

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère De L'enseignement Supérieur
Et De La Recherche Scientifique



Université Echahid Hamma Lakhdar-El-Oued

Faculté Des Sciences exact

Département : Sciences de la matière

Filière : Physique

N° d'ordre :

N° de série :

MEMOIRE

Présentée Pour l'obtention du Diplôme de Master en Physique Appliquée :

Rayonnement et Energie

Par: Meriem GHEMAM HAMED

Intitulé

**Synthèse et Caractérisation de Couche mince
de ZnS**

Soutenue le : 24 / 05 / 2016

Devant le jury composé de :

Président:	BENALI Abdelhai	MAA	Université d'El-Oued
Examineur:	BENHAOUA Othman	MAA	Université d'El-Oued
Rapporteur:	AYADI Meriem	MAA	Université d'El-Oued

Année Universitaire: 2015/2016

Remerciements

Je tiens à remercier tout premièrement Dieu le tout puissant pour la volonté, la santé et la patience, qu'il m'a donné durant toutes ces longues années.

*Je tiens à exprimer tout spécialement ma profonde reconnaissance à **Meriem Ayadi**, Professeur à l'Université d'El-Oued. Ce travail n'aurait certainement pas pu être réalisé sans son aide constante et sa gentillesse inégalée. Travailler avec lui fut un vrai plaisir.*

*Je suis très reconnaissante à Monsieur **BENALI Abdelhai** Professeur à l'Université d'El-Oued pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury de ma thèse. Qu'il accepte mes vifs remerciements.*

*Monsieur **BENHAOUA Othman**, Professeur à l'Université d'El-Oued a accepté d'examiner cette thèse. Je me réjouis de sa participation au jury et l'en remercie vivement.*

*qu'il me soit aussi permis d'adresser mes plus vifs remerciements à ma très chère sœur, **Abla**, dont le soutien n'ajamaïs fait défaut*

** Meriem Ghemam Hamed.*

Liste des figures

Chapitre I

Figure (I .1):	Schéma d'une installation pour évaporation thermique sous vide.....	10
Figure (I .2):	Schéma de principe d'ablation laser.....	11
Figure (I .3):	Exemple de réacteur de dépôt par CVD.....	11
Figure (I .4):	Schéma de principe de la synthèse sol-gel d'un oxyde cristallin.....	12
Figure (I .5):	Schéma descriptif de dépôt par spray-pyrolyse avec atomiseur ultrasonique	13
Figure (I .6):	Schéma de la nucléation des couches minces.....	18
Figure (I .7):	un schéma qui représente la coalescence.....	18
Figure (I .8):	La croissance de couches minces.....	20
Figure (I .9):	Structure cubique (Blende) des composées ZnS.....	22
Figure (I.10):	Structure de wurtzite de ZnS.....	22
Figure (I.11):	structure cristalline de ZnS.....	24
Figure (I.12):	Les deux structures principales dans lesquelles cristallisent le composé ZnS.....	25
Figure (I.13):	Schéma simplifié d'une photopile en couches minces de type CIGS.....	26

Chapitre II

Figure (II .1):	Schéma de principe d'un spectrophotomètre à double faisceau.....	31
Figure (II .2):	Famille de plans cristallines en condition de Bragg	34
Figure (II .3):	Dispositif de diffraction des rayons X (diffractomètre)	34

Figure (II .4):	La définition de β à partir de la courbe de diffraction des rayons X.....	36
Figure (II .5):	représente le principe de mesure de l'épaisseur par le Alti surf 500.....	37
Figure (II .6):	schéma de la station de travail Alti surf 500.....	37
Figure (II .7):	Représentation schématique de l'interaction entre un faisceau d'électrons et la surface d'un échantillon.....	38
Figure (II .8):	Représentation schématique d'un microscope électronique à balayage.....	40
Figure (II .9):	La morphologie a été réalisée à l'aide microscope électronique à émission de champ Gun- balayage Philips XL30 S- FEG équipée d'un EDX	41

Chapitre III

Figure (III .1):	Spectres de rayons X des échantillons de Sulfure de Zinc, préparé à différentes temps.....	45
Figure (III .2):	MEB analyse du spectre de micrographie préparé (a, b) à 3min et(c, d) à 8min....	47
Figure (III .3):	Spectres EDS des couches minces de sulfure de zinc à différentes de Temps de dépôt.....	48
Figure (III .4):	Spectres de transmission de sulfure de zinc des films élaborés à différentes temps en fonction de longueur d'onde.....	50
Figure (III .5):	montre la bande optique interdite pour les films de minces ZnS à différentes temps.....	51
Figure (III .6):	La variation de gap optique en fonction de la taille de grain.....	52
Figure (III .7):	Fonction de distribution des états d'énergie dans les bandes.....	53
Figure (III .8):	Variation du désordre en fonction d'énergie.....	53

List des Tables

Chapitre I

Tableau I.1:	propriétés physico-chimiques des composés II-VI.....	21
Tableau I.2:	quelques propriétés des composés II-VI.....	23
Tableau I.3:	La comparaison des principales propriétés des composés Semi conducteurs.....	27

Chapitre III

Tableau III.1:	Variation de taille des grains des couches minces de ZnS.....	45
Tableau III.2:	montre la distance entre les interlinéaire (d_{hkl}) et des constantes réseau a, c	46
Tableau III.3:	Composition des films minces de ZnS.....	49
Tableau III.4:	les de gap optique en fonction de la temps des deux valeurs échantillons.....	54

Nomenclature

K _p	Constante d'équilibre.
ZB	Zinc Blende.
W	Wurtzite.
hkl	Preuve Miller.
d _{hkl}	La distance entre les niveaux intra -rétinienne.
β	Largeur à la moitié de l'intensité maximale.
T	Facteur de transmittance.
α	Un coefficient d'absorption.
h	La constante de Plank.
v	La fréquence du rayonnement incident.
λ	La longueur d'onde [nm].
	<i>d</i> épaisseur de l'échantillon.
c	Vitesse de la lumière.
n	L'indice de réfraction complexe.
D	Taille des grains [nm].
K	L'indice d'absorption.
CVD	Chemical Vapor Déposition.
PVD	Physical Vapeur Déposition.
MEB	Microscopie électronique à balayage.
UV-VIS	Ultraviolet et Visible.

XRD	X-Ray Diffraction.
PL	Photoluminescence.
FWHM	Largeur à mi- intensité maximale.

Introduction général

Introduction général

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

Le sulfure de zinc, qui est connu par son gap large et directe de type n, avec une transmittance élevée dans le domaine visible. Il est utilisé dans les applications électroluminescentes et les cellules photovoltaïques et optoélectronique [2,3].

Le sulfure de zinc (ZnS) a émergé en tant qu'un des matériaux les plus prometteurs, en raison de ses propriétés optiques et électriques, ainsi que son abondance en nature, qui lui fait un matériel plus à prix réduit une fois comparée aux autres matériaux conducteurs transparents utilisé actuellement. Ce matériau, à été déposés en couches minces par plusieurs techniques comme, la pulvérisation de magnétron de RF [4], spray pyrolyse [5], électrodéposition [6] et le spray ultrasonique [7], mais la technique de spray ultrasonique à coté qu'elle a présenté de bons résultats surtout pour les applications optoélectroniques, elle est une technique simple, économique et plus souple que les autres.

Pour ces raisons, nous avons choisi le sulfure de zinc comme matériau d'étude, et la technique de spray ultrasonique pour l'élaboration des films minces de ce dernier.

L'objectif de ce travail porte sur la préparation des couches minces de Sulfure de Zinc par la technique «spray ultrasonique» en différentes le temps de dépôt . Afin d'obtenir des films de ZnS de bonne qualité pour les appliqués dans les dispositifs photovoltaïques, et en particulier dans les cellules solaires.

Pour ce faire, on a utilisé des solutions constituées d'un mélange de l'acétate de zinc (source de zinc) et la thio-urée(source de soufre) dilué dans le isopropanol (dissolvant). En suite on a caractérisés nos films par différentes techniques qui sont; diffraction de rayon X pour l'étude structurale, l'analyse de surface par le MEB (équipé d'un système EDS), les propriétés optiques ont été étudiées par transmission UV-Visible.

Ce travail de recherche est présenté dans un manuscrit structuré en trois parties comme suit :

Le premier chapitre comporte en premier lieu quelques différents procédés de dépôt qui permettent à ce jour d'obtenir des couches minces de ZnS. et Une présentation générale des propriétés optiques, structurales et électriques de sulfure de zinc a été aussi rappelée, enfin nous résumerons les principales applications technologiques de ZnS.

Le deuxième chapitre présente la méthode de dépôt utilisé pour l'élaboration des couches minces de sulfure de zinc, ainsi que les différentes techniques utilisées pour la caractérisation des films.

Le troisième chapitre regroupe les résultats de caractérisation, que nous avons obtenue dans nos couches et des discussions portant sur les résultats observés lors de cette étude.

Et pour terminer cette étude, nous avons présentés une conclusion générale retraçant l'ensemble des résultats obtenus.

Chapitre I:

Techniques de dépôt et Propriétés Physiques de Sulfure de Zinc et ces Applications

Chapitre I: Techniques de dépôt et Propriétés Physiques de Sulfure de Zinc et ces Applications

Introduction:

Dans ce chapitre, nous donnerons une description des diverses méthodes de dépôt des couches minces qui sera suivie par les mécanismes de croissance, enfin nous résumerons les principales applications technologiques de ZnS.

I.1.Principe de dépôt de couches minces:

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

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

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

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

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

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

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

I.2.Techniques de déposition des couches minces:

Les techniques permettant de produire des matériaux en couches minces sont très nombreuses. L'histoire des machines et de la technologie de dépôt de matériaux en couches minces a beaucoup évolué depuis les années soixante. Cela peut s'expliquer par la croissance de la demande industrielle de matériaux en couches minces. parallèlement à la variété des méthodes de dépôt, la nature des matériaux produits en couches minces ne fait que se multiplier: isolants, semi-conducteurs, carbures, polymères, supraconducteurs,...,leurs applications s'étendant sur plusieurs disciplines: microélectronique, optique, mécanique, chimie biomédical [1].

Chapitre I: Techniques de dépôt et Propriétés Physiques de Sulfure de Zinc et ces Applications

En plus, le développement d'un grand nombre de techniques d'analyse des surfaces, le contrôle de plus en plus précis des paramètres intervenant sur le dépôt et une meilleure compréhension des processus de croissance des matériaux en couches minces ont favorisé le développement industriel de ces matériaux. Nous citons, ci-dessous, les techniques les plus connues :

- ❖ le dépôts physiques en phase vapeur (PVD)
- ❖ La pulvérisation cathodique [2]
- ❖ Ablation laser [3]
- ❖ Le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) [4]
- ❖ Sol gel [5].
- ❖ Spray ultrasonique.

Cette dernière est une alternative relativement simple qui utilise des moyens simples et non coûteux [6,7]. Sa mise en œuvre est localement réalisable. Elle présente, également, l'avantage d'élaborer des couches minces sur des surfaces importantes comme celles des cellules solaires. A partir des avantages cités précédemment nous avons sélectionné ce procédé d'élaboration et nous avons opté pour son utilisation dans notre travail.

I.2.1. Dépôts physiques en phase vapeur (PVD):

Les procédés par PVD regroupent principalement l'évaporation, et la pulvérisation sous toutes ses formes. Dans la réalisation d'une couche on peut distinguer les trois étapes suivantes :

- ❖ La création de la ou des espèces à déposer, sous forme d'atomes, de molécules ou de clusters (groupes d'atomes ou de molécules).
- ❖ Le transport de ces espèces en phase vapeur de la source vers le substrat.
- ❖ Le dépôt sur le substrat et la croissance de la couche [8].

I.2.1.1. Evaporation thermique sous vide:

Cette technique repose sur le principe de l'évaporation d'un matériau source initialement sous forme solide, après son échauffement grâce à un élément chauffant (résistance, faisceaux d'électrons). Cette opération peut être effectuée dans une enceinte sous un vide dans le domaine entre 10^{-6} et 10^{-4} Torr. La différence entre la température des vapeurs du matériau à évaporer et le substrat, permet la condensation des molécules du matériau source sur le substrat et de former par conséquent une couche mince. Un bâti d'évaporation thermique sous vide est schématisé sur la figure (I.1).

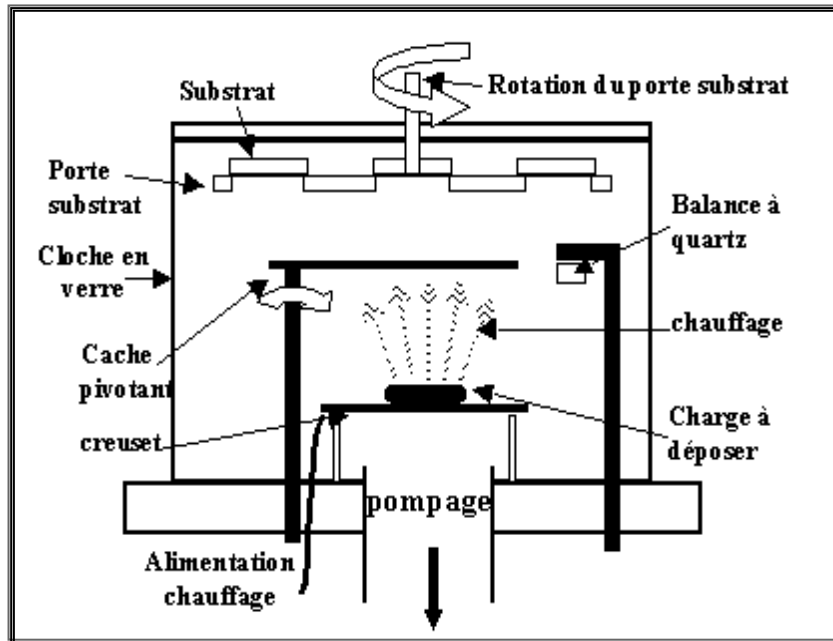


Figure I.1 : Schéma d'une installation pour évaporation thermique sous vide[9].

I.2.1.2. Ablation laser:

Cette technique est proche de l'Épithaxie par Jets Moléculaires (MBE) puisqu'elle ne diffère de cette dernière que par le moyen d'évaporer le matériau à déposer. On utilise en effet un faisceau laser de forte intensité envoyé sur une cible constituée du matériau que l'on veut déposer sur le substrat. La différence avec la MBE est qu'on évapore alors des amas d'atomes. L'avantage de cette technique réside a priori dans sa capacité à conserver la stoechiométrie d'un alliage constituant la cible. Ce problème est particulièrement critique dans le cas des supraconducteurs à haut T_c , c'est pourquoi cette technique est surtout utilisée dans ce domaine. En outre, il existe une autre différence importante avec la MBE : dans cette dernière l'énergie des atomes se déposant sur le substrat est uniquement thermique et donc très faible (0,17 eV pour 1000°C) alors qu'elle peut être beaucoup plus importante en ablation laser. La thermalisation des atomes arrivant sur le substrat est donc très différente en MBE qu'en ablation laser, ce qui peut avoir des répercussions importantes sur les mécanismes de croissance [10].

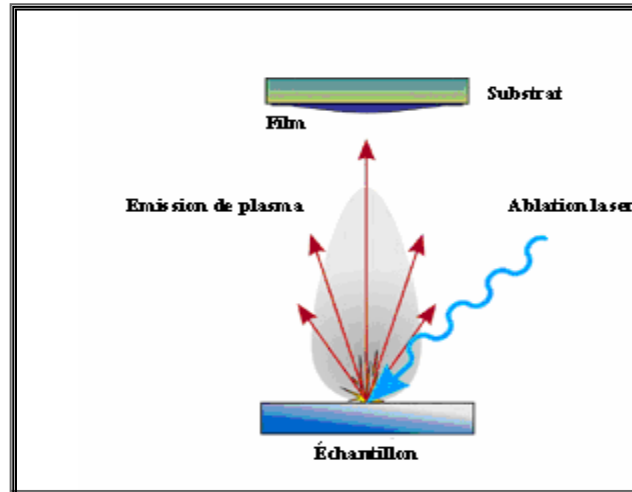


Figure I.2: Schéma de principe d'ablation laser.

I.2.2. 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 Déposition). Un bâti de dépôt par CVD est généralement composé des éléments suivants figure(I.3):

- ❖ Un dispositif d'alimentation en gaz.
- ❖ Un réacteur de dépôt avec accessoires.
- ❖ Un dispositif de récupération des gaz issus des réactions chimiques [8].

