

République Algérienne Démocratique et Populaire

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Mohamed El Bachir Elibrahimi – Bordj Bou Arreridj  
Faculté des Sciences et de la Technologie  
Département Sciences de la Matière

جامعة محمد البشير الإبراهيمي « برج بوعريريج »  
كلية العلوم والتكنولوجيا  
قسم علوم المادة



UNIVERSITÉ MOHAMED EL BACHIR ELIBRAHIMI  
BORDJ BOU ARRERIDJ

UNIVERSITY MOHAMED EL BACHIR ELIBRAHIMI  
BORDJ BOU ARRERIDJ

# Mémoire de fin d'études

PRESENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION  
DU DIPLOME DE : MASTER

**Filière : Chimie**  
**Option : Chimie des Matériaux**

THÈME :

**Etude de l'effet de la température sur les  
propriétés des couches minces de CdS**

Préparé par :

**MEGUELLATI Wahiba**

Soutenu le : **12/10/2020**

Devant le jury :

<b>Président :</b>	Imene Chikouche	MCA	Univ. Bordj Bou-Arréridj
<b>Rapporteur 1 :</b>	Yazid Messaoudi	MCB	Univ. Bordj Bou-Arréridj
<b>Rapporteur 2 :</b>	Mohamed Redha Khelladi	MCA	Univ. Bordj Bou-Arréridj
<b>Examineur :</b>	Salima Tabti	MCA	Univ. Bordj Bou-Arréridj

**Année Universitaire : 2019-2020**

République Algérienne Démocratique et Populaire

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Mohamed El Bachir Elibrahimi – Bordj Bou Arreridj  
Faculté des Sciences et de la Technologie  
Département Sciences de la Matière

جامعة محمد البشير الإبراهيمي « برج بوعرييج »  
كلية العلوم والتكنولوجيا  
قسم علوم المادة



UNIVERSITÉ MOHAMED EL BACHIR ELIBRAHIMI  
BORDJ BOU ARRERIDJ

UNIVERSITY OF MOHAMED EL BACHIR ELIBRAHIMI  
BORDJ BOU ARRERIDJ

# Mémoire de fin d'études

PRESENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION  
DU DIPLOME DE : MASTER

**Filière : Chimie**  
**Option : Chimie des Matériaux**

THÈME :

**Etude de l'effet de la température sur les  
propriétés des couches minces de CdS**

Préparé par :

**MEGUELLATI Wahiba**

Soutenu le : **12/10/2020**

Devant le jury :

<b>Président :</b>	Imene Chikouche	MCA	Univ. Bordj Bou-Arréridj
<b>Rapporteur 1 :</b>	Yazid Messaoudi	MCB	Univ. Bordj Bou-Arréridj
<b>Rapporteur 2 :</b>	Mohamed Redha Khelladi	MCA	Univ. Bordj Bou-Arréridj
<b>Examineur :</b>	Salima Tabti	MCA	Univ. Bordj Bou-Arréridj

**Année Universitaire : 2019-2020**

## **Remerciement**

*Mes remerciements vont d'abord à Allah, le tout puissant, clément et miséricordieux pour m'avoir donné la volonté et le courage pour accomplir nos études.*

*Je remercie tout particulièrement mon encadreur, **Mr. Yazid Messaoudi**, pour la confiance et l'intérêt qu'ils m'ont témoigné tout au long de ce travail, avec son aide précieuse et ses conseils pertinents.*

*Je remercie mon Co-encadreur de mémoire, et mon ancien professeur **Mr. Mohamed Redha Khelladi** Prof à l'université de Bourdj Bou Arreridj, pour son disponibilité et pour les corrections qu'il a apporté à ce travail.*

*Je tiens à remercier que les membres du jury qui ont bien voulu accepter de juger mon travail.*

*Je n'oublie Pas le département de sciences de la matière de l'université de Bourdj Bou Arreridj et mes anciens professeurs (Mme Hama, Mr Bouzid, etc...).*

*Enfin, à toute ma famille, petits et grands, pour leur support, leur présence dans ma vie.*

## *Dédicace*

*Je dédie ce travail en signe de respect et de reconnaissance:*

*A mes chers parents : Grâce à leurs tendres encouragements et leurs grands sacrifices, ils ont pu créer le climat affectueux et propice à la poursuite de mes études. Aucune dédicace ne pourrait exprimer mon respect, ma considération et mes profonds sentiments envers eux. Je prie le bon Dieu de les bénir, de veiller sur eux, en espérant qu'ils seront toujours fiers de moi.*

*Ma très chère grand-mère;*

*Mes beaux chères sœurs : Nabila, Hanen, Abir, Hadda, Aya, Amel;*

*Mon cher frère : soleil de ma vie **Rami**, que dieu te protège; mon petit ;*

*A mes amis proches Randa Bendjeddou, Souheyla Zidani pour leur soutien.*

*A tout la famille Meguellati.*

*Wahiba Meguellati*

# *Sommaire*

# Sommaire

<b>Liste des Figures</b> .....	I
<b>Liste des Tableaux</b> .....	III
<b>Introduction</b> .....	1
Références.....	3

## *Chapitre I : Revue bibliographique*

I.1. Notions générales sur les semi-conducteurs.....	4
I.1.1. Semi-conducteurs intrinsèques.....	5
I.1.2. Semi-conducteurs extrinsèques.....	5
I.1.3. Interface semi-conducteur/électrolyte.....	7
I.1.4. Notion de la couche de charge d'espace.....	7
I.1.5. Barrière de Schottky (jonction Métal/Semi-conducteur) .....	10
I.2. Couches minces CdS.....	12
I.2.1. Propriétés du CdS.....	12
a. Structure cristalline.....	12
b. Propriétés électriques du CdS.....	13
c. Propriétés optiques du CdS .....	13
I.2.2. Application des couches CdS .....	15
I.3. Électrodéposition .....	15
I.3.1. Principe de l'électrodéposition .....	16
I.3.2. Processus de dépôt électrochimique .....	16
Références.....	18

## *Chapitre 2 : Techniques expérimentales*

II.1. Dispositif expérimental .....	20
II.1.1. Cellule électrochimique .....	20
II.1.2. Préparation des substrats .....	21
II.1.3. Bain d'électrodéposition .....	21
II.2. Techniques de caractérisation électrochimique : « in-situ» .....	22
II.2.1. Voltampérométrie cyclique (VC) .....	22

II.3. Techniques de caractérisation: « EX-situ» .....	23
II.3.1. Caractérisation optiques par spectrophotométrie UV-Visible .....	23
II.3.2. Caractérisation morphologique .....	24
II.3.2.1. Le microscope électronique à balayage (MEB).....	24
II.3.2.2. Microscopie à force atomique (AFM).....	25
II.3.3. Caractérisations structurales par Diffraction des Rayons X (DRX).....	28
Références.....	31

### *Chapitre III : Résultats et Discussions*

III.1. Etude électrochimique.....	32
III.1.1. La Voltampérométrie Cyclique (CV).....	32
III.1.2. Détermination de l'épaisseur des couches déposées.....	34
III.2. Technique de Caractérisation.....	35
III.2.1. Caractérisation optique par spectrophotomètre UV visible.....	35
III.2.2. Caractérisation morphologique.....	37
III.2.2.1. Analyse par microscope électronique à balayage (MEB).....	37
III.2.2.2. Analyse par microscope à force atomique (AFM).....	38
III.2.3. Caractérisation structurelle par diffraction des rayons X (DRX).....	39
Références.....	40
<b>Conclusion</b> .....	41

*Liste des Figures*

*Chapitre I : Revue Bibliographique*

**Figure (I.1) :** Structure des bandes dans les isolants, les semi-conducteurs et les conducteurs... 4

**Figure (I.2) :** Bandes d'énergies d'un semi-conducteur intrinsèque. (a) Au zéro absolu et (b) à une température ambiante..... 5

**Figure (I.3) :** Bandes d'énergies d'un semi-conducteur extrinsèque. (a) Semi-conducteur de type n et (b) Semi-conducteur de type p..... 6

**Figure (I.4) :** Représentation schématique d'une interface électrolyte/semi-conducteur de type n..... 7

**Figure (I.5) :** Double couche à l'interface électrolyte /semi-conducteur..... 8

**Figure (I.6) :** Situations énergétiques possibles d'un semi-conducteur de type n : (a) Situation de bandes plates ; (b) Situation d'appauvrissement (déplétion) ; (c) Situation d'accumulation.... 9

**Figure (I.7) :** Courbe de Mott-Schottky pour (a) Si-p (100) et (b) Si-n (100) dans une solution contenant 0.1 M FeSO<sup>4+</sup> 0.1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>..... 11

**Figure (I.8) :** (a) Structure wurtzite de CdS, (b) Structure blende de CdS..... 13

**Figure (I.9) :** Schéma synoptique de la cellule électrolytique utilisée le dépôt des couches minces par l'électrodéposition..... 16

*Chapitre II : Techniques Expérimentales*

**Figure (II.1) :** Schéma du système utilisé pour les différents types de dépôt..... 21

**Figure (II.2) :** L'allure générale de la courbe voltampérométrique et ces grandeurs caractéristiques..... 23

**Figure (II.3) :** Représentation schématique du spectrophotomètre UV-Visible..... 24

**Figure (II.4) :** Schéma général de la microscopie électronique à balayage (MEB)..... 25

**Figure (II.5) :** Schéma du principe de fonctionnement de l'AFM..... 26

**Figure (II.6) :** Illustration du mode contact..... 26

**Figure (II.7) :** Illustration du mode tapping..... 27

**Figure (II.8) :** Illustration du mode non contact..... 27

**Figure (II.9) :** Loi de Bragg donnant des directions où les interférences sont constructives..... 28

**Figure (II.10) :** Variation de la distance inter-réticulaire et de l'angle de diffraction en fonction de la déformation du réseau cristallin..... 29

*Chapitre III : Résultats et Discussions*

**Figure (III.1) :** Voltampérogramme du Substrat d'ITO plongé dans l'électrolyte Support (0,1M Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)..... 32

**Figure (III.2) :** Voltampérogramme du substrat d'ITO plongé dans l'électrolyte support (0,1 M Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) avec 0,01 M CdCl<sub>2</sub> à une vitesse de balayage V<sub>b</sub>=100 mV/Sec et pH=1,5 ; T=55°C..... 33

**Figure (III.3) :** Spectres d'absorption des films CdS déposés à différentes températures..... 35

**Figure (III.4) :** Variation de  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction  $h\nu$  du CdS déposé à différentes Températures de déposition..... 36

**Figure (III.5) :** Image MEB de la surface des couches minces CdS sur le substrat ITO électrodéposé à différentes températures..... 37

**Figure (III.6) :** Images AFM en 3D des nanostructures de CdS déposées sur un substrat ITO à différentes températures du bain..... 38

**Figure (III.7) :** Diffractogramme des rayons X pour les dépôts du CdS obtenus sur l'ITO...39

*Liste des Tableaux*

*Chapitre I : Revue Bibliographique*

**Tableau (I.1) :** Gap optique  $E_g$  (eV), énergie d'Urbach (Eu), seuil d'absorption et transmittance des films de CdS déposé par bain chimique publiés dans la littérature..... 14

*Chapitre II : Techniques Expérimentales*

**Tableau (II.1) :** Composition de bain électrolytique et conditions expérimentales..... 22

*Chapitre III : Résultats et Discussions*

**Tableau (III.1) :** Valeurs théoriques de l'épaisseur des couches déposées pour différentes températures pendant 20 min..... 35

**Tableau (III.2) :** Evaluation des paramètres optiques de sulfure de cadmium électro-déposés sur ITO à différentes températures..... 36

**Tableau (III.3) :** Composition chimique des échantillons obtenue par EDX des films de CdS..... 38

# *Introduction*

### **Introduction**

Les couches minces semi-conductrices à nano structures représentent une nouvelle classe de matériaux. L'intérêt que leur porte le milieu scientifique, depuis le début des années 80, est de plus en plus croissant. Ceci s'explique par plusieurs faits : On cherche à miniaturiser le dispositif le plus possible afin de rendre les appareils légers, performants et transportables, Les propriétés physiques de ces matériaux sont extrêmement intéressantes : souvent elles s'écartent notablement des caractéristiques des mêmes matériaux à l'état massif. Ceci est dû en grande partie aux effets de surface dans les nano structures, qui ne peuvent pas être négligés.

