

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

UNIVERSITE LARBI BEN M'HIDI – OUM EL BOUAGHI
FACULTE DES SCIENCES EXACTES ET DE, SCIENCES DE LA NATURE ET DE LA VIE
DEPARTEMENT DES SCIENCES DE LA MATIERE

N°d'ordre:.....

Série:.....

Thèse

En vue de l'obtention du

DOCTORAT LMD en PHYSIQUE

SPECIALITE:

PHYSIQUE DES SEMI-CONDUCTEURS ET MATERIAUX

Thème:

Préparation et caractérisation de couches minces de sulfure de cadmium pour des applications photovoltaïques

Présentée par:

Halima CHERIET

Soutenue le 13/06/2023

Directrice de thèse: Prof. H. MOUALKIA

Devant le jury :

Présidente :	C. AZIZI	Prof. Université Larbi Ben M'hidi – Oum El Bouaghi
Rapporteur :	H. MOUALKIA	Prof. Université Larbi Ben M'hidi – Oum El Bouaghi
Examineurs :	M. HEMISSI	M.C.A Université Ferhat Abbas – Setif-1
	L. HAMICI	M.C.A Université Larbi Tébessi – Tébessa
	D. RECHEM	Prof. Université Larbi Ben M'hidi – Oum El Bouaghi

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

[وقل اعملوا فسيرى الله عملكم ورسوله والمؤمنون
وستردون إلى عالم الغيب والشهادة فينبئكم بما كنتم
تعملون].

سورة التوبة الآية: 104

Dédicace

*Louange à Allah le Tout Puissant de m'avoir donné la santé, la
volonté et la patience pour réaliser ce travail.*

AL HAMDOU LI ALLAH

Je dédie cette thèse

*À ma mère et mon père pour leurs affections et amours,
la confiance et le soutien moral dont ils ont fait
preuve tout au long de ces années de thèse.*

*À ma chère sœur Imene et mes chers frères Seïf Eddine,
Mohamed El Haddi et Abdelkader pour leurs
encouragements et leurs soutiens.*

*A mon époux Ali et ma fille Maria qui ont partagé avec moi
tout les moments d'émotion lors de la réalisation de ce travail.
Ils m'ont Chaleureusement supporté et encouragé tout au long
de mon parcours*

À mes Chères amies et tous ceux que j'aime.

*À mon Cher oncle Ghenname Tarek, pour ses encouragements
et aides.*

Merci!

Halima Cheriet

Remerciements

Mes remerciements vont en premier lieu et avant tous à Dieu « Allah », le tout puissant et miséricordieux, qui m'a donné la volonté, la santé et la patience durant toutes ces années d'études pour accomplir ce modeste travail. « الحمد و الشكر لله »

*Je tiens énormément à remercier ma directrice de thèse, **Prof. H. MOUALKIA** professeur à l'université Larbi Ben M'hidi Oum El Bouaghi, d'avoir accepté de diriger et d'encadrer cette thèse, en me faisant bénéficier de ses compétences, ses connaissances variées, ses précieux conseils, ses orientations, sa constante disponibilité et ses qualités humaines.*

*Je remercie le Directeur de laboratoire des Matériaux et Structure des Systèmes Electromécaniques et de la Fiabilité (LMSSEF), Professeur **L. REMACHE** pour m'avoir facilité l'accès et mis à ma disposition les moyens matériels nécessaires à la réalisation de cette thèse.*

*Je remercie Monsieur **M. ZAABAT** professeur à l'université Larbi Ben M'hidi Oum El Bouaghi et ex directeur du laboratoire des composants actifs et matériaux (LCAM), pour ses connaissances, ses conseils qui m'a permis de réaliser cette thèse.*

*Je tiens à remercier très chaleureusement Monsieur, **R. BARILLE**, Professeur à l'Université d'Angers, France, pour son accueil, son aide, son attention et sa gentillesse tout au long du stage*

*Je suis très impressionnée par l'honneur que me fait Mme **C. AZIZI**, professeur à l'Université Larbi Ben M'hidi de Oum El- Bouaghi d'avoir acceptée de présider le jury de soutenance.*

*J'exprime toute ma gratitude et mes sincères remerciements à Mme **M. HAMICI** Maitre de Conférence à l'université Ferhat Abbas-Setif-1, à Mr **L. HERISSI** Maitre de Conférence à l'université Larbi Tébessi-Tébessa, et à Mr **D. RECHEM** Professeur à l'Université Larbi Ben M'hidi de Oum El- Bouaghi, pour avoir acceptés d'examiner mon travail et participer à mon jury de thèse.*

Sans oublier tous les collègues avec qui j'ai passé de belles et mémorables journées.

Je voudrais remercier la famille universitaire de l'Université Larbi Ben M'hidi en particulier tous les professeurs qui nous ont donné la meilleure formation et éducation.

En fin, je tiens à remercier ma famille pour les encouragements de continuer mon parcours des études, et tous ceux qui ont contribué à ce travail de près ou de loin.

Merci ...

Halima Cheriet

Table des Matières

Introduction générale	2
Chapitre I : Généralités sur les couches minces et leur application dans les cellules photovoltaïques	
Partie 1 : les couches minces et leurs techniques de déposition	5
1.1. Couches minces	5
1.2. Différentes techniques de déposition de couche mince	5
1.2.1. Dépôt physique	6
1.2.1.a. Dépôt physique en milieu vide pousse	6
a.1 Evaporation thermique	6
a.2 Evaporation au canon à électrons	7
1.2.1.b. Dépôt physique en milieu plasma	8
b.1 Evaporation par pulvérisation cathodique	8
1.2.2. Dépôt chimique	9
1.2.2.a. En milieu de gaz réactif	9
a.1 Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)	9
1.2.2.b. En milieu liquide	10
b.1 Dépôt par spray pyrolyse	10
b.2 Dépôt par sol gel	11
b.3 Electrodeposition: (galvanoplastie)	12
b.4 Dépôt par bain chimique	13
b.4.1 Historique de la déposition par bain chimique (CBD).....	13
b.4.2 Avantages de la CBD	14
Partie 2 : Généralités sur le photovoltaïque	15
2.1. Généralités physiques	15
2.2. L'effet photovoltaïque	15
2.2.1. Principe d'une cellule photovoltaïque	16
2.3. La jonction PN	17
2.3.1.a. L'homojonction	18
2.3.1.b. L'hétérojonction	18
2.4. Matériaux destinés à la conversion photovoltaïque	19
2.4.1. Le Silicium	20
2.4.2. Les composés à base du cadmium	21

2.4.3. L'arséniure de gallium	21
2.4.4. Les chalcopyrites basées sur le $Cu_{III}VI_2$	21
2.4.4.a. Structure de dispositif des piles solaires de CIGS	22
2.4.5. Matériaux Organiques	22
2.5. Hétérojonctions et structure de bande	23
2.5.1. Hétérojonctions dans les dispositifs à base de $Cu(In,Ga)Se_2$	23
2.6. Avantages et inconvénients de technologie photovoltaïque	25
2.6.1. Avantages	25
2.6.2. Inconvénients	25
Conclusion	25

Chapitre II : Etude bibliographique sur les couches minces de CdS et Cu_xS

Introduction	27
.Partie 1 : Les propriétés fondamentales de CdS	27
1.1. Généralités sur les chalcogénures	27
1.1.a. Chalcogènes	28
1.1.b. Chalcogénures	28
1.1.c. Chalcogénures métalliques	28
1.1.d. Sulfures métalliques	28
1.2 Semi conducteur $A^{II}B^{VI}$	28
1.3 Le sulfure de cadmium	30
1.3.1. Structure cristalline du CdS	30
1.3.2. Propriétés morphologiques	31
a. Propriétés morphologiques par microscope électronique à balayage MEB	32
b. Propriétés morphologiques par microscope à force atomique AFM	33
1.3.3. Propriétés optiques	35
1.3.4. Propriétés électriques.....	36
1.3.5. Quelques propriétés du CdS en fonction du dopage	37
a. Propriétés du CdS dopé avec l'étain (Sn)	37
b. Propriétés du CdS dopé avec le cuivre (Cu)	37
c. Propriétés du CdS dopé avec le zinc (Zn)	37
d. Propriétés du CdS dopé avec le gallium (Ga)	38
1.4. Mécanisme de déposition par bain chimique CBD.....	39
1.5 Applications du CdS	40
Partie 2 : Les propriétés fondamentales de Cu_xS	41

a) Sulfure de cuivre	41
b) Quelques propriétés physiques du sulfure de cuivre Cu_xS	41
2.2.1 Propriétés structurales	41
2.2.2 Propriétés morphologiques	44
2.2.3 Propriétés optiques	44
2.2.4 Propriétés électriques	45
2.3.Mécanismes de dépôt de Cu_xS par bain chimique (CBD)	45
2.4 Applications du Cu_xS	47
Conclusion	47

Chapitre III : Procédures expérimentales de dépôt et techniques de caractérisations utilisées

Introduction	49
Partie 1 : Préparations des couches minces de (CdS : Zn) et (Cu_xS)	49
1.1 rappel sur la technique CBD	49
1.2 Montage expérimental de déposition	49
1.3 Elaboration des couches minces par bain chimique	50
1.3.1 Préparation des substrats	50
a. Choix du substrat de dépôt	50
b. Nettoyage des substrats	50
1.3.2 Réalisation expérimentale de dépôts	51
❖ Etape 1 : Préparation des solutions sources	51
❖ Etape 2 : Préparation des couches minces	53
• Partie A : Préparation des couches minces de CdS	53
• Partie B : Préparation des couches minces de Cu_xS	56
• Partie C : Préparation des hétérojonctions $Cu_xS/CdS:Zn$	58
Partie 2 : Caractérisations expérimentales des couches.	59
2.1 Caractérisation physiques des films minces de CdS et de Cu_xS	59
2.1.1 Spectrophotométrie UV-Visible	59
2.1.2 La diffraction des rayons X	63
2.1.3 Microscope électronique à balayage (MEB)	66
2.1.4 Microscope à force atomique AFM	67
2.1.5 Spectroscopie des électrons Auger et EDS	70
2.1.6 Spectroscopie Raman	72

Conclusion	74
------------------	----

Chapitre IV: Résultats et discussions

Introduction	76
Partie 1 : couches minces de sulfure de cadmium (CdS)	76
1.1. Effet de la température de recuit (couches minces de CdS déposées à 30 et 60 min.....)	76
A. propriétés structurales	76
B. Propriétés optiques	79
1.2 Effet du rapport $R \% = [Cd^{+2}]/[Zn^{+2}]$ sur les propriétés des films de CdS déposés pendant 30 et 60 min	83
A. effet du rapport R% sur les propriétés des films mince déposés pendant 30min	83
A.1 Propriétés structurales	83
A.2 Propriétés morphologiques	86
A.3 Propriétés optiques	89
B. CdS dopé avec le Zinc pendant 60 min	93
B.1 Propriétés structurales	93
B.2 Propriétés optiques	94
B.3 Propriétés morphologiques	96
Partie 2 : couches minces de sulfure de cuivre (Cu_xS)	98
2.1 Propriétés optiques	98
2.2 Propriétés structurales	99
2.3 Propriétés morphologiques	100
Partie 3 : l'hétérojonction à base de CdS et Cu_xS	101
Conclusion	102
Conclusion générale	104
Références Bibliographiques.....	108
Publications	

Liste des Tableaux

Tableau II.1: La Classification périodique des éléments calogène.....	27
Tableau II.2: Propriétés principales des éléments du groupe II.....	29
Tableau II.3: Propriétés principales des éléments du groupe VI.....	29
Tableau II.4 : Les différentes concentrations chimiques obtenues après le processus de dopage.....	34
Tableau II.5 : La rugosité des films de CdS déposés avec différentes concentrations de solutions d'AgNO ₃	35
Tableau II.6 : Quelques solutions utilisées dans divers bains de la technique CBD : sel de cuivre, réactif complexant, pH de la solution et réactif sulfurant	46
Tableau III.1 : Caractéristiques des produits chimiques utilisés : (la structure, la masse molaire et fournisseur).....	51
Tableau III.2 : Caractéristiques des produits chimiques utilisés : (la structure, la masse molaire et fournisseur).....	52
Tableau III.3 : Caractéristiques des équipements utilisés (appareil utilisé, son description et sa photo)	53
Tableau III. 4: Conditions de dépôt des échantillons de CdS préparés avec différentes température de recuit (série 1).....	55
Tableau III.5 : Volumes et concentrations et rapport R utilisés pour le dopage du CdS.....	56
Tableau III.6 : Conditions de dépôt pour la préparation de la série d'échantillons de Cu _x S.....	58

Tableau (VI.1) : Taille des cristallites des films de CdS déposé à 30 et 60 min sans recuit et avec différentes température sde recuit $T_r = 300, 350$ et 400°C	79
Tableau (IV.2) : Epaisseur, gap optique et énergie d'urbach des films de CdS dopés à 30 et 60 min sans recuit et avec différentes températures de recuit $T_r = 300, 350$ et 400°C	83
Tableau (IV.3): Paramètres structuraux des couches minces de CdS déposées avec déférent rapports R %	86
Tableau (IV.4) : La rugosité de surface RMS, la taille D des films avec le rapport R%	88
Tableau (IV.5) : Le poids et les rapports atomiques de Cd, S, Zn, C et O pour les films de CdS dopés au Zn à différents rapports R%	90
Tableau (VI.6) : Epaisseur, gap optique et le désordre des films de CdS en fonction du rapport R% des films déposés a 30min	92
Tableau (VI.7) : Epaisseur, gap optique et le désordre des films de CdS avec différents rapports R%.....	97
Tableau (VI.8) : Gap optique et désordre des films de Cu_xS avec différents temps de dépôts.....	100

Liste des Figures

Figure I.1: Classification des procédés de dépôt de couches minces	6
Figure I.2: Bâti de dépôt par évaporation thermique. Le creuset contenant la charge du matériau à déposer est chauffé par effet Joule.....	7
Figure I.3: Dispositif expérimental de la technique de dépôt de l'évaporation au canon à électrons.....	8
Figure I.4: Schéma montrant les étapes de la technique de dépôt de l'évaporation par pulvérisation cathodique.....	8
Figure I.5: Châssis de dépôt par pulvérisation. Les ions argon générés par une excitation haute tension tirent le composé de la cible et le déposent sur la surface du substrat.....	9
Figure I.6 : Dispositif expérimental de la technique de dépôt en phase vapeur chimique (CVD). Réacteur à parois chaudes	10
Figure I.7: Schéma synoptique d'un équipement de dépôt par spray pyrolyse.....	11
Figure I.8: Schéma de principe de la méthode sol-gel.....	11
Figure I.9: Schéma montrant les étapes de dépôt de couches minces par voie sol-gel a: dip-coating ; b : spin-coating.....	12
Figure I.10: dispositif expérimental de la technique de dépôt par électrodéposition	13
Figure I.11: Montage expérimental pour déposer le CdS par bain chimique.....	14
Figure I.12: Schéma de principe montrant l'effet photovoltaïque.....	15
Figure I.13: Schéma de principe du fonctionnement d'une cellule photovoltaïque	16
Figure I.14 : Structure de la jonction	17
Figure I.15 : Diagramme énergétique dans chacun des semi-conducteurs	18

Figure I.16 : Diagramme énergétique loin de l'interface.....	19
Figure I.17: Les rendements en fonction de l'énergie du gap des matériaux photovoltaïques en couche mince	20
Figure I.18: Répartition des matériaux sur le marché mondial du photovoltaïque.....	20
Figure I.19: Schéma de l'empilement typique des cellules solaires à base de CIGSe et image de microscopie électronique à balayage correspondant à la coupe transversale du dispositif.....	22
Figure I.20: Structure de bande d'une hétérojonction formée entre deux semi-conducteurs (1,2) d'affinités et de largeur de bandes interdites différentes.....	24
Figure I.21: Structure de bande simplifiée d'une cellule solaire standard à absorbe CIGSe.....	24
Figure II.1: Maille blende.....	30
Figure II.2: Maille Wurtzite.....	30
Figure II.3 : Diagramme de diffraction des rayons X de (a) CdS, (b) CdS:Na, (c) CdS:K et (d) CdS:Na,K	31
Figure II.4 : Image MEB des films de (a) : CdS, (b) : CdS dope Cu	32
Figure II.5: Images MEB des films de CdS déposés sur différents Substrats : (A) Verre/CdS, (B) Verre/ITO/CdS, (C) PC/ CdS, (D) PET/CdS, E) PET/ITO/CdS, (F) Si/CdS.....	33
Figure II.6: Analyse AFM des films de CdS déposés à 20 min avec différentes concentrations chimiques : (a) [CdSO ₄]= 5 mM,[TU]= 10 mM ; (b) [CdSO ₄]= 1 mM,[TU]= 10mM.....	34
Figure II.7 : Analyse AFM des films de CdS déposés à 25 min avec différentes concentrations de solutions d'AgNO ₃	36

Figure II.8: Diagramme schématique montrant les étapes possibles impliquées dans le mécanisme ion par ion.....	40
Figure II.9 : Représentation de la structure cristalline de la chalcocite	42
Figure II.10 : Représentation de la structure cristalline de la covellite (CuS).....	43
Figure II.11: Diagrammes de diffraction des rayons X de couches minces de CuS déposées à différentes concentrations de solution (a) 0,05 M (b) 0,1 M (c) 0,2 M (CuS).....	43
Figure II.12 : Images MEB des films minces de CuS déposés par (CBD) sur des substrats en verre (a) CuS avec une température de recuit 573k, (b) CuS,	44
Figure II.13: Diagramme montrant les étapes probables du mécanisme ion par ion.....	46
Figure III.1: Photo qui montre les étapes de nettoyage et de séchage (LMSSEF, Université d'O um El Bouaghi).....	50
Figure III.2 : Schéma du montage de la déposition du CdS par bain chimique.....	54
Figure III.3 : Photos de la série des échantillons préparés à différents rapport R% (a) R = 0%, (b) R = 2%, (c) R = 4% et (d) R = 6%, le temps de dépôts 30 min.....	56
Figure III.4: Schéma du montage expérimental de la déposition du Cu _x S par bain chimique.....	57
Figure III.5: Couches minces de Cu _x S préparées à différent temps de dépôt.....	58
Figure III.6 : Schéma de principe d'un spectrophotomètre.....	60
Figure III.7: Photo d'un spectrophotomètre UV-Visible (LMSSEF, Université d'Oum El Bouaghi).....	60
Figure III.8: Détermination de gap optique d'un film de CdS déposé à' 45 min , R= 4% ...	62
Figure III.9 : Structures (a) air /CdS/substrat/air et (b) air /CdS/substrat/ CdS/air.....	63

Figure III.10 : Géométrie pour la diffraction des rayons X	63
Figure III.11 : Schéma de principe d'un diffractogramme	64
Figure III.12 : Spectre de diffraction des rayons X (DRX) de la couche mince de CdS avec R= (4%).....	65
Figure II.13 : Détermination de la taille des cristallites à partir de la mesure de la largeur à mi-hauteur (β) selon la méthode de Debye-Scherrer.....	66
Figure III.14 : Le schéma de principe d'un microscope électronique à balayage (MEB).....	67
Figure III.15 : Le microscope électronique à balayage (MEB) (Laboratory Moltech-Anjo -Université d'angers, France).....	67
Figure III.16 : Schéma de principe d'un microscope à force atomique.....	69
Figure.III.17 : Photos de microscope à force atomique (Laboratoire des Composante Actifs et Matériaux, Université d'Oum El Bouaghi).....	70
Figure.III.18 : Schéma illustrant l'effet de l'émission des électrons Auger.....	71
Figure III.19 : Spectroscopie EDXS de type (ZIESS EVO LS 10), (Laboratoire Moltech-Anjo Université d'angers, France).....	71
Figure III.20 : Schéma de principe d'un spectromètre Raman.....	73
Figure III.21 : Spectroscopie Raman type (Renishaw Invia), (Université des Frère Mentouri, Constantine).....	73
Figure (IV.1) : Evolution des spectres de diffraction des rayons X des couches minces de CdS déposées à 30 min avec différentes température de recuit T_r : 300, 350 et 400 °C.....	77

Figure (IV.2) : Evolution des spectres de diffraction des rayons X des couches minces de CdS déposées à 60 min avec différentes température de recuit Tr : 300, 350 et 400 °C.....	78
Figure (IV.3) : Les spectres Raman des films CdS déposé à 60 min avec différents température de recuit Tr : 300, 350 et 400 °C.....	80
Figure (IV.4) : Spectres de transmittance des films de CdS déposées à 30min sans recuit et avec différentes températures de recuit Tr= 300, 350 et 400 °C	81
Figure (IV.5) : Spectres de transmittance des films de CdS déposés à 60min sans recuit et avec différentes températures de recuit Tr= 300, 350 et 400 °C	82
Figure (IV.6) : Gap optique et énergie d'urbach des films de CdS dopés à 60 min sans recuit et avec différent température de recuit Tr = 300, 350 et 400 °C.....	84
Figure (IV.7) : Spectres de diffraction des rayons X des couches minces de CdS déposés à 30 min avec le rapport R = 0, 2, 4 et 6%.....	85
Figure (IV.8): Les spectres Raman des films CdS déposés à 30 min avec différents rapports R%	86
Figure (IV.9): Images 3D des couches de CdS déposées à t = 30min avec différents rapports R de : a (0%), b (2%), c (4%), d (6%).....	87
Figure (IV.10) : Les images MEB des films de CdS avec différent rapport R%	89
Figure (VI.11) : Spectres EDAX de film mince CdS (a) R=0% et (b) R = 4%.	89

Figure (IV.12) : Les spectres transmittance des films CdS déposés pendant 30 min avec différents rapports R= 0,2, 4 et 6%	90
Figure (V.13) : Détermination du gap optique des films de CdS avec différents rapports R %	91
Figure (IV.14) : Fonction de distribution des états d'énergie dans les bandes	93
Figure (IV.15) : Variation du gap optique et du désordre en fonction du rapport R %.....	93
Figure (IV.16) : Evolution des spectres de diffraction des rayons X des couches minces de CdS déposées pendant 60 min avec différentes rapports R %=0, 2, 4 et 6 %.....	94
Figure (IV.17) : Les spectres Raman des films CdS déposés pendant 60 min avec différents rapports R=0, 2, 4 et 6%	95
Figure (IV.18) : Les spectres transmittance des films CdS déposés à 60 min avec différents concentrations de dopage R= 2, 4 et 6%	96
Figure (VI.19) : Les images du film CdS, (a) avec R% = 0% et 4%	98
Figure (IV.20) : Spectre EDS du film de CdS déposé pendant 60min et ayant un rapport R% = 4%	98
Figure (IV.21): Spectres de transmittance des films de Cu _x S déposés à différents temps de dépôt t= 2h, 2h et 30min, 3h.	99
Figure (IV.22) : Spectres de DRX des films de Cu _x S déposés à différents temps de dépôt t= 2h, 2h et 30min, 3h	100
Figure (IV.23) : Les images MEB des films de Cu _x S déposés à (a) 2h et (b) 3h.....	101
Figure (IV.24) : Spectre EDS de film du Cu _x S déposé pendant 3h.....	102
Figure (IV.25): Coupe schématique de la structure Cu _x S/CdS:Zn réalisée.	102
Figure (IV.26) : Caractéristique I-V de la structure Cu _x S/CdS :Zn réalisée.....	102

Introduction
Générale

Introduction générale

Au cours des dernières décennies, principalement après le choc pétrolier de 1973, l'approvisionnement en énergie est devenu une des préoccupations majeures du monde, non seulement pour les industriels et les gouvernements, mais également pour les consommateurs. Les pays développés sont désormais, tout comme le reste du monde, en quête d'une source d'énergie bon marché, facilement développable et non polluante.

Les énergies renouvelables semblent fournir une solution optimale pour répondre au problème énergétique global. Parmi elles, l'énergie solaire offre une voie fiable, propre et adaptable suivant les besoins pour générer chaleur et électricité.

Le marché des cellules solaires est de nos jours essentiellement basé sur la technologie silicium, et malgré leur bon rendement, le coût des cellules reste élevé, principalement car une grande partie silicium est perdu lors du sciage des lingots. De plus, le faible coefficient d'absorption optique de ce matériau limite la réduction de l'épaisseur des cellules. On a donc besoin de trouver d'autres matériaux moins chers et possédant un bon rendement. Dans ce contexte, une nouvelle technologie de fabrication de cellules solaires à base de chalcogénures métalliques (CdS, Cu_xS , CdTe...) en couches minces prometteuse et moins coûteuse est entrain de se développer. En effet, les chalcogénures métalliques sont des semi-conducteurs de plus en plus étudiés et utilisés, en raison de leurs propriétés physiques intéressantes, dans des applications optoélectroniques ainsi que dans la fabrication des cellules solaires. Dans ces procédés, ces chalcogénures métalliques sont utilisés sous forme de couche mince déposée sur un substrat (verre sodé, céramique, polyamide, etc.) ce qui non seulement permet de réduire les coûts du module final, mais également d'élargir la gamme d'applications des cellules solaires, en développant les substrats flexibles par exemple.

Le CdS est classé comme un semi-conducteur à bande interdite étroite avec une conductivité de type n attribuée aux lacunes S^{2-} et est utile dans les cellules solaires et les dispositifs photo-électrochimiques [1]. Sa transmission dans le visible le rend favorable comme couche fenêtre (couche tampon) dans les hétéro-systèmes solaires tels que CdS/CIGS, $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4/\text{CdS}$, CdS/CuS, $\text{Cu}_2\text{S}/\text{CdS}$ and CdS/ Cu_2S [1,2,3,4,5,6].

Le CdS a été utilisé dans les cellules solaires à base de chalcopyrite tels que $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ (CIGS) qui sont des semi-conducteurs prometteurs utilisé comme couche absorbante dans cellules solaires à couches minces. Des rendements de conversion supérieurs à 19 % ont été atteints avec ces matériaux. L'efficacité du rendement de la couche absorbante $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$

(CIGS) en générale utilisant une couche tampon CdS déposé par CBD approche les 20 % [7,8]. Le dopage des couches tampons CdS par le Zn améliore significativement les propriétés électroniques, électriques et optiques [9]. Il est important dans le choix du matériau dopant que le rayon de l'atome d'impureté zinc soit équivalent en taille à ceux des atomes hôtes (cadmium). Le rayon de Zn^{2+} (0,74 Å) est plus petit que celui de Cd^{2+} (0,97 Å) [10], rendant ainsi possible le dopage au CdS. Le Zn^{2+} remplace partiellement le Cd^{2+} dans la structure du CdS et favorise le processus de dopage. L'insertion de Zn dans la structure CdS adapte ses constantes de bande interdite et de réseau, ce qui la rend attrayante comme couche tampon dans les diodes et les cellules solaires [11]. L'amélioration des propriétés physiques du CdS par le processus de dopage permet d'optimiser les performances du CdS dans les applications optiques, optoélectroniques et solaires.

L'objectif de notre étude porte sur la préparation et la caractérisation des couches minces de chalcogénures CdS, Cu_xS par la méthode de déposition « bain chimique ». Ensuite, sur l'étude des propriétés physiques des couches minces déposées afin d'optimiser les conditions et les paramètres de dépôt du CdS et du Cu_xS , en vue de la réalisation de la cellule solaire à base d'hétérojonction (CdS/ Cu_xS).

Cette thèse est organisée de la façon suivante :

- Le premier chapitre est consacré en premier lieu à présenter les différents procédés de dépôt de couches minces et ces applications.
- Le deuxième chapitre présente les propriétés fondamentales du CdS et du Cu_xS à savoir ses structures cristallines, les propriétés physiques. Une brève description des techniques et des méthodes expérimentales les plus utilisées pour les dépôts de ces deux matériaux seront aussi présentées.
- Le troisième chapitre est consacré à détailler les étapes de préparation des couches minces de CdS et Cu_xS par la technique « bain chimique » et à présenter les différentes techniques de caractérisation utilisées.
- Le quatrième chapitre présente la discussion des résultats obtenus

Enfin, nous présentons une conclusion générale récapitulant l'ensemble des résultats importants permettant de répondre aux différentes problématiques annoncées ci-dessus.

Chapitre I
Généralités sur les couches minces
et leur application dans
les cellules photovoltaïques

Introduction

Dans ce chapitre, nous donnerons une description des diverses méthodes de dépôt des couches minces et leur application dans les cellules photovoltaïques.

Partie 1 : Les couches minces et leurs techniques de déposition

1.1. Couches minces

On appelle couche mince un matériau dont l'une des dimensions, en général l'épaisseur, est très petite devant les deux autres dimensions. Cette faible distance entre les deux surfaces limites du matériau entraîne une perturbation des propriétés physique selon cette dimension [12]. La différence essentielle entre le matériau à l'état massif et celui en couches minces est liée au fait que dans l'état massif on néglige généralement, avec raison, le rôle des limites dans les propriétés, tandis que dans une couche mince sont au contraire les effets liés aux surfaces limites qui sont prépondérants. Il est assez évident que plus l'épaisseur sera faible plus cet effet bidimensionnel sera important. En revanche, lorsque l'épaisseur d'une couche mince dépassera un certain seuil l'effet d'épaisseur deviendra minime et le matériau retrouvera les propriétés bien connues du matériau massif [13].

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 substrat sur lequel elle est construite. En conséquence, il sera impératif de tenir compte de ce fait majeur dans la conception, à savoir que le support influe très fortement sur les propriétés structurales de la couche. Ainsi une couche mince d'un même matériau, de même épaisseur pourra avoir des propriétés physiques sensiblement différentes selon qu'elle sera déposée sur un substrat isolant amorphe tel le verre, ou un substrat monocristallin de silicium par exemple. Il résulte de ces deux caractéristiques essentielles d'une couche mince la conséquence suivante : une couche mince est anisotrope par construction.

1.2. Différentes techniques de déposition de couches minces

On peut élaborer les couches minces par deux procédés: physique et Chimique [14]. Généralement; les méthodes de dépôt physiques sont utilisées dans le domaine de recherche, par contre les méthodes chimiques sont utilisées dans l'industrie, grâce à leur

meilleur qualité des films et rendement obtenus. Le tableau I.1. présente la classification des techniques de dépôt.

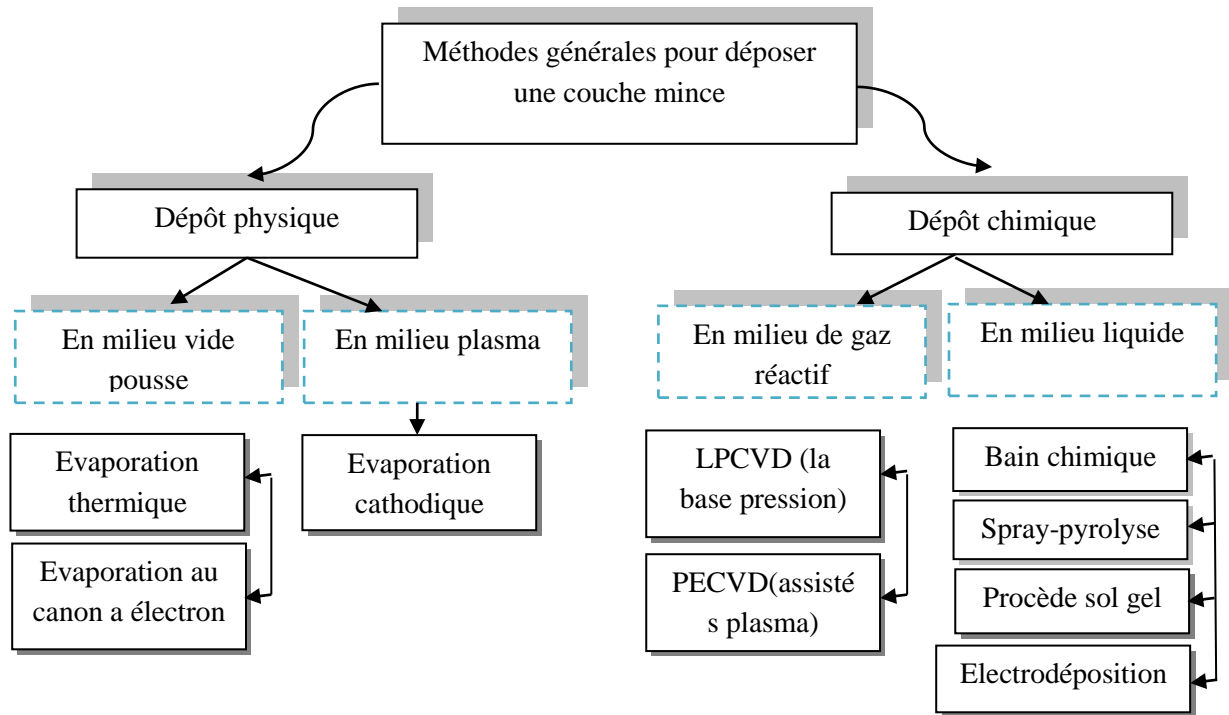


Figure I.1: Classification des procédés de dépôt de couches minces.

1.2.1. Dépôt physique

Le dépôt en phase vapeur physique est facile à contrôler et il n'y a pas de pollution, il a l'avantage de donner des films denses. Dans le but de réalisation d'un dépôt sur un substrat quelconque; Les dépôts physiques en phase vapeur utilisent des vapeurs du matériau [15] Pour ce processus il y'a :

1.2.1.a. Dépôt physique en milieu vide pousse

a.1 Evaporation thermique

Ce processus est très simple et consiste simplement à chauffer par effet Joule un matériau jusqu'à son évaporation, une fois vaporisé, le matériau va se déposer sur les substrats. La charge du matériau à déposer est placée dans un creuset (généralement en tungstène). Cette technique est applicable notamment pour le dépôt métallique. La température d'évaporation de ce métal étant inférieure à la température de fusion du creuset. La figure I.2 montre le principe de cette technique. Afin d'améliorer l'homogénéité des couches déposées (très faible variations d'épaisseur), utilisant une balance à quartz ; on peut contrôler l'épaisseur des couches déposées,

Le principe de cette opération Compter sur la détection de la dérive de la fréquence d'oscillation du quartz par la modification de sa masse pendant la croissance de la couche déposée (le dépôt s'effectue aussi sur le quartz). Alors c'est une mesure électrique qu'il faut bien étalonner. Dans chaque début d'une expérience, la fréquence de référence est re-définie. On mesure le décalage de fréquence en fonction du temps, on peut déterminer aussi le taux de croissance des couches déposées [16].

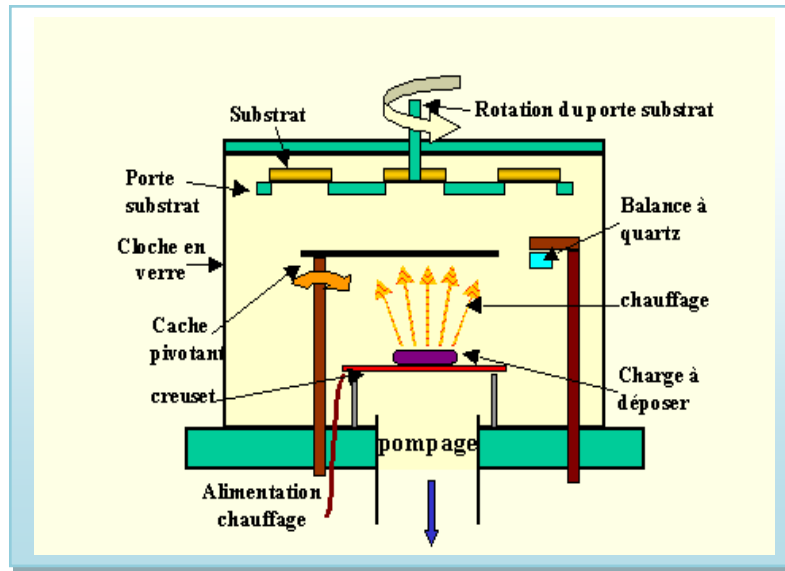


Figure I.2: Bâti de dépôt par évaporation thermique. Le creuset contenant la charge du matériau à déposer est chauffé par effet Joule [17].

a.2 Evaporation au canon à électrons

La technique du canon à électron consiste à apporter suffisamment d'énergie (très concentrée) sur un matériau souvent réfractaire à l'aide d'un faisceau d'électrons focalisé. Les électrons sont créés par effet thermoélectrique (chauffage d'un filament) et leur trajectoire est focalisée grâce à l'action conjuguée d'une différence de potentiel électrique et d'un champ magnétique. Ce dernier incurve la trajectoire du faisceau pour focaliser celui-ci sur la cible. La figure I.3 suivante montre de façon simplifiée le principe de cette technique.

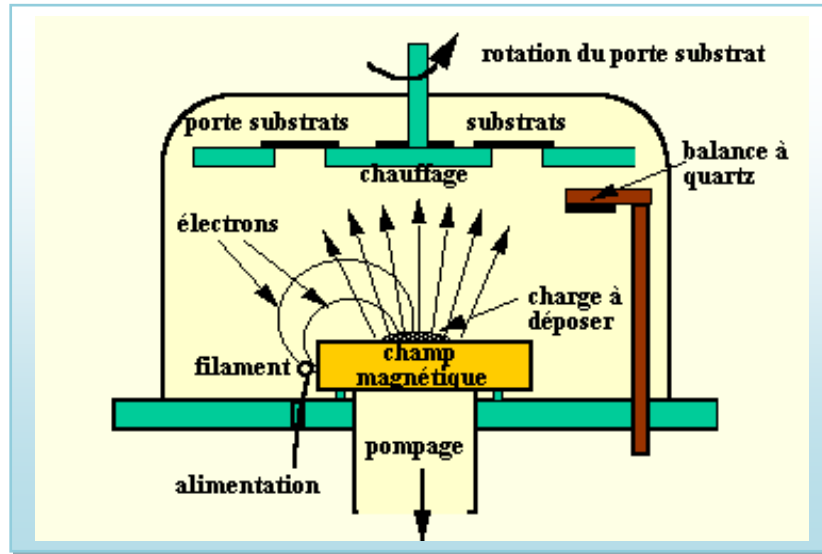


Figure I.3: dispositif expérimental de la technique de dépôt de l'évaporation au canon à électrons [17].

b) Dépôt physique en milieu plasma

b.1 Evaporation par pulvérisation cathodique

La pulvérisation cathodique consiste à bombarder une cible par des ions (l'Argon par exemple), Enlève les ions de la cible et les dépose sur le substrat (Figure. I.4).

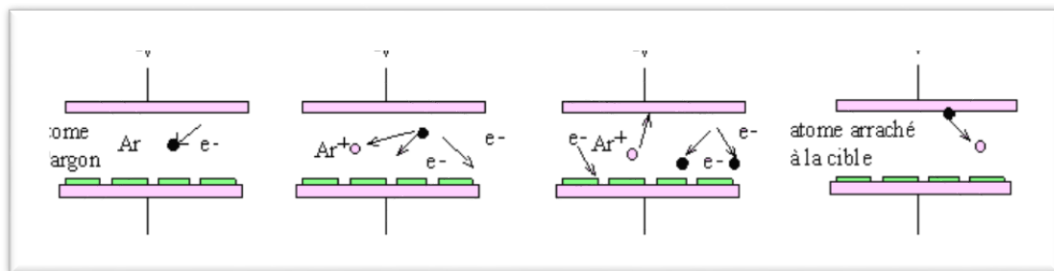


Figure I.4: Schéma montrant les étapes de la technique de dépôt de l'évaporation par pulvérisation cathodique.