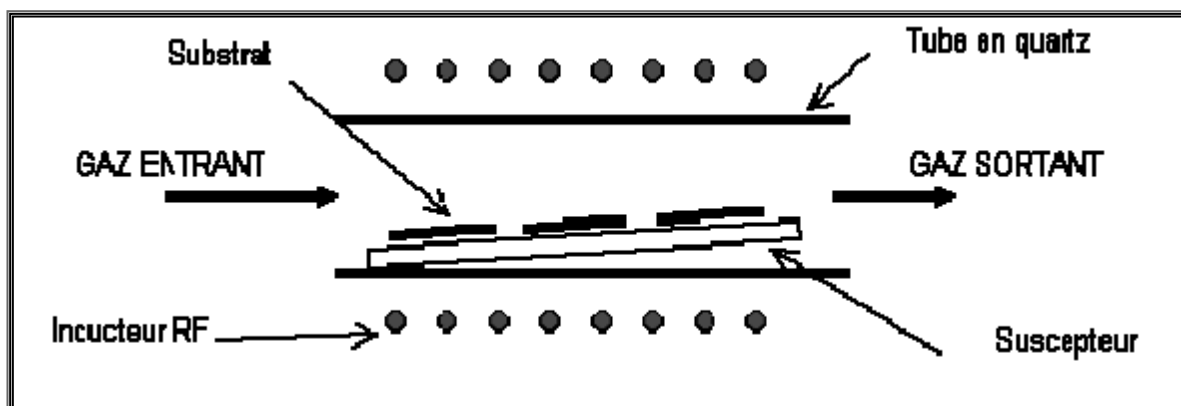


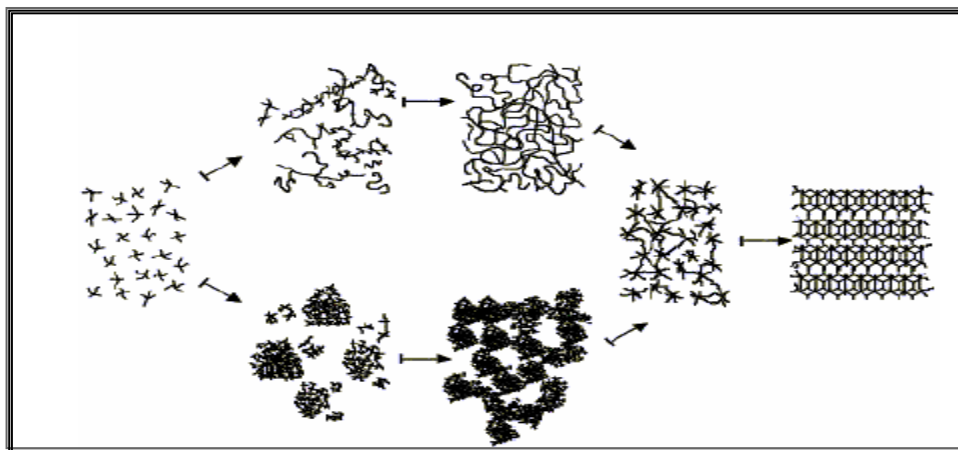
Figure I.3: Exemple de réacteur de dépôt par CVD.

I.2.2.1. Méthode de sol gel:

Lors d'une synthèse par voie sol-gel, les précurseurs moléculaires contenus dans la solution de départ (« le sol ») polymérisent suivant divers mécanismes et forment un réseau d'oxydes (« le gel »). Une étape de séchage suivie de traitements thermiques permet d'éliminer les composés organiques pour former le matériau oxyde inorganique. Le procédé sol-gel est particulièrement bien adapté à la fabrication de matériaux homogènes, sous forme de poudres et de films, avec des performances optiques élevées [11].

Les différentes étapes qui interviennent dans la synthèse sol-gel sont schématisées sur la figure (I.4).

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



Solution Sol Gel Oxyde amorphe Oxyde cristalline

Figure I .4: Schéma de principe de la synthèse sol-gel d'un oxyde cristallin.

La solution élaborée par voie sol-gel permet de réaliser des films par différentes méthodes (dip-coating, spin coating, pulvérisation...). Des matériaux massifs peuvent également être préparés par voie sol-gel lors de l'évaporation rapide du solvant.

Enfin, le solide peut aussi réagir avec de l'eau dans un procédé d'émulsion et/ou de séchage pour former des poudres. Il est possible d'obtenir des matériaux hautement poreux dans lequel le réseau solide du gel est maintenu après le séchage. Selon les conditions de mise en oeuvre (en masse, dépôt de films, précipitation...) et de traitement (chimique, physique, thermique...), des matériaux de formes (matériaux massifs, couches minces, fibres, poudres) et de structures

Chapitre I: Techniques de dépôt et Propriétés Physiques de Sulfure de Zinc et ces Applications

(denses, mésoporeux, ultraporeux) très variées peuvent être préparés figure (I.4). La grande diversité de matériaux obtenus par voie sol-gel fait que ces matériaux sont utilisés dans de nombreuses applications. Un secteur particulièrement exploité est celui de l'optique. L'incorporation de colorants, de semi-conducteurs, de particules métalliques, de terres rares permet de développer des systèmes, tels des cellules solaires, des lasers à colorant, des miroirs à conjugaison de phase, des luminophores, ...

I.3. La technique de dépôt spray ultrasonique:

I.3.1. Principe général du procédé spray:

Le principe général de cette technique est basé sur la vaporisation et la projection d'une solution de différents composés réactifs, à l'aide d'un atomiseur, sur un substrat chauffé. La température du substrat permet l'activation de la réaction chimique entre les composés[12]. L'expérience peut être réalisée à l'air[13], et peut être préparée dans une enceinte (ou bien dans une chambre de réaction) sous un vide, environ, de 50 Torr[14].

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

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

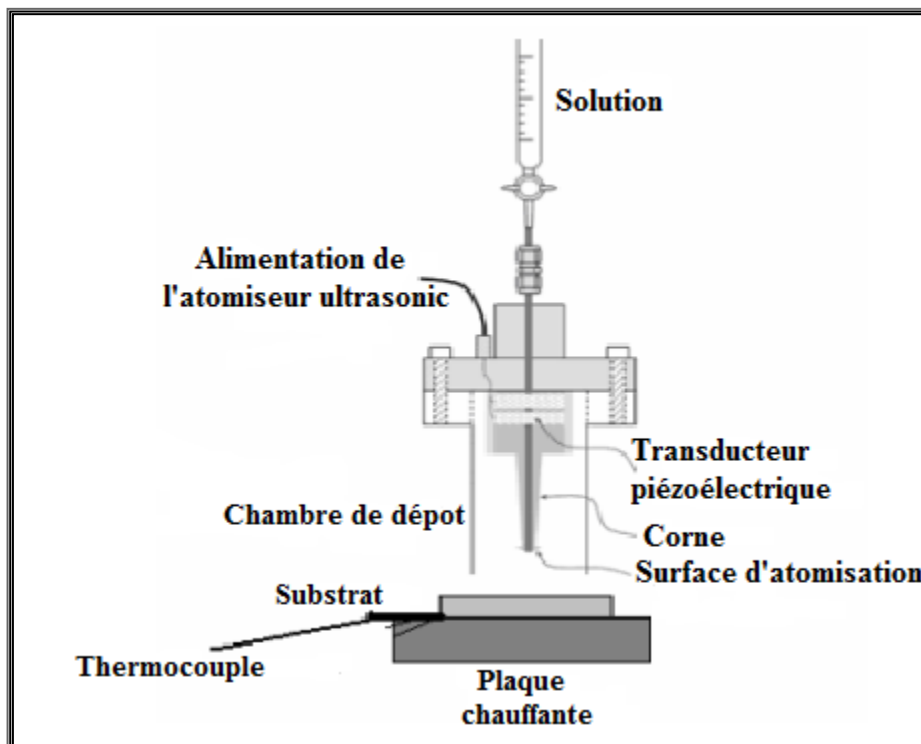


Figure I.5: Schéma descriptif de dépôt par spray-pyrolyse avec atomiseur ultrasonique.

Chapitre I: Techniques de dépôt et Propriétés Physiques de Sulfure de Zinc et ces Applications

I.3.1.1. Solutions de départ (source):

La composition de la solution finale est déterminée par les corps ou les réactifs dissous dans le dissolvant (solution de départ) selon le rapport stœchiométriques prédéterminé. Comme précurseurs, on emploie des matériaux, habituellement peu coûteux, tels que les nitrates, les chlorures et les acétates qui sont rangés dans la catégorie des réactives.

L'eau distillée ou l'alcool est souvent employé comme dissolvant. Dans la solution de base il est nécessaire d'éliminer les problèmes de solubilité et de ségrégation de phase, où les différents composants se précipitent à des temps différents. Pour pallier à cela et obtenir des solutions homogènes, nous préconisons d'ajouter, pendant la préparation, une petite quantité d'acide (par exemple, nitrique). La concentration globale de la solution peut être variée de 0.01 à quelque mole/litre. Notons que ce paramètre a pour effet de changer la taille moyenne des particules fluides éjectées.

D'après la littérature, quelques techniques incluent le préchauffage de la solution. Ce préchauffage peut, quelque fois, être utile et favorise ou accélère la réaction sur le substrat. Ceci permet d'accroître la vitesse de dépôt et d'améliorer la qualité des films résultants [15].

I.3.1.2. Génération des gouttelettes (transport):

L'homogénéité du matériau déposé peut être déterminée à partir de la taille des gouttelettes pulvérisées et de la concentration de la solution tandis que sa morphologie peut être également déterminée par la concentration et la vitesse des gouttelettes produite par les atomiseurs.

Concernant l'atomiseur, dispositif de la production des gouttelettes et leurs dispersions dans l'air, plusieurs méthodes d'atomisation ont été employées dans les études de spray pyrolyse, par exemples : pneumatique (l'air est le gaz vecteur), ultrasonique, par gravitation, etc.

Dans le dispositif de dépôt, la solution de base peut être véhiculée jusqu'au substrat sous l'effet de la compression d'un gaz. La conduite de gaz a deux avantages, d'une part, l'écoulement peut être commandé avec beaucoup de sensibilité et d'autre part, les gaz utilisés peuvent, également, être employés en tant qu'éléments réactifs entrant dans la composition du matériau à déposer, tel qu'O₂ pour ZnO. Cependant, pour la plupart des semi-conducteurs composés, de l'azote N₂ ou un gaz inerte est employé pour éviter les réactions chimiques, entre les matériaux composés et /ou le dissolvant, qui mèneraient à l'addition des impuretés. Dans certains cas, afin d'empêcher l'oxydation des matériaux, un mélange binaire de N₂ et H₂ est employé en tant que gaz porteur [8].

Chapitre I: Techniques de dépôt et Propriétés Physiques de Sulfure de Zinc et ces Applications

I.3.1.3. Réaction sur le substrat (dépôt):

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

On note que la réaction de décomposition, en phase gazeuse, se produisant sur la surface du substrat est une réaction endothermique qui exige des températures de substrat relativement élevées pour provoquer la décomposition des gouttelettes, et donnent la croissance de la couche [16].

I.3.2.Principe du procédé Spray ultrasonique:

Le principe cette technique est presque similaire à celui de spray pyrolyse, car il s'agit de la pulvérisation de la solution qui contient les constituants (que l'ont souhaite déposer), mais dans cette méthode la pulvérisation se fait a l'aide d'un générateur a ultrasons d'ou on a tiré son nom (spray ultrasonique)[17] .

Donc la pulvérisation ultrasonique est basée sur l'exploitation de l'énergie des ondes acoustiques de haute fréquence (les ultrasons; dans notre étude nous avons utilisé la fréquence de 40 KHz, qui est la plus adéquate suivant les études faites par d'autre chercheurs), pour fractionner des films liquides en une multitude de très fines gouttelettes de 40 μm de diamètre.

La formation du spray comprend donc deux étapes : en premier, des ondes de surface instables apparaissent sur le liquide, en second, les crêtes de ces ondes génèrent des gouttes de taille proportionnelle à la dimension caractéristique des ondes.

Ensuite le jet arrivera sur la surface des substrats qui sont chauffé, à la température désirée et qui permettra l'activation de la réaction chimique a ce niveau la. Et à cette température (Choisit d'une façon judicieuse), certains produits de la réaction seront immédiatement éliminés (des éléments volatiles), et il ne restera que le composé à former (Sulfure d'étain par exemple) qui se déposera sur le substrat [16, 8].

I.4. Notion des couches minces:

Par principe une couche mince d'un matériau donné est un élément de ce matériau dont l'une des dimensions, qu'on appelle l'épaisseur, a été fortement réduite de telle sorte qu'elle s'exprime en nanomètres et que cette faible distance entre les deux surfaces limites (cette quasi bi dimensionnalité) entraîne une perturbation de la majorité des propriétés physiques. La différence essentielle entre le matériau à l'état massif et à l'état de couches minces est en effet liée au fait que dans l'état massif on néglige généralement avec raison le rôle des limites (les surfaces) dans les propriétés, tandis que dans une couche mince ce sont au contraire les effets liés aux surfaces limites qui sont prépondérants. Il est assez évident que plus l'épaisseur sera faible et plus cet effet de bi dimensionnalité sera prononcé, et qu'inversement lorsque l'épaisseur d'une couche mince dépassera un certain seuil l'effet d'épaisseur deviendra minime et le matériau retrouvera les propriétés bien connues du matériau massif [18].

La seconde caractéristique essentielle d'une couche mince est quelle que soit la procédure employée pour sa fabrication, une couche mince est toujours solidaire d'un support sur lequel elle est construite (même si, parfois, il arrive que l'on sépare le film mince du dit support). En conséquence il sera impératif de tenir compte de ce fait majeur dans la conception, à savoir que le support influence très fortement les propriétés structurales de la couche qui y est déposée. Ainsi une couche mince d'un même matériau, de même épaisseur pourra avoir des propriétés physiques sensiblement différentes selon qu'elle sera déposée sur un substrat isolant amorphe tel le verre, ou un substrat monocristallin de silicium par exemple.

Il faut aussi noter, qu'en égard au procédé de fabrication employé, une couche mince est souvent fortement polluée lors de sa fabrication par les molécules gazeuses environnantes, à tel point que sa structure juste après formation s'apparente sensiblement à celle d'une éponge, et que cela va évidemment avoir aussi une influence sur les propriétés physiques. sauf exception, n'apportent aucune caractéristique intéressante au matériau. On imagine aisément que selon la procédure employée le résultat obtenu pourra donc être sensiblement différent.

Il résulte cependant de ces deux caractéristiques essentielles d'une couche mince (bi dimensionnalité et présence d'un substrat support de fabrication sur lequel la couche est construite par empilement successif d'atomes) la conséquence suivante: une couche mince est anisotrope par construction[19].

I.5.Mécanismes de croissance des couches minces:

La croissance d'une couche mince s'effectue en plusieurs étapes :

- L'arrivée ou l'adsorption des atomes (ou molécules) sur la surface du substrat.
- La diffusion en surface des atomes.
- L'interaction entre les atomes déposés et/ou ceux du substrat pour la formation de liaisons stables.
- La nucléation de la couche.
- La croissance en volume.
- La diffusion des atomes en volume dans la couche et/ou dans le substrat.

Divers processus physico-chimiques et plusieurs modes de croissance peuvent intervenir lors de ces étapes de croissance. Ils dépendent en particulier des paramètres concernant le procédé d'élaboration de la couche (énergie des espèces, température de dépôt,...) et des matériaux mis en jeu (atomes déposés et substrat).

Il existe différentes approches pour décrire ces mécanismes, selon l'échelle considérée, depuis le macroscopique jusqu'au microscopique, et selon le stade de croissance envisagé [20].

I.5.1. La nucléation:

C'est le phénomène qui accompagne les changements d'état de la matière et qui consiste en l'apparition, au sein d'un milieu donné, de points de transformation à partir desquels se développe une nouvelle structure physique ou chimique. Ces espèces ne sont pas thermodynamiquement en équilibre avec le substrat et se déplacent sur toute la surface de celui-ci. Dans cet état, elles interagissent entre elles et forment ce que l'on appelle de "clusters". Ces "clusters" appelés également nuclei, sont instables et tendent à se désorber. Sous certaines conditions de dépôt, ils entrent en collision avec d'autres espèces adsorbées et commencent à croître. Après avoir atteint une taille critique, ces clusters deviennent thermodynamiquement stables et la barrière de nucléation est franchie. L'étape de la nucléation est représentée sur la figure (I.6).