Ces dernières années, l'électrodéposition des métaux sur différents substrats a été largement étudiée [1,2]. En particulier, un intérêt considérable a été porté sur les études des mécanismes d'électrodéposition des métaux sur des surfaces semi-conductrices [3-7]. Effectivement, la thermodynamique et la cinétique de la déposition des métaux sur ces surfaces sont influencées par différents facteurs. En premier lieu, il est intéressant de noter que l'énergie d'interaction des métaux avec plusieurs semi-conducteurs est relativement faible, ce qui résulte que la déposition se produit généralement suivant une croissance tridimensionnel (mode Volmer-Weber) [4, 8-11]. Comme le processus d'électrodéposition implique le transfert des charges à travers l'interface solide-électrolyte, la structure des bandes de semi-conducteurs joue un rôle très important dans la détermination du processus de déposition. A la surface du métal, le transfert des charges à la solution fait impliquer des électrons aux niveaux de l'énergie de Fermi. Par contre, à la surface des semi-conducteurs, le transfert de charge à la solution fait intervenir la bande de conduction (semi-conducteur n), soit la bande de valence (semi-conducteur p).

Dans ce travail, on s'est intéressés à l'élaboration des couches minces d'un semi-conducteur de type II-VI, le sulfure de cadmium (CdS), et à l'étude des propriétés optiques, électriques et structurales qui ont été préparées par la technique de l'électrodéposition. Le CdS est un matériau relativement facile à déposer et son domaine d'application est très vaste. En raison de ses propriétés optiques, électriques et morphologiques, le sulfure de cadmium (CdS) a été largement reconnu comme un élément très intéressant pour la fabrication des cellules solaires à base de films minces, et aussi dans la fabrication de divers dispositifs utilisés dans l'électronique et l'optoélectronique. Notre objectif est de déposer des films de

CdS qui ont une bonne homogénéité, une faible résistivité et une bonne transparence dans le domaine du visible.

Cette étude porte sur la caractérisation de couches minces de CdS déposées sur des substrats en verre recouvert d'une couche conductrice d'oxyde d'étain (SnO<sub>2</sub>) dopé par l'indium (ITO) par la technique de l'électrodéposition. On a utilisé, le sulfate de cadmium comme source de cadmium, La thiosulfate de sodium Pentahydrate comme source de soufre. Dans ce travail on a étudié l'influence de la température du bain sur les propriétés optiques et structurales des couches.

Le mémoire de ce travail est composé d'une introduction générale plus trois chapitres et se termine par une conclusion finale.

- Le premier chapitre de ce mémoire traite une présentation générale des propriétés optiques, structurales et électriques du sulfure de cadmium et aussi en parle sur la technique de l'électrodéposition.
- Le deuxième chapitre est consacré à la présentation des dispositifs expérimentaux et des conditions opératoires utilisés dans la synthèse et la caractérisation des dépôts. Une attention particulière est portée aux méthodes électrochimiques utilisées (Voltampérométrie cyclique(VC), Spectrophotomètre UV-visible). Les fondements théoriques des techniques de caractérisation des couches minces telles que la microscopie électronique à balayage (MEB), La microscope à force atomique (AFM) et la diffraction de rayons X (DRX) sont également présentés.
- Le troisième chapitre présente la discussion des résultats obtenus.

En fin, nous présentons une conclusion générale qui résume les résultats essentiels de ce travail.

## *Références*

- [1] D.M. Kolb, R. Ullmann, J.C. Ziegler, *Electrochimie. Acta.* 43 (1998) 2751.
- [2] M. Kleinert, H.F. Waibel, G.E. Engelmann, H. Martin, D. M. Kolb, *Electrochimie. Acta.* 46 (2001) 3129.
- [3] A. A. Pasa, W. Schwarzacher, *Phys. Status Solidi. A* 173 (1999) 73.
- [4] G. Oskam, P.C. Searson, *Surf. Sci.* 446 (2000) 103.
- [5] C. Ji, G. Oskam, P.C. Searson, *Surf. Sci.* 492 (2001) 115.
- [6] K.H. Kim, J.D. Lee, J.J. Lee, B.Y. Ahn, H.S. Kim, Y.W. Shin, *Thin Solid Films.* 483 (2005) 74.
- [7] T.M. Manhabosco, G. Englert, I. L. Mülle, *Surf. Coat. Technol.* 201 (2006) 3030.
- [8] B. Rashkova, B. Guel, R.T. Pöttschke, G. Staikov, W.J. Lorenz, *Electrochimie. Acta.* 43 (1998) 3021.
- [9] G. Oskam, D. van Heerden, P.C. Searson, *Appl. Phys. Lett.* 73 (1998) 3241.
- [10] M.L. Munford, F. Maroun, R. Cortes, P. Allongue, A.A. Pasa, *Surf. Sci.* 537 (2003) 95.
- [11] A. Reitzle, F.U. Renner, T.L. Lee, J. Zegenhagen, D.M. Kolb, *Surf. Sci.* 576 (2005) 19.

*Chapitre I :*  
**Revue Bibliographique**

Les techniques permettant de produire des matériaux en couches minces sont très nombreuses. L'histoire des machines et de la technologie de dépôt de matériaux en couches minces a beaucoup évolué depuis les années soixante. Cela peut s'expliquer par la croissance de la demande industrielle de matériaux en couches minces. Parallèlement à la variété des méthodes de dépôt, les types de matériaux produits en couches minces ne font qu'augmenter : isolants, semi-conducteurs, carbures, polymères, supraconducteurs,..., leurs applications s'étendant sur plusieurs disciplines: microélectronique, optique, mécanique, chimie biomédicale.... En plus, le développement d'un grand nombre de techniques d'analyse des surfaces, le contrôle de plus en plus précis des paramètres intervenant lors du dépôt et une meilleure compréhension des processus de croissance des matériaux en couches minces ont favorisé le développement industriel de ces matériaux [1]. Dans ce chapitre nous donnerons une description des propriétés des couches minces CdS et la technique d'électrodéposition.

### I.1. Notions générales sur les semi-conducteurs :

Les propriétés électroniques des solides sont habituellement décrites en termes de modèles des bandes, qui traitent du comportement d'un électron évoluant dans le champ créé par le noyau atomique et tous les autres électrons [2-4]. Ainsi, la figure (I.1) indique qu'un isolant électrique comporte une bande de conduction dont le niveau d'énergie est beaucoup plus élevé que celui de la bande de valence. Peu d'électrons acquièrent suffisamment d'énergie pour franchir la largeur de la bande interdite  $E_g$  ( $E_g = E_c - E_v$ ), située entre ces deux bandes. Les isolants sont donc de très mauvais conducteurs d'électricité. Cependant, pour une situation dans laquelle la largeur de la bande interdite est faible à franchir, le matériau peut conduire plus au moins l'électricité. Cette situation correspond à la bande d'énergie d'un semi-conducteur [5].

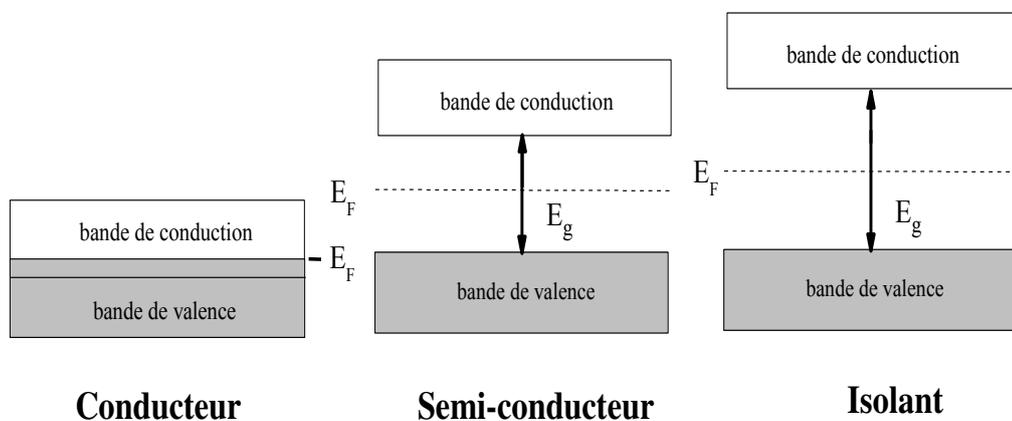
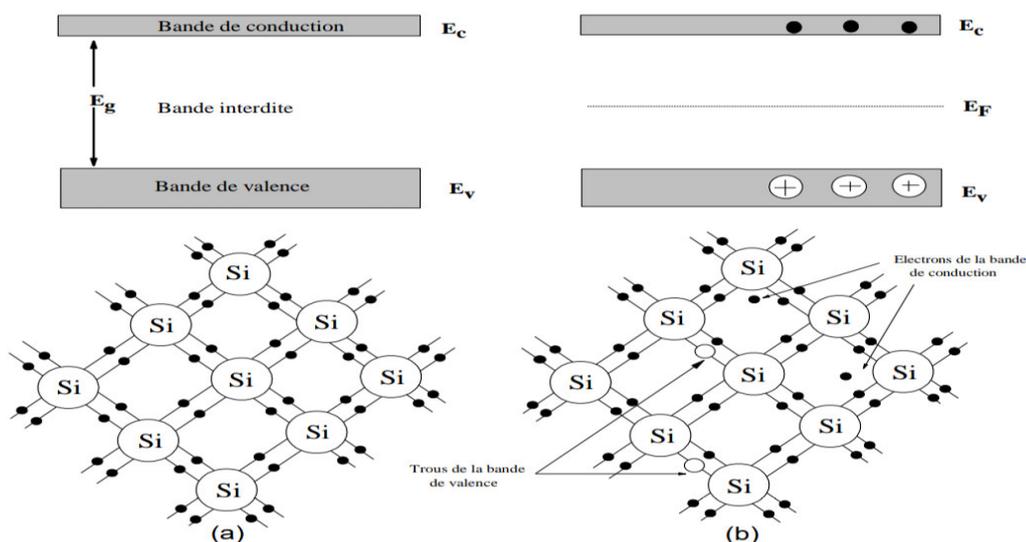


Figure (I.1) : Structure des bandes dans les isolants, les semi-conducteurs et les conducteurs.

### I.1.1. Semi-conducteurs intrinsèques :

A très basse température, ils ne comportent aucune charge électrique libre dans leur structure «isolants»; à température ambiante ; la chaleur leur apporte de l'énergie qui va être absorbée en priorité par les électrons ; ceux-ci engagés dans des liaisons avec les électrons d'autres atomes ; possèdent une énergie comprise dans la bande de valence. Si l'énergie apportée par la température est suffisante, certains passeront dans la bande de conduction et libère un trou dans la bande de valence, qui peut être remplie par un électron de la bande de valence. Entre ces deux bandes se trouve la bande interdite, d'une valeur de 1.12 eV pour le Si contre 0.66 eV pour le Ge (à 300 K) [6]. Il n'y a pas d'électron dont l'énergie se trouve dans cette plage à cause de la répartition quantique de niveaux d'énergie.



**Figure (I.2):** Bandes d'énergie d'un semi-conducteur intrinsèque. (a) Au zéro absolu et (b) à une température ambiante.

