparée dans une enceinte (ou bien dans une chambre de réaction) sous un vide, environ, de 50 Torr [62]. La description de la formation des films par la méthode Spray pyrolyse peut être résumée comme suit :

- Formation des gouttelettes à la sortie du bec.
- Décomposition de la solution des précurseurs sur la surface du substrat chauffé par réaction de pyrolyse.



*Figure I.18 : Schéma synoptique d'un équipement de dépôt par spray pyrolyse [63].*

### **I.9.2.3 Dépôt par bain chimique :**

Le dépôt par bain chimique (Chemical Bath Deposition ; CBD) se rapporte au dépôt des films sur un substrat solide par une réaction produite dans une solution aqueuse. Le dépôt par bain chimique peut se produire de deux façons selon le mécanisme de dépôt : par nucléation homogène en solution ou par hétéro-nucléation sur un substrat. Dans la nucléation hétérogène, les particules, ou même les ions individuels, peuvent adsorber sur le substrat. L'énergie exigée pour former une interface entre les particules et le substrat solide est souvent inférieure à celle exigée pour la nucléation homogène. La nucléation hétérogène est donc énergétiquement préférée à la nucléation homogène [64].

### **I.9.2.4. Historique de la déposition dans un bain chimique :**

La technique de la déposition par bain chimique (CBD) des films n'est pas nouvelle. Dès 1835, Liebig a reporté le premier dépôt de l'argent qui était le dépôt de miroir argenté et ce en utilisant une technique chimique en solution [18]. Le premier film d'un composé semi-conducteur a été obtenu par CBD à partir de solutions de thiosulfate d'acétate de plomb, de sulfate de cuivre ( $\text{CuSO}_4$ ) et de tartrate d'antimoine sur de divers métaux, donnant les films de  $\text{PbS}$ , le  $\text{CuS}$  ou le  $\text{SbS}$ , qui semblait être formé de différentes couleurs brillantes. Les couleurs des interférences résultantes de diverses épaisseurs des films déposés étaient attrayantes [19]. Emerson et Reynolds ont reporté, en 1884, un dépôt des films de  $\text{PbS}$  par la réaction entre la thiourée et le tartrate de plomb alcalin où le sulfure métallique était devenu définitivement attaché aux côtés du bûcher en tant que couche spéculaire [20]. Une large série de substrats a été utilisée, avec succès, pour la réalisation de ce dépôt. Dans cette série, quelques substrats

tels que la porcelaine, l'ébonite, le fer, l'acier et le laiton ont été spécifiquement mentionnés [64].

En 1919, un bain chimique a été utilisé pour déposer le PbS. Les principales idées du dépôt des couches minces conductrices par bain chimique ainsi que les résultats des travaux de recherche dans ce domaine ont été publiés dans les revues spécialisées durant l'année 1982, d'où beaucoup de chercheurs se sont inspirés et ont commencé à donner de l'intérêt à ce domaine. Les progrès subséquents s'étaient avérés dans des revues spécialisées Duran l'année 1991. Ces revus ont pu lister 35 composants préparés par cette méthode et rapporter les références. Parmi ces composants, nous citons CdS, CdSe, ZnS, SnS, PbS, Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> et CuS [65]. Vu la plausibilité de la production des films multicouches, le nombre éventuel des matériaux à déposer par cette technique est en voie de se multiplier durant les années prochaines. Le premier dépôt de CdS a été obtenu en 1961 et il est actuellement le matériau qui trouve le plus de sollicitude de cette technique [64]. Vers la fin des années 1970 et le début des années 1980, les travaux sur les couches minces déposées chimiquement étaient motivés par l'émergence des applications des énergies solaires [65].

A la fin de ce chapitre, on a fait parler en générale sur les matériaux semi-conducteurs et le CdS en spécial. Aussi les procédés de son élaboration pour utiliser dans les applications différentes.

La nécessité d'élaborer des matériaux nouveaux pour répondre au besoin de l'évolution des sciences et des nouvelles technologies a simultanément le développement des diverses techniques de fabrication des matériaux. Ces dernières reposent sur des principes très variés.

Dans ce chapitre on parle sur les méthodes d'analyses qui sont utilisées dans l'élaboration des couches minces de CdS, pour mesurer et caractériser les différentes propriétés de ce matériau, tels que : UV-vis, FTIR et DRX. Et nous nous sommes intéressés à l'élaboration de couches minces de CdS en utilisant une technique de dépôt à faible coût, c'est la méthode du dépôt chimique en solution.

## II.1. Technique CBD :

### II.1.1 Pourquoi utiliser la technique du bain chimique CBD ?

Economique, simple et recommandée pour le dépôt de large surface, sont les trois caractéristiques incontestables qui font de la technique de dépôt par bain chimique le choix le plus rationnel [1,2]. Mieux encore, MORALES-ACEVEDO et *al.* [3] ont effectué une étude comparative des films minces de CdS préparés par différentes techniques: ablation laser (LA), «close space vapor transport» (CSVT), pulvérisation cathodique (sputtering) et CBD, ils ont conclu que le film CdS élaboré par la méthode CBD constituait le meilleur partenaire de CuInSe<sub>2</sub>, CuInS<sub>2</sub>, CdTe, pour la réalisation des hétérojonctions. En effet, des rendements correspondant aux records mondiaux réalisés au NREL excédant 19,5% ont été obtenus pour les hétérojonctions ZnO/CdS/Cu(Ga, In)Se<sub>2</sub> [4,5] et CdS/CdTe [6] avec de faibles épaisseurs de CdS.

### II.1.2 Principe Générale de la déposition par bain chimique :

La technique CBD est l'une des plus anciennes méthodes, elle a été utilisée dès 1910 [7], A l'époque, elle était utilisée pour déposer des films minces de PbS.

Le dépôt chimique en solution ou Chemical Bath Déposition (CBD) est l'analogue du dépôt chimique en phase vapeur (CVD). La réaction entre les précurseurs dissous, généralement en solution aqueuse, a lieu à basse température (< 100 °C). La CBD a souvent été utilisée pour le dépôt de films semi-conducteurs de chalcogénures, principalement des sulfures et des séléniures, mais depuis le milieu des années 1970 et particulièrement dans les années 1990,

des travaux concernant l'extension de cette technique à l'étude de la croissance d'oxydes ont été publiés [8,9].

La CBD consiste à former un film solide en contrôlant la précipitation d'un composé sur un substrat adapté par une simple immersion dans un bain où, comme pour la CVD, tous les précurseurs chimiques sont dissous en même temps. Contrairement aux techniques sous vide, la CBD est une technique peu onéreuse. L'appareillage consiste en une simple plaque chauffante munie d'un agitateur magnétique, couplée à une sonde de contrôle de température (ou à un simple thermomètre). Les précurseurs employés sont d'utilisation courante et relativement bon marché. Comme la recommandation spécifique sur la nature où les propriétés du substrat ne sont pas exigées, une large variété de substrats, comme les métaux, les céramiques et les polymères, peut être utilisée. Les faibles températures de dépôt (<100 °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 [8,10], comme c'est le cas pour l'élaboration de couches minces de CdS pour les cellules photovoltaïques CIGS (CuIn(Ga)Se<sub>2</sub>) sur des surfaces allant jusqu'à 1 m<sup>2</sup> [11].

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

Dans le cas où une réaction de dissociation des précurseurs a lieu et qu'un élément chimique est échangé, la méthode est souvent simplement appelée « Chemical Bath Déposition (CBD) » [12].

### **II.1.3.Mécanisme de formation des couches minces du CdS :**

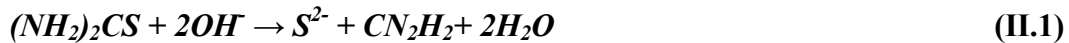
On ce chapitre, en préparer le couche mince CdS, en utilisé le carbonate de cadmium (CdCO<sub>3</sub>) et thiouree (SC(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, avec l'ammoniaque (NH<sub>3</sub>) et acide sulfurique (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).

La formation des couches minces du sulfure de cadmium par utiliser la méthode de CBD est basée sur deux mécanismes importances [13] :

- Mécanisme hétérogène: La formation du CdS se fait sur le substrat sous forme de petites cristaux jaunes au déclenchement du processus et ceci suivant le mécanisme ion par ion. Ce processus est favorisé par une préparation adéquate de la surface du substrat en verre en procédant à un bon nettoyage. La croissance de CdS est plus effective sur un substrat cristallin et sur un substrat amorphe.
- Mécanisme homogène: Dans ce cas, la formation du CdS a lieu au sein du volume du bain selon le mécanisme cluster par cluster et non ion par ion formant ainsi des films de mauvaise qualité et de faible adhérence.

#### II.1.4. Procédé de croissance par CBD et mécanismes réactionnels :

Le dépôt par bain chimique (CBD) consiste à obtenir une couche mince à la surface d'un substrat par la réaction de précurseurs chimiques en solution. Pour obtenir le CdS, il faut donc nécessairement amener du soufre et du cadmium. L'apport du soufre est assuré par la thiourée  $(NH_2)_2CS$ , qui en milieu basique, forme les ions sulfure  $S^{2-}$ . La cinétique de cette décomposition est lente et gouverne la vitesse de formation du CdS [14,15] :

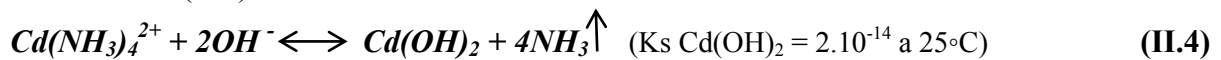


L'apport de cadmium est réalisé par la dissociation en solution d'un sel de cadmium, typiquement le carbonate de cadmium. Ce dernier se dissocie par l'acide sulfurique pour fournir des ions  $Cd^{2+}$ .

Afin d'éviter la précipitation du  $Cd^{2+}$ , il est nécessaire d'ajouter un agent complexant en excès, typiquement l'ammoniaque  $NH_3$ . Il se forme alors le complexe tetraaminocadmium II  $Cd(NH_3)_4^{2+}$ . Un équilibre s'établit entre la forme complexée et précipitée du cadmium [16] :



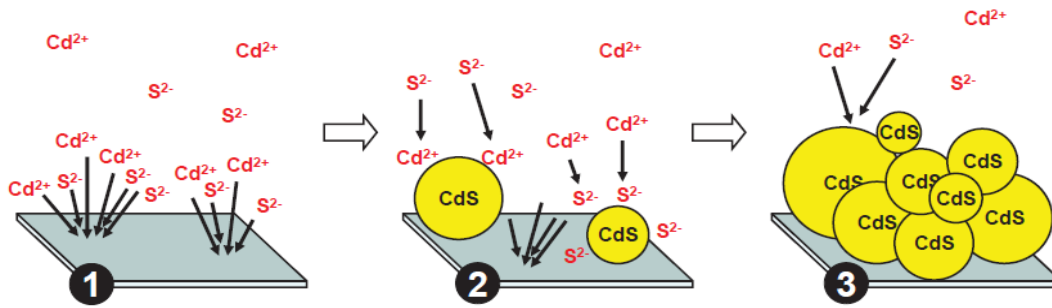
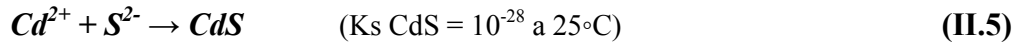
Toutefois, en milieu basique, les ions  $Cd^{2+}$  précipitent pour former le dihydroxyde de Cadmium  $Cd(OH)_2$  :



Le CdS peut ensuite être obtenu suivant deux modes de croissance principaux, selon le pH, la température du bain et les concentrations des réactifs. La réaction de formation du sulfure de cadmium peut être réalisée par un processus ion par ion ou cluster par cluster (aussi nommé processus hydroxyde-cluster). Ces deux mécanismes peuvent se produire en phase homogène, i.e. en solution, ou en phase hétérogène, i.e. au contact du substrat [15]. Ils ne sont pas équivalents et conduisent à des couches de morphologies différentes.

### II.1.4.1. Croissance ion par ion du CdS :

La croissance ion par ion implique la participation simultanée d'un ion sulfure et d'un ion cadmium II:



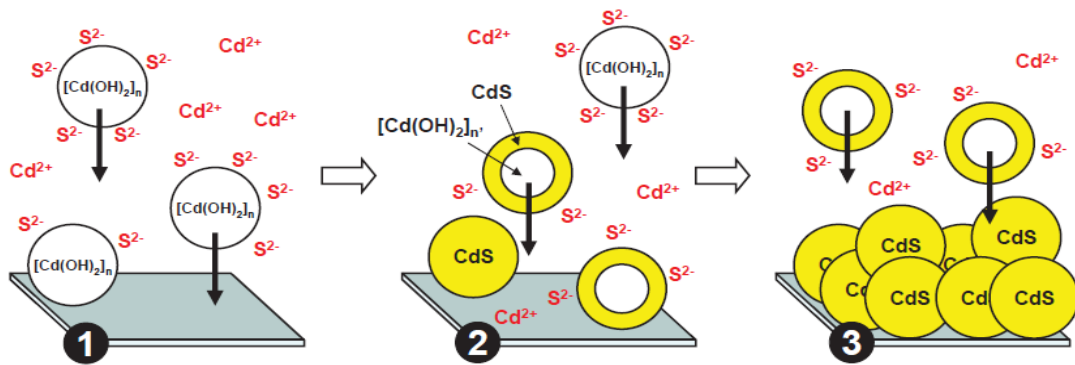
**Figure II.1:** Principe de la croissance ion par ion du CdS. 1- Les ions  $\text{Cd}^{2+}$  et  $\text{S}^{2-}$  diffusent à la surface du substrat où ils nucléent sur des sites énergétiquement favorables, 2- Les cristaux de CdS se développent à partir des nucléi par adsorption/réactions des ions, 3- La couche finale est formée de grains de tailles différentes soudées entre eux par des forces de Van der Waals.

Dans ce mécanisme réactionnel, les ions  $\text{Cd}^{2+}$  et  $\text{S}^{2-}$  réagissent préférentiellement sur des centres de nucléation présentant une faible barrière énergétique. Toute impureté ou défaut de surface constitue un site énergétiquement favorable ou peut débiter la formation de nucléé de CdS (fig II.1-1) [15]. La croissance se poursuit ensuite sur ces mêmes nucléi car ces derniers catalysent la réaction qui requiert alors moins d'énergie. Ainsi, des ions de la solution viennent s'adsorber en surface des noyaux de CdS ou ils attirent, par attraction électrostatique, les ions de charges opposées (fig II.1-2). La croissance se produit ainsi jusqu'à ce que les ions  $\text{Cd}^{2+}$  et  $\text{S}^{2-}$  n'aient plus accès aux centres de nucléation, à cause du désordre morphologique génère ou bien à cause d'espèces adsorbées non réactives. Le développement de la croissance continue alors dans des directions différentes ou sur d'autres centres de nucléation. Les particules de CdS formées adhèrent entre elles par attraction de dipôles induits, i.e. par forces de Van der Waals. Le matériau résultant est alors polycristallin et composé de grains de tailles différentes (figII.1-3).

### II.1.4.2. Croissance cluster par cluster du CdS :

Le processus cluster par cluster est une réaction de substitution ou des ions sulfures, adsorbés sur des colloïdes de dihydroxyde de cadmium, s'échangent avec les ions  $\text{OH}^-$  du volume pour former le CdS [15].

Les données thermodynamiques des réactions (II.3) et (II.5) indiquent une formation très favorable du CdS au profit du  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  ( $K_{\text{CdS}} > K_{\text{Cd}(\text{OH})_2}$ ). La réaction de conversion de  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  en CdS est alors rendue possible car son énergie libre est négative :



**Figure II.2:** Principe de la croissance cluster par cluster du CdS. **1-** Les colloïdes d'hydroxyde de cadmium collent à la surface du substrat et réagissent avec les ions sulfures, **2-** Ces derniers se substituent aux ions  $\text{OH}^-$  jusqu'à conversion complète du  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  en CdS, **3-** La couche formée est généralement composée de cristaux de dimensions similaires.

Dans ce mode de croissance, la nucléation est plus favorable car une phase solide est déjà présente en solution. Généralement, les conditions chimiques sont telles que des colloïdes de  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  sont formés dans le bain et collent ensuite au substrat (fig II. 2-1). Cependant, lorsque le pH est légèrement inférieur à celui nécessaire pour la précipitation du dihydroxyde de cadmium, les colloïdes se forment directement au contact du substrat et pas ou peu en volume. Les ions sulfures  $\text{S}^{2-}$  s'adsorbent ensuite à la surface du  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  ou ils se substituent aux ions  $\text{OH}^-$ . L'échange ionique est supposé se produire de la surface vers le cœur du colloïde jusqu'à conversion complète du dihydroxyde de cadmium en sulfure de cadmium (fig II.2-2) [15].

Comme dans le processus ion par ion, les particules de CdS obtenues adhèrent entre elles pour former une couche. Cependant, pour une croissance de type hydroxyde-*cluster* uniquement, la taille des grains n'est pas supposée varier significativement puisqu'elle est déterminée par la dimensions des colloïdes de Cd(OH)<sub>2</sub> (fig II. 2-3). Il en résulte généralement des couches peu rugueuses et de meilleure transmission optique.

## II.2. Techniques de caractérisation :

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

Pour aboutir à cette tâche d'optimisation des conditions expérimentales d'élaboration des couches minces CdS, il est nécessaire d'effectuer différentes caractérisations et étudier l'influence des paramètres de déposition. Les diverses techniques d'analyse des couches utilisées dans ce travail sont [17] :

- ✓ La spectrophotométrie UV-Visible, pour l'étude de la transmittance,
- ✓ La spectrophotométrie IF mesure de la longueur d'onde et de l'intensité d'absorption de la lumière,
- ✓ La diffraction de rayons X (DRX), pour la caractérisation structurale.

### II.2.1. Caractérisation Optique :

Récemment, la technologie photovoltaïque basée sur les matériaux semi-conducteurs binaires a connu un succès afin de rendre compétitive l'énergie solaire. Dans ce sens, les propriétés optiques d'un matériau en couches minces jouissent d'une très grande importance.

On peut utiliser les méthodes optiques qui analysent les propriétés optiques du matériau telles que; les mesures de transmittance et de réflectance, et les mesures éllipsométriques. Ces mesures spectroscopiques permettent de déterminer l'épaisseur du matériau, le gap optique et l'indice de réfraction [18].

#### II.2.1.1.Spectroscopie UV-Visible :

Les domaines de la spectroscopie sont généralement distingués selon l'intervalle de longueur d'onde dans lequel les mesures sont réalisées. On peut distinguer les domaines suivants : ultraviolet-visible, infrarouge et micro-onde.

Dans notre cas, nous avons utilisé un spectrophotomètre enregistreur à doubles faisceaux, dont le principe de fonctionnement est représenté sur la figure II.3, par lequel nous avons pu tracer des courbes représentant la variation de la transmittance, en fonction de la longueur d'onde dans le domaine de l'UV-visible et proche de l'infrarouge (200-800nm).

En exploitant ces courbes, il est possible d'estimer l'épaisseur du film, et de déterminer ses caractéristiques optiques ; le seuil d'absorption optique, le coefficient d'absorption, la largeur de la bande interdite, l'énergie d'Urbach et l'indice de réfraction [19,20].

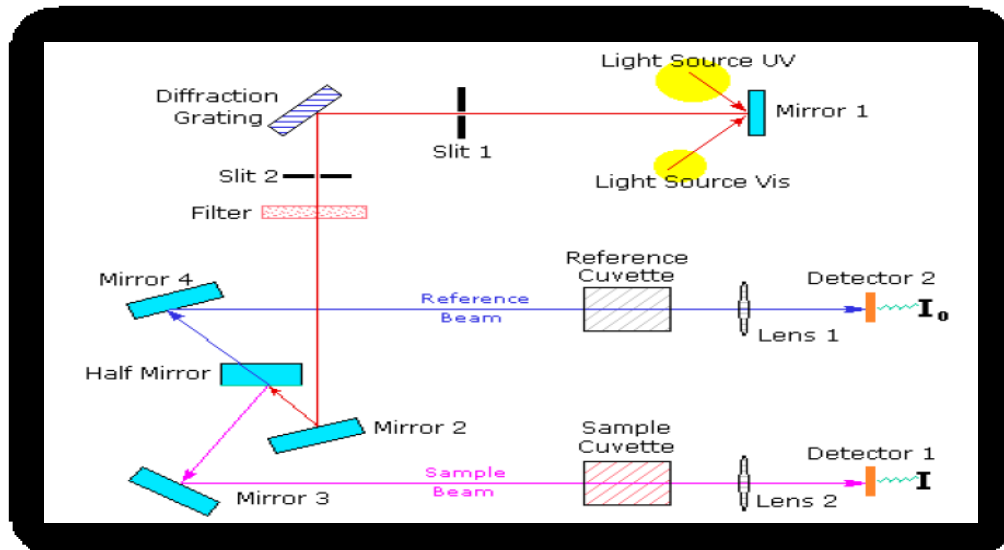


Figure II.3 : Représentation schématique du spectrophotomètre UV-Visible [21].



Figure II.4 : Dispositif expérimental de la spectroscopie UV-visible.

### II.2.1.2. Mesures des propriétés optiques :

L'aspect le plus important d'une caractérisation de couche mince est l'étude de ses propriétés optiques (la transmittance, le gap d'énergie, l'épaisseur). Pour cela, ces propriétés optiques du CdS ont été mesurées à l'aide d'un spectromètre de transmission [22].

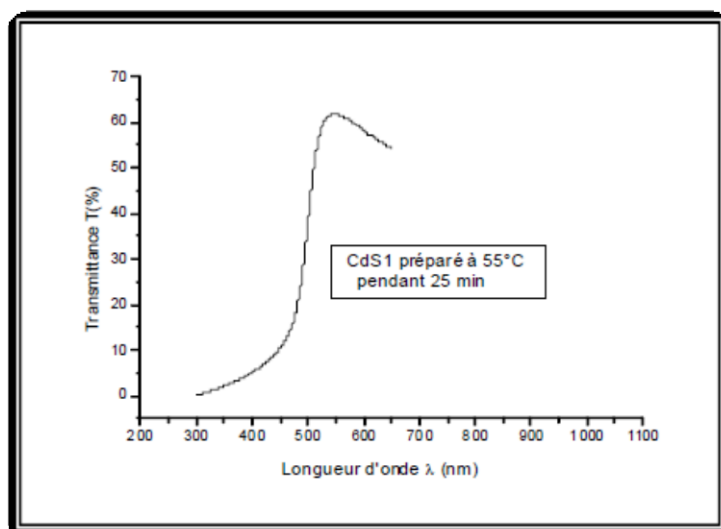
#### a. Spectre de Transmission:

Pour déterminer la transmittance de nos couches minces de CdS, nous avons utilisé un Spectrophotomètre UV-Vis de type (UV- SHMATZU 1800) à double faisceau, l'un pour la référence (le verre: parce qu'il n'absorbe pas la lumière dans le domaine spectral), l'autre pour l'échantillon (le verre + la couche mince de Sulfure de Cadmium); la gamme spectrale s'étend de la longueur d'onde  $\lambda = 200$  à  $900$  nm avec une résolution de  $5$  nm. Les spectres obtenus donnent la variation relative de la transmittance  $T(\%)$  en fonction de la longueur d'onde  $\lambda$  (nm).

Dans la figure II.5, nous avons rapporté de spectre typique de transmittance de film CdS déposée par la technique CBD.

Les films déposés par évaporation thermique et pulvérisation sont caractérisés par la présence des franges d'interférence dans leurs spectres de transmittance dans la longue gamme de longueurs d'onde, dont ces franges sont rarement observées dans les spectres de transmittance des films préparés par CBD.

Ceci indique que les films déposés par CBD ont parfois des surfaces rugueuses comparées à celles des films déposés par d'autres techniques [23].



*Figure II.5: Spectre typique de transmittance d'une couche mince de CdS préparé à  $55$  °C pendant  $25$  min [23].*

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

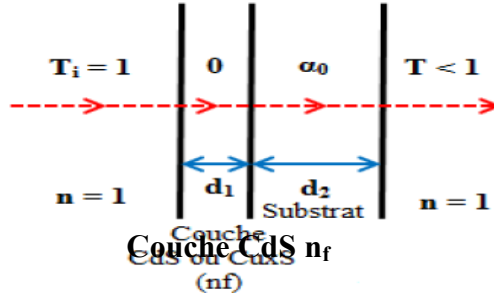


Figure II.

parent [24].

L'absorbance  $A(\lambda)$  d'un faisceau lumineux monochromateur d'intensité  $I_0$ , par un milieu isotrope est défini par la loi de Beer-Lambert. Comme une entité proportionnelle à la longueur  $\ell$  (cm) du trajet optique suivi par le faisceau et la concentration  $c$  (mol.  $L^{-1}$ ) des espèces absorbantes en solution:

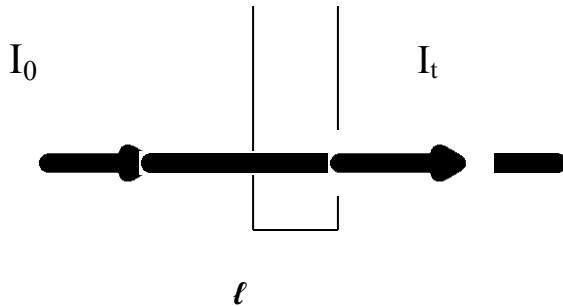
$$A(\lambda) = -\log_{10} \left( \frac{I_t}{I_0} \right) \tag{II. 7}$$

Avec  $I_t$  l'intensité transmise définie par :

$$I_t = I_0 e^{-\alpha l c} = I_0 10^{-\varepsilon \lambda l c} \tag{II. 8}$$

$$\alpha = \ln(10) \varepsilon \lambda \tag{II. 9}$$

$\alpha$  est le coefficient d'absorption ( $m^3 \cdot Mol^{-1} \cdot Cm^{-1}$ ). On peut donc en déduire l'expression de l'absorbance en fonction de l'épaisseur  $\ell$  de la cuve et la concentration  $c$  de la solution étudiée.



$$A(\lambda) = \varepsilon \lambda l c \tag{II. 10}$$

$\varepsilon \lambda$  est le coefficient d'extinction optique ou molaire ( $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$ ).

Pour déterminer le coefficient d'absorption ( $\alpha$ ), nous avons utilisé la relation de Bouguer-Lambert-Beer ou souvent appelée tout simplement ; la loi de Beer [25] :

$$T = e^{-\alpha d} \tag{II. 11}$$

$T$  est la transmission ou la transmittance,  $\alpha$  est le coefficient d'absorption du film,  $\lambda$  est la longueur d'onde de la lumière incidente, et  $d$  est l'épaisseur de film.