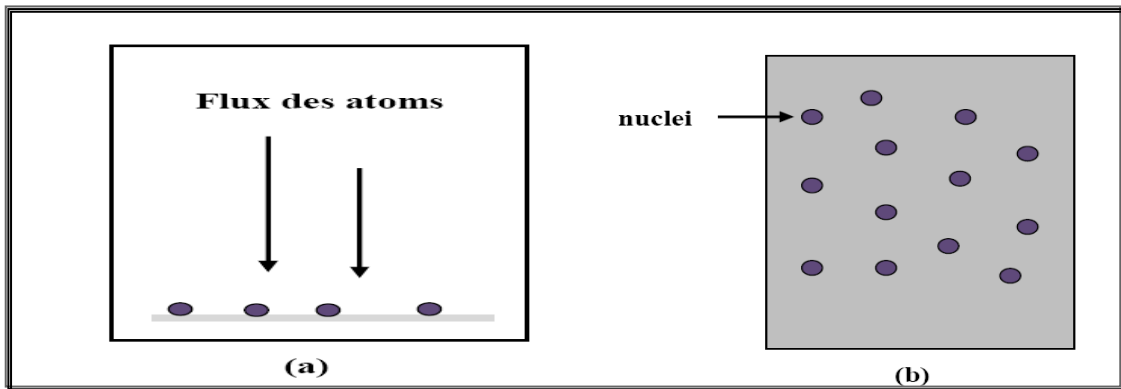


Figure I.6: Schéma de la nucléation des couches minces

(A): l'arrivé des atomes sur un substrat

(B) : la morphologie du substrat

I.5.2. La coalescence:

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

Un noyau peut croître à la fois parallèlement au substrat par un phénomène de diffusion surfacique des espèces pulvérisées. Il peut également croître perpendiculairement au substrat par apport d'espèces pulvérisées. En général la croissance latérale dans cette étape est beaucoup plus importante que la croissance perpendiculaire. La figure (I.7) represent la phase de la coalescence.

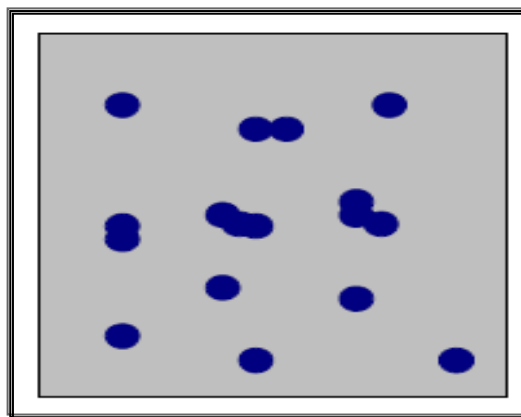


Figure I.7: un schéma qui représente la coalescence.

I.5.3. La croissance:

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

Ces plus grands îlots croissent encore, en laissant des canaux et des trous sur le substrat. La structure du film dans cette étape change passant d'un type d'îlots discontinus en un type de réseaux poreux. Un film continu est formé en remplissant les canaux et les trous [21].

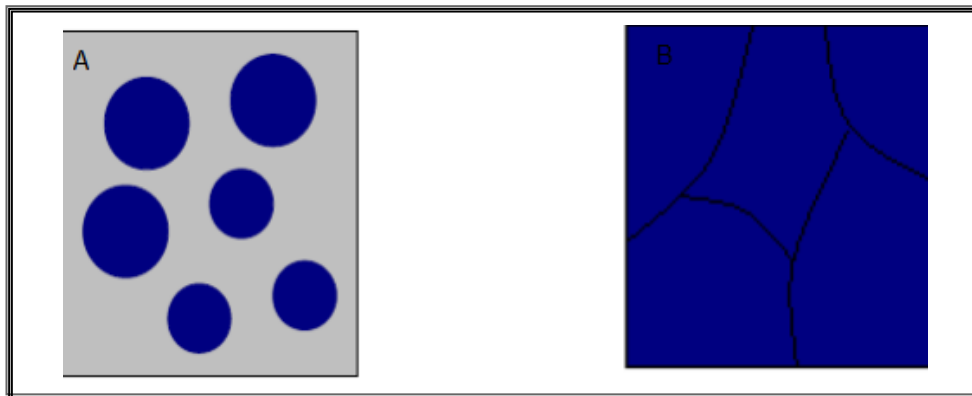


Figure I.8 : la croissance des couches minces

(A) : étape après coalescence.

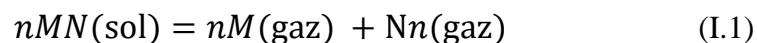
(B): la croissance.

I.6. Les propriétés des semi-conducteurs II-VI:

I.6.1. Les propriétés physiques et physico-chimique de composés II-VI:

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

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



Des recherches ont permis d'établir que la phase gazeuse est composée d'atomes et de molécules des éléments constitutants et que la vapeur des éléments du groupe VI est essentiellement composée de molécules diatomiques ($n = 2$) [20].

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

$$Kp = P_M n P_N q n \quad (\text{I.2})$$

Chapitre I: Techniques de dépôt et Propriétés Physiques de Sulfure de Zinc et ces Applications

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

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

Composé	Poids moléculaire	Densité (g/cm ³)	Température de Fusion
ZnS- α	97.45	4.102	Transformation allotropique
ZnS- β	97.43	4.087	1800-1900
ZnSe	144.34	5.42	1400
ZnTe	192.99	6.34	1239
CdS- α	144.46	4.82	1750
CdSe- α	191.36	5.81	1350
CdTe	240	6.20	1040
ZnO [4]	81.389	5.642	1975

I.6.2. Les propriétés cristallographiques des composés II-VI:

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

Sous l'action de fortes pressions extérieures certains de ces composés peuvent acquérir une structure de sel gemme (NaCl), caractérisée par une disposition octaédrique des atomes, bien que ces phases soient instables dans les conditions usuelles, elles peuvent subsister aux basses températures [20].

I.6.2.1. Structure de la blende:

Tous les composés II-VI peuvent former des cristaux de la même structure que la blende ZnS figure (I.9). Chaque maille élémentaire comporte quatre molécules de ZnS, dont les atomes occupent des positions bien déterminées, définies par les coordonnées suivantes : Quatre atomes de S dans les positions : (0, 0, 0); (0, 1/2, 1/2); (1/2, 0, 1/2); (1/2, 1/2, 0), et quatre atomes de Zn dans les positions: (1/4, 1/4, 1/4); (1/4, 3/4, 3/4); (3/4, 1/4, 3/4); (3/4, 3/4, 1/4).

Tout atome d'une espèce possède un entourage de 4 atomes de l'autre espèce placés aux sommets d'un tétraèdre régulier, se trouvent à une distance $\frac{\sqrt{3}}{4} a$. Tout atome à un entourage de 12 atomes

Chapitre I: Techniques de dépôt et Propriétés Physiques de Sulfure de Zinc et ces Applications

de la même espèce dans la deuxième sphère de coordination ; ces derniers sont à une distance de $\frac{1}{\sqrt{2}} a$ de l'atome considéré [20].

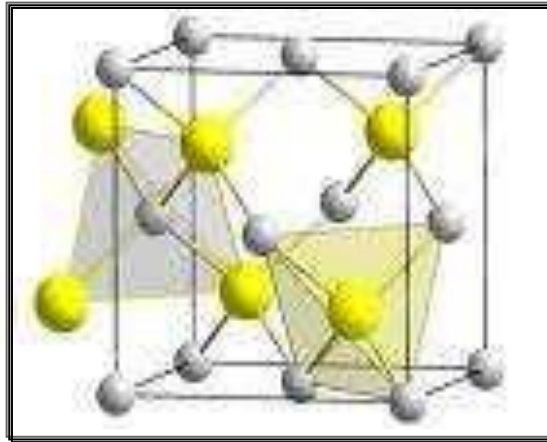


Figure I.9: Structure cubique (Blende) des composés ZnS [2].

I.6.2.2. Structure de la wurtzite:

Les composés II-VI peuvent former des cristaux ayant la structure de la wurtzite qui est la variété hexagonale de ZnS ou du zincate (ZnO). La figure (I.10) illustre la répartition des atomes métalliques (M) et non-métalliques (N) dans la structure de la wurtzite.

Le groupe spatial de cette structure est P6₃mc. Chaque maille élémentaire comporte deux molécules de ZnS, les deux atomes de Zn occupent les positions $(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{8})$ et $(0, 0, \frac{5}{8})$; et les deux atomes de S occupent les positions $(0, 0, 0)$ et $(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{2})$ avec $u = a/c$ $u=3/8$. Chaque atome Zn est lié à quatre atomes S disposés aux sommets d'un tétraèdre [3].

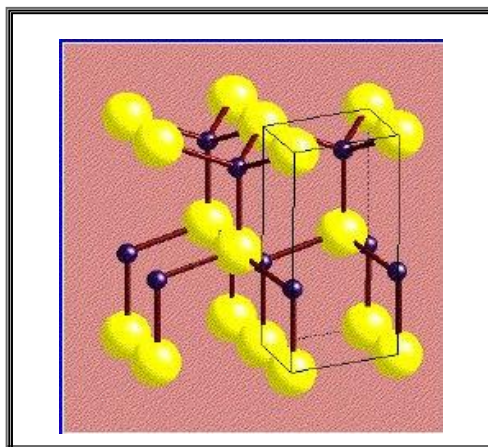


Figure .I.10: Structure de wurtzite de ZnS [2].

Chapitre I: Techniques de dépôt et Propriétés Physiques de Sulfure de Zinc et ces Applications

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

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

ZB : Zinc Blende.

W : Wurtzite.

I.7. Le sulfure de zinc:

I.7.1. Propriétés générale de ZnS:

I.7.1.1. Propriétés cristallographiques:

Les propriétés de sulfure de zinc sont très importantes tant que matériau transparent dans la région visible. Les principaux types de structure de ZnS se présentent sous deux formes, α -phase (structure hexagonale de wurtzite) et β -phase (structure cubique de sphalérite) [8]. La bande interdite est de l'ordre de 3.72 eV pour forme cubique et 3.77eV pour forme hexagonale [9]. comme on peut le voir sur la figure (I.11) .

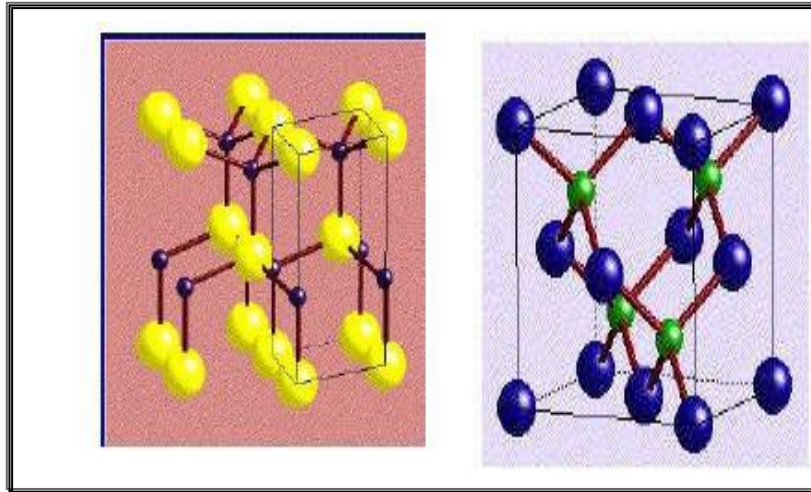


Figure I.11: structure cristalline de ZnS.

I.7.1.2. Structure électrique de bandes:

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

- ❖ Zinc (Zn) : $[\text{Ar}] 4d^{10}5s^2$.
- ❖ Soufre (S) : $[\text{Ne}] 3s^2 3p^4$.

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

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

I.7.1.3. Propriétés optiques de ZnS:

La transparence optique du ZnS dans les régions visibles du spectre solaire est une conséquence de son large gap ($E_g = 3.65 \text{ eV}$), le seuil fondamental d'absorption de ZnS se situant dans l'ultraviolet. ZnS est transparent au dessous du niveau de l'absorption à presque 340 nm, bien qu'il soit possible de trouver quelques absorptions qui commencent entre 400 et 440 nm ceci est dû aux déviations de la stœchiométrie. La forme du spectre d'absorption intrinsèque peut être observée seulement sur les couches minces à cause de leur grand coefficient d'absorption .

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

I.8. Les applications de ZnS:

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

I.8.1. Application aux photopiles solaires:

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

La structure de base d'une telle cellule est donnée par la figure (I.13):

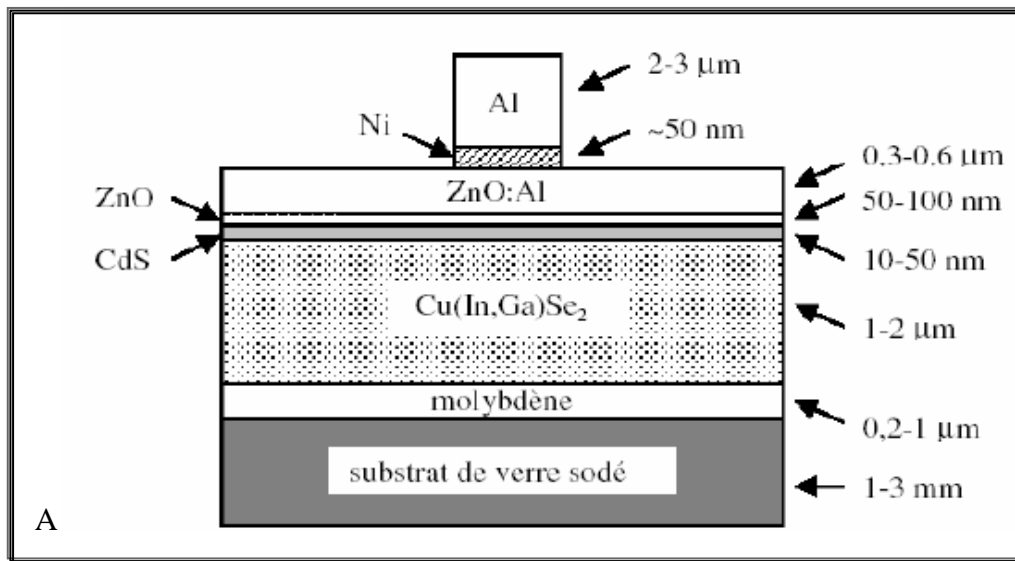


Figure I.13 : Schéma simplifié d'une photopile en couches minces de type CIGS.

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

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

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

Le ZnS est substitué à la couche CdS à cause de risque de cette dernière, et on utilise le ZnS comme une couches tampon entre la couche absorbante et la couche d'oxyde transparent

Chapitre I: Techniques de dépôt et Propriétés Physiques de Sulfure de Zinc et ces Applications

conducteur (OTC). Si un contact couche absorbante/OTC est directement réalisé, une jonction photovoltaïque peut exister mais son rendement sera limité par:

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

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

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

I.8.2 .Applications Optoélectroniques dans les régions visibles et UV:

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

L'énorme potentiel pour l'usage de ZnS dans les applications optoélectroniques peut être expliqué dans le tableau (I.3).

Chapitre I: Techniques de dépôt et Propriétés Physiques de Sulfure de Zinc et ces Applications

Tableau I.3: La comparaison des principales propriétés des composés Semi conducteurs.

Matériau	Structure cristalline	Paramètres de la maille		Energie du gap (ev)	Energie de Cohésion (ev)	Energie defusion (ev)	Energie d'excitons (ev)
		a (Å)	c (Å)				
ZnO	Wurtzite	3.25	5.207	3.37	1.89	2248	60
ZnS	Wurtzite	3.82	6.261	3.8	1.59	2103	30
ZnSe	Zinc blende	5.66		2.7	1.29	1793	20
GaAs	Zinc blende	5.65		1.43	-	-	4.2
GaN	Wurtzite	3.19	5.185	3.39	2.24	1973	21
6H-SiC	Wurtzite	3.18	15.11	2.86	3.17	>2100	-

Conclusion:

Ce chapitre c'est une théorique varie sur la sédimentation la plus couramment utilisée approuvé dans la préparation de la technologie couche mince, où nous avons constaté que les méthodes de ces techniques multiples et fondamentalement différents les uns des autres, et de dépôt de dépôt sont classés dans les méthodes physiques de produits chimiques et d'autres celui-ci et comporte un certain nombre de façons, compris spray ultrasonique, qui sera remplacé dans le prochain chapitre de notre étude, et enfin, nous avons parlé à quelques-unes des applications de sulfure de zinc.

Chapitre II:

Procédures Expérimentales

Introduction:

Dans ce chapitre, nous allons décrire la procédure de préparation des couches minces de ZnS, et les différentes techniques expérimentales utilisées dans le cadre de cette étude.

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

II.1.Elaboration des couches minces:

II.1.1. Préparation de la solution:

Les précurseurs retenus pour la préparation de la solution sont l'Acétate de Zinc ($C_4H_6O_4Zn \cdot 2H_2O$) comme source de Zn, M thiourea NH_2CSNH_2 comme source de S, et isopropyle comme solvant.

On dissout 0,05M de l'acétate de zinc et 0,1M de thiourea, La température de substrat a été fixée à $400C^\circ$. Les couches minces ont été obtenues pour deux temps de dépôt 3min et 8min.