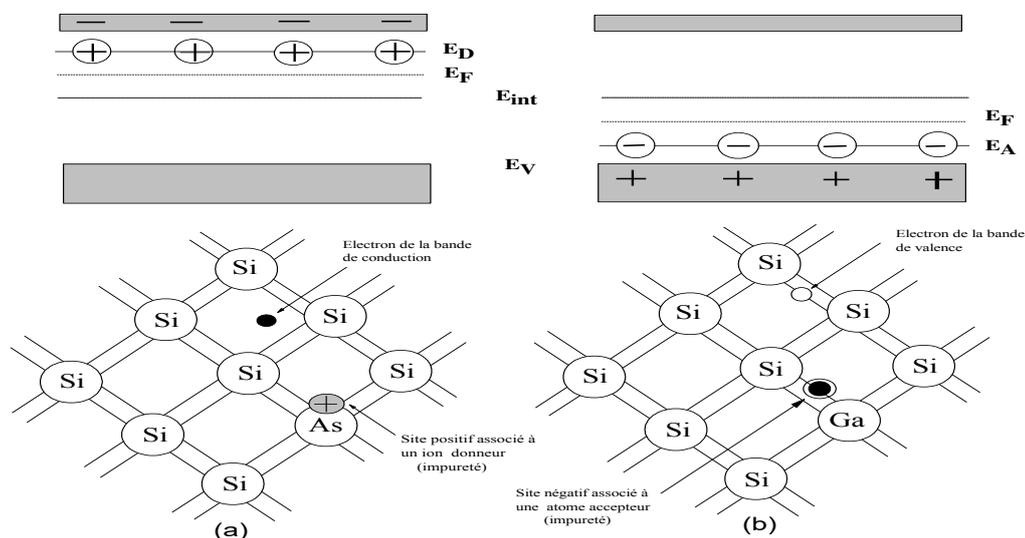
### I.1.2. Semi-conducteurs extrinsèques :

La capacité des semi-conducteurs à transporter le courant est améliorée en les dopants par addition des substances en quantité contrôlée [7]. Ces impuretés auront, sur leur couche externe plus ou moins d'électrons que le semi-conducteur considéré, leur taille atomique devra être voisine de celle du cristal. Pour le Si de numéro atomique (14), ses dopants possibles sont le bore (5) et l'aluminium (13) d'un côté, l'arsenic (32) et le phosphore (15) de l'autre côté. Plus la quantité d'impureté introduite dans le cristal est grande, plus sa conductivité électrique augmente. Cependant, au-dessus de  $10^{19}$  atomes de dopants/cm<sup>3</sup>, soit 1 pour 10000 atomes de Si, l'édifice cristallin tend à se désorganiser. Le dopage produit deux types de semi-conducteurs :

- ✓ *Semi-conducteur de type n* : Lorsqu'on dope un cristal de Si avec une quantité minime d'As, les atomes d'As comportent 5 électrons de valence, tandis que les atomes de Si ont 4. Pour s'intégrer à la structure du Si, chaque atome d'As doit céder un électron.

Comme l'indique l'illustration de gauche de la figure (I.3), le niveau d'énergie des atomes d'As, dits donneurs, est très proche de la bande de conduction. L'énergie thermique peut à elle seule entraîner le passage des électrons de valence (supplémentaire) à la bande de conduction ; les atomes d'As se transforment en ions immobiles,  $As^+$  [5]. Dans ce type de semi-conducteurs, la conductivité électrique peut être attribuée aux électrons de la bande de conduction, qui sont les transporteurs principaux, les trous qui participent dans une moindre mesure à la conductivité sont, les transporteurs secondaires [8].

- ✓ *Semi-conducteur de type p* : Introduisons dans un cristal un atome de l'Al qui n'a que 3 électrons sur sa couche. Ce dernier mettra en communs ces 3 électrons avec les 3 des 4 de Si voisins, la figure (I.3) indique que le niveau d'énergie des atomes d'Al, dits accepteurs, se situe légèrement au-dessus de la bande de valence. Les électrons passent donc facilement de la bande de valence au niveau accepteur, ou ils forment des ions négatifs immobiles,  $Al^-$ , en créant simultanément des photo-trous dans la bande de valence. Etant donné que la conductivité électrique, dans les semi-conducteurs de ce type, est essentiellement attribuable au déplacement des photo-trous [9].

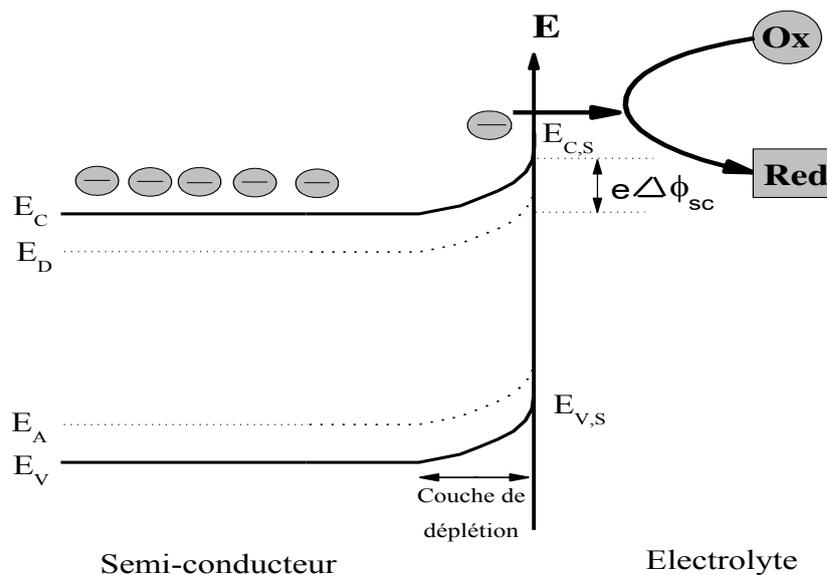


**Figure (I.3) :** Bandes d'énergies d'un semi-conducteur extrinsèque. (a) Semi-conducteur de type n et (b) Semi-conducteur de type p.

### I.1.3. Interface semi-conducteur/électrolyte : [8]

Une électrode métallique est considérée comme une source parfaite d'électrons, si bien que la charge superficielle de l'électrode se trouve dans une épaisseur plus petite que l'épaisseur de la couche d'Helmholtz. La différence de potentiel qui s'instaure entre l'électrolyte et l'électrode s'établit dans ce cas presque exclusivement dans la solution, dans la double couche électrochimique.

Lorsqu'un semi-conducteur de type n et une solution contenant un système redox O/R sont en contact figure (I.4), on constate qu'une région de charge d'espace large s'est formée dans le semi-conducteur, à l'interface. La direction du champ électrique dans cette région est telle que tous les trous créés en excès se déplacent de cette région vers la surface, et que tous les électrons en excès se déplacent vers le semi-conducteur. Le comportement d'un semi-conducteur de type p en présence d'un couple redox dont le potentiel est situé dans la bande interdite est analogue à celui d'un matériau de type n figure (I.4).



**Figure (I.4) :** Représentation schématique d'une interface électrolyte/ semi-conducteur de type n.

### I.1.4. Notion de la couche de charge d'espace : [10-12]

Une interface électrolyte/semi-conducteur comprend une double couche différente de celle que l'on trouve aux interfaces électrolyte/métal. En effet, les charges d'électrode ne sont pas localisées à la surface, mais distribuées sur une certaine épaisseur. Dans les semi-conducteurs on observe la formation d'une couche de charge d'espace comparable à la double couche diffusée dans les électrolytes. La formation de cette couche résulte de la faible concentration de porteurs de charge. Par exemple,  $10^{17}$  porteurs de charge par  $\text{cm}^3$  dopant du

silicium correspond seulement à une concentration de  $1.7 \times 10^{-4}$  mol/l, comparable à celle d'un électrolyte dilué.

La différence de potentiel à l'interface électrolyte/semi-conducteur est la somme de trois termes :  $\Delta\Phi_{SC}$  due à la couche de charge d'espace dans le semi-conducteur,  $\Delta\Phi_H$  due à la couche de Helmholtz et  $\Delta\Phi_{GC}$  dû à la couche de Gouy-Chapman figure (I.5).

$$\Delta\Phi = \Delta\Phi_{SC} + \Delta\Phi_H + \Delta\Phi_{GC} \tag{I.1}$$

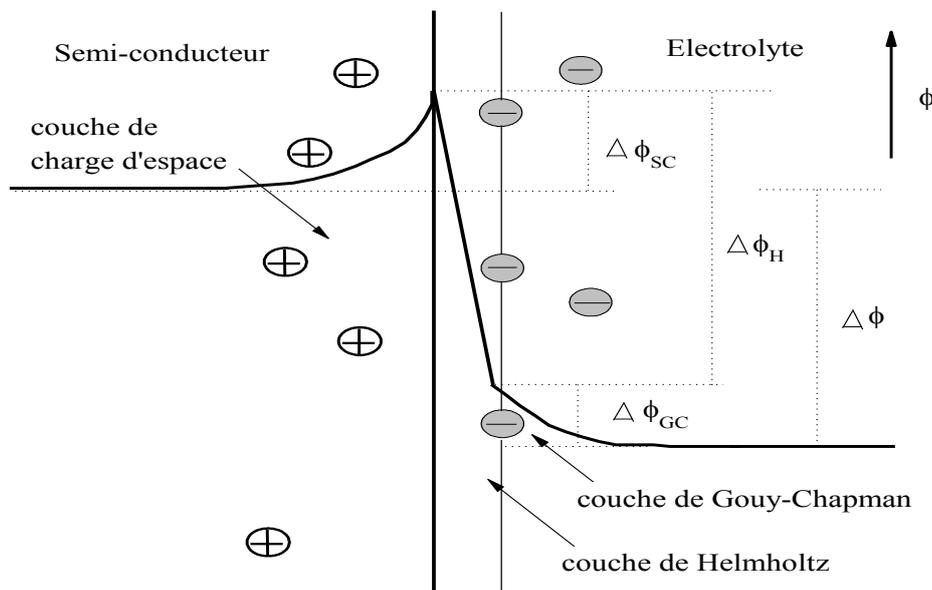


Figure (I.5) : Double couche à l'interface électrolyte /semi-conducteur.

La capacité de la double couche d'une électrode semi-conductrice est équivalente à trois capacités branchées en série :

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_{SC}} + \frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_{GC}} \tag{I.2}$$

Où  $C_{SC}$ ,  $C_H$ ,  $C_{GC}$  sont les capacités de la couche de charge d'espace, de la couche de Helmholtz et de la couche de Gouy-Chapman, respectivement.

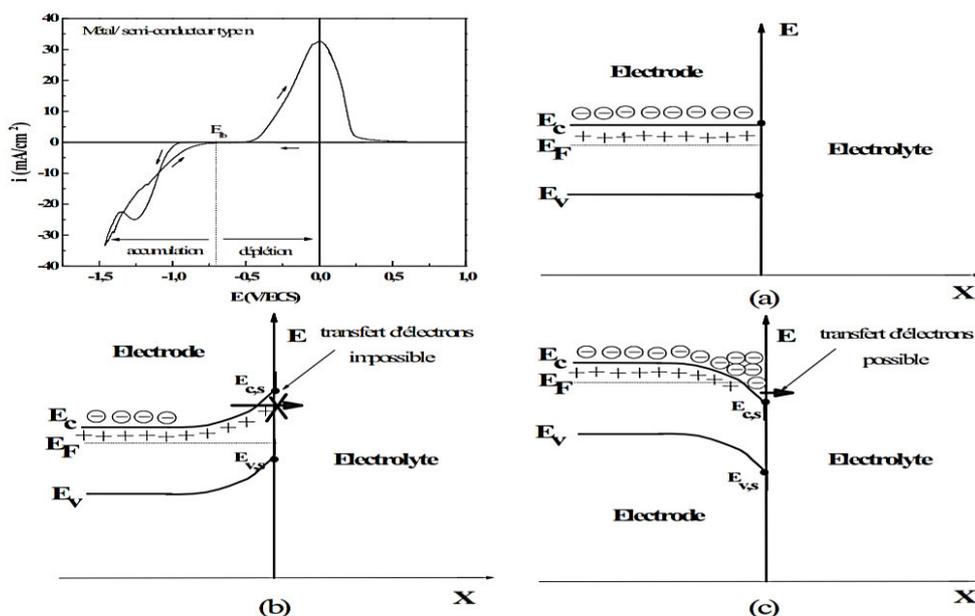
Mais, généralement le terme  $1/C_{SC}$  domine :

$$\frac{1}{C} \approx \frac{1}{C_{SC}} \tag{I.3}$$

La charge d'espace et la courbure des bandes énergétiques de conduction et de valence varient avec la différence de potentiel du semi-conducteur en contact avec l'électrolyte. Trois situations sont possibles :

1. L'équilibre électrochimique est tel qu'aucune différence de potentiel ne s'établit entre l'électrode et l'électrolyte, ou bien l'électrode est polarisée de manière à ce que cette différence soit nulle figure (I.6). Le potentiel pour lequel cette situation est observée est appelé potentiel de bande plate ( $E_{fb}$ ).
2. L'application d'une polarisation directe augmente la hauteur de la barrière de potentiel par rapport à l'équilibre de figure (I.6). Les porteurs majoritaires sont profondément dans l'électrode et participent difficilement aux réactions électrochimiques. Cette condition a lieu pour un semi-conducteur de type n polarisé anodiquement.
3. La polarisation inverse entraîne une diminution de la barrière de potentiel par rapport à l'équilibre pour atteindre une situation d'accumulation. Les porteurs majoritaires s'accumulent à la surface de l'électrode et un fort courant peut s'établir entre le semi-conducteur de type n polarisé cathodiquement figure (I.6).