Pour la pulvérisation Magnétron on ajoute un champ magnétique qui procure aux électrons des trajectoires hélicoïdales favorisant l'ionisation de l'Argon et permettant ainsi des dépôts à basse pression et avec des vitesses élevées. Pour les dépôts d'isolants, l'accumulation de charges sur des cibles isolantes peut être évitée par l'utilisation d'une tension de polarisation alternative Figure .I.5

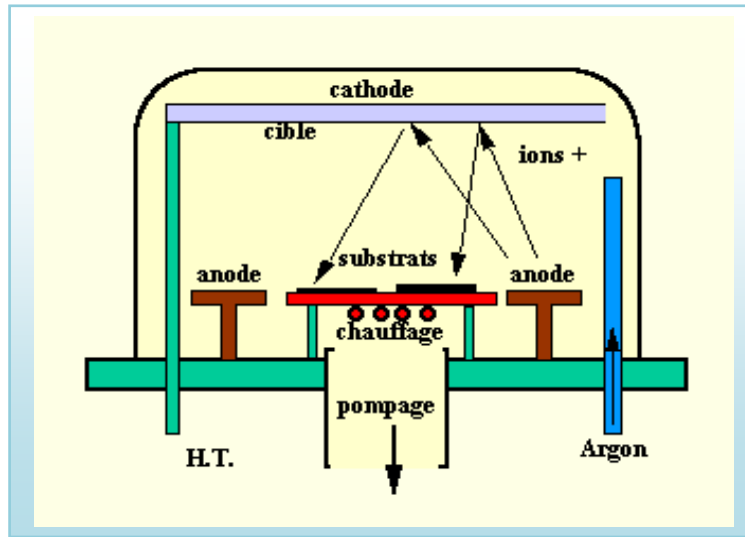


Figure I.5: Châssis de dépôt par pulvérisation. Les ions argon générés par une excitation haute tension tirent le composé de la cible et le déposent sur la surface du substrat [17].

1.2.2. Dépôt chimique

Les méthodes par CVD permettent de réaliser des dépôts à partir de précurseurs gazeux qui réagissent chimiquement pour former un film solide déposé sur un substrat [18].

1.2.2.a. En milieu de gaz réactif

a.1 Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)

Les techniques de dépôt chimique en phase vapeur (CVD), en anglais appelées « Chemical Vapor Deposition », impliquent, comme leur nom l'indique, la formation d'un film sur un substrat à partir de réactions chimiques entre précurseurs mis sous leur forme gazeuse au moyen d'une énergie d'activation. Plusieurs types de techniques CVD sont distingués selon que le substrat est chauffé à très haute température figure I.6.[18,19].

Les procédés CVD peuvent être classés par les façons suivantes:

- * Thermique (chauffage : effet Joule, rayonnement, induction, etc. CVD)
- * influence électronique (plasma, PECVD).
- * Photons (lampes à mercure, lasers, photo-CVD...)

Techniques PECVD et LPCVD

Il existe deux types de réacteurs LPCVD (Low Pressure Chemical Vapor Deposition) : les réacteurs à parois chaudes et les réacteurs à parois froides. Dans le cas des réacteurs à parois chaudes, celui-ci est directement chauffé, ce qui permet d'opérer à des pressions plus faibles ; autour de 75 Torr, les dépôts se font bien sur le substrat, mais aussi sur les parois. Dans le cas d'un réacteur à paroi froide, seul le substrat est chauffé, la réaction n'est donc effective qu'au niveau du substrat chauffé, elle se compose à pression atmosphérique.

Le plasma peut être utilisé pour activer des réactions chimiques. Cette méthode est appelée plasma CVD ou PECVD (plasma enhanced chemical vapor deposition), ce dépôt s'effectue normalement dans un four à mur chaud à des températures de l'ordre 600 °C. Le gaz réactif est ionisé par formation d'un plasma généré par un champ électrique alternatif d'une fréquence de 13.56 MHz (cas général).

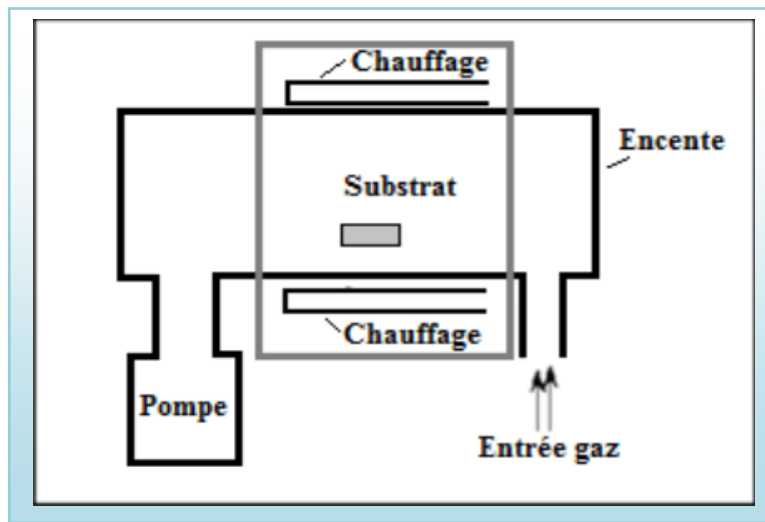


Figure I.6: Dispositif expérimental de la technique de dépôt en phase vapeur chimique (CVD). Réacteur à parois chaudes

1.2.2.b. En milieu liquide

b.1 Dépôt par spray pyrolyse

Cette méthode repose sur la pulvérisation d'une solution contenant les atomes à déposer, généralement des chlorures ou des nitrates qui sont facilement solubles dans l'eau ou l'alcool. La solution est pulvérisée sur une surface chaude ou il se produit une réaction chimique qui permet d'obtenir un film mince après évaporation des produits volatils de la réaction. La température du substrat permet l'activation de la réaction chimique en surface.

L'avantage de cette technique est sa simplicité, elle ne nécessite pas de groupement de pompage comme la quasi totalité des méthodes des dépôts de couche mince [13].

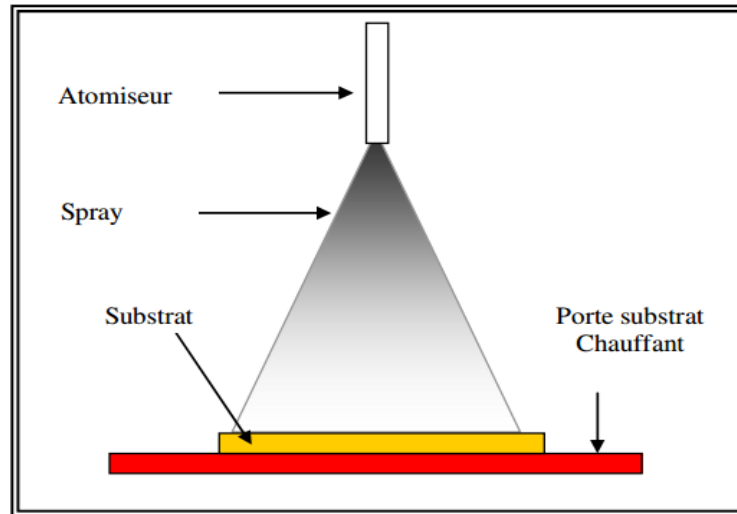


Figure I.7: Schéma synoptique d'un équipement de dépôt par spray pyrolyse

b.2 Dépôt par sol gel

La technologie sol-gel permet la fabrication de matériaux inorganiques à des températures proches de la température ambiante (20 à 150°C) par de simples réactions chimiques. Il se produit d'abord l'hydrolyse de certains radicaux libres, puis la condensation des produits hydrolysés conduit à la gélification du matériau à déposer. L'obtention de matière à partir de gels nécessite une étape de séchage [20].

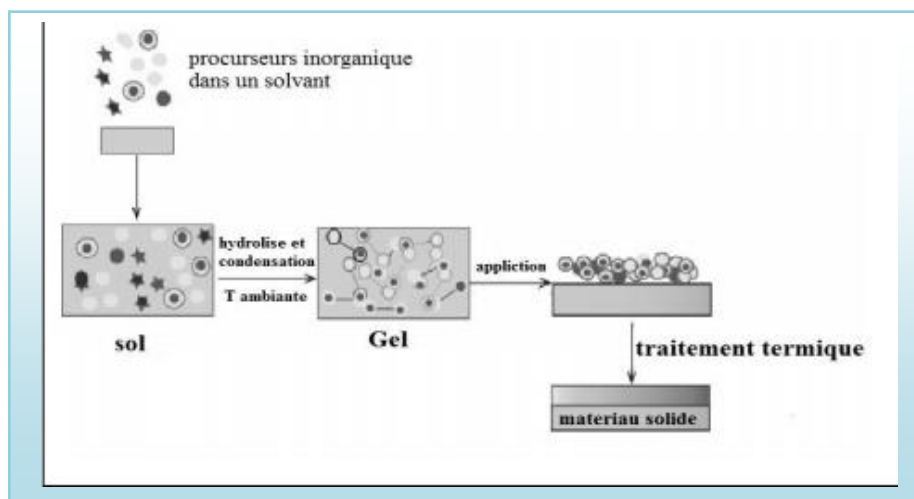
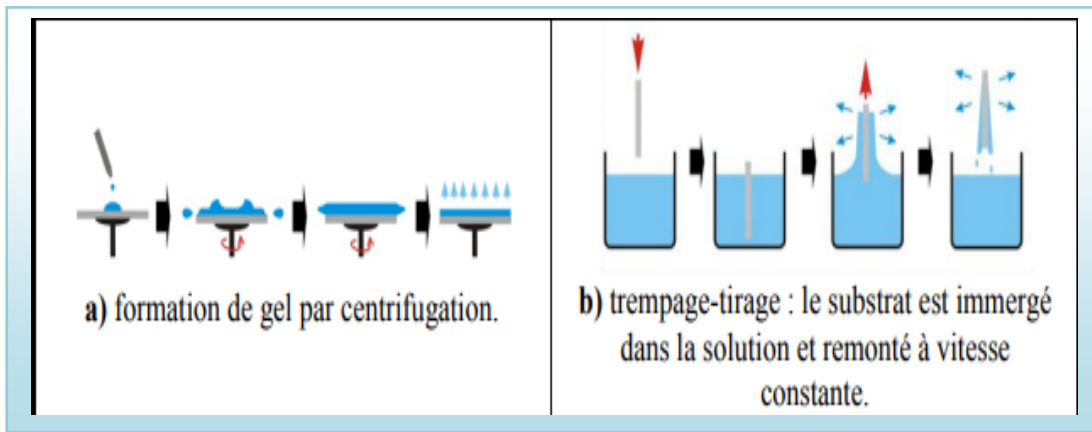


Figure I.8: Schéma de principe de la méthode sol-gel

Soit on peut utiliser deux types de séchage : le séchage classique qui est une évaporation normale qui entraîne une réduction de volume de 5 à 10 % et nous donne des xérogels ; et le séchage en conditions supercritiques qui créent des aérogels. A partir d'une même solution, le matériau final prend des formes très différentes selon le mode de séchage du gel. Il existe deux méthodes pour appliquer le gel sur le substrat, le revêtement par trempage (dip-coating) ou le revêtement par centrifugation (spin-coating). Pour la technique de revêtement par dip-coating, le trempage est effectué par étapes, comme le montre la Figure I.9 [21].



*Figure I.9: Schéma montrant les étapes de dépôt de couches minces par voie sol-gel
a: dip-coating ; b : spin-coating*

b.3) Electrodeposition: (galvanoplastie)

La galvanoplastie (ou électrodéposition) est un procédé dans lequel, dans une solution, les ions métalliques sont déplacés par le champ électrique pour recouvrir l'une des électrodes. Le processus utilise un courant électrique pour réduire les cations du matériau souhaité de la solution et recouvrir un objet conducteur d'une fine couche du matériau (Figure I.10). Dans cette technique, l'anode est constituée du métal à plaquer sur la cathode. Les deux électrodes sont immergées dans une solution appelée « électrolyte », qui contient un ou plusieurs sels métalliques dissous dont les ions permettent la circulation de l'électricité. L'alimentation électrique fournit un courant continu à l'anode, qui oxyde les atomes métalliques qui la composent et les dissout en solution. A la cathode, ces ions métalliques sont ensuite réduits et déposés en couche mince sur la cathode [22]

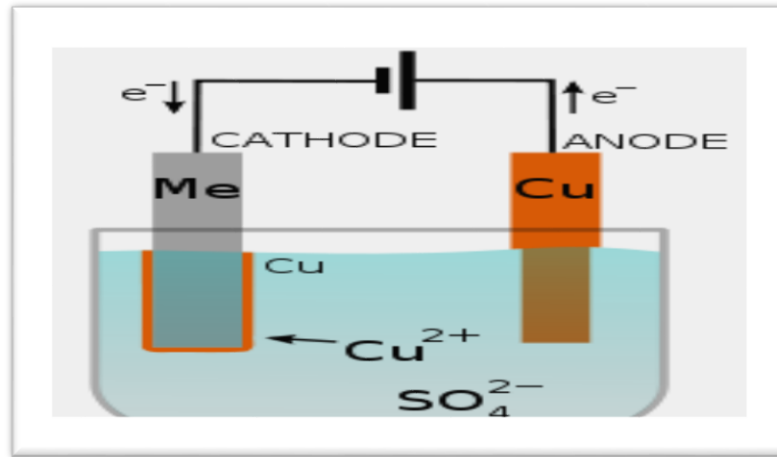


Figure I.10: dispositif expérimental de la technique de dépôt par électrodéposition

b.4 Dépôt par bain chimique

Le CBD "Chemical Bath Deposition" est une technique qui consiste à déposer des couches minces sur un substrat immergé dans une solution diluée contenant des ions métalliques et des sources de chalcogénures [23]. Selon le mécanisme de dépôt, le dépôt par bain chimique peut se produire de deux manières : par nucléation homogène en solution et par nucléation hétérogène sur le substrat [24].

b.4.1 Historique de la déposition dans un bain chimique

En 1919, un bain chimique a été utilisé pour déposer du PbS. L'idée principale de déposer de fines couches conductrices au moyen de bains chimiques et les résultats des travaux de recherche dans ce domaine ont été publiés dans des revues spécialisées en 1982, et de nombreux chercheurs ont été inspirés et se sont intéressés à ce domaine. Les progrès ultérieurs ont été confirmés par un examen professionnel en 1991. Ces revues ont pu répertorier 35 composants ainsi préparés et rapporter des références de ces composants, On peut citer : CdS, CdSe, ZnS, SnS, PbS, Bi₂S₃, Sb₂S₃ et CuS [25].

Les premiers dépôts de CdS ont été obtenus en 1961 et sont actuellement le matériau le plus intéressant pour cette technique [12], et à la fin des années 1970 et au début des années 80, les travaux sur les couches minces déposées chimiquement ont été stimulés par l'avènement des applications solaires [26].

Le dépôt par bain chimique peut se produire de deux façons selon le mécanisme de dépôt : par nucléation homogène en solution ou par hétéronucléation sur un substrat. Dans la nucléation hétérogène, les particules, ou même les ions individuels, peuvent adsorber sur le substrat. L'énergie exigée pour former une interface entre les particules et le substrat solide

est souvent inférieure à celle exigée pour la nucléation homogène. La nucléation hétérogène est donc énergétiquement favorisée par rapport à la nucléation homogène. La Figure I.11 montre un montage simple pour déposer le CdS par CBD.

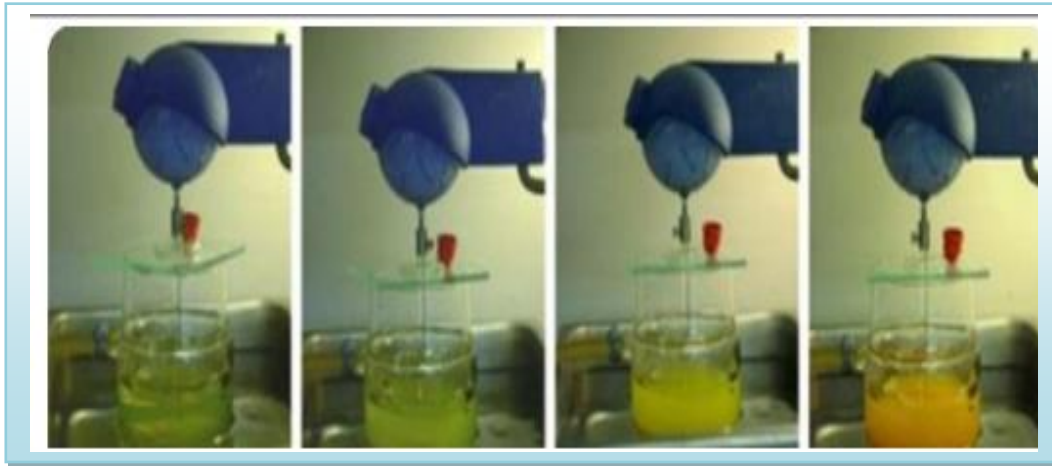


Figure I.11: Montage expérimental pour déposer le CdS par bain chimique [18,27]

Dans ce travail, nous avons choisi la technologie CBD pour déposer de fines couches semi-conductrices de CdS en raison des avantages qu'elle offre. La simplicité et le faible coût de cette technique, associés à l'avantage de produire des dépôts de haute qualité à de faibles épaisseurs (inférieures à 50 nm), en font la production la plus recherchée de couches minces de CdS pour les applications photovoltaïques. L'un de ses avantages est que les films obtenus sont homogènes, adhérents, transparents et possèdent également d'excellentes propriétés électriques et optiques. La technologie (CBD) à basse température (inférieure à 90°C), ou le choix du matériau substrat ne limite pas.

b.4.2 Avantages de la CBD

La technologie CBD est actuellement l'une des méthodes de production de films les plus populaires. En effet, le procédé CBD présente un large éventail d'avantages, notamment sa simplicité, son économie, la possibilité de déposer des films minces sur différents types de substrats à basse température, et la capacité de revêtir de grandes surfaces uniformes tout en contrôlant le taux de croissance et l'épaisseur de couches. Par ailleurs, on notera les faibles coûts de fabrication du matériau en couche mince. Par conséquent, la méthode CBD est largement applicable à la préparation de matériaux photoconducteurs pour tous les types d'applications optoélectroniques.

2.1. Généralités physiques

L'énergie photovoltaïque fait référence à la conversion de l'énergie lumineuse en énergie électrique par le biais de cellules solaires et de modules photovoltaïques. Cette conversion s'effectue grâce à un phénomène dit "d'effet photovoltaïque", découvert par Alexandre-Edmond BECQUEREL en 1839, Décrit par Heinrich HERTZ en 1887 et amélioré par Albert EINSTEIN en 1905 (Prix Nobel de Physique 1921) [28]. L'effet photovoltaïque est la génération d'un courant ou d'une tension électrique à travers un matériau soumis à un rayonnement électromagnétique. Pour que cet effet se produise, l'énergie apportée par le rayonnement électromagnétique doit être supérieure ou égale à la largeur de bande interdite [29].

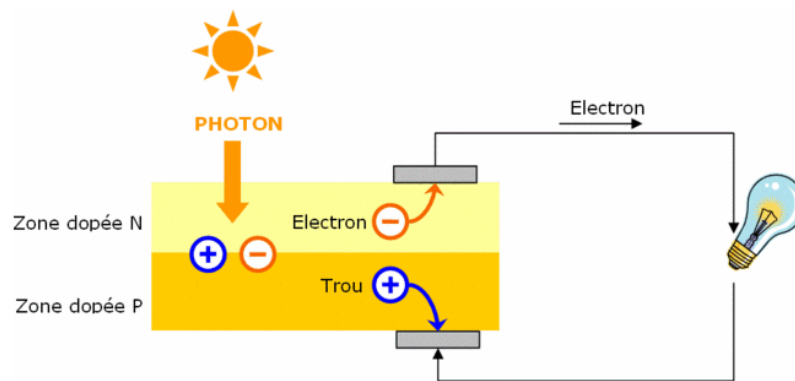


Figure I.12: schéma de principe montrant l'effet photovoltaïque.

2.2. L'effet photovoltaïque

Les cellules photovoltaïques (PV) sont des composants optoélectroniques capables de convertir directement la lumière en électricité, en utilisant l'interaction de la lumière avec certains matériaux semi-conducteurs. Le principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque fait appel aux propriétés du rayonnement solaire et celles des semi-conducteurs. Il a été découvert en 1839 par le physicien français Edmond Becquerel qui a mis en évidence l'effet électrique produit sous l'influence de la lumière. Il a observé l'apparition d'une tension aux bornes de deux électrodes immergées dans une solution hautement conductrice, lorsque celle-ci était exposée à la lumière naturelle [30]. Cette découverte représente l'origine des piles solaires mais elle reste longtemps en suspens jusqu'à 1954, année de fabrication de la première cellule solaire au silicium par Chapin et al [31]. Le photovoltaïque au sol s'est développé progressivement dans les années 1980

avec l'implantation de plusieurs centrales électriques. L'utilisation de l'énergie photovoltaïque s'est ensuite imposée et des efforts considérables ont été faits pour développer cette source d'énergie ces dernières années. Avec le soutien de politiques publiques appropriées dans les pays développés comme dans les pays en développement, EPIA (European Photovoltaic Industry Association) et Green-peace ont élaboré un scénario commun selon lequel d'ici 2030 [16], le photovoltaïque peut générer suffisamment d'énergie pour alimenter 3,7 millions de personnes dans le monde. La plupart d'entre eux sont situés dans des zones reculées sans accès au réseau électrique.

2.2.1. Principe d'une cellule photovoltaïque

Le principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque, illustré à la Figure (I.13), est expliqué dans les étapes suivantes :

- L'énergie absorbée par le photon est supérieure à l'énergie absorbée par la bande interdite du matériau semi-conducteur pour libérer des électrons négatifs et laisser des trous positifs;
- Sous l'action du champ électrique généré par la jonction P-N, les porteurs de charge sont déplacés vers la région N de l'électron, et les trous sont déplacés vers la région P ;
- La séparation des porteurs de charge conduit à l'apparition d'un champ électrique et donc d'une différence de potentiel entre les régions N et P ;
 - Si nous connectons la jonction à une résistance de charge, nous obtiendrons du courant et le dispositif nous permettes de transformer l'énergie lumineuse en énergie électrique.

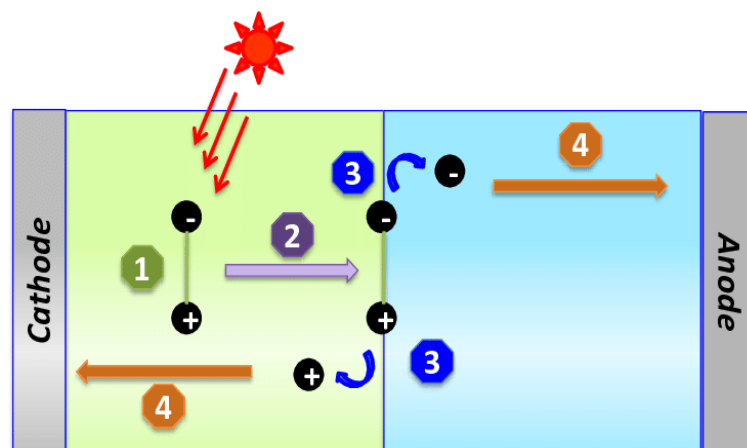


Figure I.13 : schéma de principe du fonctionnement d'une cellule photovoltaïque [32]

La conversion photovoltaïque aujourd'hui largement utilisée peut être simplement définie comme la transformation de l'énergie des photons en énergie électrique grâce au processus d'absorption de la lumière par la matière. Les cellules photovoltaïques sont des composants à semi-conducteurs capables de convertir directement la lumière en électricité. Cette conversion est appelée effet photovoltaïque.

2.3. La jonction PN

Parmi tous les dispositifs à semi conducteur, la jonction P-N est un composant essentiel à la fois pour ses applications directes et parce que la compréhension de sa physique permet la compréhension de nombreux autres dispositifs. Une jonction P-N est constituée par un cristal semi-conducteur dont la concentration en impuretés profondes varie avec x pour passer d'une région de type P à une région de type N. Lorsque la première est mise en contact avec la seconde, les électrons en excès dans le matériau N diffusent dans le matériau P. La zone initialement dopée N devient chargée positivement, et la zone initialement dopée P chargée négativement. Il se crée donc entre elles un champ électrique qui tend à repousser les électrons dans la zone N et les trous vers la zone P.

Une jonction (dite P-N) a été formée. La zone où la charge n'est pas nulle porte le nom de zone de charge d'espace (ZCE). En ajoutant des contacts métalliques sur les zones N et P, une diode est obtenue [33].

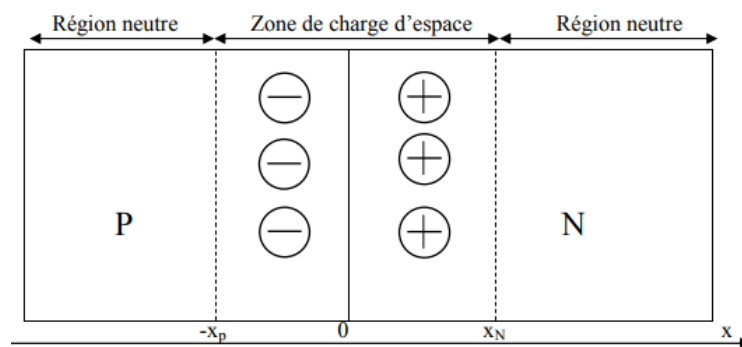


Figure I.14 : Structure de la jonction

Il existe deux types de jonctions :

- ✚ Une homo-jonction est constituée par un seul substrat semi-conducteur dans lequel se trouvent deux régions dopées différemment, l'une de type N et l'autre de type P.
- ✚ Une hétérojonction est la mise en contact de deux semi-conducteurs de nature différente et de type opposés. [34]

2.3.1.a. L'homojonction

Quand on a mis en contact deux semi-conducteurs du même matériau mais de type différents l'un de l'autre, une barrière de potentiel va apparaître à l'interface, qui est donnée par: $V_b = V_n - V_p$

2.3.1.b. L'hétérojonction

Si deux différents semi-conducteurs sont mis en contact, une barrière de potentiel apparaît à l'interface, elle est donnée par [35].

$$E_b = q(\chi_1 - \chi_2)$$

Où $q\chi_1$ et $q\chi_2$ représentent les affinités électroniques des semi-conducteurs. Considérons deux semi-conducteurs caractérisés par les affinités électroniques $q\chi_1$ et $q\chi_2$, les gaps E_{g1} et E_{g2} et les dopages représentés par les distances $q\phi_{F1}$ et $q\phi_{F2}$ du niveau de Fermi à la bande de conduction. En l'absence de tout contact la figure (I.15) présente les diagrammes énergétiques dans chacun des semi-conducteurs.

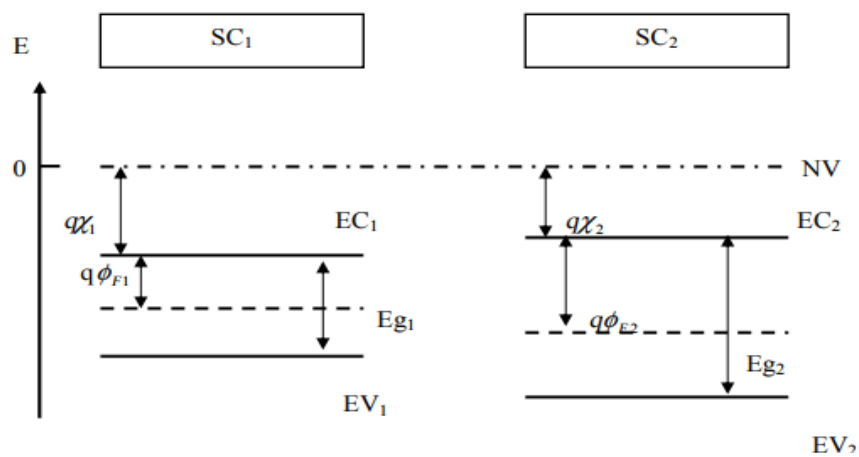


Figure I.15: Diagramme énergétique dans chacun des semi-conducteurs

Quand deux semi-conducteurs entrent en contact, ils échangent des électrons pour aligner leurs niveaux de Fermi. Cet échange se produit à proximité de la jonction et conduit à l'apparition d'une charge d'espace, comme dans une jonction P-N, qui est associée à une barrière de potentiel (tension de diffusion V_d) qui empêche la diffusion des porteurs et définit l'état d'équilibre. Nous choisissons l'énergie potentielle des électrons dans le vide près du semi-conducteur 1 comme source d'énergie, c'est-à-dire $NV_1 = 0$. A partir de cette source, le niveau de Fermi est fixé à une distance $q\phi_1$ inférieure, qui représente le travail de sortie du semi-conducteur 1. A partir de cette couche EC_1 , EV_1 , EC_2 et

E_{v2} peuvent être localisés. Le niveau d'énergie N_{v2} des électrons du vide à proximité du semi-conducteur 2 se situe à une distance $q\phi_2$ ($q = e$) au-dessus d'EF [36].

La différence d'énergie potentielle entre les électrons dans le vide à proximité du semi-conducteur 1, et l'électron dans le vide à proximité du semi-conducteur 2 est :

$$N_{v2} - N_{v1} = q(\phi_2 - \phi_1)$$

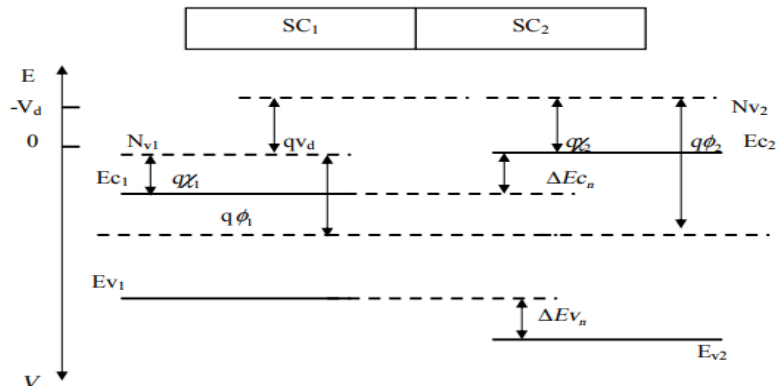


Figure I.16: Diagramme énergétique loin de l'interface

2.4. Matériaux destinés à la conversion photovoltaïque

On peut utiliser plusieurs matériaux comme semi-conducteurs dans les cellules photovoltaïques. Le choix du matériau est basé sur une variété de facteurs, y compris sa capacité à absorber les photons de la lumière solaire. En fait, le rayonnement solaire est constitué de différentes longueurs d'onde de lumière : ultraviolette, infrarouge et visible. Une partie du spectre solaire, en partie déterminée par la valeur E_g interstitielle du semi-conducteur, est absorbée et participe à la génération de paires « électron-trou ». Dans les semi-conducteurs, les photons d'énergie suffisante sont capables de pousser les électrons de la bande de valence (BV) vers la bande de conduction (BC). Cette transition crée deux types de porteurs, les électrons de conduction et les trous. L'énergie E_g de ces paires électron-trou peut être utilisée pour générer un courant avant qu'elles ne se recombinent. Par conséquent, le paramètre principal pour sélectionner un semi-conducteur pour la conversion photovoltaïque est sa largeur de bande interdite E_g . Bien sûr, dans ce choix d'autres paramètres vont intervenir. Nous montrons à titre d'illustration sur la figure (I.17) le rendement en fonction de l'énergie de gap de quelques matériaux semi-conducteurs. [37, 38]

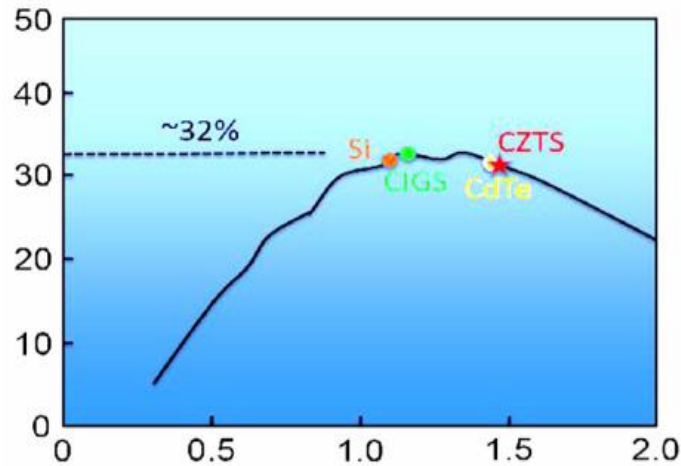


Figure I.17: Les rendements en fonction de l'énergie du gap des matériaux photovoltaïques en couche mince [37].

En raison de leurs propriétés optoélectroniques, plusieurs matériaux ont été utilisés pour la conversion photovoltaïque. L'évolution de la technologie des semi-conducteurs a permis de synthétiser de nouveaux matériaux, et le silicium (Si) est le matériau le plus avancé technologiquement et industriellement.

2.4.1. Le Silicium

Le silicium est un élément très stable et non toxique qui représente environ 28 % de la croûte terrestre. Plusieurs technologies photovoltaïques au silicium ont été développées. Comme le montre la Figure (I.18) [39], ces technologies représentent actuellement 99 % du marché des modules PV.

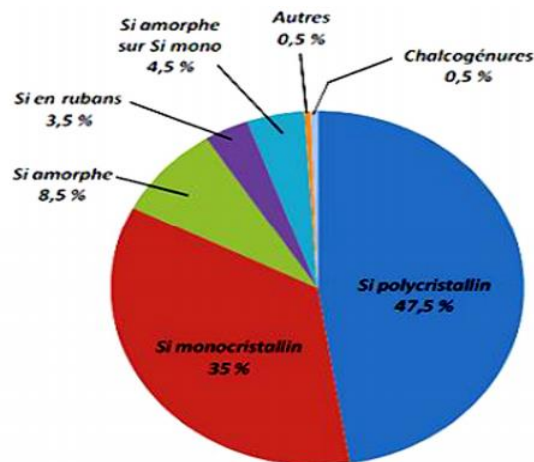


Figure I.18: Répartition des matériaux sur le marché mondial du photovoltaïque.

2.4.2. Les composés à base du cadmium

Les composés semi-conducteurs à base de cadmium tels que CdS, CdSe et CdTe permettent d'obtenir des cellules solaires avec des rendements de conversion assez élevés. CdTe est l'une des premières voies étudiées [40], avec une bande interdite optimale de 1,5 eV et un coefficient d'absorption élevé [41]. Il nous donne une bonne stabilité avec un rendement de ses cellules qui peut arriver à 16.5 % [42].

Les difficultés rencontrées par le matériau ont ralenti son utilisation à grande échelle, à savoir :

- sensible à l'humidité;
- La présence de Cd est une substance toxique et donc relativement inadaptée aux applications destinées au public ;
- Difficulté à former un contact ohmique stable [43].

2.4.3. L'arséniure de gallium

L'énergie de gap de ce matériau est de 1,42 eV [44]. L'efficacité de conversion de plus de 28% [45] le rend spécialement réservé aux applications spatiales. GaAs peut également être utilisé dans des cellules en tandem, constituées d'un empilement de matériaux avec des espaces de plus en plus petits pour mieux utiliser le spectre solaire.

2.4.4. Les chalcopyrites basées sur le Cu_{III}VI₂

L'émergence des cellules solaires à base de matériaux à structure chalcopyrite a suivi la réalisation des détecteurs photovoltaïques CuInSe₂/CdS du Bell Telephone par Wagner et al en 1974-1975 [46]. Wagner et coll ont rapporté la fabrication d'hétérojonctions pn CuInSe₂ / CdS à partir de monocristaux de CuInSe₂ avec une conductivité de type p, sur lesquels une fine couche de CdS de 5 à 10 μm d'épaisseur a été déposée. La réponse photovoltaïque de ces détecteurs à la lumière incidente à travers la fenêtre CdS produit un rendement quantique très élevé (70%), uniformément réparti entre 0,55 et 1,25 μm.

Le rendement solaire de ces hétérojonctions est d'environ 5 %. Les composés ternaires de chalcopyrite qui peuvent agir comme absorbants comprennent principalement CuGaSe₂, CuInSe₂, CuAlSe₂ et CuInSe₂. En raison de leur grand coefficient d'absorption de la lumière, une épaisseur de 1,5 à 2 μm est suffisante pour absorber les parties utiles du

spectre solaire. Le matériau le plus prometteur semble être CuInSe_2 , sur la base duquel les cellules solaires atteignent des rendements de 20 % [47]. Cependant, sa faible bande interdite (1,04 eV) limite la tension en circuit ouvert et donc l'efficacité des cellules solaires. Afin de surmonter ce problème, les travaux actuels se concentrent sur l'introduction d'atomes Ga, Al ou Te pour remplacer partiellement In, élargissant ainsi considérablement la bande interdite.

2.4.4.a. Structure de dispositif des piles solaires de CIGS

L'ordre complet de couche d'une pile solaire de l'hétérojonction de $\text{ZnO}/\text{CdS}/\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ est montré sur la figure I.19. Le dispositif se compose typiquement d'une couche épaisse de $1\mu\text{m}$ de Mo déposée sur un substrat de verre à chaux sodée comme contact arrière pour la pile solaire. Le $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ est déposé sur l'électrode arrière de Mo comme matériau photovoltaïque absorbant. Cette couche d'absorbant a une épaisseur de 1-2 μm .

L'hétérojonction est alors accomplie par le dépôt de bain chimique (chemical bath deposition : CBD) de CdS (en général 50nm d'épaisseur) et par le dépôt de pulvérisation d'une couche (intrinsèque) nominale non dopée intrinsèque de ZnO (habituellement d'épaisseur 50-70 nanomètres), puis une couche fortement dopée de ZnO. Car ZnO qui a une énergie de gap de 3.2 eV est transparent pour la partie principale du spectre solaire qui est donc noté comme couche de fenêtre de pile solaire [48,49].

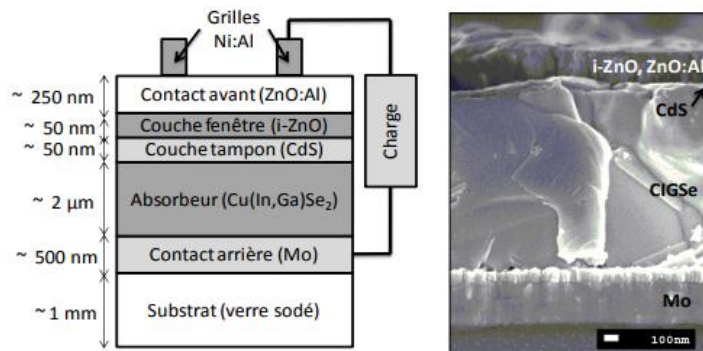


Figure I.19: Schéma de l'empilement typique des cellules solaires à base de CIGSe et image de microscopie électronique à balayage correspondant à la coupe transversale du dispositif.