II.1.2 .Nettoyage des substrats:

Les substrats utilisés dans le cadre de ce travail sont des lames de verre de silice SiO_2 , d'indice de réfraction $n = 1.513$ pour une longueur d'onde incidente, $\lambda=632.8 \text{ nm}$, et de température de transition vitreuse $T_g = 650 C^0$. Avant le dépôt, ces lames sont préparées selon le protocole suivant :

1. Nettoyage à l'acétone dans une cuve à ultra son.
2. Rinçage à l'eau distillé
3. Rinçage à l'alcool
4. Séchage

II.2.Procédure expérimentale:

II.2.1. Procédure de dépôt:

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

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

II.3.Techniques de caractérisation:

II.3.1. Caractérisations optiques des couches minces:

II.3.1.1. Spectroscopie:

Les méthodes spectroscopiques présentent l'avantage, sur d'autres méthodes, d'être simples et surtout non destructives. De plus, elles permettent de caractériser un grand nombre de paramètres. En effet, de simples mesures de transmittance dans la fenêtre visible permettent de déterminer : l'indice de réfraction et l'épaisseur de la couche mince. De plus, les spectres obtenus en infra rouge par transformée de Fourier, nous donnent de précieuses indications sur la nature des liaisons chimiques au sein du matériau[1].

II.3.1.2. La spectroscopie UV-Visible:

Les techniques spectroscopiques qui reposent sur l'interaction des radiations lumineuses et de la matière dans le domaine s'étendant du proche ultraviolet au très proche infrarouge, domaine qualifié de UV-Visible, utilisent des longueurs d'onde comprise entre 180nm et 1100nm. Cette partie du spectre solaire a été abondamment étudiée d'un point de vue fondamental. Elle est relativement pauvre en informations concernant les structures des composés, c'est pourquoi elle a été progressivement reléguée au second plan par d'autres méthodes physico-chimiques plus performantes [2].

Cependant, l'absorbance de la matière dans le proche UV et le visible est exploitée de manière intensive en analyse quantitative, par application de la loi de Beer-Lambert [3].

Nous avons utilisé un spectrophotomètre enregistreur à double faisceau, Les propriétés optiques ont été étudiées par modèle spectrophotomètre Shimadzu UV 2450 PC spectrophotomètre dans la gamme 190-800nm , dont le principe de fonctionnement est représenté par le schéma de la figure 21. Piloté par ordinateur, il peut effectuer un balayage entre 190 nm et 800 nm . Le traitement des spectres s'effectue à l'aide du logiciel UVPC.

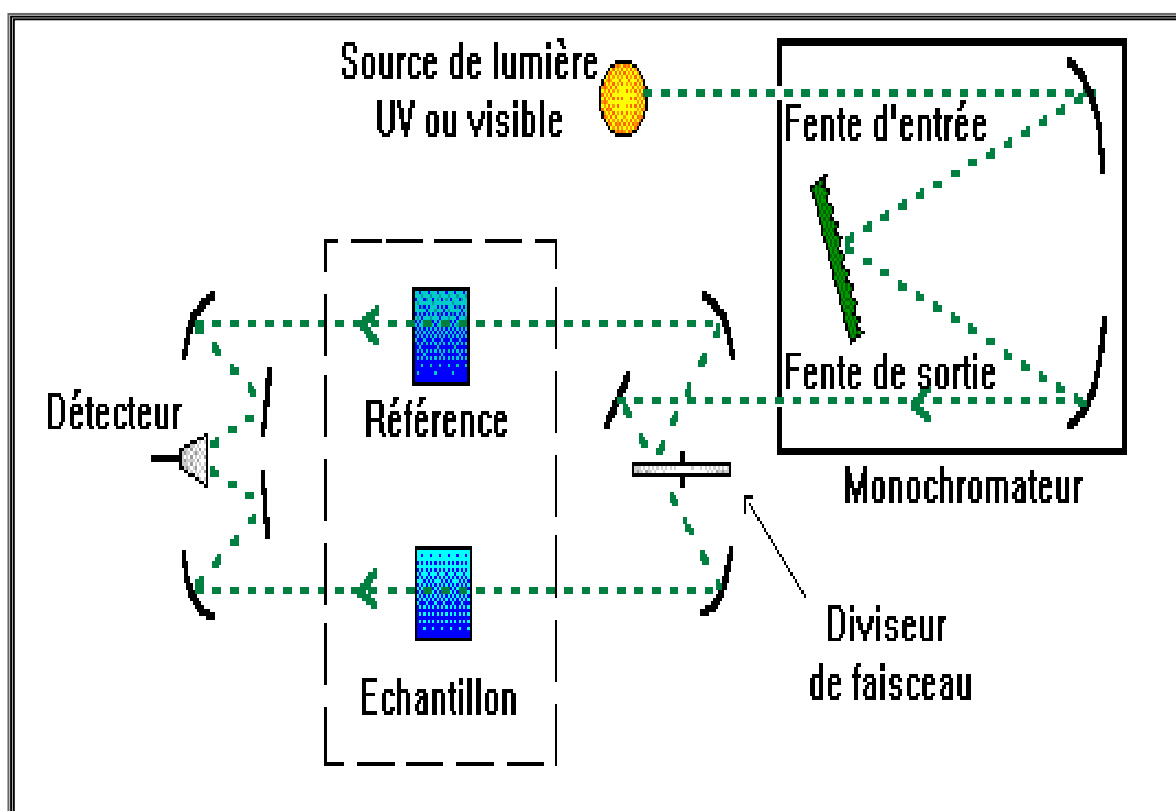


Figure II.1: Schéma de principe d'un spectrophotomètre à double faisceau[4].

II.3.1.3. Mesures des propriétés optiques:

L'aspect le plus important d'une caractérisation de couche mince semi conductrice est l'étude de ses propriétés optiques (la transmittance, le gap d'énergie, l'énergie d'Urbach et l'énergie d'activation,...).

II.3.1.3.1. Mesure du gap optique:

Le gap optique se déduit de la courbe d'absorption $\alpha(\lambda)$, qui est obtenue à partir de T et selon l'équation [5]:

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

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left[\frac{100}{T\%} \right] \quad (2.II)$$

d : épaisseur de l'échantillon.

T : transmission totale mesurée.

L'absorption fondamentale, qui correspond à l'excitation électronique de la bande de valence à la bande de conduction peut être utilisée pour déterminer la nature et la valeur de la bande interdite E_g d'un semi-conducteur. Le coefficient d'absorption (α) est une fonction de l'énergie des photons incidents $h\nu$ et le gap optique E_g [6.7], et reliés par l'équation suivante:

$$(\alpha h\nu)^2 = B(h\nu - E_g) \quad (3.II)$$

Ou :

B: est une constante.

E_g [ev] : gap optique.

En traçant $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ (sachant que $h\nu[\text{ev}] = hc/\lambda(\text{\AA}) = 12400/\lambda(\text{\AA})$). On peut déterminer par extrapolation jusqu'à $(\alpha h\nu)^2 = 0$ et on obtient la valeur de E_g .

II.3.2. Caractérisation structurale des couches minces:

II.3.2.1. Diffraction des Rayons X:

La diffraction des rayons X est une méthode universellement utilisée pour Identifier la nature et la structure des matériaux solides (aussi cristallins qu'amorphes) [8].

Dans le cas des solides cristallins, les atomes s'organisent de manière régulière en plans réticulaires plus ou moins denses. Ces plans sont désignés par leurs indices de Miller (hkl), proportionnels aux intersections de ces plans avec les trois directions de l'espace retenues pour caractériser le cristal [9,10].

Le diffractomètre utilisé est de C'est le phénomène de la diffraction cristalline. Cette diffraction est décrite par la relation de Bragg [11]. Les couches minces obtenus ont été caractérisés par Altitude de surface profilométrie pour mesurer l'épaisseur du film, un diffractomètre avec CuK α égale (1.5404 Å) dans la plage d'angle de (10° - 80°) qui fonctionne selon la géométrie Bragg-Brantó figure (II.3). L'anticathode est en cuivre, on utilise donc comme rayonnement incident, la raie αK du cuivre. La tension d'alimentation est de 40 kV et l'intensité du courant de chauffage est de 30 mA [12]. L'ouverture de la fente d'analyse est de 0,05°, le traitement des spectres de diffraction est informatisé [13].

L'échantillon est soumis à un faisceau de Rayons X monochromatiques, de longueur d'onde $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$, qui converge du tube sous un angle de 6°. Le faisceau diffracté et analysé par un compteur à scintillation, capable de mesurer des rayonnements de longueur d'onde comprise entre 0,5 Å et 3 Å. La vitesse de rotation du compteur (2θ) est double de celle de l'échantillon à analyser (θ) [14].

Les spectres sont dépouillés en partie, par l'utilisation des fichiers A.S.T.M. (American Society of Tasting Matériel).

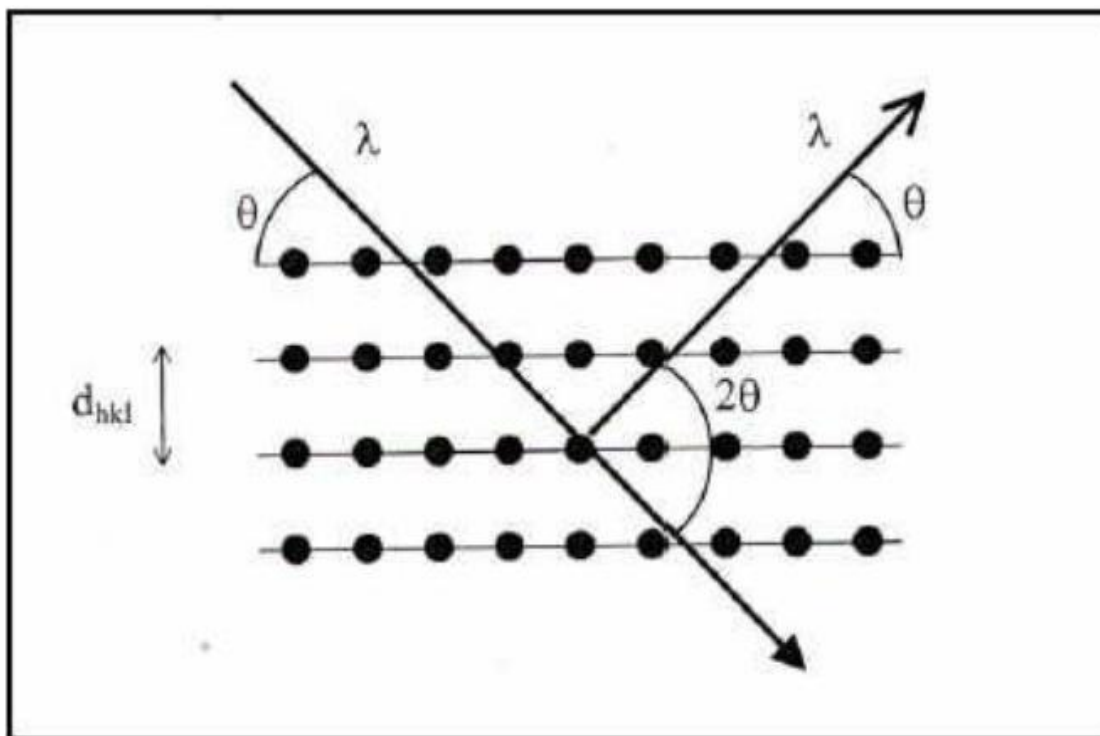


Figure II.2: Famille de plans cristallines en condition de Bragg[15].



Figure II.3: Dispositif de diffraction des rayons X (diffractomètre)[16].

II.3.2.2. Détermination de La taille de grains:

La taille de grain D est calculée de granulométrie (taille moyenne des cristaux) selon la formule Debye-sherrer,[17].qui définit la relation entre les lignes d'alimentation et de la taille des cristaux sont les suivantes:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta_{hkl}} \quad (4.II)$$

Où:

D : Taille des grains (nm).

k :est une constante prise égale à 0,9.

λ :est la longueur d'onde de l'incident de rayons X ($\lambda = 1,5418\text{\AA}$).

β :est la largeur à mi-hauteur exprimé en radian de pic et θ est l'angle auquel se produit le pic maximal.

θ : représentent le coin supérieur de l'intensité de Adhamiya(Angle de diffraction)[18,19].

Il existe une relation reliant les plans (hkl) et la distance inter réticulaire d intervenir les paramètres de maille de l'échantillon, comme par exemple dans le cas de la maille cubique du ZnS dont l'expression est donnée sous la forme suivante :

$$a = d\sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (5. II)$$

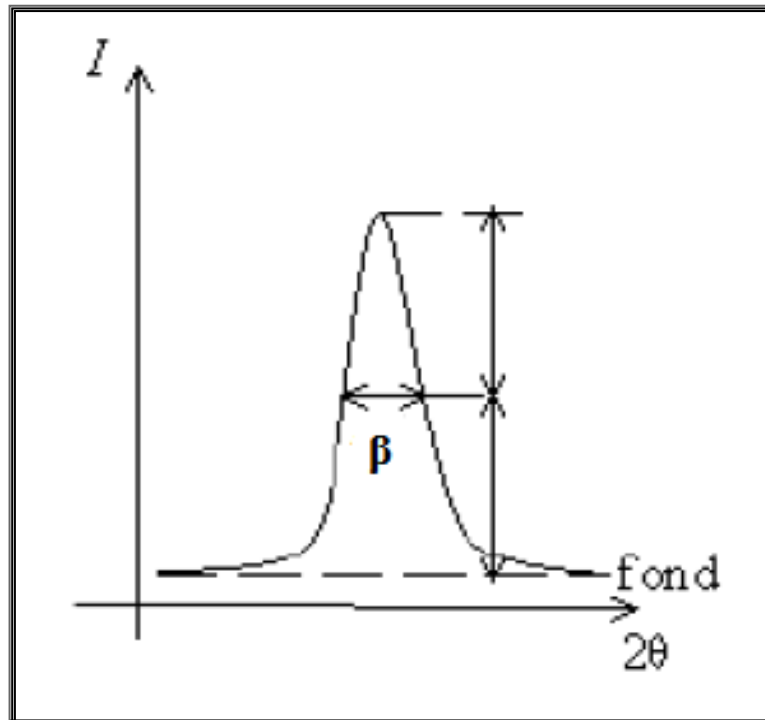


Figure II.4: La définition de β à partir de la courbe de diffraction des rayons X.

L'utilisation de la formule de Scherrer suppose que le profil des pics de diffraction ne résulte que des effets de la taille apparente de ses cristaux et de la géométrie du diffractomètre [20].

II.3.2.3. Mesure de l'épaisseur:

Le principe de fonctionnement de l'appareil (Altisurf 500) est le suivant : un faisceau lumineux issu d'une lampe halogène (lumière blanche, polychromatique) passe par une fibre optique jusqu'à une sonde passive. Cette sonde passive possède une lentille à forte aberration chromatique. Le rôle de cette lentille est de décomposer le faisceau lumineux en ondes monochromatiques sur une certaine distance que l'on appelle gamme de mesure. En fonction du relief de la surface analysée, certaines longueurs d'ondes vont être réfléchies et ces dernières vont être interprétées en termes d'altitude. Le logiciel Altimap est utilisé pour le traitement des données, comme la visualisation de la surface en 3D, ou encore l'extraction de profil, qui permet de caractériser la profondeur et la largeur des fissures.



Figure II.5: représente le principe de mesure de l'épaisseur par le Alti surf 500.

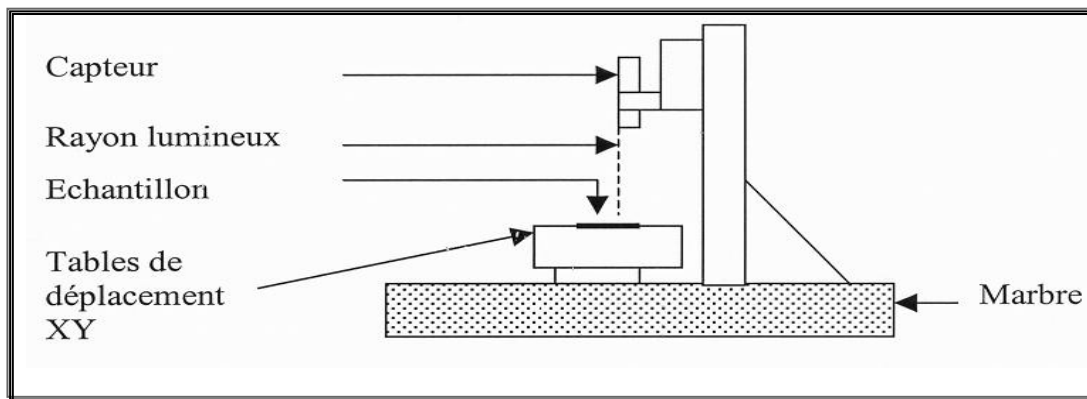


Figure II.6 : schéma de la station de travail Alti surf 500.