Dans tous les cas, la différence entre l'énergie des bords des bandes de conduction ou de valence ( $E_{C,s}$  et  $E_{V,s}$ ) et celle des bandes au sein du matériau ( $E_C$  et  $E_V$ ) est appelée courbure de bandes.



**Figure (I.6) :** Situations énergétiques possibles d'un semi-conducteur de type n : (a) Situation de bandes plates ; (b) Situation d'appauvrissement (déplétion) ; (c) Situation d'accumulation.

**I.1.5. Barrière de Schottky (jonction Métal/Semi-conducteur) : [11]**

La formation de la couche de charge d'espace provoque une inclinaison positive ou négative des bandes d'énergie près de la surface figure (I.7). En conséquence, il s'établit une différence de potentiel dans le semi-conducteur, entre l'intérieur  $\Phi_{sc,b}$  et la surface  $\Phi_{sc,s}$  :

$$\Delta\Phi_{sc} = \Phi_{sc,b} - \Phi_{sc,s} \quad (I.4)$$

Par analogie avec la charge de la couche de Gouy-Chapman, on peut calculer  $q_{sc}$  (la capacité d'un semi-conducteur intrinsèque) pour la couche de charge d'espace. S'il s'agit d'un semi-conducteur intrinsèque :

$$q_{sc} = \frac{2\varepsilon\varepsilon_0RT}{FW} \sinh\left(\frac{F\Delta\Phi_{sc}}{2RT}\right) \quad (I.5)$$

Où  $W$  est la longueur de Debye qui représente l'épaisseur de la couche :

$$W = \left(\frac{\varepsilon\varepsilon_0RT}{2F^2C_{pn}}\right) \quad (I.6)$$

Ici,  $C_{pn}$  désigne la concentration de porteurs de charge à l'intérieur du semi-conducteur. La capacité de la couche de charge d'espace vaut :

$$C_{sc} = \frac{dq_{sc}}{d\Delta\Phi_{sc}} = \frac{\varepsilon\varepsilon_0}{W} \cosh\left(\frac{F\Delta\Phi_{sc}}{2RT}\right) \quad (I.7)$$

La présence de dopants complique beaucoup les calculs. La fonction décrivant la capacité d'un semi-conducteur extrinsèque a la forme :

$$q_{sc} = \frac{2\varepsilon\varepsilon_0RT}{FW} \psi(\lambda, \Delta\Phi_{sc}) \quad (I.8)$$

Où  $\psi(\lambda, \Delta\Phi_{sc})$  est une fonction de  $\Delta\Phi_{sc}$  et du rapport  $\lambda = C_{pn} / C_n = C_p / C_{pn}$ , caractérisant le dopage. Si la concentration en porteurs majoritaires dans la couche de charge d'espace est plus petite qu'à l'intérieur (couche de déplétion ou d'appauvrissement), l'équation (I.8), appelée équation de Mott-Schottky, exprime la variation de la capacité avec le potentiel.

$$\frac{1}{C_{sc}^2} = \left(\frac{2W}{\varepsilon\varepsilon_0}\right)^2 \left(\frac{F\Delta\Phi_{sc}}{RT} - 1\right) \quad (I.9)$$

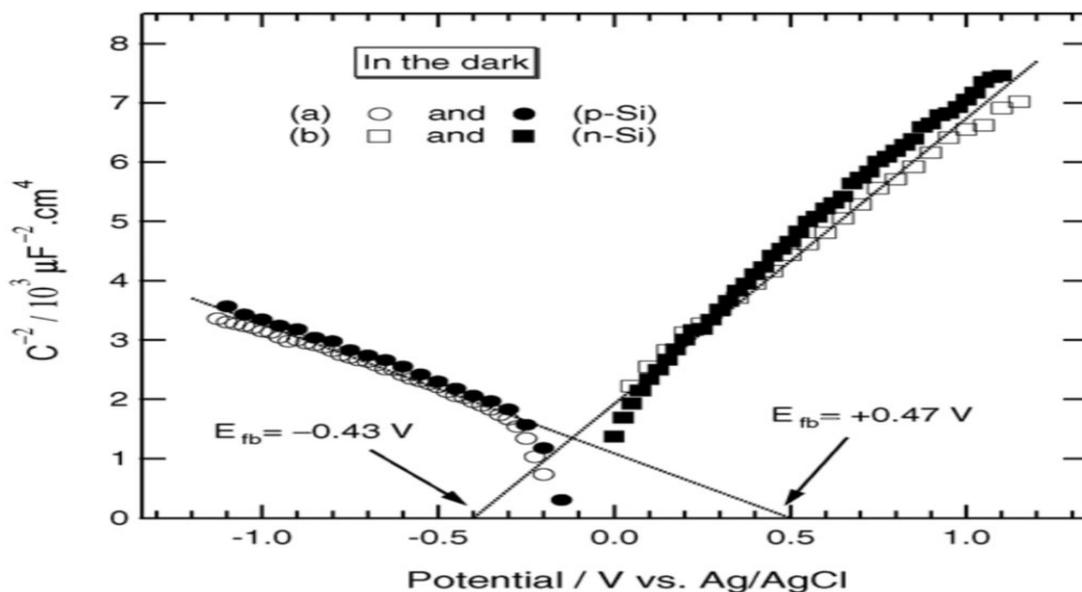
$$W = \frac{\varepsilon\varepsilon_0RT}{2F^2c_n} \quad (I.10)$$

Puisque la courbe  $1/C_{sc}^2 = f(E)$  doit être une droite figure (I.7), comme dans le cas où la courbe est une droite lors de dépôt de Fe sur Si-n et sur Si-p (100) [13]. La pente de la droite permet de déterminer la concentration des porteurs de charge majoritaires dans le semi-conducteur [14]. Ainsi les courbes de Mott-Schottky aient été utiles pour caractériser l'interface électrolyte/semi-conducteur (fournit des informations directes sur la couche de charge d'espace), elles doivent être employées avec précautions, parce que des effets perturbateurs tels que ceux qui sont attribuables aux états de surface peuvent causer des déviations par rapport au comportement prévu [15]. Une fois que l'énergie de la bande plate ( $E_{fb}$ ) est connue, nous pouvons calculer l'énergie de la bande de valence ( $E_v$ ) et l'énergie de la bande de conduction ( $E_c$ ) selon les deux relations [9] :

$$E_v = - E_{fb} + KT \ln \frac{N_D}{N_V} \quad (\text{Semi-conducteur de type p}) \quad (\text{I.11})$$

$$E_c = E_{fb} + KT \ln \frac{N_D}{N_C} \quad (\text{Semi-conducteur de type n}) \quad (\text{I.12})$$

Où  $N_D$  est la densité des porteurs pour les donneurs et  $N_V$  et  $N_C$  sont les densités effectives des états de la bande de valence et de conduction, respectivement pour les deux semi-conducteurs de type p et de type n.



**Figure (I.7) :** Courbe de Mott-Schottky pour (a) Si-p (100) et (b) Si-n (100) dans une solution contenant 0.1 M  $FeSO_4^{+}$  0.1M  $H_2SO_4$  [13].

## I.2. Couche mince CdS :

Le CdS appartenant au groupe II-VI est un semi-conducteur important de type n qui à température ambiante, une résistivité électrique assez élevée permettant de l'utiliser comme une couche tampon très mince dans les cellules solaires photovoltaïques poly cristallines bien connues tels que, CdTe et CIGS et dans les cellules solaires photo électrochimiques (PEC). La structure de la cellule solaire basée sur le CdS montre une meilleure captivité optique et des rendements élevés [16].

Les films formés par les semi-conducteurs II-VI à large gap optique sont d'intérêt technologique attrayant considérable, car leurs émissions couvrent la région spectrale bleue et verte. En particulier, les films minces de CdS méritent l'attention parce que leur émission prévue du gap se trouve très proche de la sensibilité la plus élevée de l'œil humain [17].

### I.2.1. Propriétés de CdS :

Le sulfure de cadmium peut être obtenu par réaction entre le sulfure d'hydrogène et la vapeur de cadmium à 800 °C, en chauffant un mélange de cadmium (ou d'oxyde de cadmium) avec du soufre. Habituellement, les sulfures sont précipités à partir de solutions aqueuses de sels de cadmium par addition de sulfure d'hydrogène (ou de sulfure soluble tel que le sulfure de sodium). Le CdS peut aussi être préparé par barbotage de sulfure d'hydrogène dans une solution de sel de cadmium acidifiée avec de l'acide chlorhydrique [1].

#### a. Structure cristalline du CdS :

Le sulfure de cadmium est un semi-conducteur qui cristallise dans deux types de structures figure (I.8): La structure cubique zinc blende de la sphalérite (b) et la structure hexagonale de la wurtzite (a). 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 ( $\text{Cd}^{2+}$ ) et quatre anions ( $\text{S}_2$ ) [18]. 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 [19].

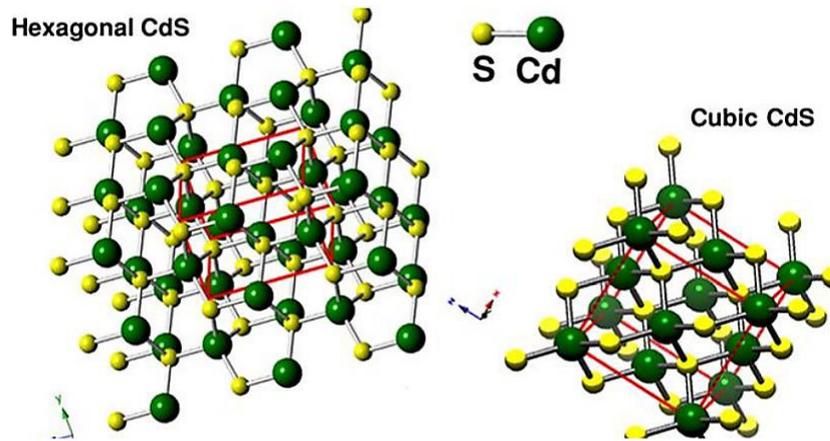


Figure (I.8) : (a) Structure wurtzite de CdS, (b) Structure blende de CdS.

### b. Propriétés électriques du CdS :

Plusieurs chercheurs ont étudié les propriétés électriques des films minces de CdS, à titre d'exemple :

A.Kariper et al [20] ont étudié les propriétés électriques, des films minces de CdS, en fonction du pH de la solution. Ils ont mesuré la résistivité électrique ( $\rho$ ), la mobilité des porteurs ( $\mu$ ) et la concentration des porteurs ( $n$ ) des films de CdS en utilisant les mesures de l'effet Hall à la température ambiante, en utilisant un contact ohmique Ag et un champ magnétique (0.54 T). Ils ont montré que les films de CdS sont de type n et que la résistivité électrique augmente de  $4.375 \times 10^5$  à  $8.931 \times 10^5$  ( $\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$ ) avec l'augmentation du pH. Cependant, dans leur travail la mobilité diminue de  $1.636 \times 10^2$  à  $7.5 \times 10^{-1}$  ( $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{S}^{-1}$ ) avec l'augmentation du pH et la concentration des porteurs est de l'ordre de  $10^{13}$  ( $\text{cm}^{-3}$ ).