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

$$\alpha \text{ (cm)}^{-1} = \frac{1}{d \text{ (cm)}} \ln \left( \frac{100}{T(\%)} \right) \quad (\text{II.12})$$

Cette relation approximative est établie, en négligeant la réflexion à toutes les interfaces; air/couche, air/substrat et couche / substrat [26]. Connaissant l'épaisseur de la couche,  $d$ , il est donc possible de déterminer le coefficient d'absorption pour chaque valeur de la transmittance qui correspond à une énergie.

### b. Gap optique:

Un cristal est défini par une structure ordonnée composée d'un réseau périodique parfait. Un électron appartenant à un atome ressent alors le potentiel des autres atomes du réseau. Le modèle simple du puits de potentiel créé par un atome seul est modifié par ce réseau périodique et l'électron n'est plus localisé autour de son atome. Les électrons du solide ont une probabilité non nulle de présence dans tout le cristal. Cet ordre à longue distance conduit à l'existence de bandes de conduction et de bandes de valence séparées par une bande d'énergie interdite appelé gap en anglais. Ces bandes d'énergies sont représentées par des densités d'état ( $g(E)$ ), qui définissent le nombre d'états d'électron par unité énergie par électron à d'énergie  $E$  en fonction de l'énergie dont les bords sont paraboliques comme le montrent dans la figure II.7 [27].

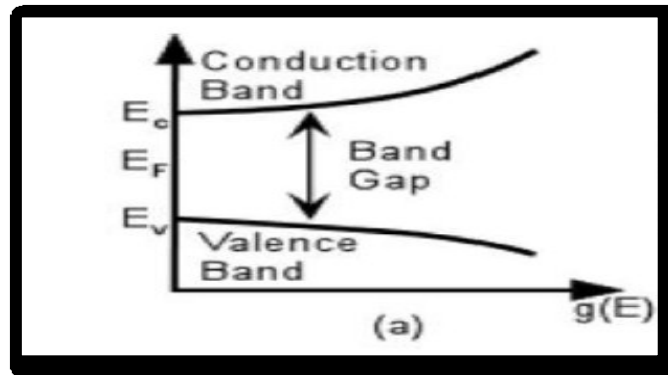


Fig.II.7 : Représente l'énergie de gap d'un semi-conducteur cristallin [28].

- **Détermination de Gap optique**

Dans le domaine de forte absorption pour un gap direct tel que celui du CdS,  $\alpha$  s'exprime en fonction du gap ( $E_g$ ) selon l'équation de Tauc suivante [29,30] :

$$\alpha(h\nu) = A(h\nu - E_g)^{1/2} \quad (\text{II.13})$$

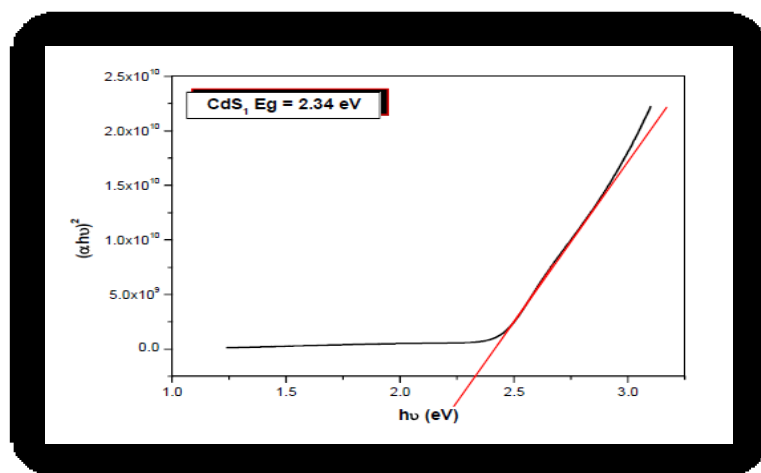
A : constant.

$E_g$  [eV] : gap optique.

$h\nu$  : l'énergie d'un photon

En balayant tout le domaine d'énergie on a tracé  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  en fonction de l'énergie d'un photon

$E = h\nu$  (sachant que  $\frac{h\nu}{\lambda} = \frac{12400}{\lambda(\text{\AA})}$ ) et que l'on prolonge la partie linéaire de  $\alpha^2$  jusqu'à l'axe des abscisses (c'est-à-dire pour  $\alpha^2 = 0$ ), on obtient la valeur de  $E_g$ .



**Figure II.8** : Détermination du gap d'énergie par l'extrapolation à partir de la variation de  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de  $h\nu$  pour une couche mince de CdS [24].

### II.2.1.2. Spectroscopie Infra-rouge :

Pour déterminer la formule développée d'une molécule, on peut utiliser diverses méthodes :

- Des méthodes chimiques : on utilise des réactions qui permettent de mettre en évidence la présence de groupements caractéristiques. Cette méthode ne permet toutefois pas de déterminer la place des groupements dans la chaîne carbonée.
- Des méthodes physiques, le plus souvent spectroscopiques qui ont l'avantage d'être rapide, de nécessiter que quelques mg de produits. Mais elles nécessitent un appareillage coûteux.

La spectroscopie infrarouge est la mesure de la longueur d'onde et de l'intensité d'absorption de la lumière mi- infrarouge par un échantillon. Le mi- infrarouge possède suffisamment d'énergie pour exciter les vibrations moléculaires à des niveaux d'énergie plus hauts. La longueur d'onde des bandes d'absorption infrarouge est caractéristique de types spécifiques de liaisons chimiques et la spectroscopie infrarouge trouve sa plus grande utilité dans l'identification de molécules organiques et organométalliques [31].

### II.2.1.2.1. Principe du spectrophotomètre infrarouge :

Le spectrophotomètre IR dispose d'une source de rayonnement infrarouge, d'un réseau Optique et d'un système permettant de diviser le faisceau en deux (l'un servant de référence et l'autre est utilisé pour analyser la substance étudiée) et enfin d'un photomètre transformant l'énergie reçue en énergie électrique. Le photomètre est couplé à un enregistreur. Les positions des bandes d'adsorption d'un spectre IR sont repérées soit en longueur d'onde (nm) soit en nombre d'onde  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ). Le système de détection mesure la différence d'énergie entre les deux faisceaux et émet un signal proportionnel à cette différence. L'intensité absorbée est d'autant plus grande que la variation est importante [32]. L'absorption de ce rayonnement infrarouge par cette substance, dépend de ses constituants et du type de liaisons qui les relie.



*Figure II. 9 : Image du spectrophotomètre Infrarouge [32].*

### II.2.1.2.2. Principe de la spectroscopie infrarouge :

#### a. Vibration moléculaire :

La molécule, assemblage non rigide d'atomes, ressemble à un système de balles (les atomes), liées les unes aux autres par des ressorts de constante de raideur plus ou moins grande (les liaisons) dont les vibrations apparaissent à des fréquences déterminées  $\nu$ .

Pour une liaison covalente A-B, modélisée par deux balles de masses  $m_A$  et  $m_B$ , liées par un ressort de constante de raideur  $k$ , la fréquence de vibration  $\nu$  vérifie [32] :

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (\text{II.13})$$

$$\text{Avec } \mu = \frac{m_A \cdot m_B}{m_A + m_B} \text{ (la masse réduite du système)} \quad (\text{II.14})$$

Donc la loi de Hooke est :

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (\text{II.15})$$

Ou :

$c$  : la célérité de la lumière

$k$  : constante de force de la liaison

$\nu$  : fréquence de la vibration

$m_A$  et  $m_B$  : masse d'atome A et B respectivement

### b. Modes de vibration:

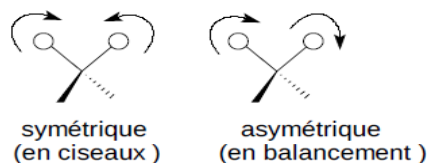
En première approximation, on peut considérer qu'il existe deux types de vibrations fondamentales dans la molécule :

- les vibrations de valence ou d'élongation : vibrations entre deux atomes donnés au cours desquelles la distance interatomique varie selon l'axe de la liaison [32]

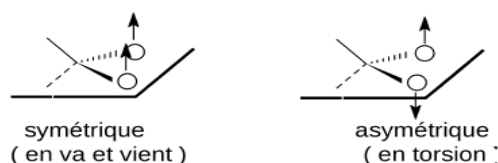


- les vibrations de déformation angulaire : vibrations au cours desquelles l'angle formé par deux liaisons contiguës varie. On distingue [32] :

Les vibrations de déformation dans le plan notées  $\delta$  (*d.p.*)



Les vibrations de déformation hors du plan notées  $\delta$  (*h.p.*)



**Figure II.10:** Schéma représente les vibrations de déformation angulaire [32].

#### I.2.1.2.3. Instrumentation :

Un spectrophotomètre infrarouge est un instrument qui fait passer une lumière infrarouge à travers une molécule organique et qui produit un spectre qui contient une courbe de la quantité de lumière transmise sur l'axe vertical contre la longueur d'onde de la radiation infrarouge sur l'axe horizontal.

Dans le spectre infrarouge, les pointes d'absorption sont orientées vers le bas parce que l'axe vertical est le pourcentage de transmittance de la radiation à travers l'échantillon. L'absorption de la radiation abaisse la valeur du pourcentage de transmittance. Puisque toutes les liaisons dans une molécule organique interagissent avec la radiation infrarouge, le spectre IR fournit une quantité considérable de données structurales.

Il existe quatre types d'instruments pour la mesure de l'absorption infrarouge :

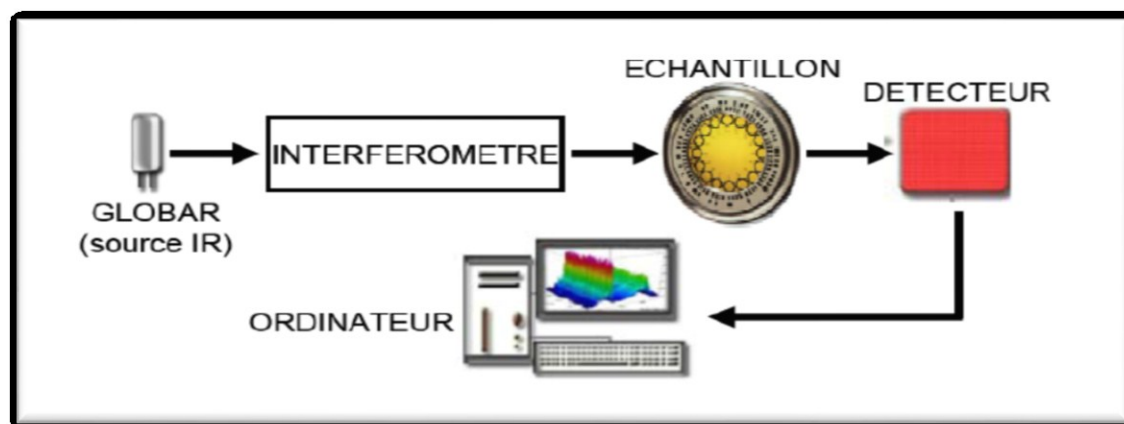
- Spectrophotomètres IR à dispersion réseau pour des mesures qualitatives
- Photomètres non dispersifs pour la détermination quantitative des espèces organiques dans l'atmosphère
- Les photomètres à réflectance pour l'analyse des solides
- Les instruments infrarouges par transformée de Fourier (IRTF) pour les mesures qualitatives et quantitatives [31].

### II.2.1.2.3.1.Spectromètres à transformée de Fourier (FT-IR) :

#### II.2.1.2.3.1.1.Fonctionnement du spectromètre FT-IR :

Un spectromètre FT-IR comporte essentiellement cinq parties (Fig II.11) :

- Une source lumineuse,
- Un dispositif permettant de générer les interférences : l'interféromètre,
- Un compartiment échantillon qui permet d'accueillir plusieurs types d'accessoires (porte-échantillon) dépendant du mode de mesures utilisé (réflexion ou transmission),
- Un détecteur ou capteur photosensible,
- le convertisseur analogique numérique qui interroge le détecteur à des intervalles réguliers et transforme le signal analogique en un signal numérique manipulable par le système informatique [33].



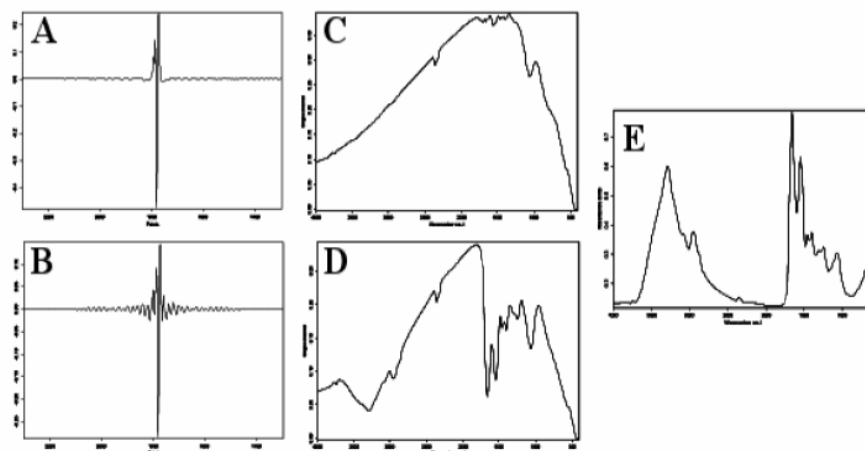
*Figure II.11 : Schéma de principe d'un spectromètre FT-IR [33].*

#### II.2.1.2.3.1.2.Génération du spectre FT-IR :

Le processus de génération du spectre de l'échantillon comporte 4 étapes (Fig 12):

- 1 - enregistrement d'un interférogramme simple-faisceau de référence sur le support porte échantillon.
- 2 - enregistrement d'un interférogramme simple-faisceau de l'échantillon.

- 3 - transformation de Fourier inverse des interférogrammes et opérations post- Fourier.  
 4 - calcul du spectre d'absorbance (ou de transmittance) à partir des spectres simple faisceau [33].



*Figure II. 12 : Génération du spectre FT-IR [33].*

- (A) Interférogramme de référence, (B) Interférogramme échantillon, (C) Spectre (B) simple faisceau de référence, (D) Spectre simple faisceau échantillon, (E) Spectre en absorbance [33].

#### II.2.1.2.4. Présentation de l'échantillon:

Il est possible de faire des spectres de solides, de liquides ou de gaz. Suivant l'état de l'échantillon, on utilise soit des pastilles à base de KBr, soit des cuves, soit on dépose une goutte de liquide entre deux lames de KBr.

➤ **Cas des solides :**

Les pastilles sont généralement faites d'un mélange de l'échantillon (de 0,1 à 1%) sous forme de poudre mélangée à du Bromure de Potassium (KBr) qui est transparent aux rayonnements IR dans la zone  $4000 \text{ cm}^{-1}$  à  $500 \text{ cm}^{-1}$ , le tout finement broyé et mélangé dans un mortier de manière à être homogène. Le mélange est pressé à environ 10 tonnes dans une pastilleuse.

➤ **Cas des liquides :**

Les liquides peu visqueux et volatils sont introduits dans une cuve fermée d'épaisseur déterminée. Les liquides visqueux et peu volatils sont déposés entre deux lames de KBr [33].

Les valeurs des fréquences de vibrations de certaines fonctions sont regroupées dans le tableau suivant :

Groupe	liaison	Nombre d'onde	Vibration	Intensité
Alcools	O-H	3640	Elongation	Intense et large
Nitrite	-C≡N	2260-2210	élongation	Moyenne à forte
Alcène	C=C	1645	Elongation	Moyenne
Alcyne	C≡C	2150-2100	élongation	Faible
Acide	O-H	1380-1280	Déformation dans le plan	Moyenne
Amines	C-N	1360-1180	Elongation	Moyenne et faible

*Tableau II.1 : Tables standard de la vibration des molécules d'infrarouge [33].*

### II.2.2. Caractérisation structural:

La caractérisation structurale des solides cristallins peut se faire par plusieurs moyens et en particulier par la diffraction des rayons X [21].

#### II.2.2.1. Diffraction de rayons X (DRX) :

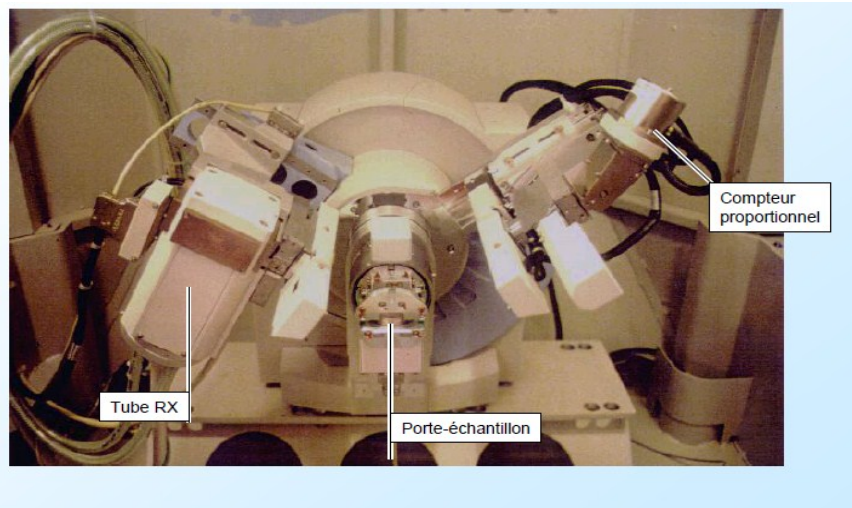
La diffraction des rayons X est la plus ancienne et la puissante méthode d'analyse de la structure des matériaux, avec une profondeur de pénétration supérieure de 10  $\mu\text{m}$  et une résolution en profondeur de 200  $\text{\AA}$ .

La diffraction des rayons X (DRX) est une méthode universellement utilisée pour identifier la nature et la structure des produits cristallisés. Cette méthode ne s'applique, jusqu'à récemment, qu'à des milieux cristallins (roches, cristaux, minéraux, pigments, argiles...) présentant les caractéristiques de l'état cristallin, c'est-à-dire un arrangement périodique et ordonné des atomes dans des plans réticulaires ( $hkl$ ) tridimensionnels. La méthode permet ainsi clairement de distinguer les produits amorphes (verres...) des produits cristallisés. La diffraction des rayons X sur poudre est une méthode d'analyse de phases non destructive. Au début de son introduction (années 1910), la diffraction des rayons X était utilisée surtout pour déterminer les structures des cristaux.

Elle permet également d'étudier les conditions de formation de phases, leur évolution en

fonction de la température ou de l'atmosphère, donc de connaître le comportement d'un matériau dans les conditions d'utilisation telles que la température, le balayage gazeux, etc. D'autres applications de la diffraction des RX ont été aussi développées. On citera :

- La détermination des macro-contraintes et micro-contraintes résiduelles,
- La détermination du degré de texture ou d'orientation préférentielle,
- L'analyse des dépôts en films minces, jusqu'à quelques centaines d'angströms (diffraction en incidence rasante),
- L'analyse des couches minces par réflectométrie, ...etc [34].



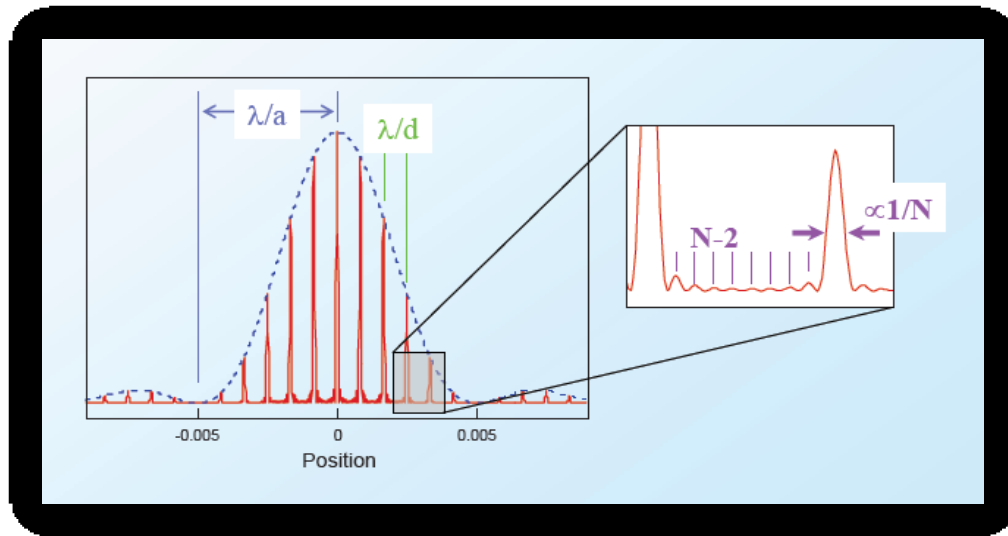
*Figure II.13 : Schéma d'exemple de diffractomètre de laboratoire [35].*

#### II.2.2.2. Utilisation la diffraction du RX :

- On peut déterminer les caractéristiques du réseau :  $a$ ,  $d$ ,  $N$ , transmittance des fentes. à partir de la figure de diffraction.

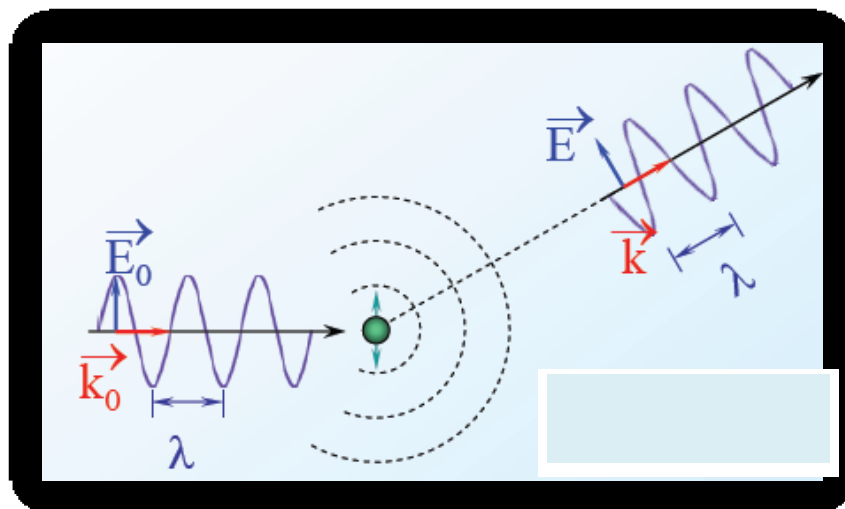


*Figure II.14 : Schéma qui représente la caractéristique de réseau [35].*



**Figure II.15 :** Diagramme de diffraction de RX [35].

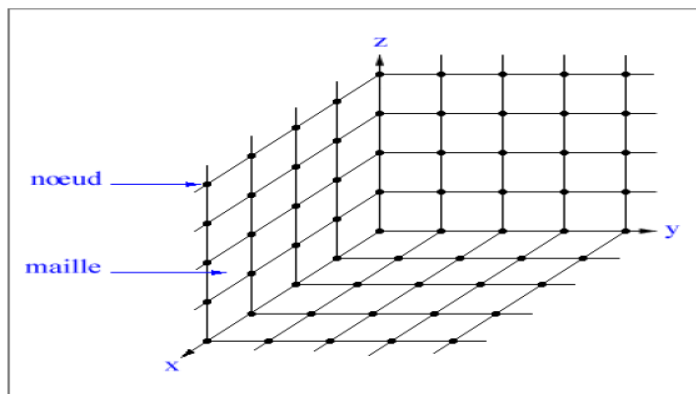
- Diffusion par un électron: Diffusion élastique des rayons X par un électron libre (*diffusion cohérente de Rayleigh*) [35].



**Figure II.16 :** Schéma de diffusion de RX par un électron [35].

### II.2.2.3: Principe Diffraction des RX par les cristaux :

Les corps cristallins peuvent être considérés comme des assemblages de plans réticulaires plus ou moins denses. Les plans contiennent les atomes (figII.17) : certains plans contiennent bien plus d'atomes que d'autres en fonction de la formule chimique du minéral. Ces plans réticulaires sont séparés par des distances caractéristiques ( $d$ ) selon la nature du cristal ou du minéral considéré. Trois ou quatre distances réticulaires bien choisies permettent une reconstitution du réseau cristallin du minéral [36].

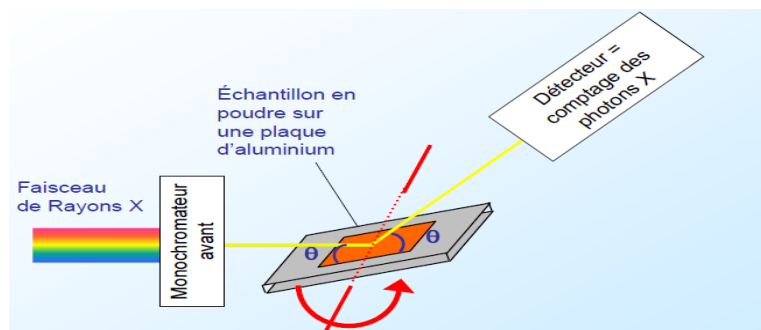


**Figure II.17 :** Organisation tri - périodique d'un cristal [36].

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

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

Le diffractogramme est un enregistrement de l'intensité diffractée en fonction de l'angle  $2\theta$  formé avec le faisceau direct (figII.18). L'étude du diffractogramme permet de remonter à un grand nombre d'informations sur les caractéristiques structurales et microstructurales de l'échantillon telles que les structures cristallines, la taille des cristallites, les taux de défauts structuraux, les macros et micro-contraintes et la présence d'une texture [37].



**Figure II.18 :** Principe d'une diffraction de rayon X [35].

Les positions angulaires des raies de diffraction sont caractéristiques des paramètres du réseau cristallin. L'étude des positions des raies de diffraction permet donc de remonter au réseau cristallin de chacune des phases cristallisées de l'échantillon. Une fois le réseau déterminé, les positions angulaires des raies permettent de calculer les distances interréticulaires des plans atomiques diffractant et ainsi d'accéder aux paramètres de maille. Les positions et intensités des raies de diffraction de la plupart des matériaux connus ont été étudiées et elles sont répertoriées dans des bases de données. La comparaison d'un diffractogramme expérimental avec ces données permet de retrouver la nature de chaque phase constitutive de l'échantillon [37].

#### II.2.2.4. La loi de Bragg :

Bragg proposa une explication des angles observés pour les faisceaux diffractés par un cristal. Il y a diffraction d'un rayonnement X par un milieu cristallin, lorsque les rayons réfléchis par deux plans voisins de même famille de plan (hkl) ont une différence de marche d'un nombre entier de longueurs d'onde.

$$\delta = n \lambda \quad (\text{II.9})$$

Où

$\delta$ : est la différence de marche entre deux rayons réfléchis sur deux plans voisins.