2.4.5. Matériaux Organiques

Il convient de souligner que les cellules solaires à base de matériaux organiques et d'autres domaines ont déjà fait de grands progrès et deviendront une nouvelle génération d'applications photovoltaïques. Ils contiennent généralement un polymère conducteur de

type p connecté à une électrode liquide. L'une des raisons de l'intérêt pour les matériaux organiques est que plusieurs cellules solaires à couches minces largement utilisées contiennent des ingrédients qu'il vaut mieux éviter : le cadmium dans les cellules à base de CdTe, le Se et l'In dans les cellules CIGSe (le Se peut se combiner avec l'hydrogène et fournir du H₂Se hautement toxique) .

Le développement des batteries organiques est motivé par les avantages suivants : mise en œuvre facile, technologie à basse température, et peut être développé davantage sur de grands substrats flexibles avec une technologie peu coûteuse. L'efficacité de telles cellules est encore relativement faible à environ 5% [50]. Bien que de fines couches de chalcopyrite Cu(In,Ga)(S,Se)₂ (CIGSSe) et de CdTe soient prometteuses, les deux technologies reposent sur des éléments rares dans la croûte terrestre. Pour atteindre l'objectif d'une technologie photovoltaïque à faible coût, il est nécessaire d'explorer de nouveaux matériaux quaternaires tels que Cu₂ZnSnS₄ ou CZTS, qui est un nouveau matériau absorbant pour les cellules solaires à couches minces.

2.5. Hétérojonctions et structure de bande

2.5.1. Hétérojonctions dans les dispositifs à base de Cu(In,Ga)Se₂

Les cellules solaires basés sur CIGSe diffèrent du modèle d'homojonction idéal illustré à la figure I.20, la jonction p-n ayant lieu entre deux matériaux de nature et propriétés optoélectroniques différentes, on parle alors d'hétérojonction. Afin d'établir la structure de bande d'un tel dispositif, il est tout d'abord nécessaire de définir les grandeurs physiques le caractérisant. Dans le cas des semi-conducteurs, la position du niveau de Fermi peut varier entre les bandes de valence et conduction suivant le dopage du matériau (contrairement au métal dans lequel le niveau de Fermi est fixe). Considérons maintenant deux matériaux avec des bandes interdites (E_{g1} , E_{g2}) et des affinités électroniques (χ_1 , χ_2) différentes formant une hétérojonction. Le niveau de vide est continu le long de la jonction p-n, il peut y avoir des discontinuités aux niveaux BC et BV comme indiquées en figure I.20

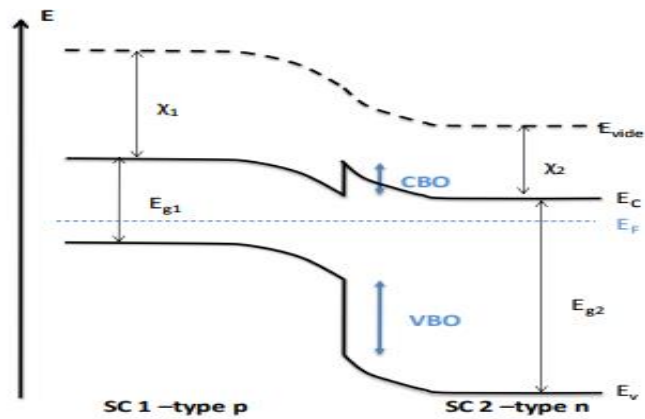


Figure I.20: Structure de bande d'une hétérojonction formée entre deux semi-conducteurs (1,2) d'affinités et de largeur de bandes interdites différentes.

Selon l'approximation d'Anderson (en considérant une interface parfaite sans défauts, dipôles ou diffusions), ces discontinuités d'énergie peuvent être calculées à l'aide de la relation suivante :

$$CBO_{(1,2)} = \chi_1 - \chi_2 \text{ (CBO pour Conduction Band Offset)}$$

$$VBO_{(1,2)} = E_{g1} - E_{g2} - CBO \text{ (VBO pour Valence Band Offset)}$$

Si cette discontinuité dans la bande d'énergie est positive, on parle de barrière énergétique. D'autre part, les discontinuités négatives conduisent à des marches énergétiques des électrons BC. En effet, les deux matériaux se recombinent souvent à l'interface de manière à minimiser l'énergie, abaissant ces barrières énergétiques sans les faire disparaître. Il en va de même pour les cellules solaires à absorbeur CIGSe, dont plusieurs hétéro-interfaces, présentées dans la figure I.21.

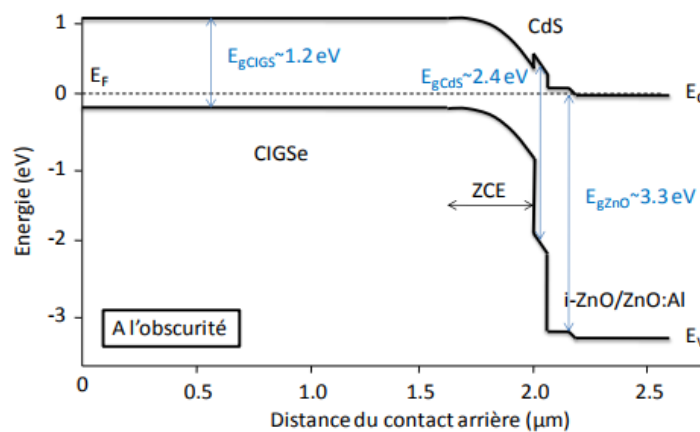


Figure I.21: Structure de bande simplifiée d'une cellule solaire standard à absorbeur CIGSe.

2.6. Avantages et inconvénients de l'énergie photovoltaïque

2.6.1. Avantages

- Une haute fiabilité ; les modules sont garantis pendant 25 ans par la plupart des constructeurs
- Elle ne comporte pas de pièces mobiles, qui la rendent particulièrement appropriée aux régions isolées. C'est la raison de son utilisation sur les engins spatiaux ;
- Le caractère modulaire des panneaux photovoltaïques permet un montage simple et adaptable à des besoins énergétiques divers ;
- Leurs coûts de fonctionnement sont très faibles vu les entretiens réduits, et ils ne nécessitent ni combustible, ni transport, ni personnel hautement spécialisé.

2.6.2. Inconvénients

- La technologie de fabrication des modules photovoltaïques est élevée et le coût d'investissement est élevé.
- Une grande dimension d'installation prend de la place.
- Le rendement de conversion réel du module est faible (la limite théorique des cellules en silicium cristallin est de 28 %).
- Enfin, lorsque l'énergie électrique doit être stockée sous forme chimique (batteries), cela renchérit le coût du générateur photovoltaïque.

Conclusion

Dans ce premier chapitre, nous avons présenté une étude bibliographique sur les différentes méthodes de dépôt des couches minces. Ensuite, nous avons donné un aperçu sur le principe des cellules photovoltaïques et leurs avantages et inconvénients.

Chapitre II
Etude bibliographique
sur les couches minces
de CdS et CuxS

Introduction

Dans ce chapitre on va donner un aperçu sur les propriétés fondamentales du CdS et du Cu_xS à savoir leurs structures cristallines, leurs propriétés électriques et optiques. Une brève description des techniques et des méthodes expérimentales les plus utilisées pour les dépôts de ces deux matériaux seront aussi présentées.

Partie 1 : Les propriétés fondamentales de CdS

1.1. Généralités sur les chalcogénures

1.1.a. Chalcogènes

Lorsque Mendeleïev proposa sa classification des éléments chimiques en 1869, les quatre premiers éléments du groupe d'oxygène sont déjà connus. Le tableau II.1 présente la colonne 16 du tableau périodique (chalcogènes), à droite de cet ensemble de quatre colonnes, constituée de trois éléments non métalliques (O, S, Se), de deux métalloïdes (Te, Po) et de métal (Uuh).

Les chalcogènes sont des éléments chimiques de la 6ème colonne (VIA) du tableau périodique des éléments (tableau II.1). Les chalcogènes sont actuellement constitués de six éléments : l'oxygène (O), le soufre (S), le sélénium (Se), le tellure (Te), le polonium radioactif (Po) et un élément synthétique, le polonium (UUH). Comme pour les colonnes 13, 14, 15 et 17, le caractère métallique des éléments de la colonne 16 augmente et leur électronégativité diminue à mesure que le numéro atomique augmente. S et O sont des isolants, Se et Te sont des semi-conducteurs et Po est un métal [51].

	Colonne n°			
Période n°	13	14	15	16
2	B	C	N	O
3	Al	Si	P	S
4	Ga	Ge	As	Se
5	In	Sn	Sb	Te
6	Ti	Pb	Bi	Po
7	Uut	Uuq	Uup	Uuh

Tableau II.1: la classification périodique des éléments chalcogène

1.1.b. Chalcogénures

Les chalcogénures sont des composés contenant au moins un élément chalcogène et se présentent sous forme de minéraux sur Terre. En 1930, un groupe de recherche de l'Institut de chimie organique de l'Université de Hanovre en Allemagne a étudié la relation entre les propriétés physiques des éléments et leurs positions dans le tableau périodique et leurs chalcogénures [53].

1.1.c. Chalcogénures métalliques

La gamme des chalcogénures métalliques s'est progressivement élargie dans les années 1980 pour inclure les sulfures et séléniures "binaires ou ternaires" de plusieurs métaux, ainsi que certains oxydes. En revanche, la recherche sur les sulfures métalliques semi-conducteurs de type M_xS_y s'est rapidement développée ces dernières années en raison des excellentes propriétés physiques et chimiques de ces matériaux.

1.1.d. Sulfures métalliques

Depuis longtemps, l'existence de sulfures métalliques est connue, car le soufre a longtemps été considéré par les mineurs comme un minéralisateur des métaux.

Il a la propriété de se combiner directement avec presque tous les métaux, en particulier les métaux alcalins (zinc, plomb, cuivre, etc.), formant un composé appelé sulfure métallique ; par exemple : sulfure de zinc ZnS, sulfure de plomb PbS, sulfure de cuivre Cu_xS, notamment est sulfure de cuivre CuS ou bleu de cuivre [21]. De nombreux minerais de cuivre sont des oxydes ou des sulfures.

1.2 Semi conducteur A^{II}B^{VI}

Le semi-conducteur A^{II}B^{VI} est un composant composé de deux éléments, dans lesquels A est un élément du groupe II du tableau périodique, tel que le zinc (Zn), le cadmium (Cd) et le mercure (Hg). Le composé czs est présenté dans le tableau II. 2; Propriétés des éléments du groupe VI : Oxygène (O), Soufre (S), Sélénium (Se), Tellure (Te), comme indiqué dans le tableau II.3 [18].

Propriétés physiques	Zn	Cd	Hg
Numéro atomique	30	48	80
Poids atomique g/mol	65.38	112	206.61
Densité	7.130	8.64	13.546
Structure cristalline	Hexagonal c/a = 1.8566, c/a = 1.8856		
Rayon tétraédrique. A	1.31	1.48	1.48
Température de fusion °C	419	320	-38.84
Température d'ébullition °c	906	767	356.95

Tableau II.2: Principales propriétés des éléments du groupe II

Les éléments de groupes II et VI peuvent réaliser des composés entre eux comme: Oxydes (ZnO, CdO), Sulfures (ZnS, CdS), Séléniures (Zn Se, Cd Se), Tellurures (ZnTe, CdTe), aussi que les composés HgS, HgSe et HgTe [18]

Propriétés physiques	O	S	Te
Numéro atomique	16	34	52
Poids atomique g/mol	32.064	78.96	127.6
Structure cristalline	Orthorhombique	Hexagonal	
Paramètre de réseau, A		a = 4.355 - 4.750 c = 4.72 - 4.949	a = 4.4570 c = 5.9290
Rayon tétraédrique, A	1.04	1.14	1.32
Densité	2.06	4.5 - 4.81	6.2199 (20°C)
Température de fusion °C	119	217	449.5 - 450

Tableau II.3: Principales propriétés des éléments du groupe VI

Par exemple, les écarts optiques et les paramètres de réseau constants sont des facteurs clés qui distinguent les matériaux semi-conducteurs II-VI de ceux des semi-conducteurs I-VI [51]. Les couches minces formées de semi-conducteurs II-VI à larges lacunes lumineuses présentent un grand intérêt technologique car leur émission couvre les domaines spectraux

bleu et vert. De ce fait, ces semi-conducteurs (II-VI) ont notamment été utilisés dans un large éventail d'applications telles que : dispositifs optoélectroniques, lasers et détecteurs infrarouges, lasers bleu-vert, diodes électroluminescentes (LED), matériaux optiques non linéaires, magnéto -dispositifs optiques et détecteurs de rayonnement. Ces applications ont grandement amélioré l'optique, l'informatique, les télécommunications et bien d'autres domaines techniques.

1.3 Le sulfure de cadmium

Le sulfure de cadmium est un composé chimique inorganique de soufre et de cadmium, le CdS est de couleur jaune.

1.3.1. Structure cristalline du CdS

Le sulfure de cadmium est un semi-conducteur qui cristallise dans deux types de structures : La structure cubique zinc blende de la sphalérite (figure II.1) et la structure hexagonale de la wurtzite (figure II.2). Toutes les deux, se caractérisent par une disposition tétraédrique des atomes. La structure du type blende est une structure cubique à faces centrées (CFC) dont la maille primitive contient 4 cations (Cd^{2+}) et quatre anions (S^{2-}) [54]. Chaque espèce d'un constituant est entourée à égale distance par quatre atomes de l'autre constituant. L'ensemble définit un tétraèdre régulier dont les atomes occupent les sommets [55].

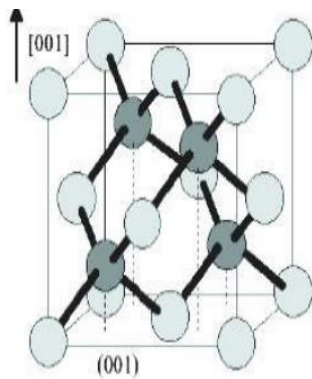


Figure II.1 : Maille blende [30]

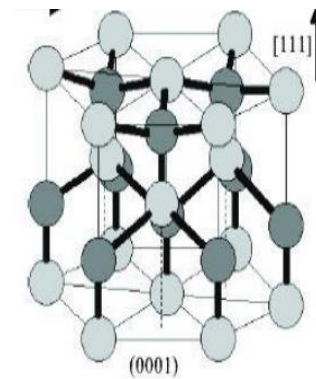


Figure II.2 : Maille Wurtzite [30]

S. Mageswari et all [56], ont déposées des couches minces de CdS, de CdS dopé au sodium (CdS:Na), de CdS dopé au potassium (CdS:K) et de CdS à double dopage sodium et potassium (CdS:Na,K) sur un substrat de verre par la technique de dépôt par bain chimique (CBD), en utilisant le sulfate de cadmium CdSO_4 , la thiourée, ammoniacque (NH_3), NaCl) et le KOH avec PH=11, la température de dépôt est $80\text{ }^\circ\text{C}$, le temps de dépôt est de 45 min. Les propriétés structurales des films tels que développés ont été caractérisées à l'aide de la diffraction des rayons X (XRD). L'analyse XRD a révélé phase

cubique pour les films minces à double dopage CdS, CdS:Na, CdS:K et CdS:Na,K. Le diagramme XRD des couches minces CdS, CdS:Na, CdS:K et CdS:Na,K est illustré à la Figure.II.3

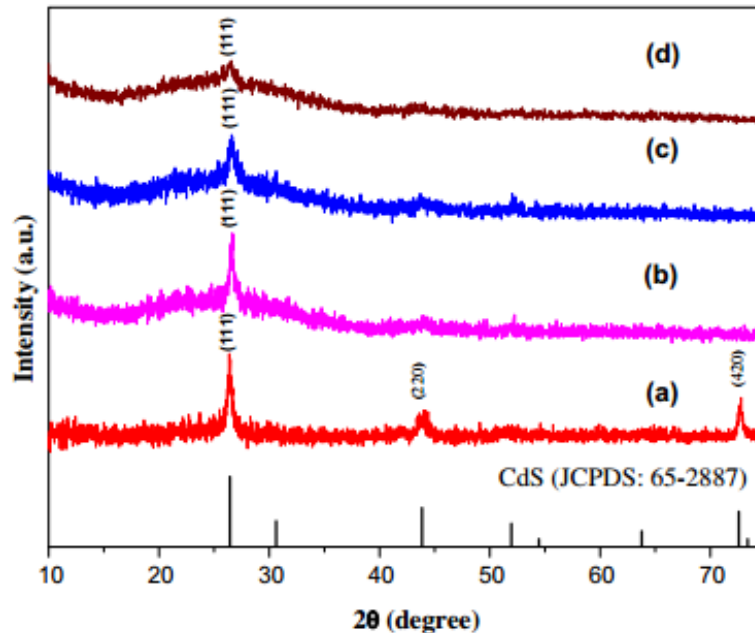


Figure II.3 : Diagramme de diffraction des rayons X de (a) CdS, (b) CdS:Na, (c) CdS:K et (d) CdS:Na,K

Des films minces nanocristallins de CdS ont été déposés sur des substrats de verre par la technique de dépôt bain chimique (CBD) [57]. Les films déposés à 80 C pendant 6 h avec deux concentrations différentes de thiourée. Les paramètres de dépôt ont été optimisés. Les films obtenus ont été caractérisés pour leurs propriétés structurales et optiques, les diagrammes de diffraction des rayons X ont révélé que les films étaient de nature nanocristalline avec des structures cubiques

1.3.2. Propriétés morphologiques

La morphologie des couches minces est généralement déterminée par la méthode de préparation des couches minces et le processus de croissance du matériau. De plus, des conditions de réaction spécifiques en solution peuvent profondément affecter la morphologie du film [58]. La vitesse de réaction est déterminante et convaincante pour la morphologie et les propriétés des couches minces de CdS, ces dernières étant déterminées par la vitesse de décomposition et la concentration en ions du complexe [59].

a. Propriétés morphologiques par microscope électronique à balayage MEB

R. Mariappan et all [60] ont fait les analyses par MEB des films de CdS dopé avec le cuivre déposés par la technique bain chimique. Le dopage est fait en utilisant la méthode directe d'ajout de sel de cuivre dans un bain de précipitation au CdS. en suite, les films ont subit un recuit sous air à 250, 300 et 350 °C pendant une heure. La morphologie de surface des films CdS et Cu:CdS déposés à une température de bain de 80 ± 5 °C pour un temps de dépôt de 45 min est illustrée sur la Figure II.6 (a) et (b). La comparaison des morphologies du CdS et du Cu:CdS. montré la distribution uniforme des grains sur la couverture totale du substrat avec une morphologie compacte avec des grains de faible taille. Les grains visibles sur l'image MEB (Figure II.6.a) montrant l'agrégation de très nombreuses petites cristallites. Cet ajout de Cu a entraîné une augmentation de la nucléation par rapport à la croissance et la surface des films est recouverte de grains uniformes et de grains de forme sphérique représentés sur la figure II.4.b.

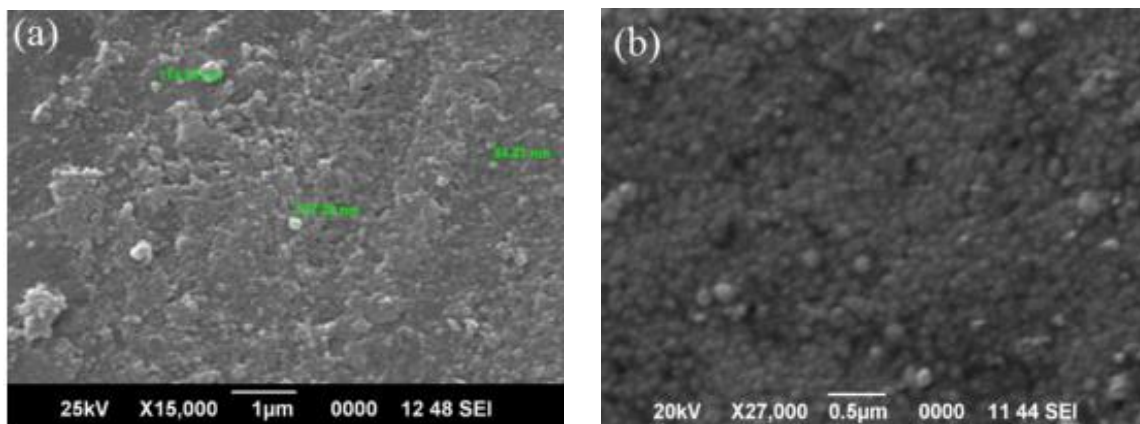


Figure II.4 : image MEB des films de (a) : CdS, (b) : CdS dope Cu [60]

Jae-Hyeong Lee [61] a étudié les propriétés morphologiques par MEB du CdS sur différents substrats (figure II.5), ces films sont déposés à température de la solution égale à 75°C et un temps de dépôts de 50 min. Les films de CdS formés sur le verre (figure II.5.A.B) montre une structure compact et granulaire avec des joins de grains bien définis. Tandis que des particules adsorbées avec des vides et des surfaces fortement poreuses sont observés dans les films déposés sur des substrats de PC et PET (figure II.5.C.D). Il est à noter que les films de CdS déposés sur Si montrent des surfaces plus compactes et plus lisses que celles des films déposés sur le verre (figure II.5.F).

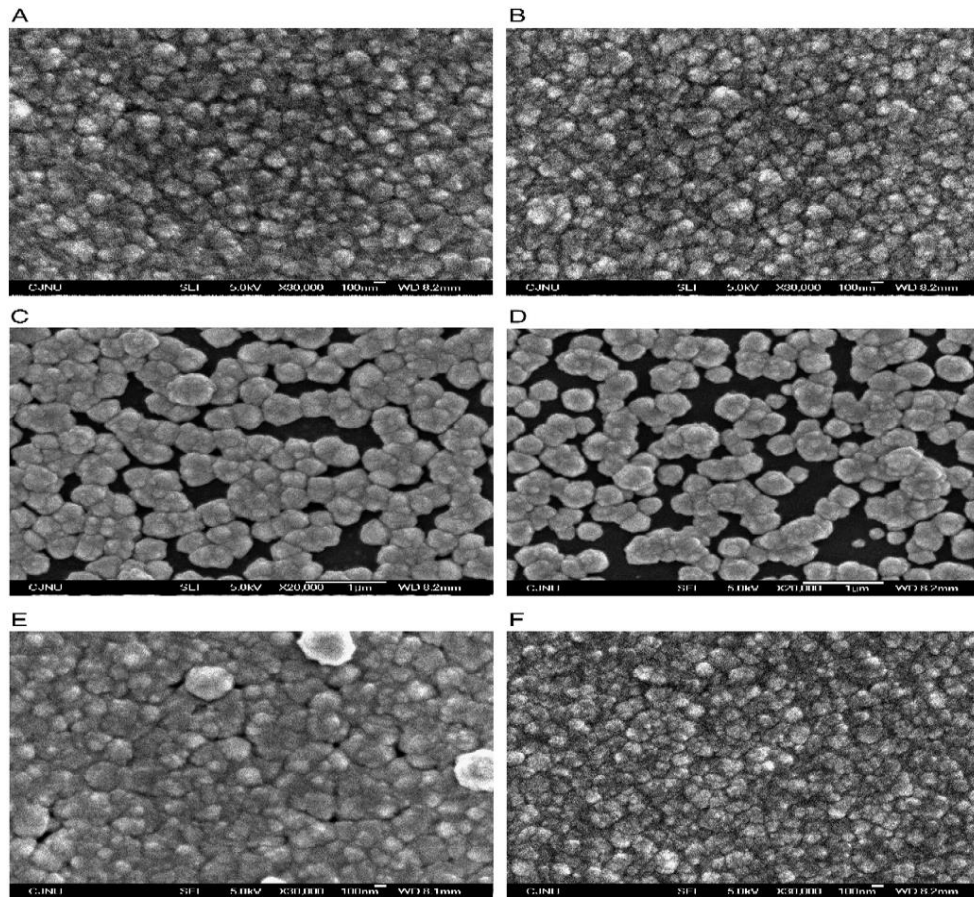


Figure II.5 : Images MEB des films de CdS déposés sur différents Substrats : (A) Verre/CdS, (B) Verre/ITO/CdS, (C) PC/ CdS, (D) PET/CdS, (E) PET/ITO/CdS, (F) Si/CdS [61].

a. Propriétés morphologiques par microscope à force atomique AFM

M. A. Martinez et al [62] ont fait les analyses AFM des films de CdS déposés par bain chimique, ces films sont préparés à différentes concentrations chimiques, une température de dépôt de 70°C et un temps de dépôt de 20 min. Comme il est mentionné sur la figure II.6 le film déposé avec les concentrations suivantes : $[CdSO_4]= 5 \text{ mM}$, $[TU]= 10 \text{ mM}$ présente une rugosité en surface (RMS) de 13 nm et une rugosité moyenne $Ra = 11 \text{ nm}$ (figure II.6.a). Tandis que le film déposé avec ces concentrations : $[CdSO_4]= 1 \text{ mM}$, $[TU]= 10\text{mM}$ présente une rugosité en surface (RMS) de 10 nm et une rugosité moyenne $Ra = 7 \text{ nm}$.

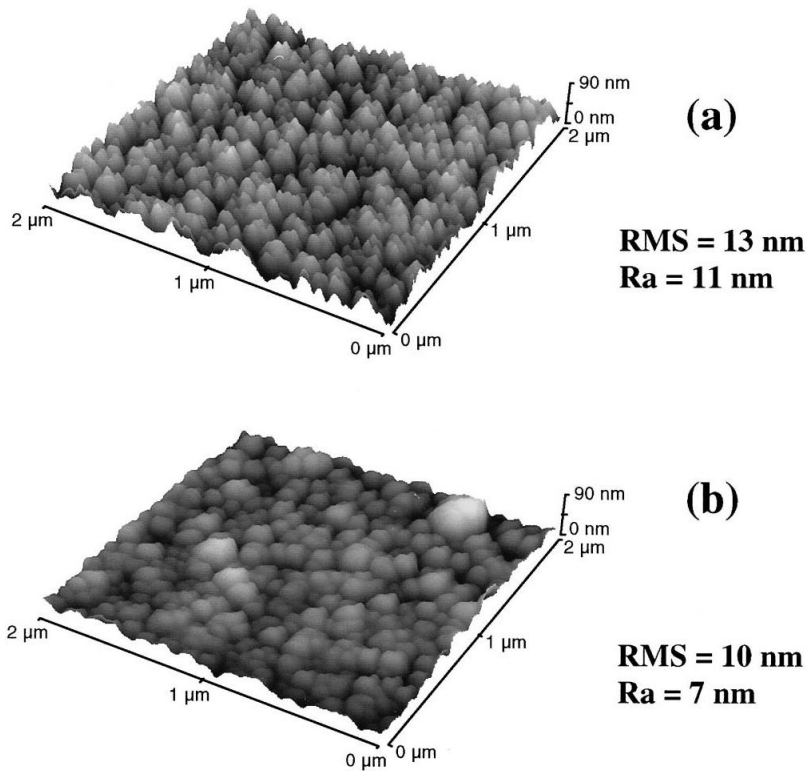


Figure II.6 : Analyse AFM des films de CdS déposés à 20 min avec différentes concentrations chimiques : (a) $[CdSO_4] = 5 \text{ mM}, [TU] = 10 \text{ mM}$; (b) $[CdSO_4] = 1 \text{ mM}, [TU] = 10 \text{ mM}$.

Sergio R et all,[63] ont à fait, les analyses AFM des films de CdS dopés à l'argent (Ag) déposés par bain chimique avec différentes concentrations de solutions d'AgNO₃(tableau II.4) , une température de dépôt de 70°C et un temps de dépôt de 25 min les films ont été recuits à 200 °C pendant 20 min.

Concentration	S1(%)	S2(%)	S3(%)	S4(%)	S5(%)
Ag	32.3	32.3	19.2	10.5	2.5
Cd	6.0	6.6	30.2	26.3	17.5
S	61.7	61.1	50.6	63.2	80

Tableau II.4 : les différentes concentrations chimiques obtenues après le processus de dopage

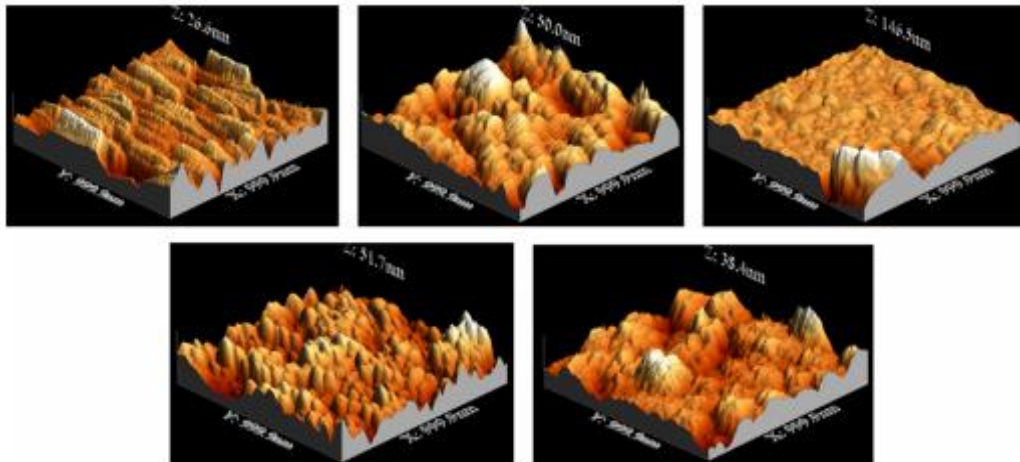


Figure II.7 : Analyse AFM des films de CdS déposés à 25 min avec différentes concentrations de solutions d'AgNO₃ [63].

Le tableau suivant montre la rugosité RMS obtenue pour les mesures à 1 μm et 5 μm de chaque échantillon, Les effets morphologiques sur les films se voient sur la rugosité des films et cela dépendent de la teneur en Ag.

/	RMS (nm) 1 μm	RMS (nm) 5 μm
S1	3.3974	10.4668
S2	7.415	29.0256
S3	12.7382	39.0522
S4	7.5109	13.4295
S5	4.8095	14.122

Tableau II.5 : la rugosité des films de CdS déposés avec différentes concentrations de solutions d'AgNO₃.

1.3.3. Propriétés optiques

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

Plusieurs auteurs ont étudiés les propriétés optiques de films minces déposés par des bains chimiques. Les films CdS ont une transparence optique élevée (généralement entre 60% et 90%) dans la région visible du spectre solaire (520-850) nm, ce qui leur permet d'être utilisés comme couches de fenêtre dans les cellules solaires (cellules photovoltaïques) [64].

J.N. Ximello-Quiebras et all [65] ont rapporté une forte limite d'absorption autour de 450 nm, correspondant à un écart d'environ 2,47 eV. Si la température du bain est augmentée, il est difficile de connaître la limite d'absorption du film. En couche mince le CdS est un matériau à gap optique direct avec des valeurs comprises entre 2,33 et 2,56 eV [65] ou entre 2,1 et 2,4 eV [56] à différentes températures. La référence [68] étudie le déplacement de l'écart vers la région de longueur d'onde bleue avec une température décroissante.

La recherche de Sergio R et all [63], sur les effets de différentes concentrations d'Ag sur les propriétés optiques et structurales de couches minces de CdS. Ils ont préparé des films minces de CdS par le technique bain chimique puis ils ont dopé avec l'argent (Ag), par un procédé d'échange d'ions avec différentes concentrations de solutions d'AgNO₃. Les films de CdS ont été immergés dans des solutions d'argent en utilisant différentes concentrations pendant 1 min pour le dopage et après cela, les films ont subi un 200 °C pendant 20 min. ils ont trouvé que la transmittance varie entre 35% et 70% à 450 nm et la bande interdite varie entre 2,31 et 2,51 eV selon la teneur en argent.

1.3.1. Propriétés électriques

Le CdS est un semi-conducteur de type N dont la grande bande interdite d'énergie directe en fait le matériau le plus largement utilisé dans les applications électroniques et optoélectroniques. Dans les films minces CdS de CBD, la résistivité est généralement très élevée. Ceci peut être attribué au degré de stoechiométrie obtenu par les films.

Le CdS a été déposé sur un substrat de verre par C. Guilleu et All Ils ont utilisé du CdSO₄, de la thio-urée et de l'ammoniac comme précurseurs chimiques à un pH égal à 11 à 70°C pendant 20 min. Ils ont trouvé que pour un rapport S/Cd de 0,96, la résistivité à l'obscurité était égale à $1,5 \cdot 10^8$ ($\Omega \cdot \text{cm}$) et la résistivité à la lumière était égale à $1,4 \cdot 10^4$ ($\Omega \cdot \text{cm}$). Ces auteurs expliquent ce résultat par la grande sensibilité du CdS à l'oxygène adsorbé dans les joints de grains. L'oxygène adsorbé agit comme un piège pour les impuretés acceptrices et les supports [69].

1.3.2. Quelques propriétés du CdS en fonction du dopage

Dans le domaine des semi-conducteurs, le dopage est l'action d'ajouter des impuretés en petites quantités à une substance pure afin de modifier ses propriétés de conductivité. Les propriétés des semi-conducteurs sont en grande partie régies par la quantité de porteurs de charge qu'ils contiennent. Ces porteurs sont les électrons ou les trous. Le dopage d'un matériau consiste à introduire, dans sa matrice, des atomes d'un autre matériau. Ces atomes vont se substituer à certains atomes initiaux et ainsi introduire d'avantage d'électrons ou de trous. Les atomes de matériau dopant sont également appelés impuretés, et sont en phase diluée : leur concentration reste négligeable devant celle des atomes du matériau initial.

a. Propriétés du CdS dopé avec l'étain (Sn)

Les films de CdS dopés avec Sn ont été déposés par le procédé de dépôt chimique [P Roy et al] [70]. L'étude optique des films minces déposée a montré que le gap optique diminue de manière significative pour les CdS dopé d'où le gap du CdS dopé a varié entre 1.84 et 2.23 eV par contre le gap pour le CdS non dopé était 2.39 eV. L'étude électrique du CdS dopé Sn a montré que les films ont un comportement d'un semi-conducteur et le rapport entre la résistivité dans le CdS pur et le CdS dopé est de 10^7 .

b. Propriétés du CdS dopé avec le cuivre (Cu)

Les films minces de sulfure de cadmium (CdS) dopés avec Cu ont été préparés par technique de dépôt de bain chimique [60]. La transmittance optique a montré la présence de la transition directe et le gap optique du CdS pur est de 2.5 eV alors que pour le CdS dopé la valeur du gap a diminué à 2.2 eV. Les diagrammes de diffraction de rayon X (DRX) ont révélé que les films déposés ont donné une structure cristalline cubique. L'étude morphologique par microscope électronique à balayage (SEM) a montré des films avec des grains uniformément répartis sur toute la surface du substrat. Les tailles moyennes des grains sont autour de 75 nm.

c. Propriétés du CdS dopé avec le Zinc (Zn)

V. Narasimman et al [10], ont préparé des couches minces de CdS pur et de CdS dopé Zn (CdS:Zn) sur un substrat de verre et d'ITO par le technique bain chimique (CBD), pour étudier l'effet du substrat et de la concentration de Zn sur les propriétés physique optique des couches minces de CdS. Les résultats ont indiqué que quel que soit le substrat utilisé, qu'il s'agisse d'un substrat en verre ou en ITO, la structure cristalline du film mince de

CdS est toujours en phase hexagonale avec (002) comme orientation préférentielle. Et les couches minces CdS déposées sur substrat ITO ont une bonne cristallinité et leur morphologie est très compacte et uniforme. Pour le dopage des films minces, les résultats ont révélé que l'élément Zn a été dopé avec succès dans le réseau du film mince CdS et que la position du pic de diffraction (002) s'est déplacée de manière monotone de 26,6° à 26,97° avec l'augmentation de la concentration en Zn. Les auteurs ont discuté les propriétés optiques et électriques d'où la bande interdite optique pour les couches minces CdS: Zn est plus grande que celle du film mince CdS pur, et un dopage Zn approprié peut améliorer la conductivité électrique du film mince. Leurs résultats indiquent que les couches minces CdS:Zn fabriquées via la méthode CBD peuvent être plus adaptées à leurs applications dans les dispositifs optoélectroniques, tels que des couches fenêtre pour la cellule solaire au tellure de cadmium et soufre d'étain zinc.

Oliva et al [71] ont déposé le CdS par bain chimique ils ont étudié les propriétés physiques des films minces de CdS dopés et non dopés. Ils ont trouvé une structure cristalline cubique pour le CdS dopé avec le Zn et une orientation préférentielle le long de l'axe (111). Dans l'étude optique ils ont trouvé que les films de CdS dopés Zn ont des valeurs de gap optique variant entre [2.32 et 2.46 eV] et le CdS non dopé a un gap optique de 2.42 eV.

d. Propriétés du CdS dopé avec le gallium (Ga)

Salh Alhammedi et al [114], ont étudié l'effet du dopage au gallium (Ga) sur les propriétés des couches minces de CdS et les performances de la cellule solaire à hétérojonction Cu (InGa)Se₂/CdS. Les couches minces de CdS ont été déposées par la technique bain chimique (CBD). Pour une source de dopant Ga, une solution aqueuse de nitrate de gallium (Ga(NO₃)₃) avec une concentration en Ga de 5×10⁻⁴ à 2×10⁻³ M a été utilisée. Le dopage au Ga a été effectué en ajoutant une solution aqueuse de nitrate de gallium directement à la solution principale de CBD contenant tous les autres réactifs. Ils ont constaté que le dopage avec Ga améliore la transmittance optique des films de CdS et augmente la densité de courant photoélectrique des films et la densité de courant de court-circuit (JSC) des cellules CIGS. Avec l'utilisation d'une couche tampon CdS dopée au Ga, les performances photovoltaïques des cellules CIGS ont été améliorées, principalement en raison de l'amélioration du JSC et du facteur de remplissage.

1.4. Mécanisme de dépôt par bain chimique CBD

Le dépôt chimique de couches minces sur des substrats solides est dû à une réaction en solution aqueuse (bain chimique) qui donne au CdS une couleur jaune. Dans le CBD, la vitesse de réaction doit être contrôlée afin qu'elle soit suffisamment lente pour permettre la formation progressive de CdS sur le substrat, la vitesse de réaction peut être contrôlée par des paramètres de dépôt tels que les concentrations de réactifs, la température de la solution et le temps de dépôt.

