

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE**

**Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique**

**Université Mohamed Kheider-Biskra**

**Faculté des Sciences Exactes et  
Sciences de la Nature et de la Vie**



**Département Des Sciences de la  
Matière**

**N° d'ordre**

**Mémoire**

**Présenté pour obtenir le diplôme de Magister**

Spécialité : Physique

Option :

**Physique des semi-conducteurs et couches minces**

**Par**

**Habiba Benamra**

*Thème :*

**L'effet de la température du substrat et de la molarité sur les propriétés des couches minces de sulfure de zinc déposées par spray ultrasonique**

Soutenue le : 13 /06 / 2013

**Devant le Jury :**

<b>Préside :</b>	<b>A. Zerarka</b>	<b>Professeur</b>	<b>Univ. Mohamed Khider- Biskra</b>
<b>Rapporteur :</b>	<b>A. Attaf</b>	<b>Professeur</b>	<b>Univ. Mohamed Khider- Biskra</b>
<b>Examineur :</b>	<b>M.S.Aida</b>	<b>Professeur</b>	<b>Univ. Mentouri Constantine</b>
	<b>N. Attaf</b>	<b>Professeur</b>	<b>Univ. Mentouri Constantine</b>
	<b>Af. Meftah</b>	<b>Professeur</b>	<b>Univ. Mohamed Khider- Biskra</b>

*Dédicace*



*Je dédie le présent mémoire*

*À ma mère et mon père pour leurs affections et  
amours,*

*À mes sœurs : Hassiba , ouarda et Razika*

*À mes frères : Mahmoudé et sa femme Hadjira*

*Abdel Karim et sa femme Amina*

*Abdel Hakim, et Djamel eddine*

*Pour leurs encouragements et leurs soutiens*

*À Toute ma famille*

*À tous mes amis «en particulier Kenza et dalal »*

*Habiba*

# Remerciement

Le présent mémoire a été réalisé au niveau du laboratoire des matériaux semi-conducteurs et métalliques (LMSM) de la faculté des Sciences de la matière de l'Université Med Khider-Biskra.

Cette étude a été effectuée sous la direction de monsieur **Abdallah Attaf** à qui j'adresse mes sincères remerciements, Professeur au département des sciences de la matière de la faculté des sciences exactes et sciences de la nature et de la vie de l'université de Biskra, qui m'a soutenu dans cette épreuve, il m'a surtout encouragé à travers ses orientations, ses conseils et son assistance et l'appréciation des résultats.

Je suis très sensible à l'honneur que m'a fait monsieur **Abdelouhab Zerarka**, Professeur à la l'université de Biskra, en s'intéressant à ce travail et en acceptant de présider le jury.

J'exprime toute ma gratitude à monsieur **Mohamed Salah Aida**, professeur à l'université de Constantine, qui m'a été de grand aide tout au long de ce mémoire, et qui m'a fait savoir non seulement comment commenté un résultat, mais comment l'admiré, et aussi pour m'avoir fait l'honneur d'être examinateur de ce travail. Qu'il trouve ici l'expression de ma reconnaissance.

Mes vifs remerciements sont distingués aussi vers M<sup>me</sup> **Afek Meftah** professeur de l'université de Biskra, qui a bien voulu accepter de faire partie du jury et d'examiner mon travail.

Que monsieur le professeur **Nadhir Attaf**, de l'Université de Mentouri, Constantine, trouve ici l'expression de ma profonde gratitude et l'expression de mes sentiments respectueux et reconnaissance d'avoir accepté d'examiner ce travail.

Je remercie également mes amis dans le laboratoire en particulier : **Kamli Kenza, Bendjedidi Hamza, Yahiaoui Salah, Adel Bouhdjar, Karim Efren, Imane Bouhaf, Lehraki Nadia et Malika Nouadji.**

Enfin Je remercie **S. Rahmane Maitres des conférences** à l'Université de Biskra, et Monsieur **Ibrahim Ghasmi** ingénieur responsable du laboratoire des DRX.

# Sommaire

<b>Dédicace</b>	<b>i</b>
<b>Remerciement</b>	<b>ii</b>
<b>Sommaire</b>	<b>iii</b>
<b>Introduction générale</b>	<b>1</b>
<b>Chapitre I : les couches minces et les techniques de dépôts</b>	
I. Introduction	4
I.1. Notion des couches minces	4
I.2. Mécanismes de croissance des couches minces	5
I.2.1. La nucléation	5
I.2.2. La coalescence	6
I.2.3. La croissance	7
I.3. Mécanismes élémentaires hors équilibre	8
I.4. Classification des modes de croissance	9
I.4.1. La croissance en îlots (mode Volmer-Weber)	9
I.4.2. La croissance en couches (mode Franck-Van der Merwe)	9
I.4.3. La croissance mixte (mode Stranski-Krastanov)	10
I.5. Les étapes pour déposer une couche mince	11
I.5.1. La source	11
I.5.2. Le transport	12
I.5.3. Le dépôt	12
I.5.4. L'analyse	13
I.6. Méthodes de dépôt des couches minces	13
I.6.1. Dépôts physiques en phase vapeur (PVD)	14
I.6.1.1. L'évaporation	14
I.6.1.1.1. Evaporation réactive	14
I.6.1.1.2. Evaporation thermique sous vide	14
I.6.1.2. La pulvérisation	15
I.6.1.2.1. La pulvérisation cathodique	15
I.6.1.2.2. La pulvérisation DC	16
I.6.1.2.3. La pulvérisation Magnétron	17
I.6.1.2.4. Pulvérisation radiofréquence	18
I.6.2. Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)	19

I.6.2.1. Technique de Spray CVD	19
I.6.2.2. Principe général du procédé spray	20
I.6.2.3. Les solutions de départ (source)	20
I.6.2.4. Génération de gouttelettes (transport)	21
I.6.2.5 Réaction chimique sur le substrat (dépôt)	21
Références du premier chapitre	22

## **Chapitre II : Propriétés générales des couches minces de sulfure de zinc et ces applications**

II. Introduction	24
II.1. Les semi-conducteurs II-VI	24
II.1.1. Propriétés physico-chimiques des composés II-VI	25
II.1.2. Propriétés cristallographiques des composés II-VI	25
II.1.2.1. Structure de la blend	26
II.1.2.2. Structure de la wurtzite	26
II.2. Sulfure de zinc	27
II.2.1. Introduction	27
II.2.2. Les avantages principaux de ZnS	27
II.2.3. Propriétés générales de sulfure de zinc (ZnS)	28
II.2.3.1. Propriétés cristallographiques	28
II.2.3.2. Propriétés électrique	29
II.2.3.3. Propriétés optique	30
II.2.3.3. Propriétés thermodynamiques de sulfure de zinc	31
II.2.4. Structure électrique de bandes	31
II.2.5. Les applications de ZnS	32
II.2.5.1. Applications aux dispositifs photovoltaïques	32
II.2.5.2. Applications optoélectroniques dans les régions visibles et UV	33
Références du deuxième chapitre	35

## **Chapitre III : Elaboration des couches minces de ZnS et méthodes de caractérisation**

III.1. Introduction	37
III.2. Montage de spray ultrasonique	37
III.3. Procédure expérimentale	38
III.3.1. Choix du substrat de dépôt	38

III.3.2 .Nettoyage des substrats	38
III.3.3.Conditions expérimentales et préparation des solutions	39
a) Série de molarité	39
b) Série de température	40
III.3.4.Déposition des couches	40
III.4.Techniques de caractérisations générales de sulfure de zinc (ZnS)	41
III.4.1.Mesure de l'épaisseur	41
III.4.1.1. Mesure de l'épaisseur par M.E.B	41
III.4.1.2. Par spectroscopie de transmission	42
III.4.1.3. Par profilométrie	43
III.4.2.Caractérisation structurale des couches minces	44
III.4.2.1.Diffraction par rayons X	44
III.4.2.2. Principe de fonctionnement	44
III.4.2.3. Principes de mesure	45
III.4.2.4. L'appareillage utilisé dans cette étude	46
III.4.2.5. Détermination de la taille de grains	46
III.4.2.6. Détermination des contraintes	47
III.4.3. Caractérisation morphologique des couches minces	48
III.4.3.1.La microscope électronique à balayage M.E.B	48
III.4.3.2.Principe de mesure de MEB	49
III.4.3.3.Analyse par E.D.S	51
III.4.4. Caractérisations optiques des couches minces	51
III.4.4.1. La Spectroscopie UV-Visible	52
III.4.4.2. Mesures des propriétés optiques	53
III.4.4.2.1. Mesure du gap optique	53
III.4.4.2.2. Deterination de l'énergie d'Urbach	54
Références du troisième chapitre	55

## **Chapitre IV: Résultats et discussion**

IV .Introduction	57
IV.1.L'effet de la température sur les propriétés des couches de ZnS.	57
IV.1.1. Propriétés structurales des couches minces de ZnS	57
IV.1.1.1.Variation de la vitesse de croissance	57
IV.1.1.2. Propriétés structurales par D.R.X.	59

IV.1.1.3. la taille des grains	62
IV.1.1.4. Les contraintes et les déformations	63
IV.1. 2. Propriétés morphologique des couches minces de ZnS par M.E.B	64
IV.1.3. Analyse par EDS (spectroscopie à dispersion énergétique)	66
IV.1.4. Propriété optique des couches minces de ZnS	67
IV.1.4 .1. Transmittance	67
IV.14 .2. Gap optique	68
IV.14 .3. Désordre (énergie d'Urbach )	69
IV.1.5. Propriété électrique des couches minces de ZnS	70
IV-2 .L'effet de la molarité sur les propriétés des couches de ZnS.	71
IV.2.1. Propriétés structurales des couches minces de ZnS	71
IV.2.1.1. Variation de la vitesse de croissance	71
IV.2.1.2. Propriétés structurales par D.R. X.	72
IV.2.1.3. la taille des grains	74
IV.2.1.4. Les contraintes et les déformations	76
IV.2. 2. Propriétés morphologique des couches minces de ZnS par M.E.B	77
IV.2.3. Analyse par EDS (spectroscopie à dispersion énergétique)	78
IV.2.4. Propriété optique des couches minces de ZnS	79
IV.2.4.1. Transmittance	79
IV.2.4.2. Gap optique	80
IV.2.4.3. Désordre (énergie d'Urbach)	81
IV.2.5. Propriété électrique des couches minces de ZnS	81
Références du quatrième chapitre	82
<b>Conclusion générale</b>	<b>85</b>

## *Introduction générale*

Les études menées au cours de ces dernières années sur les applications des semi-conducteurs manifestant 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.

Le sulfure de zinc (ZnS) est un matériau de la famille des semi-conducteurs transparents II-VI, qui est connu par son gap directe et large. Il est aussi de type n avec transmittance élevée dans le domaine visible. Il est utilisé dans les applications électroluminescentes et les cellules photovoltaïques et optoélectronique [1,2].

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 utilisés actuellement. Ce matériau, à été déposés en couches minces par plusieurs techniques comme, la pulvérisation de magnétron de RF [3], spray pyrolyse [4], électrodéposition [5] et le spray ultrasonique [6], 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 variant les deux paramètres ; la température du substrat et la molarité de la solution. 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 chlorure de zinc (source de zinc) et la thio-urée (source de soufre) dilué dans le méthanol (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, et finalement la caractérisation électrique portée sur la mesure de la résistivité a été faite par deux méthodes; effet de Hall et la technique de deux pointes.

Et pour que notre étude soit bien organisée nous avons divisé ce mémoire en quatre chapitres comme suit :



- ❖ Le premier chapitre présente quelques procédés de dépôt, qui permettent à ce jour d'obtenir des couches minces de ZnS et une description détaillée des différents mécanismes de croissance des films minces.
- ❖ Le deuxième chapitre est consacré aux caractérisations physico-chimiques et structurales des semi-conducteurs II-VI. Suivi par une présentation générale des propriétés optiques, structurales et électriques des couches minces de sulfure de zinc, ainsi que ces principales applications technologiques.
- ❖ Le troisième chapitre présente la méthode de dépôt utilisé pour l'élaboration des couches minces de sulfure de zinc, ainsi que les différentes techniques expérimentales utilisées pour la caractérisation des films.
- ❖ Le chapitre quatre, 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 présentons une conclusion générale retraçant l'ensemble des résultats obtenus.

### *Références de l'introduction*

- [1] N.Fathy, M.Ichimura, Solar Energy Materials & Solar Cells, 87(2005)747–756.
- [2] D. Nithyaprakasha, M. Ramamurthya, P.Thirunavukarasub, T. Balasubramaniame, J. Chandrasekarana and P. Maadeswarana, Journal of Optoelectronic and Biomedical Materials, 1-1(2009)42.
- [3]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.
- [4] M.O. ztas, A. Necmeddin Yazici, Journal of Luminescence 110(2004) 31–37.
- [5] A.Kassim, S.Nagalingam, H.S.Min and N. Karrim, Arabian Journal of Chemistry, 3(2010)243–249.
- [6] W. Daranfede, M.S. Aida, A. Hafdallah and H. Lekiket- Thin Solid Films, 518(2009)1082–1084.

# **Chapitre I**

## **les couches minces et les techniques de dépôts**

## **I Introduction**

Les couches minces sont utilisées depuis bien longtemps dans des domaines aussi variés que l'optique, la mécanique, l'électronique...etc.

Celles-ci servaient de couches réfléchives dans la fabrication des miroirs, de couches antireflets dans la verrerie, comme couches abrasives ou protectrices ou encore comme couches conductrices dans les dispositifs électriques. Au milieu du 20<sup>ème</sup> siècle, le développement de l'électronique dévoila de nouveaux horizons et apporta à la technologie des couches minces un intérêt majeur. De là sont apparus les circuits intégrés qui utilisent des matériaux en couches minces au lieu des matériaux habituels à l'état massif ce qui constitua un pas vertigineux vers la minimisation des dispositifs [1].

Nous donnerons dans ce chapitre une description des diverses méthodes de dépôt des couches minces et en particulier la méthode de spray ultrasonique, suivie par les mécanismes de croissance.

### **I.1 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 bidimensionnalité) 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 bidimensionnalité 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 [2].

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 [3].

## **I.2 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.

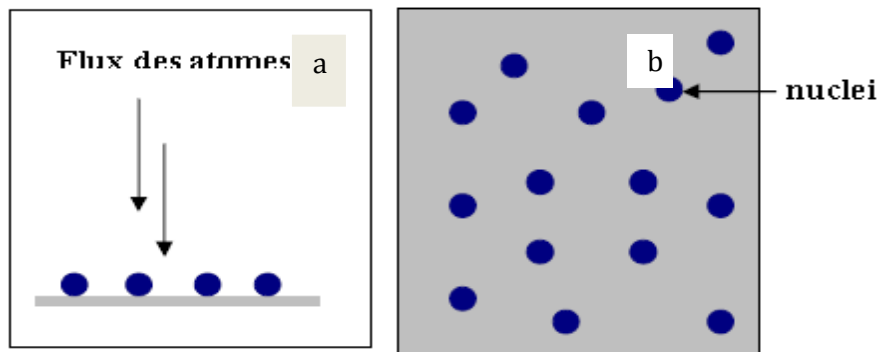
Divers processus physico-chimiques et plusieurs modes de croissance peuvent intervenir lors de ces étapes de croissance. Ils dépendent en particulier des paramètres concernant le procédé d'élaboration de la couche (énergie des espèces, température de dépôt,...) et des matériaux mis en jeu (atomes déposés 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 [4].

### **I.2.1 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. Les espèces pulvérisées arrivant sur le substrat perdent leurs composantes normales au substrat de leur vitesse et sont physiquement adsorbées par la surface du substrat. 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 1.1.

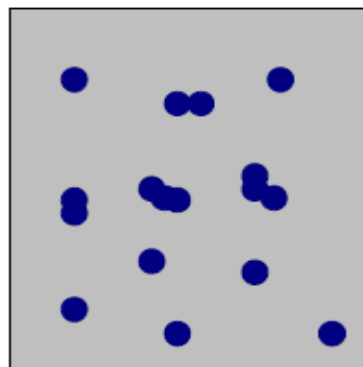


**Figure I.1 :** Schéma de la nucléation des couches minces.  
(a) : l'arrivée des atomes sur un substrat.  
(b) : la morphologie du substrat.

### I.2.2 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.2 représente la phase de la coalescence.

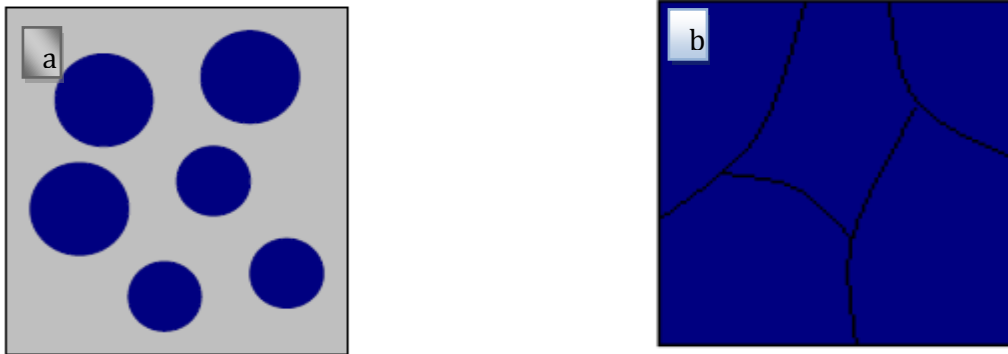


**Figure I.2:** un schéma qui représente la coalescence.

### I.2.3 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 [5].



**Figure I.3 :** la croissance des couches minces  
(a) : étape après coalescence, (b): la croissance.

### 1.3 Mécanismes élémentaires hors équilibre

Un atome provenant d'une vapeur incidente et approchant d'un substrat est soumis, à quelques Angströms de la surface de celui-ci, à un puits de potentiel énergétique formé par les atomes de la surface. Les interactions mises en jeu sont des interactions de Van der Waals, de type London, entre moments dipolaires induits et/ou permanents. On parle d'adsorption d'un atome sur la surface (adatome), ou de physisorption (les liaisons mises en jeu sont faibles, de l'ordre de 0,1 eV par atome).

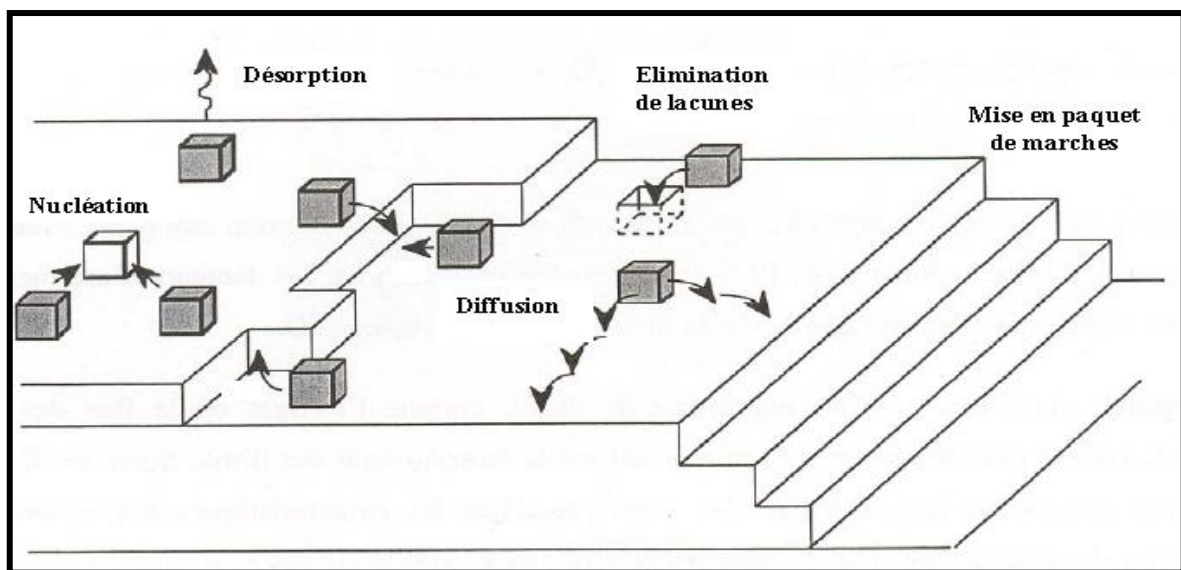
Mu par l'agitation thermique ou par l'énergie cinétique qui lui est conférée selon le procédé de dépôt (de 0,1 eV en évaporation thermique à plusieurs dizaines d'eV en ablation

laser), cet atome diffuse sur la surface pendant un temps  $\tau_s$ , qui dépend principalement de l'énergie de désorption de l'adatome et de la température.

S'il ne rencontre aucune configuration thermodynamiquement stable lors de son trajet surfacique, il désorbe. (L'échange est également possible entre l'adatome et un atome du substrat). La désorption est négligeable pour les métaux à température ambiante. En revanche, la diffusion de surface peut être thermiquement active pour ce type de matériau même à température ambiante. En augmentant l'énergie des atomes incidents, il est même possible d'accélérer ce phénomène, ce qui se produit par exemple lors de dépôts par pulvérisation.

Lors de sa diffusion de surface, si l'atome rencontre un site favorable, il se lie chimiquement avec le substrat, ce qui lui permet de se fixer sur la surface (chimisorption). Ce type de site est appelé site de germination. En outre, lorsqu'un adatome rencontre un de ces sites déjà occupé, il peut se lier au germe en formation. Ainsi, à mesure que les espèces arrivent à la surface, le nombre et la taille des germes augmentent, jusqu'à un maximum qui dépend notamment de la vitesse de dépôt et du nombre de sites de germination initialement présents à la surface.

La nucléation des germes s'effectue préférentiellement au niveau des défauts présents à la surface du substrat. En effet la surface du substrat n'est pas rigoureusement plane à l'échelle atomique (voir figure I.4) : elle peut posséder des terrasses, à la frontière desquelles se trouvent des marches atomiques, dont les arêtes sont terminées par des crans. En outre, il existe des défauts ponctuels (adatomes) et des défauts bidimensionnels (îlots).



**Figure I.4 :** Représentation schématique d'une surface vicinale en cours de croissance (Les adatoms sont représentés par des cubes grisés).



Lorsque les germes deviennent assez larges, des forces de capillarité initient leur coalescence. On distingue trois modes principaux de croissance des couches [4].

#### **I.4 Classification des modes de croissance**

Dans une approche simple, on classe la croissance de films minces sur un substrat en trois catégories schématiquement illustrées sur la figure suivante :

##### **I.4.1 La croissance en îlots (mode Volmer-Weber)**

Dans ce mode de croissance, de petits amas nucléent directement sur la surface du substrat et croissent en îlots sur celle-ci. Cette croissance aura lieu lorsque les atomes ou molécules qui arrivent sur la surface du substrat ont plus tendance à se lier entre eux qu'avec le substrat. C'est donc une croissance tridimensionnelle; un cas typique de cette croissance est celle des films métalliques sur des substrats isolants.

##### **I.4.2 La croissance en couches (mode Franck-Van der Merwe)**

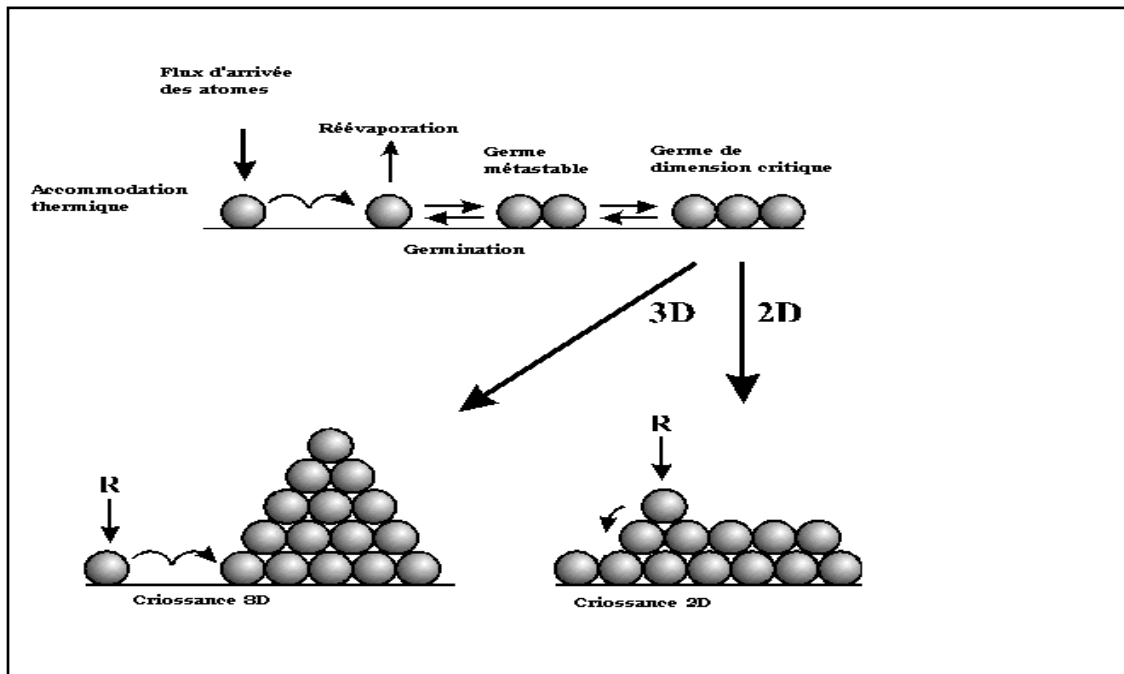
Ce mode de croissance a lieu lorsque l'interaction ad-atome-substrat est très forte. Les premiers atomes qui arrivent sur la surface du substrat se condensent et forment une monocouche recouvrant toute la surface: on a alors une croissance bidimensionnelle de noyaux pour former une couche, puis une croissance couche par couche.