II.3.3. Caractérisation morphologique des couches minces:

Le premier microscope électronique à balayage a été construit par le physicien et ingénieur russe Vladimir Zworykin en 1942. Ce type d'instrument est utilisé couramment dans des domaines aussi variés que l'électronique, les sciences des matériaux et les sciences du vivant. Microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM en anglais pour Scanning Electron Microscopy) est une technique d'imagerie qui permet également diverses analyses physiques et chimiques d'un échantillon ou basée sur le principe des interactions électrons-matière. Le microscope électronique à balayage est un appareil permettant d'observer la vue d'ensemble, jusqu'aux fins détails de structure, d'un échantillon qu'il est placé sous vide sous un faisceau d'électrons qui balaye l'échantillon. La qualité finale des images dépend non seulement du réglage du microscope mais également de la préparation de l'échantillon [21].

II.3.3.1. La microscope électronique à balayage M.E.B:

Les microscopes à balayage utilisent un faisceau d'électrons très fin qui balaye point par point la surface de l'échantillon. L'interaction du faisceau avec l'objet crée différentes émissions de particules qui sont analysées à l'aide de détecteur approprié : électrons secondaire, électrons rétrodiffusés, électrons transmis, émission de rayons X[22].

L'interaction du faisceau avec l'objet crée différentes émissions de particules qui sont analysées à l'aide de détecteur approprié: électrons secondaire, électrons rétrodiffusés, électrons transmis, émission de rayons X figure (II.7).

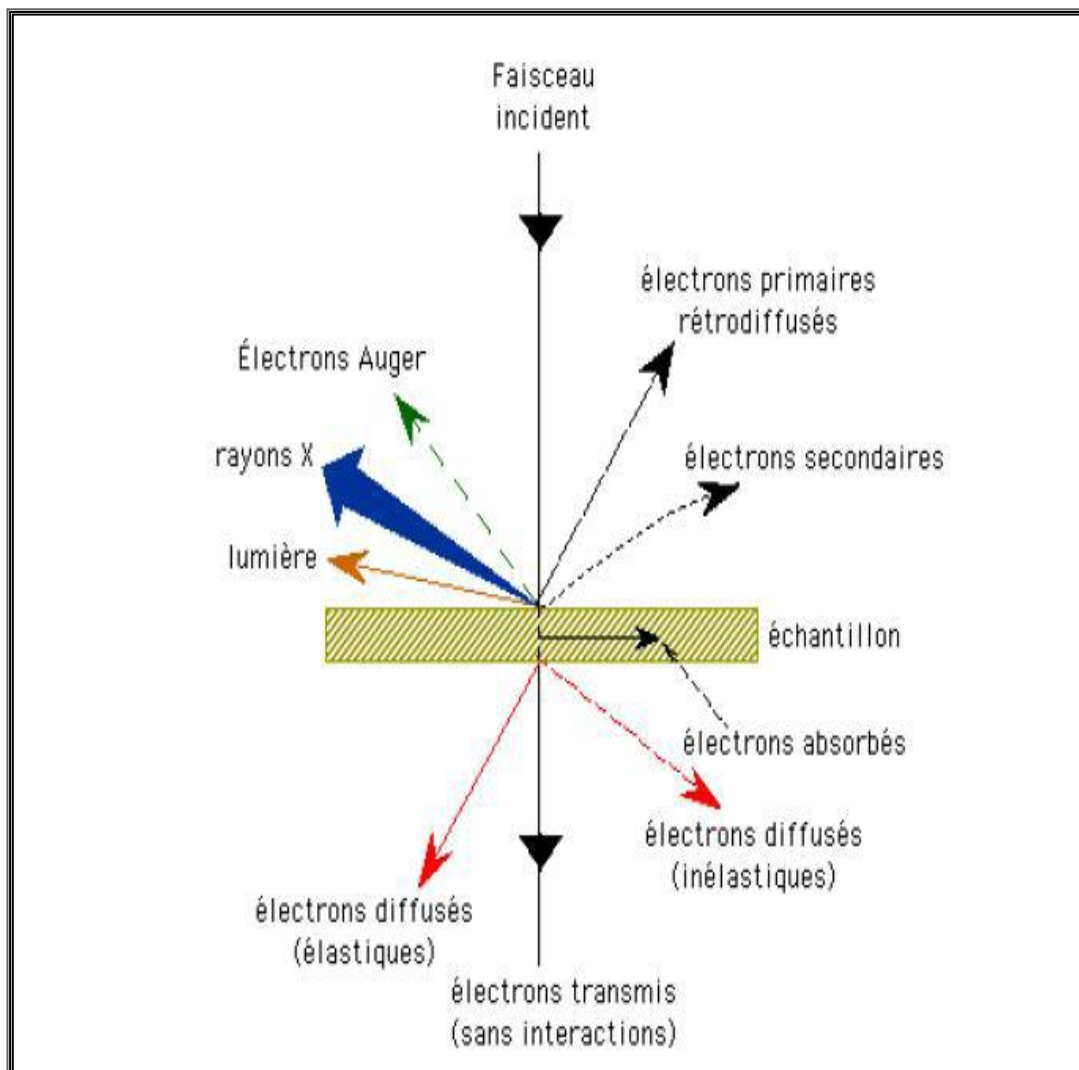


Figure II.7: Représentation schématique de l'interaction entre un faisceau d'électrons et la surface d'un échantillon[23].

II.3.3.2.Principe de mesure de MEB:

Tout d'abord au niveau du canon à électrons, le filament de tungstène en forme de V est chauffé, afin d'émettre des électrons. Le nuage d'électrons entourant le filament, et plus particulièrement ceux entourant la pointe du filament sont arrachés par une différence de potentiel électrique d'environ 15 kV appliqué entre l'anode et le petit cylindre métallique percé d'un trou appelé Wehnelt. Ces électrons se dirigent vers l'échantillon qui se situe en bas de l'anode.

Des lentilles électromagnétiques et des stigmatiseurs situés dans la colonne, focalisent les électrons sur l'échantillon. Ainsi un très mince faisceau d'électrons heurte l'échantillon situé sur la platine porte-objet. Juste avant l'échantillon, se trouvent deux séries de bobines défléctrices qui permettent un balayage de l'échantillon par la sonde selon deux axes perpendiculaires. L'une assure un balayage linéaire et l'autre permet de décaler les lignes. L'impact du faisceau d'électrons primaires sur l'objet provoque l'émission d'électrons secondaires, rétrodiffusés, transmis, rayons X et électrons Auger.

La plupart des électrons secondaires proviennent d'une zone d'environ un nanomètre de profondeur, depuis la surface de l'échantillon. Ces électrons sont pris en charge par un détecteur équipé d'une grille chargée positivement et placée près de l'échantillon. Les électrons secondaires chargés négativement sont attirés par la charge positive de la grille, et la traversent. Ces électrons sont à nouveau pris en charge par un scintillateur, qui sous l'impact des électrons émettent des photons. Les photons pénètrent dans le photomultiplicateur. Cette étape permet d'obtenir un signal électrique amplifié utilisable pour former l'image à partir d'un faible signal lumineux.

Enfin le signal électrique sortant du photomultiplicateur est transmis à un écran cathodique, dont le balayage est synchronisé avec le balayage de l'objet. A chaque point de l'objet correspond ainsi un point plus ou moins lumineux sur l'écran.

L'échantillon et la colonne du microscope sont sous vide, car les particules d'air freineraient trop les électrons et ne permettraient pas d'obtenir un faisceau exploitable.

Le microscope électronique ne génère pas de couleurs. Ce sont des traitements informatiques à l'aide de programmes d'analyse des images qui génèrent des photos colorées, et ceci de façon arbitraire.

En raison du photon X, son énergie émise lors de la désexcitation des atomes dépend de leur nature chimique (ce sont les raies caractéristiques). En analysant le spectre des rayons X, on peut avoir une analyse élémentaire, c'est-à-dire savoir quels types d'atomes sont présents.

Le faisceau balayant l'écran, on peut même dresser une cartographie chimique, avec toutefois une résolution très inférieure à l'image en électrons secondaires (de l'ordre de $3\mu\text{m}$)[24].

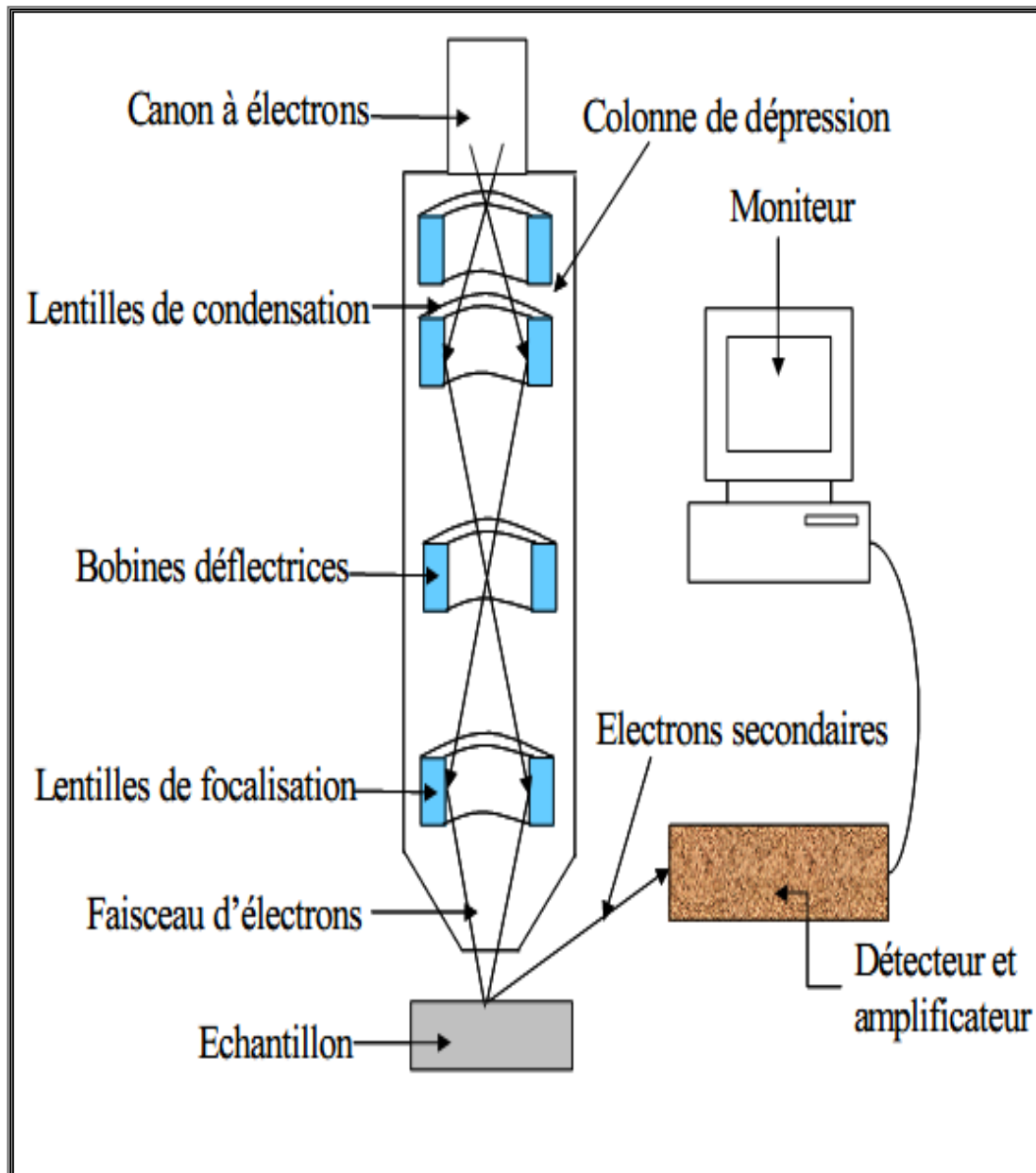


Figure II.8: Représentation schématique d'un microscope électronique à balayage [25].

II.3.3.3. Analyse X :

Cette technique, couplée au MEB, est basée sur l'interaction rayonnement /matière. Elle se fait à l'aide de spectromètre capable de détecter et de traiter les rayonnements X émis par l'échantillon, quand ce dernier est soumis à un rayonnement très énergétique. Cette technique est désignée de deux manières différentes selon le paramètre d'analyse utilisé : soit W.D.S (Wave length Dispersive Spectrometry) lorsque l'analyse est effectuée en fonction de la longueur d'onde; soit E.D.S (Energie Dispersive Spectrometry) lorsque l'analyse est effectuée en fonction de l'énergie [26]. Dans les deux cas, l'analyse X fonctionne en sonde fixe et permet de donner des profils de compositions, ainsi que la répartition des éléments détectés.

Le dispositif (EDS) est constitué d'un détecteur solide refroidi à l'azote liquide, connecté à un ensemble électronique d'amplification, discrimination et comptage.

Les photons X émis par l'échantillon, percutant le cristal détecteur (Silicium dopé au lithium), créent un nombre de paires électron-trou proportionnel à leur énergie incidente. Un analyseur multicanal permet d'afficher l'histogramme des événements détectés, classés en fonction de leurs nombre (en ordonnée : coups par secondes), et de leur énergie de 0 à 40 Kev (en abscisse). Connaissant les énergies auxquelles correspond les pics du spectre enregistré, un programme d'identification fournit la composition élémentaire et les proportions de tous les éléments constituant le matériau analysé.

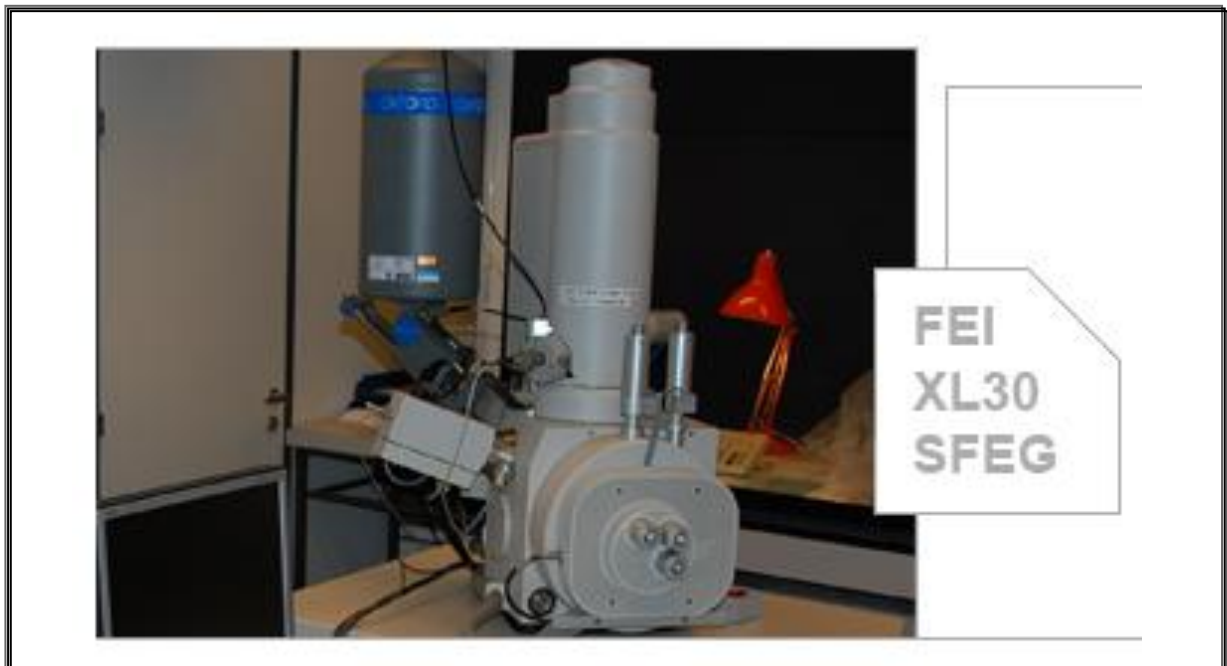


Figure II.9: La morphologie a été réalisée à l'aide microscope électronique à émission de champ Gun-balayage Philips XL30 S- FEG équipée d'un EDX [27].

Conclusion:

À la fin de ce chapitre on peut dire que nous avons essayé à partir de ce dernier de donner le principe de fonctionnement et 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 détaillés dans le prochain chapitre pour nos échantillons.

Chapitre III:

Résultats et

Discussions

Introduction:

L'objet de ce chapitre est de présenter et d'interpréter les résultats obtenus grâce à l'expérience précédente concernant l'élaboration et la caractérisation des couches minces de Sulfure de zinc déposées par spray ultrasonique.