La plupart des réactions du CBD ont lieu dans des solutions alcalines. Pour éviter la précipitation d'hydroxydes métalliques dans la solution de dépôt, les ions métalliques doivent être complexés. Les agents complexants les plus couramment utilisés sont : l'ammoniac, la triéthanolamine, l'éthylènediamine, l'acide éthylènediaminetétraacétique [18].

Le CdS peut être déposé selon une réaction ionique par le mécanisme ion par ion.

Les réactions chimiques qui se produisent dans le bain chimique sont

Dissociation de l'ammoniaque et du sulfate de cadmium



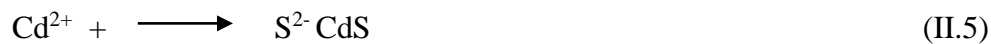
Dissociation du complexe pour donner les ions Cd²⁺



Formation de l'ion de soufre



Formation de CdS par une réaction ionique



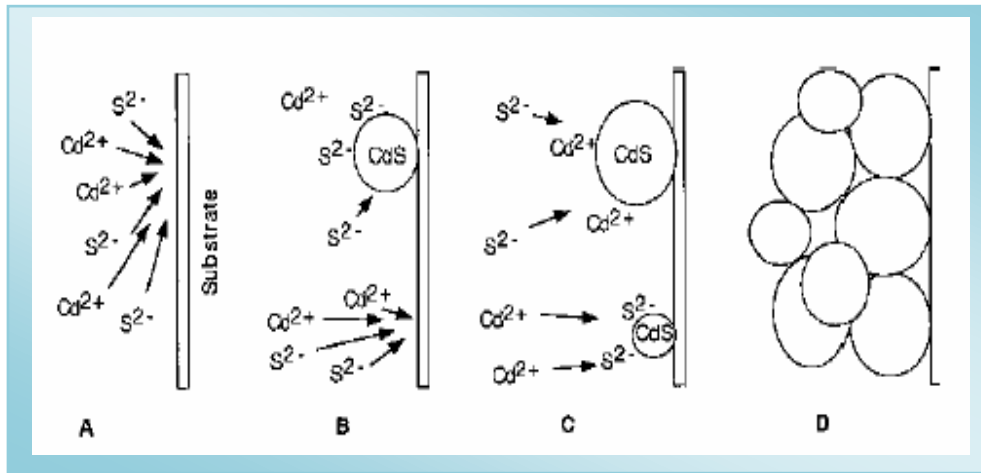


Figure II.8: Diagramme schématique montrant les étapes possibles impliquées dans le mécanisme ion par ion.

La Figure II.8 montre un diagramme schématique des étapes possibles qui peuvent intervenir dans un mécanisme ion par ion.

(A) : Diffusion des ions Cd et S dans le substrat.

(B) : Pour former des noyaux CdS, le substrat favorise la nucléation des ions Cd et S.

(C) : Croissance des noyaux de CdS par adsorption des ions Cd et S de la solution et nucléation de nouveaux cristaux de CdS.

(D) : Croissance continue de cristaux de CdS collés les uns aux autres par des interactions chimiques

1.5 Applications du CdS

Les films du CdS très minces sont utilisés comme des couches tampons de type n dans les cellules solaires en couches minces basées sur les hétérojonctions ($CuInSe_2$, $CuInGaSe$) ou CdTe. Plusieurs groupes de recherches ont effectués des travaux fondamentaux sur les hétérojonctions CdS en utilisant le CIX ($CuInSe_2$, $CuInS_2$) ou le CdTe dans leurs procédés, le CdS agissant en tant qu'interface.

Partie 2 : Les propriétés fondamentales du Cu_xS

2.1. Sulfure de cuivre

Le sulfure de cuivre est un semi-conducteur de type P appartenant aux groupes I-VI de formule chimique Cu_xS, qu'il soit d'origine naturelle ou synthétique. Il est de couleur noire et les liaisons qu'il établit entre les anions sulfure (S²⁻) et les cations cuivre (Cu²⁺) sont de nature ionique. Certains sulfures de cuivre sont économiquement importants en tant que minerais [72].

2.2. Quelques propriétés physiques du sulfure de cuivre Cu_xS

Les propriétés des couches minces de Cu_xS sont influencées par la stoechiométrie des composés, elle-même dépendante des conditions de préparation de ces couches.

2.2.1 Propriétés structurales

Le sulfure de cuivre est un chalcogénure métallique. Comme la plupart des chalcogénures, Cu_xS se compose d'un certain nombre de phases, en fonction du rapport cuivre/soufre (Cu/S), ces phases sont : le Covellite (CuS), la chalcocite riche en cuivre (Cu₂S). Il existe d'autres phases telles que la phase Djurelite, pour laquelle x de (Cu_xS) dans la formule est x=1,93~1,96), pour la phase Diegenite (x=1,765~1,79) et pour Anilite (x = 1,75), Yarrowite (Cu_{1.12}S) et Spionkopite (Cu_{1.40}S). En plus de toutes ces phases, il existe une autre phase appelée Geerite (Cu_{1.60}S), identifiée par Goble et Robinson [72,73].

En nature, la chalcocite (Cu₂S) et la djurléite (Cu_{1.97}S) sont physiquement difficiles à distinguer l'une de l'autre et se trouvent souvent entrelacées par intermittence. Leurs architectures cristallines sont identiques, toutes les deux sont basées sur une cellule unitaire monoclinique. La représentation de la structure cristalline de la chalcocite d'Evans est présentée sur la figure II.9 [74]. L'inspection du modèle montre que la structure est composée de couches hexagonales, avec une alternance d'ions cuivre et soufre formant les anneaux.

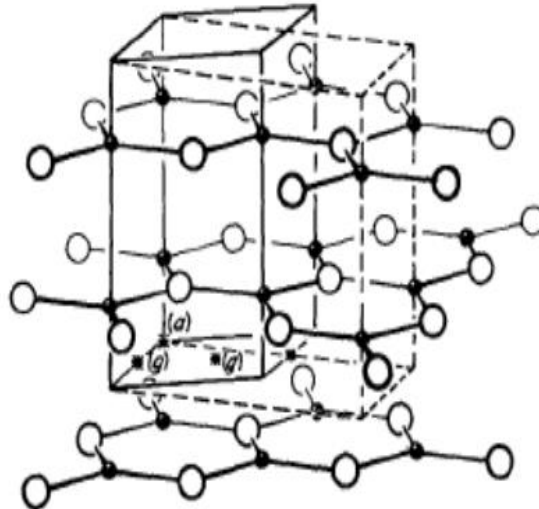


Figure II.9 : Représentation de la structure cristalline de la chalcocite [74]

Depuis plusieurs années, la configuration de la covellite a fait l'objet de nombreuses discussions. Il a une architecture compliquée et pas habituelle [75]. La covellite contient six (06) unités de formule dans la cellule élémentaire primaire, dans la maille élémentaire, avec quatre ions de cuivre qui forme une jonction tétraédrique et deux autres avec une jonction triangulaire (Figure II.10). Pour les atomes de soufre, quatre forment des groupes S₂ et deux ions sulfure simples [76]. Selon Wyckoff, la covellite a une cellule élémentaire allongée et appartient au système cristallin hexagonal avec le groupe spatial P6₃/mmc(D46h) [77]. La structure cristalline est caractérisée par des liaisons covalentes S-S qui relie des couches alternées de CuS₃-Cu₃S ensemble [78]. Les covellite sblaubleibender ont une symétrie hexagonale avec des liaisons covalentes S-S, mais elles sont nettement différentes de la covellite ou de la digénite [79]

L'état d'oxydation des ions cuivre dans la covellite est souvent perçu comme étant du cuivre (II) en raison de la stoechiométrie du composé [80]. Cependant, il a généralement été considéré comme ayant à la fois des ions cuivre (I) et cuivre (II). Par exemple, Vaughan et Tossell ont proposé une structure où les ions cuivre(II) occupent des sites tétraédriques d'ions cuivre(I) [81]. Cependant, Goh et al, ont fourni la preuve par spectroscopie photoélectronique aux rayons X (XPS) que tous les ions de cuivre dans la covellite sont présents sous forme de cuivre (I), un point de vue qui est maintenant généralement accepté [82].

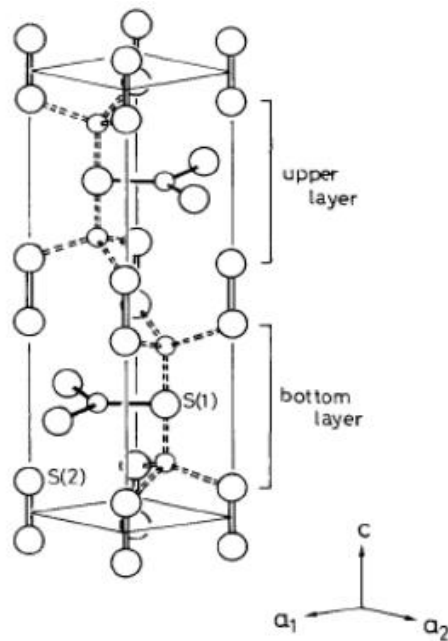


Figure II.10 : Représentation de la structure cristalline de la covellite (CuS) [80].

Anuar Kassim et all [83], dans leur étude, ont utilisé des solutions de sulfate de cuivre, de thiourée et d'acide tartrique comme précurseurs pendant le processus de dépôt. Dans cette expérience, la concentration de la solution a varié de 0,05 à 0,2 M afin d'étudier les conditions optimales pour la préparation de films minces de CuS. L'analyse par diffraction des rayons X a montré la nature polycristalline avec un cristal hexagonal (figure II.11).

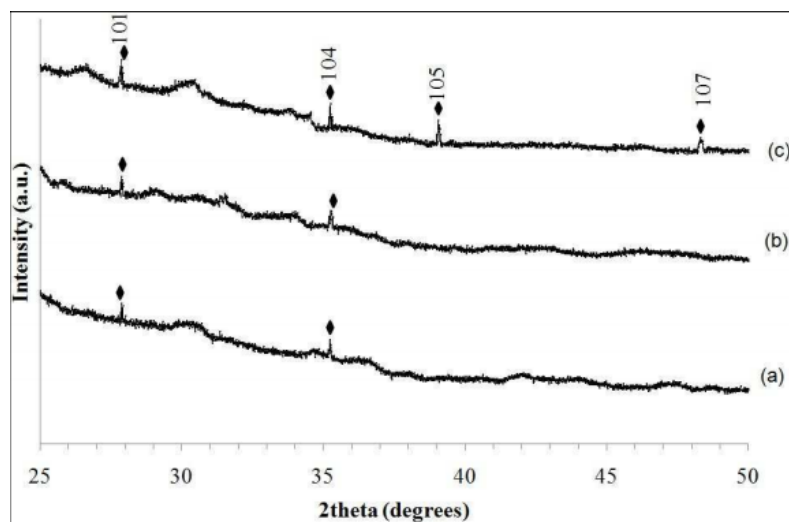


Figure II.11 : Diagrammes de diffraction des rayons X de couches minces de CuS déposées à différentes concentrations de solution (a) 0,05 M (b) 0,1 M (c) 0,2 M (CuS)

Omran Al-khayatt [84] a étudié les propriétés structurale du Cu_xS déposé par la technique bain chimique avec différents concentration molaire du Cu (0.2,0.3,0.4)M sur des substrats en verre à température ambiante. Les films préparés ont subit des recuit sous air à température constante 400 °C pendant (180) min.

Les propriétés structurales et optiques des couches minces de Cu_xS ont été étudiées et analysées de manière approfondie avant et après le recuit. La structure des films préparés a été amorphe à différentes concentrations en ions Cu, les films de Cu_xS ayant subit un recuit ont également montré une structure amorphe.

2.2.2 Propriétés morphologiques

Les images du microscope électronique à balayage MEB des couches minces de sulfure de cuivre (Cu_xS) déposées par la technique bain chimique (CBD) contient des caractéristiques irrégulières qui se sont regroupées à différentes zones de la surface montrant un caractère amorphe. Ces caractéristiques ont été fortement amplifiées lors du recuit, d'où l'apparition de caractéristiques agglomérées en forme de fleur qui a montré une augmentation de l'amorphisme (figure II.12) [96].

Ces résultats ont été cités dans la recherche par plusieurs auteurs, Guneri et Kariper (2012); Apolinar-Irbe et al (2013); Adel et Mustafa (2013).

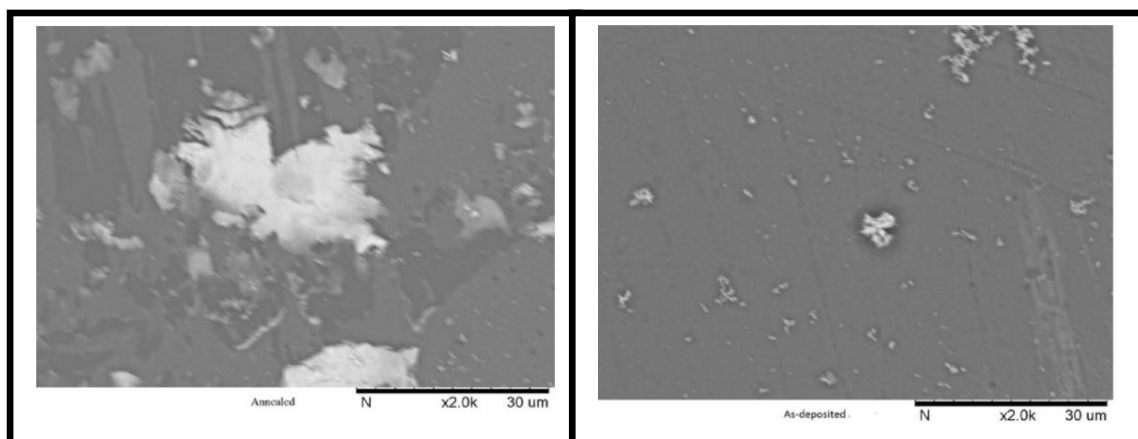


Figure II.12 : Images MEB des films minces de CuS déposés par (CBD) sur des substrats en verre (a) CuS avec une température de recuit 573k, (b) CuS sans recuit, [85]

2.2.3 Propriétés optiques

Cu_xS est un matériau semi-conducteur intéressant car la variation de la valeur de x entre 1 et 2 peut produire une gamme de phases cristallines différentes, et la transmittance et

l'écart optique peuvent varier considérablement en fonction des paramètres de dépôt. Généralement, la transmittance d'un film diminue avec l'augmentation de l'épaisseur ou l'augmentation du temps de dépôt. La plupart des films minces Cu_xS ont des transitions inter-bandes directes, ce qui est une propriété préférée pour les couches absorbantes dans les cellules solaires.

- Absorbance : les films Cu_xS déposés au CBD sont relativement absorbant dans deux régions : Vis et IR (en particulier entre les longueurs d'onde 325 et 600 nm). Ils ont une bande d'absorption supplémentaire dans le proche infrarouge, et ils ne réfléchissent pas dans ces deux régions [86].
- La transmittance des films Cu_xS dépend des paramètres de dépôt tels que la température. Elle est faible dans la gamme de longueurs d'onde $\lambda < 500$ nm, mais dans la gamme comprise entre 500 et 1000 nm (gamme de la lumière visible), le film a une transparence élevée [87].
- L'écart peut varier en fonction des conditions de dépôt telles que la température de dépôt, la méthode de dépôt, la concentration des éléments constitutifs du bain chimique, la composition du film à déposer et la taille des cristallites, Cu_xS a un écart auriculaire direct qui varie entre 1,26 et 2,8 eV [88,89].
- L'indice « n » de réfraction de Cu_xS qui a une valeur varie entre 2.07 et 2.26 et le coefficient d'extinction « k » varie entre 0.049 et 0.063 [90]

2.2.4 Propriétés électriques

Cu_xS est un matériau semi-conducteur type « P » avec une plage de concentration des trous de $(1.45-2.64) \cdot 10^{21} \text{cm}^{-3}$ et la mobilité des trous est située dans la plage de $(1.96-11.8) \cdot 10^{-3} \text{cm}^2/\text{v}\cdot\text{s}$. La concentration des porteurs et la conductivité sont élevée dans les couches minces de Cu_xS, c'est pour cela on le considère comme un métal, la plage de résistivité du Cu_xS est de $8.973 \cdot 10^{-3}$ à $6.463 \cdot 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ [87,90].

2.3. Mécanismes de dépôt de CuS par bain chimique (CBD)

Différents bains chimiques constitués de différentes compositions "solutions sources de Cu, S et agents complexant" ont été utilisés afin de préparer des couches minces de haute qualité à partir de chaque bain. Cela démontre la polyvalence du procédé CBD. Le tableau II.6 présente quelques-unes des solutions utilisées dans les différents bains de la technologie CBD : sel de cuivre, complexant triéthanolamine, pH de la solution et agent de vulcanisation [91]

Sel de cuivre	Réactif complexant	Source de soufre	pH
CuCl₂	TEA/NH ₃	ThiouréeTu	-
CuCl₂	TEA/NH ₃	ThiouréeTu	9.8
CuSO₄	TEA/NH ₃	ThiouréeTu	-

Tableau II.6 : quelques solutions utilisées dans divers bains de la technique CBD : sel de cuivre, réactif complexant, pH de la solution et réactif sulfurant.

Le sulfure de cuivre est généré à travers un bain chimique selon un mécanisme ionique, qui est dû à la réaction ionique des ions soufre S^{2-} et des ions cuivre Cu^{2+} à la surface du substrat, puis ces noyaux se développent pour former des cristaux ou des particules.

Figure II.13 : Montre les étapes possibles du mécanisme ion par ion.

A: Les ions Cu^{2+} et S^{2-} diffusent dans le substrat.

B: Cu^{2+} et S^{2-} nucléent sur le substrat pour former des noyaux de sulfure de cuivre.

C: Croissance des noyaux de CuS par adsorption des ions Cu^{2+} et S^{2-} du liquide et nucléation des nouveaux cristaux de CuS (l'opération de croissance et de nucléation => simultanément).

D: Augmentation des cristaux de CuS continue.

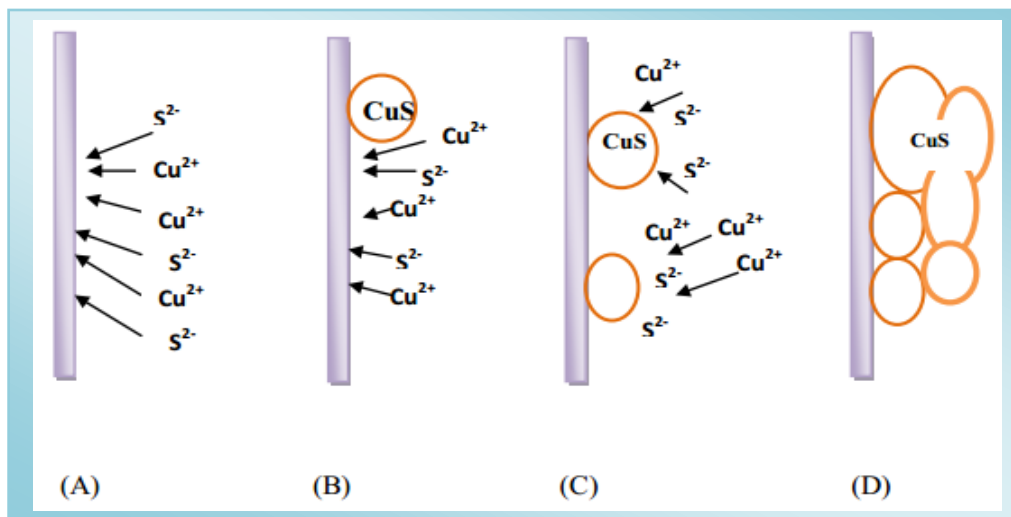
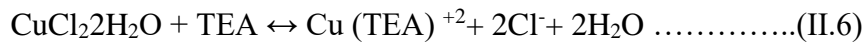


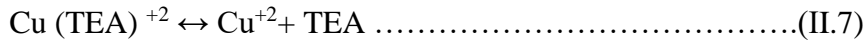
Figure II.13: Diagramme montrant les étapes probables du mécanisme ion par ion.

On peut expliquer la formation de CuS avec le mécanisme ion par ion, par les réactions chimiques suivantes :

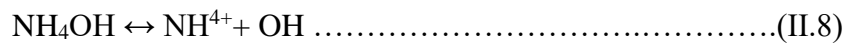
Décomposition du sel de cuivre et création du complexe Cu (TEA)⁺²



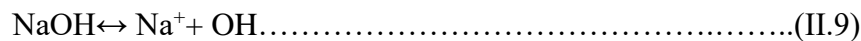
Le complexe se dissocie pour créer des ions Cu⁺²



Dissociation de l'ammoniac



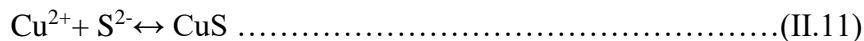
Dissociation de NaOH



Création de l'ion de soufre (ion chalcogénures)



Formation de CuS par une réaction ionique



2.4 Applications du Cu_xS

Les applications industrielles des couches minces Cu_xS sont nombreuses [92,93] :

- ❖ On l'utilise pour les applications photovoltaïques ou on fabrique des cellules solaires CdS/Cu_xS et des cellules Cd_{1-y}Zn_yS/Cu_xS.
- ❖ Cellules photo-électriques.
- ❖ Diode électro-luminescente.
- ❖ Le Cu_xS est parfait pour absorber l'énergie solaire.

Conclusion :

Nous avons présenté dans ce chapitre une étude bibliographique sur les couches minces de CdS et Cu_xS. Puis, nous avons donné une idée sur leurs propriétés physiques et chimiques. Nous avons aussi expliqué la formation du CdS et du Cu_xS par les réactions chimiques impliquées, et enfin, nous avons présenté les applications du CdS et du Cu_xS.

Chapitre III

Procédures expérimentales de dépôt et techniques de caractérisations utilisées

Introduction

On a partagé ce chapitre en deux parties, nous abordons dans la première partie les différentes étapes de préparation des échantillons et leurs conditions du dépôt, nous consacrons également la deuxième partie aux méthodes de caractérisations morphologiques, structurales et optiques de ces films.

Partie 1 : Préparations des couches minces de (CdS : Zn) et (Cu_xS)

1.1 Rappel sur la technique CBD

Le dépôt chimique désigne le dépôt de couches minces sur des substrats solides par des réactions en solution aqueuse. Dans la technologie CBD, il est essentiel de contrôler la vitesse de réaction suffisamment lentement pour permettre au CdS de se former sur le substrat dans les premières étapes du dépôt plutôt que de s'agglomérer sous forme de grosses particules en solution. La vitesse de réaction peut être contrôlée par un certain nombre de paramètres, en particulier la concentration du précurseur formant le sulfure, la température de la solution et le temps de dépôt.

1.2 Montage experimental de deposition

Le montage expérimental de déposition est réalisé au sein de notre laboratoire des Matériaux et Structure des Systèmes Electromécaniques et de la Fiabilité (LMSSEF), Faculté des Sciences Exactes et des Sciences Appliquées de l'université de Larbi Ben M'Hidi, Oum El Bouaghi.

À l'intérieur d'une hotte aspirante il se passe le dépôt des couches minces de CdS et Cu_xS. Le montage de dépôt (Figure III.2) et (figure III.4) comprend :

- ✓ Un Bêcher qui contient les solutions à déposer.
- ✓ Un Agitateur magnétique pour agiter les solutions afin d'assurer l'homogénéisation de la solution finale.
- ✓ Une plaque chauffante pour chauffer la solution.
- ✓ Un chronomètre utilisé pour mesurer le temps de dépôt, et Un Thermomètre pour les mesures de la température de la solution.

1.3 Elaboration des couches minces par bain chimique

1.3.1 Préparation des substrats

a. Choix du substrat de dépôt

Les différentes couches de CdS et Cu_xS examinées sont déposées sur des lames de verre de forme rectangulaire de dimensions $(4 \times 1,5 \text{ cm}^2)$ et épaisseur de 3 mm, le choix de verre nous permet d'accomplir une bonne caractérisation optique des couches qui s'adapte bien pour leur transparence.

b. Nettoyage des substrats

Afin d'éliminer les traces de graisse et d'impuretés accrochés à la surface des substrats, ces derniers sont nettoyés suivant cinq essentielles étapes et cela est pour "deux minutes " pour les quatre premières étapes (figure III.1).

- Nettoyage à l'acétone.
- Rincer à l'eau distillée.
- Nettoyage à l'éthanol.
- Rincer à l'eau distillée.
- Sécher des substrats dans une étuve (300°C , 15 minutes).

Nous avons nettoyé aussi un substrat d'ITO par les mêmes étapes pour la réalisation de l'hétérojonction $\text{Cu}_x\text{S}/\text{CdS}:\text{Zn}$.

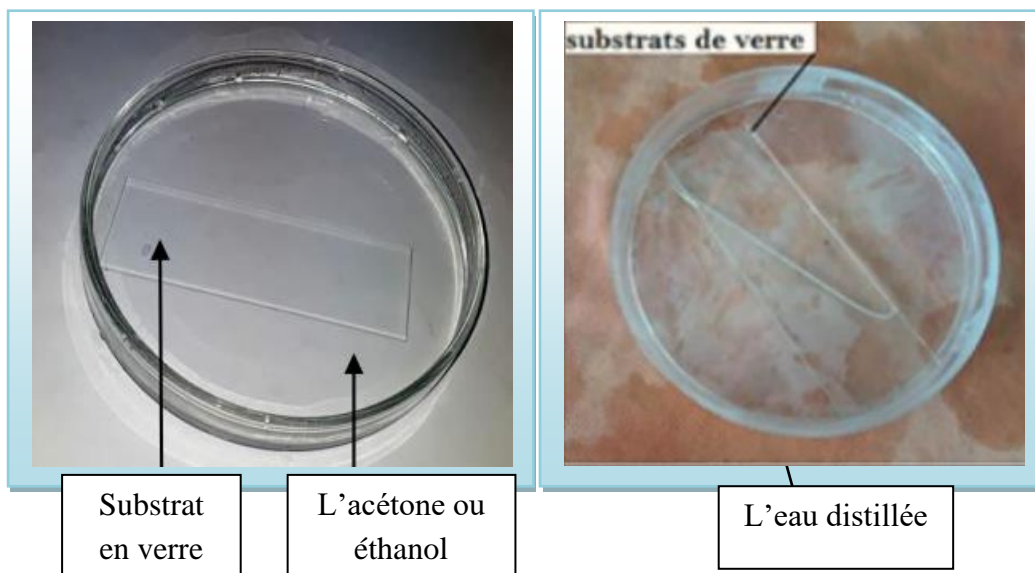


Figure III.1: Photo qui montre les étapes de nettoyage

1.3.2 Réalisation expérimentale de dépôts

❖ Etape 1 : Préparation des solutions sources

Pour préparer les solutions bain pour déposer les couches minces de CdS et le CuxS nous avons utilisé les sels sources suivant :

a. Bain de dépôt des couches minces de CdS

- Sulfate du Cadmium ($CdSO_4$) : est exploité comme une source de cadmium, le $CdSO_4$ est préparée dans l'eau distillée avec une concentration du (1mol/l).
- Hydroxyde d'ammonium (NH_4OH) : Nous l'avons utilisé comme complément à une concentration de (9.5mol/l).
- Thio-urée $SC(NH_2)_2$: il est utilisé comme ressource du soufre, la $CS(NH_2)_2$ est dissoute dans l'eau distillée avec une concentration de (1mol/l).
- Sulfate de zinc ($ZnSO_4$) : est utilisé comme dopant à une concentration de ($5.7 \cdot 10^{-3}$ mol/l)

Selon les diverses concentrations choisies, ces solutions "aqueuses" sont préparées à partir des poudres (réactifs solides) dissoutes dans de l'eau distillée (comme solvant) (tableau III.1).





Nom	Sulfate de Cadmium	Hydroxyde d'ammonium	Thiourée	Sulfate de zinc
Structure chimique	$CdSO_4$	NH_4OH	$SC(NH_2)_2$	$ZnSO_4$
Masse molaire (g/mol)	208.47	35.045	76.121	161.47
Fournisseur/ Image	Sigma-Aldrich 	vetofish 	Merck 	Sigma-Aldrich 

Tableau III.1 : caractéristiques des produits chimiques utilisés : (la structure, la masse molaire et fournisseur)

b. Bain du dépôt des couches minces de Cu_xS

- $CuCl_2$: est utilisé comme une source de cuivre, ($CuCl_2$) est dissous dans l'eau distillée qui à une concentration de (0.5 mol/l).
- Hydroxyde d'ammonium (ammoniac) (NH_4OH) : Nous avons utilisé comme complexant avec une concentration de (9.5mol/l).
- Thiourée $SC(NH_2)_2$: est utilisé comme une source de soufre, le $CS(NH_2)_2$ est dissous dans l'eau distillée avec une concentration de (1mol/l).
- $NaOH$: la concentration utilisée est (1 M/l)
- Triéthanolamine (TEA): On l'utilise comme un support de l'atome de cuivre dans la solution (la densité : $d=1.124g/ml$; la pureté : de 98%)





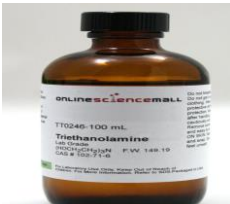
Nom	Chlorure de cuivre II	Hydroxyde d'ammounium	Thiourée	Hydroxyde de sodium	Triethamolamin e (TEA)
Structure chimique	$CuCl_2$	NH_4OH	$SC(NH_2)_2$	$NaOH$	$C_6H_{15}NO_3$
Masse molaire (g/mol)	134.452	35.045	76.121	39.997	149.188
Fournisseur / Image	Merck 	Vetofish 	Merck 	Honeywell Riedel-de Haen AG 	Online ScienceMall 

Tableau III.2 : caractéristiques des produits chimiques utilisés : (la structure, la masse molaire et fournisseur)

❖ Le matériel utilisés




Appareil utilisé	Description	Image
Agitateur magnétique	un agitateur magnétique Heidolph (MR-62) ce agitateur a une plaque chauffante	
Balance	balance analytique : KERN précision d'affichage : 0.001 g	
Four électrique	un four électrique : Wisd (FHX-03), température est de 500°C	

Tableau III.3 : Caractéristiques des matériels utilisés (appareil utilisé, a description et sa photo disponible au laboratoire des matériaux et structure électromagnétique et leurs fiabilités)

❖ **Etape 2 : Préparation des couches minces**

- **Partie A : Préparation des couches minces de CdS**

Pour réaliser un dépôt de CdS on va suivre les prochaines étapes:

- Réglage à une température désirée (60°C) et à une petite agitation pour l'homogénéité de la solution.
- Le bêcher qui contenir la solution du bain chimique est mis sur une plaque chauffante.
- un pH-mètre afin de mesurer les valeurs du pH de solution du dépôt,

- En premier lieu, l'eau distillée et l'hydroxyde d'ammonium (NH₄OH) sont mis dans le bêcher.
- Ajoutez ensuite habilement du sulfate de cadmium (CdSO₄) pendant le processus d'agitation.
- Ajouter habilement la thiourée (CS(NH₂)₂).
- Le substrat doit être placé verticale dans la solution afin d'éviter que les sédimentations des clusters, à partir de la solution; cela se produit directement sur le substrat.
- Après obtention du dépôt, laver le film CdS avec de l'eau distillée pour éliminer les particules faiblement liées.
- La dernière étape consiste à sécher le film déposé dans une étuve à 250°C pendant 5 minutes.

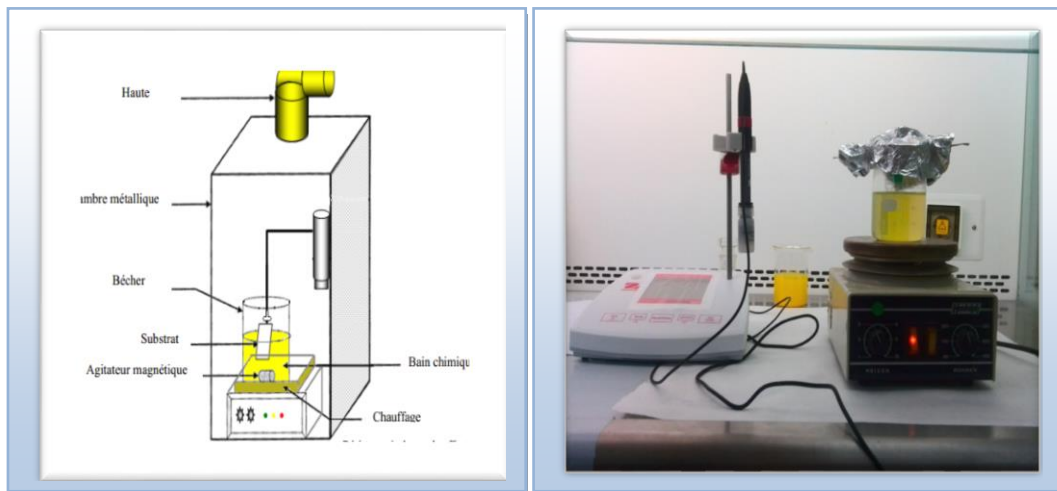
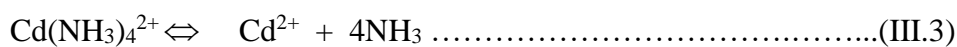
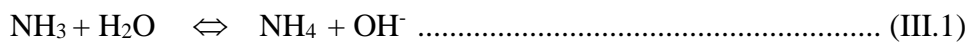


Figure III.2 : schéma du montage de la déposition du CdS par bain chimique

Les réactions chimiques qui se produisent dans le bain chimique sont



✚ Série des échantillons des CdS préparés

Nous avons préparé quatre séries d'échantillons, la première série et la deuxième nous avons fait un traitement thermique des couches de CdS avec un temps de dépôt $t = 30$ min et 60 min. Le recuit des couches a été réalisé dans un four (Wisd, modèle FHX-03) à différentes températures 300, 350 et 400 °C (tableau III.4).

Tr (°C)	[CdSO ₄]	[CS(NH ₂) ₂]	[NH ₄ OH]	T (°C)	Temps de dépôt t (min)
Sans recuit	1 mol/l	1mol/l	9.5mol/l	60	30
300					
350					
400					

Tableau III. 4: conditions de dépôt des échantillons de CdS préparés avec différentes température de recuit (série1)

Nous avons suivi les mêmes étapes précédentes pour préparer la troisième et les quatrième séries des échantillons de CdS, pour le dopage nous ajoutant le sulfate de zinc (ZnSO₄) avec différentes concentrations (voir le tableau III.5). Le temps de déposition $t = 30$ min (3^{ème} série) et $t = 60$ min (4^{ème} série) et la température de la solution est maintenue constante ($T = 60$ °C).

Le rapport R% est le rapport entre la concentration des ions du Zinc et la concentration des ions de cadmium dans la solution.

Pour les deux séries d'échantillons 3^{ème} et 4^{ème} le rapport R prend les valeurs 0, 2, 4 et 6% .

Le tableau III.5 présente les volumes et les concentrations utilisés pour le dopage du CdS.

V_{ZnSO_4} (ml)	$[Cd^{+2}]$ (mM)	$[Zn^{+2}]$ (mM)	$[Cd^{+2}/Zn^{+2}]$	$R = [Zn^{+2}]/[Cd^{+2}]$
5.7	5.1	0.1×10^{-3}	50	2%
11.4	5	0.2×10^{-3}	25	4%
17.1	4.9	0.29×10^{-3}	16.96	6%

Tableau III.5 : volumes, concentrations et rapport R utilisés pour le dopage du CdS

La figure III.3 (a-d) présente les photos des échantillons préparés à différents $R\%$

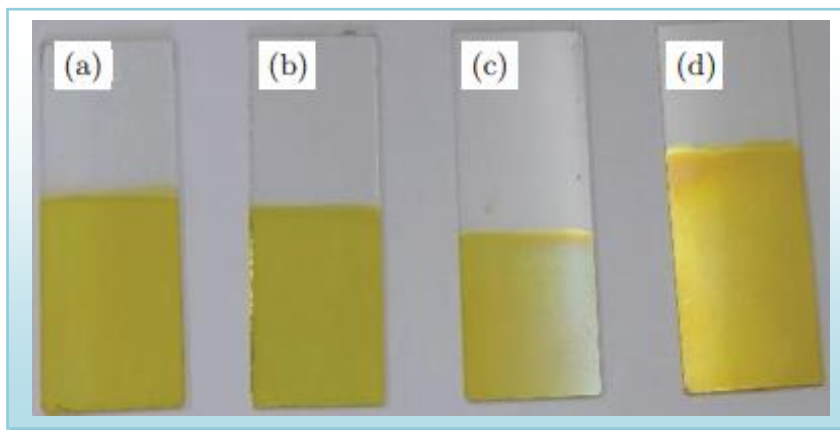


Figure III.3 : photos de la série des échantillons préparés à différents rapport $R\%$ (a) $R = 0\%$, (b) $R = 2\%$, (c) $R = 4\%$ et (d) $R = 6\%$, le temps de dépôt 30 min.

- **Partie B :** Préparation des couches minces de Cu_xS

Pour réaliser le dépôt de couches minces de Cu_xS on va suivre ces étapes :

- Ajustement à une température désirée de $35^\circ C$ et à une petite agitation afin d'homogénéiser la solution.
- le béccher qui contenir la solution du bain chimique est porté sur une résistance chauffante.
- avec une seringue, le $(CuCl_2 \cdot 2H_2O)$, la thiourée $CS(NH_2)_2$, la triéthanolamine (CH_2OHCH_2) , l'hydroxyde d'ammonium NH_4OH et hydroxyde de sodium $NaOH$ sont versé dans le béccher successivement.

- On place verticalement le substrat dans le bécher.
- On mesure le pH mètre
- Après l'obtention du dépôt, les films du Cu_xS sont retirés du bécher, lavés avec de l'eau distillée.
- La dernière étape consiste à sécher les films dans le four pendant 5 min à une température de 250°C.