### c. Propriétés optiques du CdS :

Les propriétés optiques les plus généralement rapportées sont : la transmission optique, le gap optique.

A partir de la littérature, les films CdS ont une transparence optique très élevée variant entre 60 et 90%, dans les régions visibles du spectre solaire (520-850) nm, ce qui permet de les utiliser comme des couches fenêtres dans les cellules solaires (cellules photovoltaïques) [21]. Cependant, ces films sont uniformes, ont une forte adhérence et une excellente transmission dans le spectre visible [22]. La transmission est liée directement à l'épaisseur, au gap optique et à la structure du film [23].

Le gap diminue de 2,46 à 2,4 eV avec l'augmentation de l'épaisseur de film de 26 à 95 nm [24,25]. Cette diminution du gap est due à l'influence de divers facteurs tels que la taille des grains, les paramètres structuraux, la concentration des porteurs, la présence des impuretés, le décalage de la stœchiométrie du film et la diminution de la contrainte du réseau [26,27].

A.Kariper et al [20] ont étudié les propriétés structurale, électrique et optique du CdS déposé par bain chimique en fonction du pH de la solution. Ils ont fait l'étude de la transmittance dans la gamme de longueur d'onde entre 300 et 1100 nm pour obtenir les informations sur les propriétés optiques des films minces de CdS obtenues pour différentes valeurs de pH. Ils ont trouvé que dans la gamme 400 -700 nm la transmittance est la plus élevée 79 % pour pH =10 et diminue à 76 % pour le pH= 12. Parmi les films déposés, les films déposés pour pH=10 ont la meilleure cristallinité et la transmittance la plus élevée dans la région du visible. Ils ont conclu que la diminution de la valeur du pH dans la solution du bain chimique améliore la transmission optique des films et de même pour la cristallinité. Dans l'intervalle de longueur d'onde entre 400-1100 nm le coefficient d'absorption optique était dans l'ordre de  $10^5 \text{ cm}^{-1}$ . Dans leur recherche, le gap optique diminue de 2.45 à 2.28 eV avec l'augmentation du pH, et les valeurs de l'indice de réfraction  $n$  et l'indice d'extinction  $k$  changent dans les gammes 4.145-1.839 et 0.059-0.017, respectivement dans le visible.

Plusieurs auteurs ont fait des études sur les propriétés optiques des films minces déposés par bain chimique. Le tableau(I.1) donne le gap optique  $E_g$  (eV), l'énergie d'Urbach ( $E_u$ ), la transmittance et le seuil d'absorption.

**Tableau (I.1) :** Gap optique  $E_g$  (eV), énergie d'Urbach ( $E_u$ ), seuil d'absorption et transmittance des films de CdS déposé par bain chimique publiés dans la littérature.

$E_g$ (eV)	$E_u$ (eV)	T(%)	Limite d'absorption	Références
2.0-2.34	0.180-0.470	70	490 nm	[28]
2.22-2.34	0,54- 0,58	80-85	450 nm	[29]
2.38	1,069	85	420 nm	[30]
2.2-2.44	0 ,42- 0,52	85	~500 nm	[31]
2,44	-	80	425nm	[20]

**I.2.2. Application des couches CdS :**

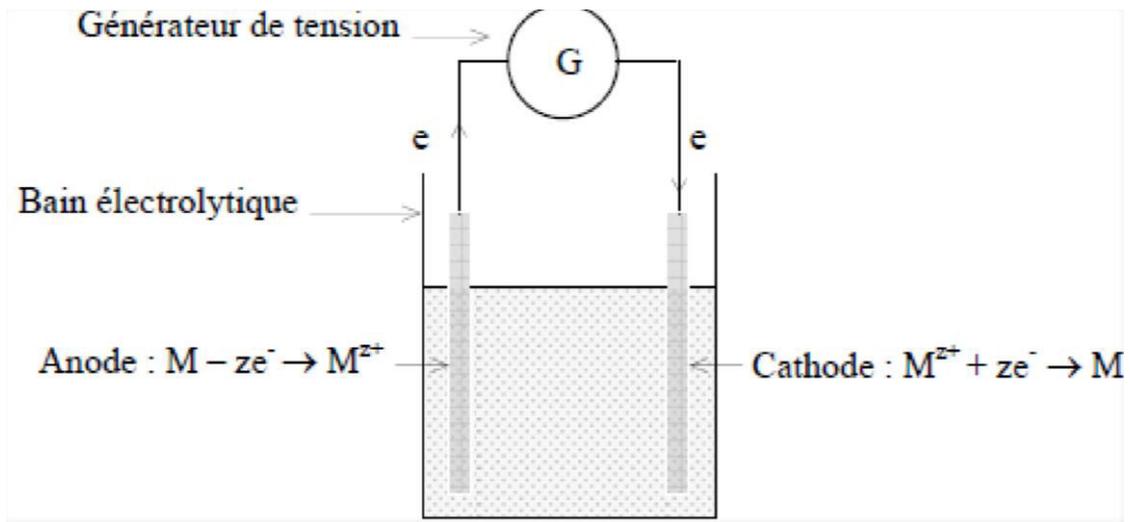
En couches minces Le sulfure de cadmium (CdS) dû à sa bonne transmittance et son large gap optique (2,43 eV) est le matériau le plus généralement utilisé en optoélectronique. Il est employé en couche mince dans divers dispositifs. Le CdS est utilisé principalement dans les pigments, notamment les pigments fluorescents (couleur de projection TVs, les matériaux d'écran laser), comme colorant pour les textiles, le papier, le caoutchouc, les plastiques, les verres et les émaux (décorations). Il est également utilisé dans l'industrie électronique (transistors à effet de champ), dans le domaine de l'optoélectronique (diodes luminescentes, diodes luminescentes multicouches, détecteurs optiques, filtres optiques, la fabrication des cellules photoélectriques), comme des détecteurs nucléaires de rayonnement [32].

**I.3. Électrodéposition :**

L'électrodéposition est une technique de dépôt de couches minces en phase liquide qui se fonde sur des réactions électrochimiques provoquées par une source de courant externe. Deux électrodes sont nécessaires: une électrode de travail, substrat sur lequel sont réalisé le dépôt, et une contre-électrode pour le passage du courant. Un montage à trois électrodes, avec une électrode de référence, est typiquement utilisé, de façon à contrôler le potentiel appliqué au substrat. Un dépôt est réalisé à potentiel constant (dépôt potentiostatique) ou à courant constant (dépôt galvano-statique). Des dépôts par impulsions de courant ou de tension peuvent être réalisés. L'électrodéposition dépend de nombreux paramètres :

- La nature du substrat et son état de surface ;
- Le bain d'électrodéposition (solvant, espèces et concentrations, pH, électrolyte support, etc.).
- Le potentiel ou la densité de courant imposé ou l'impulsion imposée [33].

Les dépôts sont réalisés en appliquant un potentiel convenable à un substrat trempé dans une solution électrolytique. Le substrat est couvert d'une couche conductrice qui joue le rôle d'électrode de travail. Les cations se déchargent au début de l'électrolyse sur la surface cathodique; lorsque ceux-ci sont nombreux, le germe croîtra, [34] comme un résultat de la combinaison de la réaction partielle et le cristal se développe suivant des orientations privilégiées.



**Figure (I.9) :** Schéma synoptique de la cellule électrolytique utilisée le dépôt des couches minces par l'électrodéposition.

### I.3.1. Principe de l'électrodéposition :

Le but de l'électrodéposition est d'appliquer une couche superficielle sur un métal pour conférer à cette surface les propriétés désirées : esthétique, magnétique et ou électrique. Le principe de l'électrodéposition est très simple: c'est une électrolyse. Il s'agit de réactions redox (oxydoréduction), qui sont déclenchées par une source de courant. Cette méthode électrochimique est opérée souvent à partir des bains de galvanoplastie traditionnels. Le bain d'électrolyse constitue la plupart du temps, l'élément critique de la cellule. Il contient le sel métallique approprié (des sulfates, des chlorures ou d'autres sels). Le substrat (électrode de travail) sur lequel doit s'effectuer le dépôt constitue la cathode d'un montage électrolytique. L'électrolyte dans lequel il baigne contenant des ions métalliques  $M^{n+}$  de charge positive. La polarisation des électrodes va provoquer une migration de ces ions vers la cathode, c'est-à-dire le substrat. L'ion métallique est neutralisé par les électrons fournis par la cathode et se dépose sur celle-ci sous forme de métal M suivant la réaction (I.13) [35].



### I.3.2. Processus de dépôt électrochimique :

Le processus d'électrodéposition peut être décrit par les étapes suivantes: un cation de la solution est réduit à la surface de l'électrode en raison de l'application d'un potentiel (force électromotrice) et l'injection d'un électron de l'électrode dans le cation. Après quoi ce dernier devient un ad-atome et migre sur la surface de l'électrode vers un site énergétiquement favorable

où il se loge. Des sites énergétiquement favorables incluent des dislocations, des marches, des coins et d'autres défauts de surface [36]. Lors d'une réaction d'électrodéposition en milieu aqueux, les cations présents dans l'électrolyte sont transférés à la surface de la cathode à travers plusieurs étapes intermédiaires [37,38]:

- Transport de l'ion métallique hydraté ou du complexe hydraté du centre de la solution vers la cathode.
- Déshydratation partielle de l'ion métallique hydraté à la surface de la cathode.
- Transfert de charge avec la formation d'ad-atomes (ou ad-ions) à la surface de la cathode.
- Formation des germes à la surface de la cathode par diffusion des ad-atomes à la surface de l'électrode.
- Rassemblement de plusieurs germes afin de minimiser l'énergie de surface pour former des noyaux stables.

## Références

- [1] S. HARIECH. Mémoire Magister « *Elaboration et caractérisation des couches minces de sulfure de cadmium (CdS) préparée par bain chimique CBD* », Université Mentouri Constantine, (2009).
- [2] V. A. Myamlin, Yu. V. Pleskov, *Electrochemistry of Semiconductors*, Plenum Press, New York (1967).
- [3] A. Many, Y. Goldstein, N. B. Grover, *Semi-conductor Surfaces*, Amsterdam, (1965).
- [4] G. Ertl, H. Gerischer, *ibid.* Chap.7.
- [5] J.W. Hill, R.H. Petrucci, M. Dion, M. Lamoureux, *Chimie Générale*, éditions du Renouveau Pédagogique Inc, Paris (2002).
- [6] A. J. Bard, L. R. Faulkner, John Wiley & Sons Inc. (2001).
- [7] P.W. Atkins, éditions Dunod, Paris (1998).
- [8] A.J. Bard et L. R. Faulkaner, Edition Masson, Paris (1983).
- [9] C.M. A. Brett, A. M. O. Brett, Oxford University Press Inc, New York (1993).
- [10] H. Gerischer, *Electrochim. Acta.* 35 (1990) 1677.
- [11] D. Landolt, *Presse Polytechniques et Universitaires Romandes* 12 (1993)146.
- [12] G. Oskam, J. G. Long, A. Natarajan, P. C. Searson, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 31 (1998) 1927.
- [13] F. A. Harraz, T. S. Sakka, Y. H. Ogata, *Electrochim. Acta.* 50 (2005) 5340.
- [14] R.C. Alkire, D. M. Kolb, J. Lipkowski, P. N. Ross, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim (2008).
- [15] E. C. Dutoit, F. Cardon, W. P. Gomes, B. Bunsenges, *Phys. Chem.* 80 (1976) 1285.
- [16] S. N. Sharma, R. K. Sharma, K. N. Sood, S. Singh, 93 (2005) 368.
- [17] A. Ates, M. A. Yildirim, M. Kundakçi, and M. Yildirim, *Chinese Journal of Physics*, April 2007.
- [18] I. N. Orgorodnikou, V.A.Pustovarov, V.S.Chermnykh; *optic spectroscopy* (2001) 413.
- [19] Virginie Albe, Thèse de doctorat « *Nano-cristaux semi-conducteurs : effets de confinement, de forme et de dopage* », Université Montpellier II, Sciences et Techniques du Languedoc (1997).
- [20] A. Kariper, E. Guneria, F. Gode, C. Gumus, T. Ozpazan, *Materials Chemistry and Physics* 129 (2011) 183.
- [21] K. Ravichandran, V. Senthamilselvi, *Applied Surface Science* 270 (2013) 439.
- [22] A. Cortesa, H.Gomez, R.E. Marottib, G.Riverosa, c, E.A. Dalchieleb; *Solar Energy Materials & Solar Cells* 82 (2004) 21.