$\lambda$ : est la longueur d'onde du rayon X incident  $\theta$ .

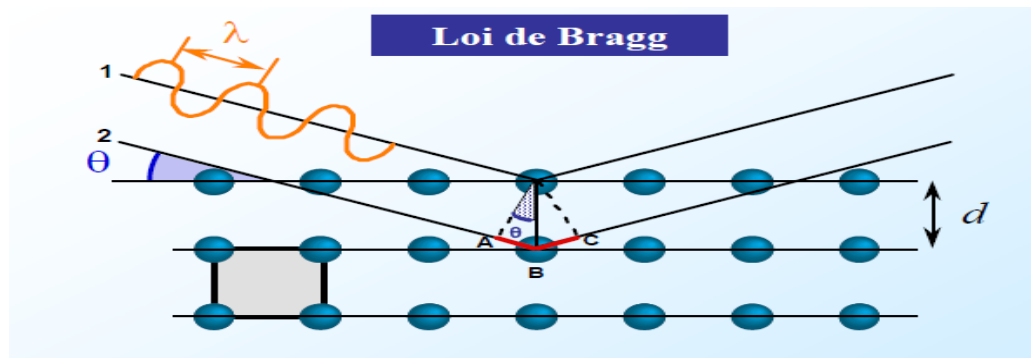


Figure II.19: Schéma de diffraction de Bragg [35].

Différence de chemin parcouru entre les ondes 1 et 2:

$$\delta = AB + BC = 2 AB$$

$$\text{or } AB = d \sin \theta$$

$$\text{donc } \delta = 2 d \sin \theta$$

Interférences constructives si différence de chemin parcouru =  $n \lambda$  donc

$$2d_{hkl} \sin(\theta) = n \lambda \quad (\text{II.10})$$

Où :  $\lambda$  est la longueur d'onde du rayonnement diffracté,  $n$  l'ordre de diffraction  $d$  (hkl) la distance inter-réticulaire du plan cristallographique correspondant et  $\theta$  l'angle qui est mesuré à partir du plan.

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

- ✓  $\theta$  fixé,  $\lambda$  variable : la méthode de LAUE.
- ✓  $\lambda$  fixé,  $\theta$  variable : la méthode du cristal tournant et la méthode des poudres[37].

### II.2.2.5. Détermination des propriétés structurales :

#### a. Mesure des distances inter-réticulaires :

En faisant varier l'orientation du cristal par rapport au faisceau de rayons X, on peut mesurer plusieurs  $d_{hkl}$ .

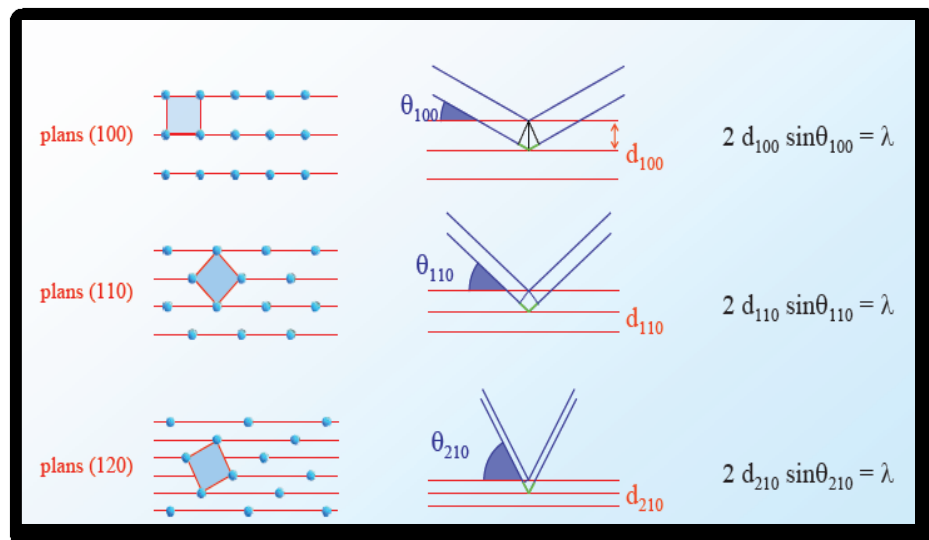


Figure II.20 : Schéma que représente la mesure des distances inter-réticulaires [35].

**b. les Indices de Miller :**

Miller utilise les Indices de Miller pour désigner les faces d'un cristal, qui sont déterminés de la manière suivante :

- on doit d'abord déterminer les paramètres ;
- il faut ensuite prendre l'inverse des paramètres ;
- et enfin réduire les trois fractions au plus petit dénominateur commun.

$$\left. \begin{array}{l} OA = 1/2a \\ OB = 1/2b \\ OC = C \end{array} \right\} hkl = 221$$

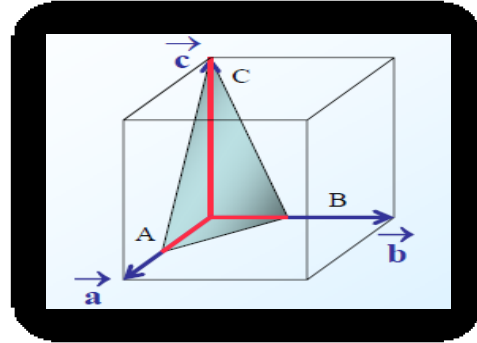


Figure II.21: Schéma qui représente les Indices de Miller [35].

Les exemples des plans cristallographiques montre dans la figure II.22.

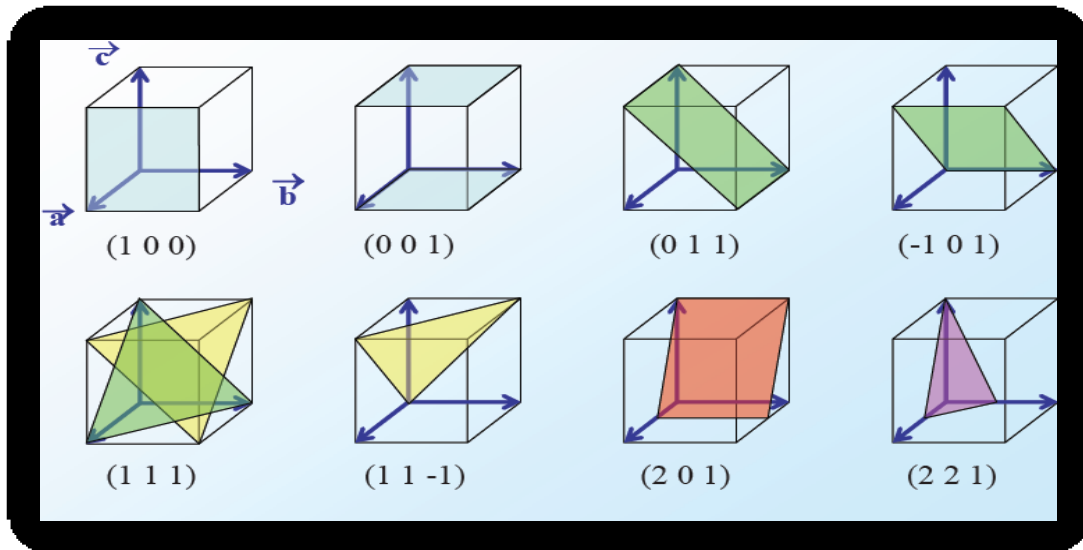
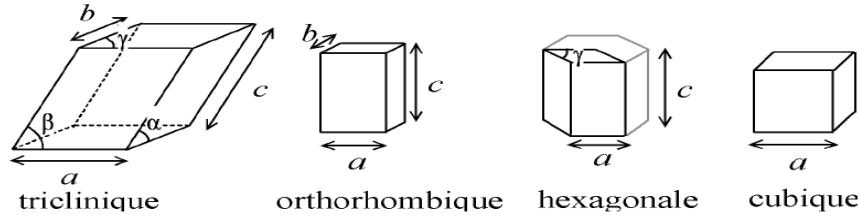


Figure II.22 : Exemple sur plans cristallographique [35].

**c. Paramètres de maille:**

Les paramètres de maille désignent les dimensions de la maille élémentaire. Dans le cas le plus complexe, le réseau triclinique, on a 6 paramètres : trois dimensions  $a$ ,  $b$  et  $c$ , et trois angles  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$ . Dans le cas du réseau cubique, on ne cite qu'un paramètre de maille,  $a$  (puisque  $a = b = c$ , et que  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ), dans le cas d'un orthorhombique, on n'en cite que

trois,  $a$ ,  $b$  et  $c$  (puisque  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ), et dans le cas de l'hexagonal, on en cite également trois,  $a$ ,  $c$  et  $\gamma = 120^\circ$  (puisque  $a = b$ , et que  $\alpha = \beta = 90^\circ$ ).



L'enregistrement du spectre de l'échantillon nous permettra de déterminer les paramètres de mailles. En effet à chaque angle de diffraction correspond un plan réticulaire ( $h, k, l$ ) et une distance  $d$  par la formule de Bragg. Or nous savons que pour une maille, il existe une relation reliant les plans ( $h, k, l$ ) et la distance inter réticulaire d'intervenir les paramètres de maille de l'échantillon.

Dans notre cas il s'agit de la maille hexagonale du CdS dont l'expression est donnée sous la forme suivante [38] :

$$d_{hkl} = \left( \frac{4h^2 + hk + k^2}{3a^2} + \frac{l^2}{c^2} \right)^{-\frac{1}{2}} \quad (\text{II. 10})$$

$a$  et  $c$  étant les paramètres de maille.

#### d. Détermination la taille des grains :

La taille des grains des différents échantillons a été déterminée à partir des spectres de diffractions de rayons X. La taille  $D$  des grains est calculée en utilisant la formule de Debye-Scherrer [39, 40]:

$$D = \frac{(0.9\lambda)}{\Delta(2\theta).\cos\theta} \quad (\text{II. 11})$$

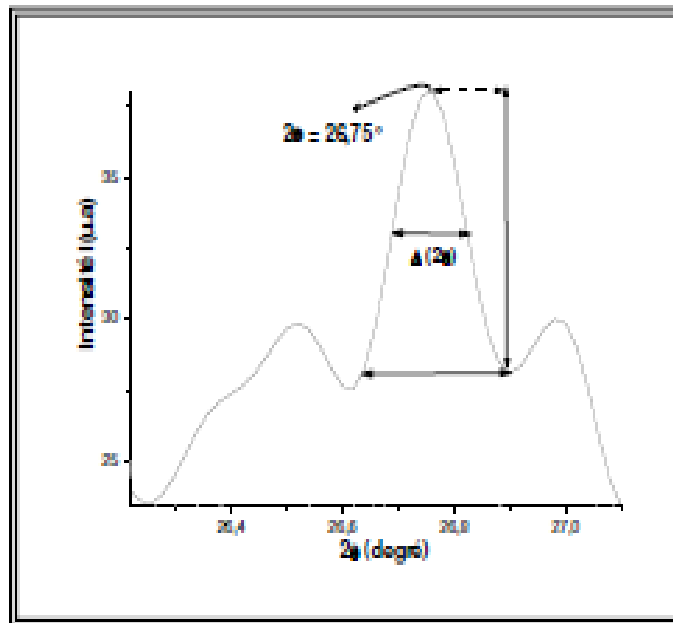
Où :

$D$  : Taille des grains en  $\text{\AA}$  ou en  $\text{nm}$ ;

$\lambda$  : Longueur d'onde du faisceau de rayons X;

$\theta$  : Angle de diffraction;

$\Delta(2\theta) = \beta$  : Largeur à mi-hauteur des pics les plus intenses en radiant.



**Figure II.24** : Détermination de la taille des grains à partir de la mesure de la largeur à mi- hauteur ( $\beta$ ) par la méthode de Debye-Scherrer [41,42].

À la fin de ce chapitre on peut dire que nous avons essayé à partir de ce dernier de donner les méthodes de calculs de chaque technique de caractérisation utilisée dans cette étude afin d'éclaircir la façon d'où on a eu nos résultats qui seront détailler dans le quatrième chapitre.

Notre objectif de ce chapitre est d'optimiser et déterminer les conditions de la préparation des échantillons de dépôt pour obtenir un matériau ou un film homogène ayant de bonnes qualités optoélectroniques.

Aussi étudie le résidu de la solution après le dépôt de la couche mince de CdS pour identifier les composants qui restent dans le bain, et donne le rôle et l'influence de chaque réactif dans la réaction, et essentiellement affirme le mécanisme de synthèse de CdS.

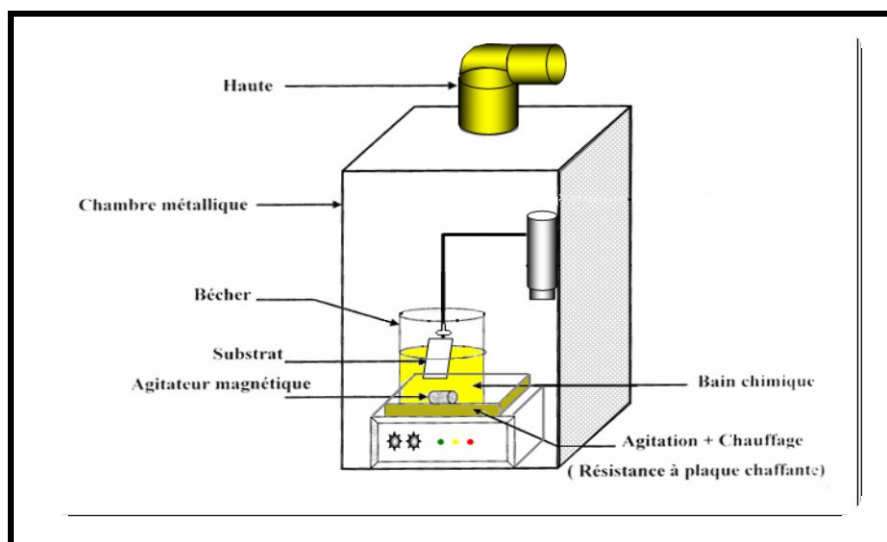
### **III.1. : Préparation de couche mince de CdS :**

Dans l'élaboration des couches minces de sulfure de cadmium par bain chimique nous ne cherchons pas seulement à obtenir ce composé dans la durée la plus courte, mais aussi à le déposer en couches minces homogènes et adhérentes sur un substrat (verre), et parallèlement étudier l'impact des conditions expérimentales (le temps de dépôt) sur l'ensemble des propriétés physiques de ce matériau. Pour le dépôt des couches minces de sulfure de cadmium par cette technique de dépôt, nous avons travaillé à température constante.

#### **III.1.1. Montage expérimentale de déposition :**

Le processus de dépôt se passe à l'intérieur d'une chambre métallique où les gaz toxiques, surtout le cadmium, sont dégagés à travers une hotte aspirante. Le montage comprend un bûcher contenant la solution de déposition, une résistance à plaque chauffante servant à chauffer la solution, un agitateur magnétique doté d'un bouton pour garantir l'agitation et contrôler la vitesse de celle-ci à l'intérieur de la solution en faisant tourner ce dernier et un petit moteur doté d'un bras qui a la possibilité de monter et de descendre.

A l'extrémité de ce bras est fixé une manette dont le rôle est de maintenir le substrat sur lequel se réalise la croissance du film et fait aussi rentrer le substrat dans la solution au début du dépôt et le fait sortir lorsqu'il y a expiration du temps de dépôt. L'utilisateur n'a qu'à choisir la position « on » pour que la manette descende et la position « off » pour que celle-ci monte en faisant sortir le substrat sur lequel le film est déposé [1].



*Figure III.1 : Représente la montage de dépôt bain chimique [1].*

### III.1.2. Paramètres de déposition dans le bain chimique :

Il est important de noter, que tous les paramètres expérimentaux sont modulables et peuvent influencer sur la cinétique de croissance et l'homogénéité des couches, aussi leurs propriétés. La technique CBD est une méthode de dépôt qui dépend de différents paramètres, il s'agit du temps de dépôt. Les variations de ces conditions ont une influence sur la vitesse de croissance, l'homogénéité ainsi que les propriétés structurales des couches.

### III.1.3. Réalisation expérimentale de dépôts :

Pour obtenir à un dépôt du CdS en couche mince, on de voir faire les étapes essentielles de préparation. Ces étapes consistent en la préparation des solutions, et la préparation du substrat et ensuite différentes étapes de dépôt.

### III.1.4. Propriétés physique et chimique des sources :

Dans notre travail, nous avons utilisé comme les réactifs pour le bain de dépôt des couches minces de CdS :

- ✓ Sources de Cadmium : Carbonate de Cadmium ( $\text{CdCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )

Propriétés physiques et chimiques	
Formule moléculaire	$\text{C Cd O}_3$
Formule de structure	$\text{Cd C O}_3$
Masse molaire	172,42 g/mol
Forme	Poudre
Couleur	Blanchâtre
Odeur	Inodore
Point de fusion	357 °C
Densité à 20 °C	4,26 g/cm <sup>3</sup>
Masse volumique à 20 °C	600 kg/m <sup>3</sup>

Tableau III.1. Propriété Carbonate de Cadmium ( $\text{CdCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )

- ✓ Source de Soufre : Thiourée  $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$

Propriétés physiques et chimiques	
Formule moléculaire	$\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$
Formule de structure	$\text{H}_2\text{NCSNH}_2$
Masse molaire	76.12 g/mol
Forme	Poudre cristalline
Couleur	Blanc
Odeur	Inodore
Point de fusion	124 - 127°C
Densité à 20 °C	1,68 g/cm <sup>3</sup>
Masse volumique à 20 °C	850 kg/m <sup>3</sup>

Tableau III.2. Propriété Thiourée  $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$

- ✓ Agent complexant: l'ammoniaque  $\text{NH}_3$  (27 %)

Propriétés physiques et chimiques	
Formule moléculaire	$\text{NH}_3$
Masse molaire	17 g/mol
Forme	Liquide
Couleur	Incolore
Odeur	Inodore
Point de fusion	Non déterminé
Densité à 20 °C	1,33 g/cm <sup>3</sup>
valeur du pH à 20 °C:	> 12

*Tableau III.3. Propriété l'ammoniaque  $\text{NH}_3$  (27 %).*

- ✓ Solvant : Acide sulfurique ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), l'eau distillée.

✓ Propriétés physiques et chimiques	
Formule moléculaire	$\text{H}_2\text{SO}_4$
Masse molaire	98,08 g/mol
Forme	Liquide
Couleur	Incolore
Odeur	Inodore
Point de fusion	-20°C
Densité à 20 °C	1,83 g/cm <sup>3</sup>

*Tableau III.4. Propriété Acide sulfurique ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ).*

### III.1.5. Préparation des solutions :

Il y a deux solutions à préparer à partir des poudres (réactifs solides) sont  $\text{CdCO}_3$  et  $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$  dissous respectivement dans l'acide sulfurique et l'eau distillée (comme dissolvants).

- ❖ **Carbonate de Cadmium ( $\text{CdCO}_3, 2\text{H}_2\text{O}$ )** : On l'utilise comme matériau source du Cadmium qui est dissous dans l'acide sulfurique à une concentration de (0.5M). Mais la quantité d'eau ajouté avant  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

- ❖ **Thiourée  $SC(NH_2)_2$**  : On l'utilise comme matériau source du Soufre, qui est dissous dans l'eau distillée à une concentration de (1M). Cette solution précipitera lentement le soufre. Cependant, elle peut habituellement être gardée pendant des semaines ou même des mois dans une bouteille fermée sans effets nuisibles principaux, mais pour la reproductibilité une solution fraîche est préférable

### III.1.6.Preparation de substrates :

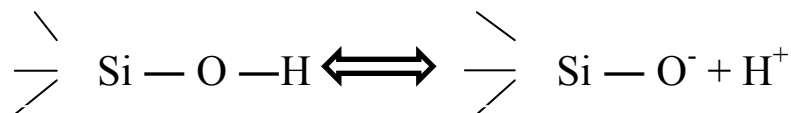
#### A. Choix du substrat de dépôt :

Le choix des substrats est dicté par les propriétés physico-chimiques des couples substrat / sol et substrat / matériau à déposer. Pour le premier couple, il faut bien entendu que l'adhésion du sol liquide sur le substrat soit bonne. Pour le second couple, la première caractéristique à vérifier correspond au fait que la composition chimique du substrat ne doit pas entraîner la contamination du film mince déposé par diffusion d'espèces chimiques au Cours des recuits. Suivant l'étude que l'on veut poursuivre après le dépôt, l'indice optique du substrat peut avoir son importance ; par exemple, les mesures d'optique guidée imposent que l'indice du substrat doit être plus faible que celui de la couche mince élaborée. Le coefficient de dilatation thermique du substrat peut jouer, un rôle important, lors des recuits nécessaires à la densification du matériau.

#### ❖ La lame de verre:

Ces substrats sont ceux que nous avons couramment utilisés pour les essais préliminaires vu leur faible coût ; l'indice de réfraction est de 1,513 pour une longueur d'onde de 632.8 nm. Cependant leur utilisation est limitée par la température de ramollissement de ce type de verre qui est de 500°C [4].

Et pour une raison essentielle : les interactions Chimiques entre les espèces chargées dans la solution et la surface peuvent jouer un rôle dans l'adsorption initiale sur la surface. Pour les valeurs de pH les plus communes dans la CBD ; 9-12 [5], la plupart des surfaces d'oxyde, comprenant le verre, tendent à être négativement chargée comme le montre l'équation suivante :



Les ions positifs tels que  $\text{Cd}^{2+}$  et les particules de  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  doivent être attirés à cette surface. Ensuite, les ions du soufre s'adsorbent chimiquement à ces particules chargées pour former le CdS. Le dépôt du CdS est donc effectué sur des substrats de verre qui ont une résistivité de  $10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$  [6].

#### B. Preparation des substrates :

Les substrats de verre sont découpés suivant des formes rectangulaires de dimensions (26×76 mm) et épaisseur (1-1.2 mm), aussi sont nettoyés par les étapes suivantes :

- Rinçage avec de l'eau distillée.
- Séchage.

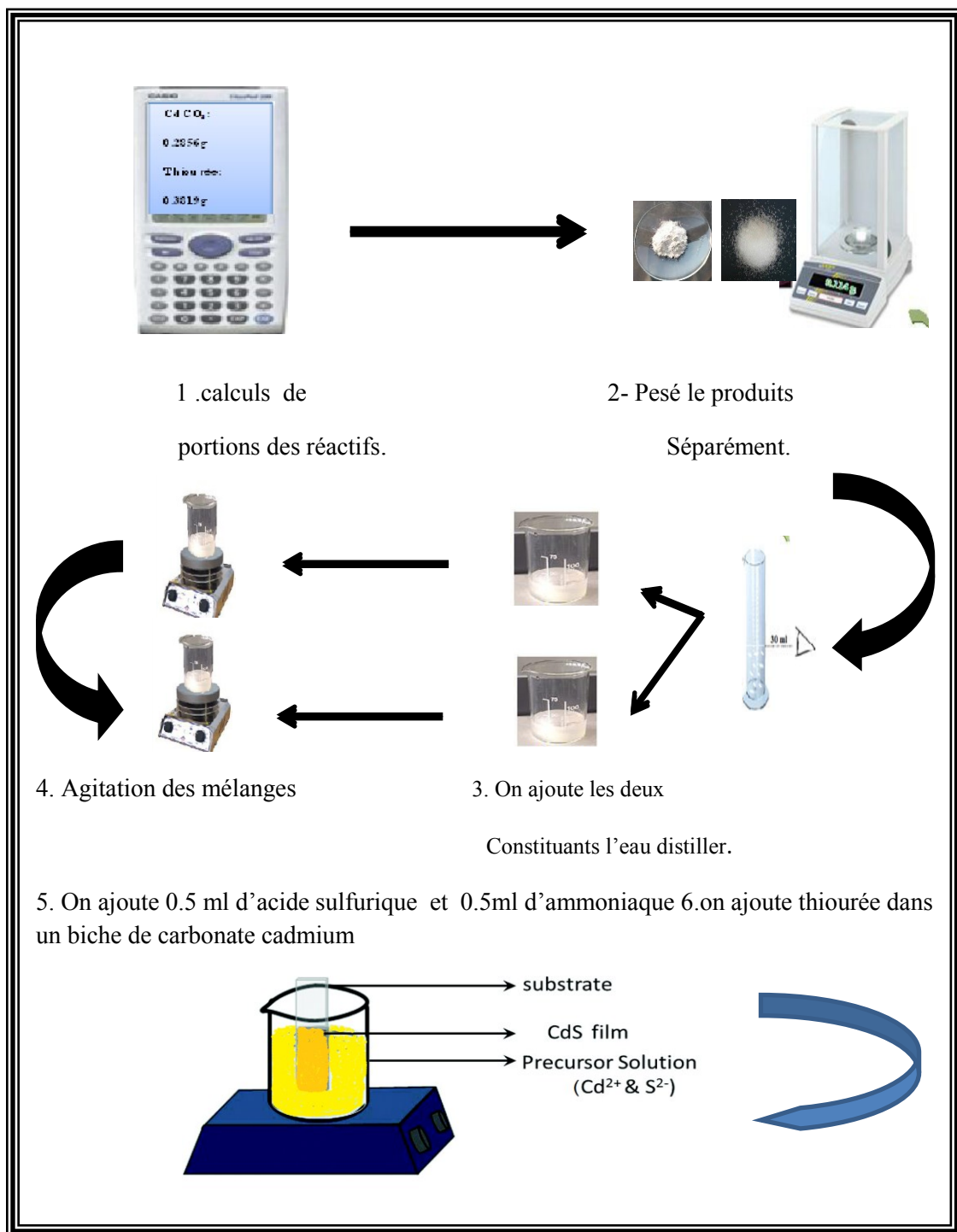
*Remarque* : Les substrats ne devraient pas être touchés avec les mains après ce traitement pour éviter toute contamination.