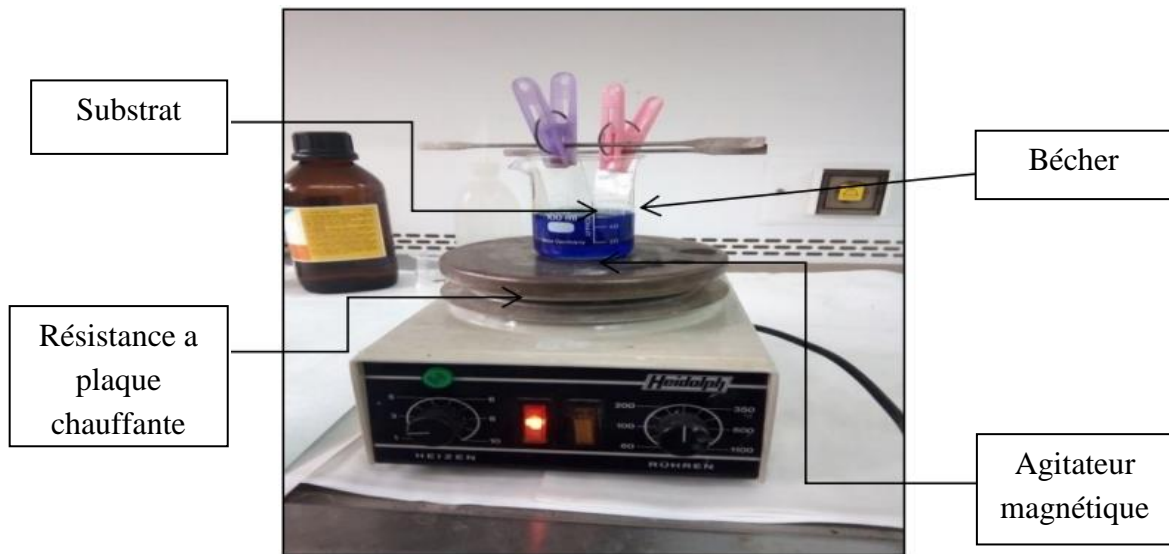
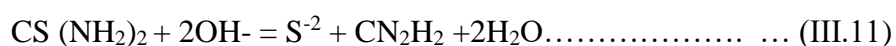
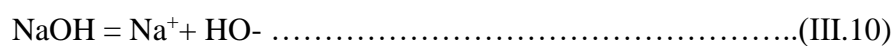
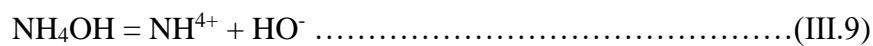


Figure III.4: Schéma du montage expérimental de la déposition du Cu_xS par bain chimique

Lors de l'ajout du réactif chimique, les équations chimiques produites :



Concentrations				Temps de déposition	Température de la solution
CuCl ₂ 2H ₂ O	CS(NH ₂) ₂	TEA	NaOH		
0.5 M	1M	50%	7.5M	2h	35 °C
				2h et 30 min	
				3h	

Tableau III.6 : Conditions de dépôt pour la préparation de la série d'échantillons de Cu_xS .

La figure III.5 (a,b,c) présente les photos des échantillons préparés à différents temps de déposition de 2h, 2het 30min, 3h, respectivement.

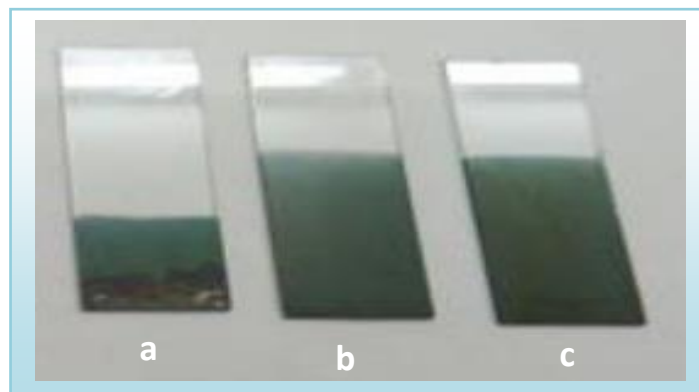


Figure III.5: Couches minces de Cu_xS préparées à différent temps de dépôt.

- **Partie C :** Préparation des hétérojonctions $Cu_xS/CdS:Zn$

La dernière étape de préparation consiste à la réalisation de l'hétérojonction $Cu_xS/CdS:Zn$. Les étapes suivies pour la réalisation d'hétérojonction $Au/Cu_xS/CdS:Zn/ITO$ sont les suivantes :

- Dépôt par bain chimique du CdS dopé Zn avec (R= 4%) sur un substrat de l'ITO (Indium Transparent Oxide), le temps du dépôt est $t= 30min$ et la température de solution $T= 60\text{ °C}$.
- Dépôt par bain chimique du Cu_xS sur la couche de CdS dopé Zn à $R = 4\%$, le temps du dépôt est $t=3h$, et la température de solution est $T= 35\text{ °C}$.

- Dépôt de contact métalliques en Or (Au) par évaporation (dispositif disponible à l'université de OEB).

Partie 2 : Caractérisations expérimentales des couches.

Les CdS et Cu_xS sont des matériaux de très haute sensibilité aux conditions de préparation. Pour assurer la préparation de matériaux aux bonnes propriétés optoélectroniques, un vrai travail d'optimisation est nécessaire pour déterminer les meilleures conditions de préparation. Cela nécessite une analyse systématique des propriétés structurales, optiques et électriques des matériaux produits. Pour cela, il est nécessaire d'effectuer différentes caractérisations et d'étudier l'influence des paramètres de dépôt. Les différentes techniques d'analyse de couche utilisées dans ce travail sont :

- ✓ Spectrophotométrie UV-Visible, afin d'étudier de la transmittance,
- ✓ Diffraction des rayons X (DRX), afin de faire la caractérisation structurale,
- ✓ Microscopie électronique à balayage (MEB) et la technique d'analyse associée (EDS), afin d'étudier les surfaces des couches et la composition des matériaux, respectivement,
- ✓ Microscope à force atomique AFM, pour la morphologie de la surface de couche
- ✓ Spectroscopie RAMAN,

2.1 Caractérisation optique des films minces de CdS et de Cu_xS

2.1.1 Spectrophotométrie UV-Visible

Nous avons utilisé la spectrophotométrie UV-Visible pour étudier la transmittance. Par conséquent, à partir du spectre de transmittance, nous déterminons le coefficient d'absorption, le gap optique. Les épaisseurs des films sont calculées par fittage des spectres de transmittance.

Les techniques spectroscopiques 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. Le principe de fonctionnement d'un spectrophotomètre est représenté sur la figure III.6.

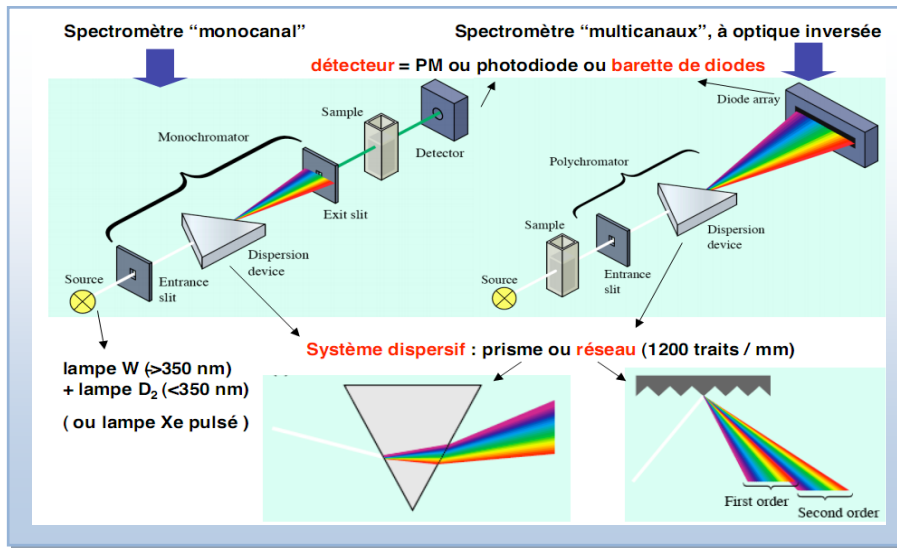


Figure III.6 : Schéma de principe d'un spectrophotomètre.

- Conditions d'analyse des échantillons par spectrophotométrie UV-Visible :

Afin de déterminer la transmittance de nos films, on a utilisé un spectrophotomètre UV-Visible (Jasco V-630 Spectrophotometer) fourni par le Laboratoire Matériaux et Structures des Systèmes électromécaniques et leur fiabilité (LMSSEF) dont la gamme spectrale s'étend de la longueur d'onde $\lambda=220$ nm à $\lambda =1100$ nm.



Figure III.7: Photo d'un spectrophotomètre UV-Visible (LMSSEF, Université d'Oum El Bouaghi).

❖ **Mesures des propriétés optiques**

Le spectre obtenu donne l'évolution relative de la transmittance T (%) en fonction de la longueur d'onde λ (nm). Nous rapportons l'aspect typique des spectres obtenus dans l'un de nos films. A partir du spectre de transmission, deux paramètres principaux peuvent être déterminés : le gap optique et l'énergie d'Urbach.

a. Détermination du gap optique :

Pour déterminer le coefficient d'absorption (α), où d est l'épaisseur du film, la relation de Bouguer-Lambert-Bell est utilisée :

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

Dans le cas où la transmittance T est exprimée en (%), le coefficient d'absorption est donné par la formule :

$$\alpha(\text{cm})^{-1} = \frac{1}{d(\text{cm})} \ln \left(\frac{100}{T(\%)} \right) \quad (\text{III.2})$$

Cette formule approximative est établie en négligeant la réflexion à toutes les interfaces air/couche, air/substrat et couche/substrat [94]. Connaissant l'épaisseur d de la couche, il est donc possible de déterminer le coefficient d'absorption pour chaque valeur de la transmittance correspondant à une énergie.

Pour les transitions directes, la dépendance entre l'énergie du photon et le coefficient d'absorption optique (α) est exprimée par la relation de Tauc [95]

$$\alpha(h\nu) = A(h\nu - E_g)^{1/2} \quad (\text{III.3})$$

A : une constante, E_g : le gap optique [eV], $h\nu$: l'énergie d'un photon.

On a tracé $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie d'un photon $E = h\nu$ (sachant que :

$$h\nu \text{ (eV)} = \frac{hc}{\lambda} = \frac{12400}{\lambda(\text{Å})} \quad (\text{III.4})$$

On obtient la valeur de E_g , par l'extrapolation la partie linéaire de $(\alpha h\nu)^2$ jusqu'à l'axe des abscisses. (Figure. III.8)

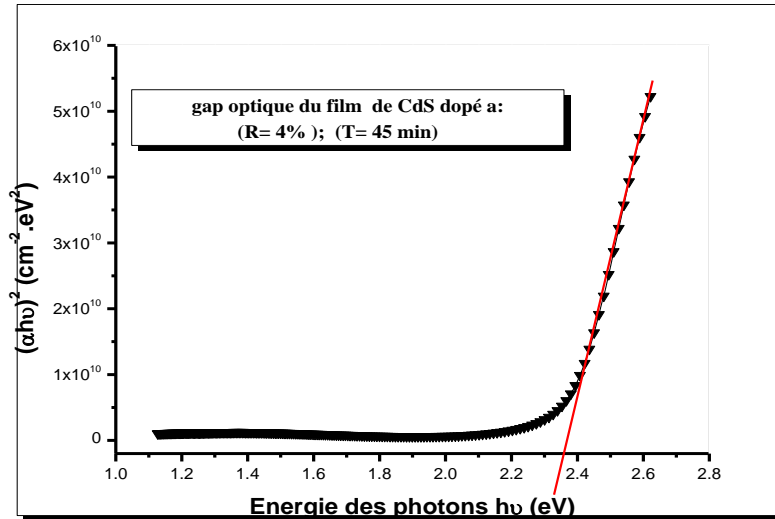


Figure III.8: Détermination de gap optique d'un film de CdS déposé à' 45 min, R= 4%

b. Détermination de l'énergie d'Urbach:

Un autre paramètre important qui caractérise le désordre du matériau est l'énergie de queue d'Urbach. D'après la loi d'Urbach l'expression du coefficient d'absorption est de la forme [21] :

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

On peut déterminer la valeur de E_{00} , en traçant $\ln \alpha$ en fonction de $h\nu$.

$$\ln \alpha = \ln \alpha_0 + \frac{h\nu}{E_{00}} \quad (\text{III.6})$$

c. Détermination de l'épaisseur

En utilisant l'algorithme de l'ajustement, nous avons ajusté la transmittance expérimentale et théorique pour les échantillons préparés [96,97,98]. L'ajustement nous a permis de calculer l'épaisseur des films et l'indice de réfraction. En utilisant la méthode des moindres carrés pour minimiser l'erreur d'ajustement. Le changement des paramètres suivant ; l'épaisseur d , l'indice de réfraction n et le coefficient d'extinction k permet de minimiser l'erreur

$$X^2 = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N (T_{th} - T_{exp})^2 \quad (\text{III.7})$$

- L'ajustement de la structure air/couche CdS/substrat/air

Cet ajustement est basé sur le théorème de Swanepoel [96], d'où nous l'avons appliqué dans le cas des films de CdS déposé sur un seul côté (figure III.9). Dans notre travail, l'ajustement est fait de sorte que l'épaisseur et le pourcentage du vide sont modifiés jusqu'à l'obtention d'une superposition de la transmittance théorique et expérimentale.

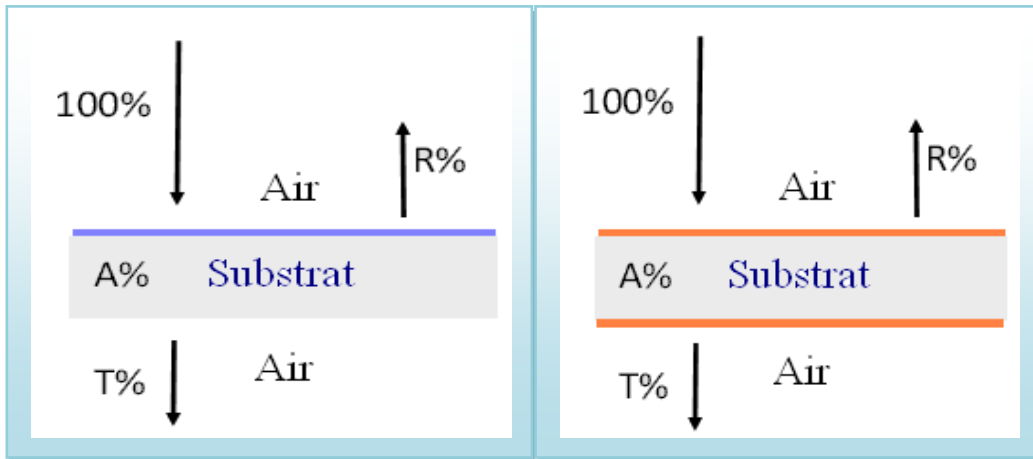


Figure III.9 : Structures (a) air /CdS/substrat/air et (b) air /CdS/substrat/ CdS/air

2.1.2 La diffraction des rayons X

Le principal outil utilisé pour déterminer la cristallinité des matériaux est la diffraction des rayons X (DRX). Lorsqu'un faisceau de rayons X frappe un cristal (un solide ordonné) selon un angle θ (Fig. III.10), l'interaction des rayons X avec la matière se traduit par une diffusion cohérente, caractérisée par le champ électromagnétique rayons X incidents faire vibrer les électrons des atomes du cristal. Alors chaque atome devient une source de rayonnement à la même longueur d'onde que les rayons X incidents.

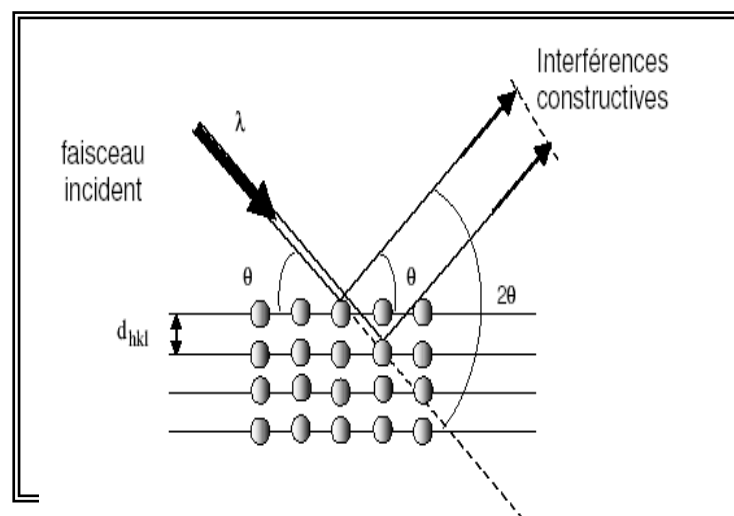


Figure III.10 : Géométrie pour la diffraction des rayons X.

Les ondes diffractées à partir de différents plans de l'atome interfèrent les unes avec les autres et donnent un diagramme de diffraction. Les atomes disposés de manière périodique donnent des diagrammes de diffraction avec de fins maxima d'interférence, appelés pics de diffraction. Les pics de diffraction sont liés à la taille de la cellule unitaire. Des pics de diffraction apparaissent si la loi de Bragg est vérifiée. La loi est liée à la distance d_{hkl} entre les plans cristallins parallèles, la longueur d'onde des rayons X et l'angle θ par

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad n = 1, 2, \dots \text{ordre de diffraction} \quad (\text{III.8})$$

Un diffractogramme enregistre l'intensité diffractée en fonction de l'angle 2θ formé par le faisceau direct (Figure III.11). L'étude des diagrammes de diffraction peut suivre une mine d'informations sur les caractéristiques structurales d'un échantillon, telles que la structure cristalline et la taille des cristallites.

Les emplacements angulaires des raies de diffraction sont les caractéristiques des paramètres de réseau cristallin. Ainsi, l'étude de la position des raies de diffraction permet de tracer le réseau de chaque phase cristalline de l'échantillon. Une fois le réseau déterminé, les positions angulaires des lignes permettent de calculer l'espacement des mailles des plans atomiques diffractés et donc les paramètres de maille.

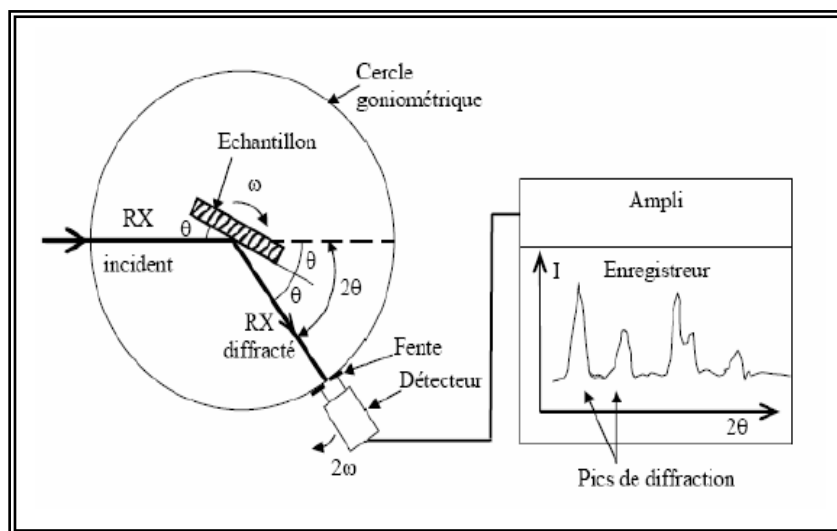


Figure III.11 : Schéma de principe d'un diffractogramme

- Conditions d'analyses des échantillons par DRX :

Pour ce travail, on a utilisé un diffractomètre XPERT-PRO, PANalytical. Les rayons X sont produits par une source de rayonnement Cu $K\alpha$ à une longueur d'onde de $1,5418 \text{ \AA}$.

Le balayage se fait par pas entre 10 et 80°. Pour l'identification des phases, les données de référence ont été extraites du document JCPDS 080-0019 comme référence. Le spectre de diffraction des rayons X (XRD) du film mince CdS est illustré à la figure. III.12.

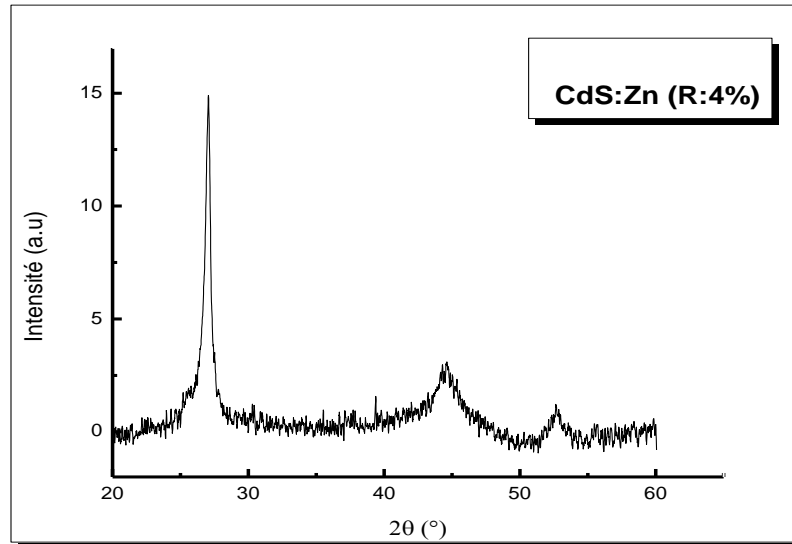


Figure III.12 : Spectre de diffraction des rayons X (DRX) de la couche mince de CdS avec $R = (4\%)$

a. Détermination de la taille des cristallites :

La taille des cristallites des différents échantillons a été déterminée par spectroscopie de diffraction des rayons X. La taille D des cristallites est calculée selon la formule de Debye-Scherrer [99] :

$$D = \frac{(0,9.\lambda)}{\Delta(2\theta).\cos \theta} \quad (\text{III.8})$$

Où :

- D : la taille des cristallites [nm],
- λ : la longueur d'onde du faisceau de rayons X incident,
- $\Delta(2\theta) = \beta$: la largeur à mi-hauteur de la raie de diffraction,
- θ : la position du pic de diffraction considéré. Les distances sont exprimées en [\AA] et les angles en radian.

dans la figure III.13 présente la largeur à mi-hauteur, β , de l'un de nos échantillons de film CdS, où $\Delta(2\theta)$ et θ sont la pleine largeur à mi-hauteur et l'angle de diffraction par rapport au pic (111), respectivement.

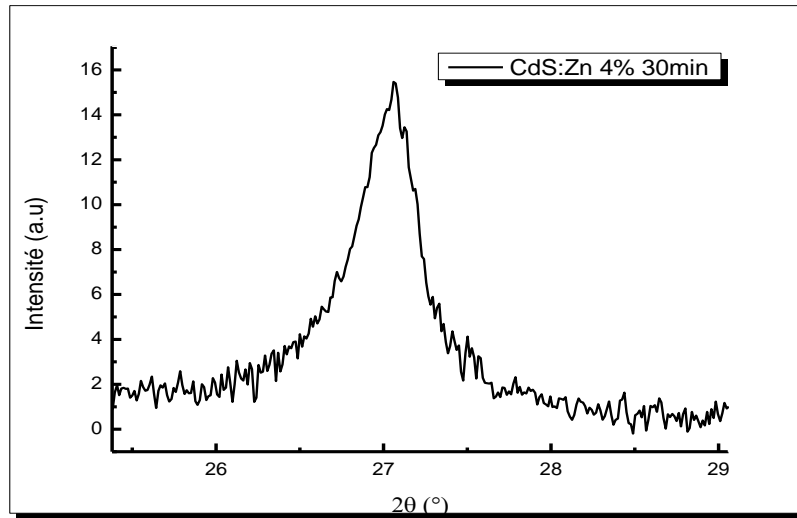


Figure III.13 : Détermination de la taille des cristallites à partir de la mesure de la largeur à mi-hauteur (β) selon la méthode de Debye-Scherrer.

2.1.3 Microscope électronique à balayage(MEB) :

A l'intérieur d'un Microscope Électronique à Balayage (Scanning Electron Microscope ; SEM), un faisceau d'électrons balaye la surface à étudier et provoque l'émission de particules secondaires, on les détecte et leur analyse donne une image de la surface. La résolution est déterminée par la finesse du faisceau d'électron de départ.

Le schéma de principe d'un microscope électronique à balayage (MEB ou SEM en anglais pour Scanning Electron Microscopy) est reporté sur la figure III.14. Un faisceau d'électrons (1 à 40 KeV) est balayé à la surface de l'échantillon à analyser. En chaque point, les électrons secondaires et/ou rétrodiffusés qui s'échappent de l'échantillon sont détectés. L'image est formée sur un écran image en balayage synchrone avec le balayage sur l'échantillon.

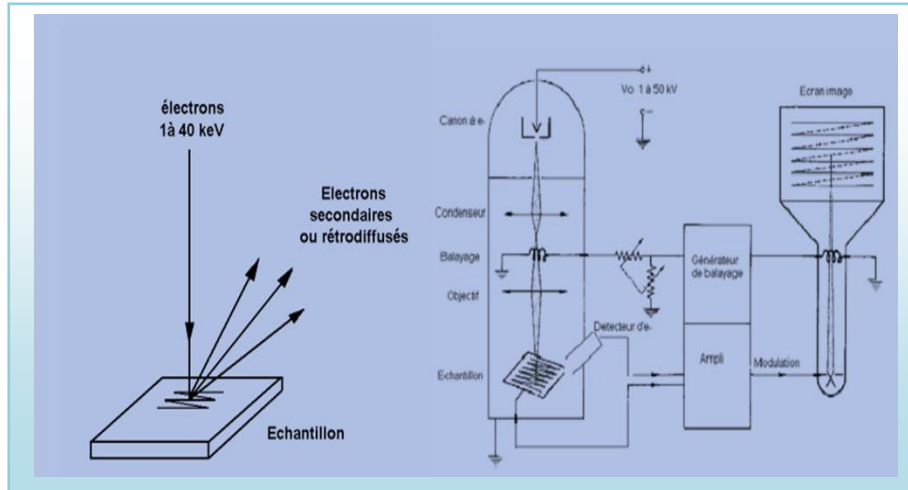


Figure III.14 : Le schéma de principe d'un microscope électronique à balayage (MEB)

Afin d'analyse de surface (la morphologie) des échantillons CdS élaborés par CBD (figure III.15), nous avons utilisé le microscope électronique à balayage (MEB) de type (SEM: FEG 7600F JEOL).



Figure III.15 : Le microscope électronique à balayage (MEB) (Laboratory Moltech-Anjo - Université d'angers, France)

2.1.4 Microscope à force atomique AFM

Le principe de microscope à force atomique se base sur les interactions entre l'échantillon et une pointe uontée sur un micro-levier. La pointe (Fig.III.16) balaie (scanne) la surface à

représenter, et l'on agit sur sa hauteur selon un paramètre de rétroaction. Un ordinateur enregistre cette hauteur et peut ainsi reconstituer une image de la surface.

Généralement, les atomes ont tendance à s'attirer, et lorsque les atomes ont une forte affinité, ils se combinent pour former des molécules ou des cristaux, mais dans la plupart des cas, cette attraction est très faible et ne peut être remarquée que sur de courtes distances. A l'inverse, lorsqu'ils sont très proches, les atomes se repoussent du fait de la répulsion électrostatique des électrons du flux d'électrons. Il y aurait donc une « distance d'équilibre » : si les atomes s'éloignaient, une force les ferait reculer, et s'ils se rapprochaient, une force les repousserait. Par conséquent, nous utilisons cette force attractive/répulsive entre les atomes de surface et la pointe de la sonde. La pointe est montée sur un levier très flexible ; la mesure de la déflexion du levier (dans les deux sens) permet une mesure directe de la force d'interaction entre la surface sondée et la pointe.

Il existe deux modes, statique et dynamique :

- Le mode **statique** ou de contact : la pointe appuie sur la surface, elle est donc repoussée du fait du principe de Pauli (répulsion des nuages électroniques), et le levier est dévié. La rétroaction s'effectue sur la mesure de la direction de la déviation.
- Les modes **dynamiques** :

Le mode de modulation d'amplitude consiste à faire vibrer un levier à sa fréquence de résonance naturelle (typiquement autour de 100 kHz) avec une certaine amplitude. Quand la pointe interagit avec la surface, l'amplitude de la vibration diminue (car la fréquence de résonance change). La rétroaction se fait alors sur l'amplitude d'oscillation du levier.

Le mode modulation de fréquence a été initialement utilisé avec forces attractives, il permet contrairement au mode modulation d'amplitude de séparer directement l'effet des forces conservatives et dissipatives. Il est utilisé sous vide. La rétroaction s'effectue sur la déviation de la fréquence de résonance.

Le mode contact intermittent dit "tapping" correspond à une combinaison des deux modes précédents. L'amplitude de l'oscillation est ajustée de sorte à assurer, en position basse, un contact physique intermittent du levier avec la surface. L'avantage de ce mode est un faible endommagement de la pointe et de la surface explorée.

Essentiellement, la résolution de l'appareil correspond à la dimension du pic de la pointe. L'AFM utilise des forces répulsives, c'est-à-dire de contact. Il en résulte que les pointes trop fines s'usent rapidement ; sans compter la détérioration de la surface. C'est là tout l'intérêt du mode tapping : puisque le contact est intermittent, les pointes s'usent moins vite, et on peut donc utiliser des pointes très fines (de l'ordre d'une dizaine de nm). La résolution latérale est de l'ordre du nanomètre.

Enfin, la surface visualisable dépend de la céramique piézoélectrique utilisée, et peut aller de (10 nm x 10 nm) à environ (150 µm x 150 µm).

La microscopie à force atomique a plusieurs avantages par rapport au microscope électronique à balayage (MEB). Par contre aux microscopes électroniques, qui permettent des projections bidimensionnelles ou des images bidimensionnelles d'échantillons, les AFM fournissent un profilage de surface tridimensionnel. De plus, les échantillons observés par AFM ne nécessitent pas de manipulation particulière (comme les revêtements en métal/ carbone) qui modifient de manière irréversible l'échantillon.

Alors qu'un microscope électronique a besoin d'un environnement sous vide pour un bon fonctionnement, la majorité des modes AFM peuvent fonctionner idéalement dans l'air ambiant ou même dans un milieu liquide. En plus, l'AFM peut offrir une résolution supérieure à celle du MEB.

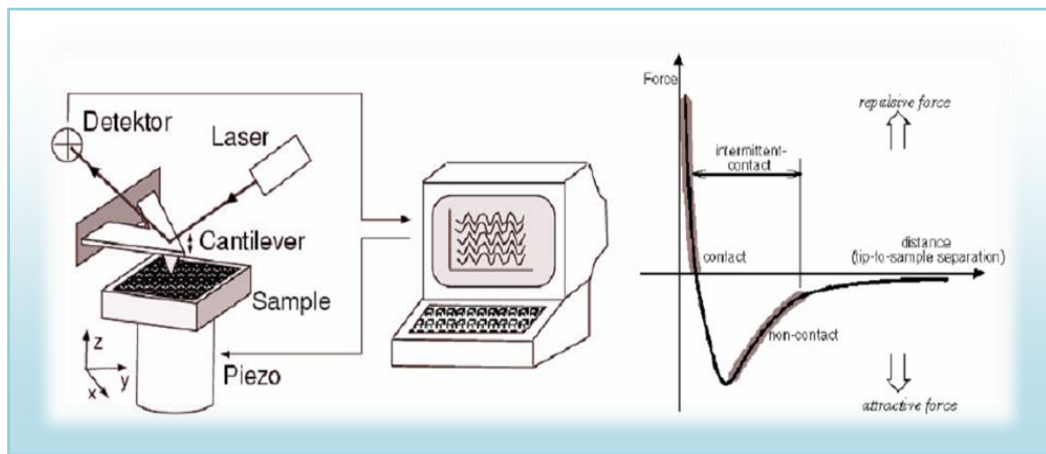


Figure III.16 : Schéma de principe d'un microscope à force atomique

Dans ce travail, nous avons utilisé un microscope à force atomique « 100. A.P.E Research Italie » (Fig.III.17)

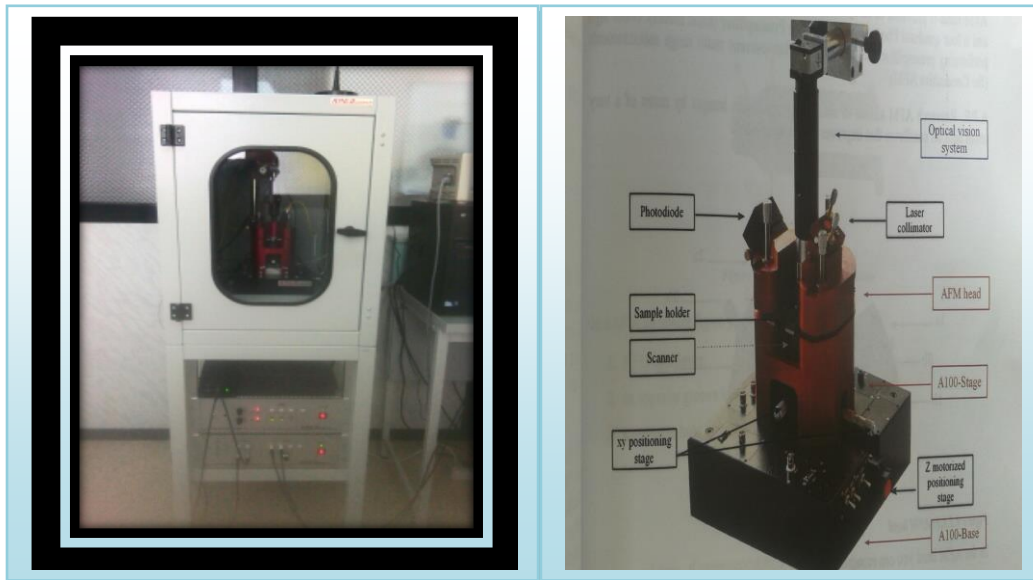


Figure.III.17:photo de microscope à force atomique (Laboratoire des Composants Actifs et Matériaux, Université d'Oum El Bouaghi)

2.1.5 Spectroscopie des électrons Auger et EDS

Ces techniques analytiques sont souvent utilisées en conjonction avec le SEM et elles sont en fait basées sur le fait que les électrons sont éjectés du noyau de l'atome (depuis les profondeurs) lorsque l'atome est bombardé par l'ionisation primaire d'un canon à électrons à haute énergie (plusieurs kilovolts). Lors de l'éjection d'électrons du niveau d'énergie du noyau d'un atome, les électrons sur les coquilles d'électrons sont réarrangés. L'écart créé par cet électron sera comblé par les électrons de la couche supérieure et donc moins lié que l'électron d'origine. L'énergie excédentaire peut être expulsée ou transférée à un troisième électron, l'électron Auger, sous la forme de photons X (EDXS) (Figure III.18). Selon les propriétés de l'atome, ces électrons secondaires sont éjectés avec l'énergie cinétique caractéristique de l'atome étudié. Ainsi, la mesure des photons X dans le cas de l'EDXS ou de la spectroscopie électronique Auger (AES), basée sur leur énergie, permet la détermination des propriétés chimiques des atomes, et le mode balayage permet de cartographier la surface des échantillons d'une manière chimique.

Les électrons Auger ont une faible énergie et seuls les électrons de la première couche atomique sortent de l'échantillon, c'est donc une méthode d'analyse de surface (quelques nanomètres de profondeur). De plus, les éléments légers (faible numéro atomique Z) produisent le plus d'électrons Auger, et les atomes lourds (Z élevé) produisent principalement des photons X, de sorte que l'analyse chimique est limitée aux éléments légers.

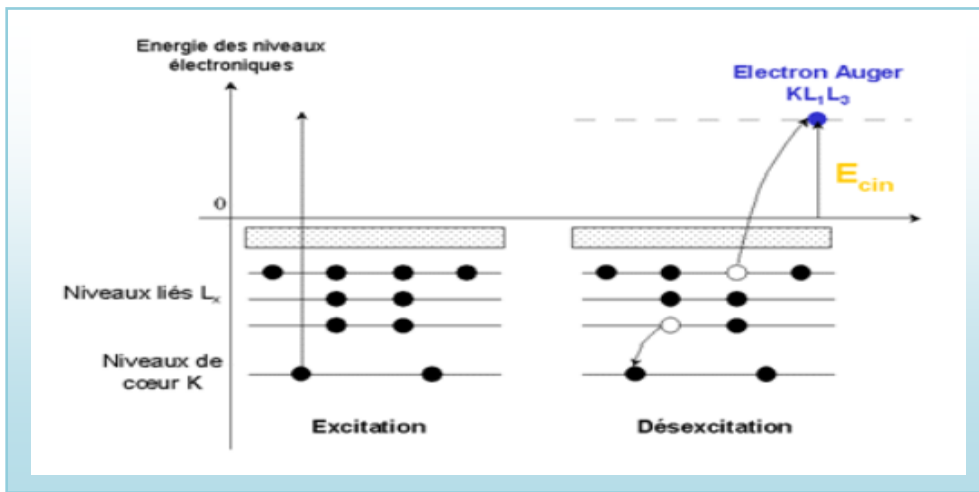


Fig.III.18 : Schéma illustrant l'effet de l'émission des électrons Auger

Dans ce contexte, on a utilisé la spectroscopie EDXS de type (ZIESS EVO LS 10).



Figure III.19 : Spectroscopie EDXS de type (ZIESS EVO LS 10), (Laboratoire Moltech-Anjo Université d'Angers, France)

2.1.6 Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une technique d'analyse largement utilisée dans le domaine de la caractérisation. Elle repose sur les propriétés vibrationnelles des molécules ou des atomes dans la matière. Elle est basée sur la diffusion inélastique des photons. Le rayonnement émis par des molécules bombardées contient des photons de même fréquence que ceux du rayonnement incident, mais aussi des photons de fréquences différentes. Ce changement de fréquence est appelé effet Raman.

L'effet Raman résulte de l'interaction des modes vibrationnels et/ou rotationnels des atomes ou molécules avec une radiation électromagnétique. Le matériau analysé, excité par une source lumineuse monochromatique de type laser, réémet une radiation qui est collectée puis analysée à travers un monochromateur. Le fait que la diffusion soit inélastique implique qu'il y a un échange d'énergie entre le photon incident et la molécule via l'excitation vibrationnelle et/ou rotationnels. Ainsi, la lumière diffusée n'a pas la même longueur d'onde que la lumière incidente. On distingue deux cas :

- Décalage Stokes : des photons dans un nombre très limité de cas peuvent être diffusés avec une fréquence inférieure à celle des photons incidents avec l'excitation vibrationnelle de la molécule. Alors, Il y a un gain d'énergie pour la molécule et donc perte d'énergie pour les photons incidents. Le nom Stokes rappelle le physicien George Stokes qui, en 1852, a démontré que la fluorescence implique un décalage vers le rouge.
- Décalage anti-Stokes : les photons sont diffusés avec une fréquence supérieure à celle des photons incidents avec la désexcitation vibrationnelle de la molécule, ou bien la molécule cède de l'énergie aux photons incidents.