##### **I.4.3 La croissance mixte (mode Stranski-Krastanov)**

Ce mode de croissance est un cas intermédiaire : la croissance est d'abord bidimensionnelle pour former le ou les premières couches ; cependant, comme l'énergie d'interaction ad-atome-substrat diminue progressivement, la croissance tend à devenir tridimensionnelle avec la formation d'îlots (figure I.5) [6].

Mode de croissance	Couverture		
	$\theta < 1MC$	$1 < \theta < 2MC$	$\theta > 2MC$
Croissance par îlots (3D)			
Croissance couche par couche (2D)			
Croissance Stranski-Krastanov			

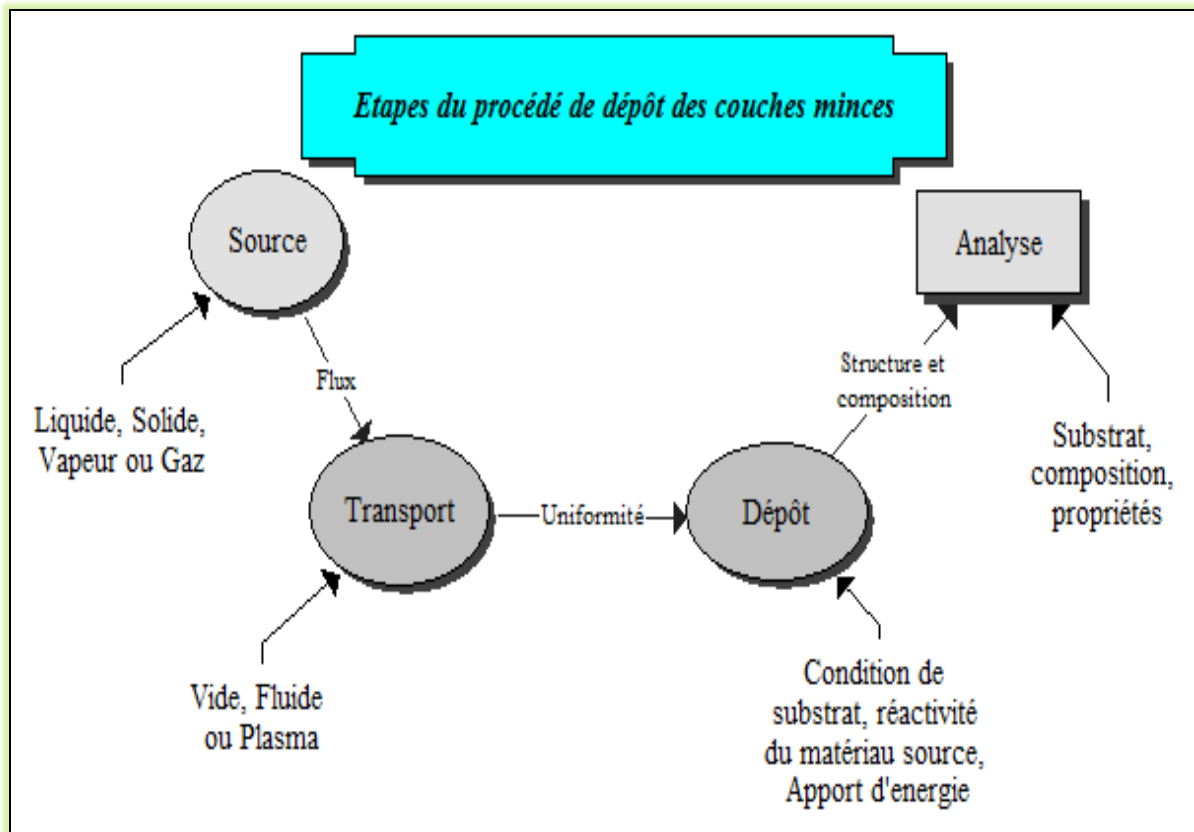
**Figure I.5 :** Les trois principaux modes de croissance des couches minces [7].



**Figure I.6 :** Les modes de croissance d'une couche mince selon le processus cinétiques [7].

### I.5 Les étapes pour déposer une couche mince

Tous les procédés de dépôt de couches minces contiennent quatre étapes successives, comme le montre la Figure I.7 :



**Figure I.7** conceptuelle représente les étapes du procédé de fabrication de couches minces.

### I.5.1 La source

Qui constitue le matériau de base du film mince à élaborer il peut être un solide, un liquide, une vapeur ou un gaz. Lorsque le matériau est solide son transport vers le substrat s'effectue par vaporisation. Ce qui peut être réalisé par évaporation thermique, canon à électrons, ablation laser ou par des ions positifs "pulvérisation". L'ensemble de ces méthodes est classé sous le nom de dépôt physique en phase vapeur PVD "physical vapor deposition".

La source solide est occasionnellement transformée en vapeur par voie chimique. Dans d'autre cas, le matériau de base est sous forme d'un gaz ou d'un liquide ayant une pression de vapeur suffisante pour qu'il soit transporté à des températures modérées.

Les procédés qui utilisent, comme matériau de base, les gaz, les liquides évaporés ou solides évaporés par voie chimique sont connues sous le nom de dépôts chimiques en phase vapeur, CVD "Chemical vapor deposition "[8].

## **I.5.2 Le transport**

Dans l'étape de transport, l'uniformité du flux des espèces qui arrivent sur la surface du substrat est un élément important, plusieurs facteurs peuvent affecter cette uniformité et dépendent du milieu dans lequel s'effectue le transport, un vide poussé ou un fluide «principalement des gaz».

Dans le cas d'un vide poussé, les molécules, provenant de la source et allant vers le substrat, traversent le milieu selon des lignes droites, tandis que dans un milieu fluide elles subissent plusieurs collisions au cours de leurs transports. En conséquence, dans le vide, l'uniformité du flux qui arrive sur le substrat est déterminée par la géométrie de la réaction, tandis que dans un fluide il est déterminé par le débit du gaz et par la diffusion des molécules de la source dans les autres gaz présents.

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

De la même manière on trouve que la majorité des procédés de dépôts par CVD opèrent à des pressions modérées, l'épitaxie à transmission chimique "chemical beam epitaxy", quant elle, opère dans un vide. Dans cette phase, plusieurs procédés de dépôt de couches minces utilisent un milieu plasma. En effet, la grande quantité d'énergie contenue dans ce milieu permet, à faible température, l'activation de la formation des couches. La pression de travail d'un plasma peut être celle d'un fluide [8].

## **I.5.3 Le dépôt**

La troisième étape dans les procédés d'élaboration des films minces est le dépôt du film sur la surface du substrat. Cette phase passe par les étapes de nucléation et de coalescence. Le comportement de déposition est déterminé par les facteurs source, transport et aussi par les trois principales conditions de la surface du substrat. Ces dernières sont l'état de surface "Rugosité, niveau de contamination, potentiel chimique avec le matériau qui arrive", la réactivité du matériau arrivant sur cette surface " Coefficient de collage" et l'énergie déposée sur la surface " Température de substrat, Photons, Ions positifs [8].

### I.5.4 L'analyse

La dernière étape dans le processus de fabrication est la nécessité de l'analyse du film obtenu. Le premier niveau de contrôle du matériau consiste à effectuer des mesures directes de ses propriétés importantes. Si les résultats de l'analyse sont insuffisants, il est indispensable de recourir à des expériences particulières qui permettent de lever les éventuelles ambiguïtés d'un processus donné [8].

### I.6 Méthodes de dépôt des couches minces

Dans ce chapitre on s'intéresse aux méthodes de préparation des couches minces. On distingue deux grandes catégories de méthodes d'élaboration de couches minces : les méthodes physiques PVD (Physical Vapor Deposition), telles que la pulvérisation ou l'évaporation, et les méthodes chimiques, comme la CVD (Chemical Vapor Deposition).

Les méthodes physiques sont en général utilisées dans la recherche, alors que les méthodes chimiques sont utilisées dans l'industrie, car ces méthodes permettant d'obtenir de films de meilleure qualité et avec une vitesse de dépôt plus grande. Dans ce qui suit nous donnons le principe des techniques utilisées. La classification de méthodes est présentée sur le schéma de la figure suivante :

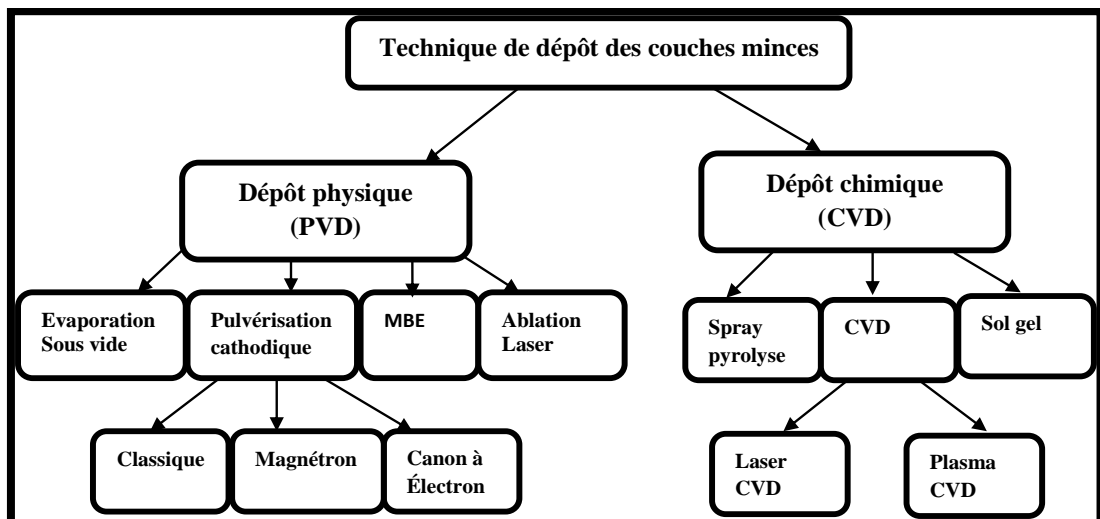


Figure I.8 : Techniques de dépôt des couches minces [9].

## **I.6.1 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 [10].

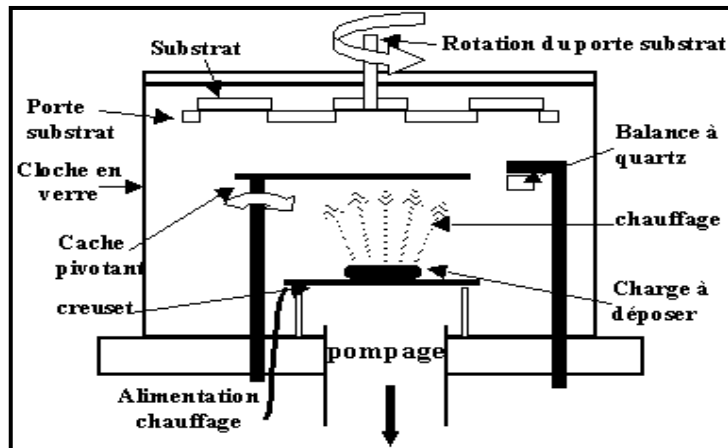
### **I.6.1.1 Evaporation**

#### **I.6.1.1.1 Evaporation réactive**

Le chauffage de l'évaporation formé du matériau composé à haute température provoque souvent une décomposition partielle ou totale de la molécule. On observe généralement dans la couche déposée une perte de l'élément le plus volatil surtout si celui-ci est un gaz à l'état pur ( $N_2$ ,  $O_2$  ...). Pour conserver la stœchiométrie, on doit composer cette perte par l'évaporation réactive; on introduisant l'élément déficitaire sous forme de gaz réactif dans l'enceinte d'évaporation. C'est le cas de nombreux Oxydes pour les quels on peut introduire un flux d'Oxygène dont le débit et la pression doivent être ajustés en réaction d'oxydation qui se produit en général au niveau du substrat. Notons que la température du substrat joue un rôle très important dans le mécanisme de dépôt [10].

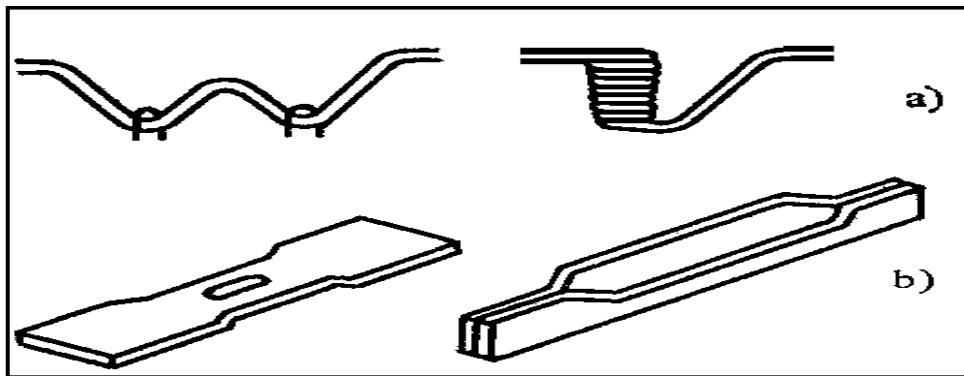
#### **I.6.1.1.2 Evaporation thermique sous vide**

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.9).



**Figure I.9 :** Schéma d'une installation pour évaporation thermique sous vide.

Des creusets de géométrie diverse sont utilisés pour évaporer des matériaux de nature très variée (Figure I.9).



**Figure I.10:** Quelques géométries des creusets utilisés

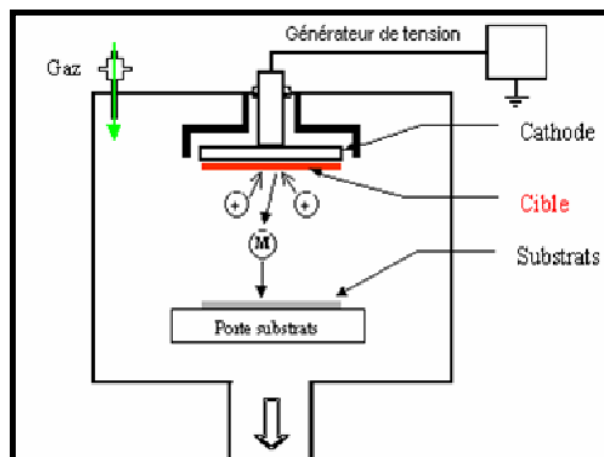
## I.6.1.2 La pulvérisation

### I.6.1.2.1 La pulvérisation cathodique

La pulvérisation cathodique est l'une des techniques les plus anciennes. Des ions lourds d'un gaz rare, généralement  $Ar^+$ , sont accélérés sous une forte tension jusqu'à la cathode qui est constituée du matériau cible à déposer. Les atomes de surface vont alors être arrachés et projetés vers le substrat refroidi afin de s'y déposer. L'ionisation des atomes d'argon est réalisée dans une enceinte à vide atteignant  $10^{-6}$  Torr. Une décharge électrique se produit dans l'enceinte après application d'une tension entre deux électrodes planes : une cathode où est installée la cible du matériau à déposer et une anode qui est généralement reliée à la masse qui porte le substrat à recouvrir. Les ions d'argon ( $Ar^+$ ) créés dans la décharge sont accélérés vers la cathode et acquièrent ainsi l'énergie qu'ils libèrent lors de leur

impact à la surface de la cible. Cela peut entraîner l'éjection d'atomes qui viennent se déposer sur le substrat. Un schéma de principe de fonctionnement de la pulvérisation cathodique est présenté sur la figure (I.11). Les mécanismes physiques de la pulvérisation sont traités dans de nombreux ouvrages. Les techniques de pulvérisation sont généralement utilisées pour déposer toutes sortes de matériaux : métaux, matériaux réfractaires, diélectriques, céramiques.

La principale difficulté de la pulvérisation est de maîtriser la composition finale de la couche. En effet, l'énergie des ions d'argon incident est supérieure à l'énergie de liaison des atomes de la cible ce qui fait que les particules expulsées sont sous forme atomique et les taux de pulvérisation varient d'un composé à un autre. La stœchiométrie de la cible n'est donc pas respectée. Bien que ce problème de différence entre les compositions du matériau primaire et de la couche finale existe aussi en sol gel et en MOCVD, il est plus difficile en pulvérisation de refaire une nouvelle cible pour chaque nouvel essai. Malgré ces difficultés, la pulvérisation reste la technique la plus propre et assurant une bonne homogénéité de la couche et une forte adhérence au substrat [9].



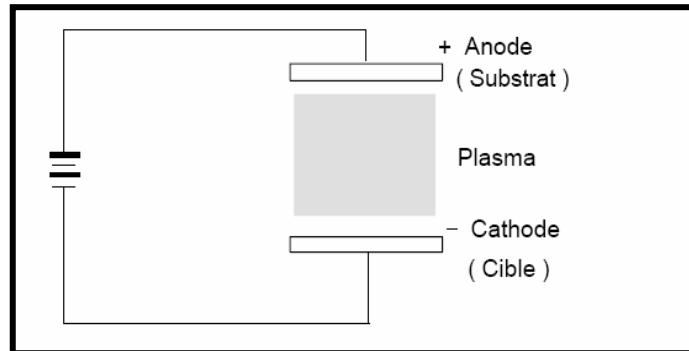
**Figure I.11:** Schéma de la méthode [8].

#### I.6.1.2.2 La pulvérisation DC

Un dispositif de pulvérisation cathodique diode D.C est décrit sur la figure I.12. La cathode, sur laquelle le matériau à pulvériser est fixé, est reliée au pôle négatif d'un générateur de tension continue de quelques kilovolts. L'anode sur laquelle se trouve le substrat, est reliée à la masse. Cette méthode est généralement utilisée pour des dépôts métalliques ou semi-conducteurs. Au cours du dépôt, la cible se charge positivement sous



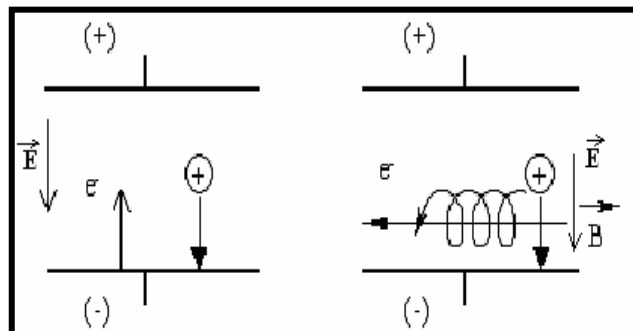
l'impact des ions positifs, et si cette dernière est isolante, la charge positive qui y apparaît ne peut s'écouler. Par conséquent le plasma s'éteint et le dépôt ne peut se produire [11].



**Figure I.12:** Le système de pulvérisation de type diode.

### I.6.1.2.3 La pulvérisation Magnétron

La décharge électrique continue DC est obtenue par application d'une tension continue  $V$  sur l'électrode qui crée un champ électrique (Figure I.13). On superpose perpendiculairement au champ électrique un champ magnétique  $B$ , c'est à dire parallèle à la cathode et très près de celui-ci (en pratique, ceci est réalisé en plaçant des aimants permanents sous la cible) ; La cathode magnétron existe sous deux formes principales planes (rectangulaires ou rondes) et cylindriques.



**Figure I.13:** Système de pulvérisation (à gauche DC, à droite DC magnétron).

La combinaison des deux oblige les électrons à se déplacer dans une direction qui à la fois perpendiculaire au champ électrique et au champ magnétique, selon des trajectoires cycloïdaux ou spiroïdaux (Figure I.13). Ce qui provoque plus de collisions entre les électrons et les molécules d'argon et augmente le taux d'ionisation au voisinage de la cible. Le champ

magnétique confine le plasma ce qui a pour conséquence une augmentation de la densité de courant sur la cathode ce qui permet d'obtenir des vitesses de pulvérisation élevées à des pressions assez basses.

La pulvérisation magnétron est un méthode la plus utilisée au niveau industriel car elle permet d'obtenir des vitesses de pulvérisation importantes, une meilleure uniformité des dépôts et une bonne reproductibilité [11].

#### I.6.1.2.4 Pulvérisation radiofréquence

Dans la pulvérisation radiofréquence on remplace le champ électrique continu par un champ électrique alternatif à haute fréquence ( $13.56\text{MHz}$ ) pour mieux contrôler les phénomènes de polarisation du substrat (Figure I.14).

Lors de l'alternance négative de la tension appliquée les ions sont attirés vers la cathode et au cours de l'alternance positive suivante, ce sont les électrons qui vont être attirés à leurs tours vers la cible, neutralisant ainsi sa charge positive. Par conséquent l'intérêt de l'emploi d'une tension  $13.56\text{MHz}$  réside dans le fait que grâce à la différence de mobilité entre les ions et les électrons une auto polarisation négative va se développer sur la surface isolante en contact avec le plasma lorsque l'on doit déposer un isolant[11].

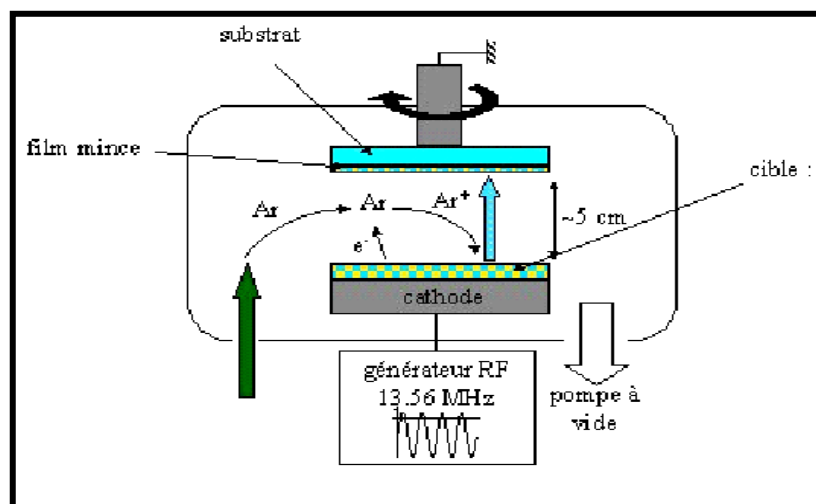


Figure I.14: Pulvérisation radiofréquence.

De ce fait, on va pouvoir déposer des matériaux isolants sans accumulation de charge sur la surface de la cible. De cette façon on évite le problème rencontré dans le cas d'une cible

isolante en pulvérisation DC. Donc l'avantage essentiel de ce procédé est de permettre la pulvérisation de n'importe quel matériau, qu'il soit conducteur ou isolant [11].

## I.6.2 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.15):

- ❖ Un dispositif d'alimentation en gaz.
- ❖ Un réacteur de dépôt avec accessoires.
- ❖ Un dispositif de récupération des gaz issus des réactions chimiques [12].

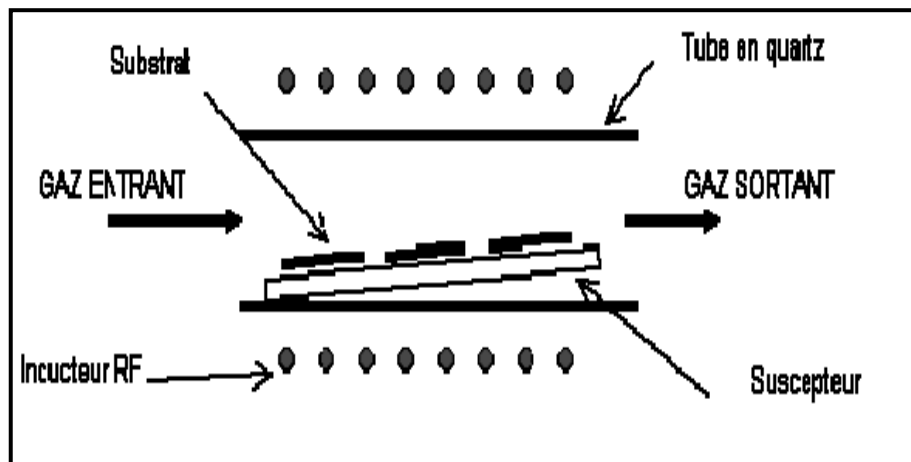


Figure I.15: Exemple de réacteur de dépôt par CVD.