#### III.1.7. : Différences étapes de dépôt:

Pour réaliser un dépôt on suit les étapes suivantes :

- ✓ Ajustement à une température voulue et à une faible agitation pour homogénéiser la solution.
- ✓ Pour la première solution, on pèse  $m = 0.2586 \text{g}$  de carbonate de cadmium  $\text{CdCO}_3$  et on ajoute 20ml de l'eau distillée dans un bêcher, ensuite nous avons mis sur la plaque chauffante, avec l'agitateur magnétique.
- ✓ Pour la deuxième solution, on pèse  $m = 0.38 \text{g}$  de thio-urée  $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$  avec 20ml de l'eau distillée, et on met sur la plaque chauffante, aussi on ajoute le Barrou magnétique.
- ✓ On ajoute 0.5ml d'acide sulfurique  $\text{H}_2\text{SO}_4$  à la solution de  $(\text{CdCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$
- ✓ Nous attendons quelques minutes et on ajoute 0.5ml d'ammoniac ( $\text{NH}_3$ ) à la dernière solution.
- ✓ Enfin, on ajoute la solution de thiourée à la solution de carbonate de cadmium et l'additif.
- ✓ Le substrat doit être placé verticalement dans la solution et ce pour éviter les sédimentations des clusters, à partir de la solution, se produisent directement sur le substrat.
- ✓ Maintenir cette température constante jusqu'à écoulement du temps de dépôt.
- ✓ Le pH est mesuré, avec un pH-mètre, au début et à la fin de chaque dépôt.

- ✓ Après l'obtention du dépôt, les films du CdS sont lavés dans un bain Ultrasonique froid et ce pour enlever les particules faiblement liées. L'étape finale consiste à sécher les films déposés. Les films minces semi-conducteurs du CdS sont d'une couleur jaune.

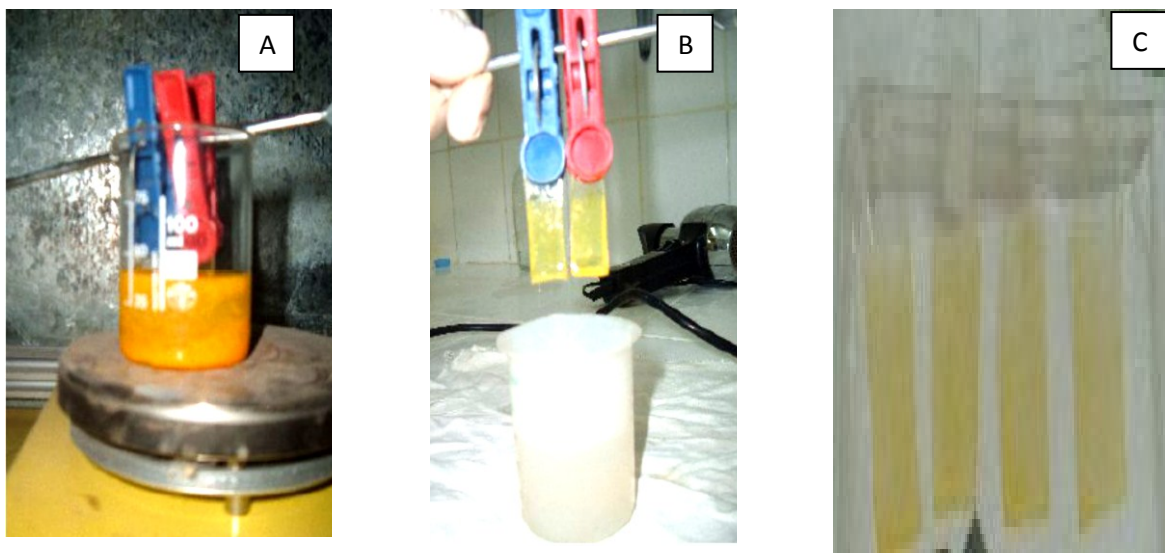


*Figure III.a.a* : Expérience de préparation et procédure du dépôt de Sulfure de Cadmium (CdS) par bain chimique en solution

Nous avons utilisé cette solution avec des concentrations molaires (molarités) constantes pour chaque d'échantillons préparés de CdS en variant le paramètre du temps de dépôt dans le Tableau III.5, et la figure III.2 représente la procédure de ce dépôt de film.

Composition du bain de dépôt de couches minces de CdS							
Solutions sources	Molarités	Volumes utilisés	Masse	Echantillons de CdS			
CdCO <sub>3</sub> .	-	-	0.2586g	Série CdS: T= cte = 55 C°. et en varient le temps du dépôt t (min)			
2H <sub>2</sub> O	-	41ml	-				
NH <sub>3</sub>	0.5M	0.5ml	-				
CS(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	-	-	0.38g				
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.5M	0.5ml	-	E <sub>1</sub>	E <sub>2</sub>	E <sub>3</sub>	E <sub>4</sub>
				30	45	60	90

**Tableau III.5 :** Conditions de dépôt pour des échantillons de CdS à base de CdCO<sub>3</sub> avec variation du temps de déposition.



**Figure III.2.** Procédure du dépôt de Sulfure de Cadmium (CdS) par bain chimique en solution.

Le matériau CdS se précipite sur les substrats et on obtient une couche mince de Sulfure de Cadmium CdS visible à l'oeil nue, d'une couleur jaune (fig. III.2).



**Figure III.3 :** les couches minces du CdS déposés sur le substrat.

### III.2. préparation de résidu de la solution après la couche mince de CdS :

#### III.2.1.L'influence de la concentration d'acide sulfurique :

Pour étudier l'effet de concentration de l'acide sulfurique sur le carbonate de cadmium, on prépare deux échantillons de ce dernier, puis on ajoute à chaque échantillon une concentration différente de l'acide sulfurique. Le mode de préparation est présenté au tableau suivant :

Variation de l'acide sulfurique sur CdCO <sub>3</sub>			
Solutions sources	Molarité	Volumes utilisés	Masse
CdCO <sub>3</sub>	-	-	0.2586g
2H <sub>2</sub> O	-	41ml	-
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.5M	0.7ml	-
CdCO <sub>3</sub>	-	-	0.2586g
2H <sub>2</sub> O	-	41ml	-
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.1M	0.7ml	-

**Tableau. III.6:** Variations de la concentration d'acide sulfurique sur le carbonate de cadmium

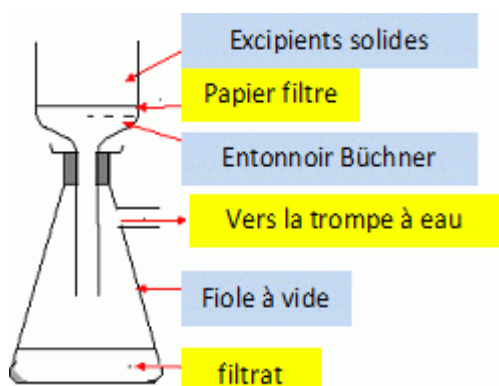
La figure III.4. (a, b) montre l'effet de concentration de l'acide sulfurique sur le carbonate de cadmium:



**Figure III.4.** Représente l'effet de concentration d' $H_2SO_4$  sur  $CdCO_3$ .

### III.2.2. Montage expérimentale de résidu :

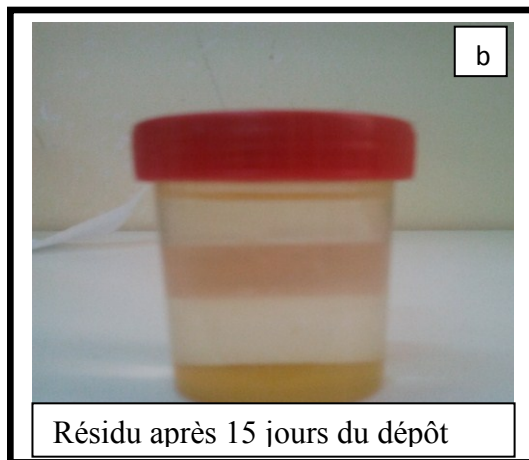
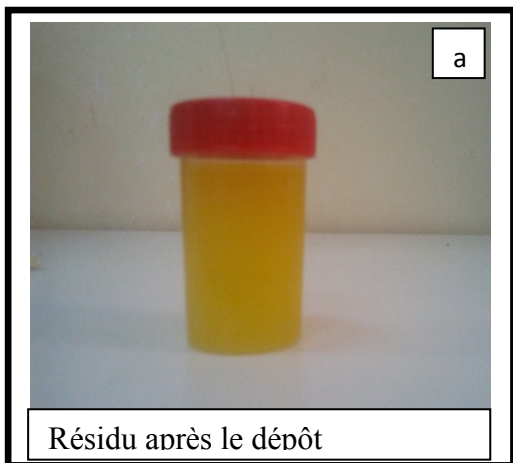
Après l'obtention d'une couche mince de sulfure de cadmium du dépôt de bain chimique, on a remarqué que le résidu est un mélange de matières solides et liquides. Pour simplifier l'étude du résidu et du mécanisme d'interaction, on a séparé les matières solides du liquide par une méthode de filtration sous vide, comme l'indique le montage de la figure suivant:



**Figure III.5.(a-b):** le montage de filtration sous vide .

Pour suivre l'évolution des réactions qui se produisent à l'intérieur du dépôt de bain chimique et pour identifier les résidus chimiques et les réactions possibles qui surviennent après la formation de la couche de sulfure de cadmium, on a divisé les résidus en deux parties:

- Première partie a été filtrée directement après l'obtention d'une couche de sulfure de cadmium.
- Deuxième partie a été abandonnée pour une période de 15 jours après de l'obtention de la couche de sulfure de cadmium, ensuite on a passé à la filtration des résidus. Les figures suivantes montrent le processus fait.



*Figure III.6.(a-b) :représente le résidu après le dépôt*

*La figure suivante représente la matière après la filtration:*



*Figure III.7 (a-b) : montre le résidu (liquide et solide) après la filtration*



*Figure III.8 (a-b) : montre la filtration de résidu (liquide et solide) après 15 jours de dépôt*

L'objet de ce chapitre est de présenter et d'interpréter les résultats obtenus dans ce travail concernant l'élaboration et la caractérisation des couches minces du sulfure de cadmium (CdS) déposées par bain chimique.

Nous discutons, tout d'abord, l'effet des paramètres de dépôt qui ont été envisagés pour optimiser ces couches (tels que : le temps de dépôt) et ensuite nous allons essayer d'interpréter les propriétés structurales et optiques du sulfure cadmium (CdS). Une identification de résidu dans le bain chimique et son intérêt pour d'autres applications feront l'objet.

### **Partie IV.A :**

#### **Analyse par rayon DRX sur les couches minces de sulfure de cadmium (CdS) :**

Le diffractomètre des RX utilisé est celui de l'université de Biskra, c'est un **D8-Advanced** de la société Brucker-Siemens, travaillant en géométrie Bragg Brentano. Le rayonnement X utilisé provient de l'émission  $K_{\alpha}$  du cuivre, de longueur d'onde  $\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$ . Alors que le balayage  $2\theta$  est de  $20-80^{\circ}$ .

#### **IV.1. Propriétés structurales :**

L'étude structurale des couches minces de CdS de cette série a été faite à l'aide de diffractomètre (voir le chapitre précédent). Le spectre de diffraction des R.X obtenu est représenté dans la figure IV.1. En comparant les positions des pics de ce spectre avec celles rapportés sur les fiches ASTM (American Society for Testing and Materials), relatives au CdS, on a pu déduire que les structures des couches déposées utilisée présente d'après les données de la fiche ASTM JCPDS 01 -0783 et son groupe d'espace est P63mc. La forte intensité des pics de diffraction apparente sur le spectre est due aux grandes tailles (tailles de cristallites) qui forment les couches minces du CdS.

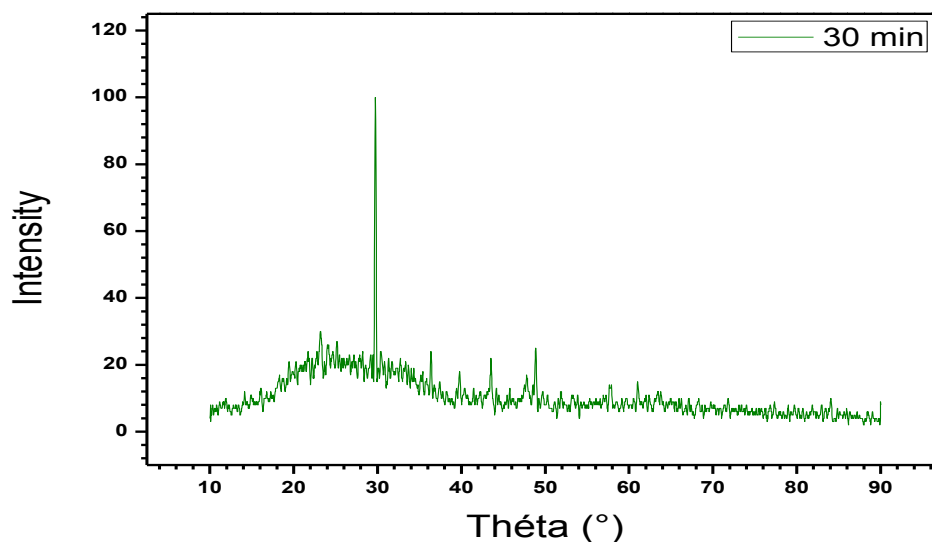


Figure IV.1 : spectre de diffraction des RX de la coche du CdS utilisée pour 30 min.

30 min		Fiche ASTM CdSO <sub>4</sub>		Fiche ASTM CdCO <sub>3</sub>		Fiche ASTM CdS	
2θ (°)	Orientation des cristaux (hkl)	2θ (°)	Orientation des cristaux (hkl)	2θ (°)	Orientation des cristaux (hkl)	2θ (°)	Orientation des cristaux (hkl)
23.264	101	23.272	101	-	-	-	-
29.776	104	-	-	30.330	104	-	-
36.353	102	-	-	-	-	36.639	102
43.588	110	-	-	-	-	43.694	110
47.849	103	-	-	-	-	47.840	103
57.802	032	57.548	032	-	-	-	-

Tableau. IV.1 : Fiches ASTM utilisées pour déterminer les différentes phases.

A partir la figure VI.1 et le tableau IV.1, On peut dire que la plupart des pics de diffraction sont du sulfure de cadmium (CdS), avec la présence de certains pics de carbonate de cadmium (CdCO<sub>3</sub>), et le sulfate de cadmium (CdSO<sub>4</sub>), mais avec des faibles intensités.

Nous observons que les intensités des pics du (CdS) sont plus faibles en comparaison avec l'intensité du pic (CdCO<sub>3</sub>). L'augmentation de l'intensité de ce pic prouve une bonne qualité de cristallisation malgré la faible quantité de (CdCO<sub>3</sub>), mais ce la formation de la couche mince contient en plus de la formation de CdS la formation de CdCO<sub>3</sub>. La plus faible intensité aux angles 2 θ 23.272 et 57.548 correspondent aux cristallisations de CdSO<sub>4</sub>.

Les intensités des pics du CdS situent aux angles 36,654, 43,694 et 47,840 s'accordent avec le plan: - (102), - (110) et (103) respectivement comme le montre la diffraction illustrée dans le schéma de la figure (IV-1). Le tableau donne une confirmation de l'existence d'une couche de sulfure de cadmium (CdS) dans le substrat.

Le tableau IV. 1 regroupe les positions des pics de diffraction, ainsi que les valeurs calculées des distances inter-réticulaires (d) et la valeur moyenne des paramètres de maille (a) et (c). A titre comparatif les valeurs de (2θ) du fichier JCPDS ont également été reportées.

Les paramètres de maille, déterminés par la méthode de rietvelt à l'aide du logiciel (DICVOL) [1] en utilisant les valeurs des distances inter-réticulaires des plans diffractant (Tableau IV. 1), sont :  $a = (4.15 \pm 0,01) \text{ \AA}$  et  $c = (6.94 \pm 0,223) \text{ \AA}$ . Ces valeurs sont en accord avec celles du fichier JCPDS ( $a = 4.140 \text{ \AA}$  et  $c = 6.719 \text{ \AA}$ ).

d (Å)	Plans diffractant (hkl)	2θ		<a> (Å)	<c> (Å)
		Valeur calculée	Fichier JCPDS (CdS)		
3.821	(101)	23.264	24.813		
3.001	(104)	29.776	30.643		
2.471	(102)	36.365	36.639	4.15	6.94
2.076	(110)	43.588	43.694		
1.899	(103)	47.849	47.840		
1.596	(032)	57.802	58.301		

**Tableau. IV.2 :** Fiches ASTM utilisées pour déterminer les différentes phases

A partir de cette analyse et les données dans le tableau IV.2., on peut déterminer la structure de la couche mince de sulfure de cadmium (CdS) bien sûr on se référant aux fichiers ASTM.

On remarque que les structures des couches déposées pendant de 30 min. le spectre de diffraction et le tableau IV.3. montrent que la plus part des films contiennent les pics situés à

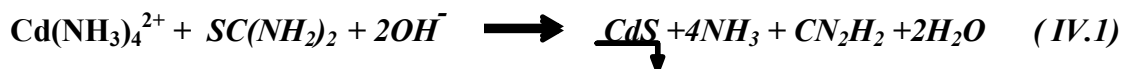
36.353°, 43.588°, 47.849° correspondant les plans (102), (110), (103) et qui représente la structure stable : hexagonale ( $\alpha$ -CdS, le Greenockite). Ce pic a été identifié en se basant sur les fiches ASTM (77-2306 hexagonale et 10-0454 : cubique) du CdS (tab.IV.3.).

2Théta(°)	Hexagonal 77-2306 $\alpha$ -CdS
36.353	36.621(102)
43.588	43.682(110)
47.849	47.840(103)

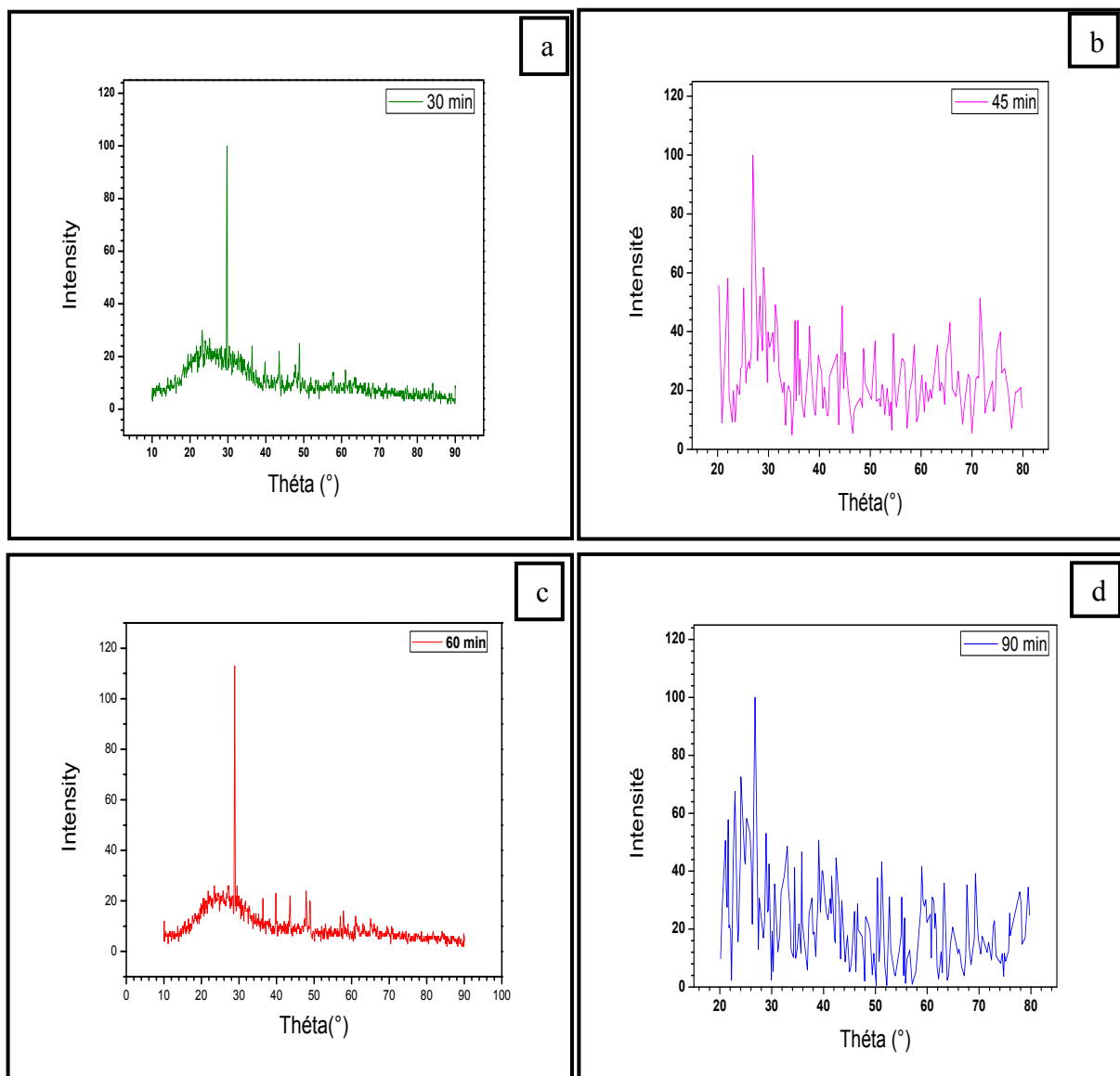
*Tableau. IV.3 : Fiches ASTM utilisées pour déterminer les différentes phases.*

#### IV.2. Effet du temps de dépôt :

Comme il a été déjà évoqué par l'analyse DRX, quatre échantillons ont été préparés dans cette série avec différents temps (30, 45, 60 et 90 min), tout en fixant les autres paramètres (telle que :  $T = 55\text{ °C}$ ,  $m_{\text{CdCO}_3} = 0.2586\text{g}$ ,  $m_{\text{CS}(\text{NH}_2)_2} = 0.380\text{g}$ ,  $V_{\text{NH}_3} = 0.5\text{ml}$ ,  $V_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0.5\text{ml}$ , volume totale de solution = 50 ml). Dans cette série l'apparition de la couche CdS est la plus existante (probable), et sa formation se fait à partir de la réaction chimique suivante :



La figure IV.2 montre l'effet du temps sur la croissance des couches de CdS, pendant des temps qui varient de 30 à 90 par palier de 15 min, on remarque qu'il y a une croissance périodique (alternée) entre  $\text{CdCO}_3$ , CdS,  $\text{CdSO}_4$  dans le temps de 30 min (voir fig VI.2 a) puis il commence à devenir amorphe en dissociant la couche déjà formée comme le montre la figure (VI. 2.b). Cet phénomène se reproduit chaque 15 min ( fig VI. 2 c et d). Contrairement aux techniques de dépôt de couches minces, que ce soit, PVD ou CVD, la technique CBD est caractérisée par le fait que les concentrations et la nature des espèces en interaction avec le substrat évoluent avec le temps. Ce qui se traduit par des mécanismes de croissance très complexes. Des études [2] ont montré que dans le cas des films CdS, ces mécanismes commencent par le mécanisme ion par ion et se terminent par le mécanisme cluster par cluster.



*Figure IV.2 : représente l'effet du temps sur la croissance des couches de CdS.*

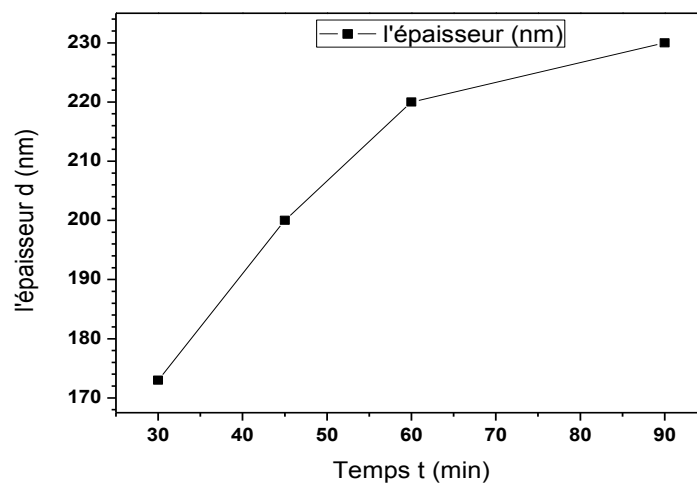
### IV.3. Croissance des films

Des études ont montré que dans le cas des films CdS, la croissance des couches se fait par le mécanisme ion par ion et se terminent par le mécanisme cluster par cluster [3].

#### IV.3.1. Variation de l'épaisseur :

Les informations générales du processus de croissance des films CdS peuvent être déduites de la variation de l'épaisseur en fonction du temps de dépôt comme le montre la figure IV.3. Ces valeurs des épaisseurs des couches sont déterminées (estimées) à partir des spectres UV-visible. La pente de la courbe de cette variation est liée au taux de croissance (vitesse de

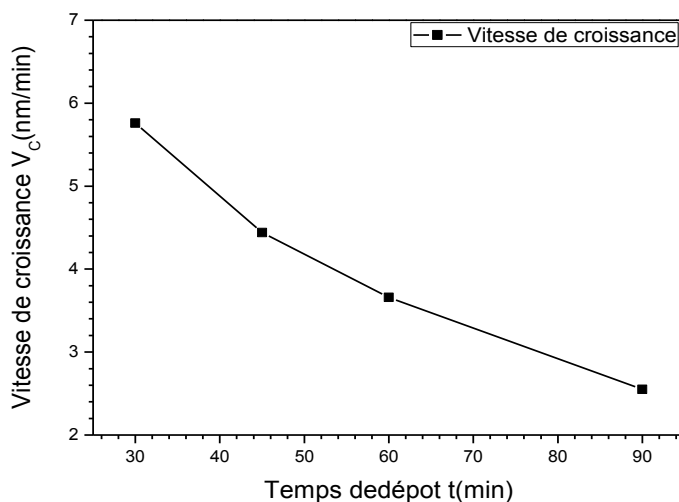
croissance) de ces films. Le temps de dépôt que nous avons utilisé pour élaborer nos échantillons varie de 30 à 90 minutes voir paragraphe ci-dessus.