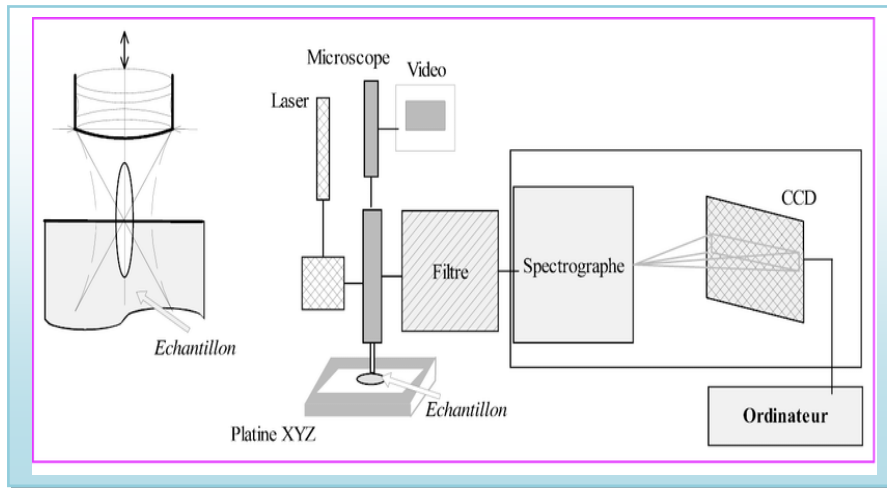


Figure III.20 : Schéma de principe d'un spectromètre Raman

La figure III.21 présente la photo du microscope Raman utilisé



Figure III.21 : spectroscopie Raman type (Renishaw Invia), (Université des Frères Mentouri, Constantine).

Condition d'analyse : Dans ce travail nous avons utilisé un microscope RAMAN de type Renishaw Invia (633 nm ligne rouge de laser). Université de Constantine.

Conclusion

Nous nous sommes intéressés au développement des couches minces de CdS et Cu_xS , en utilisant une technique de dépôt à faible coût, qui est appelée la méthode du dépôt chimique en solution. Nous avons présenté les conditions de dépôt des films minces de Cu_xS et des CdS, le protocole de dépôt avec les photos des échantillons. Ensuite, nous avons présenté les méthodes de caractérisations utilisés avec les photos et les conditions des appareils.

Chapitre IV
Résultats et discussions

Introduction

Ce chapitre est consacré à la discussion des résultats obtenus concernant la synthèse et les caractérisations des couches minces de sulfure de cadmium (CdS) et celles de sulfure de cuivre (Cu_xS). En premier lieu, nous discutons l'effet de recuit sur les propriétés structurales, morphologiques et optiques des films du CdS déposés pendant 30 et 60 min. En second lieu nous discutons l'effet du dopage par le zinc (Zn) sur les propriétés physiques des films de (CdS) déposés pendant 30 et 60 min. Enfin nous discuterons l'effet de temps de dépôts sur les propriétés physique des couches minces de sulfure de cuivre (Cu_xS). Nous terminerons par la présentation de la caractéristique I(V) de l'hétérojonction $\text{Cu}_x\text{S}/\text{CdS}$.

Partie 1 : Couches minces de sulfure de cadmium(CdS)

1.1. Effet de la température de recuit (couches minces de CdS déposées à 30 et 60 min)

A. propriétés structurales

La figure (IV.1) présente les spectres DRX des films de CdS déposés pendant 30min sans recuit et avec différentes températures de recuit $T_r = 300, 350$ et 400°C sous air.

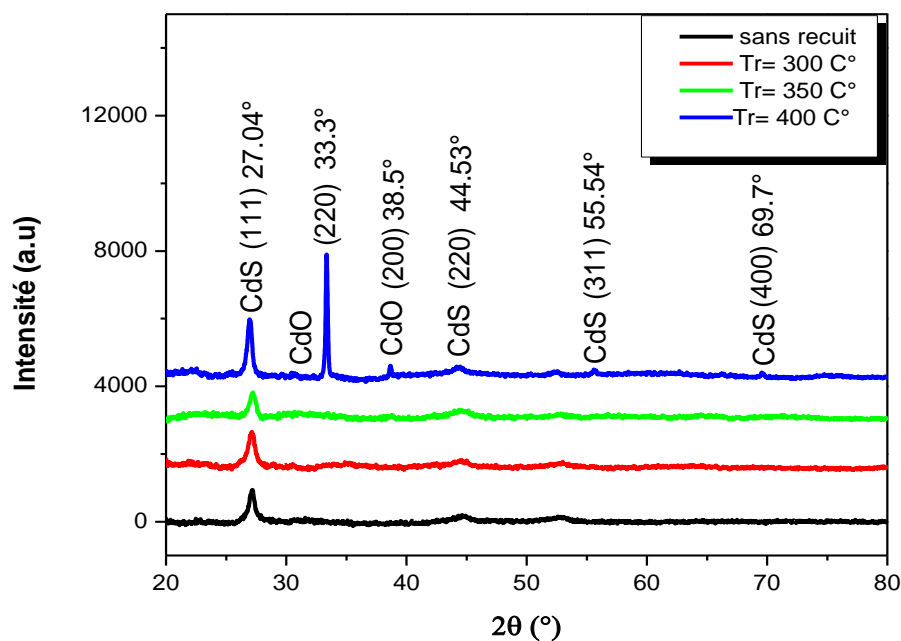


Figure (IV.1): Evolution des spectres de diffraction des rayons X des couches minces de CdS déposées à 30 min avec différentes température de recuit $T_r : 300, 350$ et 400°C

Les spectres DRX présentent des pics de diffraction situés à 27.16, 44.53, 55.54 et 69.7° assignés aux plans (111), (220), (311) et (400), respectivement dans la phase cubique, d'après la comparaison aux fiches JCPDS (card N° 80-0019) relative au CdS. Nous remarquons que

l'augmentation de la température de recuit, induit l'augmentation de l'intensité du pic (111) ce qui indique l'augmentation de l'épaisseur des films. D'autre part, nous constatons l'apparition des pics situés à 33.30° et 38.5° qui correspondent aux plans (220) et (200) du CdO après recuit à 400°C, plusieurs auteurs ont mentionné l'oxydation du films CdS après traitement sous air [99,102,103]. On constate que après le traitement à 400°C, il ya mélange de phases CdS et CdO, le CdO réarrange le réseau cristallin car la phase CdS devient phase secondaire. à 400 °C nous remarquons aussi un léger décalage vers les gauche angles de diffraction. Le décalage vers les angles de diffusion faible, indique une déformation dans le cristal, cela conduit au déplacement des atomes de leurs position originale ainsi, l'expansion ou compression du réseau cristallin. (Tableau IV.1) La figure (IV.2) Présente les spectres DRX des films de CdS déposés pendant 60 min, sans recuit et avec recuit $Tr = 300, 350$ et 400 °C.

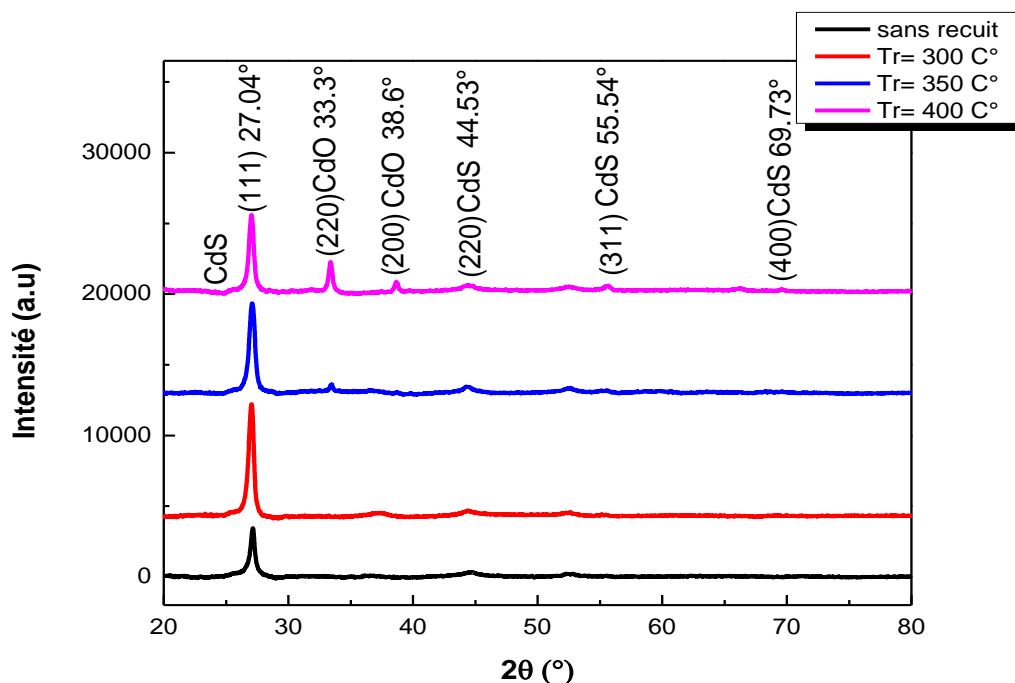


Figure (IV.2) : Evolution des spectres de diffraction des rayons X des couches minces de CdS déposées à 60 min avec différentes températures de recuit $Tr : 300, 350$ et 400 °C

L'analyse par diffraction montre les pics de diffraction 27.04, 44.53 et 55.54° correspondant au plan (111), (220) et (311) respectivement de la phase cubique.

Nous constatons que pour le film déposé sans recuit le pic de diffraction est situé à $(2\theta)_{111} = 27.18^\circ$. Après recuit à 300 °C, nous remarquons que le pic principal (111) de diffraction est devenu plus intense. Nous notons un léger décalage vers les faibles angles de diffraction du pic situé d'où $(2\theta)_{111}$ devient 27.04° .

La taille des cristallites pour les différents échantillons a été déterminée à partir des spectres de diffractions de rayons X. La taille D_c des cristallites est calculée en utilisant la formule de Debye-Scherrer [100,101].

Nous constatons que la taille des cristallites des films de CdS varie de 14.86 à 20 nm pour les films déposés à 30 min. la taille des cristallites est de 18.12 nm pour les films sans recuit, après recuit nous remarquons la diminution de la taille des cristallites jusqu'à 16 et 14.86 nm pour les températures de recuit égales à 300 et 350 °C, respectivement. Cependant, pour la température de recuit $T_r=400$ °C la taille des cristallites de CdO présente une augmentation ($D_c= 45.16$ nm). Pour les films déposés à 60 min, la taille des cristallites des films déposés sans recuit est de 20.49 nm. Nous constatons que le recuit a pour effet de diminuer légèrement la taille des cristallites à 18 et 16.16 nm pour les températures de recuit 300 et 350 °C, respectivement.

Tr (°)	30min			60min		
	$2\theta_{111}$ (deg)	FWHM (deg)	D_c (nm)	$2\theta_{111}$ (deg)	FWHM (deg)	D_c (nm)
Sans recuit	27.16	0.45	18.12	27.18	0.39	20.49
300	27.15	0.51	16	27.05	0.45	18
350	27.19	0.55	14.86	27.04	0.50	16.16
400	27.04	0.18	45.16	27.04	0.42	21.20

Tableau (VI.1) : Taille des cristallites des films de CdS (déposé à 30 et 60 min sans recuit et avec différentes températures de recuit $T_r= 300, 350$), et de CdO après le recuit 400°C

La figure (IV.3) présente les spectres RAMAN des films de CdS déposés à 60 min, sans recuit et avec recuit $T_r = 300, 350$ et 400 °C

Les spectres Raman des films CdS présentent un large pic situé à 300 cm^{-1} , correspondant à la diffusion du premier phonon optique longitudinal (1LO) [104,105]. Ce pic augmente avec la température de recuit ce qui montre la phase dominante des films. Après le recuit à 400 °C, on constate un décalage vers les faibles angles de diffusion ceci du à l'existence d'une autre phase (la phase CdO). Ce qui est en accord avec les résultats de la DRX (Figure IV.2).

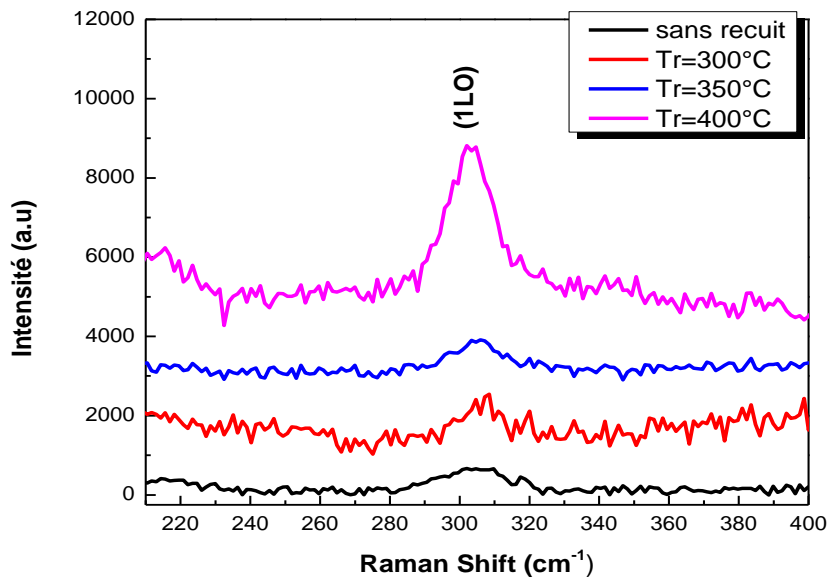


Figure (IV.3) : Les spectres Raman des films CdS déposés à 60 min avec différents température de recuit Tr : 300, 350 et 400 °C

B. Propriétés optiques

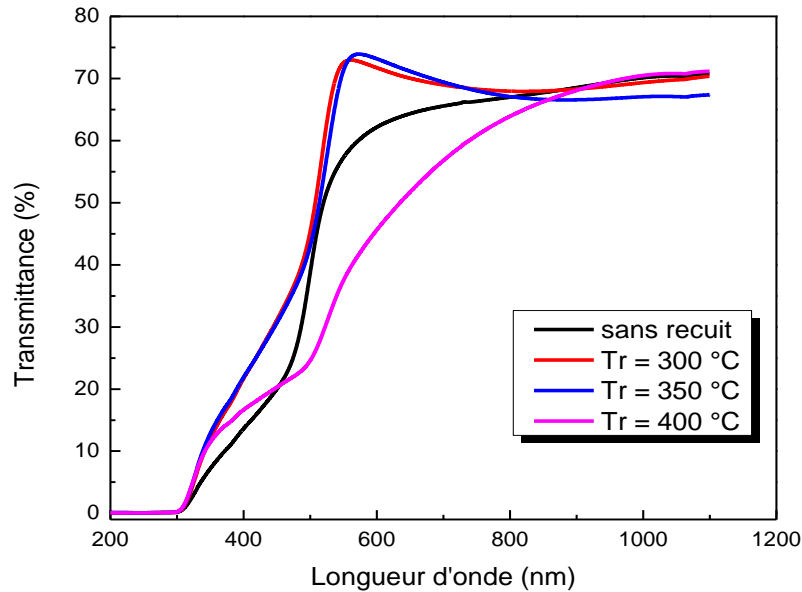
- Transmittance

La figure (IV.4) présente la variation de la transmittance optique en fonction de la longueur d'onde pour les échantillons préparés pendant 30 min sans recuit et avec différentes température de recuit $Tr= 300, 350$ et 400 °C sous air.

A partir de figure (IV.4), on constate deux domaines distincts de transmission selon la longueur d'onde :

- Un domaine caractérisé par une forte absorption et une faible transmission du rayonnement lumineux par la couche, et qui correspond à l'absorption fondamentale pour $\lambda < 500$ nm.
- Un domaine de forte transparence situé entre 500 et 1000 nm (Visible et proche IR).

Nous constatons que la transmittance du film déposé pendant 30 min sans recuit est autour de 65 % dans le domaine de longueur d'onde (500-1000) nm, après recuit (300 et 350 °C) la transmittance augmente jusqu'à atteindre 75 %. Par contre, le traitement thermique 400°C induit une diminution de la transmittance jusqu'à 60 %.



Figure(IV.4) : Spectres de transmittance des films de CdS déposés 30min pendant sans recuit et avec différentes températures de recuit $Tr= 300, 350$ et 400 °C

Les spectres de transmittance s'étendent vers les faibles longueurs d'onde entre 300 et 400 nm, ceci est dû au processus d'absorption à travers les vides qui se trouvent dans les couches. La présence d'un faible pourcentage de vide dans les films est la conséquence de la transmittance enregistrée à faible longueur d'onde. Le seuil d'absorption pour le film (sans recuit) et les films traité à un recuit de 300 et 350°C est situé entre (400-500 nm) tandis qu'un recuit de 400 °C engendre un décalage du seuil d'absorption vers les longueurs d'ondes les plus élevées (500-600 nm).

Les franges d'interférence dans les spectres des films déposés après recuit ($Tr = 300$ et 350 °C) indique que les épaisseurs de ces films sont légèrement élevées par rapport aux épaisseurs des films déposés avant recuit et après recuit de 400 comme il est montré sur le tableau (IV.2).

La figure (IV.5) présente la variation de la transmittance en fonction de la longueur d'onde pour les échantillons préparés à 60 min sans recuit et avec différentes températures de recuit $Tr= 300, 350$ et 400 °C sous air.

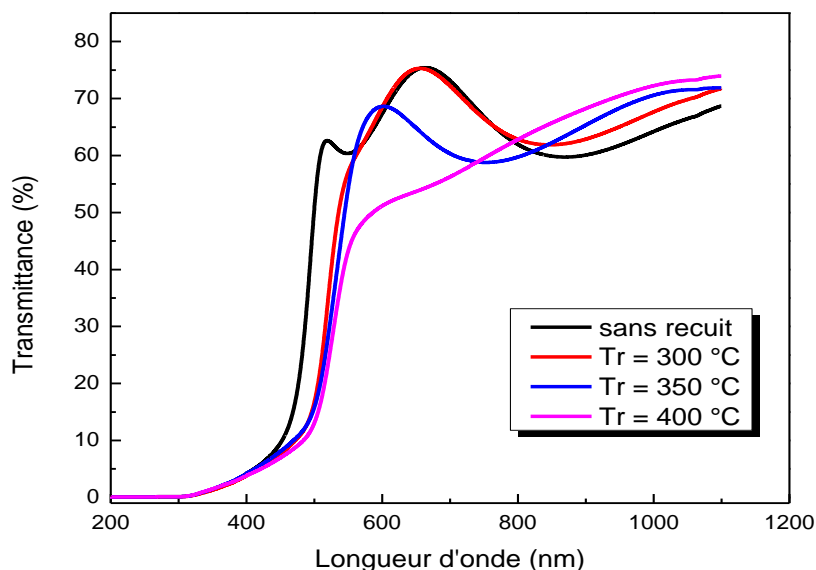


Figure (IV.5) : Spectres de transmittance des films de CdS déposés pendant 60min sans recuit et avec différentes températures de recuit $Tr = 300, 350$ et 400 °C

A partir de la figure (IV.5), on constate que les films préparés (sans recuit et avec la température de recuit 300 et 350 °C) sont transparents, leur transparence est 60 et 75 % dans la gamme de longueur d'onde située entre 500 et 1100 nm. Tandis que le traitement thermique 400°C induit une diminution de la transmittance à 55 % dans la gamme de longueur d'onde [560 nm – 760 nm]. Les films de CdS déposés avant recuit et les films de CdS déposés après recuit ($Tr = 300$ et 350 °C) présentent des franges d'interférences ceci indique des épaisseurs importantes (286, 290 et 266 nm), respectivement. On remarque aussi que les épaisseurs de ces films sont plus élevées que l'épaisseur du film déposé après recuit (400°C), comme il est montré sur le tableau IV.2.

- Epaisseur des films

Les épaisseurs des films sont calculées par fittage des spectres de transmittance en se basant sur la méthode de Swanepoel [96].

Les épaisseurs des films de CdS déposés pendant 30 min avant recuit est de 96 nm, cette épaisseur atteint 111 après recuit à 350 °C. Ensuite, le recuit à 400 °C induit la diminution de l'épaisseur à 68 nm. Ceci peut être expliqué par le fait que la couche du CdS se réorganise sous l'effet du traitement thermique.

Notons que l'évolution de l'épaisseur avec la température de recuit pour les films déposés pendant 30min est similaire que celui trouvé pour les films de CdS déposés pendant 60 min

(Tab IV.2). Bien que, les épaisseurs des films déposés pendant 60 min sont plus élevées que celles des films déposés pendant 30 min (Tab IV.2)

- *Gap optique et désordre*

Les valeurs de l'énergie du gap optique sont présentées sur (tableau IV.2)

Tr (°C)	30 min			60 min		
	Epaisseur	Gap optique	Eu (meV)	Epaisseur (nm)	Gap optique (eV)	Eu (meV)
Sans recuit	96	2.32	454	286	2.46	416
300	107	2.17	458	290	2.45	416
350	111	2.14	460	266	2.25	469
400	68	2.13	588	241	2.22	471

Tableau (IV.2) : Epaisseur, gap optique et énergie d'urbach des films de CdS dopés à 30 et 60 min sans recuit et avec différentes températures de recuit $Tr = 300, 350$ et 400 °C.

À partir des spectres de transmittance nous avons déduit les gaps optiques des films de CdS. Pour l'ensemble de nos films de CdS déposés à 30 min, avant recuit et après recuit à 300, 350 et 400 °C, l'énergie du gap diminue, E_g est de 2.32, 2.17, 2.14 et 2.13 eV, respectivement. Pour les films déposés pendant 60 min nous remarquons le même comportement, l'énergie du gap diminue de 2.46 à 2.22 eV, ceci est dû à l'augmentation du désordre dans les films avec la température de recuit (Tableau IV.2). En comparant les gaps des films déposés pendant 60 min avec l'énergie d'Urbach, on constate que les valeurs des gaps optiques varient inversement avec le désordre (Figure IV.6).

E. Çetinörgü et all [115] ont trouvé que le recuit sous air a un effet significatif sur les propriétés électriques et optiques des films de CdS préparé par CBD. Pour les films de $1,4 \mu\text{m}$ d'épaisseur, une augmentation de la température de recuit sous air de 50 °C à 400 °C a réduit la bande interdite de 2,45 à 2,38 eV.

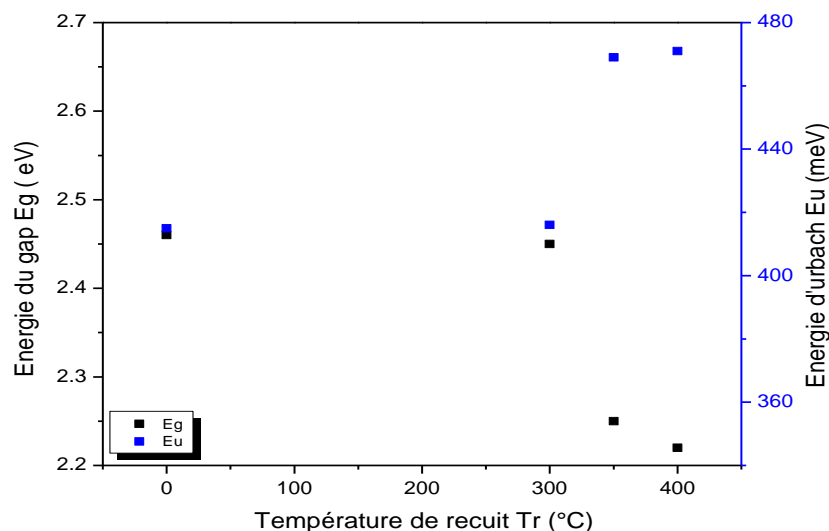


Figure (IV.6): gap optique et énergie d'Urbach des films de CdS déposés pendant 60 min sans recuit et avec différentes températures de recuit $T_r = 300, 350$ et 400 °C.

Notons que les gaps optiques dans les films déposés pendant 30min sont inférieurs à ceux déposés pendant 60 min. Enfin nous pouvons déduire que la température de recuit et le temps de dépôt influent sur la variation de l'énergie du gap à travers leurs influences sur le désordre.

1.2 Effet du rapport $R \% = [Cd^{+2}]/[Zn^{+2}]$ sur les propriétés des films de CdS déposés pendant 30 et 60 min

A. Effet du rapport $R\%$ sur les propriétés des films minces déposés pendant 30min

A.1 Propriétés structurales

La figure (IV.7) montre les spectres de diffraction de rayon X des films de CdS déposés à 30 min avec différents rapports $R \% = [Cd^{+2}]/[Zn^{+2}]$ de 2, 4 et 6 %. On peut le voir clairement que les pics de diffraction situés 26.95° , 44.3° et 52.3° correspondent au plan (111), (220) et (311) respectivement dans la phase cubique, d'après la comparaison aux fiches (JCPDS card N° 80-0019) relative au CdS. Nous notons qu'aucun pic de Zn ou de ZnS n'a été détecté, Ceci suggère que l'incorporation de Zn dans les films n'altère pas la structure cristalline. De plus, tous les films déposés présentent une nature polycristalline. A partir du pic principale (111), on remarque que l'intensité augmente significativement avec le rapport ($R = [Zn^{+2}]/[Cd^{+2}]$), cette augmentation de l'intensité est attribuée à l'augmentation de l'épaisseur (tableau IV.3), ce qui indique une cristallinité améliorée ceci est en accord avec A. Derbali et al [106].

Nous notons que le pic (111) se déplace vers les faibles angles de diffraction comme le moment l'insert de la Figure IV.7. Il est bien connu que le décalage du pic DRX se produit

généralement en raison de la déformation due à la contrainte planaire. Ceci est probablement dû au désordre qui résulte de l'insertion de Zn^{+2} dans le cristal de CdS et de sa ségrégation aux joints de grains. Le tableau IV.3 présente que la déformation augmente avec l'incorporation de Zn.

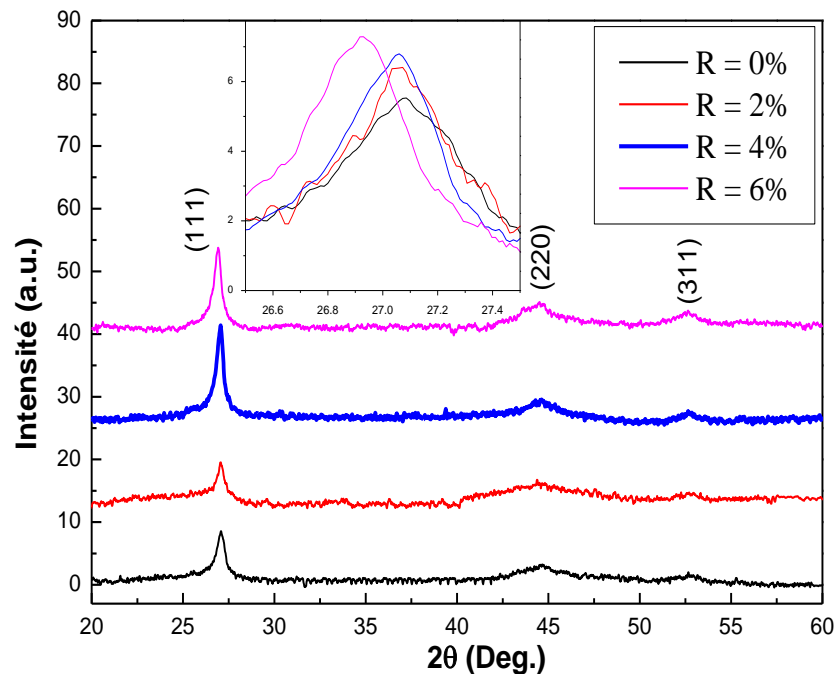


Figure (IV.7) : Spectres de diffraction des rayons X des couches minces de CdS déposées à 30 min avec le rapport $R = 0, 2, 4$ et 6%

La taille des cristallites des différents échantillons a été déterminée à partir des spectres de diffractions de rayons X. La taille des cristallites " D_c " a été calculée en appliquant la formule de Scherrer. Le tableau IV.3 montre les valeurs de la taille des cristallites des films de CdS déposés pour différents rapports R%. Nous constatons que la taille des cristallites diminue progressivement avec l'augmentation de R% dans la solution solide et atteint la plus petite valeur de 16,8 nm pour 6% (Tableau IV.3); cette diminution de la taille est attribuée à la substitution de Cd^{+2} par Zn^{+2} , ce qui est habituel car le rayon ionique de Zn^{+2} (0,74 Å) est inférieur à Cd^{+2} (0,97 Å), et par conséquent, l'augmentation de la déformation comme mentionné ci-dessus. Des résultats similaires ont été rapportés par Narasimman et al [10], où les auteurs ont attribué la diminution de la taille des cristallites à l'augmentation de la déformation.

R %	$2\theta_{111}$ (deg)	$FWHM_{111}$ (deg)	Déformations $\varepsilon \cdot 10^{-3}$	Taille des cristallites D_c
0	27.079	0.419	7.567	19.5
2	27.061	0.426	7.727	19.2
4	27.055	0.438	7.948	18.7
6	26.932	0.487	8.874	16.8

Tableau (IV.3): Paramètres structuraux des couches minces de CdS déposées avec différents rapports R %.

La figure (IV.8), montre les spectres Raman des couches mince de CdS dopées avec le zinc à différents rapports R%. Il est bien connu que les spectres Raman peuvent donner des informations utiles sur la cristallinité des films.

Nous observons un large pic bien définit dans tous les films de CdS déposées situé près de 300 cm^{-1} , correspondant à la diffusion du premier ordre de l'optique longitudinale (1LO)[104]. Ce pic désigne l'amélioration de la qualité cristalline du film.

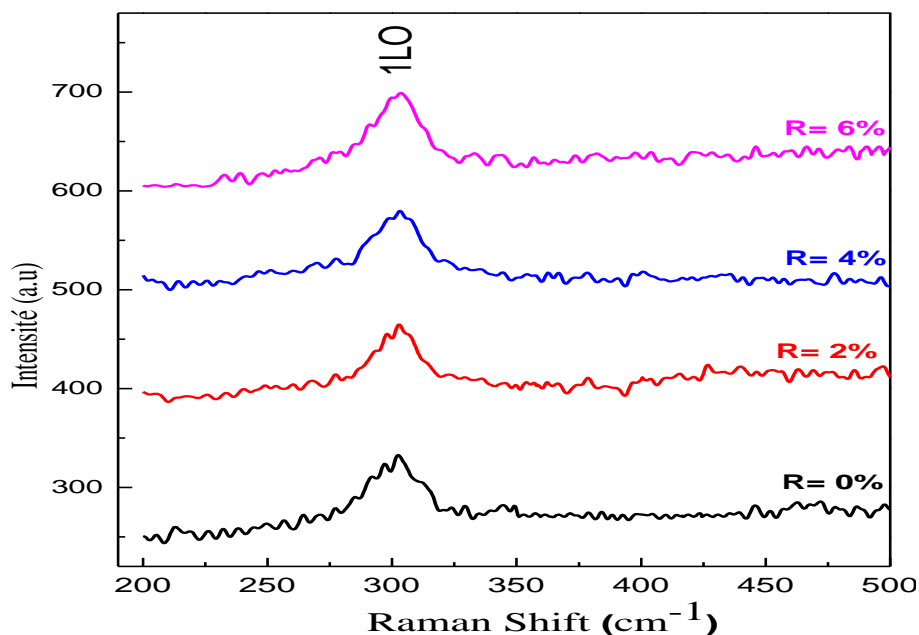


Figure (IV.8): Les spectres Raman des films CdS déposés pendant 30 min avec différents rapports R%

A.2 Propriétés morphologiques

- Propriétés morphologiques par Microscope à Force Atomique (AFM)

La rugosité de surface est une propriété importante dans la physique des couches minces. Dans ce travail l'état de surface des couches CdS a été révélé par Microscopie à Force Atomique AFM. La figure IV.9 présente les images AFM (3D) des films de CdS déposés pendant 30min avec différents rapports R%.

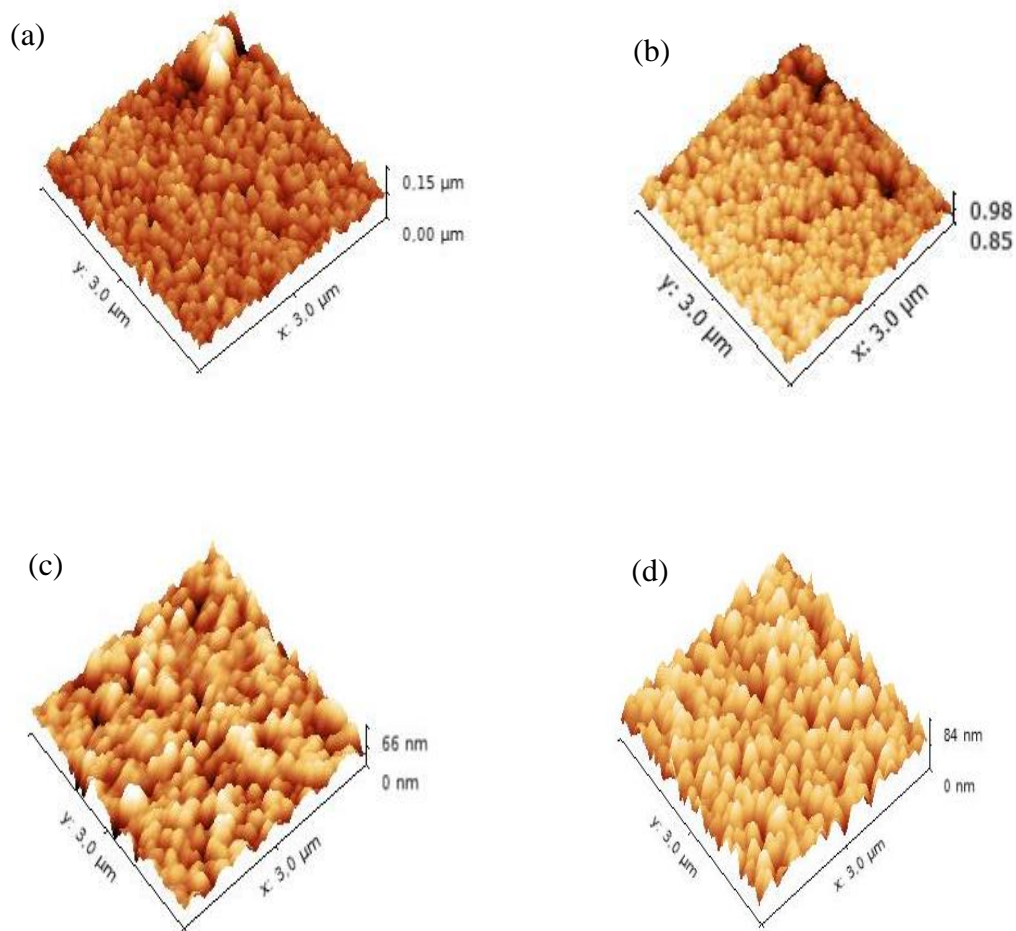


Figure (IV.9): Images 3D des couches de CdS déposées pendant $t = 30$ min avec différents rapports R de : a (0%), b (2%), c (4%), d (6%).

Les images montrent des couches de CdS homogènes et moins rugueuse. La rugosité de surface (Root mean square) RMS a été calculé à partir des analyses AFM, les valeurs obtenues sont présentées sur le tableau (IV.4)

A partir du tableau (IV.4), il est clair que la rugosité de surface RMS diminuent avec l'augmentation du rapport R de 0 à 6% cela implique une moindre porosité des films [107].

Les caractéristiques morphologiques observées (Figure IV.9 a,b,c et d) dans les couches de CdS suggèrent que le dopage a amélioré la qualité des films de CdS. Ces caractéristiques sont en accord avec la bonne transparence des films, discutéeci-dessous (figure IV.12)

R %	RMS (nm)	Dg (nm)
0	16.5	65
2	16.1	83
4	12.9	99
6	8.9	113

Tableau (IV.4) : La rugosité de surface RMS, la taille D des films avec le rapport R%.

- Propriétés morphologiques par microscopie électronique à balayage (MEB)

Nous avons réalisé des études microstructurales des couches minces de CdS pour mettre en évidence certains effets dus au dopage. La figure IV.10 montre les micrographies MEB des films de CdS dopé avec le zinc pour différents rapports R%. On peut voir que la morphologie des films déposés est affectée par le rapport R%. Comme on peut le voir la morphologie des films montre que les couches sont formées de grains de faibles tailles, ceci est confirmé par la mesure de la taille des grains (tableau IV.4). Après le dopage avec le zinc, on observe une structure uniforme avec des grains bien définis, ces résultats concordent avec ceux de l'AFM (figure IV.9).

Afin de confirmer la composition de nos films nous avons eu recours à l'analyse EDAX sur la figure IV.11, nous avons rapporté des Spectres EDAX de (a) film mince CdS non dopé et (b) film CdS dopé Zn à R = 4%. Comme on peut le voir, nos films sont composés l'élément de Cd et l'élément de S. Les autres éléments (C, Na, Si, O et Mg) présents dans le spectre proviennent du substrat de verre.

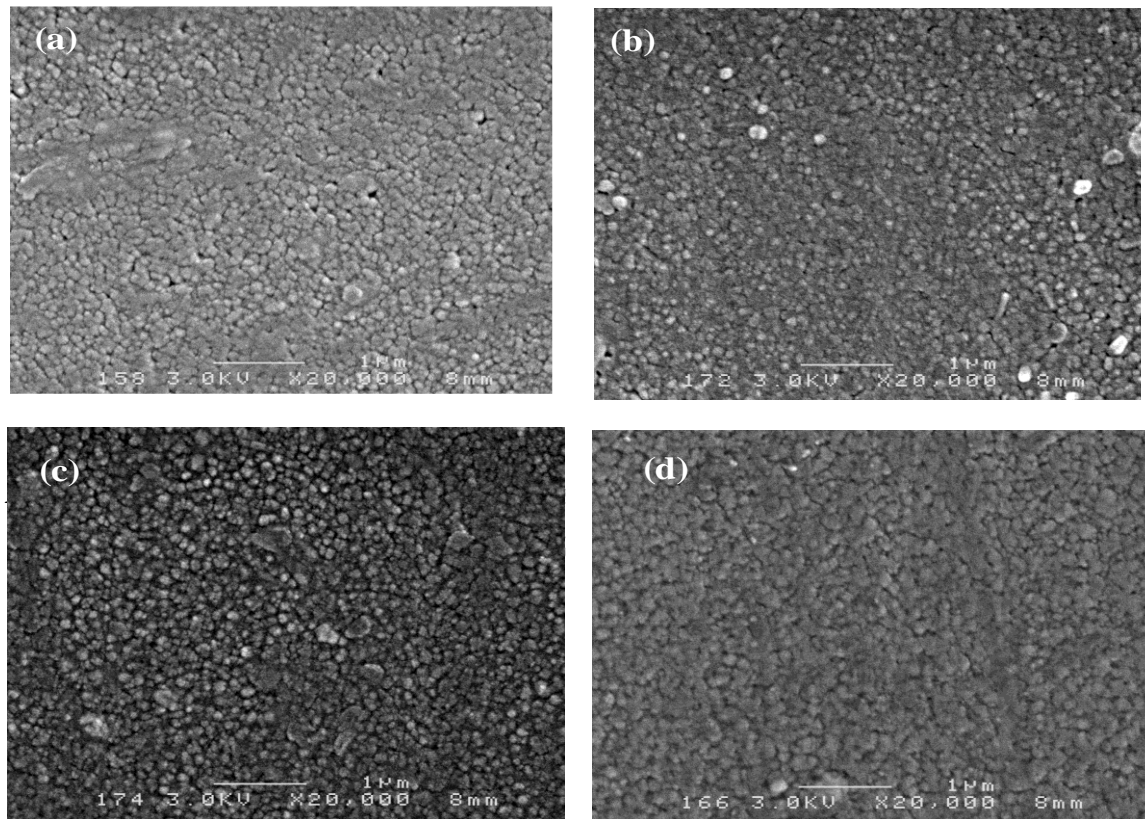


Figure (IV.10) : les images MEB des films de CdS avec différents rapports R%

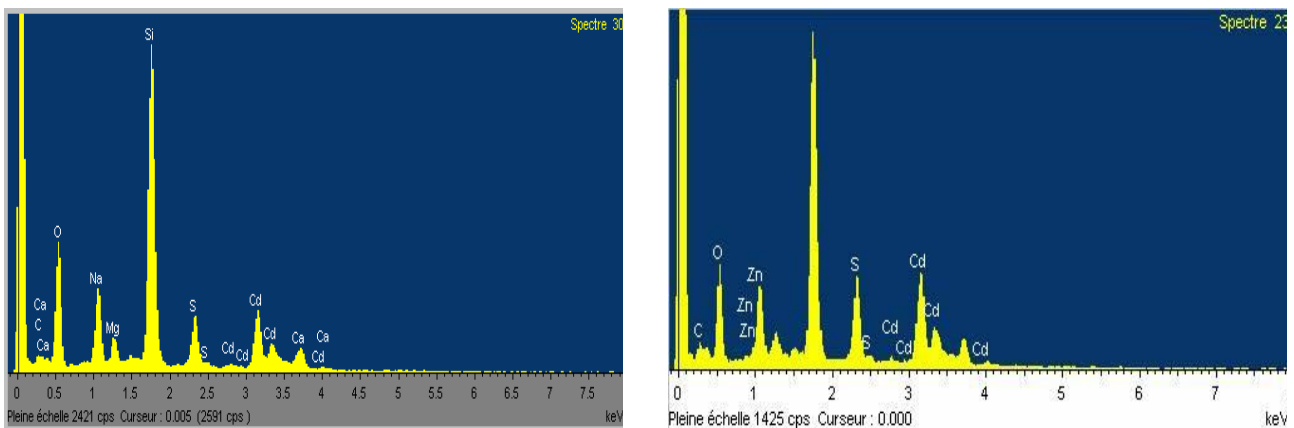


Figure (VI.11) : Spectres EDXS de film mince CdS(a) R=0% et (b)R = 4%.