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

III.1. Etudes des propriétés structurales:

III.1.1. spectres de diffraction des rayons x:

La première courbe est réalisée au ZnS tranche pendant 8 minutes et la seconde pendant 3 minutes, pour obtenir les courbes, nous avons pris les valeurs connues d'un ajouté le labo de chaque appareille UV-VIS, DRX, MEB, (intensité et stages) et nous avons utilisé (Origin Pro 8.0) programme d'origine à dessiner et gérez les courbes.

La diffraction des rayons X, notée DRX en abrégé, permet de déterminer dans le cas des matériaux cristallins, la nature des phases en présence ainsi que les plans (hkl) de ces phases qui diffractent. Nous allons utiliser ces faits pour suivre l'évolution des couches minces de ZnS en fonction du temps de dépôt.

Sur les figures (III.1), nous avons rapporté les spectres de diffraction des rayons X des films ZnS obtenus a différentes temps de dépôt.

Les spectres présente des pics situés aux angles 2θ qui égale a $28.68^\circ, 31.80^\circ, 45.47^\circ$ et 56.50° correspondant respectivement au plan (008), (104), (1010) et (118). Il ya l'apparition de 3 nouveaux pics pour des angles de $2\theta = 34,45^\circ$; $2\theta = 36.33^\circ$, $2\theta = 47.76^\circ$ ces pics respectivement attribués à la diffraction des plans (106), (0010), et (110). Comme on peut le voir, l'intensité du pic de diffraction de couches de sulfure de Zinc varie en fonction du temps de dépôt, Cette amélioration peut être interprétée par l'effet du temps de dépôt qui améliore la cristallisation des couches minces.

Les résultats de DRX montre que les couches minces sont polycristallines et la structure obtenue correspond à la structure ZnS Wurtzite confirmer par les fichiers références (JCPDS: 39-1363).

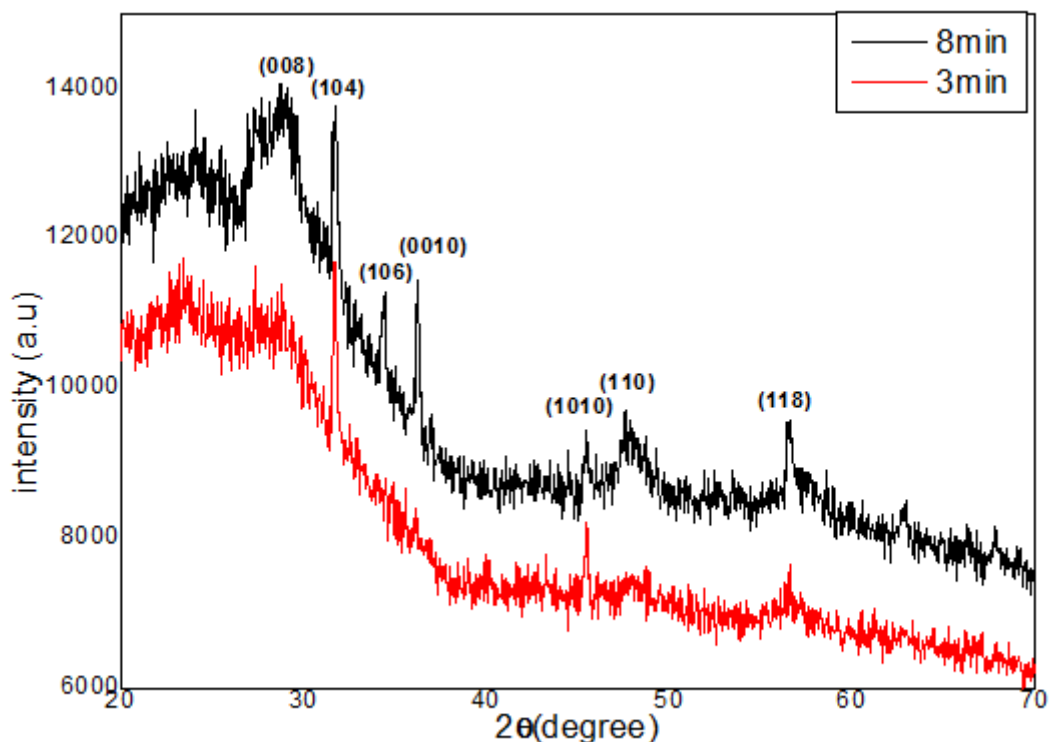


Figure III.1: Spectres de rayons X des échantillons de Sulfure de Zinc, préparé à différents temps.

III.1.1.1. Détermination de La taille de grains:

Par exploitation des spectres DRX, nous pouvons accéder à la détermination de la taille moyenne du grain dans une couche mince. En faisant l'hypothèse que les grains sont sphériques, Scherrer; en a donné le diamètre moyen par la relation:

$$d = \frac{\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (\text{III. 1})$$

le tableau (III.1) représente les valeurs de la taille de grains pour le plan (104) . qui varie légèrement lorsque le temps de dépôt croît.

Tableau III.1 : Variation de taille des grains des couches minces de ZnS.

Temps de dépôt	FWHM (°)	Taille des grain (nm)
3min	0.27	30.2
8min	0.25	32.6

III.1.1.2. La détermination des paramètres de maille a, c:

La constante de réseau a, c pour les films minces de ZnS peut être calculé en utilisant l'équation suivante :

Où h , k, l indices de Miller et a, des constantes de réseau c.

les constantes de réseau c ont été calculées à partir de (104) et un a été calculé à partir de (008) , qui est pratiquement proche du rapport d'une structure hexagonale . Le tableau (III.2) montre la distance entre les interlinéaire (d_{hkl}) et des constantes de réseau a, c.

Tableau III.2 : montre la distance entre les interlinéaire (d_{hkl}) et des constantes de réseau a, c.

Temps de dépôt	(hkl)	d_{hkl} (Å°)	Lattice constante	
			a(Å°)	c(Å°)
3min	(104)	2.82	3.27	22.6
8min	(008)	3.10	3.26	24.8

III.1.2. Propriétés morphologique des couches minces de ZnS par M.E.B:

La morphologie et la composition des films ont été analysé à l'aide d'un microscope électronique à balayage MEB équipé d'un système d'analyse EDX. Sur la figure (III.2) nous avons rapporté un micrographe obtenu dans des films ZnS.

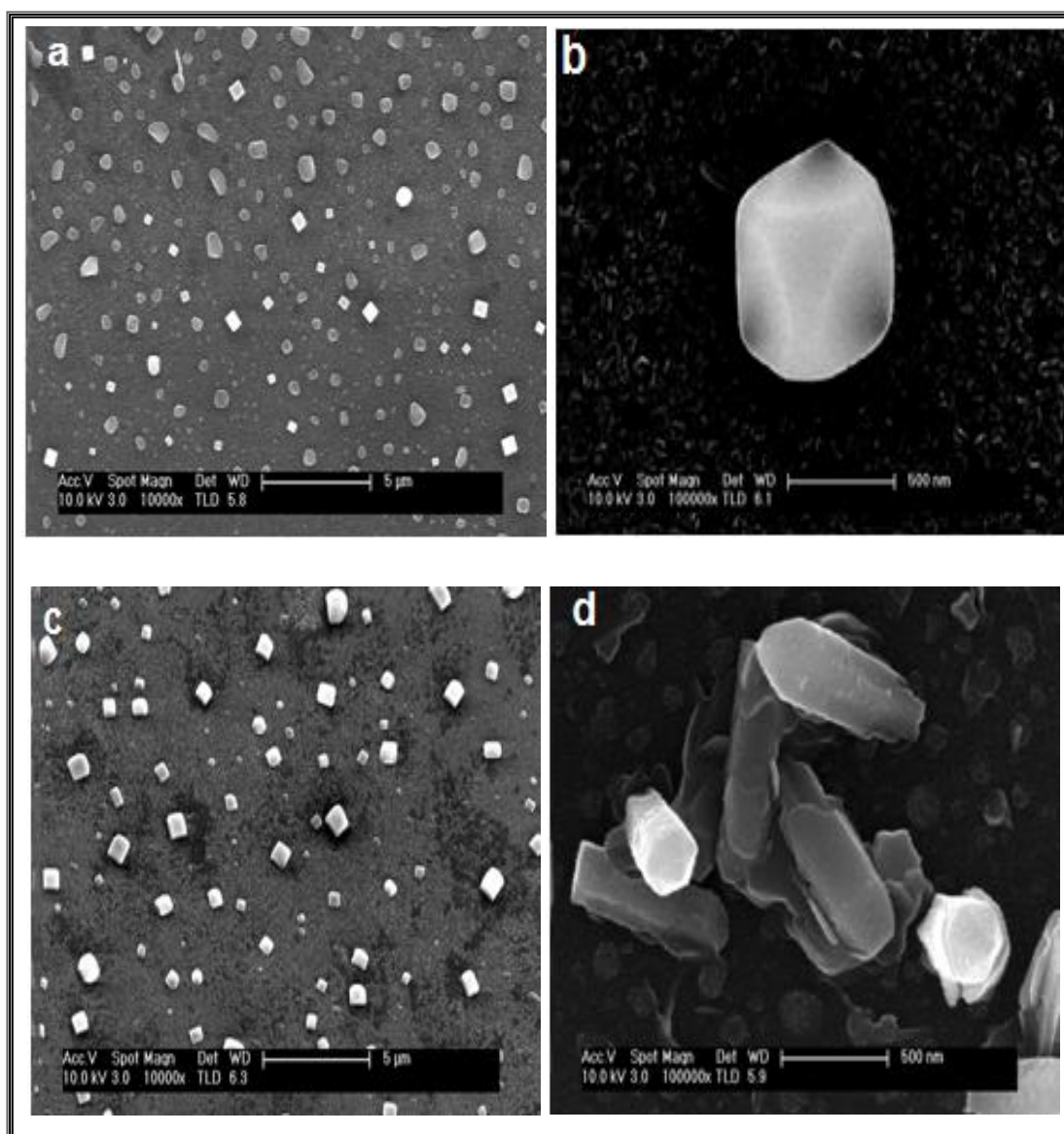


Figure III.2:MEB analyse du spectre de micrographie préparé (a, b) à 3min et(c, d) à 8min.

figure (III.2- (a), (c)) représente l'étude de surface des couches minces de ZnS par MEB, l'imagerie montre que les couches ont une morphologie, polycristallines, avec une répartition discontinue de grains qui possède des forme irrégulières sur toute la surface mais on constate que les films deviens plus compacte lorsque le temps de dépôt croit, ces résultats sont on accord avec les mesure de l'épaisseur. une structure hexagonale apparait figure(III.2- (b), (d)) quant on augmente en grossissement, cela a été confirmé par DRX.

III.1.3. Analyse par EDS (spectroscopie à dispersion énergétique):

L'analyse par la technique EDS à été utilisée pour calculer la composition chimique des couches minces de ZnS. Les spectres EDS des couches de ZnS à différentes temps sont montrés dans la figure (III.3). On observe la présence des pics des éléments constitutifs de notre matériau (Zn, S) d'un pourcentage variant autour presque de 82 % à 99.99 %, ce qui confirme que les couches élaborées sont des couches de ZnS. Aussi à coté de ces deux éléments en remarque la présence d'autre élément comme le (Si, Mg ,Ca, et O), mais avec faibles quantités, ces derniers correspond des éléments de substrat de verre et à l'air.

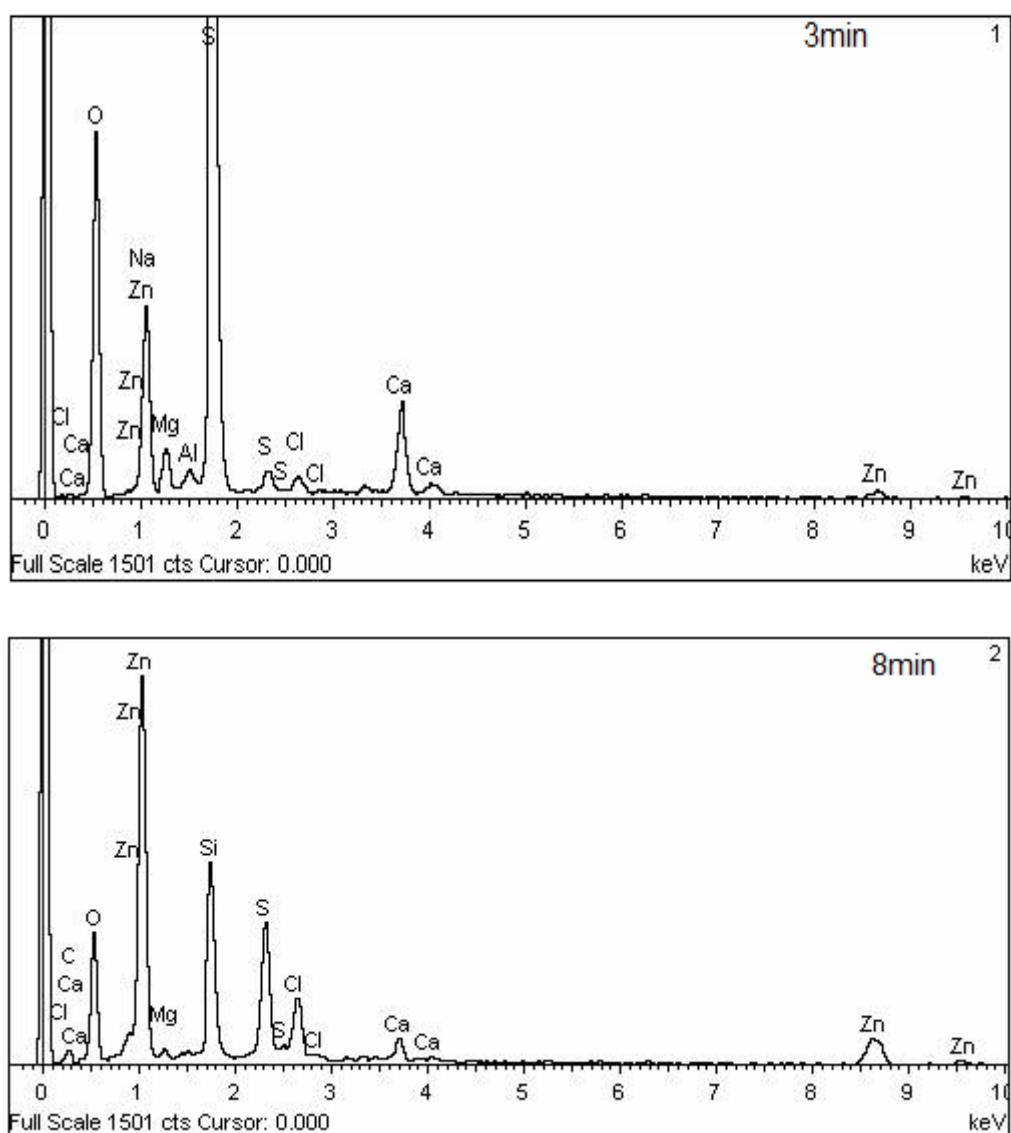


Figure III.3 : Spectres EDS des couches minces de sulfure de zinc à différentes de Temps de dépôt.

Tableau III.3 : Composition des films minces de ZnS.

Temps de dépôt	Zn%	S%	S/Zn%
3min	0.79	0.65	99,99
8min	5.34	6.52	82

III.2. Etudes des propriétés optiques:

Dans cette partie, nous allons étudier par spectrophotométrie UV-VIS les propriétés optiques des couches minces de sulfure de zinc élaborées en temps $t = 8$ min et $t = 3$ min et à température $T = 400^\circ\text{C}$.

III.2.1. Comportement dans l'ultra violet et le visible:

L'exploitation de ce type de spectre nous permet d'accéder à la détermination de l'épaisseur des films, ainsi qu'à certaines autres caractéristiques optiques : seuil d'absorption optique, largeur de queue de la bande de valence, de l'indice de réfraction et de la porosité du matériau.

La figure (III.4) représente la variation de la transmittance en fonction de la longueur d'onde pour les échantillons préparés à différents temps. L'ensemble des spectres de transmission obtenus dans nos échantillons contiennent essentiellement deux régions

- ✓ une région supérieure à 450 nm : la valeur de la transmission est de l'ordre de 60% à 80% . ce qui confère aux couches minces de ZnS le caractère de films transparents et peuvent donc être dédiés à l'utilisation comme fenêtres optiques pour les cellules solaires.
- ✓ la région de forte absorption ($\lambda < 450\text{ nm}$) : cette région correspond à l'absorption fondamentale dans les films de ZnS. Cette absorption est due à la transition électronique interbande. Cette région est exploitée pour la détermination du gap.