*Figure IV.3 : Variation de l'épaisseur de film CdS en fonction du temps de dépôt.*

#### IV.3.2. Cinétique et estimation de la vitesse de croissance:

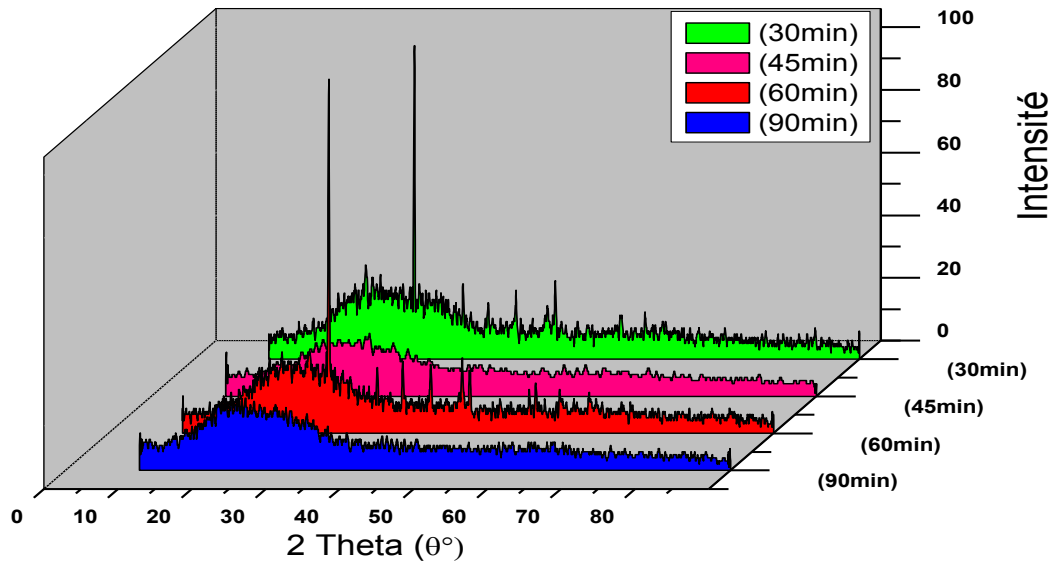
A partir de la variation de l'épaisseur avec le temps de dépôt nous avons déduit la vitesse de croissance qui n'est autre que le rapport épaisseur sur le temps de dépôt. La figure IV.4 représente l'influence du temps de dépôt sur la vitesse de croissance " $V_c$ ". Comme on peut le constater la vitesse de croissance n'est pas une fonction constante de temps. Ceci est une caractéristique intrinsèque de la méthode CBD contrairement aux autres techniques où la vitesse est généralement constante avec le temps. Au début, la vitesse de croissance est rapide elle vaut 5.74 à 4.41 nm/min, ce qui correspond au régime de croissance ion par ion. La vitesse de croissance dans ce régime est due à la forte concentration des ions  $Cd^{2+}$  et  $S^{2-}$  responsable du dépôt d'une part, et à leur grande mobilité dans la solution vue leur taille d'autre part. Au début, la vitesse de croissance est rapide elle vaut 5.74 à 4.41 nm/min, ce qui correspond au régime de croissance ion par ion. La vitesse de croissance dans ce régime est due à la forte concentration des ions  $Cd^{2+}$  et  $S^{2-}$  responsable du dépôt d'une part, et à leur grande mobilité dans la solution vue leur taille d'autre part.



**Figure IV.4 :** Variation de la vitesse de croissance des films CdS en fonction du temps de dépôt

Après 30 min de dépôt, on constate une réduction de la vitesse de croissance, cette réduction est due à l'appauvrissement de la solution en ions et l'apparition du régime de croissance par cluster, qui est la conséquence de la contribution des colloïdes  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  comme nous l'avons dit aux parties théoriques. Ce régime mixte comme on peut le voir sur la figure (IV.4) s'étale entre 30 à 60 min. Au-delà de 60 min, la vitesse de croissance atteint la saturation (une vitesse de l'ordre de 3,66 nm/min). Ce régime correspond au mécanisme de dépôt cluster par cluster. La faiblesse de la vitesse est due à l'appauvrissement en soufre et à la présence de  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  qui ralentit la réaction de formation de CdS.

L'augmentation du temps de dépôt entraîne une croissance de l'épaisseur des films élaborés. Les travaux effectués par M.A. Barote et al. [4] sur les couches de CdS préparées par la méthode de bain chimique (CBD), où l'épaisseur des films déposés augmente de 173 à 220 nm avec le temps de dépôt de 30 min à 90 min et diminue de nouveau jusqu'à 200 nm, ont donné des résultats proches à ceux trouvés dans ce travail ainsi que ceux de RanZhai et al. [5]. M.A. Barote et al. [6] ont interprété la réduction de l'épaisseur, comme dans notre cas, qu'à partir d'un long temps de dépôt (60 min), les réactions chimiques s'achèvent ou ralentissent suite à l'appauvrissement de la solution du bain en soufre et en cadmium ou probablement à la dissolution du film dans le bain comme le montre les résultats des rayons X.



*Figure IV.5 : regroupement des spectres de rayons X des échantillons de Sulfure de cadmium, déposés à différents temps.*

La figure IV-5., représente les spectres de diffraction par RX des films CdS. (structure hexagonale) préparé à 55 °C, pour différentes Temps. Ces films sont bien cristallisés, préférentiellement orientées selon la direction de croissance «C» perpendiculaire aux plans (101) à  $2\theta = 28.693^\circ$ , pour laquelle l'axe est perpendiculaire au substrat. Ces résultats sont similaires à ceux obtenu par Khélia et al. [7]. On peut dire que les échantillons du CdS présentent une orientation préférentielle selon le plan (101).

### IV.3.3. Taille des cristallites:

L'exploitation des pics de diffraction pour la détermination de la taille de grain est largement utilisé, en revanche, les grandeurs tel que la densité des dislocations Les spectres de diffraction des rayons X ont été exploités pour déterminer la taille des grains "D", la densité des dislocations "δ", le nombre de cristallites "N" par unité de surface et les contraintes "ε" dans les films de CdS; le nombre des cristallites par unité de surface et les contraintes sont nouvellement introduites par Ray et al. [8]. Prabahar et al. [9] ont utilisé récemment ce calcul pour compléter la caractérisation structurale des films de CdS.

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

$$D = \frac{0.9\lambda}{\Delta(2\theta).\cos\theta} \quad (\text{IV.1})$$

Où  $\Delta(2\theta)$ ,  $\lambda$  et  $\theta$  sont la largeur à mi-hauteur (FWHM) du pic (103), la longueur d'onde des rayons X qui correspond à la raie  $K\alpha$  du Cu, elle vaut 1,5404 Å, et l'angle de diffraction relatif au pic (110). La densité de dislocations " $\delta$ ", le nombre de cristallites " $N$ " par unité de surface et les contraintes " $\varepsilon$ " ont été calculés par les formules suivantes, respectivement [10]:

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

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

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

Où " $d$ " est l'épaisseur du film

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

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

Temps de Dépôt (min)	(hkl)	2 Theta	Epaisseur d (nm)	Taille des grains D (nm)	Densité de dislocations $\delta(10^{-4} \text{ traits/nm}^2)$	Déformations $\varepsilon(10^{-4})$	Nombre de cristallites / unité de surface $N(10^{-3} \text{ nm})$
30	103	47.849	173	29.74	11.51	11.76	67.53
45	002	26.952	200	14.31	48.82	24.23	590.08
60	101	28.693	220	25.32	15.59	13.56	106.48
90	110	26.785	230	39.34	6.46	8.81	28.4

**Tableau IV.4 :** Paramètres structuraux des couches minces de CdS déposés à  $T=55^\circ\text{C}$  pendant différents temps de dépôt.

### Partie B.1. Etude par FTIR le couche mince de CdS déposée sur des lames en verre de référence (Réf 217102):

La spectrométrie infrarouge est sensible aux énergies de vibration des liaisons moléculaires. Elle constitue une méthode d'analyse des environnements locaux quel que soit l'état physique du système étudié.

**Principe :** dans les conditions normales de température et de pression (CNTP), les atomes et groupements fonctionnels, constituant la matière, sont animés de mouvement vibratoires. Si ces constituants sont exposés à un rayonnement électromagnétique infrarouge, les liaisons moléculaires absorbent une partie de cette énergie et vibrent selon des mouvements de différents types (vibrations d'élongation ou de déformation).

**Appareillage :** Les mesures ont été effectuées en réflexion diffuse. L'échantillon est dilué dans du KBr pour atténuer les pertes en énergie. La radiation pénètre à l'intérieur de l'échantillon, subit des effets de réflexion, réfraction, diffusion et absorption puis est réémise dans toutes les directions d'un espace hémisphérique. Les spectres d'absorption ont été réalisés dans le domaine infrarouge, correspondant à des nombres d'onde ( $\nu = 1/\lambda$ ) compris entre  $400 \text{ cm}^{-1}$  et  $4000 \text{ cm}^{-1}$ . L'appareil utilisé est spectromètre infrarouge à transformateur de Fourier (IR-FT; Perkin Elmer) [1].



(a)

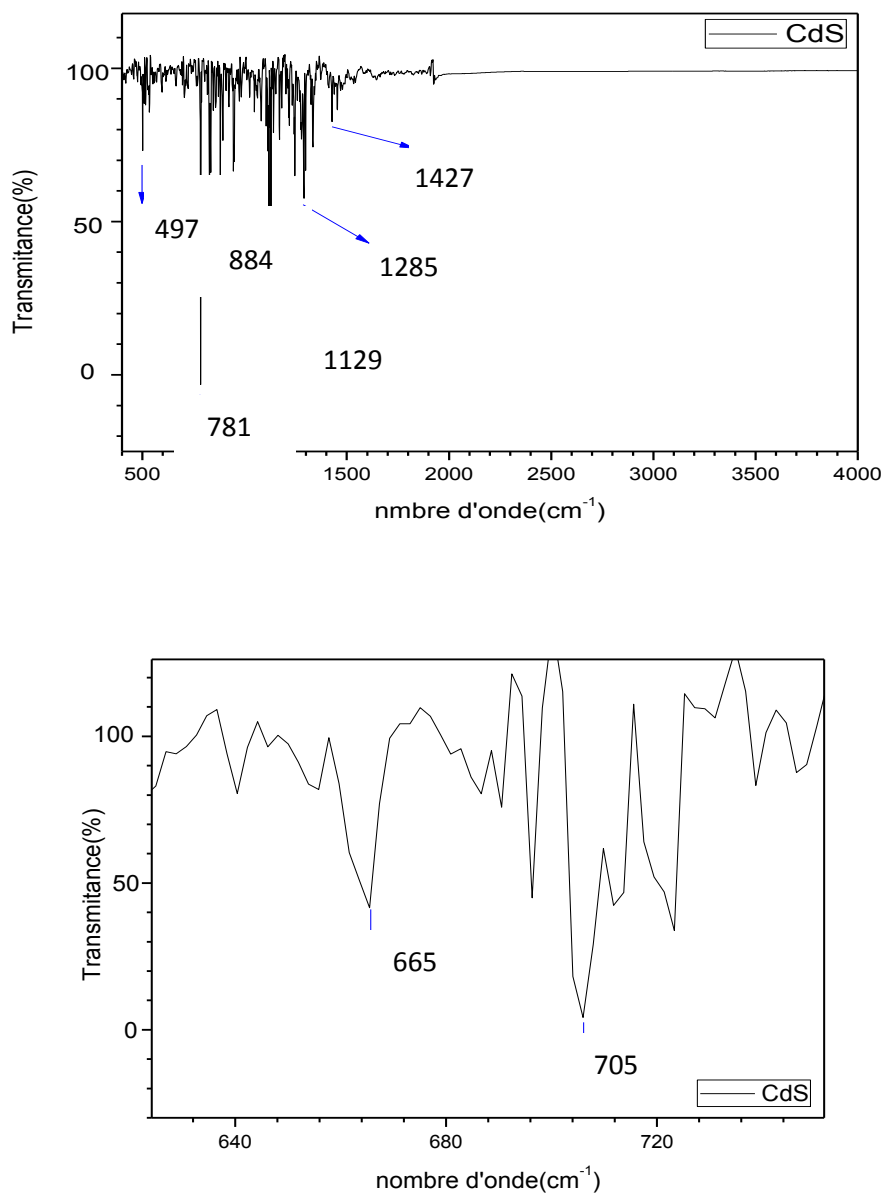


(b)

*Figure IV.1 : (a) Appareil de l'infrarouge, (b) Pastilleuse*

❖ **Analyse du spectre de couche de CdS :**

Le spectre FTIR du CdS est présenté sur la figure (IV.1), en fonction du nombre d'onde dont une partie est élargie pour mieux voir l'absorption. Le tableau (IV.1) résume les nombre d'ondes et les absorptions correspondantes.

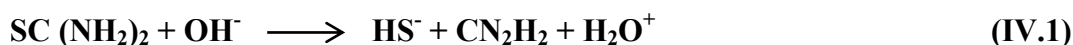


*Figure IV.2: Spectre de FTIR de couche mince de CdS.*

Groupement fonctionnel	Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	Intensité	Référence
Cd-S	665	Double (élongation)	[1,2]
	705	Moyenne (élongation)	[1,2]
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (trace)	497	Faible (déformation antisymétrique)	[3]
	1128	Elongation antisymétrique	[1,2]
C-O	1285	Elongation	[1,2]
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	781	Déformation antisymétrique	[4]
	884	Elongation antisymétrique	[4]
	949	Déformation symétrique	[4]
	1337	Elongation symétrique	[5]

*Tableau IV.1: les bandes fondamentales d'absorption de CdS.*

Le spectre FTIR indique la présence avec le CdS la présence du CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> déposé sur le substrat qui se produit par décomposition de théoriea on milieu basique [6] comme le montre la réaction chimique suivante :



Les bande à 665 cm<sup>-1</sup> et 705 cm<sup>-1</sup>, sont moyenne et à forte bande que caractérisé élongation du Cd-S (Periasamy et al 1997). Alors que les bandes à 497,1128 cm<sup>-1</sup> caractérisent la trace de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> comme des impuretés. [1,2,3]. Aussi sur cette couche mince l'analyse FTIR montre l'existence des pics caractéristique du radical CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> aux nombres d'ondes : 781, 884, 949,1337 cm<sup>-1</sup>.

## Partie B.2. : Etude par FTIR du résidu de la solution après avoir élaboré la couche mince de CdS :

Après l'analyse faite par le DRX d'une couche mince du CdS, et qui a montré qu'avec ce film déposé sur le substrat il y a le  $\text{CdCO}_3$  et  $\text{CdSO}_4$ , et pour confirmer ce résultat nous avons essayé d'étudier le résidu de la solution après la formation de la couche mince ; Aussi pour donner une identification des composants qui restent et les produits qui entrent en jeu dans toutes les réactions qui se produisent le long du processus de déposition. La solution utilisée dans ce travail est un mélange de ( $\text{CdCO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ ).

### A. Analyse des spectres FTIR de $\text{CdCO}_3$ :

Le carbonate de cadmium ( $\text{CdCO}_3$ ) à l'aspect d'une poudre blanche qui se cristallise sous forme des cristaux hexagonaux. Le  $\text{CdCO}_3$  est essentiellement utilisé comme réactif et comme point de départ dans la préparation d'autres sels de cadmium, de pigments et comme source d'ion  $\text{Cd}^{2+}$ . Le  $\text{CdCO}_3$ . La figure suivante et le tableau donnent le spectre FTIR de  $\text{CdCO}_3$  dans la gamme de 400 à 4000  $\text{cm}^{-1}$  et les nombres d'ondes correspondes aux absorptions. Le  $\text{CdCO}_3$  est formé le carbonate qui précisé aux les bande à 723,860 et 1434  $\text{cm}^{-1}$ . le bande à 1668,3434  $\text{cm}^{-1}$  présenté la vibration de molécule d'eau à cause le carbonate de cadmium est humide.

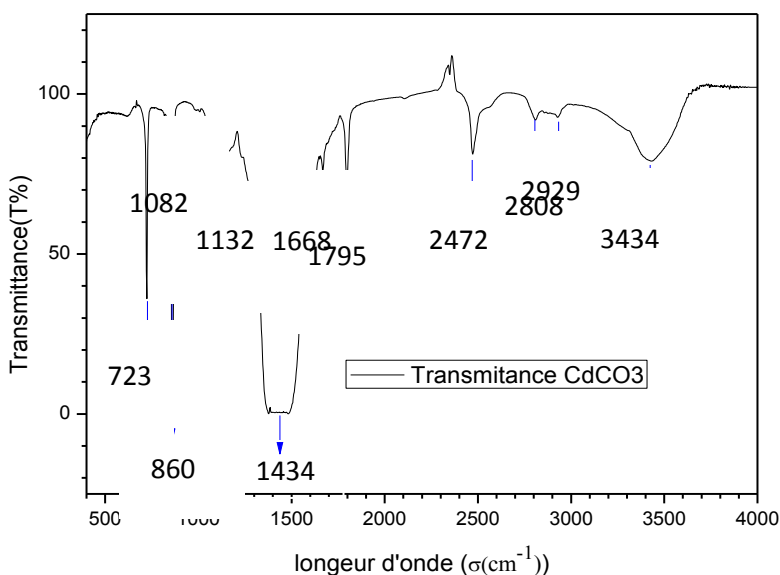


Figure IV.2 : Spectre de (FTIR) de  $\text{CdCO}_3$ .

Groupe ment fonctionnel	Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	Intensité	Référence
C-O ν(CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> )	1082	élongation	[5]
	1434	fort bande (élongation symétrique)	[4]
C=O ν(CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> )	723	Moyenne (déformation)	[7]
	860	Forte (déformation symétrique)	[7]
O-H ν(H <sub>2</sub> O)	1668	Faible bande (élongation)	[8,9 ,10]
	3434	Large bande (élongation symétrique et antisymétrique)	[11,12]
CdCO <sub>3</sub>	1795	Elongation symétrique	[5]
	2472	Elongation antisymétrique	[13]
C-H	2808	Elongation	[6]
Cd-O	1132	élongation antisymétrique	[13]
	2929	élongation symétrique	[14]

Tableau IV.2 : les bandes fondamentales d'absorption de CdCO<sub>3</sub>.

**B. Analyse de spectre de FTIR de CdCO<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> :**

L'acide sulfurique est un produit industriel de première importance, qui trouve de très nombreuses applications : en fait pratiquement ce produit est utilisé pour dissoudre le CdCO<sub>3</sub> sous deux concentrations durant notre élaboration. Les spectres suivants représentent les bandes de FTIR où la figure IV.(3)-(4) sont liées à la faible et fort concentration d'H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ajoutées aux solutions ; les tableaux IV.(3)-(4) montrent les différentes indexations des fonctionnels.

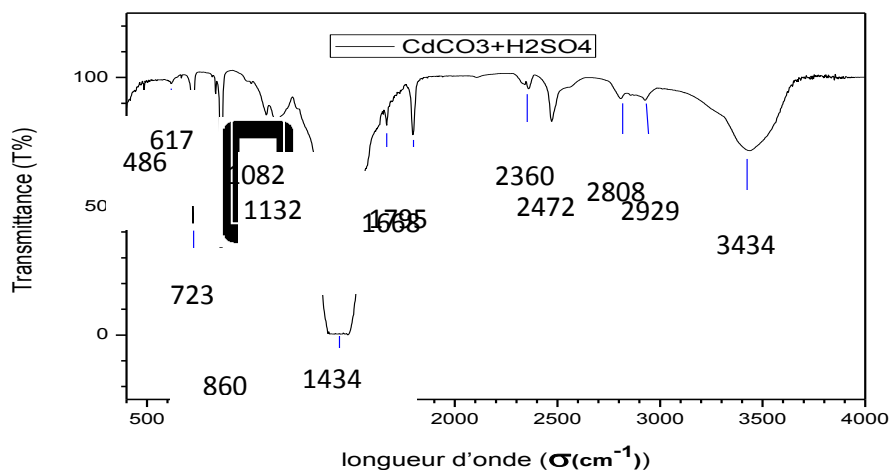


Figure IV.3 : le Spectre de FTIR de CdCO<sub>3</sub>+ H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (faible).

Groupe ment fonctionnel	Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	Intensité	Référence
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	486	Faible (déformation symétrique)	[3]
	617	Faible (déformation antisymétrique)	[3]
C-O ν(CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> )	1434	Large bande (élongation symétrique)	[5]
	1082	Faible (élongation)	[5]
C=O ν(CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> )	723	Moyenne (déformation)	[7]
	860	Forte (déformation symétrique)	[7]
O-H ν(H <sub>2</sub> O)	1668	Faible bande (élongation)	[8, 9,10]
	3434	Large bande (élongation symétrique et antisymétrique)	[11 ,12]
C-H	2808	Elongation	[6]
CdCO <sub>3</sub>	1795	Elongation symétrique	[13]
	2360	Déformation	[13]
	2472	Elongation antisymétrique	[13]
Cd-O	1132	Elongation symétrique	[13]
	2929	Elongation antisymétrique	[14]

Tableau IV.3 : les bandes fondamentales d'absorption de CdCO<sub>3</sub>+ H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (faible).

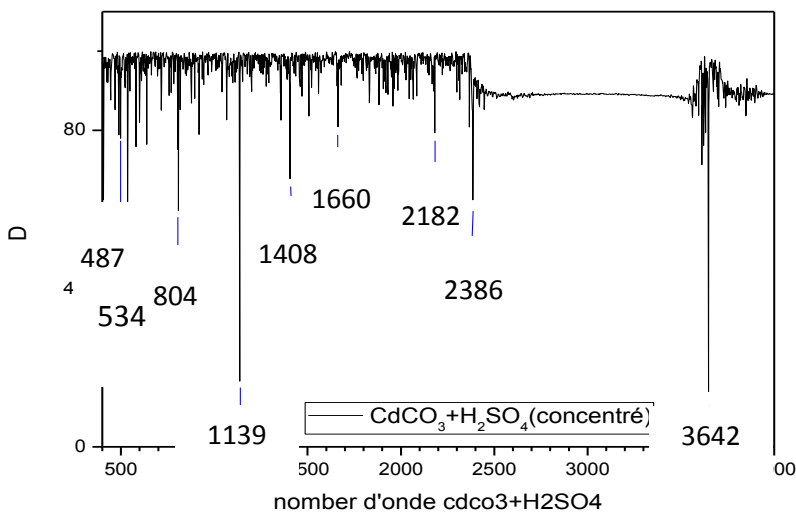
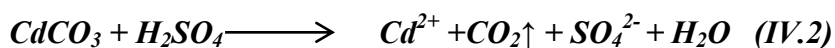


Figure IV.4 : le Spectre de FTIR de CdCO<sub>3</sub>+ H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (concentré).

Groupement fonctionnel	Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	Intensité	Référence
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	487	Déformation symétrique	[15]
	534	Déformation	[3]
	804	Déformation antisymétrique	[3]
	1139	Elongation symétrique	[3]
C-H	2386	Elongation	[1,2]
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> (trace)	1408	Elongation symétrique	[5]
	2182	déformation	[16]
H <sub>2</sub> O	1660	élongation	[8,9,10]
	3642	Elongation (symétrique et antisymétrique)	[3]

**Tableau IV.4 :** les bandes fondamentales d'absorption de CdCO<sub>3</sub>+ H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (concentré).

A partir de deux spectres obtenus (figIV.3 et figIV.4), Le carbonate de cadmium est insoluble dans l'eau[19]; mais soluble dans l'acide sulfurique, comme le confirme l'augmentation des bandes des ions de CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> à 723,860, 1082 et 1434 cm<sup>-1</sup> dans l'acide H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (faible), mais dans l'acide sulfurique concentré les ions de CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> il reste du trace 1408 et 2182 cm<sup>-1</sup> à cause dissolution complète de CdCO<sub>3</sub> comme le montre la transformation de CdCO<sub>3</sub> au CdSO<sub>4</sub> déduite par (DRX). Il est clair que la diminution des bandes de carbonate dans la solution préparé est causée par un dégagement de CO<sub>2</sub> comme gaz selon la réaction suivant:



Les deux tableaux (IV.3 et 4) montrent les deux bandes situées entre 1668 et 3434 cm<sup>-1</sup> peuvent être attribuées à la vibration d'une petite quantité d'eau d'hydratation présente dans la réaction (IV.2).

### C. Analyse du spectre de FTIR de CdCO<sub>3</sub> en présence de (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et NH<sub>3</sub>) :

L'ammoniac (NH<sub>3</sub>) est un produit chimique très importante, essentiellement utilisé dans les synthèses des matériaux. Alors dans ce travail on a ajouté le NH<sub>3</sub> comme [20] :

- ✓ catalyseur pour accélérer la réaction
- ✓ Pour obtenir un milieu basique (pH=11) dans le bain chimique.
- ✓ Agent complexe pour obtenir des ions métalliques (complexe métastable et de faible liaison)
- ✓ pour éviter la précipitation des ions Cd<sup>+2</sup>.

Pour identifier les composants restant dans le résidu, nous étudions les transformations possibles de  $\text{Cd}^{2+}$  après l'ajout de  $(\text{NH}_3)$  sur  $\text{CdCO}_3$  en présence de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Le spectre IV.5, représente les bandes et le tableau IV.5 indiquent les nombres d'ondes des composés existant dans la réaction.

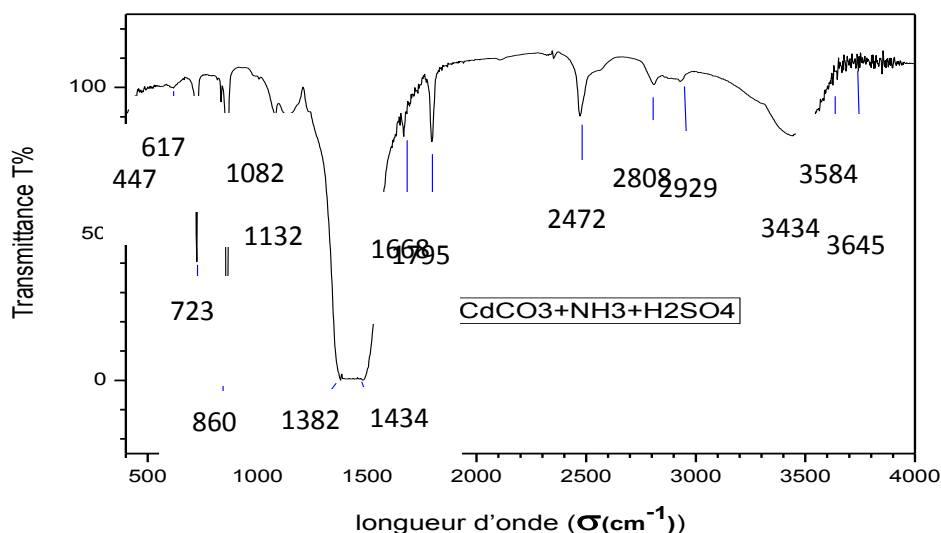


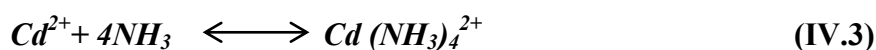
Figure IV.5: Spectre de FTIR de  $\text{CdCO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NH}_3$ .