- [23] J. Hiie, T. Dedova, V. Valdna, K. Muska, Thin Solid Films. 511 (2006) 443.
- [24] Li Wenyi, Cai Xun, Chen Qiulong, Zhou Zhibin, Materials Letters. 59 (2005) 1.
- [25] Gary Hodes, Chemical Solution Deposition of Semiconductor Films, New York, 2002.
- [26] E. Çetinörgü, C. Gümüş, R. Esen, Thin Solid Films. 515 (2006) 1688.
- [27] Joel Pantoja Enríquez, Xavier Mathew, Solar Energy Materials & Solar Cells. 76 (2003) 313.
- [28] A.E. Rakhshani, A.S. Al-Azab, J. Phys. Condens. Matter. 12 (2000) 8745.
- [29] M. Pattabi, J. Uchil, Solar Energy Mater. Solar Cells 63 (2000) 309.
- [30] M.A. Islam, M.S. Hossain, M.M. Aliyu, P. Chelvanathan, Q. Huda, M.R. Karim, K. Sophia, N. Amin, Energy Procedia 33 (2013) 203.
- [31] H. Moualkia, G.Rekhila, M.Izerrouken, A.Mahdjoub, M.Trari; Materials Science in Semiconductor Processing 21 (2014) 186.
- [32] <http://www.stielec.ac-aix-marseille.fr/cours/abati/opto.htm>.
- [33] H. Yassine, Mémoire Magister « *Elaboration et Caractérisation de Couches Minces de Cu (In, Ga) Se<sub>2</sub>* ». Université Ferhat Abbas Sétif -1(2014).
- [34] O. Aissaoui, Mémoire Magister « *Caractérisation cristallographique et propriétés optoélectroniques des matériaux chalcopyrites à base de cuivre* », Université Baadji Mokhtar. Annaba. (2006).
- [35] B. Bouzidi. Mémoire de Magister « *Dépôt par électrodéposition et caractérisation de matériaux destinés à la fabrication des cellules photovoltaïques à base des couches minces* ». Université de Ferhat Abbas. Sétif (2018).
- [36] M. Paunovic, M. Schlesinger Wiley. USA (1998) 41.
- [37] J. Amblard Techniques de l'Ingénieur D906 (1976) 906.
- [38] N. Kanani Elsevier (2004) 353.

*Chapitre II :*  
**Techniques Expérimentales**

Dans ce chapitre, nous allons décrire successivement les techniques d'élaboration des couches minces d'alliage binaire CdS puis les techniques expérimentales utilisées pour leurs caractérisations optiques, morphologiques et structurales.

## II.1. Dispositif expérimental :

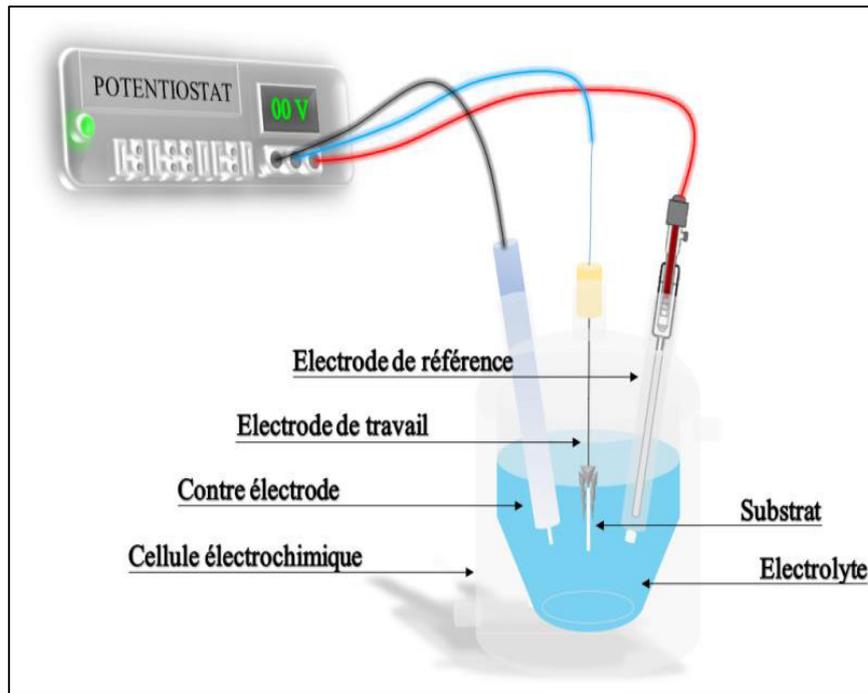
### II.1.1. Cellule électrochimique :

La cellule électrochimique est constituée d'une cellule en verre PYREX d'une capacité de 150 ml contenant un électrolyte (nous donnerons la composition plus tard) dans lequel plongent les trois électrodes utilisées (travail, auxiliaire et référence) comme illustré dans la figure (II.1). Cette cellule a été munie d'une double paroi et d'un couvercle en verre à quatre orifices permettant le passage des trois électrodes, La température de l'électrolyte est maintenue constante à l'aide d'un bain thermostaté figure (II.1).

- **Electrodes :**

Nous avons utilisé trois types d'électrodes :

- **L'électrode de travail (ET) :** Les dépôts de CdS sont effectués sur des substrats en verre recouvert d'une couche conductrice d'oxyde d'étain ( $\text{SnO}_2$ ) dopé par l'indium (I) nommé communément ITO. Ces substrats sont transparents à la lumière, ce qui facilite leurs utilisations dans les mesures optiques. La surface active de ces derniers est de  $1 \times 2 \text{ cm}^2$  avec une résistance qui varie entre 10 et  $20 \Omega / \text{cm}^2$ .
- **L'électrode de référence (ER) :** c'est elle qui nous permet de mesurer le potentiel appliqué à l'électrode de travail. L'électrode de référence utilisée est une électrode au calomel saturée (ECS:  $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{KCl}$ ) dont le potentiel standard par rapport à l'électrode normale à Hydrogène à  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  (ENH) est égal à  $+ 0.241 \text{ V}$ .
- **L'électrode auxiliaire (contre électrode) :** (anode ou contre électrode) est une lame de platine (Pt). Le montage électrochimique consiste à relier les électrodes à un potentiostat-galvanostat (VoltaLab 40 PGZ 301) interfacé avec un micro-ordinateur doté d'un logiciel Volta master 4, prédestiné pour le commander. Le potentiostat-galvanostat impose une perturbation en courant (en potentiel) et mesure la réponse en potentiel (en courant). Le micro-ordinateur permet de piloter le potentiostat-galvanostat, de collecter et traiter les données [1,2].



*Figure (II.1) : Schéma du système utilisé pour les différents types de dépôt.*

### II.1.2. Préparation des substrats :

Avant de faire les dépôts sur le ITO, le substrat a été soumis à un nettoyage spécifique pour éliminer les saletés superficielles (graisse, poussière...) collectées après leur fabrication et pendant leur stockage. Ces étapes de nettoyage sont des traitements de surface qui facilitent la nucléation du CdS sur la surface de l'ITO et rendent le dépôt plus adhérent et uniforme. Le procédé de nettoyage consiste, tout d'abord, à tremper les substrats pendant 15 minutes sous ultrasons dans des solvants différents : acétone ( $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ ) puis le méthanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) [3]. Après chaque passage dans un solvant, les substrats sont rincés avec de l'eau distillée et finalement ils sont séchés à l'air.

### II.1.3. Bain d'électrodéposition :

L'électrodéposition de CdS a été réalisée dans une cellule électrochimique d'une capacité de 150 ml en bain sulfate. Le bain et les conditions expérimentales utilisés pour les dépôts de CdS sont décrits dans le tableau ci-dessous.

**Tableau II.1** : Composition de bain électrolytique et conditions expérimentales.

	Echantillons				Conditions d'élaboration
	E <sub>1</sub>	E <sub>2</sub>	E <sub>3</sub>	E <sub>4</sub>	
<b>Température (°C)</b>	45	55	65	75	-Temps de déposition 20 min - pH de solution = 1,5 à 2.
<b>Composition</b>					
<b>Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0,1	0,1	0,1	0,1	
<b>CdCl<sub>2</sub></b>	0,01	0,01	0,01	0,01	

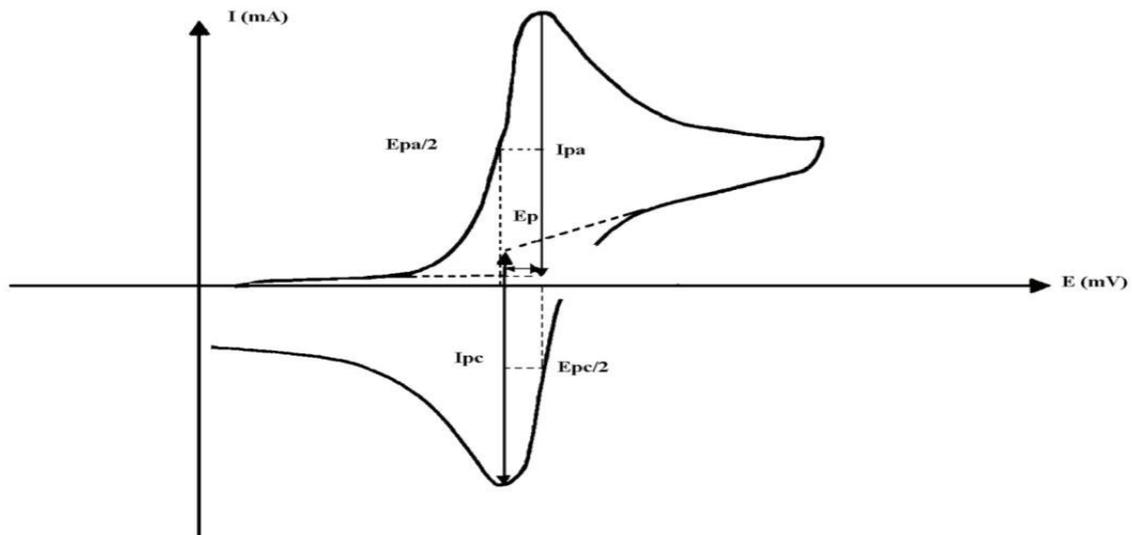
## II.2. Techniques de caractérisation électrochimiques : « in-situ »

### II.2.1. Voltampérométrie cyclique (VC) : [4]

Le principe de cette technique électrochimique est basé sur le fait qu'immédiatement à la suite d'un balayage aller d'un potentiel (régime de diffusion pure), et d'un balayage retour au potentiel afin de décrire un cycle de potentiel. La courbe de retour est obtenue en inversant le sens de balayage du potentiel à un instant ( $t_1$ ), soit pour un potentiel d'inversion ( $E_1$ ). Le courant ( $i$ ) dans le circuit est mesuré soit en continu, soit à des temps précis. Ce courant correspondant au transfert électronique permettant la réduction des ions métalliques à la surface d'électrode (cathode) est principalement la somme de deux courants : le courant faradique,  $I_f$ , et le courant capacitif,  $I_c$  :

$$I = I_f + I_c \quad (\text{II.1})$$

Le courant faradique résulte des réactions d'oxydoréduction des espèces chimiques à analyser à l'interface électrolyte-solution. Ainsi, le courant faradique peut être influencé par des différentes vitesses (vitesse de transfert de masse de l'espèce oxydée, vitesse de transfert d'électrons et vitesse des réactions chimiques). Les courbes  $I = f(E)$  (voltampérogrammes) sont des courbes représentant le courant faradique en fonction du potentiel de polarisation de l'électrode. L'allure générale de la courbe voltampérométrique et ces grandeurs caractéristiques sont données par la figure (II.2).