### I.6.2.1 Technique de Spray CVD

Le technique "spray" a été proposée pour la première fois par Chamberlin et Skarman en 1963. Elle fut utilisée avec succès pour de films de CdS. Elle a ensuite, été adaptée pour l'élaboration de plusieurs matériaux tels que (Cd, Zn) Sn, CuInS<sub>2</sub>, FeS<sub>2</sub>, etc. Ainsi que pour l'obtention de films minces d'oxydes transparents et conducteurs (SnO<sub>2</sub>, ZnO,...) [14].

Cette méthode présente de nombreux avantages:

- \* La rapidité et la simplicité de mise en œuvre.
- \* Elle permet de bien contrôler la composition chimique du matériau que l'on veut obtenir.
- \* On peut utiliser plusieurs produits à la fois, en particulier pour faire le dopage.
- \* Les couches minces préparées par cette technique sont de bonne qualité.
- \* C'est une technique très peu coûteuse et économique. Elle est industrialisable.
- \* On peut effectuer par cette méthode des dépôts sur des surfaces importantes dans les cas des cellules solaires ou d'écrans plats [13].

### **I.6.2.2 Principe général du procédé spray**

Une solution de différents composés réactifs est vaporisée puis projetée, à l'aide d'un atomiseur, sur un substrat chauffé. La température du substrat permet l'activation de la réaction chimique entre les composés [15]. 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 50Torr [16]. La description de la formation des films par la méthode Spray ultrasonique 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 [17].

### **I.6.2.3 Les solutions de départ (source)**

La composition de la particule finale est déterminée par les corps dissous ou les réactifs dissous dans le dissolvant (solution de départ) selon le rapport stœchiométrique 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.

#### **I.6.2.4 Génération des gouttelettes (transport)**

La taille et l'homogénéité du matériau déposé peuvent être déterminées 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. Dans le dispositif de dépôt, la solution de base peut être véhiculée jusqu'au substrat par l'effet de la pression d'un gaz. La conduite par pression de gaz a deux avantages, d'une part, l'écoulement peut être commandé avec beaucoup de sensibilité et d'autre part, les gaz peuvent, également, être employés en tant qu'éléments réactifs entrant dans la composition du matériau à déposer tel qu'O<sub>2</sub> pour ZnO. Cependant, pour la plupart des semi-conducteurs composés, de l'azote(N<sub>2</sub>) ou un gaz inerte est employés 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 N<sub>2</sub> et H<sub>2</sub> est employé en tant que gaz porteur [11].

#### **I.6.2.5 Réaction chimique sur le substrat (dépôt)**

Quand les gouttelettes d'aérosol s'approchent de la surface du substrat chauffé (200-600°C), 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 [18]. Cette évaporation des gouttelettes permet un renouvellement continu de la vapeur, donc les gouttelettes subissent la décomposition thermique et donnent lieu à 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 activer la croissance de la couche [19].

## *Référence de chapitre I*

- [1] **H. Benelmadjat**, «Elaboration et caractérisation de matériaux cristallins ou amorphes purs et dopés », thèse de doctorat, université Constantine, 2011.
- [2] **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.
- [3] **A. Mosbah**, « Elaboration et caractérisation de couche mince d'oxyde de zinc », thèse de doctorat, université Constantine, 2001.
- [4] **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.
- [5] **S. Abed**, «Elaboration et Caractérisation de Couches minces d'Oxyde de Zinc Obtenues par Spray Pyrolyse », mémoire de magister, université Constantine.
- [6] **M. Gaidi**, « Films minces de SnO<sub>2</sub> dopés au platine ou au palladium et utilisés pour la détection des gaz polluants : analyses *in-situ* des corrélations entre la réponse électrique et le comportement des agrégats métalliques », thèse de doctorat, 1999.
- [7] **N. Bouhssira**, « Elaboration et Caractérisation des Couches Minces d'Oxyde de Zinc par Evaporation », mémoire de magister, université Constantine, 2005.
- [8] **S. Guitouni**, «Corrélation entre les propriétés thermophysiques des gouttelettes et les propriétés des couches minces déposées par le procédé spray », mémoire de magister, université Constantine, 2005.
- [9] **S. Menakh**, « Contribution à l'étude des propriétés de films ZnO », mémoire de magister, université Constantine, 2010.
- [10] **M. Othmane**, « dépôt et caractérisation des couches minces d'oxyde de zinc par spray pyrolyse ultrasonique », mémoire de magister, université Biskra, 2010.
- [11] **L. Baghriche**, «Elaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde de Zinc obtenues par pulvérisation réactive et spray ultrasonique », mémoire de magister, université Constantine, 2006.
- [12] **M. Kihel**, « Caractérisation de films minces déposés par plasma PECVD à partir de vapeurs de TMS », mémoire de magister, université Constantine, 2010.
- [13] **M. Khammar**, « Etude d'un jet en spray d'une solution chimique sur un substrat chaud destiné à l'élaboration des couches minces », mémoire de magister, université Constantine, 2010.
- [14] **H. Labidi**, «Elaboration par pulvérisation pyrolytique et caractérisation de couches minces semi-conductrices et transparentes d'oxyde de zinc : perfectionnement du système de dépôt. », Mémoire de magistère, Université d'Oum El-Bouaghi, 2007.

[15] I.Wuled Lengoro, Y. Chan Kang, T. Komiya, K. Okuyama and N. Tohge, Jpn. J. Appl. Phys.(1998) pp. L 288-L290.

[16] C. Mazon, J. Muci, A. Sa-Neto, A. Ortiz-Conde and F.J. Garcia, CH2953-8/91/10000-1156.IEEE (1991).

[17] **A. Hafdallah**, «Étude du Dopage des Couches Minces de ZnO Élaborées par Spray Ultrasonique », Mémoire de magister, université Constantine, 2007.

[18] B. Correa-Lozano, CH. Cominellis, A. De Battisti, Journal Of Applied Electrochemistry, 26 (1996) 83-89.

[19] **A. Taabouche**, « Contribution à l'étude structurale et microstructurale d films ZnO obtenus par ablation laser », mémoire de magister, université Constantine, 2010.

## **Chapitre II**

### **Propriétés générales des couches minces de sulfure de zinc et ces applications**



## II Introduction

Dans ce chapitre, nous allons rappeler brièvement les propriétés fondamentales des Semi-conducteurs II-VI tels que la structure cristallographique, la structure de bande et les propriétés optiques, électrique et physico-chimique,...etc., et celles de sulfure de zinc ZnS particulièrement. Ce rappel sera suivi de quelques applications des couches minces de ZnS dans les différents domaines.

### II.1 Les semi-conducteurs II-VI

Les semi-conducteurs II-VI sont constitués par l'association des atomes de la colonne II avec ceux de la colonne VI de la table périodique des éléments chimiques (Tableau II - 1).

**Tableau II – 1 :** Extrait du tableau périodique des éléments chimiques (Colonnes II et VI en gras).

<b>IA-B</b>	<b>IIA-B</b>	<b>IIIB</b>	<b>IVB</b>	<b>VB</b>	<b>VIB</b>	<b>VIIIB</b>
<b>Li</b> <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>
<b>Na</b> <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>
<b>Cu</b> <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>
<b>Ag</b> <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>
<b>Au</b> <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>

Ces atomes ne possèdent que 2 électrons de valence sur leur dernière orbitale S contre 4 sur les orbitales S et P. La liaison II-VI résulte donc de l'hybridation sp<sup>3</sup> des orbitales atomiques (liaison covalente) avec, en plus, une partie ionique non négligeable due à la différence de la nature chimique entre le cation (élément II) et l'anion (élément VI) très électronégatif [1].

### II.1.1 Propriétés physico-chimiques des composés II-VI

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



Des recherches ont permis d'établir que la phase gazeuse est composée d'atome et de molécules des éléments constitutants et que la vapeur des éléments du groupe VI est essentiellement composée de molécules diatomiques ( $n = 2$ ). Les pressions de vapeur partielles des constituants M (II) et N (VI) sont reliées entre elles par l'équation:

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

Où  $K_p$  (ou  $K_s$ ) est la constante d'équilibre de la réaction (II.1) [3].

### II.1.2 Propriétés cristallographiques des composés II-VI

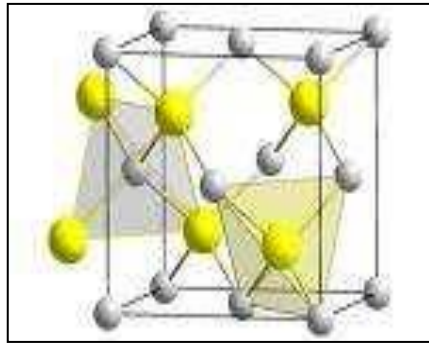
La cristallographie des composés II-VI pose quelques problèmes du fait du polymorphisme de ces composés. Ils peuvent avoir des structures cristallines de deux types Principaux : structure cubique du type sphalérite, et structure hexagonale du type wurtzite. Dont toutes les deux se caractérisent par une disposition tétraédrique d'atomes .

Aussi ils peuvent former différents poly types de structure analogue, 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 [5].

### II.1.2.1 Structure de la blende

Tous les composés II-VI peuvent former des cristaux de la même structure que la blende ZnS (fig. II-1). Le groupe spatial de ce composé est  $F\bar{4}3m$ . 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 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 [4].

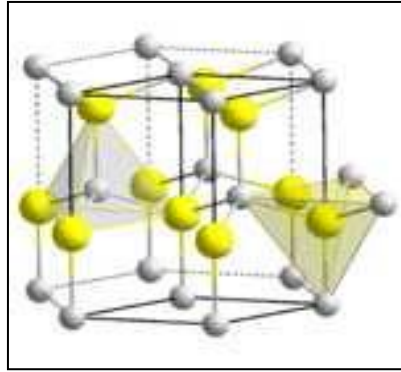


**Figure.II.1.:** Structure cubique (Blende) des composés ZnS [5]

### II.1.2.2 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 (II-2) illustre la répartition des atomes métalliques (M) et non-métalliques (N) dans la structure de la wurtzite.

Le groupe spatial de cette structure est  $P6_3mc$ . Chaque maille élémentaire comporte deux molécules de ZnS, les deux atomes de Zn occupent les positions  $(2/3, 1/3, 1/8)$  et  $(0, 0, 5/8)$  ; et les deux atomes de S occupent les positions  $(0, 0, 0)$  et  $(2/3, 1/3, 1/2)$  avec  $u = a/c$   $u=3/8$ . Chaque atome Zn est lié à quatre atomes S disposés aux sommets d'un tétraèdre [4].



**Figure. II.2 :** Structure hexagonale (wurtzite) des composés ZnS [5].

## II.2 Couches minces de sulfure de zinc

### II.2.1 Introduction

Le sulfure de zinc est un important semi-conducteur à large bande interdite dont le gap direct est de l'ordre de 3.65 eV. Il a un vaste potentiel d'utilisation dans les dispositifs photoluminescents et électroluminescents, il est aussi utilisé comme fenêtre optique de type n dans les cellules solaires. Le matériau sulfure de zinc peut être élaboré en utilisant différentes techniques de croissance [6].

Le sulfure de zinc existe sous deux formes cristallines qui ont été fréquemment décrites, par exemple par Roth (1967): la blende cubique et la wurtzite hexagonale. Ce sont l'une et l'autre des structures compactes, que l'on peut considérer comme un empilement de double-couches, une d'atomes de zinc et une d'atomes de soufre, avec une périodicité de trois double-couches pour la blende, et deux pour la wurtzite [7].

### II.2.2 Les avantages principaux des couches minces de ZnS

Les principaux avantages de ZnS sont les suivants :

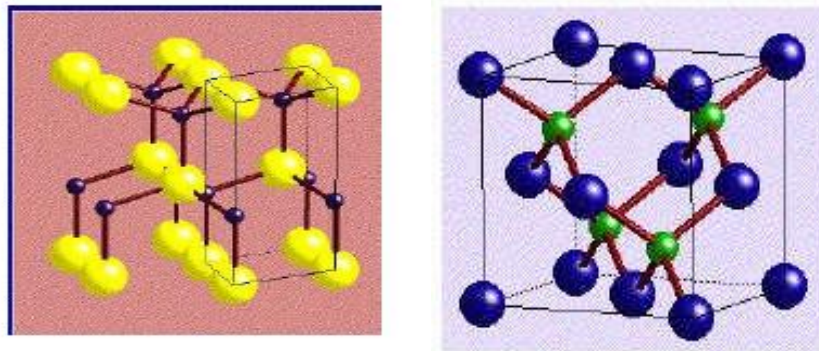
- ❖ Non toxique pour l'environnement.
- ❖ Le gap du ZnS est plus large, ce qui permet au photon d'énergie plus élevée d'être transmis et augmente l'absorption de la lumière au niveau de la couche absorbante.
- ❖ Une énergie de liaison d'exciton relativement élevée (34 meV).
- ❖ Module de cisaillement très grand  $\sim 45.5$  Gpa (indique la stabilité de cristal), par exemples : 18.35 pour ZnSe, 32.60 pour la GaAs, 51.37 pour le silicium.
- ❖ Indice de réfraction élevé (2.35).

- ❖ produit un meilleur accord de réseau avec des absorbons ayant des bandes d'énergie dans la gamme (1,3-1,5 eV) [8].

## II.2.3 Propriétés générales des couches minces de sulfure de zinc (ZnS)

### II.2.3.1 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,  $\alpha$ -phase (structure hexagonale de wurtzite) et  $\beta$ -phase (structure cubique de sphalérite) [9]. La bande interdite est de l'ordre de 3.72 eV pour forme cubique et 3.77eV pour forme hexagonale [10]. Le réseau de la blende ZnS (sphalérite, structure cubique) est une variante du réseau du silicium, puisqu'il est constitué de deux réseaux cubiques faces centrés, l'un de Zn et l'autre de S, décalés du quart de la diagonale principale. Le réseau de la wurtzite de ZnS (structure hexagonale) est constitué de l'alternance de plane de Zn et S, chacun présentant un arrangement hexagonale des atomes correspondants comme on peut le voir sur la (figure II.3) [11].



**Figure II.3 : structure cristalline de ZnS.**

Les principales propriétés des deux structures de ZnS sont représenté sur le tableau suivant :

**Tableau II.2 :** Comparaison entre la structure cubique (Blende) et la structure hexagonale (wurtzite).

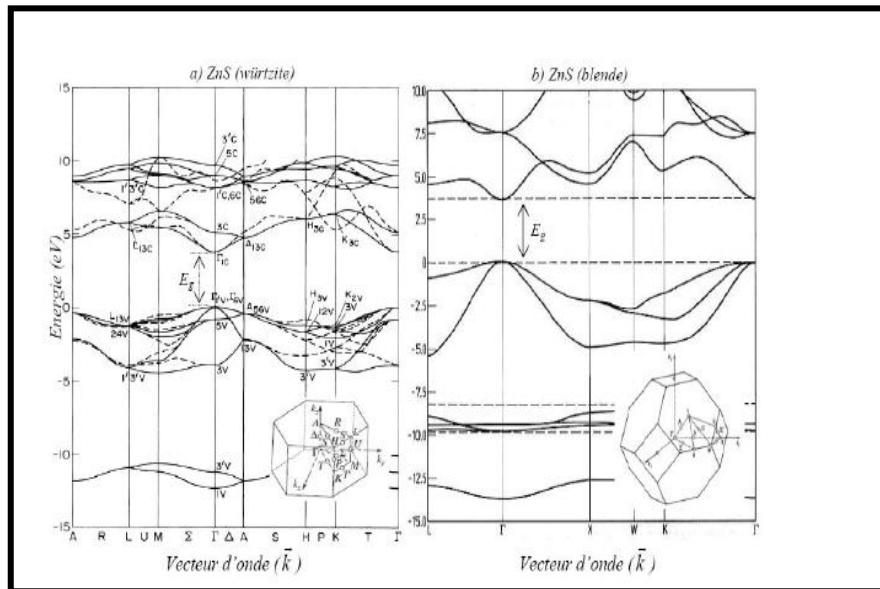
Structure	Blende	Wurtzite
<b>Motif formulaire</b>	ZnS	ZnS $Z' = 2$
<b>Maille et mode de réseau</b>	Cubique F , $a = 5.409$ , $Z = 4$	Hexagonale, $a = 3.811 \text{ \AA}$ , $c = 6.234 \text{ \AA}$ Translations de réseau $+(0, 0, 0)$
<b>Motif périodique</b>	ZnS	$Zn_2S_2$ $Z = 1$
<b>Positions atomiques</b>	$Zn^{2+}$ (0, 0, 0) $S^{2-}$ ( $\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$ )	$Zn^{2+}$ (0, 0, 0) ( $\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{2}$ ) $S^{2-}$ (0, 0, $\frac{5}{8}$ ) ( $\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{8}$ )
<b>Principales données numériques</b>	<b>Compacité</b> $\tau = 0.702$	<b>Compacité</b> $\tau = 0.702$
	<b>Distances interatomiques</b> $d_{C-C} = 2.342$ ( $r_{Zn^{2+}} = 0.74$ , $r_{S^{2-}} = 1.84$ )	<b>Distances interatomiques</b> $d_{C-C} = 2.342 \text{ \AA}$ ( $r_{Zn^{2+}} = 0.60 \text{ \AA}$ , $r_{S^{2-}} = 1.84 \text{ \AA}$ )
	<b>Coordinnence</b> $[Zn^{2+}] = 4$ , $[S^{2-}] = 4$	<b>Coordinnence</b> $[Zn^{2+}] = 4$ , $[S^{2-}] = 4$
	<b>Densité massique</b> $\rho = 4.10 \text{ g.cm}^{-3}$	<b>Densité massique</b> $\rho = 3.98 \text{ g.cm}^{-3}$

### II.2.3.2. Propriétés électriques

En général, le ZnS est un semi-conducteur de type n [12], l'origine de la grande conductivité des couches de sulfure pures est due à la forte concentration en porteurs (électrons) étant donné que la mobilité dans ces couches est considérablement plus faible que celle en volume du matériau correspondant. La forte concentration en électrons est attribuée à la déviation par rapport à la stœchiométrie (ou défauts dans la structure). La déviation à la stœchiométrie peut être due aux vacances d'anions ou à un excès de cations en position interstitielle. La nature exacte des défauts de structure dans la plupart des cas est encore incertaine [14].

Le ZnS est un semi conducteur à gap direct [13], 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 3.65 eV qui permet des transitions verticales entre la bande de valence et la bande de conduction, et aussi d'avoir des transitions verticales[8]. Cette valeur de bande interdite peut varier suivant le mode de préparations et le taux de dopage entre 3.65eV et 3.7eV [15].



**Figure II.5 :** Structure de bande de ZnS, avec la première zone de Brillouin de la structure würtzite et blende [14].

### II.2.3.3 Propriétés optiques de sulfure de zinc (ZnS)

La transparence optique du ZnS dans les régions visibles du spectre solaire est une conséquence de son large gap ( $E_g = 3.65$  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 stoechiométrie. La forme du spectre d'absorption intrinsèque peut être observée seulement sur les couches minces à cause de leur grand coefficient d'absorption .

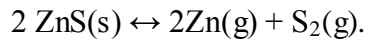
Le sulfure de Zinc (ZnS) est un matériau à gap direct .Il y a une certaine anomalie dans la littérature concernant l'énergie du gap; Vamage et Yshokawa réclament que le gap d'énergie à la température ambiante de ZnS est de 3.6eV, tandis qu'une bande de valence à la transition de niveau de donneur à 3.3eV explique le fait qu'une plus petite valeur (typiquement 3.4 eV) est souvent rapporté. Ainsi, le gap à la température ambiante de ZnS peut être placé dans la gamme 3.6 à 3.7 eV .

L'indice de réfraction de rang ZnS de 2,41 à 0,5  $\mu\text{m}$  à 2,29 à 1.1  $\mu\text{m}$ . Ces indices s'étalent avec sa transparence élevée, ce qui rend proche de l'idéal comme un antireflet [8].

### II.2.3.3 Propriétés thermodynamiques de sulfure de zinc

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

La réaction de formation du composé s'écrit :



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

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

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

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

$\Delta H^\circ$  et  $\Delta S^\circ$  sont donné expérimentalement par :

$$\Delta H^\circ (298^\circ\text{C}) \text{ de ZnS } (\beta) = 48.5 \text{ Kcal/mol}, \Delta H^\circ (298^\circ\text{C}) \text{ de ZnS } (\alpha) = 45.3 \text{ Kcal/mol}, \Delta S^\circ (298^\circ\text{C}) \text{ de ZnS } (\alpha) = 13.8 \text{ Kcal/mol} [8].$$

### II.2.4 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 rde 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 [8].

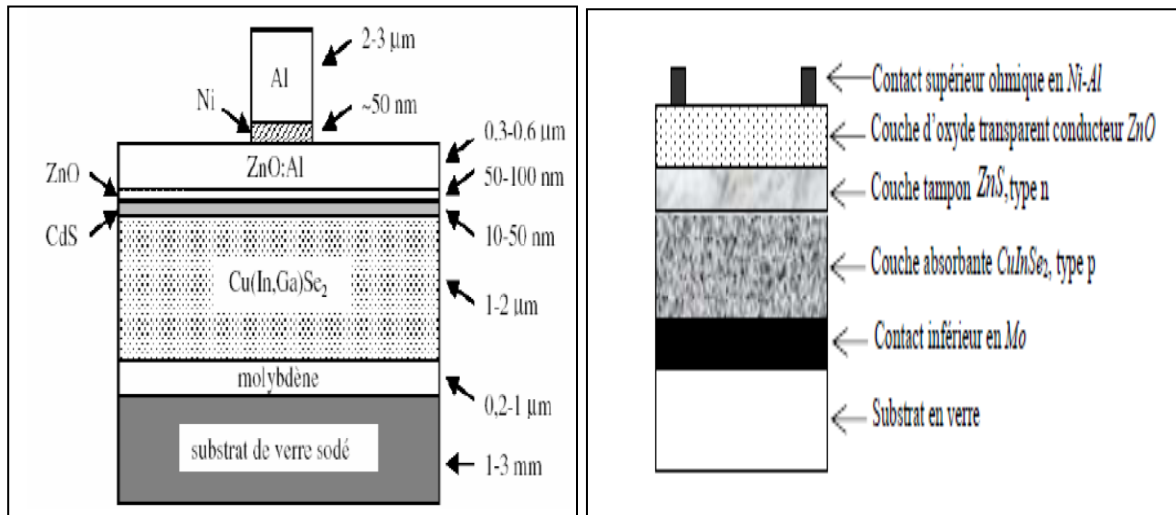
## II.5 Les applications des couches minces de sulfure de zinc

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.



## II.5.1 Applications aux dispositifs photovoltaïques

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 II.6.



**Figure II.6:** Schéma simplifié d'une photopile en couches minces de type CIGS et couche tampon entre la couche absorbante et la couche d'oxyde transparent conducteur (OTC).

Ce schéma nous illustre les 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

À ceci est parfois ajoutée une couche anti-reflet (MgF<sub>2</sub>). 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 couche tampon entre la couche absorbante et la couche d'oxyde

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

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

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

- \* Une bande interdite intermédiaire permettant une transition «souple » entre celle du semi-conducteur et celle de l'OTC, soit une valeur comprise entre 2,4 et 3,2 eV.
- \* Une conductivité de type n pour former la jonction avec la couche absorbante qui est 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  $10^{-3} (\Omega.cm)^{-1}$ .
- \* Elle doit être morphologiquement très homogène pour éviter tout effet de court circuit au niveau des joints de grains[8].

## **II.5.2 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. La comparaison des principales propriétés des composés Semi-conducteurs expliqués dans le (tableau II.4).

**Tableau. II.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 de fusion (ev)	Energie d'excitons (ev)
		a (Å)	c (Å)				
<b>ZnO</b>	Wurtzite	3.25	5.207	3.37	1.89	2248	60
<b>ZnS</b>	Wurtzite	3.82	6.261	3.8	1.59	2103	30
<b>ZnSe</b>	Zinc blende	5.66		2.7	1.29	1793	20
<b>GaSe</b>	Zinc blende	5.65		1.43	-	-	4.2
<b>GaN</b>	Wurtzite	3.19	5.185	3.39	2.24	1973	21
<b>6H-SiC</b>	Wurtzite	3.18	15.117	2.86	3.17	>2100	-

D'autres part, le développement de laser bleus et UV permet de réduire le diamètre de focalisation du faisceau émis, et donc, la mise au point de têtes de lecteurs capables de lire des données stockées en grande densité [16].