Groupe fonctionnel	Nombre d'onde ( $\text{cm}^{-1}$ )	Intensité	Référence
$\text{SO}_4^{2-}$	447	Elongation déformation	[15]
	617		[15]
$\text{Cd}(\text{NH}_3)$ , M- $\text{NH}_3$ , $\text{NH}_4$	1382	Elongation	[17,18]
C-O $\nu(\text{CO}_3^{2-})$	1082	Faible (élongation) Large bande (élongation symétrique)	[5]
	1434		[5]
C=O $\nu(\text{CO}_3^{2-})$	723	Moyenne (déformation) Forte (déformation symétrique)	[7]
	860		[7]
O-H $\nu(\text{H}_2\text{O})$	1668	Faible bande (élongation) Large bande (élongation symétrique et antisymétrique)	[8,9,10]
	3434		[11,12]
C-H	2808	Elongation	[6]
Cd-O	1132	élongation antisymétrique Elongation symétrique	[3]
	2929		[14]
$\text{CdCO}_3$	1795	Elongation symétrique Elongation antisymétrique	[13]
	2472		[13]
$\text{Cd}(\text{OH})_2$	3584 -3645	Faible bande	[21]

Tableau IV.5 : les bandes fondamentales d'absorption de  $\text{CdCO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NH}_3$ .

On observe les bandes à 447, 617 et 1138  $\text{cm}^{-1}$  ces vibrations sont liées au  $\text{SO}_4^{2-}$  comme il est référé au tableau et aussi à 1668, 3434  $\text{cm}^{-1}$  sont dues à l'élongation des groupements OH dans l'eau adsorbée.

Et on remarque aussi la présence des bandes d'absorption aux: 1382, 2929  $\text{cm}^{-1}$  et (3584, 3645)  $\text{cm}^{-1}$ ; Ces bandes sont dues à l'existence de groupements de Cd-NH<sub>3</sub>, dioxyde de cadmium (CdO) et Cd(OH)<sub>2</sub> respectivement. Et en fin des élongations symétrique et antisymétrique de CdCO<sub>3</sub> qui sont indiquées. De ces données on peut illustrer les réactions possibles comme suit:



#### D. Analyse du spectre de FTIR de thioérea SC(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> dans l'eau:

La thioérea SC(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> est un produit plus utilisé dans la synthèse de CdS comme source des ions de soufre S<sup>2-</sup>. L'étude FTIR de thioérea a été effectuée dans la gamme de fréquence 400-4000  $\text{cm}^{-1}$ . L'analyse du thioérea c'est pour suivre le mécanisme d'enlèvement des ions de soufre S<sup>2-</sup> et les composants restant dans la solution.

La figure IV.6, et le tableau IV.6 représentent respectivement le spectre et les bandes fondamentales d'absorption de thioérea SC(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> dans l'eau juste après sa dissolution.

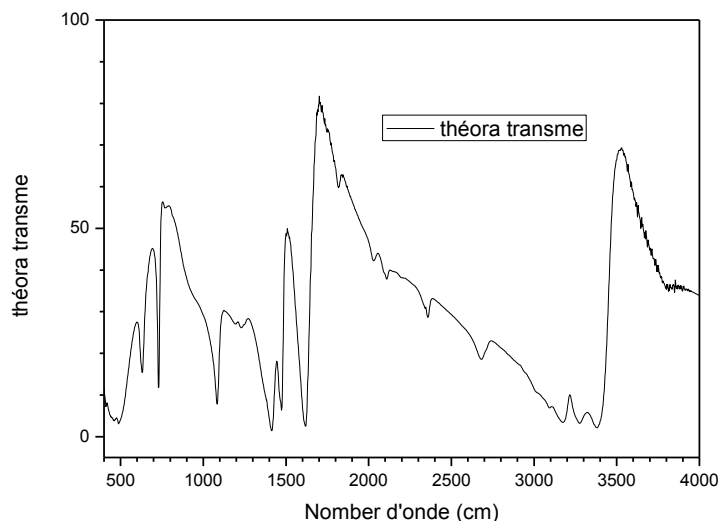


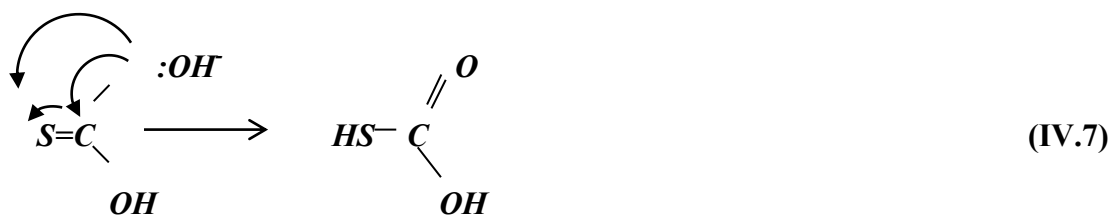
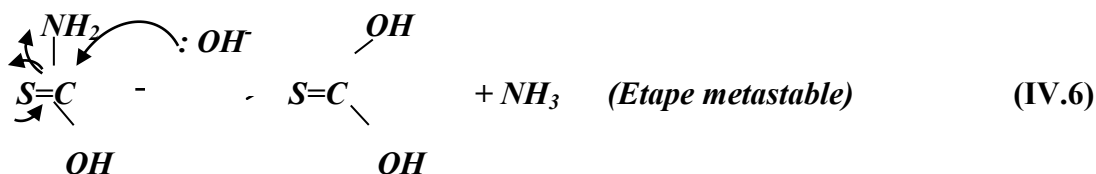
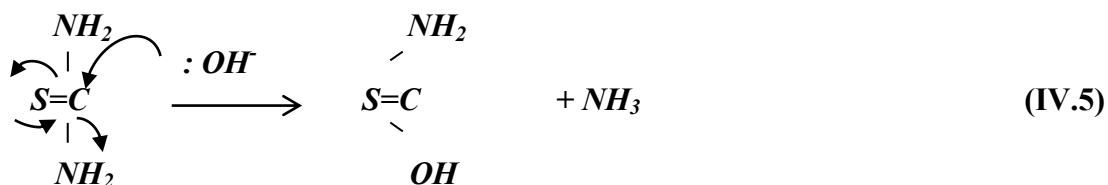
Figure IV.6 : Spectre de thioérea SC(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>.

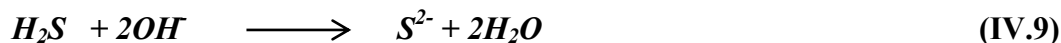
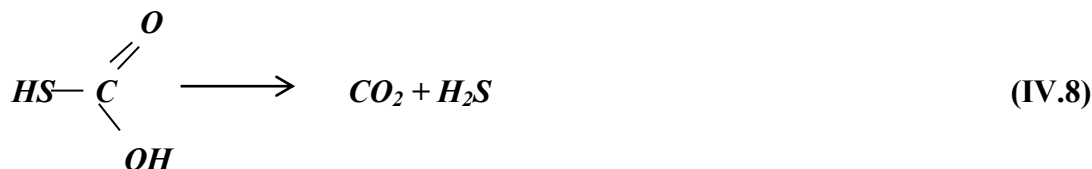
Groupement fonctionnel	Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	Intensité
S-C-N	494	Déformation
C=S	740	Elongation symétrique
C=S	1417	Elongation asymétrique
NH <sub>2</sub>	1089	Elongation
	1627	Déformation
	1586	Déformation
OH ν(H <sub>2</sub> O)	3376	Elongation
S-H	2679	Quelque trace

**Tableau IV.6 :** les bandes fondamentales d'absorption de thiouréa SC(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> [22].

Les bandes d'absorption qu'on observe aux 1586, 1627 cm<sup>-1</sup> et 1089 correspondent aux vibrations de la fonction amine (NH<sub>2</sub>) en régime de déformation et élongation respectivement. Les vibrations à 740 et 1417 cm<sup>-1</sup> sont dues aux vibrations d'élongation symétrique et asymétrique de la liaison S=C. Le tableau IV.7 montre deux régions d'absorption aux 494 et 1089 cm<sup>-1</sup> attribuent aux S-C-N et NH<sub>2</sub> respectivement, encore à 3376 cm<sup>-1</sup> due la bande d'absorption d'OH de la molécule d'eau.

Donc en générale, Le radical d'hydroxyde (OH<sup>-</sup>) augmente l'hydrolyse de thiouréa pour donner l'ion de soufre sous les réactions chimiques successives possibles jusqu'à l'arrivée à la formation de l'ion S<sup>-2</sup> [23, 24]:





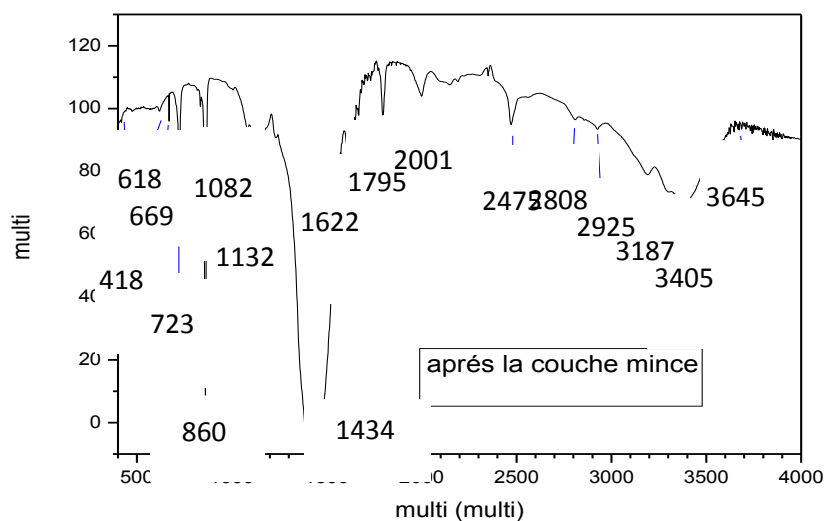
### E. Analyse de spectre de FTIR de résidu:

La technique FTIR, peut être utilisé pour établir l'identité des composés ou déterminer la structure des nouveaux composés soient sur la lame ou dans le résidu comme des nouveaux composés et cela pour prédire la présence de certains groupes fonctionnels qui change l'absorption en des fréquences déterminées. Aussi la possibilité d'apparition des nouveaux constituants aide essentiellement à confirmer le mécanisme de formation de CdS.

On étudie le résidu pour savoir les compositions qui restent dans le bain chimique, pour cela Il faut séparer les matières solides des matières liquides.

#### ➤ Analyse des Résidus Solides :

La figure IV.7 représente le spectre FTIR de toutes les bandes des résidus solides après la formation de la couche mince de CdS, et l'analyse de groupement fonctionnel se trouve sur le tableau IV.7.



**Figure IV.7 :** Le Spectre FTIR de résidu de CdS.

Groupement fonctionnel	Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	Intensité	Référence
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	418	déformation	[15]
	618	Déformation	[15]
	162	Déformation	[3]
CdS	669	Quelque trace	[1,2]
C=O v (CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> )	723	Moyenne (déformation)	[7]
	860	Forte (déformation symétrique)	[7]
C-O(CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> )	1082	Faible (élongation)	[5]
	1434	Large bande (élongation symétrique)	[5]
Cd-O	1132	élongation	[13]
CdCO <sub>3</sub>	1795	Elongation symétrique	[13]
	2472	élongation antisymétrique	[13]
H <sub>2</sub> O	2925	Elongation	[7]
	3405	Elongation	[11,12]
	3188	Déformation symétrique	[25]
	2001	Elongation	[26]
Cd(OH) <sub>2</sub>	3645	Quelque trace	[21]
C-H	2808	Elongation	[6]

*Tableau IV.7 : les bandes fondamentales d'absorption de résidu de série I de la couche mince de CdS.*

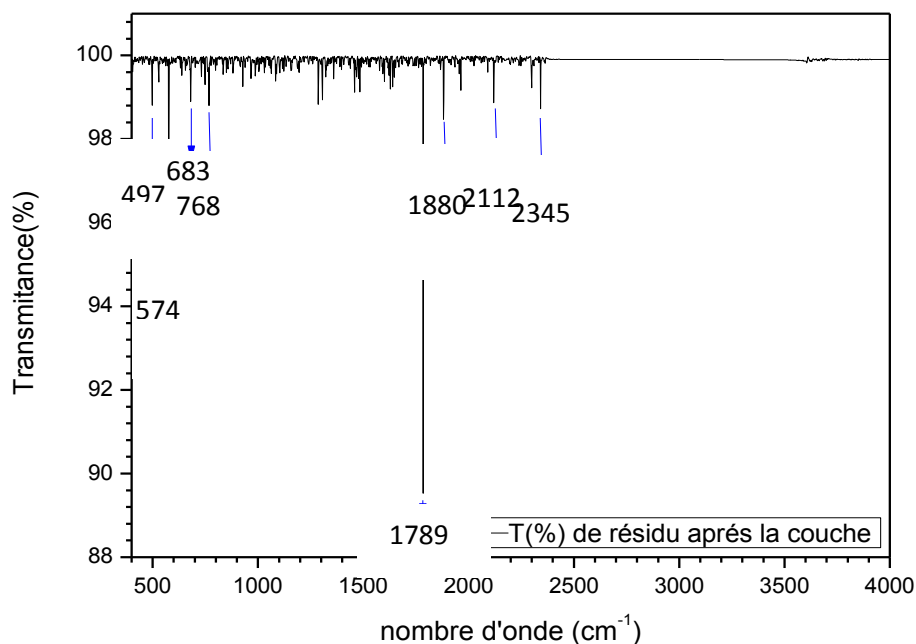
A partir de la figure VI.( 7) et le tableau IV.(7) , On peut dire la plupart des bandes d'intensité fort et double dans la résidu sont celles des ions du carbonate et sulfate (CO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>), ce qui prouve la dissociation de (CdCO<sub>3</sub>) et (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) comme le montre la réaction chimique (IV.2) avec la présence de l'oxyde de cadmium (CdO) et Cd(OH)<sub>2</sub>, toute en signalant l'absence de quelque bande de (Cd(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub><sup>2+</sup>) ce qui confirme la changement de (NH<sub>3</sub>) par des ions (OH) et évaporation de (NH<sub>3</sub>) à la T=50°[27] ce changement d'ions est représenté par l'équation (IV.11) suivante :



La présence du bande de sulfure de cadmium (CdS) confirme l'existence et la formation de (CdS), mais la quelque trace de la bande signifie à la faible quantité de (CdS) dans le résidu : il indique que la formation de couche mince (CdS) en grande quantité se fait sur la lame comme il a été montré par DRX dans les paragraphes ci-dessus. Aussi le spectre présente deux bandes de (CdCO<sub>3</sub>) à faible intensité comme le montre le tableau (IV-7). Ce qui donne une confirmation de l'existence d'une couche mince de carbonate de cadmium (CdCO<sub>3</sub>) sur le substrat comme il a été montré par DRX.

➤ **Analyse des Résidus Liquides :**

La figure IV.8 représente le spectre FTIR de toutes les bandes des résidus liquides après la formation de la couche mince de CdS, et l'analyse de groupement fonctionnel se trouve sur le tableau IV.8.



**Figure IV.8:** Spectre de FTIR de solution résidu de CdS.

Groupement fonctionnel	Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	Intensité	Référence
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	497	élongation	[15]
	683	déformation	[15]
C=O v (CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> )	768	déformation symétrique	[7]
	2112	déformation	[7]
CdCO <sub>3</sub>	1789	Elongation symétrique	[13]
	2345	Elongation	[13]
NH <sub>2</sub>	574	déformation	[28]
H <sub>2</sub> O	1880	Faible bande (élongation)	[8, 9,10]

**Tableau IV.8:** les bandes fondamentales d'absorption de résidu de CdS.

A partir de la figure VI.(8) et le tableau IV.(8) , On observe les bandes à 447 et à 683 cm<sup>-1</sup> ces vibrations sont liées au SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> comme il est référé au tableau et celle à 1880cm<sup>-1</sup> est due à l'élongation de groupement OH de la molécule d'eau alors que les élongations de CdCO<sub>3</sub> à

des bandes situées aux 1789 et 2345  $\text{cm}^{-1}$  sont aussi présentées sur le même tableau. On remarque aussi la présence des bandes d'absorption aux : (768, 2112) et 574  $\text{cm}^{-1}$ , Ces bandes sont dues à l'existence de  $\text{CO}_3^{2-}$  et la vibration de  $\text{NH}_2$  respectivement, à cause de dissociation du thiourea, la réaction possible peut être comme suit :



En générale la réaction IV.12 [29] montre le mécanisme de formation de la couche mince du CdS sur la lame, comme nous avons trouvé dans les analyses DRX à 30 minutes.



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



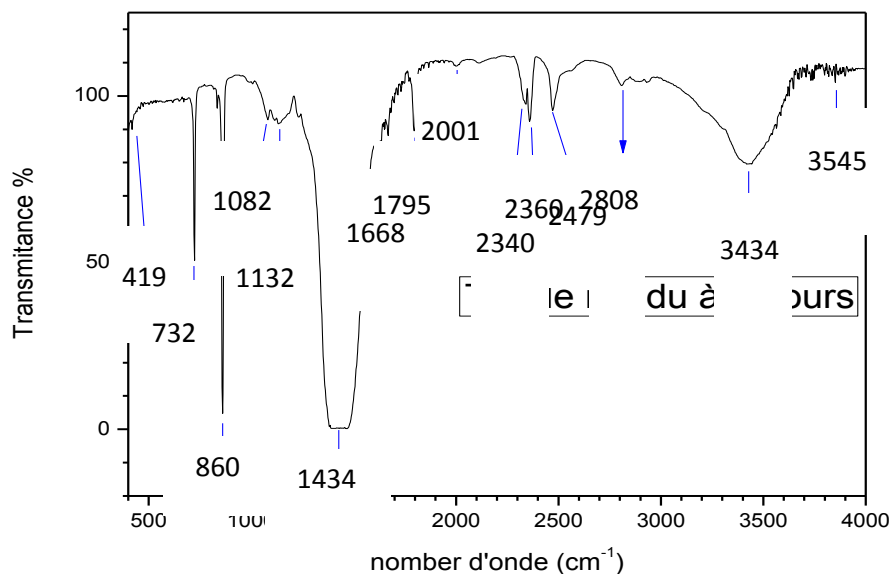
De plus, il peut y avoir quelques accumulations de particules (clusters) sur la surface de la première couche, indiquant que la réaction cluster par cluster (mécanisme d'hydroxyde) a eu lieu en parallèle avec la réaction ion par ion à cause de l'évaporation de l'ammoniaque ( $\text{NH}_3$ ), qui provoque la réduction de la concentration de l'ion libre de sulfure  $\text{S}^{2-}$  avec le temps. Ceci permet par conséquent d'avoir un excès d'ions de  $\text{Cd}^{2+}$  dans la solution. Ces derniers sont facilement adsorbés sur les premières particules de CdS et peuvent former avec les ions  $\text{HO}^-$  arrivant de la solution basique du bain des colloïdes  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  comme il a été montré dans les spectres FTIR. Les colloïdes formés agrègent entre eux pour former des clusters qui se déposent sur le film CdS comme une couche superficielle qui en réagissant avec les ions de soufre forme une nouvelle couche de CdS comme le montre les réactions suivantes [30]:



Vu que les résultats des DRX ont donné que la cristallisation de CdS sur la lame se fait sur d'intervalle du temps de l'ordre 30min d'immersion, on a voulu suivre l'effet du temps sur cette cristallisation de CdS, mais cette fois ci dans ce le résidu, sur un intervalle de temps à 15 jours.

#### F. Analyse du spectre de FTIR du résidu après 15 jours de la formation de couche mince du CdS:

La figure IV.9 représente le spectre FTIR de toutes les bandes des résidus après 15 jours de la formation de la couche mince de CdS, et l'analyse de groupement fonctionnel se trouve sur le tableau IV.9.

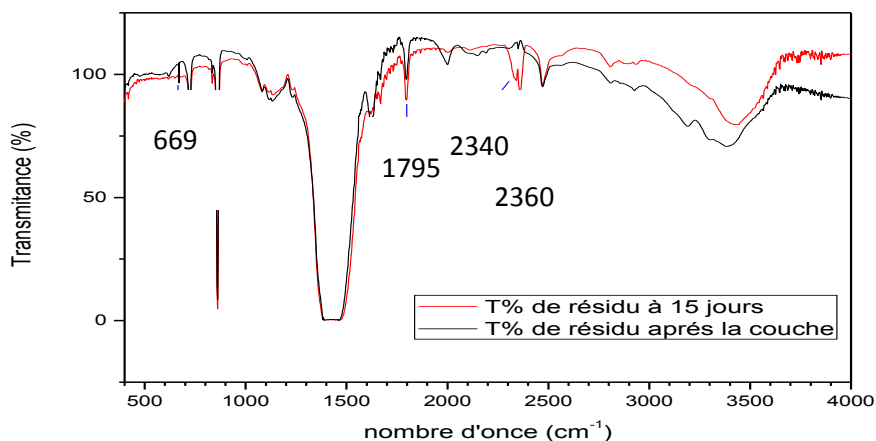


*Figure IV.9: Spectre de FTIR de résidu après 15 jours.*

Groupement fonctionnel	Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	Intensité	Référence
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	419	déformation	[15]
C=O v(CO <sub>3</sub> )	723	Moyenne (déformation)	[7]
	860	Forte (déformation symétrique)	[7]
C-O (CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> )	1082	Faible (élongation)	[5]
	1434	Large bande (élongation symétrique)	[5]
O-H v(H <sub>2</sub> O)	1668	Faible bande (élongation)	[14,9, 10]
	3434	Large bande (élongation symétrique et antisymétrique)	[11,12]
	2001		[9]
C-H	2808	élongation	[6]
Cd-O	1132	Elongation	[13]
	2929	Elongation	[13]
CdCO <sub>3</sub>	1795	Elongation symétrique	[13]
	2340-2360	Faible bande doublé	[13]
Cd(OH) <sub>2</sub>	3545	Faible bande	[21]

**Tableau IV.9 :** les bandes fondamentales d'absorption de résidu 15 jours.

A partir des informations récoltées dans le tableau IV.9, on observe la bande à 419 cm<sup>-1</sup> qu'indique l'existence de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> dans ce résidu, et aussi aux 1668, 2001 et 3434 cm<sup>-1</sup> correspondent aux vibrations d'OH, qui se trouve dans les molécules d'eau. Les bandes aux 723, 860, 1082 et 1434 cm<sup>-1</sup> caractérisent les vibrations des ions de CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> et les bandes situées aux 2808 et 3545 cm<sup>-1</sup> sont dues aux vibrations de C-H et Cd(OH)<sub>2</sub> respectivement.



**Figure IV.10:** les Spectres de FTIR de comparaison entre le résidu après la couche mince de CdS et le résidu après 15 jours.

Mais dans ce cas et à partir du spectre de comparaison IV.10 qui regroupe le spectre IV 8 et 9 on observe la disparition de la faible bande d'absorption de CdS et apparition des autres bandes de CdO et CdCO<sub>3</sub> aux (1132, 2929) cm<sup>-1</sup> et (1795,2472) cm<sup>-1</sup> respectivement ; et on note un développement d'aire a des bandes de CdCO<sub>3</sub>.

Ce résultat de transformation de CdS à CdO et CdCO<sub>3</sub> est confirmé par les résultats trouvés à partir de DRX, lorsqu'en passe du temps 30 à 45 et de 60 à 90 minutes on remarque la présence de CdS mais en 45 et 90 minutes est disparu (croissance périodique). Donc les particules, de CdS à la couche mince seront consommées et réutilisées dans le bain chimique comme réactif pour former CdO et CdCO<sub>3</sub>, selon la réaction suivante [31]:



## Partie IV.C

### Analyse par UV-visible sur les couches minces de sulfure de cadmium (CdS)

#### VI.1 Propriétés optique des couches minces de CdS :

L'étude des propriétés optiques des films minces de sulfure de cadmium a été effectuée au niveau de Laboratoire VTRS de Technologie à l'Université d'El-Oued sur un spectromètre Shmatzu 1800, dont la gamme spectrale s'étale sur un domaine de 200 nm à 900 nm. Cette méthode non destructive consiste à enregistrer la transmission optique des couches en fonction de la longueur d'onde et permet de déterminer la valeur de l'énergie du Gap optique "E<sub>g</sub>" de la couche (caractéristique d'un semi-conducteur), les indices de réfraction et les épaisseurs des films. Pour l'estimation des épaisseurs, nous avons utilisé une simulation par ordinateur d'un logiciel donnant les épaisseurs et les indices de réfraction. les résultats sont montrés dans le tableau IV.3.

La détermination du gap optique des films est déduite à partir de la relation de Tauc [42]

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

Où A est une constante, h constante de Planck,  $\alpha$  est le coefficient d'absorption (dépendant de la longueur d'onde) et  $\nu$  la fréquence des radiations. E<sub>g</sub> est déduite par l'extrapolation à la valeur de

$$(\alpha h\nu)^2 = 0.$$

D'ailleurs, on peut calculer le coefficient d'absorption  $\alpha$  du matériau par l'utilisation de la relation de Bouguer-Lambert-Beer [43]:

$$T = \exp(-\alpha d) \quad (\text{IV. 2})$$

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

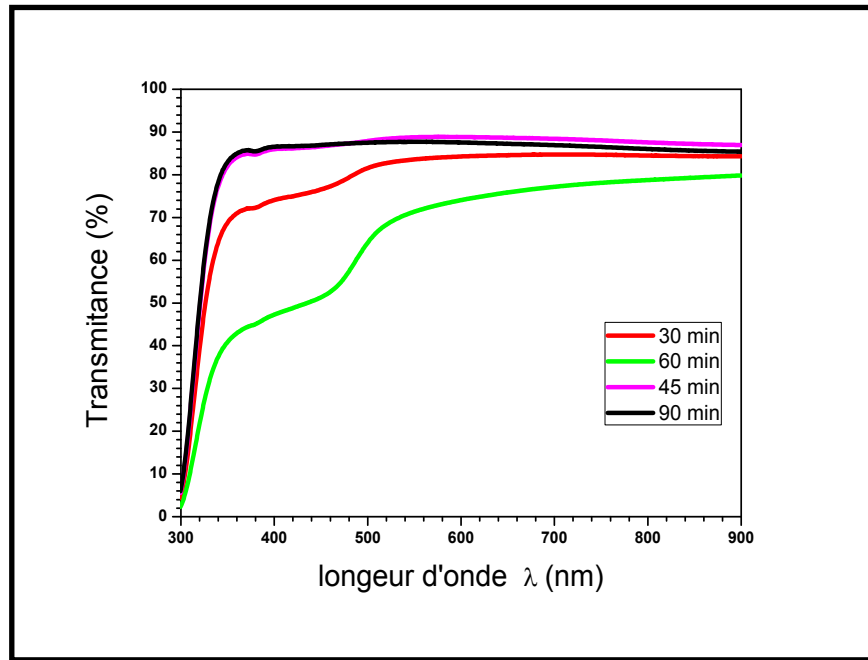
$$\alpha = \frac{1}{d} \ln\left(\frac{100}{T}\right) \quad (\text{IV. 3})$$

Où d est l'épaisseur de la couche.