**Figure (II.2) :** L'allure générale de la courbe voltampérométrique et ces grandeurs caractéristiques

La technique d'analyse électrochimique (Voltampérométrie cyclique) peut être utilisée pour déterminer, la nature et la concentration des espèces oxydables ou réductibles en solution. Cette méthode permet aussi la mesure des paramètres cinétiques électrochimiques, lorsqu'une réaction chimique se trouve couplée à une réaction électrochimique, et enfin la détermination de certains paramètres électrochimiques comme le coefficient de diffusion et la surface spécifique du matériau conducteur.

### II.3. Techniques de caractérisation: « EX-situ »

#### II.3.1. Caractérisations optiques par spectrophotomètre UV visible:

La spectroscopie UV-Visible est une méthode non destructive qui repose sur la transition d'un état fondamental vers un état excité d'un électron d'un atome ou d'une molécule par excitation par une onde électromagnétique.

Le principe de spectrophotomètre consiste en une source constituée de deux lampes qui permettent un continuum d'émission sur toute la gamme de longueur d'onde UV Visible. Un monochromateur permet de sélectionner des longueurs d'ondes et donc de faire un balayage de la gamme en déplaçant ce monochromateur. Le faisceau des photons à la longueur d'onde sélectionnée traverse un miroir qui synchronise le mouvement du monochromateur puis le faisceau traverse l'échantillon et la référence et enfin un

amplificateur permet de comparer l'intensité en sortie par rapport à l'intensité d'émission [5] figure (II.3).

A partir des spectres UV-Visible il est possible de déterminer la valeur de la largeur de la bande interdite le gap et les indices optiques. Les courbes de transmission et d'absorption de nos couches minces furent déterminées à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible Unicam 300 à double faisceau sur la gamme de longueur d'onde allant de 200 jusqu'à 1100 nm avec une résolution de 2 nm. Le spectrophotomètre est piloté par un micro-ordinateur doté d'un logiciel vision32.

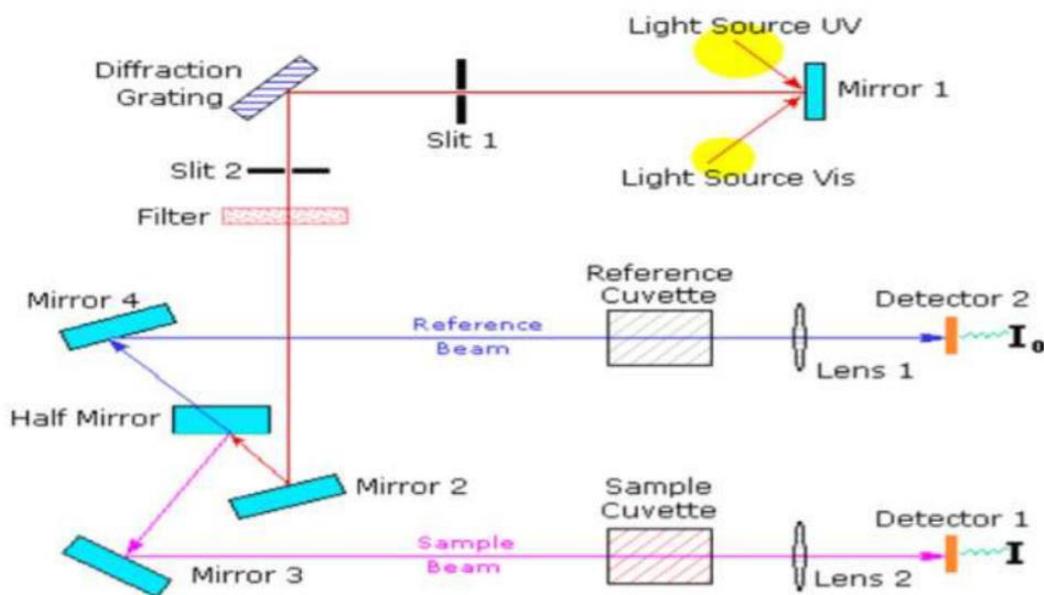


Figure (II.3) : Représentation schématique du spectrophotomètre UV-Visible [6].

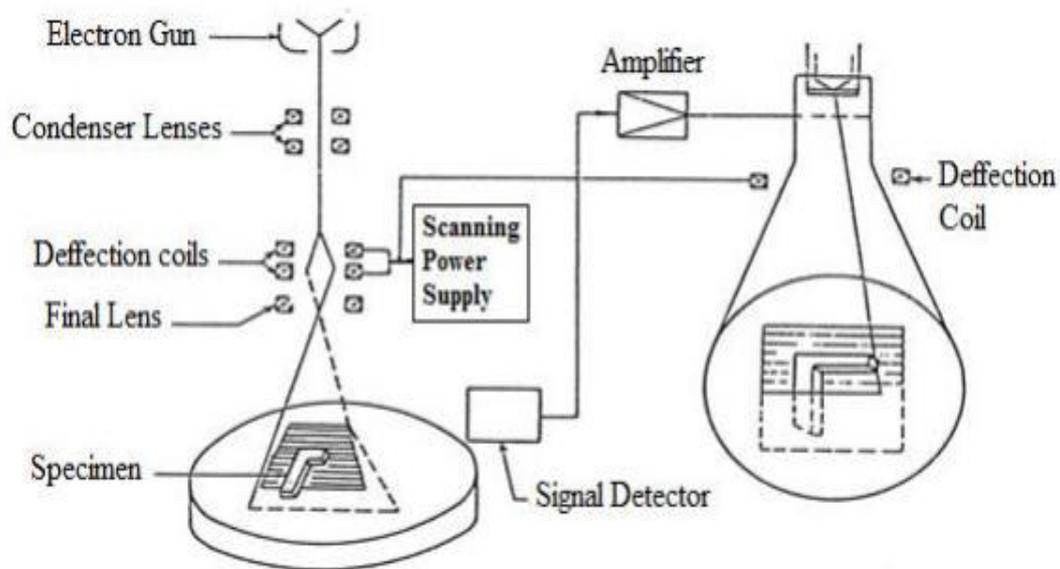
### II.3.2. Caractérisations morphologiques :

#### 3.2.2. Le microscope électronique à balayage (MEB) :

La microscopie électronique à balayage (MEB ou Scanning Electron Microscopy SEM) est une technique de microscopie électronique capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon en utilisant le principe des interactions électrons matière.

Le principe de fonctionnement de la microscopie électronique à balayage est basé sur un faisceau d'électrons (sonde électronique) balayant la surface de l'échantillon à analyser. La figure (II.4) illustre le schéma de principe d'un MEB, où l'interaction entre la sonde électronique et l'échantillon génère des électrons secondaires, de basse énergie qui sont

accélérés vers un détecteur d'électrons secondaires qui amplifie le signal. À chaque point d'impact correspond un signal électrique. L'intensité de ce signal électrique dépend à la fois de la nature de l'échantillon au point d'impact qui détermine le rendement en électrons secondaires et de la topographie de l'échantillon au point considéré. Il est ainsi possible, en balayant le faisceau sur l'échantillon, d'obtenir une cartographie de la zone balayée. Pour le MEB Le matériau analysé doit être conducteur afin d'éviter des phénomènes de charges dus aux électrons : la métallisation peut s'effectuer par exemple au carbone ou encore à l'or.

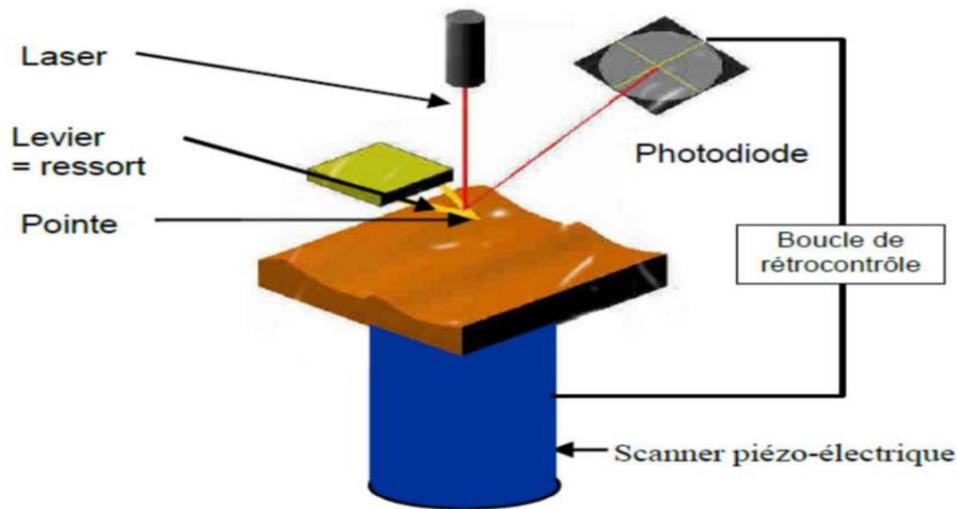


**Figure (II.4) :** Schéma général de la microscopie électronique à balayage (MEB).

L'association du microscope avec un microanalyseur permet la détection des rayons X, caractéristique de fond continu ( $1\mu\text{m}$ ) pour établir la cartographie X de l'échantillon analysé : il s'agit du mode EDS (X Energy Dispersive Spectroscopy). Ce mode établit une carte de distribution des éléments présents sur une étendue choisie. Autant de cartes X sont éditées qu'il y a d'éléments à analyser [7].

### 3.2.2. Microscopie à force atomique (AFM) : [8]

Le principe de l'AFM consiste à balayer la surface d'un échantillon à l'aide d'une pointe très fine, placée à une distance très proche, ou au contact, de la surface de l'échantillon afin qu'elle soit sensible aux forces d'interaction. En observant l'implantation de la pointe sur un bras de levier.



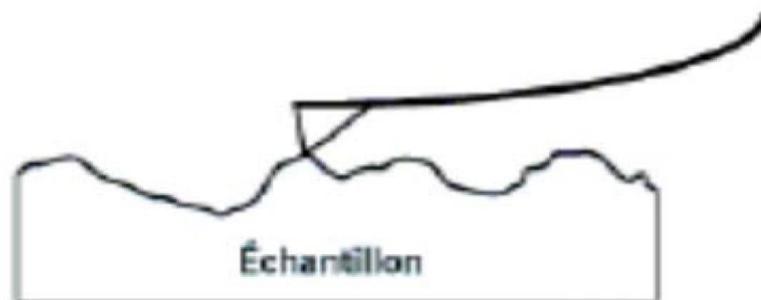
**Figure (II.5) :** Schéma du principe de fonctionnement de l'AFM.

Les mouvements du cantilever sont mesurés à l'aide d'un système optique simple figure (II.5) un faisceau laser est réfléchi sur le dessus de la cantilever et capté par une photodiode dont la caractéristique principale est une très grande résolution spatiale permettant de mesurer des déplacements du levier aussi faibles que 0,1nm. La photodiode est composée de 4 quadrants de façon à décomposer les mouvements normaux et latéraux de la pointe (dus aux forces de friction) lorsque celle-ci balaye la surface.