## ***Référence de chapitre II***

- [1] **H. Barkahoum**, « étude des propriétés optiques des nanocristaux du semi-conducteur CDS dispersés dans des films minces du polymère polystyrène et de la silice SiO<sub>2</sub> », mémoire de magistère, université Constantine, 2006.
- [2] **A. Souici**, « étude des propriétés optiques et structurales de nanoparticules de ZnS et PBS induites par radiolyse », thèse de doctorat, université Constantine, 2009.
- [3] **lilia salmi** « caractérisation des états d'interfaces des joints de grains dans CdTe » mémoire de magistère université -Constantine (2006) .
- [4] **S. Zeroual**, « Dispersion des nanocristaux des semiconducteurs ZnS et CdTe dans la matrice cristalline KBr et étude de leurs propriétés optiques », mémoire de magister, Université Constantine.
- [5] **A. Chaieb**, « Etude structurale par diffraction X et optique linéaire et non linéaire de composites à base de nanocristaux semi-conducteurs (CdSe, ZnSe) dispersés dans des matrices hôtes organique (PMMA) et minérale (KBr, KCl). », thèse de doctorat, Université d'Angers, 2009.
- [6] **T. Ben Nasr, N. Kamoun, M. Mnari, A. Belhadj Amara, and J. Bonnet**, Phys. Chem. News 27(2006) 82-86.
- [7] **P. Bugnet, J. Deforges et S. Durand**, J. Phys. D: Appl. Phys. 6 1986 ,1973.
- [8] **O.Daranfad**, « élaboration et caractérisation des couches minces de sulfure de zinc préparées par spray ultrasonique », mémoire de magister, universite Constantine.
- [ 9] **D. Nithyaprakash, M. Ramamurthy, P.Thirunavukarasu, T. Balasubramaniam. J. Chandrasekaran and P. Maadeswaran** Journal of Optoelectronic and Biomedical Materials Volume 1, -1, (2009) p. 42-51.
- [10] **I. Altına, I . Polatb, E. Bacaksızb, M. Sokmena**, - Applied Surface Science 258 , (2012)4861– 4865.
- [11] **T. BUCH, A. GEOFFROY et B. LAMBERT** JOURNAL DE PHYSIQUE Colloque C3, supplénzenf au no 4, Tome 35, Auri/, (1974) page C3-159.
- [12] **M.A. Hernández-Fenollosa, , M.C. López, V. Donderis, M. González, B. Marí, J.R. Ramos-Barrado** Thin Solid Films 516 ,(2008)1622–1625.
- [13] **E. Bacaksiz, , O. Görür, M. Tomakin, E. Yanmaz, M. Altunbaş** Materials Letters 61 , (2007)5239–5242.

[14]T. Kirouani, « Élaboration et caractérisation des couches minces de sulfure de zinc (ZnS) par électrodéposition », mémoire de master, université de Tébessa.

[15]H.H. Afifi, S.A. Mahmoud, A. Ashour-Thin Solid Films 263 ,(1995)248-251.

[16]A. Bouhalouane, « Elaboration et caractérisation de couches minces piézoélectrique d'oxyde de zinc obtenue par pulvérisation cathodique pour les applications SAW », mémoire de magister, université des science et de la technologied'Oran (2003).

## **Chapitre III**

### **Elaboration des couches minces de ZnS et méthodes de caractérisation**

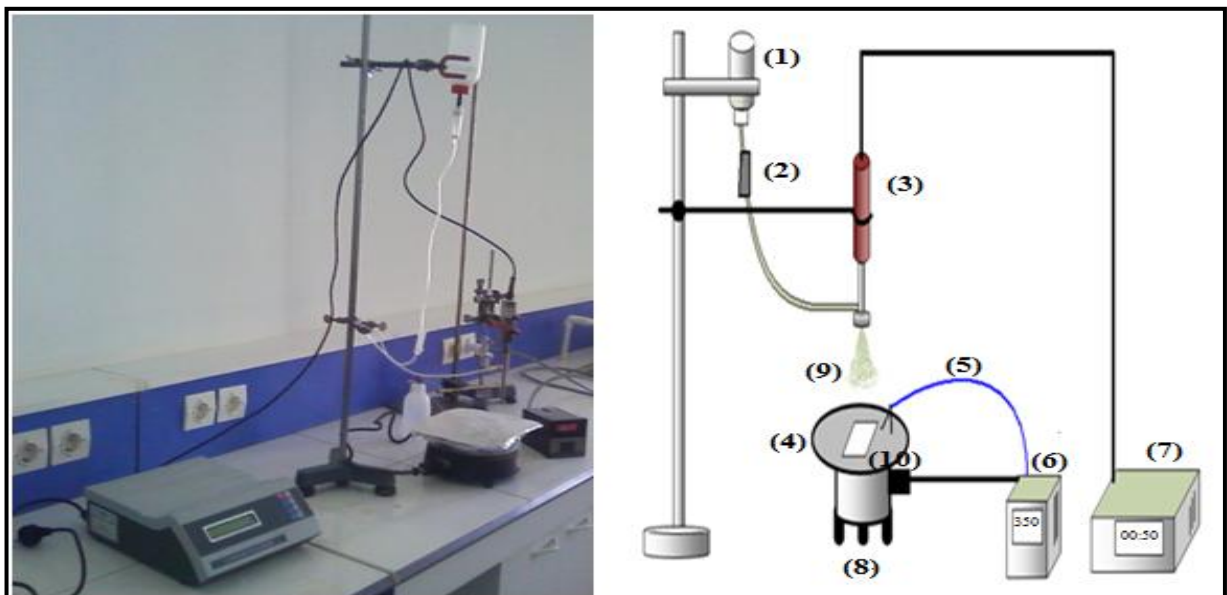
### III.1 Introduction

Dans ce chapitre nous allons présenter la technique de spray ultrasonique qui à été utilisé pour déposé nos couches de ZnS, et cette technique à été choisi en raison de son attractivité et sa simplicité pour le dépôt des films avec une bonne uniformité et sur une large surface, de plus cette méthode à été développée pour les dépôts des oxydes conducteurs et les applications des cellules.

Après nous allons exposé les étapes principales suivi dans notre travail pour l'élaboration des couches minces de sulfure de zinc à différentes molarités et températures des substrat , et les méthodes de caractérisations structural (la diffraction des Rayons X), morphologique (la Microscopie Electronique à Balayage MEB), optique (la spectroscopie UV-VIS-NIR), et électrique (la technique de deux pointes, et l'effet Hall).

### III.2 Montage de spray ultrasonique

Dans laboratoire des Matériaux Semi-conducteurs et Métalliques (LMSM) de l'université de Biskra, nous avons réalisé un dispositif de la technique « spray ultrasonique». À partir des éléments simples, nous pourrons élaborer des films sulfure de zinc . Le schéma de principe du système de dépôt est montré sur la figure (III.1)



- 1- flacon porte solution.2- contrôleur de débit.3- Atomiseur.4- porte substrat.5- thermocouple.
- 6- régulateur de température.7- un générateur ultrason de 40 KHz.8- résistance.9- le jet.
- 10- substrat

**Figure III.1 :** Le dispositif complet de la technique Spray ultrasonique.

L'objectif de notre travail est la réalisation des couches minces de sulfure de zinc par la technique de spray ultrasonique et les optimisés par l'étude des effets des paramètres de dépôt sur la qualité des films. Les principaux éléments du montage sont :

➤ **Un porte substrat:** c'est un plateau de diamètre 25cm, chauffé par effet joule, dont la température peut être réglée à l'aide d'un régulateur de température qui est relié à un thermocouple.

➤ **Un flacon porte solution:** alimente un atomiseur à faible débit par solution.

➤ **Un générateur à ultrason d'une fréquence de 40 KHz:** qui permet de transformer la solution au niveau de l'atomiseur à des gouttelettes très fines de 40  $\mu\text{m}$  de diamètre, placé sur un support à hauteur réglable afin de contrôler la distance bec-substrat.

### **III.3 Procédure expérimentale**

#### **III.3.1 Choix du substrat de dépôt**

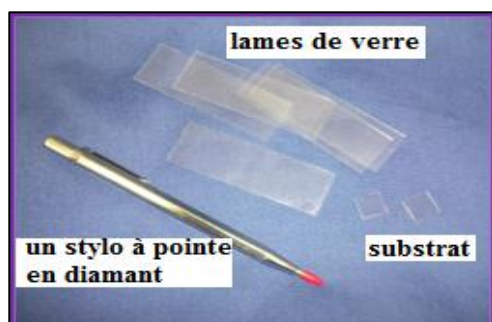
Les couches de ZnS étudiées sont déposées sur des substrats en verre ordinaire, le choix du verre comme substrat de dépôt a été adopté en raison de la bonne dilatation thermique et de manière à minimiser les contraintes à l'interface couche substrat, et pour des raisons économiques, pour leur transparence qui s'adapte bien pour la caractérisation optique des films dans le visible. Pour effectuer une étude optique des couches minces de ZnS, nous avons utilisé des substrats en verre dans le but d'arriver à un dépôt de couches minces de ZnS propres (les caractéristiques optiques sont très sensibles aux techniques de préparation de la surface).

#### **III.3.2 Nettoyage des substrats**

Le nettoyage de substrat est une étape très importante (la qualité du dépôt et par suite celle de l'échantillon dépend de la propriété et de l'état du substrat), donc il faut éliminer toute trace de graisse et de poussière et vérifier que la surface du substrat ne comporte, à l'œil, ni rayures ni défauts de planéité. Ces conditions sont indispensables à la bonne adhérence du dépôt sur le substrat, et à sa uniformité (épaisseur constant). Les substrats sont nettoyés suivant les étapes suivantes:



- ✓ Les substrats sont coupés à l'aide d'un stylo à pointe diamant dont leurs dimensions (1cm x 1cm).
- ✓ Rinçage à l'eau distillée et puis à l'acétone (5 min).
- ✓ Rinçage à l'eau distillée (5 min) et puis à l'éthanol (5 min).
- ✓ Rinçage à l'eau distillée .
- ✓ Séchages à l'aide d'un séchoir.



**Figure III.2:** Des substrats en verre coupés à l'aide d'un stylo coupant.

### III.3.3 Conditions expérimentales et préparation des solutions

#### a) Série de molarité

Dans cette série nous avons préparé des couches de ZnS on variant la molarité de 0.05 à 0.2 mol/l, et la solution utilisé se constituée des deux éléments chlorure de zinc hydrate comme matériau source de Zn et la thio-urée comme matériau source de S dilué dans le méthanol. En se qui concerne les autres paramètres ils été fixé comme il est illustré dans le tableau suivant:

**Tableau III-1:** Paramètres expérimentaux de l'expérien

Série de molarité					
Molarité (mol/l)	Masse Zn(g)	Masse S(g)	Volume (ml)	Température (°C)	Distance (cm)
0.05	0.204	0.228	30	450°C	4
0.075	0.306				
0.1	0.408				
0.2	0.817				

## b) Série de température

Toujours et même que dans la première série, nous avons utilisé dans cette série une solution de départ qui contient le chlorure de zinc hydrate ( $ZnCl_2 \cdot 2H_2O$ ) comme matériau source de zinc, et la thio-urée ( $CS(NH_2)_2$ ) comme matériau source du soufre; qui ont été préparé avec le méthanol (dissolvant) selon le rapport molaire désiré. Mais cette fois la molarité des solutions à été fixé à 0,1mol. La température du substrat à été varié dans la gamme (300, 350, 400, 450, 500°C).

Le tableau suivant représente les paramètres expérimentaux cette série de température:

**Tableau III-2:** les paramètres de l'expérience

Série de température					
Molarité (mol)	Masse Zn(g)	Masse S(g)	Volume (ml)	Température (°C)	Distance (cm)
0.1	0.408	0.228	30	300	4
				350	
				400	
				450	
				500	

### III.3.4 Déposition des couches

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

➤ On place le porte substrat au dessus d'une résistance dont l'alimentation est reliée à un régulateur de température. Pour éviter le choc thermique des substrats le porte substrat est chauffé progressivement de la température ambiante progressivement jusqu'à la température choisie pour les dépôts.

➤ Lorsque le chauffage est réalisé, on fixe le débit de la solution, l'amplitude de l'onde sonore et le type de pulsation (dans notre travail nous avons utilisé des pulsations continues).

➤ Des gouttelettes très fines sont pulvérisées sur le substrat chauffé qui provoque, par ultrasonique, l'activation de la réaction chimique entre les composés, le dissolvant s'évapore en raison de la réaction endothermique des deux composés formant la couche mince.

➤ En fin du processus de dépôt, on arrête le chauffage et on laisse les substrats se refroidir au dessus de porte substrat jusqu'à la température ambiante, afin d'éviter les chocs thermiques qui risquent de casser le verre, ensuite on récupère nos échantillons. Les films déposés étaient transparent et bon adhérent aux substrats de verre.

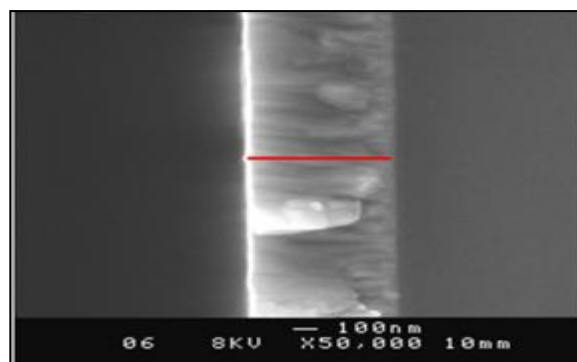
### III.4 Techniques de caractérisations générales des films de sulfure de zinc

Le but de travail, après l'étude de la méthode de dépôt 'spray ultrasonique' et les conditions d'élaboration, est l'obtention d'une couche mince de semi-conducteur de sulfure de zinc (ZnS) qui est connu par son gap directe et large. Il est aussi de type n avec transmission élevée dans le domaine visible. Afin de confirmer ces propriétés intéressantes nous allons maitre au point les différentes technique de caractérisation afin d'étudié les propriétés de nos couches dans le prochain chapitre.

#### III.4.1 Mesure de l'épaisseur

##### III.4.1.1 Mesure de l'épaisseur par M.E.B

Le microscope électronique à balayage permet, d'obtenir des photographies en coupe transverse, pour mesurer l'épaisseur des couches minces (voir l'exemple sur la figure III.3).



**Figure III.3:** Exemple Clichés MEB de couches minces en coupe, montre que l'épaisseur est d'environ 600 nm.

Cette technique permet d'obtenir des mesures d'épaisseur avec une précision d'environ 5 nm, On peut mesurer l'épaisseur des couches minces directement à partir la micrographie MEB, à l'aide d'un logiciel qui s'appelle Visio mètre [1] .

### III.4.1.2. Par spectroscopie de transmission (la méthode des franges d'interférences)

Comme cité auparavant, on peut mesurer l'épaisseur d'un échantillon par la spectroscopie de transmission dans l'intervalle UV visible - IR. L'épaisseur de la couche est déterminée à partir de la relation [2] :

$$d = \frac{\lambda_1 \cdot \lambda_2}{2(n_1 \cdot \lambda_2 - \lambda_1 \cdot n_2)} \quad (\text{III} - 1)$$

$\lambda_1, \lambda_2$  sont les longueurs d'ondes de deux maxima consécutifs (figure III-4),  $n_1, n_2$  sont les indices de réfraction de la couche pour les longueurs d'onde  $\lambda_1, \lambda_2$  ces deux indices peuvent être tirés de la relation :

$$n_{1,2} = (N_{1,2} + (N_{1,2}^2 - S^2)^{\frac{1}{2}})^{1/2} \quad (\text{III} - 2)$$

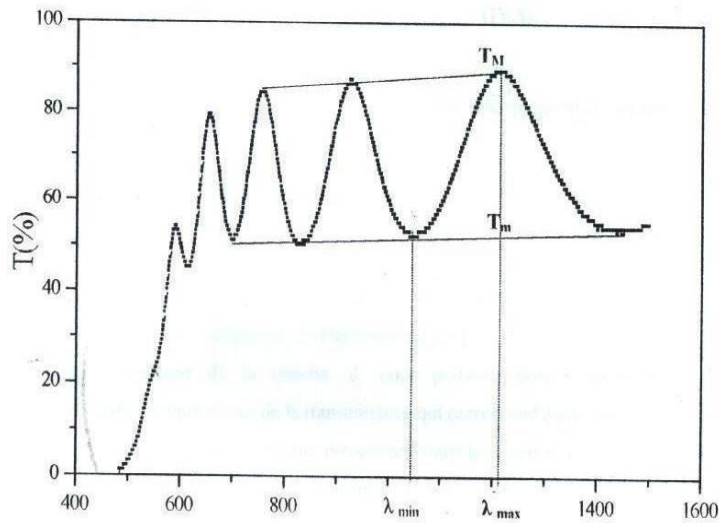
S : indice de réfraction du substrat.

$N_1, N_2$  peut être calculé par la relation :

$$N_{1,2} = 2S \cdot \frac{(T_M - T_m)}{T_M \cdot T_m} + \frac{S^2 + 1}{2} \quad (\text{III} - 3)$$

$T_M$ : la transmission maximale.

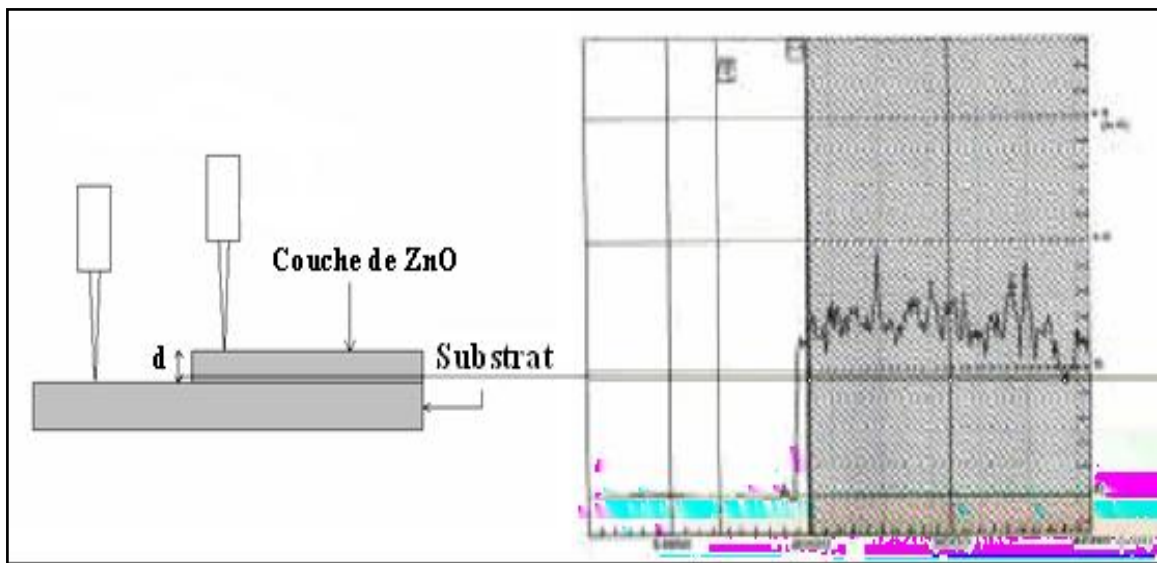
$T_m$  : la transmission minimale qui se trouve entre les deux maximales [3].



**Figure III-4** Méthode des franges d'interférence pour la détermination de l'épaisseur d'une couche mince.

### III.4.1.3. Par profilométrie

L'épaisseur du dépôt est mesurée avec un profilomètre de marque « DEKTAK 3 » à palpeur mécanique placé sur un marbre anti-vibration. Cet outil est extrêmement nécessaire pour réaliser des mesures d'épaisseur précises. Son principe est de mesurer le profil extérieur vertical de la couche à l'aide d'un stylet à pointe en diamant, ce dernier travaille en balayant toute la surface de la couche posée sur une estrade qui la fait translater. Les résultats seront visualisés sur l'écran de l'appareil (figure III-5)[3].



**Figure III-5:** Mesure de l'épaisseur d'une couche par profilomètre

## III.4.2 Caractérisation structurale

### III.4.2.1 Diffraction des rayons X

La découverte des rayons X par Röntgen en 1895 a joué un rôle déterminant dans le développement des sciences et de la technologie modernes. La méthode de diffraction par les poudres fut introduite en 1916 par Debye et Scherrer [2].

Cette étude a pour but de préciser la structure des couches, de mesurer les paramètres de maille, la taille des cristallites et les contraintes. Elle doit aussi permettre d'examiner l'état de contrainte des dépôts

### III.4.2.2 Principe de fonctionnement

La technique est basée sur la diffraction d'un faisceau de rayons X monochromatique de manière constructive par les plans réticulaires d'un matériau cristallin.

Un faisceau parallèle et monochromatique de rayons X frappe les plans selon un angle d'incidence  $\theta_{hkl}$ . Chaque plan réfléchissant seulement une petite fraction du rayonnement. Pour une série de plans réticulaires parallèles équidistants de distance inter-réticulaire  $d_{hkl}$  dont les indices de Miller (hkl). La différence de marche entre les rayons réfléchis par deux plans consécutifs est :  $2d \sin \theta_{hkl}$  (figure III.6). D'après la loi de Bragg : «Une interférence constructive entre ces rayons réfléchis apparaît quand la différence de marche est un multiple entier de la longueur d'onde  $\lambda$ ». L'équation de Bragg peut s'écrire simplement sous la forme :

$$2d_{hkl} \sin \theta_{hkl} = n \cdot \lambda \quad \text{III.4}$$

Où:

$d_{hkl}$  : distance interatomique

$\lambda$ : Longueur d'onde des rayons X

$\theta_{hkl}$ : Angle d'incidence

n : ordre de la réflexion (n étant entier)

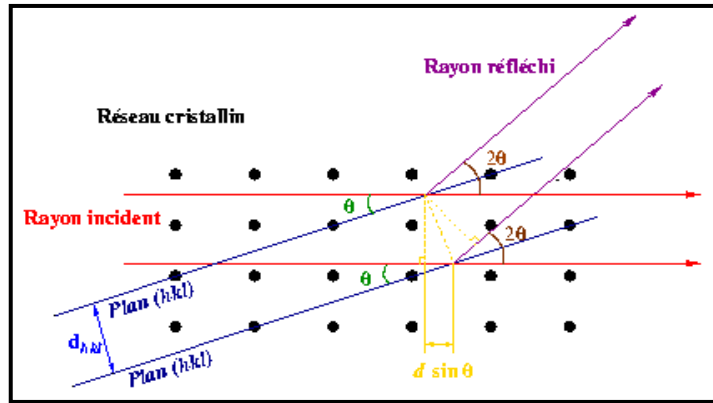


Figure III.3 : Principe de diffraction des rayons X [5].

### III.4.2.3 Principes de mesure

La diffraction des rayons X est la méthode la plus utilisée pour l'analyse structurale des couches minces, elle consiste à bombarder l'échantillon avec des rayons X, et à détecter leur intensité qui est diffusée selon l'orientation dans l'espace. Ces derniers interfèrent entre eux, l'intensité présente donc des maxima dans certaines directions. Un détecteur de rayons X reçoit une partie du faisceau diffracté et mesure son intensité en fonction de l'angle de déviation  $2\theta$  qui doit être envoyée à un ordinateur qui traite les données. Seuls les plans réticulaires parallèles à la surface de l'échantillon diffractent en privilégiant certaines directions (figure III-7).

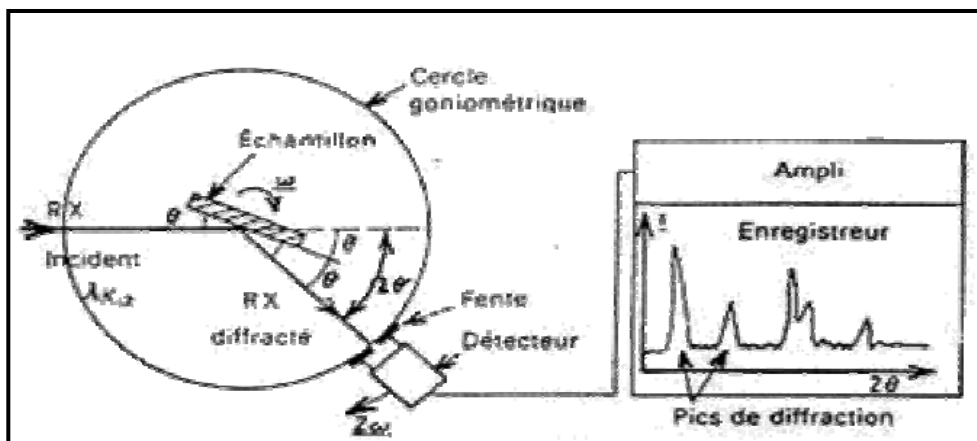


Figure III.7: Schéma d'un diffractomètre à compteur [6].