La figure (III.4), montre des spectres de la transmittance des couches de ZnS obtenues pour différents temps de dépôt (3 et 8) min relevés dans l'intervalle de longueur d'onde $250\text{-}800\text{ nm}$, Il apparaît clairement que les couches minces sont relativement transparente pour le rayonnement Visible et proche UV. En effet, pour des longueurs d'onde supérieures à 350 nm , le coefficient de transmission varie entre $0,6\text{-}0,8$ en fonction de temps de dépôt, cette réduction peut être due à la variation des épaisseurs des films sachant que les films les plus épais sont les moins transparents. D'après la formule de Berr-Lambert ($T = \exp(-\alpha d)$, d : étant l'épaisseur du

film et α : son coefficient d'absorption). On voit clairement que l'augmentation de l'épaisseur d est accompagnée par une réduction de la transmittance.

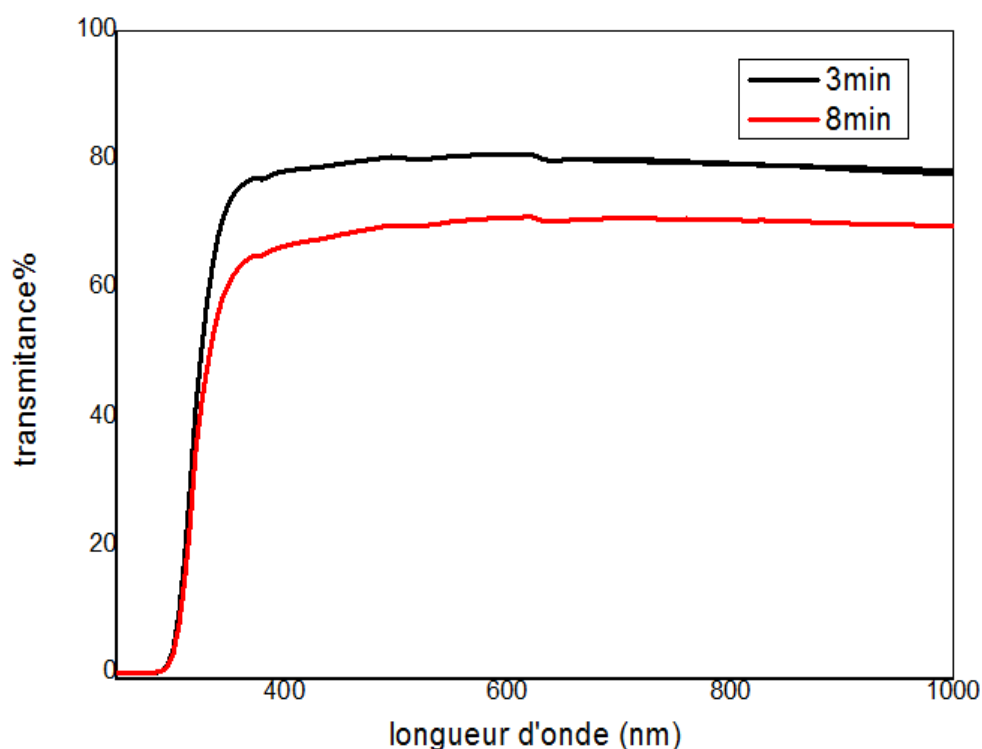


Figure III.4: Spectres de transmission de sulfure de zinc des films élaborés à différents temps en fonction de longueur d'onde.

III.2.2. Calcul du gap optique et la largeur de queue de bande (désordre):

A partir des spectres précédents obtenus dans le domaine UV-Visible, nous déterminerons la largeur de queue de bande d'absorption de la couche mince. Nous porterons en coordonnées semi-logarithmiques la variation du coefficient d'absorption α avec l'énergie du photon incident, on trace donc une courbe $\text{Log}\alpha = f(h\nu)$. L'énergie de chaque radiation est égale à $E = h\nu = h\frac{c}{\lambda}$, puisque nous disposons des valeurs des longueurs d'onde, on peut donc calculer les énergies correspondantes.

La transmittance T , fonction exponentielle du coefficient d'absorption α , est donnée par la relation :

$$T = \exp[-(d.\alpha)] \quad (\text{III.3})$$

$$\text{Log}T = -d.\alpha \Rightarrow \alpha = \frac{-\text{Log}T}{d} \quad (\text{III.4})$$

avec, d l'épaisseur de la couche absorbante et α son coefficient d'absorption linéaire. Pour des énergies supérieures à 2 eV, donc pour des longueurs d'onde plus petite que $\lambda = 620 \text{ nm}$, une loi linéaire est observée. Dans cette région, appelée la région d'Urbach, le coefficient d'absorption peut être exprimé par la relation (III.5) [1]:

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{h\nu}{E_{00}}\right) \tag{III.5}$$

$$\text{Log}\alpha = \frac{h\nu}{E_{00}} + \text{Log}\alpha_0 \tag{III.6}$$

L'inverse de la pente de la droite de la relation (III.6); E_{00} , est appelé « désordre » de la couche mince.

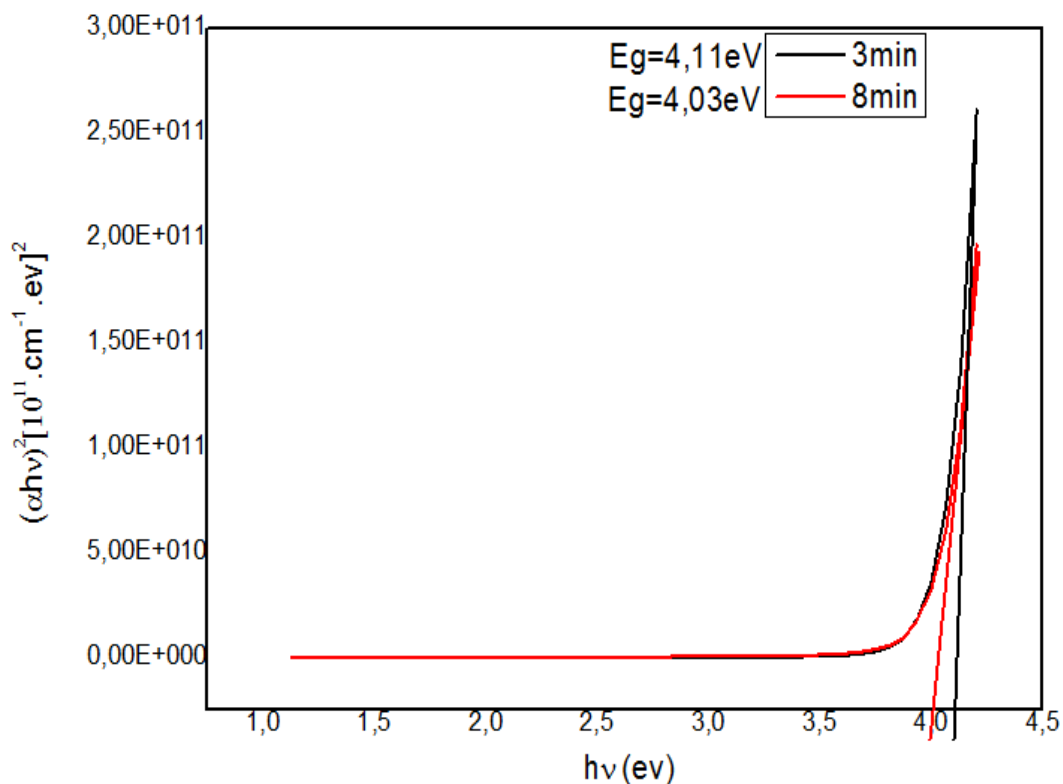


Figure III.5: montre la bande optique interdite pour les films de minces ZnS à différents temps.

Les valeurs du gap optique sont en accord avec les résultats (s.wageh et al), mais en réalité ces résultats sont peu plus large on les comparons avec la littérature [2]. Ce ci peut être expliquer par le confinement quantique[3]. Cette large bande ; fait du ZnS un bon candidats comme couche tamponne dans les hétérojonctions des cellules solaires.

On constate aussi un décroissement léger du gap optique lorsque le temps de dépôt augmente. Cette réduction est due à l'augmentation de la taille des grains[4], ou bien du à l'augmentations du désordres figure (III.6).

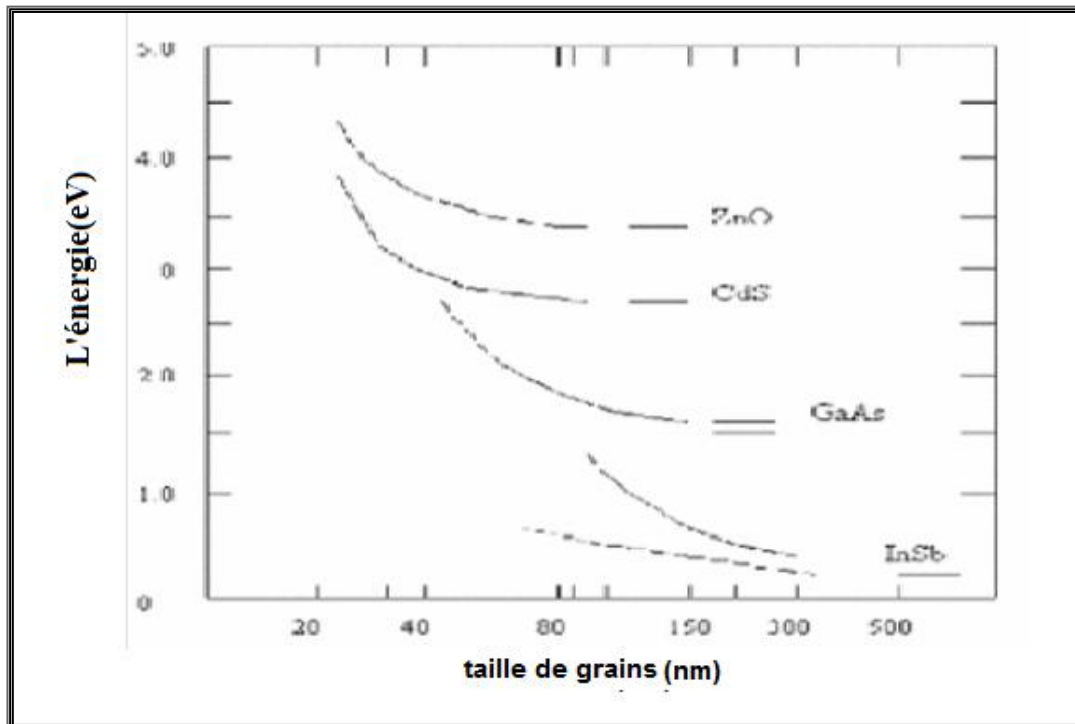


Figure III.6 : la variation de gap optique en fonction de la taille de grain.

Pour mieux comprendre l'influence du désordre sur le gap optique nous avons schématisé sur la figure (III.7). Le désordre est caractérisé par la largeur de queue de bande (valence et de conduction). Le gap optique est l'écart énergétique entre les deux queue de bandes. Par conséquent, une réduction de désordre est accompagnée par un élargissement du gap optique.

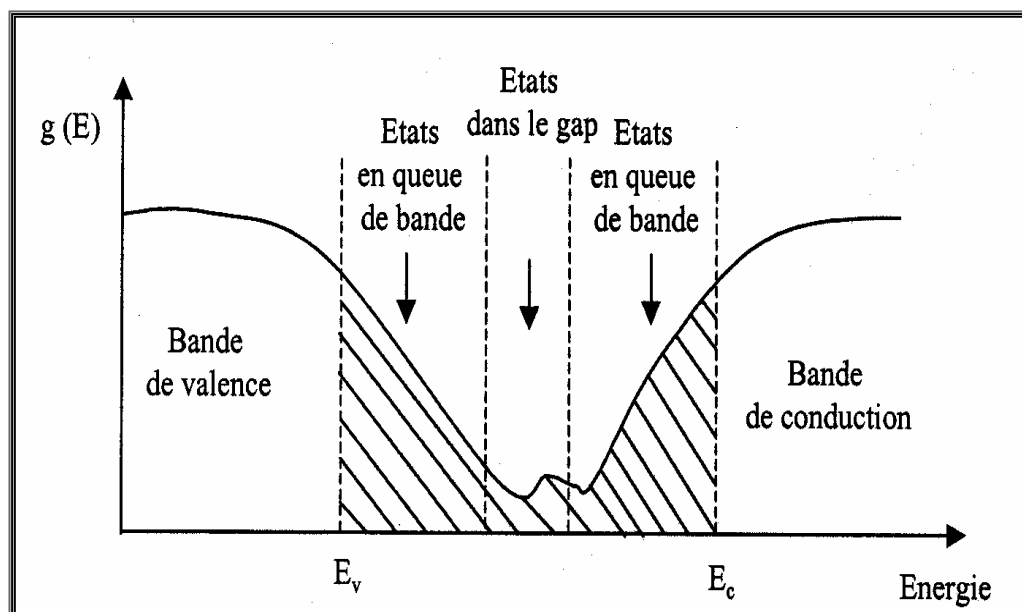


Figure III.7: Fonction de distribution des états d'énergie dans les bandes [5].

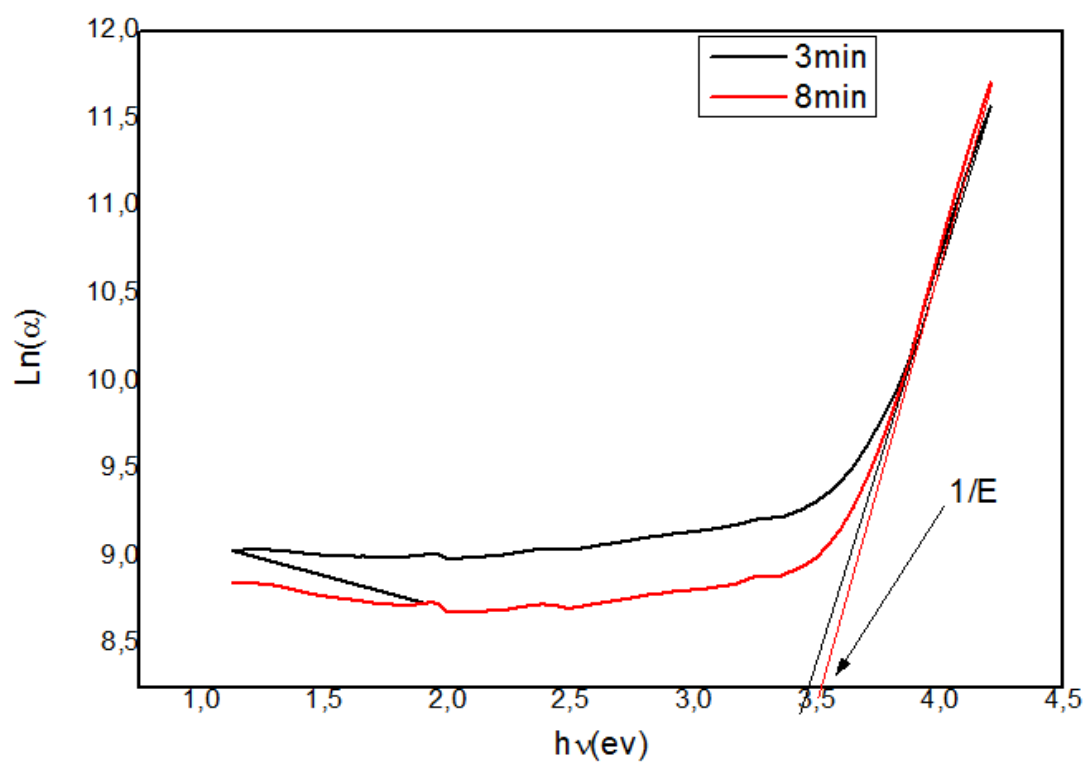


Figure III.8: Variation du désordre en fonction d'énergie.

Tableau III.4: les de gap optique en fonction de la temps des deux valeurs échantillons.

Temps de dépôt	E_g (eV)	l'épaisseur(nm)	Désordre
3min	4.11	359.65	0.285
8min	4.03	427.96	0.289

Conclusion:

Dans ce chapitre, nous avons identifié de zinc de sulfure des segments de disque les caractéristiques de la durée différente de la sédimentation, comme nous le savons, en identifiant les caractéristiques de ces deux échantillons au moment du dépôt de modifier ces caractéristiques positives et négatives, et peuvent être considérés comme les caractéristiques des différentes sédimentation de temps utile par l'utilisation de diapositives sur.