#### VI.2. Transmittance:

Les spectres de transmittance des couches du CdS préparées pendant des temps différents de dépôt en fixant la température à 55 °C sont illustrés sur la figure IV.1.

Pour voir mieux l'effet du temps de dépôt sur la transmittance, on a récapitulé dans le tableau IV.1 qui donne les valeurs de la transmittance obtenues pour le film CdS.

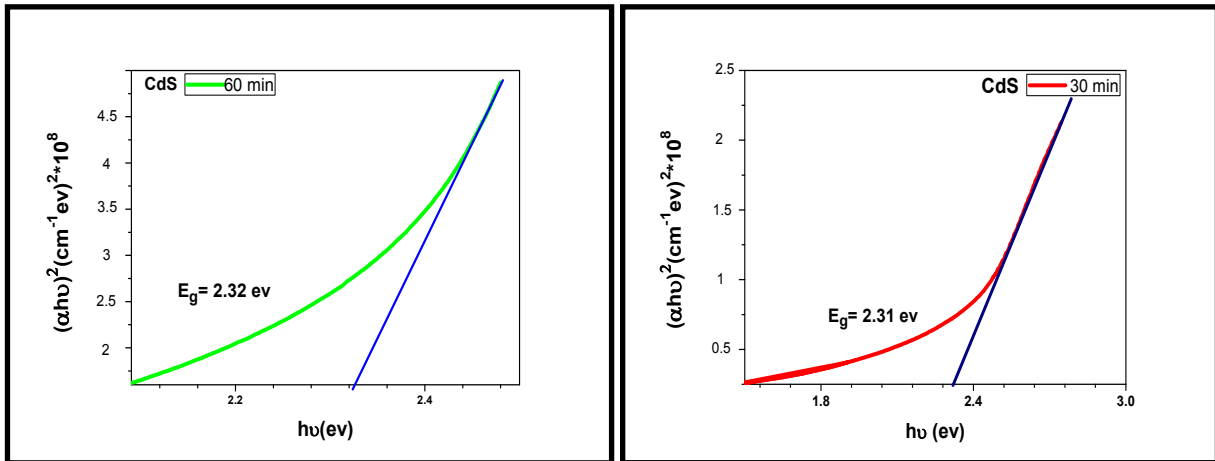


**Figure. IV.1:** Spectres de transmittance des couches minces de CdS préparées à 55 °C pendant différents temps de dépôt.

Toutes les couches sont relativement transparentes avec une transmittance qui varie entre 71.362 à 88.774 % en fonction du temps de dépôt dans le domaine visible, bien qu'un déplacement vers les énergies faibles ait été clairement observé. Ce résultat est très important car notre but est de préparer des couches transparentes qui servent comme couche tampon pour la fabrication des cellules solaires à base d'hétérojonctions. Cependant, on constate une diminution de la transmittance avec l'augmentation du temps de dépôt à cause de l'augmentation de l'épaisseur du film. Ce résultat a été rapporté par d'autres chercheurs [44] et qui reflète bien la loi de Bouguer-Lambert-Beer.

### VI.3. Gap optique :

La figure IV. 2, montre les variations du gap optique des films de CdS déposés à 55 °C pendant différents temps (30 et 60 min).



**Figure VI.2 :** Détermination de l'énergie de gap des couches de CdS élaborées par CBD à différents temps.

La Figure VI.2 montre que les valeurs obtenues des énergies de gap sont de l'ordre de 2.31 et 2.32 eV, conformément à ce qui est trouvé dans la littérature [45, 46, 47, 48]. Cependant, le temps de dépôt influence intensivement sur le gap, comme on peut le voir sur cette figure.

Le tableau suivant récapitule les valeurs de transmittance et du gap optique des couches minces de CdS élaboré par bain chimique à différents temps de dépôt.

**Tableau IV.1 :** les valeurs calculées de transmittance et des gaps optiques des couches minces de CdS à différents temps de dépôt.

Temps de dépôt CdS	Transmittance (%)	Energie de gap (eV)	Epaisseur (nm)
30 min	83.594%	2.31	173
45 min	71.362%	-	200
60 min	88.774%	2.32	220
90 min	87.714%	-	230

# Liste de Table

Tableau	Titre	Page
Tableau I.1	Extrait du tableau périodique des éléments chimiques. (Colonnes II et VI en gras)	3
Tableau I.2	Principales propriétés des éléments du groupe II	3
Tableau I.3	Principales propriétés des éléments du groupe VI	4
Tableau I.4	quelques propriétés des composés II-VI	6
Tableau I.5	montre quelques propriétés physiques et chimiques de sulfure de cadmium	9
Tableau I.6	Caractéristiques structurales de structure CdS blende	10
Tableau I.7	Caractéristiques structurales de structure CdSwurtzite	11
Tableau I.8	<i>Classification des procédés de dépôt de couches minces.</i>	22
Tableau II.1	<i>Tables standard de la vibration des molécules d'infrarouge</i>	44
Tableau III.1	Propriété de Carbonate de Cadmium ( $\text{CdCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )	55
Tableau III.2	Propriété de Thiourée $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$	55
Tableau III.3	Propriété l'ammoniaque $\text{NH}_3$ (27 %)	56
Tableau III.4	Propriété de Acide sulfurique ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ),	56
Tableau III.5	Conditions de dépôt pour des échantillons de CdS à base de $\text{CdCO}_3$ avec variation du temps de déposition.	60
Tableau.III.6	Variations de la concentration d'acide sulfurique sur la carbonate de cadmium	61
<b>Partie A. Etude par DRX</b>		
Tableau.IV.1	Fiches ASTM utilisées pour déterminer les différentes phases	65
Tableau.IV.2	Fiches ASTM utilisées pour déterminer les différentes phases	65
Tableau.IV.3	Fiches ASTM utilisées pour déterminer les différentes phases	67
Tableau.IV.4	Paramètres structuraux des couches minces de CdS déposés à $T=55^\circ\text{C}$ pendant différents temps de dépôt	72
<b>Partie B. Etude par FTIR</b>		
Tableau IV.1	les bandes fondamentales d'absorption de CdS	75
Tableau IV.2	les bandes fondamentales d'absorption de $\text{CdCO}_3$ .	77
Tableau IV.3	les bandes fondamentales d'absorption de $\text{CdCO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$ (faible).	78
Tableau IV.4	les bandes fondamentales d'absorption de $\text{CdCO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$ (concentré).	79
Tableau IV.5	les bandes fondamentales d'absorption de $\text{CdCO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NH}_3$ .	80
Tableau IV.6	les bandes fondamentales d'absorption de thiourée $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ [22].	82
Tableau IV.7	les bandes fondamentales d'absorption de résidu de série 1 de la couche mince de CdS.	84
Tableau IV.8	les bandes fondamentales d'absorption de résidu de CdS.	85
Tableau IV.9	les bandes fondamentales d'absorption de résidu 15 jours.	88
<b>Partie C. Etude par UV</b>		
Tableau IV.1	les valeurs calculées de transmittance et des gaps optiques des couches minces de CdS à différent temps de dépôt.	92

# Sommaire

Introduction générale	01
<b>Chapitre I :Etat de l'art sur CdS</b>	
I. Sulfure de Cadmium (CdS)	2
I.1. Semi-conducteurs $A^{II}B^{VI}$	2
I.2. Composés $A^{II}B^{VI}$	3
I.2.1. Propriétés des constituants élémentaires des composés $A^{II}B^{VI}$	3
I.2.2. Principales propriétés physiques et physico-chimiques des composés $A^{II}B^{VI}$	4
I.2.3. Propriétés cristallographiques des composés II-VI	4
I.2.3.1. Structure de la blende	5
I.2.3.2. Structure de la wurtzite	5
I.2.4. Défauts de structure de CdS et des cristaux $A^{II}B^{VI}$	6
I.3. Bref historique sur le sulfure de cadmium	7
I.4.Choix du CdS	8
I.5.UTILISATION	8
I.6. Propriétés de sulfure de cadmium :	9
I.6.1. Propriétés physiques et chimiques de Sulfure de Cadmium :	9
I.6.2. Propriétés cristallographiques (structure, morphologie et orientation)	9
I.6.3. Propriétés optiques	14
I.7. Applications du CdS en couches minces	15
I.7.1. En optoélectronique	15
I.7.1.1. Cellules photovoltaïques ( photopiles, batteries solaires)	15
I.7.1.2. Photorésistances	17
I.7.1.3. Photodiodes	17
I.7.1.4. Photomètre	18
I.7.1.5. Teinture et décoration	18
I.8. Les couches minces	19
I.8.1.Définition	19
I.8.2.Définition d'un Process d'élaboration d'une couche mince	20
I.8.3.Application des couches minces:	20
I.9. Différentes techniques de déposition de couche mince :	21
I.9.1 Dépôt physique en phase vapeur	22
I.9.1.1. Dépôt par évaporation sous vide	22
I.9.1.2. Dépôt par pulvérisation cathodique	23

I.9.2 Dépôt Chimique	25
I.9.2.1 Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)	25
I.9.2.2 Dépôt par spray pyrolyse	26
I.9.2.3 Dépôt par bain chimique	27
I.9.2.4. Historique de la déposition dans un bain chimique	27
<b>Chapitre II : Les méthodes d'Analyse</b>	
II.1. Technique CBD	29
II.1.1 Pourquoi utiliser la technique du bain chimique CBD	29
II.1.2 Principe Générale de la déposition par bain chimique	29
II.1.3. Mécanisme de formation des couches minces du CdS	30
II.1.4. Procédé de croissance par CBD et mécanismes réactionnels	31
II.1.4.1. Croissance ion par ion du CdS :	32
II.1.4.2. Croissance cluster par cluster du CdS	33
II.2. Techniques de caractérisation	34
II.2.1. Caractérisation Optique	34
II.2.1.1. Spectroscopie UV-Visible	34
II.2.1.2. Mesures des propriétés optiques	36
II.2.1.2. Spectroscopie Infra-rouge	39
II.2.1.2.1. Principe du spectrophotomètre infrarouge	40
II.2.1.2.2. Principe de la spectroscopie infrarouge	40
II.2.1.2.3. Instrumentation	41
II.2.1.2.3.1. Spectromètres à transformée de Fourier (FT-IR)	42
II.2.1.2.3.1.1. Fonctionnement du spectromètre FT-IR	42
II.2.1.2.3.1.2. Génération du spectre FT-IR	42
II.2.1.2.4. Présentation de l'échantillon	43
II.2.2. Caractérisation structural	44
II.2.2.1. Diffraction de rayons X (D RX)	44
II.2.2.2. Utilisation du la diffraction du RX	45
II.2.2.3: Principe Diffraction des RX par les cristaux	46
II.2.2.4. La loi de Bragg	48
II.2.2.5. Détermination des propriétés structurales	49
<b>Chapitre III : Technique Expérimental</b>	
III.1. Préparation de couche mince de CdS	53

III.1.1. Montage expérimentale de déposition	53
III.1.2. Paramètres de déposition dans le bain chimique	54
III.1.3. Réalisation expérimentale des dépôts	54
III.1.4. Propriétés (Ph-Ch) des sources	54
III.1.5. Préparation des solutions	56
III.1.6. Préparation des substrats	57
III.1.7. : Différences étapes de dépôt	58
III.2. préparation de résidu de la solution après la couche mince de CdS :	61
III.2.1 L'influence de la concentration d'acide sulfurique	61
III.2.2. Montage expérimentale de résidu	62
<b>Chapitre IV :Résultants et discussion</b>	
Partie IV.A	
Analyse par DRX sur les couches minces de sulfure de cadmium (CdS)	
IV.1. Propriétés structurales	64
IV.2. Effet du temps de dépôt	67
IV.3. Croissance des films	68
IV.3.1. Variation de l'épaisseur	68
IV.3.2. Cinétique et estimation de la vitesse de croissance:	69
IV.3.3. Taille des cristallites	71
Partie IV.B(1-2)	73
Analyse par FTIR sur les couches minces et résidu de sulfure de cadmium (CdS)	
Partie IV.C	91
Analyse par UV-visible sur les couches minces de sulfure de cadmium (CdS)	
Conclusion général	93

## Liste de Figure

Figure	Titre	Page
Figure I.1	<i>Structure cubique (Blende) des composés II-V.</i>	5
Figure I.2	<i>Structure hexagonale (wurtzite) des composés II-VI</i>	5
Figure I.3	<i>Les défauts de structure des cristaux <math>A^{II} B^{VI}</math></i>	7
Figure I.4.a	<i>Structure blende de CdS</i>	10
Figure I.4.b	<i>Structure wurtzite de CdS</i>	11
Figure I.5	<i>Maille blende et Wurtzite</i>	12
Figure I.6	<i>Groupe d'espace et paramètres de mailles des réseaux cubique (a) et hexagonal (b) pouvant être adoptés par le CdS</i>	13
Figure I.7	<i>Transformations successives des états atomiques en états cristallins dans un SC massif.</i>	14
Figure I.8	<i>Schéma simplifié d'une photopile en couches minces de type CIGS</i>	15
Figure I.9	<i>Photo résistance à base de CdS</i>	17
Figure I.10	<i>Photoiode à base de CdS</i>	18
Figure I.11	<i>Photomètre à base de CdS</i>	18
Figure I.12	<i>Casque de travail à base de CdS.</i>	19
Figure I.13	<i>Schéma des étapes du procédé de fabrication de couches minces</i>	20
Figure I.14	<i>Schéma descriptif d'un système d'évaporation sous vide.</i>	23
Figure. I.15	<i>Schéma conventionnel d'un pulvérisateur cathodique</i>	24
Figure I.16	<i>Bâti de dépôt par pulvérisation cathodique</i>	25
Figure I.17	<i>Les différentes étapes de dépôt chimique en phase vapeur activée thermiquement.</i>	26
Figure I.18	<i>Schéma synoptique d'un équipement de dépôt par spray pyrolyse.</i>	27
Figure II.1	<i>Principe de la croissance ion par ion du CdS. 1- Les ions <math>Cd^{2+}</math> et <math>S^{2-}</math> diffusent à la surface du substrat où ils nucléent sur des sites énergétiquement favorables, 2- Les cristaux de CdS se développent à partir des nucléi par adsorption/réactions des ions, 3- La couche finale est formée de grains de tailles différentes soudés entre eux par des forces de Van der Waals</i>	32
Figure II.2	<i>Principe de la croissance cluster par cluster du CdS. 1- Les colloïdes d'hydroxyde de cadmium collent à la surface du substrat et réagissent avec les ions sulfures, 2- Ces derniers se substituent aux ions <math>OH^-</math> jusqu'à conversion complète du <math>Cd(OH)_2</math> en CdS, 3- La couche formée est généralement composée de cristaux de dimensions similaires</i>	33

Figure II.3	Représentation schématique du spectrophotomètre UV-Visible	35
Figure II.4	Dispositif expérimental de la spectroscopie UV-visible	35
Figure II.5	Spectre typique de transmittance d'une couche mince de CdS préparé à 55 °C pendant 25 min	36
Figure II.6	Système d'une couche mince absorbante sur le substrat transparent	37
Figure II.7	Représente l' énergie de gap d'un semi conducteur cristallin	38
Figure II.8	Détermination du gap d'énergie par l'extrapolation à partir de la variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ pour une couche mince de CdS	39
Figure II. 9	Image du spectrophotomètre Infrarouge	40
Figure II.10	Schéma représente les vibrations de déformation angulaire	41
Figure II.11	Schéma de principe d'un spectromètre FT-IR	42
Figure II.12	Génération du spectre FT-IR	43
Figure II.13	Schéma d'exemple de diffractomètre de laboratoire	45
Figure II.14	Schéma qui représente la caractéristique de réseau.	45
Figure II.15	Diagramme de diffraction de RX	46
Figure II.16	Schéma de diffusion de RX par un électron	47
Figure II.17	Organisation tri - périodique d'un cristal	47
Figure II.18	Principe d'une diffraction de rayon X	47
Figure II.19	Schéma de diffraction de Bragg	48
Figure II.20	<i>Schéma que représente la mesure des distances inter-réticulaires(49)</i>	49
Figure II.21	<i>Schéma qui représente les Indice de Miller(50)</i>	50
Figure II.22	<i>Exemple sur plans cristallographique(50)</i>	50
Figure II.23	<i>Paramètre de 4 types de maille classiques(50)</i>	51
Figure II.24	<i>Détermination de la taille des grains à partir de la mesure de la largeur à mi- hauteur (<math>\beta</math>) par la méthode de Debye-Scherrer</i>	52
Figure III.1	Représente la montage de dépôt bain chimique .	54

Figure III.2	Procédure du dépôt de Sulfure de Cadmium (CdS) par bain chimique en solution.	60
Figure III.3	les couches minces du CdS déposés sur le substrat.	61
Figure III.4	Représente l'effet de concentration d' $H_2SO_4$ sur $CdCO_3$ .	62
Figure III.5	(a-b): le montage de filtration sous vide .	62
Figure III.6.	(a-b) :représente le résidu après le dépôt	63
Figure III.7	(a-b) : montre le résidu (liquide et solide) après la filtration	63
Figure III.8	(a-b) : montre la filtration de résidu (liquide et solide) après 15 jours de dépôt	63
<b>Partie A. Etude par DRX</b>		
Figure. IV..1	spectre de diffraction des RX de la couche du CdS utilisée pour 30 min.	65
Figure IV.2	représente l'effet du temps sur la croissance des couches de CdS,	68
Figure IV.3	Variation de l'épaisseur de film CdS en fonction du temps de dépôt	69
Figure IV.4	<i>Variation de la vitesse de croissance des films CdS en fonction du temps de dépôt</i>	70
Figure IV.5	regroupement des <i>spectres de rayons X des échantillons de Sulfure de cadmium, déposés à différentes temps.</i>	71
<b>Partie B.1. Etude par FTIR du lame</b>		
Figure IV.1	(a) Appareil de l'infrarouge, (b) Pastilleuse	73
Figure IV.2	: <i>Spectre de FTIR de couche mince de CdS</i>	74
<b>Partie B.2. : Etude par FTIR du résidu</b>		
Figure IV.2	Spectre de (FTIR) de $CdCO_3$ .	76
Figure IV.3	Spectre de FTIR de $CdCO_3 + H_2SO_4$ (faible).	77
Figure IV.4	Spectre de FTIR de $CdCO_3 + H_2SO_4$ (concentré).	78
Figure IV.5	Spectre de FTIR de $CdCO_3 + H_2SO_4 + NH_3$ .	80
Figure IV.6	Spectre de thiouréa $SC(NH_2)_2$	81
Figure IV.7	Le Spectre FTIR de résidu de CdS.	83
Figure IV.8	Spectre de FTIR de solution résidu de CdS.	85

Figure IV.9	Spectre de FTIR de résidu après 15 jours.	87
Figure IV.10	les Spectres de FTIR de comparaison entre le résidu après la couche mince de CdS et le résidu après 15 jours.	88
<b>Partie C. Etude par UV-visible</b>		
Figure. IV.1	Spectres de transmittance des couches minces de CdS préparées à 55 °C pendant différents temps de dépôt.	91
Figure VI. 2	Détermination de l'énergie de gap des couches deCdS élaborées parCBD déférent temps.	92

## Références de chapitre I

- [1] A. Mosbah, « Elaboration et Caractérisation de Couches Minces d'Oxyde de Zinc ». Thèse de Doctorat (2009), Université Mentouri de Constantine.
- [2] M. A. Martinez, C. Guillen, J. Herrero. Applied Surface Science 136 (1998) 8- 16.
- [3] D. Lincot, M. Froment, H. Cachet, in: R. C. Alkine, D. M. Kolb (Ebs). Advanced in Electrochemical Science and Engineering, vol, 6, Wiley- VCH, Weinhein, (1999) 165.
- [4] O. Zelaya- Angel, R. Lozada- Morales, Phys, Rev. B 62, (2000) 13064.
- [5] M. Ishimura, F. Goto, E. Arai, J. Appl. Phys. 85, (1999) 7411.
- [6]
- [7] D. Lincot, R. Ortega- Borges, M. Froment, Phil. Mag. B. 68 (1993) 185.
- [8] T. Nakanishi, and K. ITO, Technical Digest of the Internatinal PVSEC, 7 (Nagoya, Japan, PP 11- 12, (1993) 431.
- [69] R. Castro- Rodriguez, A. I. Oliva, V. Sosa, F. Caballero- Briones, J. L. Pena- Appl. Surf. Sci. 161, (2000) 340.
- [10] J. M. Dona, J. Herrero, J. Electrochem. Soc. 144, (1997) 4081.
- [11] K. Ramanathan, H wiesner, S. Asher, D. Niles, R. N. Bhattacharya M. A contreras , and R. Noufi, Proc. The 2<sup>nd</sup> world conference and exhibition on photovoltaic Solar energy conversion (1998) 97.
- [12] P. Nemeč, I. Nemeč, P. Nahalkova, Y. Nemcova, F. Trojanek, P. Maly. Thin Solid Films 403-404 (2002) 9.
- [13] R. S. Mane, C. D. Lokhande, Mater. Chem. Phys. 65 (2000) 1.
- [14] S. Gorer, G. Hodes, J. Phys.Chem. 98 (1994) 5338.
- [15] F. Trojanek, R. Cingolani, D. Cannoletta, D. Mikes, P. Nemeč E. Uhlirova, J. Rohovec, P. Maly, J. Cryst. Growth.209 (2000) 695.
- [16] A. E. Carlson : "Research on semiconductor films" WADC Tech. Rep 56-62 Clevite corp. (1956).
- [17] A. E. Carlson, L. R. Shizwa, and J. D. Finegan, U. S. Patent 2 (1958) 824.
- [18] F. V. Shalcroos, Trans. AIME 236 (1966) 309.

## Références

---

- [19] J. I. B. Wilson, J. Woods, *J. Phys. Chem. Sol.* 34 (1973) 171.
- [20] R. A. Drews, E. A. Davis, *Sol. Sol. State. Comm.* A25 (1967) 751.
- [21] A. S. Baranski, W. R. Fawcett, A. C. McDonald and R. M. De Nodridge, *J. Electro Chem. Soc.* 128 (1981) 963.
- [22] I. Markov, E. Valora, M. I. Lieva and I. Kristav, *J. Crystal Growth*, 65 (1983) 611.
- [23] J. Dresner, F. V. Shalcross, *J. Phys.* 34 (1963) 2390.
- [24] C. H. Wu, R. H. Bube, *J. Appl. Phys.* 45 (1974) 648.
- [25] J. G. V. Luna, A. Zehe, O. Zelaya-Angel, *Cryst. Res. Technol.* 34 (1999) 949.
- [26] M. Nagao and S. Wantanabe, *Jpn. J. Appl. Phys.* 7 (1968) 684.
- [27] O. Zelaya-Angel, J. J. Alvarado-Gil, R. Lozada-Morales, H. Vergas. A. Ferreira da Silva, *Appl. Phys. Lett.* 64 (1994) 291.
- [28] R. L. Call, N. K. Jaber, K. Seshan, J. R. White, J. Saher, *Energy Mater.* 2 (1980) 373.
- [29] S. N. Sharma, R. K. Sharma, K. N. Sood, S. Singh, *Materials Chemistry and Physics.* 93 (2005) 368-375.
- [30] A. Ates, M. A. Yildirim, M. Kundakçi, and M. Yildirim, *Chinese Journal of Physics.* vol. 45, NO. 2-I, April 2007
- [31] [http://www.propriétés/wikipédia/sulfure\\_cadmium/104\\_cds.htm](http://www.propriétés/wikipédia/sulfure_cadmium/104_cds.htm).
- [32] [http://206.41.92.188/images/MSDS/5nf\\_cds\\_v4.pdf](http://206.41.92.188/images/MSDS/5nf_cds_v4.pdf).
- [33] Gary Hodes, *Chemical Solution Deposition of Semiconductor Films*, New York, 2002.
- [34] R. W. G. Wyckoff, *Crystal Structures 1*, Interscience, John Wiley et Sons (1963).
- [35] A. Luque, S. Hegedus. *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering* (2nd edition). John Wiley and Sons, 2011.
- [36] O. Vigil-Galan, A. Morales-Acevedo, F. Cruz-Gandarilla, M.G. Jimenez-Escamilla, J. Aguilar-Hernandez, G. Contreras-Puente, J. Sastre-Hernandez, E. Sanchez-Meza, M.L. Ramon-Garcia. *Thin Solid Films*, 515 :6085–6088, 2007.
- [37] T. Minemoto, J. Julayhi. *Curr. Appl. Phys.*, 13 :103–106, 2013.
- [38] M.A. Contreras, M.J. Romero, B. To, F. Hasoon, R. Noufi, S. Ward, K. Ramanathan. *Thin Solid Films*, 403-404 :204–211, 2002.
- [39] D. Abou-Ras, G. Kostorz, A. Romeo, D. Rudmann, A.N. Tiwari. *Thin Solid*

## Références

---

- Films,480–481 :118 – 123, (2005).
- [40] R. Scheer, H.W. Schock. Chalcogenide Photovoltaics : Physics, Technologies, and Thin Film Devices. Wiley-Vch, 2011.
- [41] T.Nakada, A. Kunioka. Appl. Phys. Lett., 74 :2444–2447, 2009.
- [42] A. Luque, S. Hegedus. Handbook of Photovoltaic Science and Engineering (2nd edition). John Wiley and Sons, 2011.
- [43] E. Çetinörgü, C. Gümüş, R. Esen, Thin Solid Films. 515 (2006) 1688-1693.
- [44] M. Dhanam, R. Balasundraprabhu, S. Jayakumar, P. Gopalakrishnan, M.D.Kannan, Phys.Status Solide. (a) 191 (1) (2002) 149.
- [45] O. Vigil-Galan, A. Morales-Acevedo, F. Cruz-Gandarilla, M.G. Jimenez-Escamilla, J.Aguilar-Hernandez, G. Contreras-Puente, J. Sastre-Hernandez, E. Sanchez-Meza, M.L.Ramon-Garcia. *Thin Solid Films*, 515 :6085–6088, 2007.
- [46] T. Minemoto, J. Julayhi. *Curr. Appl. Phys.*, 13 :103–106, 2013.
- [47] M.A.Contreras, M.J. Romero, B. To, F. Hasoon, R. Noufi, S. Ward, K. Ramanathan.*Thin Solid Films*, 403-404 :204–211, 2002.
- [48] P. Baranski, V. Klotchkov, I. Potykévitch, Aide-mémoire, Deuxième partie, Editions de Moscou, 1978.
- [49] Li Wenyi, Cai Xun, Chen Qiulong, Zhou Zhibin, Materials Letters. 59 (2005) 1-5.
- [50] Gary Hodes, Chemical Solution Deposition of Semiconductor Films, New York, 2002.
- [51] J.N. Ximello-Quebras, G. Contreras-Puente, J. Aguilar-Hernández, G. Santana-Rodriguez, A. Arias-Carbajal Readigos, Solar Energy Materials & Solar Cells 82 (2004) 263-268.
- [52] C.Y. Yeh, Z.W. Lu, S. Froyen, A. Zunger, Phys. Rev. B 46 (1992) 10086.
- [53] S. Prabahar, M. Dhanam, Journal of Crystal Growth. 285 (2005) 41-48.
- [54] M.T.S. Nair, P.K. Nair, R.A. Zingaro, E.A. Meyers, J. Appl. Phys. 75 (3) (1994) 1557.
- [55] Joel Pantoja Enríquez, Xavier Mathew, Solar Energy Materials& Solar Cells.