#### III.4.2.4 L'appareillage utilisé dans cette étude

Dans notre étude nous avons utilisé de l'université Med Khider Biskra.le diffractomètre du type BRUKER-AXS type D8 avec une radiation monochromatique Cu-K $\alpha$  ( $\lambda = 1.541838 \text{ \AA}$ ), et une tension de 40 KV et un courant égal à 40 mA.



Figure III.8 : Diffractomètre du type BRUKER-AXS type D8.

#### III.4.2.5 Détermination de la taille de grains

La taille des grains des différents échantillons a été déterminée à partir des spectres de diffractions de nos films, et cela en mesurant la largeur à mi-hauteur des pics les plus intenses, et en se basons sur la formule de Scherrer :

$$D = \frac{0.9.\lambda}{\beta.\cos(\theta_{hkl})} \quad \text{III.5}$$

Où :

D : Taille des grains (nm).

$\lambda$ : Longueur d'onde du faisceau de rayon X.

$\theta$ : Angle de diffraction.

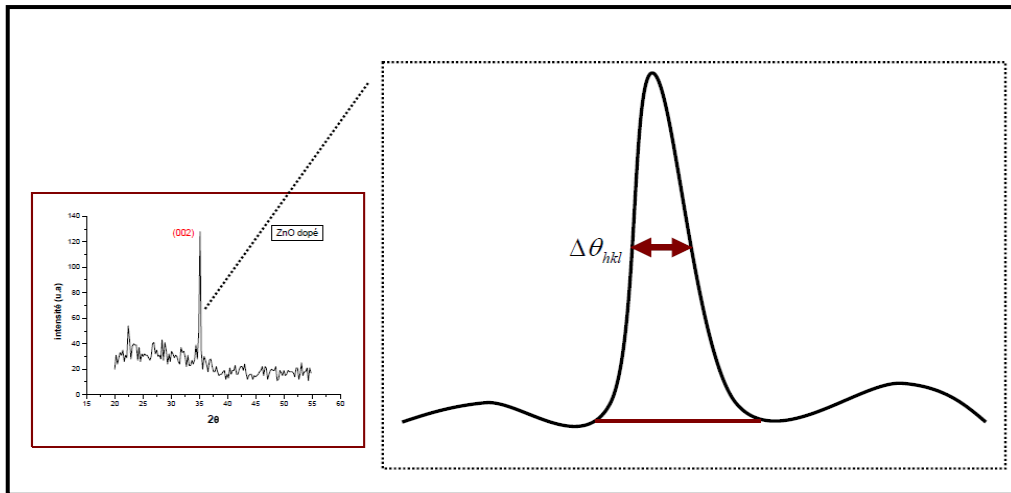
$\beta$ : Largeur à mi-hauteur (radian).



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 :

$$a = d\sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad \text{III.6}$$

Étant a et c les paramètres de maille.



**Figure III.9:** Illustration montrant la définition de  $\Delta\theta_{hkl}$  à partir de la courbe de diffraction des rayons X [7].

#### III.4.2.6 Détermination des contraintes

Les contraintes sont des forces internes dans la matière. La relation qui relie les contraintes ( $\sigma_{ij}$  [Pa]), les tenseurs de déformation ( $\epsilon_{kl}$ ), et les constantes d'élasticité ( $C_{ijkl}$ ) est donnée par la loi suivante:

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl} \cdot \epsilon_{kl} \quad \text{III.7}$$

Pour le calcul de ces contraintes il faut avoir les valeurs des constantes d'élasticité, mais ces derniers ne sont pas toujours disponibles dans la littérature (comme dans le cas de ZnS), et tant que la déformation varie d'une manière proportionnelle avec la contrainte, on peut utiliser cette relation entre ses deux variables pour avoir une idée sur la variation des contraintes des couches étudié et cela à l'aide de la formule de la déformation ( $\epsilon$ ) suivante [8].

$$\epsilon = \frac{\beta \cos \theta}{4} \quad \text{III.8}$$

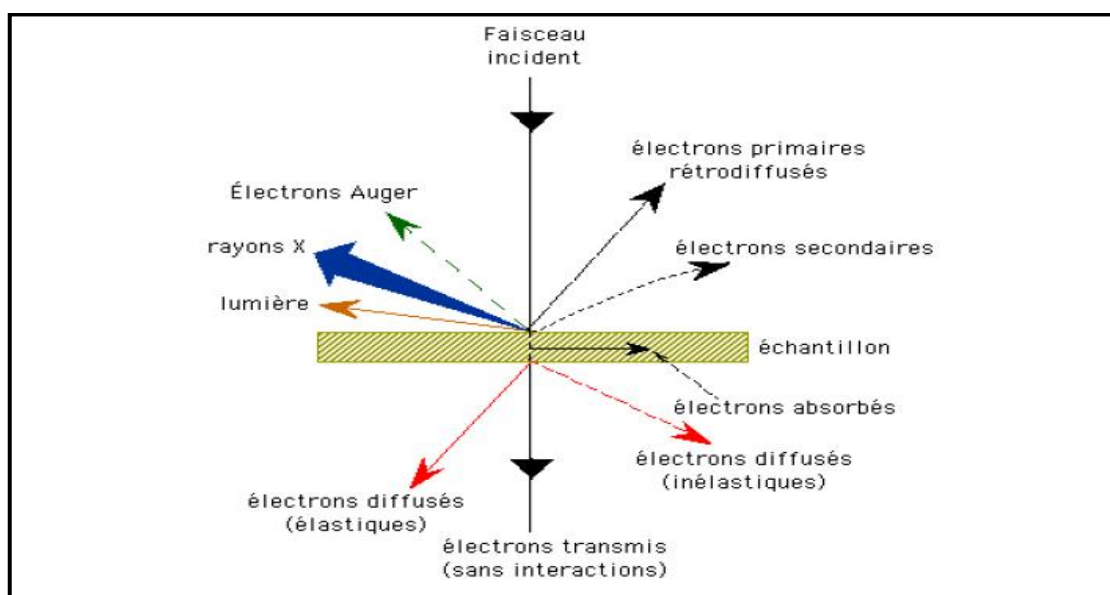
### III.4.3 Caractérisation morphologique des couches minces

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 [9].

#### III.4.3.1 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.

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 III.8).



**Figure III.10:** Représentation schématique de l'interaction entre un faisceau d'électrons et la surface d'un échantillon[10].

### III.4.3.2 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 défectrices 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.

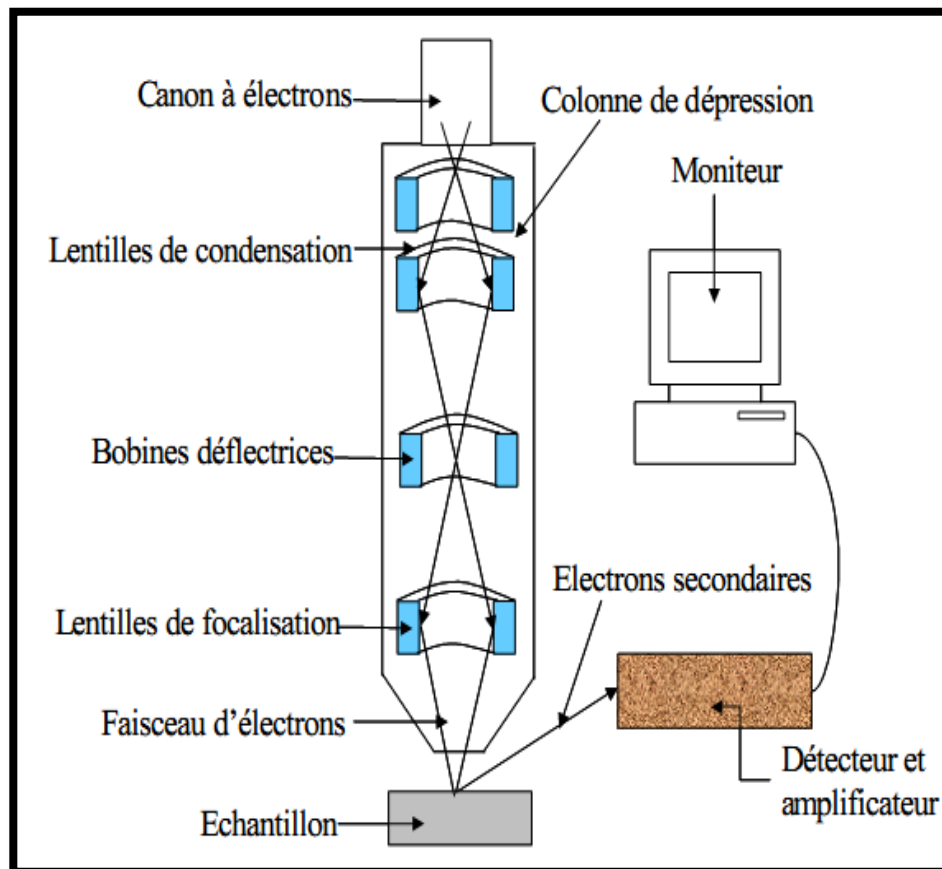
Enfin le signal électrique sortant du photomultiplicateur est transmis à un écran cathodique, dont le balayage est synchronisé avec le balayage de l'objet. A chaque point de l'objet correspond ainsi un point plus ou moins lumineux sur l'écran.

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 de photons 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  $\mu\text{m}$ )[6].



**Figure III.11 :** Représentation schématique d'un microscope électronique à balayage [11].

### III.4.3.3. Analyse par E.D.S

Dans notre travail, nous utilisons le spectromètre à dispersion d'énergie (EDS) et un appareil relié au MEB et qui nous fournit des informations sur la composition élémentaire de l'échantillon; et son principe de fonctionnement est presque similaire à celui du MEB (bombardement électronique de l'échantillon, arrachement des électrons de la couche, émission des RX et collecte des informations).

Dans notre étude morphologique nous avons utilisé un microscope électronique à balayage de type "JEOL modèle JSM 6400, équipé d'un système d'analyse EDS (société Oxford)"



**Figure III.12:** Microscope électronique à balayage JEOL, modèle JSM 6400 équipé d'un système d'analyse EDS.

### III.4.4 Caractérisations optiques des couches minces

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.

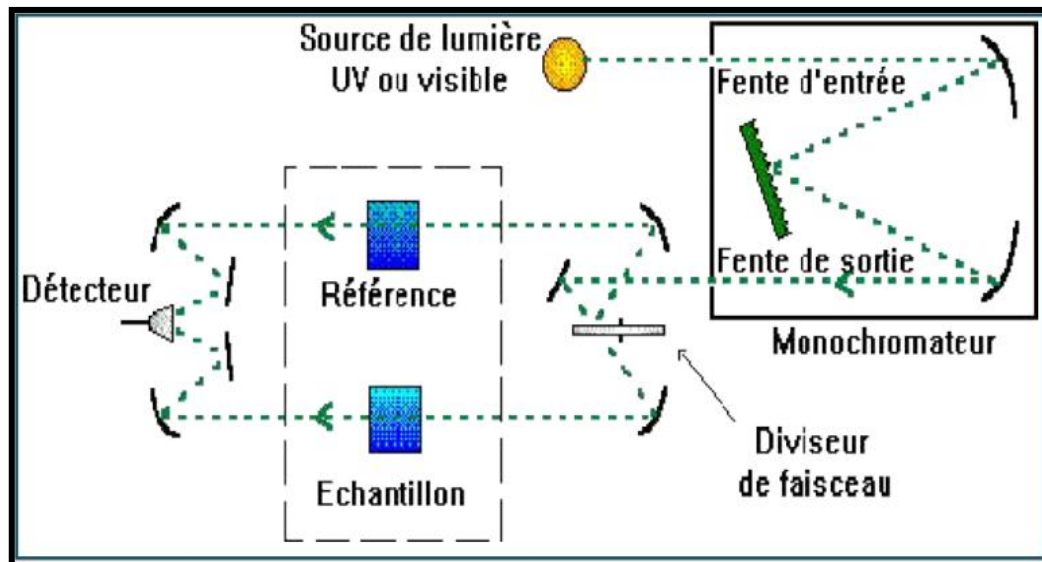
#### III.4.4.1 Spectroscopie UV-Visible

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 d'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.

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[15].

Nous avons utilisé un spectrophotomètre UV-VIS-NIR d'université de Constantine. à double faisceau; la gamme spectrale s'étend de la longueur d'onde  $\lambda=300$  à 1500nm avec une résolution de 5nm. Les spectres obtenus donnent la variation relative de la transmittance (%) en fonction de la longueur d'onde (nm). Et son principe de fonctionnement est représenté sur la figure (III.13). Le traitement des spectres s'effectue à l'aide du logiciel UVPC.



**Figure III. 13:** Représentation schématique du spectrophotomètre UV-VIS-NIR.

Le type de spectre obtenu est en fait l'évolution de la transmittance en fonction de la longueur d'onde. La transmittance (%), est défini comme étant le rapport de l'intensité lumineuse transmise à l'intensité lumineuse incidente.

En exploitant ces courbes, nous avons pu calculer l'épaisseur des films. Ainsi que certaines caractéristiques optiques de la couche mince de ZnS : seuil d'absorption optique, coefficient d'absorption ou absorbance, et la largeur de la bande de valence.

La transmittance de la couche de ZnS est obtenue par soustraction de la transmittance de la lame de verre vierge (faisceau de référence) de la transmittance de l'échantillon (faisceau de mesure). Pour cela on intercale sur le chemin optique du faisceau de référence une lame de verre vierge, alors que sur le chemin optique du second faisceau on intercale la couche mince de ZnS sur son substrat [12].

#### **III.4.4.2 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,...).

### III.4.4.2 .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 :

$$T = e^{-\alpha d} \quad \text{III-9}$$

Ou :

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left[ \frac{100}{T(\%)} \right] \quad \text{III-10}$$

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 ( $\alpha$ ) est une fonction de l'énergie des photons incidents  $h\nu$  et le gap optique  $E_g$ , et relié par l'équation suivante :

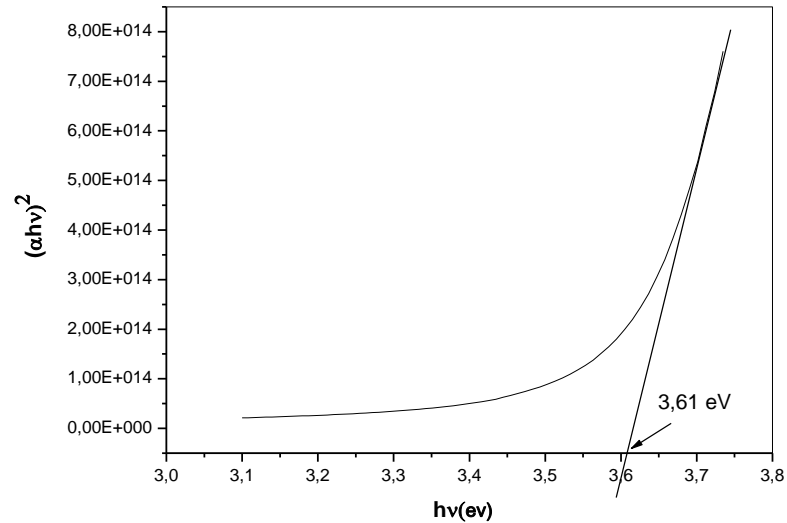
$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^{1/2} \quad \text{III-11}$$

Ou :

A : 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  $E_g$ , comme l'exemple de la figure III-14.



**Figure III.14 :** Détermination du gap optique de la couche mince cristalline de ZnS.

#### III.4.4.2.2 Détermination de l'énergie d'Urbach

Nous avons reporté en coordonnées semi-logarithmiques la variation du coefficient d'absorption, en fonction de l'énergie des photons. Dans cette région, appelée la région d'Urbach, le coefficient d'absorption peut être exprimé par la relation suivante [13] :

$$\alpha = \alpha_0 \cdot \exp\left(\frac{hv}{E_{00}}\right) \quad \text{III-12}$$

Ou :

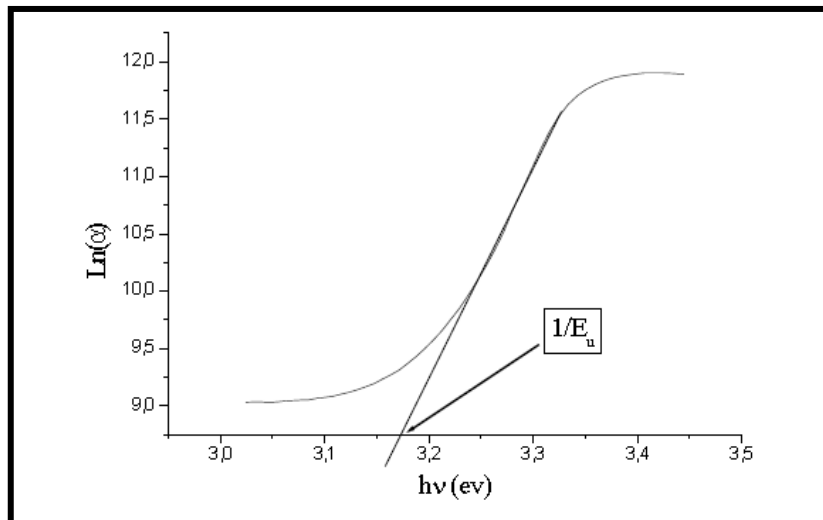
$\alpha_0$ : Constant

$E_{00}$ : Energie d'urbach

En traçant  $\ln(\alpha)$  en fonction de  $hv$ , on peut accéder la valeur de  $E_{00}$ .

$$\text{Ln}(\alpha) = \text{Ln}(\alpha_0) + \frac{hv}{E_{00}} \quad \text{III-13}$$

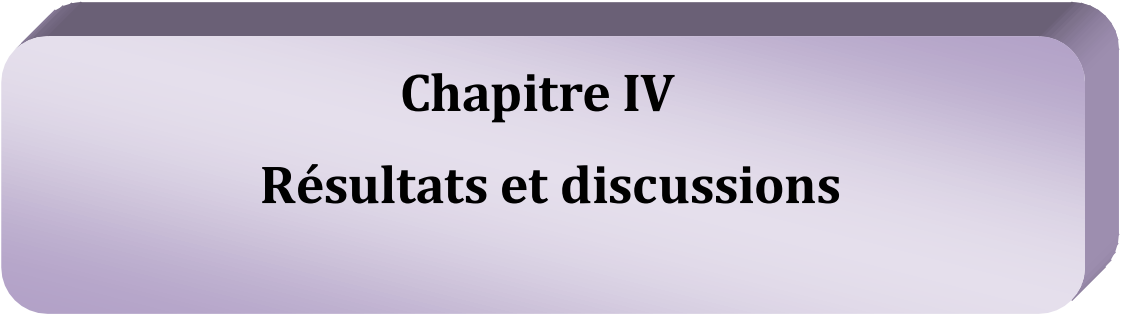




**Figure III.15 :** Détermination d'énergie d'Urbach de la couche.

### ***Référence de chapitre III***

- [1] **S. Rahmane**, « Élaboration et caractérisation de couche mince d'oxyde de zinc par spray et magnétisme », Thèse de doctorat, université Biskra, 2008.
- [2] **A. BOUGRINE, A. EL HICHOU, M. ADDOU, J. EBOTHÉ, A. KACHOUNA, M. TROYON**, Material Chemistry and Physics. 80 (2003) 438-445.
- [3] **K. Sonia**, « Propriétés physiques des composés ternaires élaborés par dépôts séquentiels des éléments (Cu/Ga/Se) », université Skikda, 2008.
- [4] **D. Louër**, journal de physique IV colloque C4, volume 6, (1996).
- [5] **H. FIAD**, « étude de l'influence de l'orientation du silicium et des recuits thermiques sur la formation de siliciures de nickel », mémoire de magister, université Constantine, 2009.
- [6] **H. Moualkia**, « Elaboration et Caractérisation de Couches Minces de Sulfure de Cadmium (CdS) », thèse de doctorat, université Constantine, 2010.
- [7] **L. Baghriche**, « Elaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde de Zinc obtenues par pulvérisation réactive et spray ultrasonique », mémoire de magister, université Constantine, 2006.
- [8] **F. YNINEB**, « Contribution à l'élaboration de couches minces d'Oxydes Transparents Conducteurs (TCO) », Mémoire de magister, Université Constantine, 2010.
- [9] **Z. Khaldi**, « Les caractérisations des couches minces par DRX et MEB », Mémoire de master, Université Mohammed Khaider, Biskra, 2011.
- [10] **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.
- [11] **N. Bouhssira**, « Elaboration et Caractérisation des Couches Minces d'Oxyde de Zinc par Evaporation », mémoire de magister, université Constantine, 2005.
- [12] **M. Attallah**, « Elaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde de silicium, obtenues par voie sol-gel », mémoire de magister, université Constantine, 2006.
- [13] **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 Mohammed Khaider, Biskra, 2010.



**Chapitre IV**  
**Résultats et discussions**

## IV. Introduction

L'objectif de ce chapitre est de présenter les résultats obtenus dans ce travail concernant l'élaboration et la caractérisation des couches minces de ZnS, par la technique spray ultrasonique. Nous avons étudié l'influence de la température et de la molarité de la solution sur les différentes propriétés structurales, morphologiques, optiques et électriques.

### IV.1 L'effet de la température sur les propriétés des couches de ZnS.

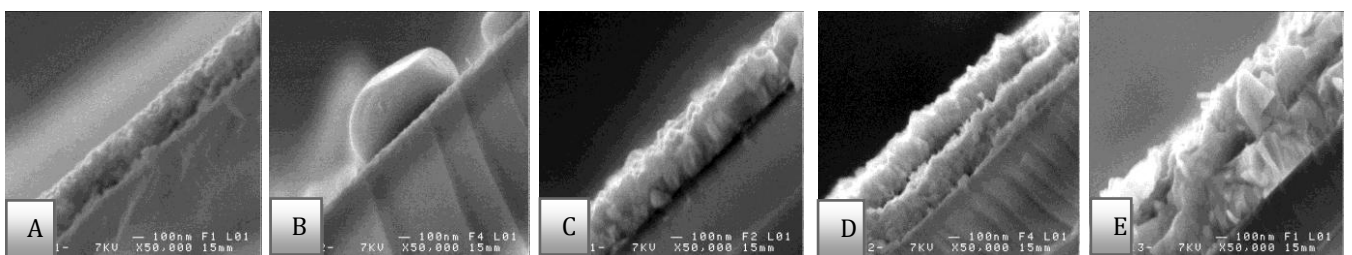
Dans cette étude, nous avons présenté les résultats de la série de la température qui à été variée entre 300 et 500°C.

#### IV.1.1 Propriétés structurales des couches minces de ZnS

##### IV.1.1.1 La vitesse de croissance

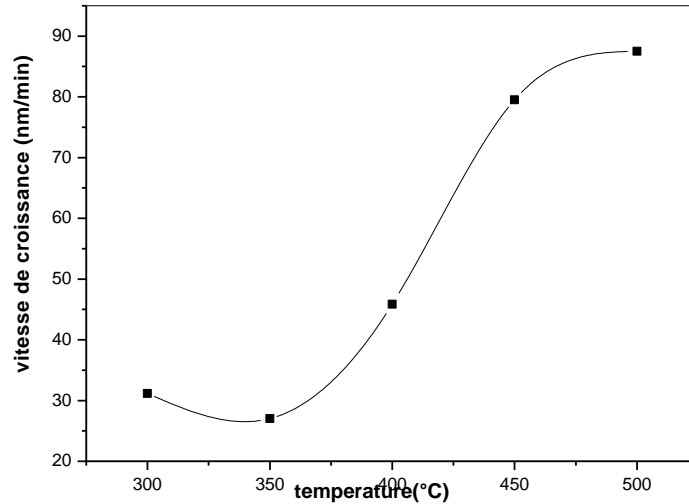
Dans cette partie nous allons présenter la variation de la vitesse de croissance des films en fonction de la température du substrat. La vitesse de croissance a été estimée en divisant l'épaisseur par le temps de dépôt.

Le calcul de l'épaisseur a été fait en se basant sur les images MEB comme il est montrées sur la figure IV-1 (comme nous l'avons montré dans le chapitre III).