Références

Références de l'introduction générale

- [1] L.X. Sho, K.H. Hwang, Appl. Surf. Sci. 305 (2003) 212-213.
- [2] N.Fathy, M.Ichimura, Solar Energy Materials & Solar Cells, 87(2005)747–756.
- [3] D. Nithyaprakasha, M. Ramamurthya, P.Thirunavukarasub, T. Balasubramaniamc, J. Chandrasekarana and P. Maadeswarana, Journal of Optoelectronic and Biomedical Materials, 1-1(2009)42.
- [4]V.L. Gayou, B. Salazar-Hernandez, M.E. Constantino, E. Rosendo Andre', T. Di'az, R. Delgado Macuil, M. Rojas Lo'pez, Vacuum, 84(2010)1191–1194.
- [5] M.O. ztas, A. Necmeddin Yazici, Journal of Luminescence 110(2004) 31–37.
- [6] A.Kassim, S.Nagalingam, H.S.Min and N. Karrim, Arabian Journal of Chemistry, 3(2010)243–249.
- [7] W. Daranféd, M.S. Aida, A. Hafdallah and H. Lekiket- Thin Solid Films, 518(2009)1082–1084.

Références de chapitre I

- [1] Pere Roca i Cabarrocas, Thèse de Doctorat, Paris VII (1988).
- [2] D. Song, P. Widenborg, W. Chin, A. G. Aberl, Sol. Energ. Mater. Sol. Cells 73 (2002) 1.
- [3] Pere Roca i Cabarrocas, Thèse de Doctorat, Paris VII (1988).
- [4] B. M. Ataev, A. M. Bagamadova, V. V. Madov, A. K. Omaev, M.R.Rabadanov ,J.Cryst. Growth 198-199 (1999) 1222.
- [5] J. H. Lee, K. H. Ko, B. O. Park, J. Cryst. Growth 247 (2003) 119.
- [6] M. Maache Dépôt et Caractérisation de Couches Minces de ZnO par Spray Pyrolyse(2005).
- [7] Géraldine HUERTAS « Etude de Nouveaux Matériaux D'électrode Positive et
- [8]M. Othmane, « dépôt et caractérisation des couches minces d'oxyde de zinc par spray pyrolyse ultrasonique », mémoire de magister, université Biskra, 2010.
- [9]O.Daranfad, « élaboration et caractérisation des couches minces de sulfure de zinc préparées par spray ultrasonique », mémoire de magister, universite Constantine.
- [10] Introduction aux couche mince et réseaux (Stéphane Andrieu).Ecole Franco-Roumaine :Magnétisme des systèmes nanoscopiques et structures hybrides – Brasov (2003).
- [11] J.Livage, M. Henry, C. Sanchez, Progress in Solid State Chemistry, 18 (1988) 259-341.
- [12] I.Wuled Lengooro, Yun Chan Kang, Takafumi Komiya, Kikuo Okuyama and Noboru Tohge, Jpn. J. Appl. Phys.(1998) pp. L 288-L290.
- [13] D. Vaufrey, Thèse de doctorat, UMR CNRS 5512;(2003).

- [14] C. Mazon, J. Muci, A. Sa-Neto, A. Ortiz-Conde and F.J. Garcia, CH2953-8/91/10000-1156.IEEE (1991).
- [15] A. Derbali, «L'effet de la distance du Bec et la température du substrat sur les propriétés des couche minces d'oxyde de zinc (ZnO)», Mémoire de magister, Université Mohamed khider-Biskra, 2011.
- [16] A. Hafdallah, «Étude du Dopage des Couches Minces de ZnO Élaborées par Spray Ultrasonique», Mémoire de magister, Université Mentouri-Constantine, 2007.
- [17] D. Vaufrey, Thèse de doctorat, UMR CNRS 5512;(2003).
- [18] T. Ait Ahcene, « Elaboration et caractérisation des couches minces de sulfure de zinc Diffusion de l'argent et de Manganèse », mémoire de magister, université de Constantine, 1992.
- [19] S. Hariech, « Elaboration et caractérisation des couches minces de sulfure de cadmium (CdS) préparées par bain chimique (CBD ». Mémoire de Magister, Université Mentouri-CONSTANTINE, 2009.
- [20]J. Tranchant, « Etude de couches minces déposées par pulvérisation magnétron post-ionisée pour l'ingénierie de contraintes – cas du mocr et de nano-canaux de carbone », thèse de doctorat, université de Nantes, 2007.
- [21]S. Abed, « Elaboration et Caractérisation de Couches minces d'Oxyde de Zinc Obtenues par Spray Pyrolyse », mémoire de magister, université Constantine 2005.
- [22] F. Gode, C. Gumus, M. Zora Journal of Crystal Growth 299 (2007) 136–141.

Références de chapitre II

- [1] G. 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, université de Bordeaux , (2006).
- [2] Charles S.Wiliams and Orvillea. Becklund 'A short course for Engineers and Scientists', John Wiley et sons (1972).
- [3] J.H. VAN DER MAAS et HEYDEN, "Basic Infrared Spectroscopy", Second édition, (1972).
- [4] R. JURGEN MEYER-ARENDT, Introduction to Classical and Modern Optics, Fourth edition, Published by Prentice-Hall Inc, (1995).
- [5] Charles S.Wiliams and Orvillea. Becklund 'A short course for Engineers and Scientists', John Wiley et sons (1972).
- [6] G.D. Cody, J. of. Non-cryst. Solids 141 (1992) 3-15.
- [7] Tayyar Güngör 'Journal of Research in Physics'Vol 27, No.1, 9-14 (1998).

- [8] HAFDALLAH Abdelkader «Étude du Dopage des Couches Minces de ZnO Élaborées par SprayUltrasonique», Mémoire de magister, Université Mentouri-Constantine, spécialité:Sciences des matériaux , présentée et soutenue publiquement en (2007).
- [9] [www.crystals.jp / e_ZnO.html](http://www.crystals.jp/e_ZnO.html).
- [10] P.Baranski, V.Klotchkov.I.Potykévitch, « Electronique de semi conducteurs ». 2 éme partie, Edition de Moscou (1978).
- [11] JEAN BARRAUD, Principe de Radiocristallographie, Masson et Cie, Paris (1960).
- [12] D. W. Breck, Zeolite Molecular sieves-Structure chemistry and use, Ed. Wiley Interscience, New York (1974).
- [13] User Manuel D8-Xray Diffractometer, Germany, (1995).
- [14] [http:// www.culture.gouv.fr/culture/conservation/fr/methodes/fluor_x.htm](http://www.culture.gouv.fr/culture/conservation/fr/methodes/fluor_x.htm).
- [15]B. Elidrissi; , M. Addoua, M. Regragui, A. Bougrine, A. Kachouane, J.C. Bernède b- Materials Chemistry and Physics 68 (2001)175–179.
- [16] <http://www.bgtu.net/eng/rfa/> , 27/04/2014.
- [17] P. Scherrer, Göttinger Nachr, 2 (1918) 98.
- [18] International Tables for Crystallography, Space group 136, Vol. A, p. 468–469,2006.
- [19] P. Gravereau, introduction à la pratique de la diffraction des rayons X par les poudres Université de BORDEAUX, 2012.
- [20] S.K. Panda, A. Antonakos, E. Liarokapis, S. Bhattacharya, S. Chaudhuri. Materials Research Bulletin 42 (2007) 576–583.
- [21] Z. Khaldi, « Les caractérisations des couches minces par DRX et MEB » ,
- [22] ع. عطاق, « ترسيب وتشخيص شرائح نيتريد السيليسيوم اللامتبلور », أطروحة دكتوراه دولة , جامعة محمد خيضر- بسكرة, 2005.
- [23]A. Chennoufi, « L’effet de la molarité et de la température du substrat sur les propriétés des couches minces d’Oxyde d’Indium déposées par spray Ultrasonique », mémoire de magistère Université Mohamed Kheider, Biskra 2012.
- [24]H. Moualkia, « Elaboration et Caractérisation de Couches Minces de Sulfure de Cadmium (CdS) », thèse de doctorat, universite Constantine, 2010.
- [25]N. Bouhssira, « Elaboration et Caractérisation des Couches Minces d’Oxyde de Zinc par Evaporation » ,mémoire de magister,université Constantine, 2005.
- [26] Y.P. Venkata Subbaiah, P .Prathap, K.T. Ramakrishma Reddy. Applied Surface science 253 (2006) 2409-2415.

Références de chapitre III

- [1] G.D.CODY, J.of.Non-Cryst.Solids, 141, Pages 3-15, (1992)
- [2] C.S. Pathak , V. Agarwala , M.K. Mandal , Physica B 407 3309–3312 (2012).
- [3] D. C. Onwudiwe and P. A. Ajibade *Int. J. Mol. Sci.* 12 (2011) 5538-5551
- [4] L.Brus, J. Phys. Chem. 80 (1984) 4403.
- [5] Van Heerden, P. Bhattacharya, R.S. Katiyar, Materials Science and Engineering B103 (2003) 9-15.

Conclusion générale

Conclusion générale

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

Dans ce travail nous avons réalisé un système de dépôt qui repose sur le transport de la solution de départ à l'aide d'un générateur ultrason sur une surface chauffée avec une temps régulée. Dans le but d'investiguer l'influence des paramètres temps de dépôt sur la cinétique de croissance, les propriétés optiques, structurales et électriques, nous avons élaboré deux échantillons de dépôt de films avec différents temps et la température du substrat (400°C).

La caractérisation optique montre que nos couches ont une forte transmittance de l'ordre de 60 à 80%. A partir de mesures de transmission nous avons déduit le gap optique de films, les valeurs obtenues varient de 4.05 à 4.11eV selon les conditions d'élaboration. La grande transparence dans le visible et le large gap des films de ZnS place ces films comme un sérieux candidat pour leur utilisation comme fenêtre optique dans les cellules solaire en couches minces.

L'étude structurale des films par DRX montre, à partir des pics du spectre, que tous les films de ZnS obtenus ont une structure hexagonale wurtzite et d'une orientation préférentielle (104) d'axe c perpendiculaire au substrat. D'autre part, l'analyse de ce dernier pic a montré une augmentation mineure de la taille des grains . avec la Les résultats de DRX montre que les couches minces sont polycristallines et la structure obtenue correspond à la structure ZnS Wurtzite.

L'étude de la morphologie par microscopie électronique à balayage (MEB), à partir des images obtenues, a montré que les films sont polycristallins qui confirme la structure hexagonale, avec une surface rugueuse, compacte et granulaire.

Ce travail a été limité seulement pour voir l'effet de l'évolution des caractéristiques de sulfure de zinc de l'époque, alors qu'il convient de noter qu'il existe plusieurs autres facteurs qui peuvent modifier les propriétés de ces diapositives, comme un changement dans le degré de la température du substrat, changement de temps de dépôt ou autre moment où chacun d'entre eux les conditions devant faire l'objet de nouvelles recherches dans ce domaine.

Synthèse et caractérisations de couche mince de ZnS

Résumé:

Dans ce travail nous avons élaboré des couches minces de sulfure de zinc par spray ultrasonique sur des substrats de verre chauffés jusqu'à 400 C^0 . L'objectif de ce travail est d'étudier l'effet de temps de dépôt sur les propriétés de ce matériau. Pour ceci nous avons analysées nos couches par diverses techniques: structurale, morphologique et optique.

La caractérisation structurale des films par DRX a montré que les films sont polycristallins avec une structure hexagonal (wurtzit), l'exploitation des spectres de DRX nous à permis de calculer la taille des grains. L'étude de surface a été effectuée par microscope électronique à balayage. L'analyse optique des films a été réalisée à l'aide d'un spectromètre UV- Visible, qui a montré que les films sont transparents dans le domaine visible avec une transmittance qui varie entre 60%-80% , et que l'énergie du gap optique E_g diminue en fonction du temps de dépôt.

Mots Clés: Couche mince, sulfure de zinc (ZnS), Spray Ultrasonique, propriétés optique, propriétés structurale.

ZnS Thin Films Elaboration and Characterization

Abstract:

In this work we developed thin layers of zinc sulfide by ultrasonic spray on glass substrates heated to 400 C^0 . The objective of this work is to study the deposition time effect on the properties of the material. For this we analyzed our layers by using advanced structural, morphological and optical.

The structural characterization of the films by XRD showed that the films are polycrystalline with a hexagonal structure (wurtzit) , exploitation of XRD spectra allowed us to calculate the size of the grains. The surface study was carried out by scanning electron microscope . The optical analysis of the films was carried out using a UV- Visible spectrometer , which showed that the films are transparent in the visible range with a transmission which varies between 60 % -80 % , and the energy the optical gap E_g decreases depending on the deposition time.

Keywords: Thin film, zinc sulfide (ZnS), Spray Ultrasound, optical properties, structural properties

توصيف وفحص الشرائح الرقيقة لكبريتيد الزنك

ملخص:

في هذا العمل حضرت شرائح رقيقة لكبريتيد الزنك (ZnS) باستخدام طريقة الرش فوق الصوتي على مساند من الزجاج مسخنة حتى درجة $400C^0$ ، الهدف من هذا العمل هو دراسة تأثير مدة الترسيب على خصائص هذه المادة. بعدها قمنا بعملية التشخيص بعدة تقنيات لمعرفة الخصائص البنيوية والضوئية.

انعراج الأشعة السينية سمح لنا بدراسة الخصائص البنيوية حيث بين أن الشرائح متعددة البلورات مع بنية سداسية (wurtzit)، ومن خلال أطياف الأشعة السينية قمنا بحساب حجم البلورات ، وبواسطة المجهر الإلكتروني الماسح تعرفنا على طبيعة السطح ، وأما الخصائص الضوئية فحققت بمطيافية UV-VIS في المجال المرئي، بحيث أظهرت شفافية العينات من رتبة (60%- 80 %) ، وعرض العصابة يقل مع زيادة زمن الترسيب.

الكلمات الدالة: الشرائح الرقيقة ، كبريتيد الزنك (ZnS) ، الرش فوق الصوتي ، الخصائص الضوئية ، الخصائص البنيوية.

ملخص:

في هذا العمل حضرت شرائح رقيقة لكبريتيد الزنك (ZnS) باستخدام طريقة الرش فوق الصوتي على مساند من الزجاج مسخنة حتى درجة $400C^0$ ، الهدف من هذا العمل هو دراسة تأثير مدة الترسيب على خصائص هذه المادة. بعدها قمنا بعملية التشخيص بعدة تقنيات لمعرفة الخصائص البنيوية والضوئية.

انعراج الأشعة السينية سمح لنا بدراسة الخصائص البنيوية حيث بين أن الشرائح متعددة البلورات مع بنية سداسية (wurtzit)، ومن خلال أطيف الأشعة السينية قمنا بحساب حجم البلورات ، وبواسطة المجهر الإلكتروني الماسح تعرفنا على طبيعة السطح ، وأما الخصائص الضوئية فحقت بمطيافية UV-VIS في المجال المرئي، بحيث أظهرت شفافية العينات من رتبة (60% - 80 %) ، وعرض العصابة يقل مع زيادة زمن الترسيب.

الكلمات الدالة: الشرائح الرقيقة ، كبريتيد الزنك (ZnS)، الرش فوق الصوتي، الخصائص الضوئية، الخصائص البنيوية.

Résumé:

Dans ce travail nous avons élaboré des couches minces de sulfure de zinc par spray ultrasonique sur des substrats de verre chauffés jusqu'à $400 C^0$. L'objectif de ce travail est d'étudier l'effet du temps de dépôt sur les propriétés de ce matériau. Pour ceci nous avons analysées nos couches par diverses techniques: structurale, morphologique et optique.

La caractérisation structurale des films par DRX a montré que les films sont polycristallins avec une structure hexagonal (wurtzit), l'exploitation des spectres de DRX nous a permis de calculer la taille des grains. L'étude de surface a été effectuée par microscope électronique à balayage. L'analyse optique des films a été réalisée à l'aide d'un spectromètre UV- Visible, qui a montré que les films sont transparents dans le domaine visible avec une transmittance qui varie entre 60%-80% , et que l'énergie du gap optique E_g diminue en fonction du temps de dépôt.

Mots Clés: Couche mince, sulfure de zinc (ZnS), Spray Ultrasonique, propriétés optique, propriétés structurale.

Abstract:

In this work we developed thin layers of zinc sulfide by ultrasonic spray on glass substrates heated to $400 C^0$. The objective of this work is to study the deposition time effect on the properties of the material. For this we analyzed our layers by using advanced structural, morphological and optical.

The structural characterization of the films by XRD showed that the films are polycrystalline with a hexagonal structure (wurtzit), exploitation of XRD spectra allowed us to calculate the size of the grains. The surface study was carried out by scanning electron microscope . The optical analysis of the films was carried out using a UV- Visible spectrometer , which showed that the films are transparent in the visible range with a transmission which varies between 60 % -80 % , and the energy the optical gap E_g decreases depending on the deposition time.

Keywords: Thin film, zinc sulfide (ZnS), Spray Ultrasound, optical properties, structural properties