## Références

---

76 (2003) 313-322.

[56] <http://www.stielec.ac-aix-marseille.fr/cours/abati/opto.htm>.

[57] D. Bonnetm Proc. of 19th European PV Solar Energy Conf., WIP-Munich and ETA-Florence, vol. 2 (2004), 1657

[58] R. K. Sharma, Kiran Jain, A. C. Rustogi: Current Applied Physics 3 (2003) 199- 204.

[59] H. R. Mountinho, R. G. Dhere, K. Ramanathan, P. Sheldon, and L. L. Kazmerski. National Renewable Energy Laboratory, 1617. Col BLVD, Golden. Co. 80401.

[60] O. Demelo, L. Hernandez, O. Zelaya Angel, R. Lozada- Morales and M. Becenil. Appl. Phys. Lett. 65 (10), (1994) 1278.

[61] Zubia. D.. “Critical parameters in CdTe/CdS Solar Cells Formed by Thermal Evaporation” In Thesis, University of Texas at El Paso. (1993).

[62] L. R. Guz, L. L. Karmerzki, H. R. Mountinhou, F. Hassoun, R. G. Dhere, R. D. Avieez. Thin Solid Films 350 (1999) 44.

[63] L. L. Kazamerski, F. R. White, S. Ayyagari, Y. L. Juang, and R. P. Patterson, J. Vac. Sci, Technol. 14. (1977) 65.

[64] Ch. Henry. J. Appl. Phys 51 (1980) 4494.

[65] A. R. West, Basic solid state chemistry, John Wiley et Sons (1999).

## Références de chapitre II

- [1] O. Hauser et E. Biesalski, *Chem. Zeit.* 121 (1910) 1079.
- [2] I. Grozdanov, M. Najdoski, S. K. Dey, *Mater. Lett.* 38 (1999) 28.
- [3] A. Morales-Acevedo et al., *Proc. The 29th IEEE Photovoltaic Specialists Conference IEEE* (2002) 624.
- [4] M.A. Contreras, K. Ramanathan, J. AbuShama, F. Hasoon, D. L. Young, B. Egaas, R. Noufi, *Proc. Photovoltaics Research and Applications* 13 (2005) 209.
- [5] K. Ramanathan, G. Teeter, J.C. Keane, R. Noufi, *Thin Solid Films* 480–481 (2005) 499.
- [6] X. Wu, J. Zhou, J. C. Keane, R. G. Dhere, D. S. Albin, T. A. Gessert, C. DeHart, A. Duda, J. J. Ward, Y. Yan, G. Teeter, D. H. Levi, S. Asher, C. Perkins, H. R. Moutinho, B. To, K. Emery, T. Moriarty, Y. Zhang, S. Wei, R. Noufi, *Proc. DOE Solar Energy Technologies Program, FY2005 Annual Report*, 10 (2005).
- [7] T. H. Johnson, *Proc. Spie. Int. Soc. Opt. Eng.* 443 (1984) 60.
- [8] R. S. Mane, C. D. Lokhande, *Mater. Chem. Phys.* 65 (2000) 1.
- [9] T. P. Niesen, M. R. De Guire, *Solid State Ionics*. 151 (2002) 61.
- [10] M. Izaki, T. Saito, M. Chigane, M. Ishikawa, J. I. Katayama, M. Inoue, M. Yamashita, *J. Mater. Chem.* 11 (2001) 1972.
- [11] T. P. Niesen, H. Calwer, W. Stetter, V. Probst, *Proceedings of the Electrochemical Society 203rd Meeting, Paris (France)*, 32 (2003) 14.
- [12] C. BRAHIM, *Conception et Performances Electrochimiques de Matériaux Nanostructurés pour Piles à Combustible à Oxyde Solide*, Thèse de Doctorat, Université Pierre et Marie Curie, Paris VI (2006).
- [13] D. Soubane, A. Ihlal, G. Nouet, *M. J. Condensed Matter*, 9 (2007) 32.
- [14] A. Kariper, E. Guneria, F. Godeb, C. Gumus, T. Ozpozand. *Mater. Chem. Phys.*, 129 :183–188, 2011.
- [15] Gary Hodes. *Chemical Solution Deposition of Semiconductor Films*. Marcel Dekker, Inc, 2002.
- [16] M.A. Mahdi, S.J. Kasem, J.J. Hassen, A.A. Swadi, S.K. J.A l-Ani.

## Références

---

*Int. J. Nanoelectron. Mater.*, 2 :163–172, 2009.

- [17] A. Hafadllah, Etude du Dopage des Couches Minces de ZnO Elaborées par Spray Ultrasonique, Thèse de Magister, Université de Constantine (2007).
- [18] Sana HARIECH, ÉLABORATION ET CARACTÉRISATION DES FILMS MINCES CHALCOGÉNURES À BASE DE CADMIUM ET DE CUIVRE POUR DES APPLICATIONS PHOTOVOLTAÏQUES, Thèse de Magister , 2013, 57, p58
- [19] M. Maache, Dépôt et Caractérisation de Couches Minces de ZnO par Spray Pyrolyse (2005).
- [20] Géraldine Huertas, Etude de Nouveaux Matériaux D'électrode Positive et D'électrolyte Solide Vitreux Sous Forme de Couches minces pour des Couches Minces Microbatteries au Lithium, Thèse de doctorat.
- [21] Said BENRAMACHE, Elaboration et caractérisation des couches minces de ZnO dopées cobalt et indium, , 2012, pp 38-39
- [22] SANA HARIECH, Elaboration et caractérisation des couches minces de sulfure de cadmium (CdS) préparées par bain chimique (CBD), 2009, p46.
- [23] A. Y. A. A. Jaber, A Comparative Study of Properties of CdS Thin Films Deposited by Thermal Evaporation and Chemical Bath Techniques, Mémoire de Magister, Université de Taibah, Arabie Saoudite (2011).
- [24] Hassiba MOUALKIA, Elaboration et Caractérisation de Couches Minces de Sulfure de Cadmium (CdS), , 2010, pp 55-56
- [25] Charles S. Williams and Orvillia. Bechlund, A short course for Engineers and Scientists, John Wiley et sons (1972).
- [26] D. Mencaraglia, Thèse de doctorat d'état, paris VI (1987).
- [27] S. Bulou, Synthèse de Couches Minces de SiCN par Dépôt Chimique en Phase Vapeur Assisté par Plasma Micro-Onde.
- [28] Voir les communications de E. F. GROSS et S. NIKITINE.
- [29] T. Gungor, H. Tolunay, J. Non- Cryst. Solids. 282. (2001) 197- 202.
- [30] T. Gungor, Ph. D. Thesis, Department of Physics Engeneering, Hacettepe University(2001).
- [31] Linde Canada LTD, 5860 Chedworth Way, Mississauga, Ontario ,
- [32] Messaouda Bekkouche , Elaboration et caractérisation des couches minces de

## Références

---

Zno pures et dopées en Bi par voie Sol-gel, , 2014, p32.

[33] U.M. V / FSR/ Master sciences analytiques./ *M9* / Cours de Spectroscopie Infrarouge/ A. EL HAJJI &S.ZAYDOUN.

[34] F.M.d'Heurle, C.S.Petersson, L.Stolt et B.Strisker, Diffusion in intermetallic compounds with the CaF<sub>2</sub> structure: A marker study of the formation of NiSi<sub>2</sub> thin films, *Journal of applied physics*, 53, (1982), pp. 5678-5681.

[35] Techniques Analytiques en Sciences de la Terre Quelques techniques de la Minéralogie, Institut de Minéralogie Physique Matière Condensée, M1 Biogéométrie, Université de Parais.

[36] Pr. Lounis CHEKOUR, ELEMENTS DE DIFFRACTION DES RAYONS x & Travaux Pratiques (D.E.S Physique - 4ème année), Université Mentouri de Constantine.

[37] K. T. Ramakrishna Reddy, T.B.S. Reddy, I. Forbes, R.W. Miles, *Surf. and Coat. Techn.* 151-152 (2002) 110-113.

[38] D. Raoufi, T. Raoufi, *Applied Surface Science* 255 (2009) 5812–5817.

[39] C. M. Lampert. *Sol. Energy Mater.* (1981) 6-11.

[40] T. M. Razykov, K. M. Kouchkarov, *Solar energy* xxx (2005) xxx-xxx.

[41] N.S. Kozhevnikova, A.S. Kurlov, A.A. Uritzkaya and A.A. Rempel, *J.of Structural Chemistry* 45(2004)15.

[42] A. Kariper, E. Güneri, F. Göde, C. Gümüş, T. Özpozan, *Materials Chemistry and Physics* 129 (2011) 183– 188.

### Références de Chapitre III

- [1] Techniques Analytiques en Sciences de la Terre Quelques techniques de la Minéralogie, Institut de Minéralogie Physique Matière Condensée
- [2] S. Bulou, Synthèse de Couches Minces de SiCN par Dépôt Chimique en Phase Vapeur Assisté par Plasma Micro-Onde.
- [3] M.A. Mahdi, S.J. Kasem, J.J. Hassen, A.A. Swadi, S.K. J.A l-Ani.
- [4] O. Zelaya-Angel, J. J. Alvarado-Gil, R. Lozada-Morales, H Vergas. A. Ferreira da Silva, Appl. Phys. Lett, 64 (1994) 291.

## Références de Chapitre IV

- [1] Gary Hodes, « Chemical Solution Deposition of Semiconductor Films », New York, 2002.
- [2] E. Çetinörgü, C.Gümüş, R. Esen, Thin Solid Films 515 (2006) 1688-1693.
- [3] S. N. Sharma, R. K. Sharma, K. N. Sood, S. Singh, Materials Chemistry and Physics 93 (2005)368-375.
- [4] S. Sonndeswaran, O. Senthil Kumar, R. Dhanasekaran, Materials Letters 58 (2004) 2381- 2385.
- [5] Kodigala Subba Ramaiah, Anil Kumar Bhatnagar, R. D. Pilkington, A. E. Hill, R. D.Tomlinson, Journal of materials science : Materials in electronics 11 (2000) 269-277.
- [6] A. Ndiaye, I. Youm, Journal des Sciences, Vol. 1, N°1 (2001) 38-47.
- [7] H. Metin, R. Esen, J.Cryst. Growth 258 (2003) 141.
- [8] P. K. Nair, O. Gomez Daza, A. Arias-Carbajal Readigos, J. Campos, M. T. S. Nair, Semicond.Sci. Technol. 16 (2001) 651.
- [9] N. Bouhsira, Elaboration et Caractérisations des Couches Minces de ZnO par Evaporation Thermique, Université de Constantine, 2005.
- [10] K. L. Narayanan, K. P. Vijayakumar, K. G. M. Nair, N. S. Thampi and K. Krishan ; J. Mater.Sci., 32 (1997) 4837.
- [11] Martin T P et al. Spectrochim. Acta A38, 655 (1982).
- [12] Williams D H and Fleming I 2004 Spectroscopic methods in organic chemistry (New Delhi: Tata McGraw-Hill) 5th ed., p. 57.
- [13] W. Rudolph and G. Irmer, *Journal of Solution Chemistry*, Vol. 23, No. 6, **1994**.
- [14] C. Gao, W. Zhang, H. Li, L. Lang, and Z. Xu, *Cryst. Growth. Des.* **8** (2008) 3785.
- [15] Ruth Melendrez Luevano, Marcial Zamora Tototzintle, M. Chávez Portillo, O. Portillo Moreno, Lab. Materials Science, Facultad de Ciencias Químicas, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla. Av, San Claudio y 14 Sur, Col. Sn. Manuel, P.O. Box 156, Puebla, Pue, 72001 México.

## Références

---

- [16] O.P. Moreno, H.L. Lima, V.R. Falcón, J.M. Juárez, G.J. Diaz, R.L. Morales, et al., Growth of CdS:Cu nanocrystals by chemical synthesis, *J. Electrochem. Soc.* 153 (2006) 926-930
- [17] K Nakamoto, "Infrared and Raman Spectra of inorganic and coordination compounds", 3rd edn, New York: Wiley Interscience, **1978**.
- [18] R. N. Bhattacharya, K. S. R. N. Bhattacharya, L. Gedvilas and B. Keyes, *J. Phys. Chem. Solids.* 66,1862(2005).
- [19] H. El M,alik, C. Bernede, S. Marsilac, J. Pinel, Castel and J. Pouzet, *Appl. Surf. Sci.* 205,65(2003).
- [20] B. Malinowska, G. Durand, *Sol. Energy Mater. Sol. Cels* 86,399 (2005).
- [21] S. John, C. Soukoulis, M.H. Cohen and E.N. Economou, *Phys. Rev. Lett.* **57** (1986) 1777.
- [22] S. Ashoka, G. Nagaraju, K.V. Thipperudraiah, G.T. Chandrappa *Mat. Res. Bull.* **45** (2010) 1736.
- [23] M. Ristic, S. Popovic, S. Music, Formation and properties of Cd(OH)<sub>2</sub> and CdO particles. *Mater. Lett.* 58, (2004), 2494-2499.
- [24] P. Pascuta, R. Lungu, I. Ardelean, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* 21 (2010) 548.
- [25] R. Larsson, *Acta chem .Scand .* 18,1923 (1964)
- [26] D. Lin-Vien, N.B. Colthup, W.G. Fateley, J.G. Grasselli, *Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules*, Academic Press, San Diego, CA, 1991.
- [27] R. Palomino Merino, O. Portillo Moreno, L.A. Chaltel Lima, R. Gutierrez Pérez, M. De Icaza Herrera and V. Castaño, *J. of Nanomaterials*, **2013** (2013) ID 507647.
- [28] Tang H et al 2005 *Mater. Lett.* 59 1024
- [29] Kannan V, Rajesh N.P, Bairava Ganesh R, Ramasamy P, *J. Cryst. Growth* 269(2004)565.
- [30] M. E. Bottcher, P.-L. Gehlken, FT-IR Spectroscopic Characterization of (Ca, Cd)CO<sub>3</sub> Solid Solutions: Compositional and Carbon Isotope Effects, *Appl. Spectrosc.*, 1997, 51, 130-131.

## Références

---

- [31] M. Ristić, S. Popović, S. Musić, *Formation and properties of Cd(OH)<sub>2</sub> and CdO particles*, Mater. Lett, 2004, 58, 2494-2499.
- [32] Timothy F. Murphy 2008 Oxford Journals Medicine & Health Clinical Infectious Diseases Vol 47,[ 12] Pp. 1534-1536
- [33] Gilbert H. Ayres. *Análisis Químico Cuantitativo*. México, Harla, S. A. de C.V. Harper & Row Latinoamericana, (1970).
- [34] Wade, L. G. *Química Orgánica*, España, Prentice Hall Hispanoamericana, (2004).
- [35] P.M. Ushssre, R. Jayavel, C. Subramanian and P. Ramasay, *Growth, Optical and Electrical Properties of Zinctris(thiourea) sulphate(ZTS) Single Crystals*, J.Cryst.Growth .197(1999),197-216.
- [36] R. M. Silverstein, G. C. Bassler, and T. C. Morrill, *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, Ed New York: Wiley (1981)
- [37] Ushasree P.M, Jayavel R, Ramasamy P, Mater. Sci. Eng. B65 (1999)153.
- [38] M.H.B. Hayes, G.H. Bolt, *Interactions at the Soil Colloid –Soil Solution Interface* (G.H. Bold *et al.*, editors.), Soil colloids and the soil solution. pp.1-33, NATO Science Series E, Plenum, New York and London, 1990.
- [39] J. M. Dona, J. Herrero, J. Electrochem. Soc. 139. (1992) 2810.
- [40] H.L. Lima, O.P. Moreno, L.M. Espinosa M. Oca, R.L. Morales, O.Z. Ángel, *Transition analyses of CdS (semiconductor) a CdCO<sub>3</sub> (dielectric) in thin films bychemical bath deposition (CBD)*, Superficies y Vacio 21 (2008) 21-26.
- [41] T. Gungor, H. Tolunay., J. Non-Cryst. Solids. 282 (2001) 197-202.
- [42] Charles S. Williams and Orvillia. Bechlund, *A short course for Engineers and Scientists*, John Wiley et sons (1972).
- [43] J. P. Enríquez, X. Mathew, *Solar Energy Materials & Solar Cells*. 76 (2003) 313-322.
- [44] : Xiyang M, Weilin Shi, *Microelectronic Engineering* 66 153–158(2003).
- [45] P. Sreekumari Nair, T. Radhakrishnan, N. Revaprasadu, G.A. Kolawole, A.S. Luyt, V.Djokovic, *J. of Materials Letters* xx (2005).
- [46] : Jessica O. Winter, Nathalia Gomez, Sam Gatzert, Christine E. Schmidt,

## Références

---

Brian A. Korgel, Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 254, p 147-157 (2005).

[47] : Y. Lin, J. Zhang, E. H. Sargent, E. Kumacheva, Applied Physics Letters, volume 81, number17 (2002).

## Résumé :

Ce travail de mémoire a concerné l'élaboration et la caractérisation des couches minces à base de Cadmium pour des applications photovoltaïques. Le dépôt par bain chimique (Chemical Bath Deposition CBD) est la technique adoptée pour la préparation de ces couches minces à cause de sa simplicité et de son faible coût. Nous avons utilisé le carbonate de Cadmium ( $\text{CdCO}_3$ ) comme source de Cd pour le dépôt des films de CdS. La thiourée ( $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ ) est la source des ions de soufre  $\text{S}^{2-}$  dans tous les bains de dépôt. Les échantillons élaborés sont organisés en quatre séries selon le paramètre constant de la température à  $55^\circ \text{C}$  de la solution du bain, et le paramètre modulable du temps de dépôt .

Les couches minces ont subi des applications d'analyse à caractérisation structurale et optique. La caractérisation structurale des films a révélé que les films de CdS ont une structure hexagonale ou mixte avec une orientation privilégiée selon les plans de diffraction (103) ou (110). Les films sont, en général, sous forme de petits grains dans une matrice cristalline. La caractérisation optique montre que les films de CdS sont transparents et visibles, ce qui les rend de bons candidats pour la fabrication des cellules solaires. Cependant, la valeur du gap optique est, en général, dans une intervalle de 2,31 à 2,32 eV.

Ce travail a abordé également l'étude des résidus dans le bain chimique par FTIR pour déterminer les mécanismes des réactions chimiques, et la possibilité d'existence de nouvelles matières. Les résultats de la spectroscopie montrent l'existence du ( $\text{SO}_4$ ) et du ( $\text{CO}_3$ ) dans les résidus sus-cités , ce qui explique les mécanismes de réaction proposées au chapitre IV.

**Mots-clés:** couches minces, semi-conducteurs IIB-VIA, bain chimique, Sulfure de Cadmium, cellule solaire .

## ملخص :

موضوع هذه الرسالة يتناول تحضير ودراسة خصائص الشرائح الرقيقة أساسها الكاديوم مللتطبيقات الكهروضوئية. الشرائح رسبت باستعمال تقنية بسيطة و غير مكلفة وهي الحمام المائي،المكون من مجموعةمن المحاليل المائية أهمها : كبريتات ، كربونات الكاديوم كمصدر للكاديوم وإضافات وهذا لترسيب سلفيد الكاديوم ، علما أن استعمال الثوريا كمصدر للكبريت، العينات المحضرة رتبت في سلاسل حسب شروط الترسيب المتغيرة وهي درجة حرارة ثابتة وزمن الترسيب .

الشرائح المحضرة عولجت باستخدام تقنيات عدة لتشخيص المواد. فبنية شرائح(CdS) سداسية وفق المستوي (103) و (110) . نتائج الدراسة الضوئية وضحت أن شرائح (CdS) ذات شفافية و امتصاص في المجال العيني للضوء ما يجعلها مهمة في صناعة الخلايا الشمسية . إن قيمة المجال الطاقوي الضوئي بين شريطي التكافؤ والنقل (2.31) من ( 2.32) إلكترون فولت .

كما يتناول الموضوع دراسة البقايا في الحمام الكيميائي بواسطة مطيافية الأشعة تحت الحمراء (FTIR) و ذلك لتحديد آليات التفاعل و إمكانية وجود مواد جديدة نتائج المطيافية تبين احتواء (CdS) على بعض العيوب مثل وجود طبقة كل من ( $CdCO_3$ ) و ( $CdSO_4$ ) هذه الأخيرة تم إثباتها كذلك بتقنية (DRX) التي تتغير مع تغير زمن الترسيب . و استطاعة مطيافية (FTIR)تحديد آلية المعادلات المحتملة الناتجة عن تفكك و إعادة التشكل كل منهماوذلك بدراسة تواجدجزيئات ( $CO_3$ ) و( $SO_4$ ) من خلال اهتزازات الروابط ،في المخلفات، وهو ما تفسره آليات التفاعل في الفصل الرابع.

**الكلمات المفتاحية:** الشرائح ، أنصاف النواقل IIB,IIA، CdS، الحمام الكيميائي، البقايا ، البنية ، الخصائص الضوئية

## *Remerciements :*

*Ce travail a été effectué au Laboratoire VTRS (Valorisation et Technologie des Ressources Sahariennes) de Technologie à l'Université Hamma Lakhdar . El-Oued.*

*Nous tenons à remercier monsieur le professeur. Boubaker BENHAOUA, et à lui exprimer notre profonde reconnaissance pour nous avoir conseillé le sujet de cette thèse et pour nous avoir aidé constamment. Ses conseils, ses encouragements et sa gentillesse qui ont été d'une grande importance lors de la réalisation de ce travail. Qu'il trouve ici tout notre respect et notre gratitude pour son aide, et surtout la patience qu'il nous a témoignée tout au long de cette année de thèse.*

*Nous adressons nos vifs remerciements à Mr. Azzeddine BEGGAS, professeur à l'université d'El-Oued, qui nous a accueillis dans son laboratoire et qui nous a aidés pour la réalisation des caractérisations des couches minces, et pour avoir accepté d'examiner notre travail et participer à notre jury de thèse. Et nous remercions également Ali TLIBA , Achour RAHAL, les membres du Laboratoire et tous ceux qui ont contribué à la réussite de ce travail.*

# DÉDICACE

*Je dédie ce modeste travail aux êtres les plus chers :*

*Mes chers parents*

*Mes frères*

*Mes sœurs*

*Toute ma famille*

*Tous mes amis*

*Et à Tous mes enseignants*

*Zerig*

# DÉDICACE

*Je dédie ce modeste travail aux êtres les plus chers :*

*Mes chers parents*

*Mes frères*

*Mes sœurs*

*Toute ma famille*

*Tous mes amis*

*Et à Tous mes enseignants*

**Benamor**

## Conclusion Générale

---

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

En vue de l'optimisation des paramètres d'élaboration, nous nous étions intéressés à l'étude de l'influence des additifs et le temps de dépôt dans le bain chimique. Le choix de ces deux paramètres est justifié par le fait que le mécanisme de croissance par CBD fait appel à plusieurs réactions chimiques en solution ainsi que des interactions entre les espèces présentes dans la solution et le substrat, ces dernières sont contrôlées essentiellement par l'optimisation de la température de la solution et les temps de réactions qui sont 55°C, 30, 45, 60 et 90min respectivement.

Les analyses par DRX ont montré que les structures des couches déposées pendant de 30 ou 60 min contiennent les pics situés à 36.353°, 43.588°, 47.849° correspondant aux plans (102), (110), (103) et qui représentent la structure stable : hexagonale (CdS). L'identification des paramètres de maille, à partir des distances inter-réticulaires des plans diffractant, a donné des valeurs qui sont :  $a = (4.15 \pm 0,01) \text{ \AA}$  et  $c = (6.94 \pm 0,223) \text{ \AA}$ . Ces valeurs sont en accord avec celles trouvées dans la littérature.

Dès DRX on a été arrivé à montrer l'effet du temps sur la croissance des couches de CdS, pendant des temps qui varient de 30 à 90 il y a une croissance périodique par palier (alternée) entre CdCO<sub>3</sub>, CdS et CdSO<sub>4</sub>, puis il commence à devenir amorphe en dissociant la couche déjà formée, ce phénomène se reproduit chaque 15min. Ce qui se traduit par des mécanismes de croissance très complexes et que l'augmentation de temps du dépôt dans la solution est accompagnée par un élargissement de la taille des grains et une désintégration périodique.

## Conclusion Générale

---

Les résultats obtenus par l'analyse FTIR confirment la nature de couche de CdS formé sur le substrat. Aussi cette étude a montré que dans le cas des films CdS, les mécanismes commencent par le mécanisme ion par ion et se terminent par le mécanisme cluster par cluster comme l'on a proposé son réaction IV 4.

On a remarqué la présence des ions de carbonate dans le bain chimique à cause dissociation de  $\text{CdCO}_3$  par l'acide sulfurique ou décomposition de thiourea, comme l'on a proposé sa réaction IV.1.

Aussi à partir des analyses FTIR du résidu après la formation du couche de CdS et après 15 jours, on a observé la présence des quelque trace de CdS après le dépôt, mais à 15 jours on a observé la disparition des bandes d'absorption du CdS et apparition des bandes de  $\text{CdCO}_3$ . Ces informations montrent que le film obtenu de CdS commence à être consommé dans le bain et réutiliser comme réactif (une croissance périodique).

A partir d'étude UV-vis on était abouti à titrer les ordres de transmission optique dans le domaine visible et qui a montré que nos films ont une transparence qui varie entre 71 à 88 %, selon les conditions d'élaboration étudiées. Aussi l'énergie de gap varient entre (2,31 et 2,32 eV), et les épaisseurs varient faiblement dans le cas 30 et 60 min, ce qui est raisonnable et qui reste dans la gamme des valeurs inférieurs à 220nm.

Les méthodes soit IR ou DRX donnent pratiquement les mêmes concepts sur la croissance qui se fait dans des intervalles de temps limite  $< 30$  min.

En ce qui concerne les travaux de future on conseille dans le future d'étudier

- l'utilisation le dépôt en espacée de 30 min dans des bains renouvelés de concentration ;
- ou bien sous un système dynamique qui fournit à chaque instant des réactifs dans le bain.