**Figure IV.1 :** Morphologie des couches minces de ZnS utilisées pour le calcul de l'épaisseur.

Cette variation est présentée sur la figure IV-1.



**Figure IV.2 :** Influence de température du substrat sur la vitesse de croissance de la couche mince de ZnS.

De la figure (IV-2) on remarque que, la vitesse de croissance augmente généralement avec l'augmentation de la température du substrat.

Pour les deux premières températures 300°C et 350°C; on remarque que la vitesse de croissance presque saturé. Cette saturation est due à la faible température; qui a un effet sur l'énergie d'activation des espèces qui arrivent sur la surface du substrat, car les atomes ou les molécules qui arrivent sur la surface froide vont se coller directement aux points ou ils tombent parce qu'ils ne trouvent pas l'énergie thermique de laquelle ils acquies leurs énergie cinétique qui leurs permet de ce déplacer sur la surface à la recherche des sites moins énergétique pour les situé et former des liaisons chimiques entre eux. Alors cette cinétique diminue les réactions chimiques d'où la chute de la vitesse de croissance [1].

Tant que pour les températures 350°C et 450°C; on remarque que la vitesse de croissance augmente avec l'augmentation de la température, cette augmentation est probablement due à l'augmentation de la probabilité de la liaison (Zn-S) des espèces qui contribuent à la formation du film entre eux. C'est-à-dire cette augmentation est expliquée par l'augmentation de l'activation de la réaction sur la surface du substrat et la formation des couches.

Et à partir de la température de 450°C jusqu'à 500°C; on note une stabilité dans la vitesse de croissance, cette dernière est probablement due à la saturation dans la formation des

couches, qui peut être expliqué par la diminution de la masse transportée jusqu'à le substrat chauffé à des températures élevées.

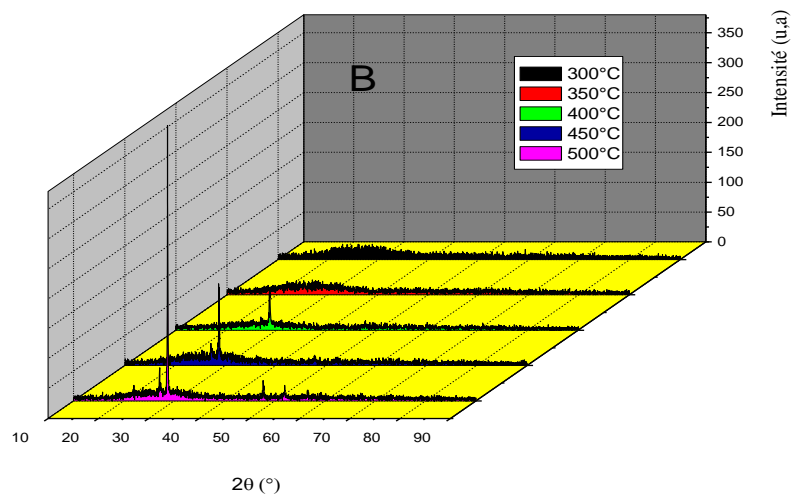
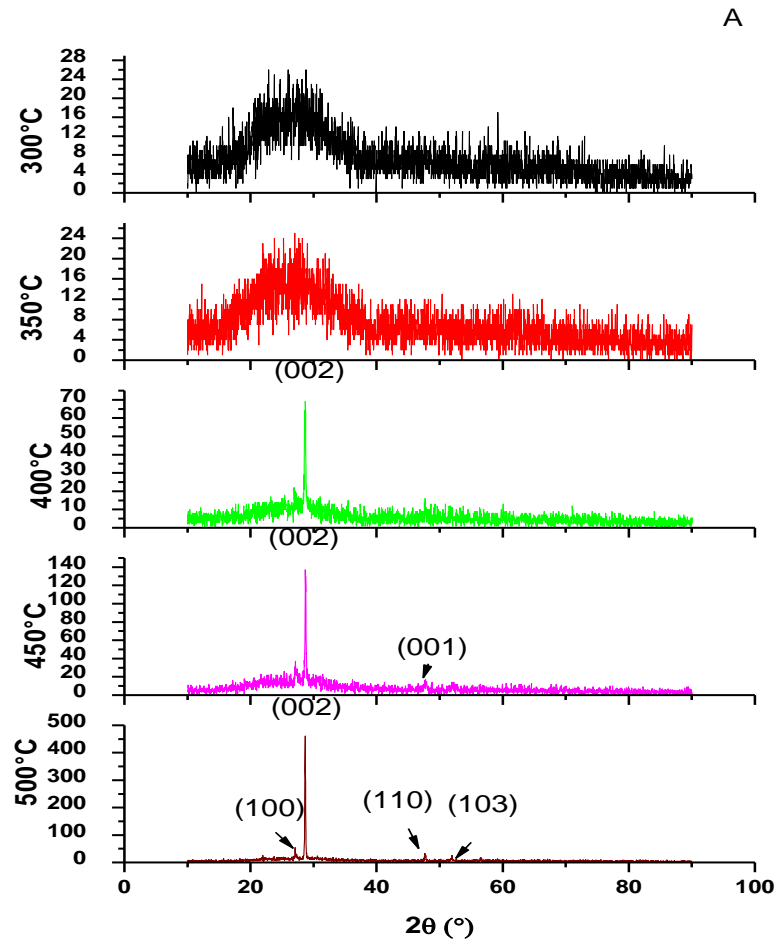
#### **IV.1.1.2. Propriétés structurales par D.R.X.**

La caractérisation structurale à été basée sur la diffraction des rayons X (DRX). Les spectres de diffraction par rayons X des films ZnS obtenus avec différentes températures de substrat sur la figure (IV.3). L'étude structurale nous à permis de tirer les informations suivantes :

Les films préparés avec des températures inférieures à 350°C sont amorphes, mais pour des températures des substrats supérieurs à 350°C les films représentent une bonne cristallisation, Ces résultats sont similaires à ceux obtenus par (B. Elidrissi, et A. Necmeddin Yazici) [2,3]. car l'ensemble des graphes présentent une orientation préférentielle suivant le plan (002) ce qui correspond à la direction de la structure hexagonale ( wurtzite) du ZnS [4,5].

Dans nos films, nous avons observé aussi d'autres orientations suivant les plans : (100), (002), (110), (103) [6].

On remarque aussi que l'augmentation de la température du substrat (de 400 à 450°C) est accompagnée par une croissance de la valeur de l'angle de diffraction  $2\theta$ , mais pour la température 500°C il ya eu une décroissance de la valeur de l'angle de diffraction  $2\theta$ , cette variation dans la valeur de  $2\theta$  donne lieu au décalage de la position du pic (002), qui est probablement causée par la manifestation des contraintes lors de la croissance de nos couches.



**Figure IV.3 :** Spectres de diffraction aux rayons X des couches minces de sulfure de zinc préparées à différentes températures (A: deux dimension, B: trois dimension).

Nos résultats ont été comparables à celle de fichier ASTM (American Society for Testing and Materials) de sulfure de zinc, représenté dans la figure (IV.4).

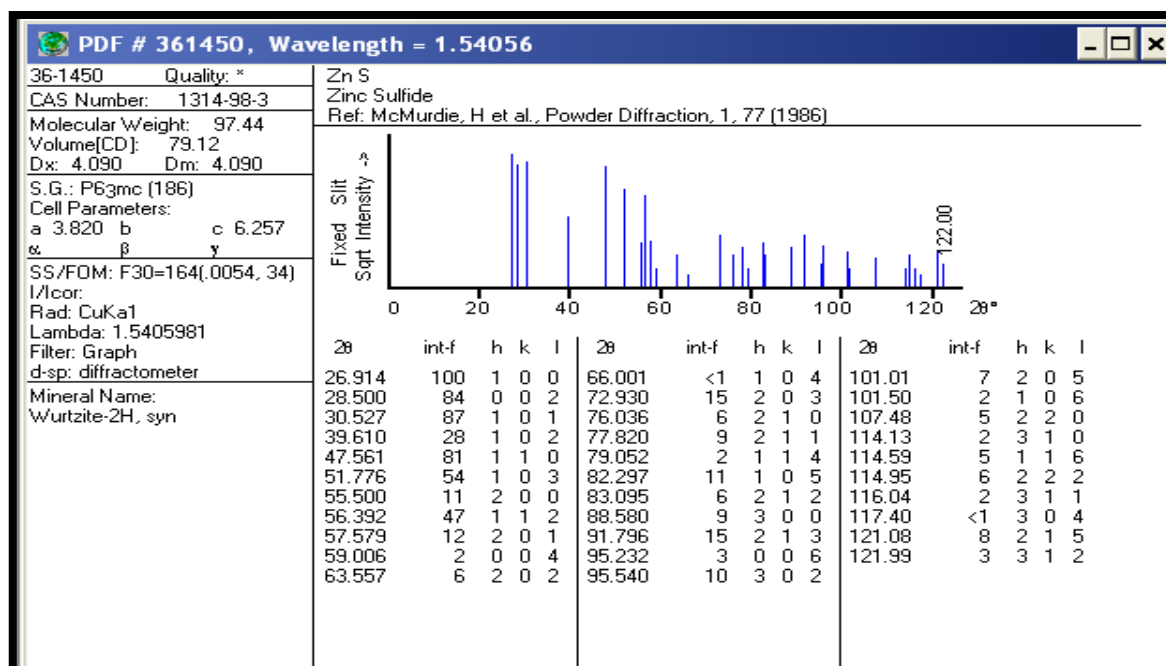


Figure IV.4: Fiche ASTM de ZnS [7].

Le tableau suivant résume les résultats obtenus :

Tableau IV-1 : Comparaison entre nos résultats et la fiche ASTM.

Échantillon	300°C	350°C	400°C	450°C	500°C
2θ (°)	-	-	28,6025	28,7064	28,6696
(hkl)	amorphe	amorphe	(002)	(002)	(002)
Intensité (counts)	-	-	70	140	80
Paramètres de maille (Å)	-	-	a=3,826, c=6,236	a=3,815, c=6,219	a=3,821, c=6,227
<b>Fichier ASTM</b>					
2θ (°)			(hkl)	Paramètres de maille (Å)	
28,87			(002)	a=3,820, c=6,257	

Comme on peut le voir, l'intensité des pics de diffraction des couches de sulfure de Zinc varie en fonction de la température du substrat, de plus le pic intense est celui de la



température 450°C. De plus les valeurs des constantes de maille sont proches à celles du fichier ASTM.

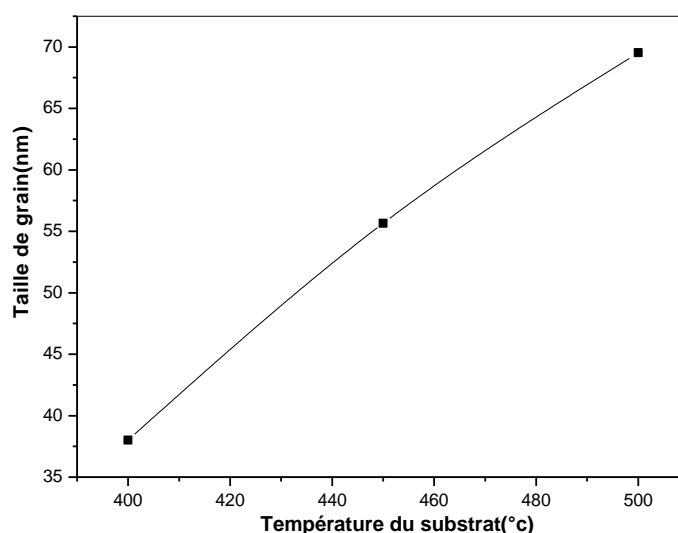
#### IV.1.1.3. la taille des grains

La taille de grain est déterminée à partir de la largeur à mi hauteur du pic le plus intense (002), et cela en appliquant la formule de Bragg. Les résultats sont résumés dans le tableau (IV.2).

**Tableau IV.2** : Variation de la taille des grains des couches minces de ZnS en fonction de la température.

T(°C)	2θ	Taille des grains D (nm)	(hkl)
300	-	-	-
350	-	-	-
400	28,6025	38,0048	(002)
450	28,764	55,6470	(002)
500	28,7031	69,5259	(002)

La variation de la taille des grains avec la température est représentée sur la figure IV-5.



**Figure IV.5** : la variation de la taille de grain de la couche mince de sulfure de zinc en fonction de la température du substrat.

Sur la figure IV.5, nous avons rapporté que la variation de la taille des grains augmente avec la température du substrat. Comme on peut le voir, l'augmentation de la température du substrat est accompagnée par l'élargissement de la taille des grains. Ceci est logique car l'augmentation de la température du substrat ou de traitement thermique sont toujours accompagnés par l'augmentation de la taille des grains (venkata et al) [8].

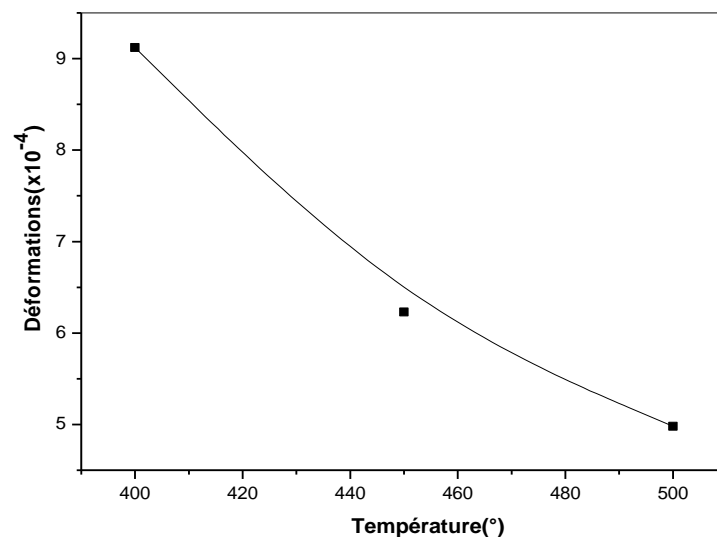
#### IV.1.1.4. Les contraintes et les déformations

Les contraintes sont les forces internes dans la matière. Le tableau (IV.3) montre les résultats de la variation des déformations intrinsèques des couches minces de ZnS à différente température.

**Tableau IV.3** : Variation des déformations des couches minces de ZnS en fonction de la température.

Temperature (°C)	300	350	400	450	500
$\varepsilon = \frac{\beta \cos \theta}{4}$	/	/	$9,12 \times 10^{-4}$	$6,23 \times 10^{-4}$	$4,98 \times 10^{-4}$

La figure IV.6 représente la variation des déformations en fonction de la température du substrat.



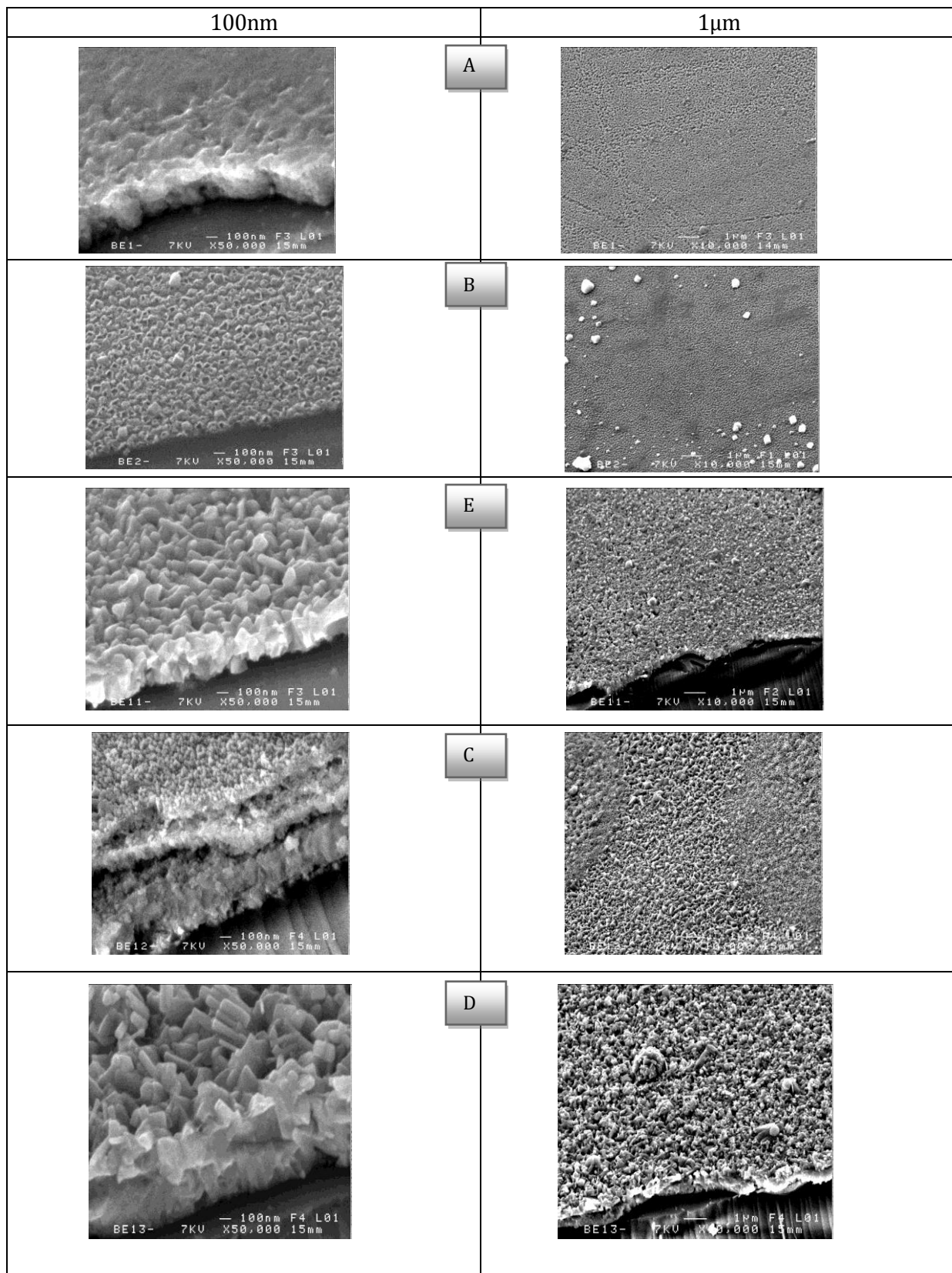
**Figure IV.6** : la variation des déformations des couches minces de ZnS en fonction de la température du substrat.

A partir de cette dernière en remarque que les déformations diminuent avec l'augmentation de la température, cette diminution est causée par l'augmentation de la taille des grains, car leur croissance engendre une diminution des joints de grains et donc une meilleure cristallisation [9].

#### **IV.1. 2. Propriétés morphologique des couches minces de ZnS par M.E.B**

Des images de la microstructure de nos couches obtenues par microscopie électronique à balayage (MEB) sont représentées dans les figures ci-dessous.

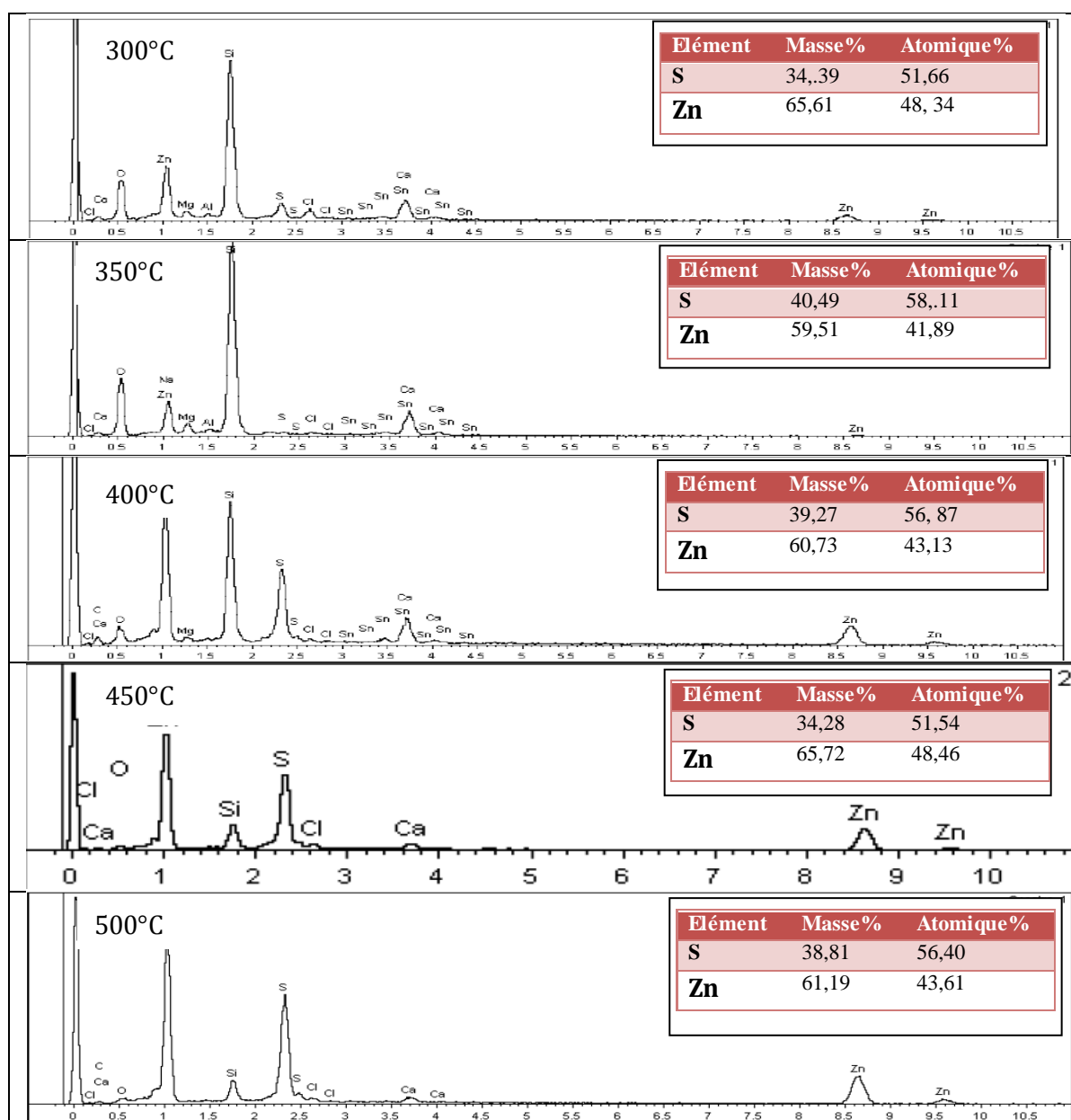
À partir de la figure IV-7, les films élaboré à 300, 350, 400, 450, et 500°C, représente un état de surface assez homogène, avec de petits cristallites uniforme, que les films sont bien adhérer à la surface du substrat, de plus on voit que nos films présentent une structure rugosité de surface des couches et compacte.



**Figure IV. 7:** La micrographie par MEB de surface des couches minces ZnS à différentes températures : A= 300°C; B = 350°C; C = 400°C; D = 450°C; E = 500

### IV.1.3. Analyse par EDS (spectroscopie à dispersion énergétique)

L'analyse par la technique EDS a été utilisée pour calculer la composition chimique des couches minces de ZnS. Les spectres EDS des couches de ZnS à différentes températures sont montrés dans la figure (IV.8). On observe la présence des pics des éléments constitutifs de notre matériau (Zn, S) d'un pourcentage variant autour presque de 45 à 55%, 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, K, , et O), mais avec très faibles quantités, ces derniers correspondent des éléments de substrat de verre et à l'air.



**Fig IV.8 :** Spectres EDS des couches minces de sulfure de zinc à différentes de Température de dépôt.

#### IV.1.4 Propriété optique des couches minces de ZnS

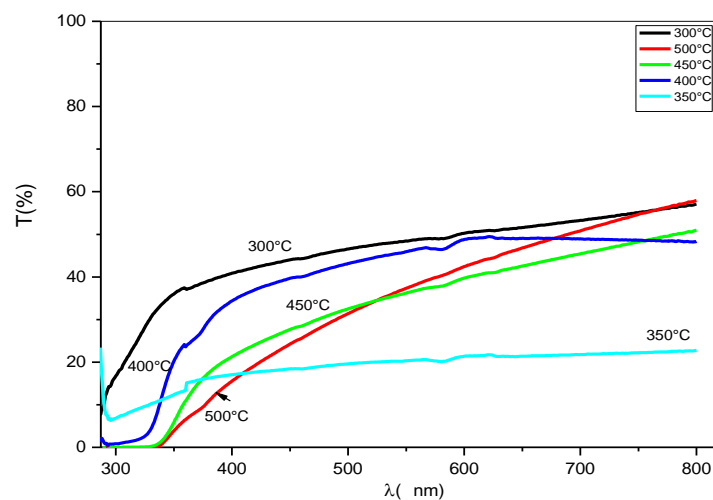
Dans cette partie, nous allons étudier par spectrophotométrie UV-VIS les propriétés optiques des couches minces de sulfure de zinc élaborées à  $T = 300, 350, 400, 450, 500^\circ\text{C}$  et  $t = 10$  mn.