Les rapports en poids (wt %) et les rapports atomiques (at %) de Cd, S, Zn, C et O pour les films CdS dopés au Zn sont indiqués sur le tableau (IV.5). Comme on le voit, le pourcentage de Zn (2,4 at %) est une preuve de l'incorporation de Zn dans le réseau CdS ; il est bien connu que CdS et ZnS forment une solution solide complète [108]. Le pourcentage de Cd est supérieur à celui de S, conduisant à une phase de CdS riche en cadmium en raison de la plus grande réactivité de Cd par rapport à S, les films pauvres en soufre suggèrent la présence des lacunes agissant comme des niveaux donneurs, avec un comportement de type n des films

déposés [109,110]. La conductivité de type n est une nécessité pour la couche CdS: Zn et est attrayante pour l'utilisation de la couche CdS :Zn comme couche tampon dans les dispositifs solaires.

R=0%			R=2%			R=4%			R=6%		
Elément	wt. %	at. %	Elément	Wt. %	at. %	élément	Wt (%)	at (%)	élément	wt. %	at. %
C K	3.4	7.38	C K	6.97	14.97	C K	5.53	20.84	C K	4.02	10.93
O K	46.52	75.77	O K	36.02	58.05	O K	10.25	29.00	O K	29.24	59.65
S K	9.02	7.33	S K	8.73	7.02	S K	15.12	21.34	S K	11.29	11.49
Cd L	41.06	9.52	Zn L	0.7	0.28	Zn L	3.46	2.40	Zn L	8.71	4.35
-	-	-	Cd L	37.74	8.66	Cd L	65.63	26.42	Cd L	46.74	13.57

Tableau (IV.5) : Le poids et les rapports atomiques et les rapports de poids de Cd, S, Zn, C et O pour les films de CdS dopés au Zn à différents rapports R%

A.3 Propriétés optiques

- Transmittance

La figure IV.12, présente la variation de la transmittance en fonction de la longueur d'onde pour les échantillons préparés à différents rapports R % de 0, 2, 4 et 6%.

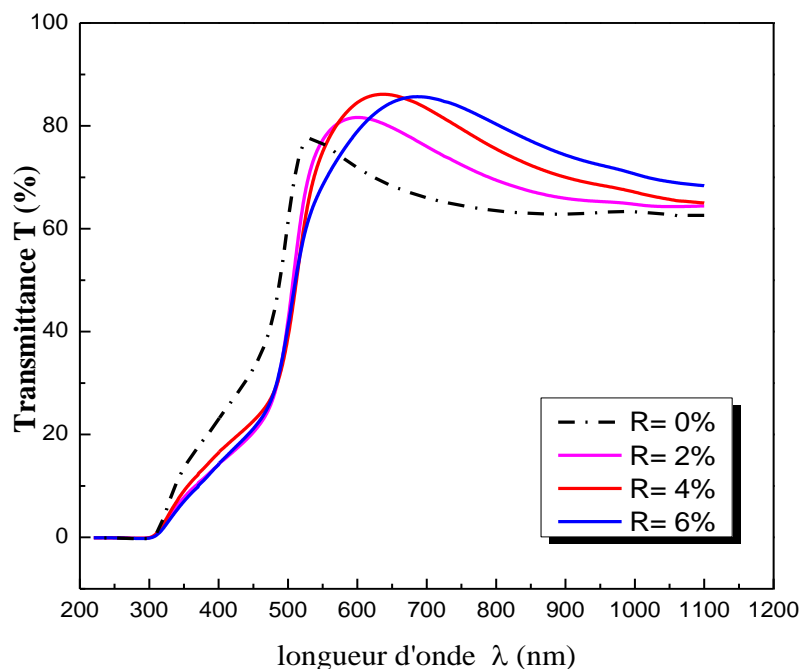


Figure (IV.12) : Les spectres transmittance des films CdS déposés pendant 30 min avec différents rapports R= 0,2, 4 et 6%

A partir de la figure IV.12, on constate que l'allure générale des spectres se ressemble et on distingue deux domaines distincts de transmission selon la longueur d'onde :

- Un domaine caractérisé par une forte absorption et une faible transmission du rayonnement lumineux par la couche, et qui correspond à l'absorption fondamentale pour $\lambda < 500$ nm.
- Un domaine de forte transparence situé entre 500 et 1000 nm (domaine visible), la transmission augmente brusquement et tend vers des valeurs situées entre 70 et 86 %.

Les spectres de transmittance s'étendent vers les faibles longueurs d'onde entre 300 et 400 nm, ceci est dû au processus d'absorption à travers les vides qui se trouvent dans les couches. Quand le semi-conducteur (CdS) est illuminé, les électrons absorbent les photons et subissent des transitions vers les niveaux élevés. Si l'énergie de la lumière incidente ($h\nu$) est supérieure à celle du gap optique du semi-conducteur ($h\nu > E_g$), alors les électrons de la bande de valence sont excités dans la bande de conduction. L'absorption optique résultante à partir de telles transitions bande-à-bande est connue sous le nom de absorption fondamentale, et l'énergie minimum à laquelle de telle absorption prend place est appelée la limite de l'absorption fondamentale ou (sharp absorption). Pour les films de CdS déposés la limite d'absorption fondamentale est autour de 487 nm, ceci indique une cristallinité moyenne et une faible concentration de défauts des bords des bandes.

- Gap optique et désordre

A partir des spectres de transmittance nous avons déduit les gaps optiques E_g et le désordre E_u dans les films CdS suivant la méthode décrite dans le chapitre précédent. A partir de la figure VI.13 en a tracé $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie. On peut déduire le gap optique en interpolant la partie linéaire de la courbe avec l'axe des énergies, l'intersection est égale au gap optique.

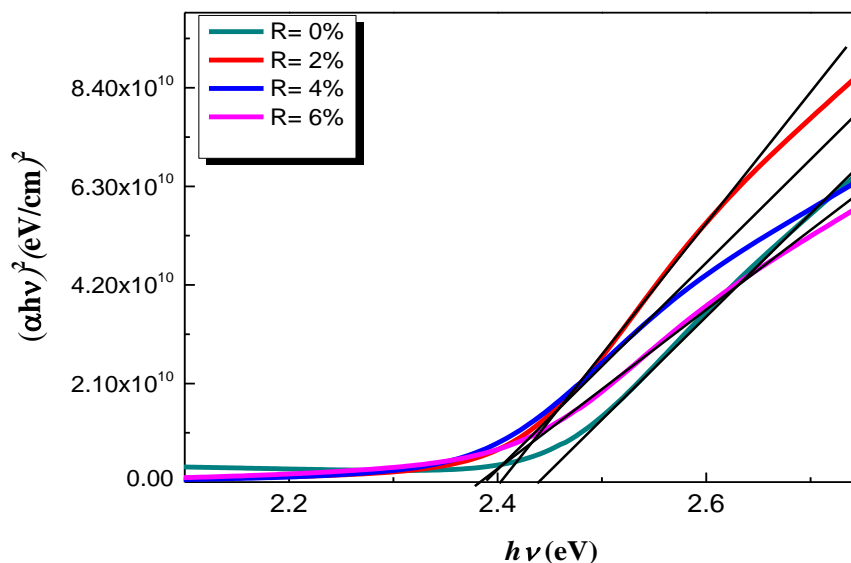


Figure (V.13) : Détermination du gap optique des films de CdS avec différents rapports R %

Les valeurs de l'énergie du gap optique sont présentées sur le tableau IV.6.

Rapport R (%)	épaisseur d (nm)	E_g (eV)	Eu (meV)
0	118	2.44	166
2	147	2.40	171
4	158	2.38	194
6	175	2.37	388

Tableau (VI.6) : épaisseur, gap optique et le désordre des films de CdS en fonction du rapport R% des films déposés à 30 min.

Nous constatons que la valeur du gap optique diminue avec l'augmentation du rapport R de: 0, 2, 4, et 6%. Ceci peut être expliqué par le fait que pendant le processus de dopage les atomes du zinc peuvent être situés dans les interstices du réseau cristallin, en substituant les atomes de cadmium. En conséquence, le zinc va créer des niveaux près de la bande de valence qui peuvent modifier l'énergie de la bande interdite dans les films de CdS.

Oliva et al [32] ont déposé le CdS par bain chimique ils ont trouvé que le dopage du CdS avec le zinc produit des niveaux accepteurs au dessus de la bande de valence ce qui induit à une diminution du gap optique. En effet, nous concluons que le rétrécissement du gap optique dans les films de CdS dopés est dû à l'incorporation de Zn dans la structure du CdS.

D'autre part, le dépôt par bain chimique est une méthode de dépôt dans laquelle la croissance du film se fait par réaction chimique en surface des ions (S^{2-}) et (Cd^{2+}). Dans cette situation les atomes arrivant sur le substrat peuvent s'adsorber au point de leur incidence. 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 de la liaison Cd-S, Dans ce cas, les bords de bande décrits dans le cas de réseaux cristallins et délimités par E_v et E_c peuvent disparaître. 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 et de conduction. Pour des énergies supérieures à E_c et inférieures à E_v , se trouvent les états étendus (figure IV.14), cet écart est connu sous le nom de désordre. Lorsque le désordre devient trop important (par exemple avec l'apparition de liaisons pendantes ou d'impuretés dans le matériau), les queues peuvent s'empêcher. Nous définirons alors la notion de paramètre d'Urbach (Eu) qui correspond à des

transitions entre les états étendus de la bande de valence et les états localisés de la bande de conduction.

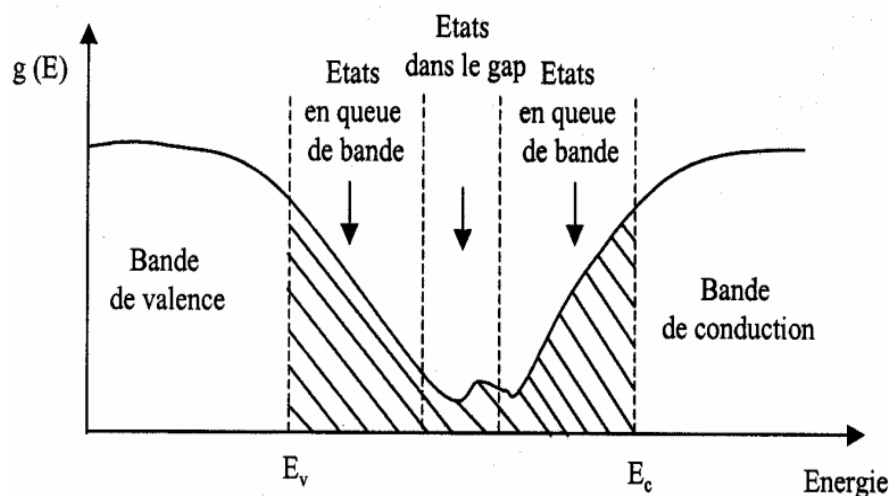


Figure (IV.14) : Fonction de distribution des états d'énergie dans les bandes
 La figure IV.15 montre les variations de l'énergie du gap optique et de l'énergie Urbach obtenues dans les films déposés à différents rapports R%.

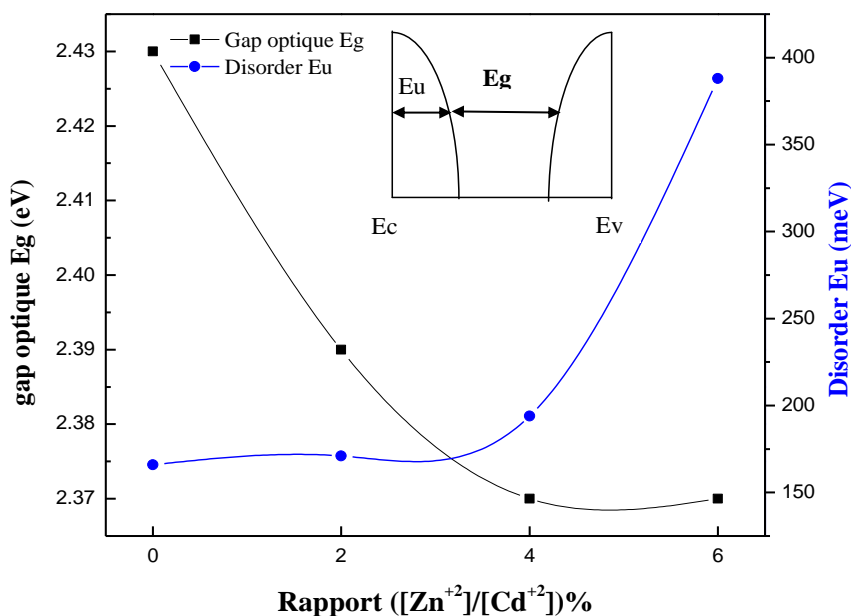


Figure (IV.15) : Variation du gap optique et du désordre en fonction du rapport R %.

On constate que le gap optique varie inversement par rapport au désordre. Ainsi la diminution du gap optique peut être expliquée par les défauts induits par les queues de bande au frontière de la bande interdite.

B. CdS dopé avec le Zinc pendant 60 min

B.1 propriétés structurales

La figure (IV.16) Montre les spectres de diffraction de rayon X des films de CdS déposés pendant 60 min avec différents rapports $R \% = [Cd^{+2}]/[Zn^{+2}]$ de 2, 4 et 6 %.

Les spectres DRX présentent des pics de diffraction situés à 26.8° , 44.4° et 52.5° assignés aux plans (111), (220) et (311), respectivement dans la phase cubique. En comparant les spectres DRX obtenus nous pouvons constater que le spectre de film de CdS ayant un rapport $R=4\%$ du Zn présente le pic le plus intense, ceci suggère que le film a une bonne cristallinité par rapport aux autres films dopés à 2 et 6 %.

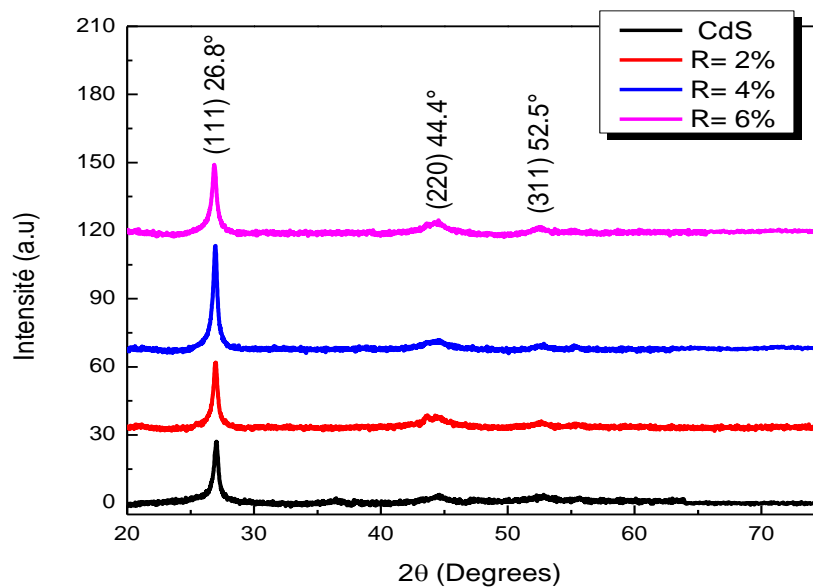


Figure (IV.16) : Evolution des spectres de diffraction des rayons X des couches minces de CdS déposées pendant 60 min avec différents rapports $R \% = 0, 2, 4$ et 6%

Les spectres de diffractions des rayons X sont exploités pour déterminer la taille des cristallites D_c , la taille des cristallites est calculée en appliquant la formule de Scherrer, le tableau IV.7 Montre les valeurs de la taille des cristallites des films déposés à 60 min avec différents rapports $R\%$, les valeurs de D_c varient sont 17.73, 19.8, 19.6 et 18.2 nm pour les rapports $R\% = 0, 2, 4$ et 6% , respectivement.

La figure (IV.17), montre les spectres Raman des couches minces de CdS avec différents rapports $R\%$. Il est bien connu que les spectres Raman peuvent donner des informations utiles sur la cristallinité des films.

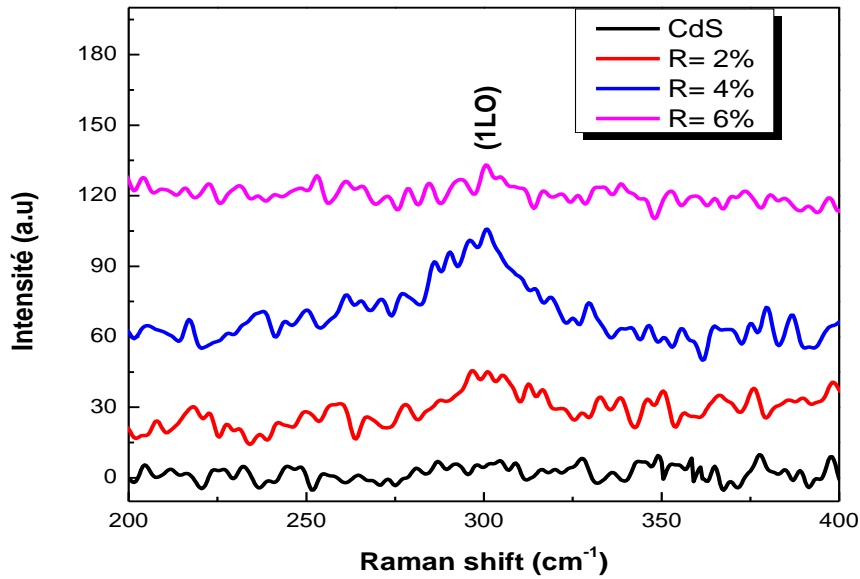


Figure (IV.17) : Les spectres Raman des films CdS déposés pendant 60 min avec différents rapports $R=0, 2, 4$ et 6%

Nous observons un large pic bien défini dans le film de CdS ayant un $R=4\%$ près de 300 cm^{-1} , correspondant à la diffusion du premier ordre de l'optique longitudinale (1LO). Ce pic désigne l'amélioration de la qualité cristalline de ce film. Ce qui est en accord avec les résultats de la DRX (Figure IV.17)

B.2 Propriétés optiques

La figure (IV.18) présente la variation de la transmittance en fonction de la longueur d'onde pour les échantillons préparés pendant 60 min avec différents rapports $R=0, 2, 4$ et 6% .

La transmittance dans la gamme de la longueur d'onde entre 230 et 440 nm montre qu'il y a un pourcentage de vide dans les couches déposés à $R=0, 2$ et 4% . D'après la figure (IV.18) On peut dire que le film ayant un $R=6\%$ contient un faible niveau de vide. Les films déposés avec $R=4$ et 6% montrant une bonne cristallinité (figure DRX). Comme il est montré sur la figure IV.18 les films préparés sont transparents, leur transparence varie de 65 à 80 % dans la gamme de la longueur d'onde située entre 500-1100 nm.

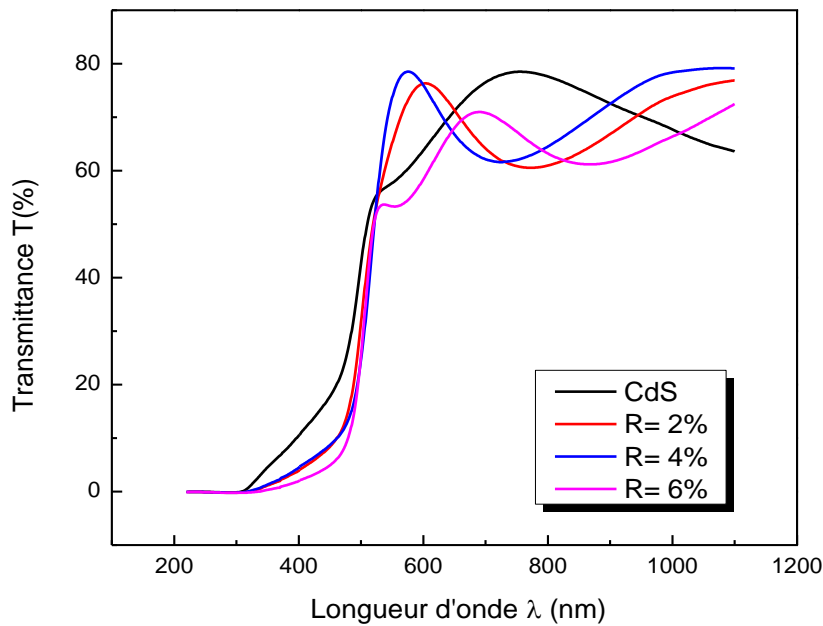


Figure (IV.18) : Les spectres transmittance des films CdS déposés à 60 min avec différents $R = 2, 4$ et 6%

Les franges d'interférences dans les spectres des films déposés indiquent que les épaisseurs des films sont plus élevées (tableau IV.7), et aussi la présence des franges d'interférences indiquent que les films ont des surfaces homogènes.

Les épaisseurs des films sont calculées par fittage des spectres de transmittance. Les épaisseurs des films de CdS déposés varient de 286 à 363 nm. Nous constatons que l'épaisseur du film augmente avec le rapport $R\%$, ceci est dû à l'augmentation de la concentration du zinc ajouté dans la solution du bain chimique et par suite à l'augmentation des ions de Zn^{+2} qui contribuent à la formation de la couche par incorporation dans les interstices du réseau cristallin.

Le seuil d'absorption optique pour le film de CdS non dopé est autour de 474 nm, pour les films dopés on remarque un décalage du seuil vers les énergies les plus élevées ceci indique la diminution du gap optique, Les valeurs de l'énergie du gap optique sont présentées sur le tableau VI.7

R (%)	60 min		
	Epaisseur (nm)	Gap optique (eV)	Eu (eV)
0	286	2.46	416
2	289	2.4	460
4	293.5	2.35	471
6	363	2.4	429

Tableau (VI.7) : épaisseur, gap optique et le désordre des films de CdS avec différents rapports R%

Généralement, nous constatons que les valeurs du gap optique diminuent après le dopage, Ceci peut être expliqué par le fait que pendant le processus de dopage les atomes du zinc peuvent être situés dans les interstices du réseau cristallin, en substituant les atomes de cadmium. En conséquence, le zinc va créer des niveaux près de la bande de valence CdS qui peuvent modifier l'énergie de la bande interdite dans les films de CdS.

B.3 Propriétés morphologiques

Sur la figure IV.19 (a) et (b) nous rapportons les micrographes de la surface obtenues par MEB des couches de CdS pour R = 0% et R= 4% respectivement. Le changement de la morphologie de la surface après le dopage montre que ce dernier a un effet significatif.

La comparaison des morphologies du CdS et du Zn:CdS. montré la distribution des grains sur la couverture totale du substrat avec une morphologie compacte avec des grains de faible taille. Les grains visibles sur l'image MEB montrant l'agrégation de très nombreuses petites cristallites compacte. Cet ajout de Zn a entraîné une augmentation de la nucléation par rapport à la croissance et la surface des films est recouverte des particules adsorbées représentés sur la figure IV.19 (b)

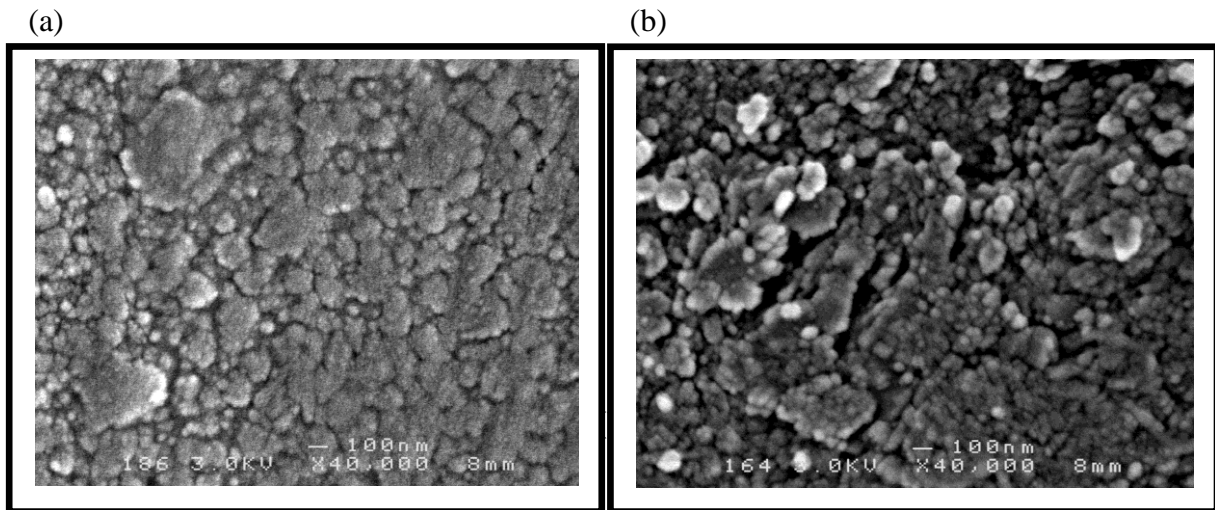


Figure (VI.19) : Les images MEB des films CdS déposés pendant 60 min, avec (a) $R\% = 0\%$ et (b) $R\% = 4\%$

La figure IV.20 présente le spectre EDXS du film de CdS ayant $R\% = 4\%$. Comme on peut le voir, nos films sont composés de Cd, S et le Zn. Les autres éléments dans le spectre proviennent du substrat de verre. Notons que le taux du soufre est plus faible que celui du cadmium. Ceci est en accord avec l'ensemble des auteurs [18,21] car le soufre est plus volatil que le cadmium.

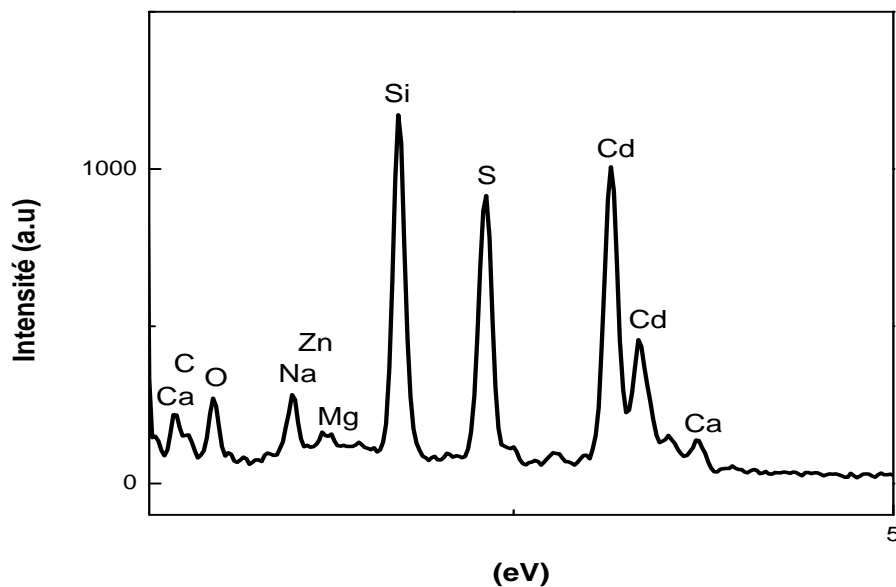


Figure (IV.20) : Spectre EDXS du film de CdS déposé pendant 60min et ayant un rapport $R\% = 4\%$

Partie 2 : couches minces de sulfure de cuivre (Cu_xS)

2.1 Propriétés optiques

La figure(IV.21) présente la variation de la transmittance des films de Cu_xS en fonction de la longueur d'onde, les films sont déposés à différents temps de dépôt $t= 2h, 2h$ et $30min, 3h$

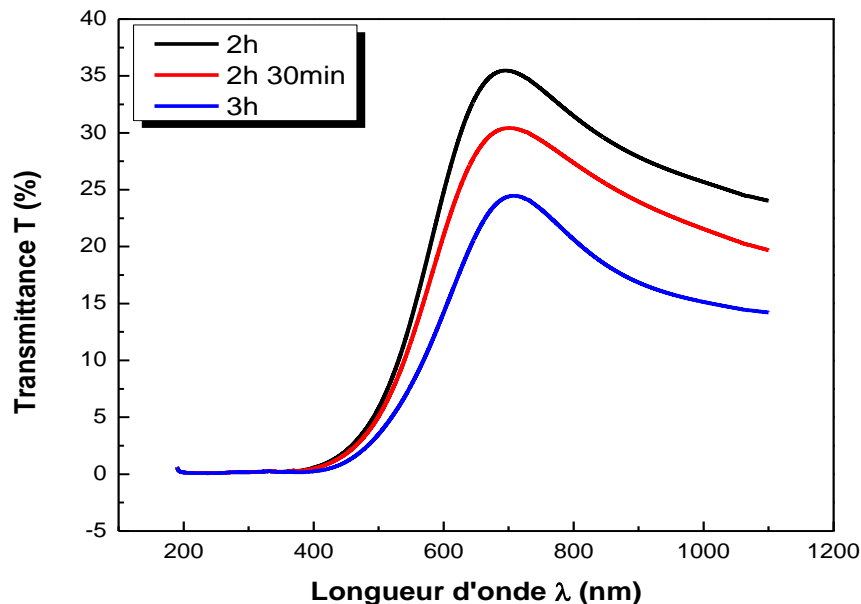


Figure (IV.21): Spectres de transmittance des films de Cu_xS déposés pendant différents temps de dépôt $t= 2h, 2h$ et $30min, 3h$

Nous remarquons que le film de Cu_xS déposé pendant 3h présente la faible transparence par rapport aux films déposés pendant les temps de dépôt 2h et 2h 30min, ceci est du que l'épaisseur de ce film et plus élevée. Les spectres de transmittance des films déposés à 2h et 2h 30min présentant un seuil d'absorption situé à 480 nm, et pour le film déposé pendant un temps de dépôt 3h le seuil d'absorption décale vers les faibles longueurs d'onde, la valeur de seuil d'absorption de ce film est 500nm, ce décalage signifie la diminution de gap optique. Les films de Cu_xS déposés pendant 2h et 2h 30min et 3h ont les gaps optiques qui vau 2.14, 2.09 et 2.07 respectivement. Nous constatons que les valeurs des gaps optiques diminuent quand le temps de dépôt augmente, ceci est peut être du à l'augmentation de l'épaisseur (tab IV.4). T. E. Manjulavalli et al [111] ont déposé le Cu_xS par bain chimique ils ont trouvé la même variation du gap optique avec l'épaisseur.

Temps de déposition	Gap optique (eV)	Energie d'urbach (meV)	Epaisseur (nm)	La taille des cristallites (nm)
2h	2.14	581	60	/
2h 30min	2.09	578	65	/
3h	2.07	552	75	

Tableau (VI.8) : gap optique et désordre des films de Cu_xS avec différents temps de dépôts

2.2 Propriétés structurales

La figure (IV.22), présente les spectres de diffractions X des films préparés à une température de la solution 37°C et différent temps de dépôt (a) : 2h, (b) : 2h 30min et (c) : 3h.

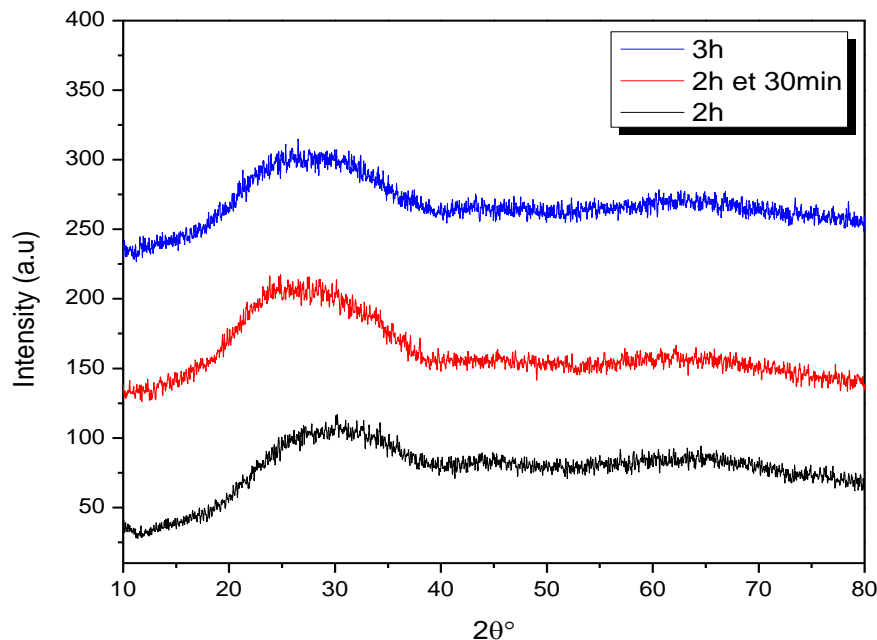


Figure (IV.22) : Spectres de DRX des films de Cu_xS déposés pendant différents temps de dépôt $t = 2h, 2h \text{ et } 30min, 3h$

La bosse située entre 20° et 40° est relatif au substrat de verre qui est amorphe. Nous constatons que les films déposés ont un aspect amorphe, les spectres ne montre pas de pics de diffraction ceci est dû au fait que les couches déposées sont de très faible épaisseur (60,65 et 75 nm).

Guneri et Kariper [116]; Apolinar-Irbe et al [117]; Adel et Mustafa [118] ont trouvé des films de Cu_xS amorphe par la méthode bain chimique. Ils ont expliqué le caractère amorphe des films par la faible température de la solution.

2.3 Propriétés morphologiques

Les images du MEB des surfaces des films Cu_xS préparés pendant des temps de dépôt 2h et 3h de sont représentées sur la figure IV.23

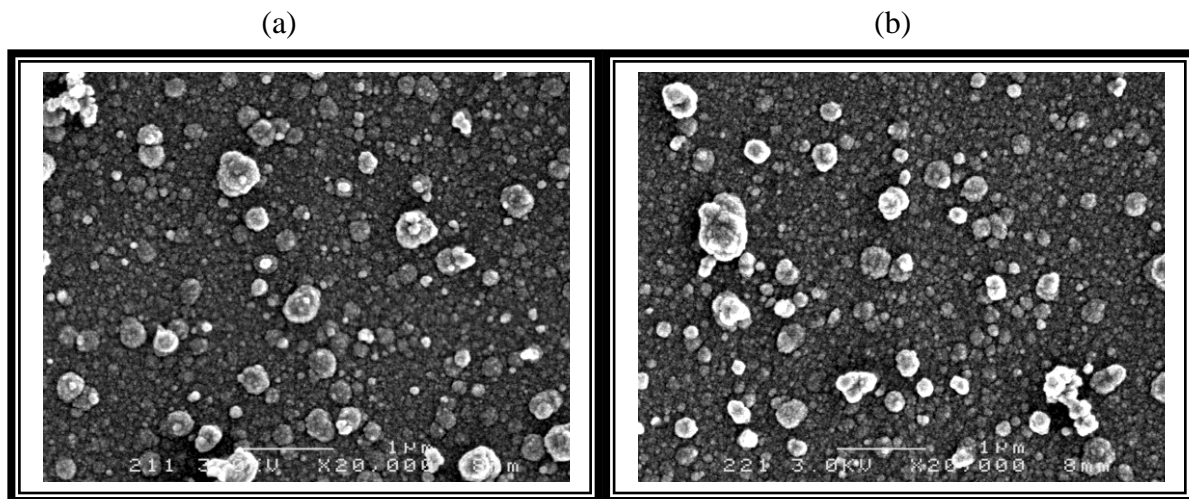


Figure IV.23 : Les images MEB des films de Cu_xS déposés à (a) 2h et (b) 3h

La figure (IV.23) Présente les images MEB des films de Cu_xS déposés à (a) 2h et (b) 3h. On constate que le dépôt couvre complètement la surface et la couche est compacte. Les images montrent des particules blanches de forme sphérique arrondis répartis aléatoirement, la couche du Cu_xS est grise. Ces différences de contraste sont liées à la différence de nature chimique entre la couche du Cu_xS et les particules dispersées.

La figure (IV.24) Présente le spectre EDS du film de Cu_xS déposés pendant différent temps 3h, Comme on peut le voir, le film du Cu_xS déposé est composé de cuivre Cu, soufre S et les autres éléments dans le spectre proviennent du substrat de verre.