##### IV.1.4.1 La transmittance des couches minces de ZnS

La figure IV-9 représente la variation de la transmittance en fonction de la longueur d'onde pour les échantillons préparés à différentes températures.

Les courbes montrent une transparence de l'ordre de 20% à 55%. La réduction de la transmittance pour la température  $350^\circ\text{C}$  est due à la rugosité de surface des films, car cette dernière engendre à l'interface film/air des réfractions des rayonnements, donc ces rayonnements seront diffusés dans plusieurs directions au lieu d'être réfléchis. On observe aussi l'absence des franges d'interférence

Aussi de ces spectres on peut dire que la transmittance des films de ZnS s'améliore lorsque la température des films augmente donc une cristallinité relativement mieux et faible défauts cristallins, comme les joints de grains et les dislocations. Le film déposé à  $500^\circ\text{C}$  représente un facteur de transmittance optique supérieure à 55% dans la région visible (700-800nm).

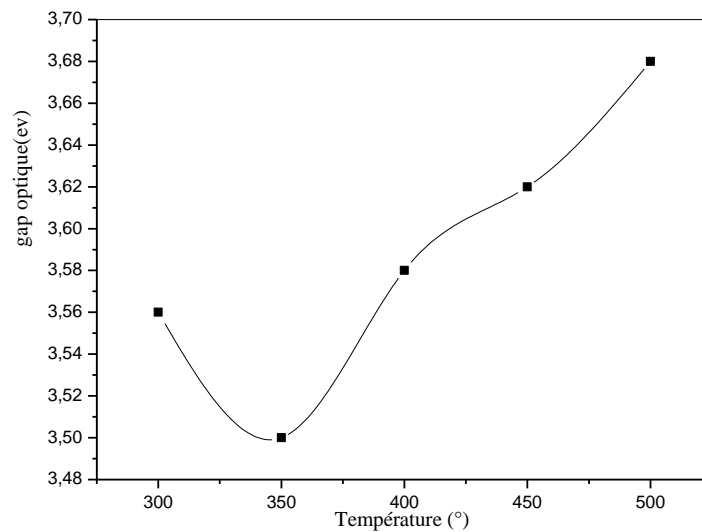


**Figure IV.9 :** Spectres de transmission de sulfure de zinc des films élaborés à différentes températures en fonction de longueur d'onde.

#### IV.1.4.2 Gap optique des couches minces ZnS

À partir des spectres de transmittance nous avons déduit les gaps optiques suivant la méthode décrite, en traçant  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de  $(h\nu)$ .

La figure (IV.10), présente la variation du gap optique en fonction des températures de substrat. Les valeurs des gaps obtenus varient entre 3,5 et 3,68eV selon les conditions d'élaborations. Généralement le gap des couches minces ZnS obtenus dans la littérature varie entre (3,5 – 3,7eV) [10].



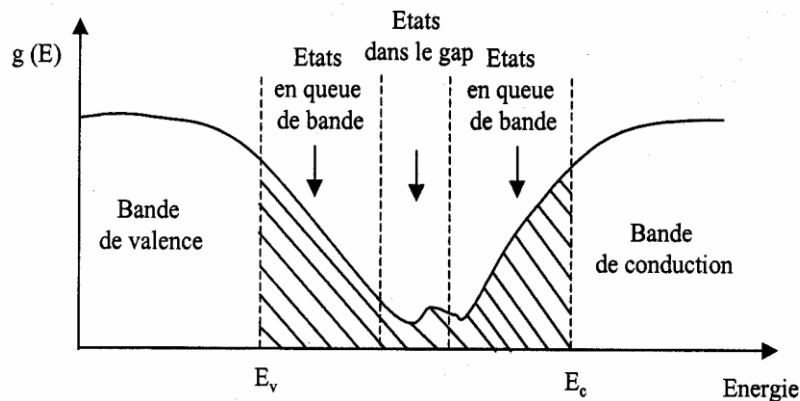
**Figure IV-10:** Variation du gap optique en fonction des différentes températures de substrat.

La (figure IV.10) que montre la variation du gap optique avec les différentes températures de substrat entre 300 et 500 °C des films. On remarque que le gap optique augmente avec l'augmentation de la température, cette augmentation est probablement dû à la minimisation des défauts et des impuretés provenant d'atomes interstitiels lorsque la température augmente.

L'augmentation d' $E_g$  peut aussi être corrélée avec la taille de grains dû à la formation des grains fins [11].

#### IV.1.4.3 Désordre (énergie d'Urbach)

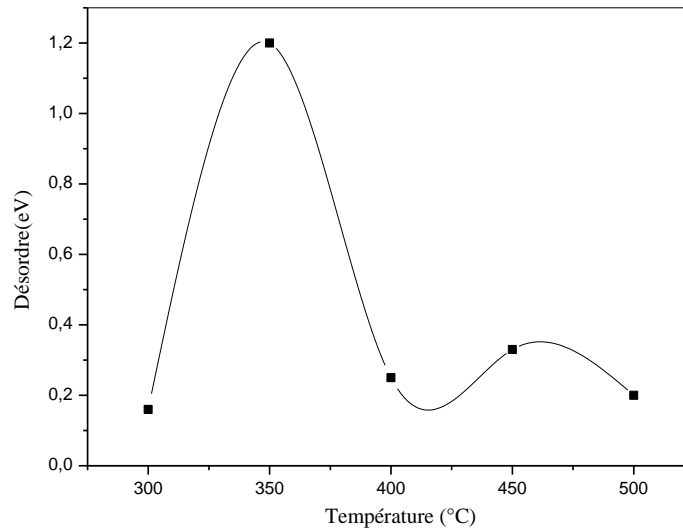
Le spray ultrasonique est une méthode de dépôt dans laquelle la croissance du film se fait par réaction pyrolytique. Dans cette situation, les atomes qui arrivent sur le substrat peuvent se coller au point de leur atterrissage. Par conséquent, les atomes dans le réseau du film ne sont pas généralement dans une position idéale, d'où l'apparition des écarts dans la largeur des liaisons Zn-S. Dans ce cas, les bords de bandes délimités par  $E_v$  et  $E_c$  du réseau cristallin seront étendus. On observe ce que l'on appelle des états localisés formés en queues de bande aux frontières de la bande interdite, dans la bande de valence ( $B_v$ ) et de conduction ( $B_c$ ). Pour des énergies supérieures à  $E_c$  et inférieures à  $E_v$ , se trouvent les états étendus (figure IV.11). Par ailleurs, la largeur de queue appelé aussi énergie d'Urbach est synonyme du désordre [12].



**Figure IV.11** : Fonction de distribution des états d'énergie dans les bandes [13].

À partir des spectres de transmittance nous avons déduit les désordres  $E_{00}$  dans les films de ZnS que nous avons représentés sur la Figure (IV.12).





**Figure IV-12:** Variation du désordre en fonction des différentes températures de substrat.

La courbe du désordre se divise en deux parties: la première partie de 300°C à 350°C, représente une augmentation du désordre avec l'augmentation de la température. Cette augmentation est due probablement à la structure des couches minces amorphe (voir la partie de l'étude structurale par DRX). Mais dans la deuxième partie 350°C à 500°C on note une diminution du désordre, car la température du substrat est élevée ce qui implique une meilleure cristallisation; C'est-à-dire que la formation des grains s'est amélioré ce qui induit moins de défauts (figure IV-6 les contraintes).

#### **IV.1.5. Propriété électrique des couches minces de ZnS**

Dans notre étude nous avons utilisé deux techniques de caractérisations électriques, par effet Hall et par la technique de deux pointes, mais dans les deux cas nous n'avons noté aucun passage de courant électrique, ce qui suggère que notre matériau est un isolant, d'où la nécessité d'autre étude pour l'amélioration de cette propriété importante.

## IV-2 L'effet de la molarité sur les propriétés des couches de ZnS

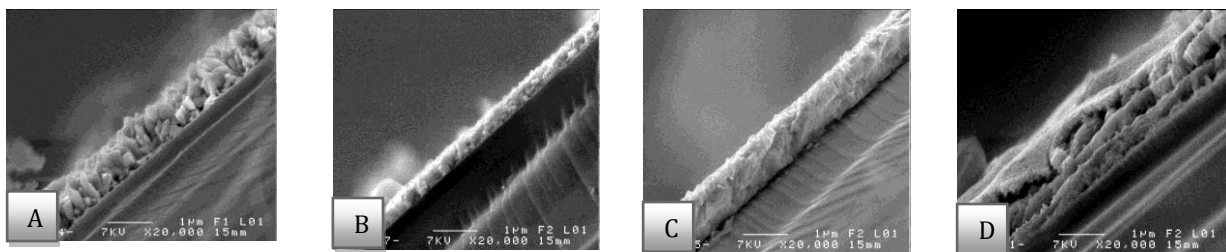
Dans cette partie, nous avons étudié l'effet de la molarité de la solution sur les caractérisations des couches minces de sulfure de zinc déposées à différentes molarités (0,05, 0,075, 0,1, 0,2 mol/l).

### IV.2.1 Propriétés structurales des couches minces de ZnS

#### IV.2.1.1 Variation de la vitesse de croissance

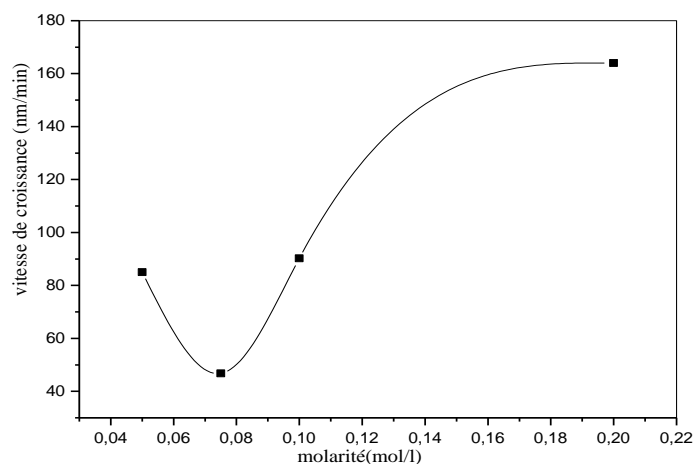
Dans cette partie nous allons présenter la variation de la vitesse de croissance des films en fonction de la molarité de la solution.

Le calcul de l'épaisseur a été fait en se basant sur les images MEB montrées sur cette figure :



**Figure IV.13 :** Morphologie des couches minces de ZnS utilisées pour le calcul de l'épaisseur.

Cette variation est présentée sur la figure IV-14.



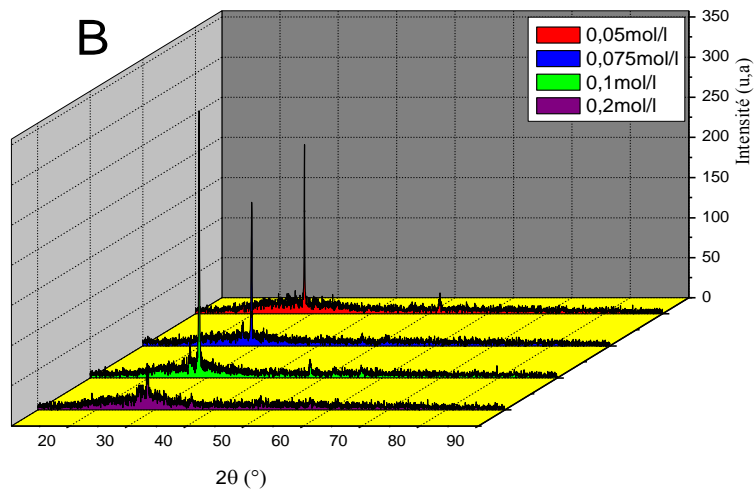
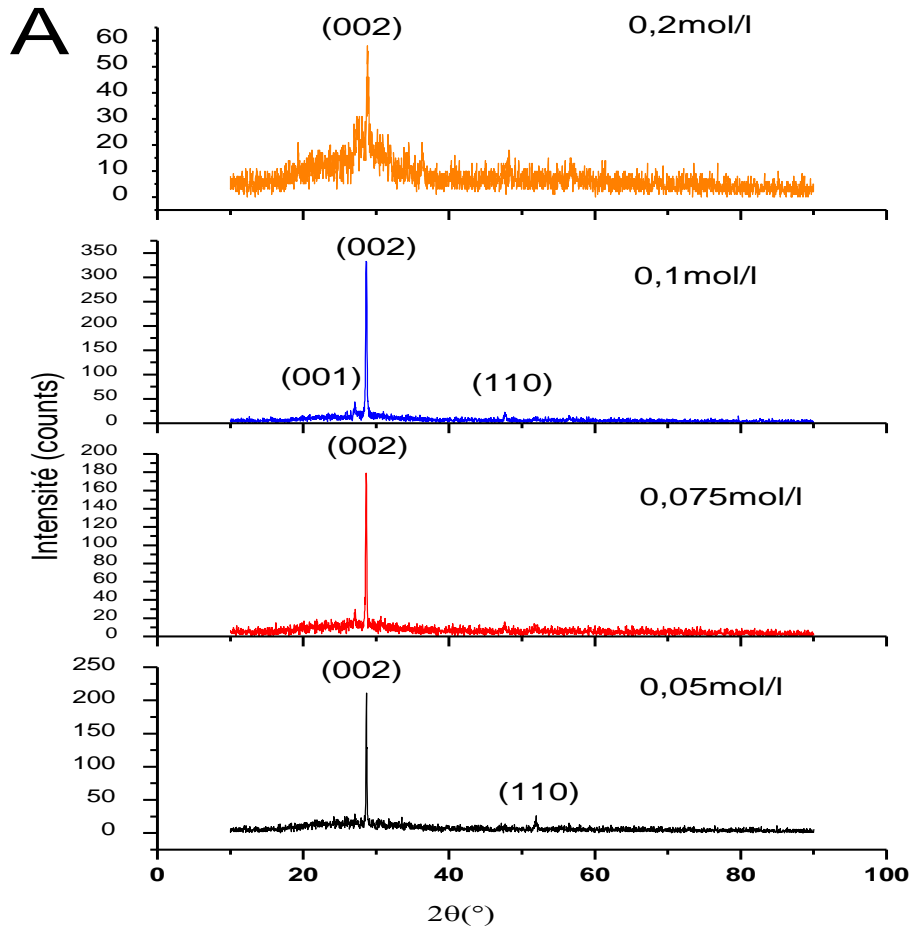
**Figure IV.14 :** Influence de la molarité de la solution sur la vitesse de croissance des couches de ZnS

À partir de la figure (IV-13), on remarque une augmentation de la vitesse de croissance avec l'augmentation de la molarité de solution. Cette influence est probablement due à l'augmentation de la probabilité de la liaison des espèces qui contribuent à la formation du film entre eux. Puisque la molarité diffère, l'augmentation de la concentration de zinc dans la solution qui induit à l'augmentation de liaison entre les atomes de soufre donc la cinétique de croissance et la formation du film élève.

#### **IV.2.1.2 Propriétés structurales par D.R.X.**

Les spectres de diffraction des rayons X des couches minces de ZnS sont présentés dans la figure (IV.15).

Dans ces spectres on remarque que l'ensemble des films sont fortement texturés, ils présentent une orientation préférentielle suivant la direction (002), cette direction indique que nos films sont cristallisés en structure hexagonale (wurtzite) [14].



**Figure IV.15** : Spectres de diffraction aux rayons X des couches minces desulfure de zinc préparées à différentes de molarité (A: deux dimension, B: trois dimension).

Nous avons comparé nos spectres avec ceux des fichier ASTM (American Society for Testing and Materials ) de sulfure de zinc, pour indexer les indices de miller (hkl), ce fichier est présenté dans la figure IV-3. Toutes les directions observées sont proches aux résultats dans la fiche ASTM de sulfure de zinc. Le tableau suivant regroupe les résultats obtenus :

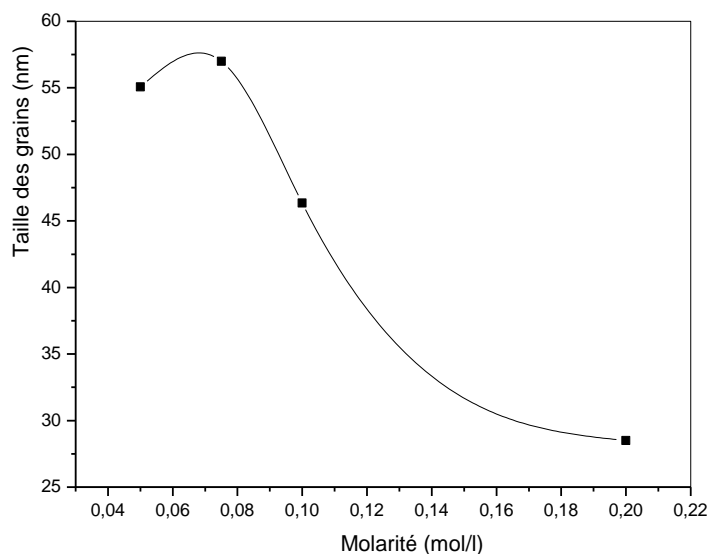
**Tableau IV.5 :** Comparaison entre nos résultats et la fiche ASTM

<b>Échantillon</b>	<b>0.05mol/l</b>	<b>0.075mol/l</b>	<b>0.1mol/l</b>	<b>0.2mol/l</b>
<b>2θ (°)</b>	28,667	28,649	28,779	28,626
<b>(hkl)</b>	(002)	(002)	(002)	(002)
<b>Intensité (counts)</b>	225	180	350	60
<b>Paramètres de maille (Å)</b>	a=3,820, c=6,228	a=3,823, c=6,231	a=3,823, c=6, 231	a=3,803, c=6,219
<b>Fichier ASTM</b>				
<b>2θ (°)</b>	<b>(hkl)</b>		<b>Paramètres de maille (Å)</b>	
<b>28,87</b>	(002)		a=3,820. c=6,257	

Dans ce tableau ; l'intensité des pics de diffraction varie en fonction de la molarité de la solution, elle devient maximale quand la molarité de la solution est égale à 0.1 mol/l.

#### IV.2.1.3. La taille des grains

La variation de la taille des grains avec la molarité est représentée sur la figure (IV.16), en remarque que la taille des grains diminue avec l'augmentation de molarité, elle passe de 55nm à 28,5nm.



. **Figure IV.16** : variation la taille des grains de la couche mince de ZnS en fonction de la molarité

Dans un premier lieu en remarque une augmentation dans la valeur de la taille des grains de 55,06nm, 56,98 nm pour la variation de la molarité de 0,05 , 0,075 mol/l, qui peut être expliqué par le fait que la plu part des atomes de Zn sont liés avec les atomes de S. Mais au-delà de 0.075mol/l on remarque que la taille des grains diminue, car la molarité de zinc et le soufre dans la solution sont différentes , C'est-à-dire l'augmentation de la concentration de zinc dans la solution, donc les atomes de zinc occupé une position des défauts sur la surface, ce qui induit la diminution de la taille des grains

**Tableau IV.6** : Variation de taille des grains des couches minces de ZnS en fonction de la molarité.

<b>M(mol/l)</b>	<b>2θ ( °)</b>	<b>Taille des grains D (nm)</b>	<b>(hkl)</b>
<b>0,05</b>	28,6676	55,06	(002)
<b>0,075</b>	28,6267	56,98	(002)
<b>0,1</b>	28, 6499	46,36	(002)
<b>0,2</b>	28,7795	28,51	(002)

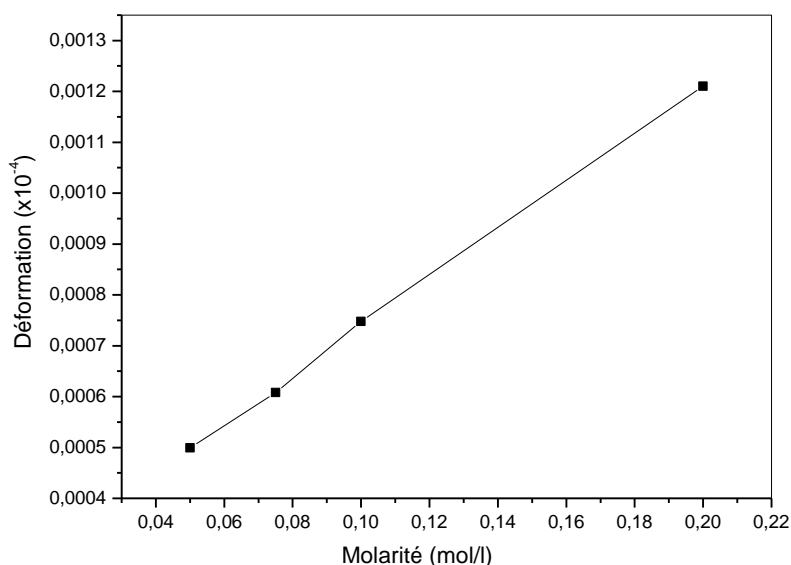
#### IV.2.1.4 Les contraintes et la déformation

Le tableau (IV.7) représente les résultats des déformations de nos couches minces élaboré à différentes molarité de solution.

**Tableau IV.7:** Variation des contraintes différentes de la couche mince de ZnS en fonction de la molarité.

Molarité (mol/l)	0,05	0,075	0,1	0,2
$\varepsilon = \frac{\beta \cos \theta}{4}$	$4,99 \times 10^{-4}$	$6,08 \times 10^{-4}$	$7,48 \times 10^{-4}$	$1,21 \times 10^{-3}$

Dans la figure (IV.17) nous avons représenté la variation des déformations des couches de ZnS en fonction de la molarité de solution :



**Figure IV.17 :** Variation des déformations en fonction de la molarité de la solution.

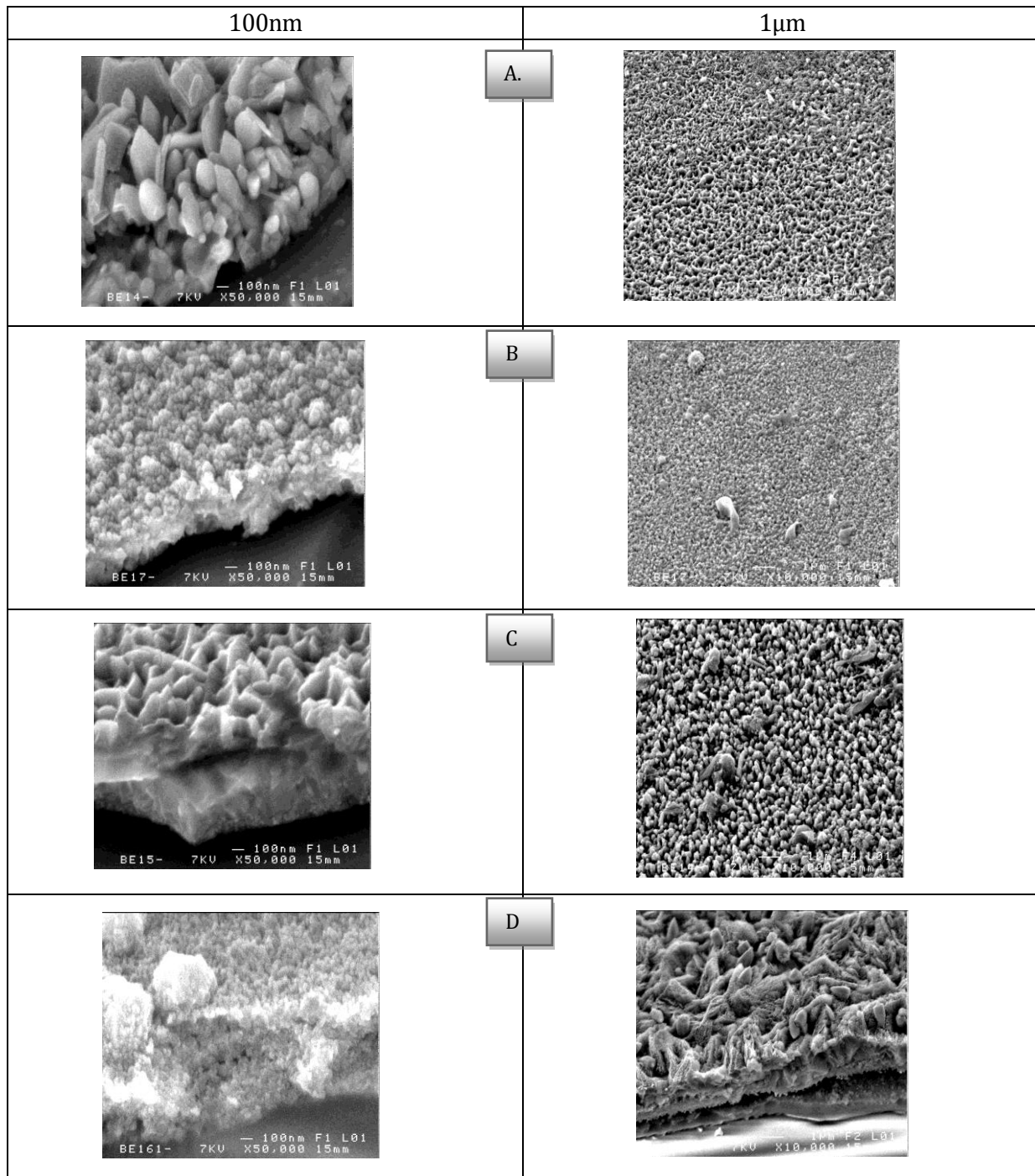
On remarque que les déformations ont une variation inverse à celle des tailles des grains, car tant qu'il y a une diminution dans la taille des grains qui induit l'augmentation des joints des grains donc il y aura une augmentation dans les valeurs des déformations.

Et dû fait que les déformations ont une variation proportionnel a celle des contraintes donc on peut déduire que les contraintes augmente avec l'augmentation de la molarité.

## IV.2. 2 Propriétés morphologique des couches minces de ZnS par M.E.B

Une étude microstructurales de nos couches obtenues par microscopie électronique à balayage (MEB) sont représentées dans les figures ci-dessous.

La figure montre que les films sont de la même morphologie. Pour toutes les valeurs de molarité utilisées, l'état de surface est homogène, compacte et granulaire.



**Figure IV.18 :** Analyse micrographies de surface par MEB de la couche mince de sulfure de zinc déposé à différentes molarité (A: 0.05, B: 0.075, C: 0.1, D: 0.2mol/l).



### IV.2.3. Analyse par EDS (spectroscopie à dispersion énergétique)

L'analyse par la technique EDS a été utilisée pour calculer la composition chimique de nos couches. La figure (IV.19) montre les spectres EDS des couches minces de ZnS à différentes molarités obtenue par la méthode de spray ultrasonique. On observe sur ses diagrammes la présence des pics des éléments constitutifs de notre matériau (Zn et S) d'un pourcentage variant suivant la molarité, ce qui confirme d'un côté l'influence de la molarité sur nos dépôts et d'un autre côté, que les couches élaborées sont des couches de ZnS. Aussi à côté de ces deux éléments en remarque la présence d'autres éléments comme le (Si, Mg, K, Al, Ca, et O), mais avec très faible quantité, ces derniers correspondent aux substrats de verre et à l'air.

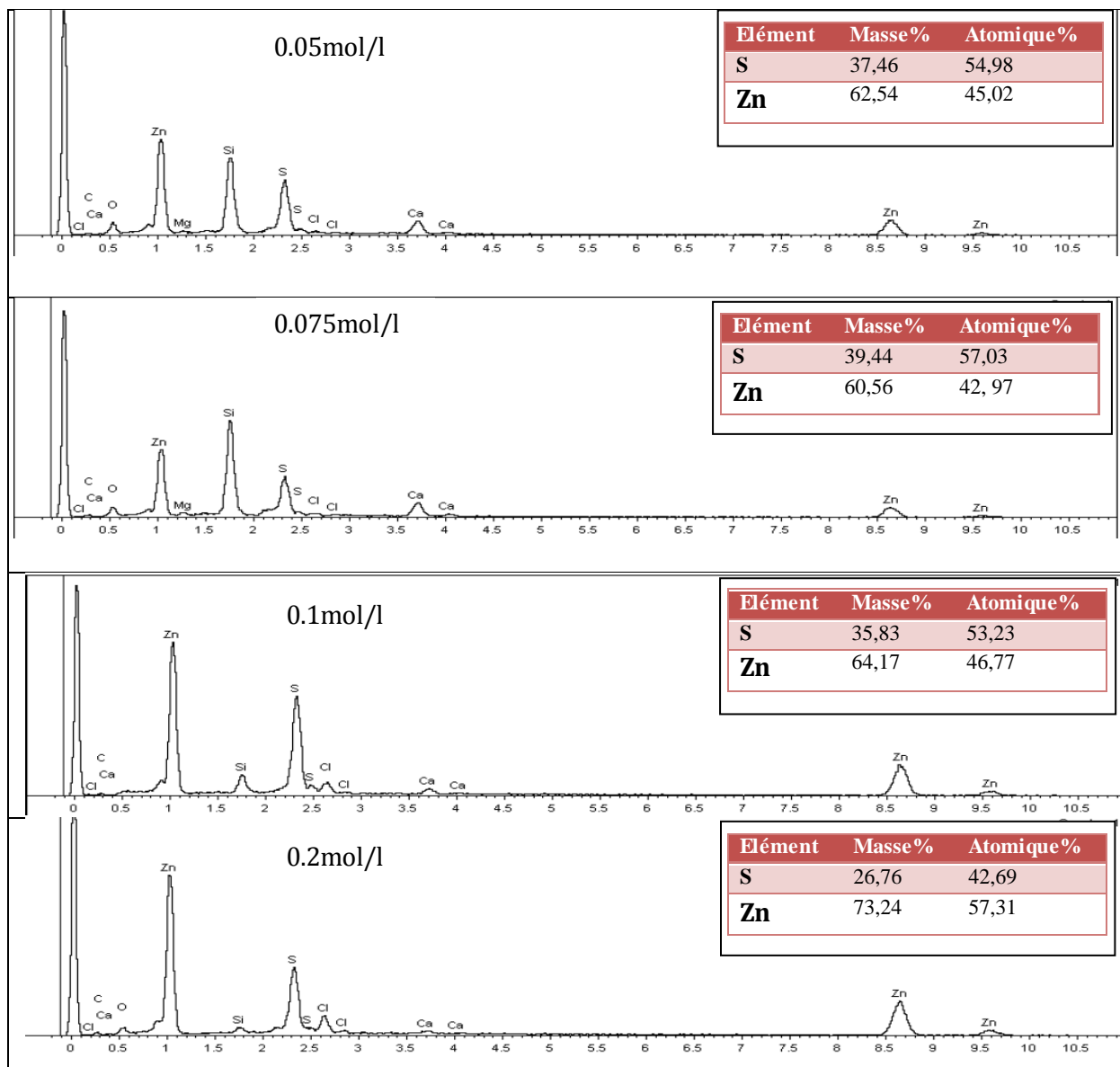


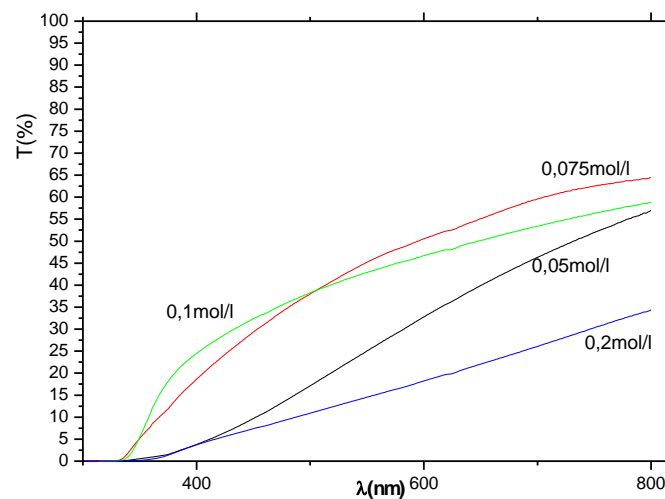
Figure IV.18 : Analyse par EDS des couches minces à différentes de molarités.

## IV.2.4 Propriété optique des couches minces de ZnS

### IV.2.4 .1 Transmittance des couches minces de ZnS

Les spectres de transmittance optique des films minces de ZnS déposés à différentes molarité, ont été enregistré en fonction de la longueur d'onde dans la gamme 300-800 nm et sont présentés sur la figure (IV.20).

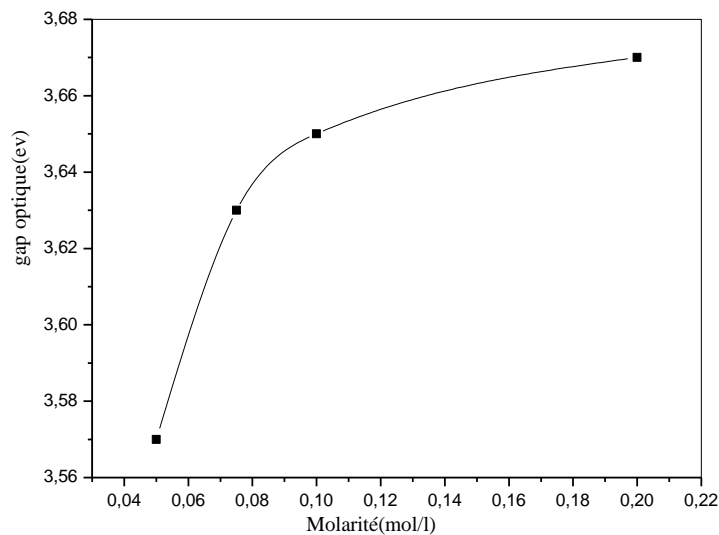
On observe que la transmittance augmente [55%-65%] avec l'augmentation de la molarité dans la gamme (0,05 – 0,075 mol/l), puis elle diminue en 35% . Cette variation peut s'expliqué par, la structure de surface de nos couches (voir la partie de l'étude morphologique IV-18), qui induit une réflexion et réfraction des rayonnements, et donc la chute de la transmission et aussi ce résultat peut être expliqué par la croissance de l'épaisseur du film provient de l'augmentation du nombre des molécules (loi de Beer-Lambert) [15].



**Figure V.20:** Spectres de transmittance optique des film de ZnS élaborés avec à différentes molarité.

#### IV.2.4.2 Gap optique des couches minces de ZnS

Sur la figure IV-21 nous avons représenté la variation du gap optique en fonction de la molarité.



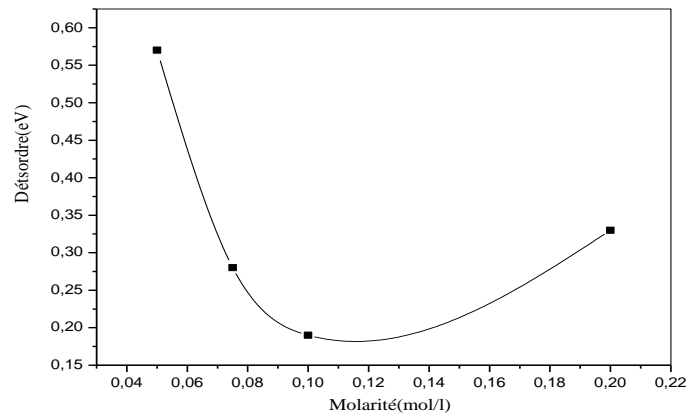
**Figure IV.21** : variation de gap optique de la couche mince ZnS en fonction de la molarité.

Nous avons remarqué que le gap optique augmente avec l'augmentation de molarité puis il y a une saturation après la molarité 01 mol/l, cette augmentation probablement à l'augmentation des porteurs libres car avec l'augmentation de la concentration de la solution il y a plus d'atomes de zinc en position interstitiel c'est ce qui génère plus d'électrons libres d'où l'augmentation de  $E_g$ . Les porteurs de charges induits en plus dans les couches remplissent des bandes d'énergie située juste au-dessus de la bande de conduction provoquant ainsi un élargissement du gap optique qui est décrit comme la différence d'énergie entre la bande de valence et la bande de conduction c'est l'effet de «Burstein-Moss» [15.16,17].

Il a été montré que la réduction de la taille de cristallite dans un semiconducteur à Large gap réduit le gap optique [18].

#### IV.2.4.3 Désordre (énergie d'Urbach)

Sur la figure IV-21 nous avons représenté la variation du désordre en fonction des différentes molarités.



**Figure IV.22 :** variation du désordre de ZnS en fonction de la molarité

La figure montre que le désordre diminue généralement avec l'augmentation de la molarité. Et si on compare sa variation avec celle du gap on constate qu'ils ont une variation inverse. Le désordre est caractérisé par la largeur des queues de bande, tant que le gap est l'écart énergétique entre les deux bandes de queues de bandes par conséquent une réduction du désordre est accompagnée par un élargissement du gap optique [19].

#### IV.2.5 Propriété électrique des couches minces de ZnS

Les propriétés électriques des couches minces de ZnS déposées à différentes molarités ont été caractérisées par deux techniques (comme nous avons déjà dit dans le chapitre précédent).

Dans notre laboratoire, nous avons utilisé la manipe de l'effet Hall (comme il est illustré dans le 3<sup>ème</sup> chapitre), mais nous n'avons remarqué aucun passage du courant électrique lors de l'expérience, ce qui suggère que nos couches sont isolantes. Pour confirmer ses résultats nous avons utilisé une 2<sup>ème</sup> technique de caractérisation, qui est la technique de deux pointes, mais nous avons noté les mêmes résultats. Et comme il est bien connu, la conductivité électrique des films de ZnS est très faible et leur résistivité est bien élevée

(~70000 cm), Olsen et al [20]. Donc une étude pour améliorer ses résultats est indispensable, car les résultats obtenus ne répondent pas aux applications désirées.

### *Référence de chapitre IV*

- [1] ع. عطايف، « ترسيب و تشخيص شرائح نيتريد السيليبيوم الالامتلور»، أطروحة دكتوراه دولة، جامعة محمد خيضر-بسكرة، 2005.
- [2] B. Elidrissi, M. Addoua, M. Regragui, A. Bougrine, A. Kachouane, J.C. Bernède *b-Materials Chemistry and Physics* 68 (2001)175–179.
- [3] A. Necmeddin Yazici, Mustafa O. ztas-, Metin Bed'ir, *Journal of Luminescence* 104(2003) 115–122.
- [4] I. Altma, I.Polatb, E Bacaksızb, M Sokmena, *Applied Surface Science* 258(2012)4861–4865.
- [5] W. Daranféd, M.S. Aida, A. Hafdallah, H. Lekiket, *Thin Solid Films* 518 (2009) 1082–1084.
- [6] E. Turan, M. Zor, A. Senol Aybek, M. Kul- *Physica, B* 395(2007) 57–64.
- [7] McMurde, Het al. *Powder diffraction*, 1(1986)77.
- [8] Y.P. Venkata Subbaiah, P. Prathap, K.T. Ramakrishma Reddy. *Applied Surface Science* 253 (2006) 2409-2415.
- [9] K. R.MURALI, S. KUMARESAN, *Chalcogenide Letters* 6-1(2009)17 – 22.
- [10] A. Fathy, M. Ichimura , *Solar Energy Materials & Solar Cells* 87(2005)747–756.
- [11] H.K. Sadekar N.G. Deshpande, Y.G. Gudage, A. Ghosh, S.D. Chavhan, S.R. Gosavi, Ramphal Sharma *Journal of Alloys and Compounds* 453(2008)519–524.
- [12] **F.YNINEB** « Contribution à l'élaboration de couches minces d'Oxydes Transparents Conducteurs (TCO) », Mémoire de magister, Université Mentouri Constantine, 2010.
- [13] **O.Daranfad** « élaboration et caractérisation des couches minces de sulfure de zinc préparées par spray ultrasonique » mémoire de magister université -Constantine.
- [14] X. Wang, Q. Zhang, B. Zou, A. Lei, P.Ren, *Applied Surface Science* 257(2011)10898–10902.
- [15] **S. Rahman** « Élaboration et caractérisation de couche mince d'oxyde de zinc par spray et magnétisme » Thèse de doctorat, université Biskra, 2008.
- [16] E.Busrtein ,*Physique Revieu* 93(1954)632-633.
- [17] Moss,*Proceedings of the physical Society London*, B76(1954)775-782.
- [18] L.Brus, *J. Phys. Chem.* 80 (1984) 4403
- [19] N. F. MOTT, E. A. DAVIS. *Electronic Processes in Non-Crystalline Materials* Clarendon-Press, Oxford 1971.

[20] L.C. Olsen et al, « Vacuum evaporated conducting ZnS films, » Appl. Phys. Lett. Vol. 34, 8, pp. 528-529, 1979.

*Conclusion générale*



## *Conclusion générale*

Le travail présenté dans ce mémoire est; l'effet de la température du substrat et la molarité sur les propriétés des couches minces de sulfure de zinc déposé par spray ultrasonique. Dans le but d'investiguer l'influence des paramètres de dépôt (température de substrat et la molarité de solution ) sur les propriétés structurales, morphologiques, optiques et électriques, nous avons élaboré deux séries de dépôt des films avec différents conditions à savoir la température du substrat (de 300°C à 500°C) et la molarité (de 0.05 mol/l à 0.2 mol/l).

Dans une première étape nous avons élaboré des couches minces de ZnS à différentes de température du substrat et une molarité fixé à 0.1 mol/l, suivi d'une étude structurale qui a montré que les films préparés avec des températures inférieures à 350°C sont amorphes, et ceux élaboré à des températures supérieurs à 350°C ont montré une structure polycrystalline, avec une orientation préférentielle suivant la direction (002) qui correspond à la direction de la structure hexagonale (wurtzite) du ZnS. La variation de la taille des grains (38nm–69.53nm) montre que la température influe sur cette dernière.

L'étude de la morphologie par microscopie électronique à balayage (MEB), a montré que les films sont composés de cristallites uniformes avec une structure adhérent sur la surface de substrat.

La caractérisation optique montre que nos couches ont une moyenne de transmittance de l'ordre de [20%- 55%]. À partir des mesures de transmission nous avons déduis le gap optique des films, les valeurs obtenues varie de 3.5eV à 3.67eV, et pour le désordre il varie de 0.16eV à 0.21eV.

Dans la deuxième série la molarité à été variée de 0,05 mol/l à 0,2mol/l, on fixant la température à 450°C. Les couches obtenu dans cette série on été caractérisé par différentes techniques. Pour la caractérisation par DRX, elle nous à permis de déduire que nos films sont fortement texturés suivant la direction (002), qui correspond à la structure hexagonale, et que la taille des grains est variée décroissance entre [55nm et 28.5nm].

La caractérisation morphologique par MEB, montre que la surface est granulaire, rugueuses et compacte.

La caractérisation optique par spectroscopie UV-VIS montre que nos films ont une transparence de l'ordre de [35%-65 %] suivant la molarité et le gap optique est varié entre 3.57 eV et 3.67 eV, et pour le désordre il varie de 0.65eV à 0.33eV.

Pour la caractérisation électrique des deux séries, les résultats n'ont été pas assez satisfaisantes, car pour tout les films (les deux série) nous avant noté aucun passage du courant électrique malgré, que cette caractérisation à été faite par deux techniques différentes et plusieurs fois, ce qui implique que nos couches sont isolantes.

On remarque que la couche déposé a température  $T=450^{\circ}\text{C}$ , ces la meilleure de couche mince dans la primaire série selon ces propriétés. Et pour la deuxième série que la couche déposé a la molarité  $0,075\text{ mol/l}$  à donné généralement bon résultat entre les autres des couches minces de ZnS.

Donc une étude pour amélioré ses résultats est indispensable, car les résultats obtenu ne répond pas aux applications désiré.

## تأثير درجة حرارة المسند و المولارية علي خصائص الشرائح الرقيقة لكبريتيد الزنك مرسب بواسطة الرش الفوق الصوتي

في هذا العمل حضرت شرائح رقيقة لكبريتيد الزنك (ZnS) باستخدام طريقة الرش الفوق الصوتي علي مساند من الزجاج، الهدف من هذا العمل هو دراسة تأثير المولارية و درجة حرارة المسند علي خصائص هذه المادة. بعدها قمنا بعملية التشخيص بعدة تقنيات لمعرفة الخصائص البنيوية والضوئية والكهربائية. ولهذا قسمنا هذه العمل إلى جزئين، **السلسلة الأولى**: تغيير درجة حرارة المسند الزجاجي من 300°م إلى 500°م مع تثبيت باقي الوسائط مثل تركيز المحلول و مدة الترسيب (0.1 مول/ل، 10د)، **السلسلة الثانية**: تغيير تركيز المحلول المرسب من 0.05 مول/ل إلى 0.2 مول/ل مع تثبيت باقي الوسائط مثل درجة حرارة المسند و مدة الترسيب (450°م ، 10د).

انعراج الاشعة السينية سمح لنا بدراسة الخصائص البنيوية، في درجة الحرارة الضعيفة تكون لا بلورية وفي الحرارة المرتفعة تكون متبلورة، و من خلال اطياف الاشعة السينية قمنا بحساب حجم الحبيبات و التشوه المتكون في هذه الشرائح. وبواسطة المجهر الالكتروني الماسح تعرفنا علي طبيعة السطح. الخصائص الضوئية حققت بالمطيافية المرئية و الفوق بنفسجية في المجال 300-800 نانومتر الخصائص الكهربائية حققت بواسطة تأثير هول و تقنية النقطتين و سمحت لنا بالاستنتاج أن العينات عازلة.

**الكلمات الدالة:** الشرائح الرقيقة، كبريتيد الزنك (ZnS)، الرش الفوق الصوتي، انعراج الاشعة السينية، الخصائص الكهربائية، الخصائص الضوئية، الخصائص البنيوية.

### L'effet de la température du substrat et de la molarité sur les propriétés des couches minces de sulfure de zinc déposées par spray ultrasonique.

Dans ce travail nous avons élaboré des couches minces de sulfure de zinc par spray ultrasonique sur des substrats de verre. L'objectif de ce travail est d'étudier l'effet de la molarité et de la température du substrat sur les propriétés de ce matériau. Pour ceci nous avons analysées nos couches par diverses techniques: structurale, morphologique, optique et électrique; on divisant notre étude sur deux parties. **La première série** : Changement de la température du substrat de verre de 300°C jusqu'à 500°C, et les autres paramètres fixe, tels que la molarité de la solution et le temps de dépôt (0.1mol/l, 10min). **La deuxième série** : variation de la molarité de la solution de 0.05 mol/l jusqu'à 0.2mol/l en même temps les autres paramètres fixe, par exemple la température et le temps de dépôt (450°C, 10min).

La caractérisation structurale des films par D.RX a montré que les films sont amorphe à la température inférieure à 350°C, et que leurs structure est poly cristalline à la température supérieur 350°C, cette étude nous à permis aussi de calculer la taille des grains et les déformations. Et la microscopie électronique à balayage nous à permis de connaître la nature de la surface de nos couches. La caractérisation optique des films a été réalisée à l'aide de la spectrométrie UV-Visible dans la gamme spectrale allant de 300 nm à 850 nm. L'analyse des spectres de transmittance nous à permis de déterminer le gap et le désordre des films. La caractérisation électrique faite par l'effet Hall et la technique de deux pointes, nous à permis de déduire que nos couches sont isolantes.

**Mots Clés:** Couche mince, sulfure de zinc (ZnS), Spray Ultrasonique, Diffraction de rayon X, Caractérisation structurale, Caractérisation optique et Caractérisation électrique.

### Substrate temperature and molarity effect on thin films of zinc sulfide properties, deposited by ultrasonic spray

In the present work, we have deposited a set of ZnS thin films on the glass substrate. The objective of this study is to investigate the effect of the molarity and substrate temperature on the properties of this material. These layers were characterized by various techniques such as the: structural, morphological, optical and the electrical characterization. Therefore we have divided this study in two parts. In **the first part**; we have varied the substrate temperature from 300°C to 500 °C, with fixing the rest of the parameters, such as solution molarity and the time of deposition (0.1mol/l, 10min). But in **the second part** we have Change the molarity of the solution from 0.05mol/l to 0.3mol/l, with fixing the rest of the factors, such as substrate temperature and duration of deposition (450°C, 10min)

The structural characterization of the films by X-ray diffraction has permit us to deduce that the films are amorphous at the temperatures lower then 350°C and poly crystalline at the temperatures higher than this value. Also through the X-ray spectra, we have calculated the grain size and deformation. And by scanning electron microscope we have studied the nature of the surface. The optical characterization of deposited films was carried out using UV-Vis spectrometry in the spectral range 300-850 nm. The analysis of the transmittance spectra allows us to deduce the optical band gaps and the urbach energy. The electrical characterization obtained by Hall effect and two points, allow us to deduce that we have obtained an insulating layer.

**Keywords:** Thin Films, zinc sulfide (ZnS), Spray Ultrasound, XRD, optical characterization, structural characterization and electrical characterization.