Nous avons rapporté la variation du rapport $x = \text{Cu} / \text{S}$ et on a trouvé $x=1.65$, ce résultat présente la phase Geerite ($\text{Cu}_{1.60}\text{S}$) qui a été identifiée par Goble et Robinson [112]

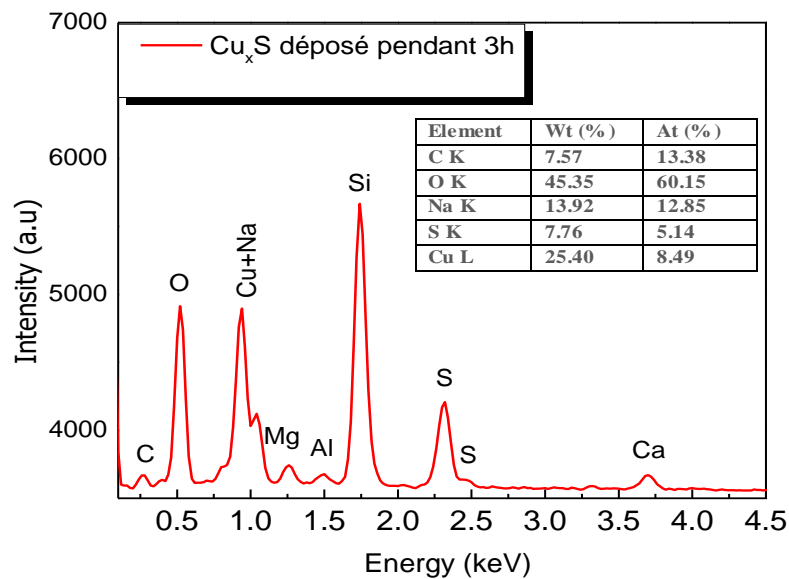
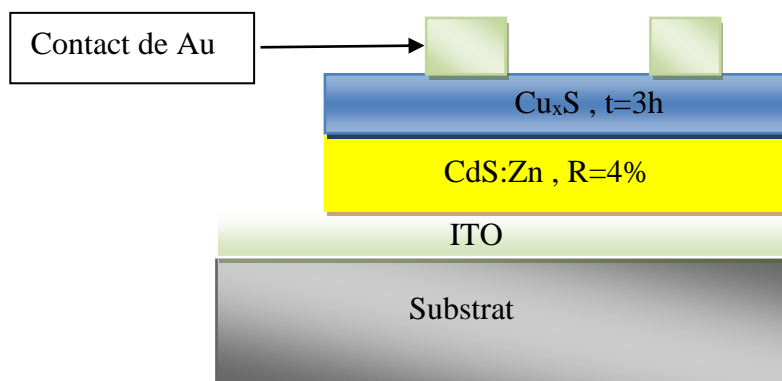


Figure (IV.24) : Spectre EDS de film du Cu_xS déposé pendant 3h

Partie 3 : l'hétérojonction à base de CdS et Cu_xS

Nous avons réalisé l'hétérojonction $Cu_xS/CdS:Zn$ par bain chimique. Ces deux matériaux sont de bons partenaires pour la réalisation d'une structure qui a trouvé comme application la première cellule solaire en couche mince. Une coupe schématique de la structure réalisée est représentée sur la figure IV.25.



FigureIV.25: Coupe schématique de la structure $Cu_xS/CdS:Zn$ réalisée.

Pour réaliser l'hétérojonction ($Au/Cu_xS/CdS:Zn/ITO$), nous avons utilisé l'ITO comme un substrat pour fournir un contact ohmique sur la face arrière de la structure. La couche mince $CdS:Zn$ (couche tampon) est ensuite déposée pendant 30min, ensuite nous avons déposé une

couche absorbante de Cu_xS pendant 3h. Pour chaque dépôt nous couvrons les bords des échantillons pour éviter les courants de fuite. Enfin des plots en Or assurent le second contact ohmique avec le buffer CdS. La figure IV.26 présente la caractéristique courant-tension de la structure réalisée. La diode PN montre presque un comportement redresseur et peut être utilisée pour des applications solaires [113]

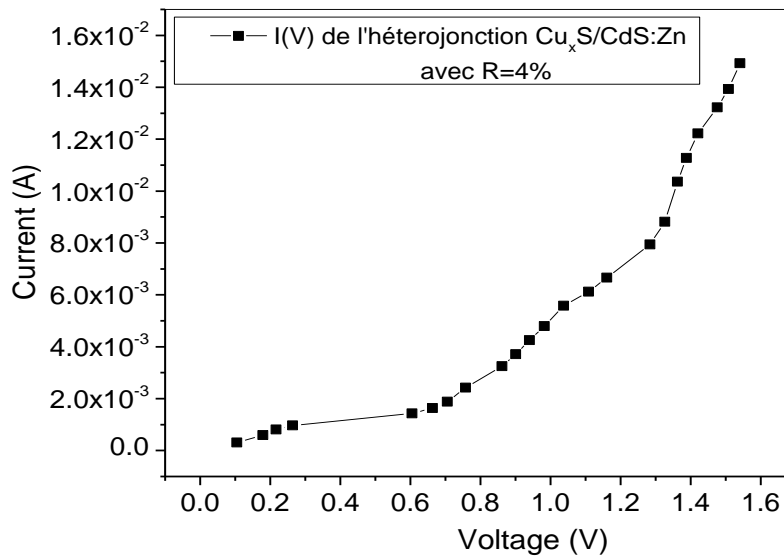


Figure IV.26 : Caractéristique I-V de la structure $\text{Cu}_x\text{S}/\text{CdS}:\text{Zn}$ réalisée

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié l'influence des paramètres du dépôt sur les propriétés physiques des films minces de CdS non dopé, CdS dopé et Cu_xS . Nous avons trouvé que les films de CdS déposés sont transparents ($T \sim 75\%$), cependant pour les films de Cu_xS , la transparence diminue, elle est de 40%. Les valeurs de l'énergie de gap diminuent avec les paramètres de dépôt. L'analyse structurale des films CdS montre une structure cubique, alors que les films de Cu_xS ont une structure amorphe. La morphologie des films montre que les couches de CdS sont formées de grains de faibles tailles. L'analyse d'EDXS montre que les films CdS sont, assez stœchiométriques, contrairement aux films Cu_xS . L'hétérojonction ($\text{Au}/\text{Cu}_x\text{S}/\text{CdS}:\text{Zn}/\text{ITO}$) optimisée montre de bonnes performances et suggère que la préparation d'hétérojonction ($\text{Au}/\text{Cu}_x\text{S}/\text{CdS}:\text{Zn}/\text{ITO}$) par bain chimique peut être utilisée pour fabriquer des hétérojonctions efficaces. Cette étude contribue à l'évolution de la cellule solaire ($\text{Cu}_x\text{S}/\text{CdS}:\text{Zn}$)

Conclusion Générale

Conclusion générale

L'objectif de cette thèse est l'élaboration et la caractérisation des couches minces de sulfure de cadmium (CdS) et de sulfure de cuivre (Cu_xS) préparées par la technique de déposition bain chimiques CBD. Ce travail a été réalisé à l'université de Larbi Ben M'Hidi, Oum El Bouaghi, au laboratoire des Matériaux et Structure des Systèmes Electromécaniques et de la Fiabilité (LMSSEF). Dans un premier temps, nous avons fait une recherche bibliographique sur les chalcogénures métalliques ainsi que les sulfures métalliques. Ces sulfures ont déjà donné lieu à de nombreux travaux scientifiques, notamment le sulfure de Cadmium (CdS) et sulfure de Cuivre (Cu_xS) qui ont été utilisés comme couche tampon et couche absorbante dans les cellules solaires, respectivement.

Nous nous sommes intéressés à l'étude de l'influence du traitement thermique et le rapport $R = [\text{Zn}^{+2}]/[\text{Cd}^{+2}]$ sur les propriétés structurales, morphologiques et optiques des films de CdS et l'influence du temps de déposition sur les propriétés physique des couches de Cu_xS . Le but de notre recherche est de trouver les bonnes conditions de dépôt pour déposer des films de CdS et de Cu_xS de bonne qualité, en vue de la réalisation de l'hétérojonction CdS/ Cu_xS .

Nous avons préparé quatre séries des couches minces de CdS. Pour la première et la deuxième série des échantillons préparés, la température de déposition est fixée à 60 °C, et la température de recuit est variée de T_r de 300 à 400 °C, pendant $t = 30$ min (1^{er} série) et $t = 60$ min (2^{ème} série). Pour la troisième et la quatrième séries nous avons varié le rapport R%, avec les temps de dépôt, $t = 30$ min (3^{ème} série) et $t = 60$ min (4^{ème} série). Des films minces de Cu_xS ont été élaborés à 37 °C pendant différents temps de dépôt de (2h, 2h 30min et 3heures).

Pour chaque série d'échantillons on a étudié l'influence du paramètre de dépôt varié sur les propriétés structurales, morphologique et optiques des couches réalisées a été étudiée.

Les résultats obtenus ont montré que :

- ✓ Les films préparés pendant les temps de dépôt 30 et 60 min (sans recuit et avec la température de recuit 300 et 350 ° C) sont transparents, leur transparence est de 60 et 75 % dans la gamme de longueur d'onde située entre 500 et 1100 nm. Tandis que le traitement thermique à 400°C induit une diminution de la transmittance à 60% pour les films déposés pendant 30min et 55% pour les films déposés pendant 60min dans la gamme de longueur d'onde [560 nm–760 nm].

Conclusion générale

- ✓ Pour l'ensemble des films de CdS déposés pendant 30 min, avant recuit et après recuit à 300, 350 et 400 °C, l'énergie du gap diminue, E_g est de 2.32, 2.17, 2.14 et 2.13 eV, respectivement. Pour les films déposés pendant 60 min nous remarquons le même comportement, l'énergie du gap diminue de 2.46 à 2.22 eV.
- ✓ Les films déposés avec le rapport $R\% = 0, 2, 4$ et 6% pendant un temps de dépôt 30 et 60 min sont transparents, leur transparence varie de 65 à 86 % dans la gamme de la longueur d'onde située entre 500-1100 nm.
- ✓ Pour les films de CdS déposés pendant 30 et 60 min, les valeurs du gap optiques diminuent avec l'augmentation du rapport R de: 0, 2, 4, et 6%. Nous avons expliqué cette diminution de la valeur du gap optique, par la création de niveau énergétique près de la B_v , ceci après le processus de dopage avec le zinc
- ✓ Les épaisseurs des films déposés pendant 60 min sont plus élevées que celles des films déposés pendant 30 min.
- ✓ L'analyse optique des films Cu_xS a révélé que ces derniers ont une Transmittance faible autour de 40%.
- ✓ Les valeurs des gaps optiques des films du Cu_xS diminuent et valent 2.14, 2.09 et 2.07 eV pour les temps de dépôt augmentés pendant 2h et 2h 30min et 3h, respectivement.
- ✓ L'analyse structurale des films du CdS déposés pendant 30 et 60 min (sans et avec un traitement thermique) a révélé que ces derniers ont une structure cubique et la taille des grains varie entre 16 nm - 21.20 nm. Comme nous constatons l'apparition des pics du CdO vu que le traitement de recuit a été fait sous air.
- ✓ Les films de CdS déposés avec différents rapports $R\% = 0, 2, 4$ et 6% ont une structure cubique assignée aux plans (111), (220) et (311) de la phase cubique.
- ✓ La taille des cristallites diminue progressivement avec l'augmentation du rapport R% dans la solution et atteint la plus petite valeur de 16,8 nm pour 6%.
- ✓ Les spectres de diffraction des films Cu_xS déposés montrent que ces films sont amorphes.
- ✓ La morphologie des films CdS à montrer des couches homogènes et moins rugueuses, les couches sont formées de grains de faibles tailles, après le dopage, on observe une structure plus uniforme et des grains bien définis
- ✓ L'analyse d'EDS montre que les films CdS sont, assez stœchiométriques, contrairement aux films Cu_xS , la valeur de $x = Cu/S = 1.65$, indiquant la présence de la phase Geerite.

Conclusion générale

- ✓ Nous avons réalisé la structure (Au/Cu_xS/CdS :Zn/ITO), la caractéristique I(V) de l'hétérojonction à un comportement redresseur.

L'hétérojonction (Au/Cu_xS/CdS :Zn/ITO) optimisée montre de bonnes performances et suggère que la préparation d'hétérojonction (Au/Cu_xS/CdS :Zn/ITO) par bain chimique peut être utilisée pour fabriquer des hétérojonctions efficaces. Cette étude contribue à l'évolution de la cellule solaire à (Cu_xS/CdS :Zn). Ces résultats suggèrent que le dispositif élaboré par bain chimique joue un rôle important dans la fabrication d'hétérojonctions à base de couches minces.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] G. Mandel, Phys. Rev. 134 (1964) A1073.
- [2] I. Oladeji, L. Chow, C. Ferekides, W. Viswanathan and Z. Zhao, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 61 (2000)203.
- [3] K. D. Dobson, V. Fisher, I. G. Hodes and D. Cahen, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 62 (2000) 295.
- [4] M. Courel, J. A. Andrade-Arvizu and O. Vigil-Galan, Solid-State Electron. 111 (2015) 243.
- [5] F. I. Ezema, D. D. Hile, S. C. Ezugwu, R. U. Osuji and P. U. Asogwa, J. Ovonic Res. 6 (2010) 99.
- [6] A. Ashour, J. Optoelectron. Adv. Mater 8 (2006) 1447.
- [7] K. Ramanathan, M. A. Contreras, C. L. Perkins, S. Asher, F. S. Hasoon, J. Keane, D. Young, M. Romero, W. Metzger, R. Noufi, J. Ward and A. Duda, Prog. Photovolt. Res. Appl. 11 (2003) 225.
- [8] I. Repins, M. A. Contreras, B. Egaas et al., Prog. Photovoltaics. Res. Appl. 16 (2008) 235.
- [9] B. S. Munde and L. S. Ravangave, IOSR J. Appl. Phys. 9 (2017) 50.
- [10] V. Narasimman, V. S. Nagarethinam, K. Usharani and A. R. Balu, Int. J. Thin Films Sci. Technol. 5 (2016) 17.
- [11] M. Anbarasi, V. S. Nagarethinam and A. R. Balu, Mater. Sci.-Poland 32 (2014) 652.
- [12] L. Holland; vacuum deposited thin films, Champmannet hall, London (1966).
- [13] O. Daranfedi; « Elaboration et caractérisation de couches absorbantes des cellules solaires en couches minces à base de Cu_2ZnSnS_4 », Thèse de doctorat université Mentouri de Constantine 1 (2013).
- [14] T. G. Leblois, C. R. Tellier et Bourquin ; Rev. Phys. Appl. 24, (1989), 877.
- [15] R. GHERIANI « influence de la proportion de phase dans le domaine T (400°C-1000°C) sur des films de Ti et de Cr, déposés sur des substrats en aciers » Thèse de doctorat, université constantine (2005).
- [16] A. MAHDJOUB « Elaboration des couches minces et techniques expérimentales » Année universitaire (2010/2011).
- [17] N. Benyounes « Contribution à l'étude de la réaction à l'état solide Cu/Si-Effet d'une barrière de diffusion de titane » Thèse de magister , université m'sila (2008).
- [18] H. Moualkia « Elaboration et Caractérisation de Couches Minces de Sulfure de Cadmium (CdS) » Thèse de doctorat, université constantine (2010).
- [19] P. Roy, S. Srivastava, Mater. Chem, Phys 95 (2006) 235

- [20] A. Abdolazadeh Ziabari, F.E. Ghodsi, Solar Energy Materials & Solar Cells 105 (2012) 249–262
- [21] S. Hariech « Elaboration Et Caractérisation Des Couches Minces De Sulfure De Cadmium (Cds) Préparées Par Bain Chimique (CBD) » Thèse De Doctorat, Université Constantine (2009).
- [22] P. Boulanger, D. Desmettre; “Les trois voies de l'énergie solaire”, L'énergie Solaire, CLEFS CEA, N°44, (2001), pp.25-37.
- [23] D.S.Albin, Y.Yan, H.R.Moutinho, R.G.Dhere, K.ramanathan and M.M.Al-Jassim Int.J-Nanoelectronics and materials 2(2009)163-172.
- [24] P. K. Nair, M. T. S. Nair, V. M. Garcia, O. L. Arenas, Y. Perra, A. Castillo, I. T. Ayala, O. Gomez- Daza, A. Sanchez, J. Campos, H. Hu. R. Suarez, M. E. Rincon. Solar Energy Materials and Solar Cells 52 (1998) 313.
- [25] Poulomi Roy and Sunnel Kumar Srivastava. Journal Of Physics D : Applied Physics
- [26] S. G. Mokrushin, y. V. Tkacher, Kolloiduzh 23, (1961) 438.
- [27] K. Yamaguchi, T. Yoshida, D. Lincot, H. Minoma, J. Phys. Chem. B. 107. (2003) 387
- [28] RETS, «Renewable Energies Transfer System,»(2010) .Available: [Http://www.retsProject.eu/UserFiles/File/pdf/respedia/07%20Solar%20energy%20Photovoltaics/07-Solar-energy---Part-I---Photovoltaics_FR.pdf](http://www.retsProject.eu/UserFiles/File/pdf/respedia/07%20Solar%20energy%20Photovoltaics/07-Solar-energy---Part-I---Photovoltaics_FR.pdf)
- [29] EPFL, «Propriétés générales des semiconducteurs» (2006).
- [30] A. E. Becquerel, Compt. Rend. Acad. Sci.9, (1839), 561.
- [31] D. M. Chapin, C. S. Fuller and G. L. Pearson, Journal of Applied Physics. 25, 676, (1954).
- [32] M. Oukachmih, Laboratoire de Génie Electrique, Université de PaulSabatier, Thèse de Doctorat, Toulouse France (2003).
- [33] Souici Fatma-Zohra « Modélisation d'une cellule solaire en couche mince à base de Cuivre Indium Sélénium(CuInSe₂) » Mémoire de Magister, Université de Kasdi Merbah Ouargla (2009).
- [34] I. Bessemoulin et J. Oliviéri « Le rayonnement solaire et sa composante ultraviolette » La Météorologie 8 série - n° 31 - septembre (2000)
- [35] Fiche.pdf « Physique de l'atmosphère : radiation le rayonnement solaire, atmosphérique et terrestre »
- [36] J. miguelnavarro « cellules photovoltaïques organiques transparentes dans le visible ».thèse de doctorat. Université Toulouse 3 - Paul Sabatier,(2008).
- [37] B. Kharroubi, Elaboration et caractérisation des couches minces de CuInS₂ pour applications cellules photovoltaïques. Thèse de magister, (2009) LMESM (USTO) MB.

- [38] H. REZKI «Elaboration et caractérisation des couches minces CuInS₂, CdS pour la formation d'une jonction p-n ; application cellules photovoltaïques, Mémoire de Magister, Université des Sciences et de la Technologie d'Oran Mohamed Boudiaf (2014).
- [39] A. Goetzberger, C. Hebling, H. W. Schock, Materials Science and Engineering: R:
- [40] T. L. Chu, S. S. Chu, S. T. Ang, R. D. Hang, K. Lyn Zweibel, H. S. Ullal, Proc of 19th IEEE Photovoltaic Specialists. Conf. New York, 497, (1975).
- [41] A. M. Al-Dhafiri, 14th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Barcelona, Spain, 1827, (1997).
- [42] G. J. Conibeer, D. A. Wood, K. D. Rogers and D. W. Lane, 14th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Barcelona, Spain, 2075, (1997).
- [43] K. Kuribayashi, H. Matsumoto, H. Uda, Y. Komatsu, A. Nakao and S. Ikigami, Jap Journal of Applied Physics, (1983), 22, 1828.
- [44] P. R Griffin, J. Barnes, K. W. J. Barnham, I. Ballard, M. Cabodi, M. Mazzer, J. S. Roberts and R. Grey, 14th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Barcelona, Spain, 1732, (1997).
- [45] C. Algoradel Valle and V. Diaz Luque, 14th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Barcelona, Spain, 1724, (1997).
- [46] Science Université de Nantes. [En ligne]. [Consulté le 15 Mai 2009]. Disponible sur : <http://www.sciences.univ-nantes.fr/physique/recherche/lamp/fr/photop/part3.pdf>.
- [47] M.A. Contreras, B. Egaas, (1991), 353, 737.
- [48] M. Bodegård, L. Stolt et J. Hedström, The Influence of Na on the Grain Structure of CIS Films for Photovoltaic Applications, Proc. 12ème EUPVSEC, Amsterdam (1994) 1743
- [49] M. BUFFIERE, Synthèse et Caractérisation de Couches Minces de Zn(O,S) pour Application au Sein des Cellules Solaires à Base de Cu(In,Ga)Se₂, Thèse de Doctorat, Université de Nantes (2011).
- [50] Y. Kim, S. Cook, S. Tuladhar, S. Choulis, J. Nelson, J. Durrant, D. Bradley, M. Giles, L. McCulloch, C. S. Ha, and M. Ree, Nature Materials. 5, 197, (2006).
- [51] A. Y. A. A. Jaber, A Comparative Study of Properties of CdS Thin Films Deposited by Thermal Evaporation and Chemical Bath Techniques, Mémoire de Magister, Université de Taibah, Arabie Saoudite (2011).
- [52] A. Ates, M. A. Yildirim, M. Kundakçi, and M. Yildirim, Chinese Journal of Physics. Vol. 45, N. 2-I (2007).
- [53] D.C. Reynolds, G. Leies, L.T. Antes, RE. Margurber, Phys. Rev. 96 (1954).

- [54] I. N. Orgorodnikov, V. A. Pustovarov, V. S. Chermnykh; *Optics and Spectroscopy* 95 2 413 (2001)
- [55] Virginie Albe, thèse de doctorat, Université Montpellier II, Sciences et Techniques du Languedoc (1997).
- [56] S. Mageswari a, L. Dhivya b, BalanPalanivel a, RamaswamyMurugan, *Journal of Alloys and Compounds* 545 (2012) 41–45
- [57] Abdullah M.A. Al-Hussam a, Salah Abdul-Jabbar Jassim, *Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences* (2012) 11, 27–31.
- [58] L. Wei, F. L. Huan, C. Y. Ping, Z. J. Quan, Z. J. Gui, C. Wei, W. L. Li, L. Bing, S. Ye, C. D. Lin, L. W. Jian, *Mater. Res. Symp. Proc.* 744 (2003) M 8. 19. 1
- [59] N. D. Betenkov, V. P. Medvedev, A. S. Zhukovskaya, G. A. Kitaev, *Sov: Radiochem* 20, (1979) 524.
- [60] R. Mariappana, V. Ponnuswamy, M. Ragavendarb, D. Krishnamoorthia, C. Sankara
- [61] Jae-Hyeong Lee. *Thin Solid Films* 515 (2007) 6089.
- [62] M.A. Martinez, C. Guillen, J. Herrero *Applied Surface Science* 136 1998 8–16.
- [63] Sergio R. Ferrá-González, Dainet Berman-Mendoza, Rafael García-Gutiérrez, Santos J. Castillo, Rafael Ramírez-Bon, Bruce E. Gnade, Manuel A. QuevedoLópez, *journal Optik* 125 (2014) 1533–1536
- [64] J. Hiie, T. Dedova, V. Valdna, K. Muska, *Thin Solid Films*. 511-512 (2006) 443-447.
- [65] J.N. Ximello-Quiebras, G. Contreras-Puente, J. Aguilar-Hernández, G. Santana-Rodriguez, A. Arias-Carbajal Readigos, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 82 (2004) 263-268.
- [66] Li Wenyi, CaiXun, Chen Qiulong, Zhou Zhibin, *Materials Letters*. 59 (2005) 1-5.
- [67] S. Prabahar, M. Dhanam, *Journal of Crystal Growth*. 285 (2005) 41-48
- [68] S. Mathew, P.S. Mukerjee, K.P. Vijayakumar, *Thin Solid Films*. 254 (1995) 278.
- [69] C. Guillen, M. A. Martinez, J. Herrero. *Thin Solid Films* 335 (1998) 37- 42.
- [70] Poulomi Roy and Sunnel Kumar Srivastava. *journal of physics d : applied physics*
- [71] A.I. Oliva, J.E. Corona, R. Patiño, A.I. Oliva-Avilés Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN Unidad Mérida, Departamento de Física Aplicada, Km 6 Antigua Carretera a Progreso A.P. 73-Cordemex, 97310 Mérida
- [72] E. T. Prince, *J. Vac. Sci. Technol.* Vol. 20, No. 3, (1982), PP. 415-416.
- [73] P. Sagar, M. Kuma, R.M. Mehra, *Solid State Communications*, 147(2008) 465.
- [74] Evans, H.T., The crystal structures of low chalcocite and djurleite. *Zeitschrift fuer Kristallographie*, 150(1979) p. 229-320.

- [75] Lavrentyev, A.A., B.V. Gabrelian, I.Y. Nikiforov, J.J. Rehr and A.L. Ankudinov, The electron energy structure of some sulfides of iron and copper. *Journal of Electron Spectroscopy and related Phenomena*,. 137-140:(2004) p. 495-498
- [76] Evans, H.T. and J.A. Konnert, Crystal structure refinement of covellite. *American Mineralogist*,. 61: (1976) p. 996-1000
- [77] Wyckoff, R.W.G., *Crystal Structures*. 1965, New York: Interscience.
- [78] Patrick, R.A.D., J.F.W. Mosselmans, J.M. Carnock, K.E.R. England, G.R. Helz, C.D. Garner, and D.J. Vaughan, The structure of amorphous copper sulfide precipitates: an X-ray absorption study. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61 (1997).p. 2023-2036.
- [79] Whiteside, L.S. and R.J. Goble, Structural and compositional changes in copper sulfides during leaching and dissolution. *Canadian Mineralogist*, 24: (1986) p. 247-258.
- [80] Ruetschi, P. and R.F. Amile, The Electrode Potential of the Semiconductor CuS in solutions of copper ions and sulfide ions. *Journal of the Electrochemical Society*,112: (1965) p. 665-670.
- [81] Vaughan, D.J. and J.A. Tossell, The chemical bond and the properties of sulfide minerals. I. Zn, Fe and Cu in tetrahedral and triangular coordinations with sulfur, *Canadian Mineralogist*,. 18:(1980) p. 157-163.
- [82] Goh, S.W., A.N. Buckley and R.N. Lamb, Copper(II) sulfide? *Minerals Engineering*, 19: (2006) p. 204-208.
- [83] Anuar kassim, Ho soon min, Mohdjelas haron and Sara vanan Nagalingam, *International Journal of Pharmacy & Life sciences*, 0976-7126, Nov (2011).
- [84] Adel H. Omran Al-khayatt, Mustafa D. Jaafer, *Journal Of Kufa – Physics Vol.5 No.1* (2013)
- [85] Chizomam Usuh¹; Charity Okujagu² and Israel Owate, *Chemistry and Materials Research*, ISSN 2224- 3224 (Print) ISSN 2225- 0956 (Online) Vol.6 No.5, (2014).
- [86] J.Taylor, *Synthesis and Characterization of CuS Thin Films*, Ph.D Thesis/P. G. Dept. of Physics/Sardar Patel University (May-2014), p.96.
- [87] Y. E. Firat, H. Yildirim, K. Erturk, and A. Peksoz, ultrasonic spray pyrolysis deposited copper sulphide thin films for solar cell applications, article ID 2625132,(2017), p.7.
- [88] J. T. *Synthesis and Characterization of CuS Thin Films*, Ph.D Thesis /P. G. Dept. of Physics/Sardar Patel, University (May-2014), p.96.
- [89] A. Ates, M. A. Yildirim, M. Kundakçi, and M. Yildirim, *Chinese Journal of Physics*. vol. 45, NO. 2-I (2007),p.52.

- [90] O. Zelaya-Angel, J.J. Alvarado-Gil, R. Lozada-Morales, H. Vargas, A. Ferreira da Silva, *Applied Physics Letters*, 64 (2006), p.291.
- [91] C. G. Munce, B. Sc (Hons), *Chemical Bath Deposition of Copper Sulfide Thin Films*, Thèse de Doctorat, Université de Griffith, Australie (2008).
- [92] H.M. Pathana, J.D. Desai, C.D. Lokhande, *Applied Surface Science* 202 (2002) 47- 46.
- [93] M. Sharma, S. Kumar, L. M. Sharma, T. P. Sharma, M. Husain, *Physica B* 348 (2004) 15-20.
- [94] Ch. Benazzouz « Etude des réactions à l'état solide aux interfaces des couches minces Cu/Au/Si et Pd/Au/Si, thèse de doctorat en sciences physique Université Mentouri – Constantine (2007)
- [95] Charles S. Williams and Orvillia. Bechlund, *A short course for Engineers and Scientists*, JohnWiley et sons (1972)
- [96] A. Mahdjoub, H.Moualkia and L. Remache Et, A. Ha⁻d, *Revue Algerienne de Phys.* 2 (2015) 30.
- [97] J. J. Tauc, *Amorphous and Liquid Semiconductor* (Plenum Press, New York, (1976).
- [98] E. R. Shaaban, I. S. Yahia and E. G. El-Metwally, *Acta Phys. Polon. A* 121 (2012) 628.
- [99] P. K. Nair, M. T. S. Nair, V. M. Garcia, O. L. Arenas, Y. Perra, A. Castillo, I. T. Ayala, O. Gomez- Daza, A. Sanchez, J. Campos, H. Hu. R. Suarez, M. E. Rincon. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 52 (1998) 313.
- [100] L. A. Goodman, *RcA, Rev* 35 (1974) 613
- [101] C. M. Lampert, *Sol. Energy. Mater.* (1981) 6- 11.
- [102] S. N. Sharma, R. K. Sharma, K. N. Sood, S. Singh, *Materials Chemistry and Physics* 93 (2005) 368-375.
- [103] H. Metin, R. Esen, *J.Cryst. Growth* 258 (2003) 141.
- [104] P. Kumar, N. Saxena, R. Chandra, V. Gupta, A. Agarwal and D. Kanjilal, *Nanoscale Res. Lett.* 7 (2012) 584.
- [105] I. O. Oladeji, L. Chow, J. R. Liu, W. K. Chu, A. N. P. Bustamante, C. Fredricksen and A. F. Schulte, *Thin Solid Films* 359 (2000) 154.
- [106] A. Derbali, H. Saidi, A. Attaf, H. Benamra, A. Bouhdjer, N. Attaf, H. Ezzaouia, L. Derbali and M. S. Aida, *J. Semiconductor* 39 (2018) 093001.
- [107] Akpenè A. Dougna, B. Gombert, T. Kodom, G. Djaneye-Boundjou, S. O. B. Boukari and L. M. Bawa, *J. Mater. Environ. Sci.* 8 (2017) 4873.
- [108] H. Abid, G. Rekhila, F. AitIhaddadene, Y. Bessekhoud and M. Trari, *Int. J. Hydrogen Energy* 44(2019) 10301.

- [109] M. Takahashi, S. Hasegawa, M. Watanabe, T. Miyuki, S. Ikeda and K. Iida, *J. Appl. Electrochem.* 32 (2002) 359.
- [110] J. N. Alexander, S. Higashiya, D. Caskey Jr, H. Efstathiadis and P. Haldar, *Solar Energy Mater. Solar Cells* 125 (2014) 47
- [111] T. E. Manjulavalli, A. G. Kannan /*Int.J. ChemTech Res.*8(11), (2015), pp. 607-616.
- [112] E. Aperathitis, F. J. Bryant & C. G. Scott, *SolarEnergyMaterials*, Vol. 20, (1990), PP. 15-28
- [113] Zhong-wei Zhang; Hong-yanGuo; Ji Li; Chang-fei Zhu, *Chinese journal of chemical physics*24(2) (2011)
- [114] Salh Alhammadi , Hyunmin Jung , Sunmo Kwon , Hyeonwook Park , Jae-Jin Shim , Moo Hwan Cho , Moonyong Lee , Jong Su Kim , Woo Kyoung Kim, *Thin Solid Films* 660 (2018) 207-212.
- [115] E. Çetinörgü , C. Gümüş , R. Esen *Thin Solid Films* 515 (2006) 1688–1693
- [116] Guneri, E., and Kariper, A. “Optical Properties of Amorphous CuS Thin Films Deposited Chemically at Different PH Values”, *Journal of Alloys and Compounds* 516, 20-36(2012),
- [117] Apolinar-Iribe, A., Acosta-Enriquez, M. C., Berman-Mendoza, D., Mendivil-Reynoso, T., Larios-Rodriguez, E., Ramirez-Bon, R., & Castillo, S. J., “Effects Of The Annealing on CuS Thin Films Using Triethanolamine as Complexing Agent by CBD”, *Chalcogenide Letters* 10(12), 543-553,(2013).
- [118] Adel, H., Omiran Al-Khayatt& Mustafa, D. Jaafer, “Annealing Effect on The Structural and Optical Properties Of CuS Thin Film Prepared By Chemical Bath Deposition (CBD)”, *Journal of KUFA-PHYSICS* 5(1), 79-90(2013).

Résumé

Ce travail de thèse a concerné l'élaboration et la caractérisation des films de chalcogénures à base de cadmium et de cuivre par une technique simple et bon marché en l'occurrence la méthode de dépôt par bain chimique CBD (*Chemical Bath Deposition*). Tout d'abord nous avons fait une étude bibliographique sur les couches minces, les sulfures métalliques et en particulier le sulfure de cadmium et le sulfure de cuivre qui jouent un rôle principale dans la fabrication des cellules solaires. Nous avons préparé cinq séries des échantillons, dans la première et la deuxième série, nous avons pris les températures de recuit 300, 350 et 400 °C, en utilisant les temps de dépôt 30 min (1^{er} série) et 60 min (2^{eme} série). Pour la troisième et la quatrième série nous avons varié le rapport $R = [Zn^{+2}]/[Cd^{+2}]$, avec le temps de dépôt et 30 min (3^{eme} série) et 60 min (4^{eme} série). Nous avons choisi le zinc comme dopant parce que c'est un matériau disponible et non toxique, de rayon atomique du Zn (0,74 Å) est plus étroit que le rayon atomique du Cd (0,97 Å) signifiant une bonne condition pour le processus de dopage vu que les ions Zn^{+2} peuvent substituer dans la structure cristalline de CdS et facilité le processus de dopage. Pour la cinquième série, nous avons préparé une série d'échantillons de Cu_xS , d'où le temps de dépôt est varié entre 2h et 3h, avec une température constante 73°C.

La caractérisation structurale des films a révélé que les films de CdS ont une structure cubique. Cependant, Les films de Cu_xS sont, en général, sous forme de petits grains noyés dans une matrice amorphe. La caractérisation optique montre que les films de CdS sont transparents et ceux de Cu_xS sont absorbants, dans le visible, ce qui les rend de bons candidats pour la fabrication des cellules solaire (CdS/ Cu_xS). Donc à partir des couches élaborées selon les protocoles expérimentaux, la caractéristique (I-V) de la structure Cu_xS/CdS qu'on a étudiée précédemment, montre presque un comportement redresseur permettant de l'utiliser dans la conversion photovoltaïque.

Mots clés : couche mince, bain chimique, sulfure de cuivre, sulfure de cadmium, cellule solaire.

Abstract

This present work concerned the development and characterization of chalcogenide films based on cadmium and copper by a simple and inexpensive technique. In the first part of this work we made a bibliographical study on the thin layers, the metal sulphides, in particular the cadmium sulphide and the copper sulphide which play a principal part in the manufacture of the solar cells. We prepared five series of samples, in the first and second series, we varied the annealing temperature from 300, 350 and 400 °C, using the deposition times 30 min (1st series) and 60 min (2nd series). For the third and fourth series, we varied the ratio $R = [Zn^{+2}]/[Cd^{+2}]$, with the deposition time and 30 min (3rd series) and 60 min (4th series).

We chose zinc as doping because it is an available and non-toxic material, atomic radius of Zn (0,74 Å) is narrower than atomic radius of Cd (0,97 Å) meaning and good condition for the doping process since Zn^{+2} ions can substitute into the crystal structure of CdS and facilitate the doping process. Then, the fifth series of Cu_xS samples, we made a study on the physical properties of the layers prepared with a time of deposition varies.

From structural studies of CdS films, we inferred that CdS films have a cubic structure. However, Cu_xS thin films are composed of small crystallites embedded in an amorphous matrix. The optical studies reveal that CdS films have a high transparency in the visible range in contrast for Cu_xS film has a high absorption in the visible range. This makes them good candidates for the manufacture of solar cells (CdS/ Cu_xS). So from the layers developed according to the experimental protocols, the I-V characteristic of the (CdS/ CuS) structure that we studied previously shows a rectifying behavior allowing it to be used in photovoltaic conversion.

Keywords: thin layers, chemical bath, copper sulphide, cadmium sulphide, solar cells

ملخص

موضوع هذه الرسالة يتناول تحضير و دراسة خصائص الشرائح الرقيقة الكالوجينية أساسها الكاديوم والنحاس بتقنية بسيطة وغير مكلفة وهي تقنية ترسيب الحمام الكيميائي. في الجزء الأول من هذا العمل ، قمنا بإجراء دراسة ببلوغرافية عن الطبقات الرقيقة ، الكبريتيدات المعدنية ، وبالخصوص كبريت الكاديوم وكبريت النحاس اللذان يلعبان دوراً رئيسياً في تصنيع الخلايا الشمسية.

قمنا بإعداد خمس سلاسل من العينات، في السلسلتين الأولى والثانية ل CdS ، قمنا بتغيير درجة حرارة التلدين بين 300 و 350 و 400 درجة مئوية، باستخدام أوقات الترسيب 30 دقيقة (السلسلة الأولى) و 60 دقيقة (السلسلة الثانية)، أما بالنسبة للسلسلتين الثالثة والرابعة قمنا بتغيير النسبة $R = [Zn^{+2}]/[Cd^{+2}]$ مع وقت الترسيب 30 دقيقة (السلسلة الثالثة) و 60 دقيقة (السلسلة الرابعة). اخترنا الزنك كمطعم لأنه متواجد وغير سام وكذلك نصف قطره الذري (0.74 انقشتروم) أصغر من النصف القطر الذري لذرة الكاديوم (0.97 انقشتروم) مما يجعل عملية التطعيم ممكنة لأن أيونات الزنك يمكن أن تكون بديلاً في التركيب البلوري لأيونات الكاديوم وبالتالي نتحصل على عملية التطعيم. أما بالنسبة للسلسلة الخامسة لعينات Cu_xS ، قمنا بإجراء دراسة حول الخصائص الفيزيائية للطبقات المحضرة مع اختلاف وقت الترسيب.

أظهرت الدراسات الهيكلية لأغشية CdS أنها ذات بنية مكعبة ، بينما بينت أغشية Cu_xS أنها تتكون من بلورات صغيرة مدمجة في مصفوفة غير متبلورة ، كما تكشف الدراسات البصرية أن أفلام CdS تتمتع بشفافية كبيرة بينما يتميز فيلم Cu_xS بامتصاص كبير وهذا في النطاق المرئي مما يجعلها مرشحة جيدة لتصنيع الخلايا الشمسية (CdS/Cu_xS). وفقاً للبروتوكولات التجريبية ، تُظهر الخاصية $I-V$ لبنية CdS / Cu_xS التي درسناها سابقاً سلوكاً تصحيحيً تقريبي يسمح باستخدامه في التحويل الكهروضوئي.

الكلمات المفتاحية : الشرائح الرقيقة، كبريت الكاديوم ، الخلايا الشمسية ، كبريت النحاس ، الحمام الكيميائي .