Les microscopes à force atomique peuvent être utilisés selon différents modes :

➤ Mode contact :

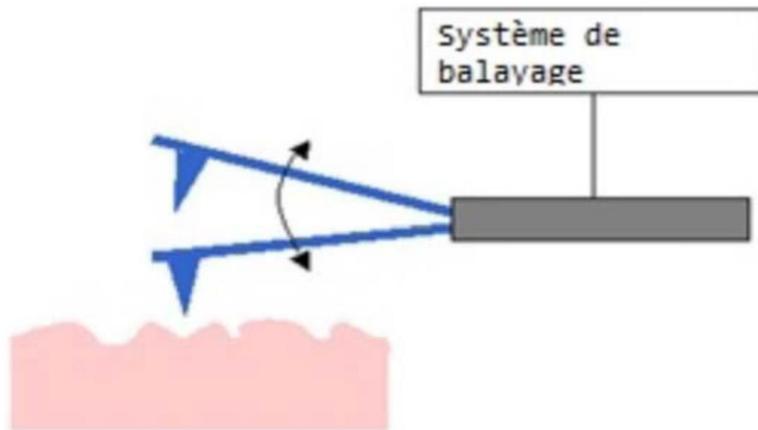
Dans le mode contact, le levier muni de la pointe détectrice appuie sur l'échantillon en analyse. Une force répulsive entre la surface et la pointe se crée car il y a répulsion des électrons de l'échantillon et de la pointe. Dans ce cas, l'interaction faible entre l'échantillon et la pointe est maintenue constante en changeant la hauteur de l'échantillon dans l'appareil. La variation de la hauteur donne la hauteur de la surface à l'endroit étudié.



**Figure (II.6) :** Illustration du mode contact.

➤ Mode contact intermittent ou tapping :

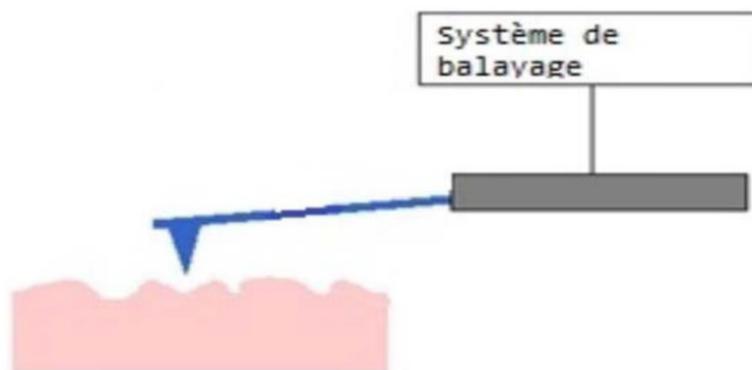
Dans ce mode, le levier est mis en oscillation à une fréquence donnée d'une centaine de kilohertz (kHz) et a une amplitude fixe. Dans ce cas, l'échantillon exerce une force d'attraction (type van der Waals) de courte portée sur le levier et la pointe. L'amplitude de l'oscillation change. Elle est maintenue constante par déplacement de la hauteur  $z$  de l'échantillon.



*Figure (II.7) : Illustration du mode tapping.*

➤ Mode non-contact :

Ce mode est analogue au mode contact, mais en fixant la distance pointe-échantillon de 50 à 150 Å. Dans ce cas, on utilise aussi les forces attractives exercées par l'échantillon sur l'ensemble levier-pointe.



*Figure (II.8) : Illustration du mode non contact.*

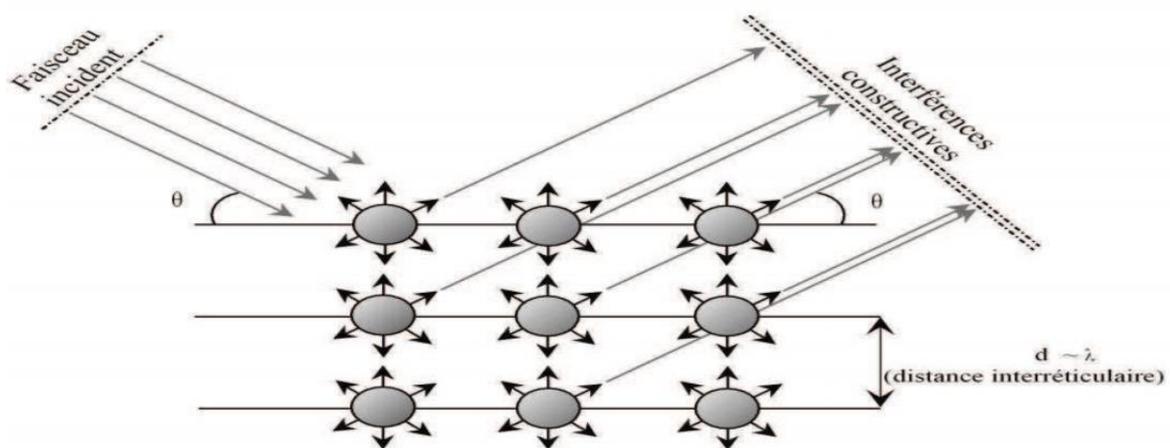
### II.3.3. Caractérisations structurales par Diffraction des Rayons X (DRX) :

La diffraction des rayons X (DRX) est une technique d'analyse structurale non destructive. Elle présente une grande sensibilité aux paramètres cristallins des échantillons, sa longueur d'onde étant de l'ordre de grandeur des distances interatomiques. Ainsi, son utilisation dans diverses géométries constitue un outil important pour la caractérisation structurale des couches minces [9]. Le principe de cette méthode consiste à envoyer un faisceau des rayons X sur l'échantillon et enregistré l'intensité du faisceau des rayons réfléchis par les plans réticulaires des premières plans de l'échantillon. Les rayons réfléchis, sont en phase et donnent lieu à un pic sur le diffractométrie enregistré figure (II.9). Ainsi, Bragg a montré qu'il existe une relation simple entre la distance entre les plans, la longueur d'onde des rayons X et l'angle de diffraction [10] :

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

Avec :

- $d_{hkl}$ : la distance entre les plans (hkl) d'un réseau cristallin.
- $\theta$  : l'angle entre le faisceau de rayon X.
- $n$ : l'ordre de la réflexion.
- $\lambda$  : longueur d'onde.



**Figure (II.9) :** Loi de Bragg donnant des directions où les interférences sont constructives.

A partir des spectres des rayons X, on peut tirer des informations sur la cristallographie de l'échantillon, connaître l'état de contrainte, le taux de cristallinité et la taille des cristallites (ou la taille des grains). En général, la taille des cristallites est déterminée

en mesurant la largeur à mi-hauteur d'un pic de diffraction selon la relation classique de Scherrer [11] :

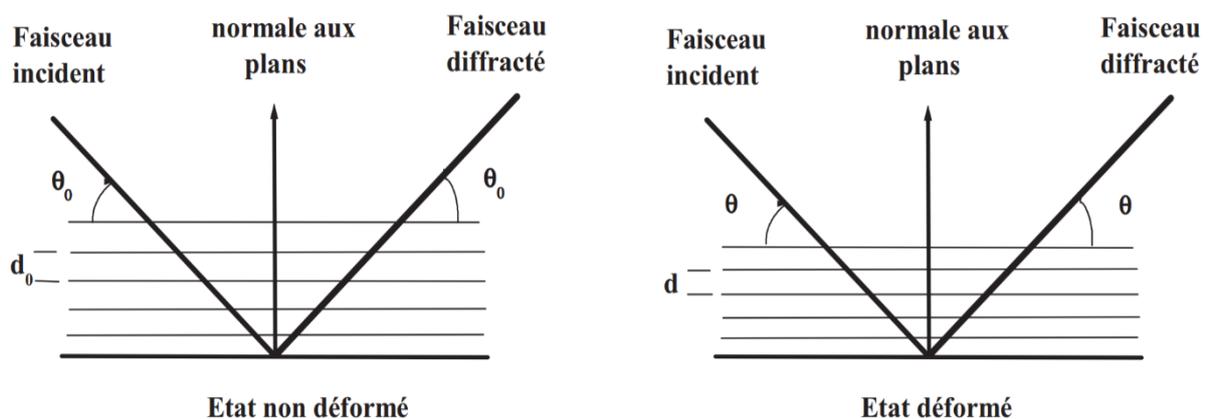
$$D = \frac{0,9 \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (\text{II.3})$$

Où :

- $D$  : taille moyenne des cristallites (nm).
- $\beta$  : largeur à mi-hauteur du pic de Bragg d'intensité maximale.
- $0,9$  : constante de Scherrer dont la valeur dépend de la forme des cristallites.
- $\lambda$  : longueur d'onde des rayons X.
- $\theta$  : angle de diffraction.

La distance inter réticulaire des plans (hkl) est reliée à la position  $y$  de la raie de diffraction par l'intermédiaire de la loi de Bragg. Toute déformation élastique du cristal va se traduire par une variation de cette distance  $uvwx$ , les plans (hkl) ayant tendance à se rapprocher dans les directions en compression et à s'éloigner dans les directions en traction. La déformation mesurée peut donc s'exprimer en fonction de  $u$  et par la suite en fonction de  $y$  figure (II.10), par rapport à un état de référence du matériau que nous appelons état sans contrainte.

Dans cet état, la distance inter réticulaire des plans (hkl) est  $u_0$  qui est fonction des paramètres du matériau contraint [12].



**Figure (II.10) :** Variation de la distance inter-réticulaire et de l'angle de diffraction en fonction de la déformation du réseau cristallin.

La détermination des contraintes par DRX se fait comme pour la plupart des autres méthodes par la mesure des déformations et le calcul des contraintes à partir de l'équation de la mécanique. Les déformations correspondent aux variations des distances inter réticulaires qui se traduiront par un déplacement de la raie de diffraction d'une quantité  $\Delta 2\theta$  donnée par la différentiation de la loi de Bragg. Pour une déformation conventionnelle :

$$\varepsilon = \frac{d-d_0}{d_0} = \frac{\sin \theta_0}{\sin \theta} - 1 \quad (\text{II.4})$$

Où  $d_0$  est la distance interarticulaire initiale dans l'état non déformé,  $d$  est la distance interarticulaire dans l'état déformé,  $\theta_0$  est l'angle de diffraction initial et  $\theta$  est l'angle de diffraction dans l'état déformé.

Les mesures du spectre de diffraction des rayons X (DRX) ont été effectuées sur un diffractomètre SIEMENS-D500, en utilisant la géométrie Bragg-Brentano ( $\theta/2\theta$ ). Les rayons X ont été produits à partir d'une source de radiation  $\text{CuK}\alpha_1$ , ayant une longueur d'onde de  $\lambda=1.54056 \text{ \AA}$ .

## Références

- [1] L. Lacourcelle, Edition Galva-Conseils, (1997).
- [2] S. Gilman, J. ECS Trans. Faraday Soc, 62 (1966) 466.
- [3] Y. Zhai, H. Fan, Q. Li, W. Yan, Appl. Surf. Sci., 258 (2012) 3232.
- [4] C. Moysan, Thèse de Doctorat, Université de Renne I, France (2009).
- [5] L. Nzoghe Mendome, Thèse de Doctorat « *Surfaces nanostructurées de nickel électrodéposé sur divers substrats: Etude de la croissance d'interface et des caractéristiques magnétiques* », Université de Champagne-Ardenne, France (2007).
- [6] A. Settle, Handbook of instrumental techniques for analytical chemistry, Edit. Frank Edit. Prentice Hall, U.S.A (1997).
- [7] S. Derbal, Mémoire Magister « *Electrodéposition et caractérisation des couches minces métalliques ternaires CuZnSn* », Université Ferhat Abbas Sétif, 2014.
- [8] P. Bommersbach, Thèse de Doctorat « *Evolution des propriétés d'un film inhibiteur de corrosion sous l'influence de la température et des conditions hydrodynamiques: caractérisation par techniques électrochimiques* », Ecole doctorale Matériaux de Lyon, France (2005).
- [9] A. Michel, Thèse de Doctorat, Université louis pasteur de Strasbourg, France (1995).
- [10] P. Lavarture, C. Jean. Me Graw-Hill. Chimie des Solutions, Québec (1985).
- [11] B.D. Cullity, Elements of X-ray Diffraction, 2nd edition, Addison-Wesley, Reading, MA, (1978).
- [12] J. Peng, Thèse de Doctorat « *Détermination des contraintes résiduelles dans des revêtements par diffraction des rayons X en faible incidence* », ENSAM de Paris, France (2006).

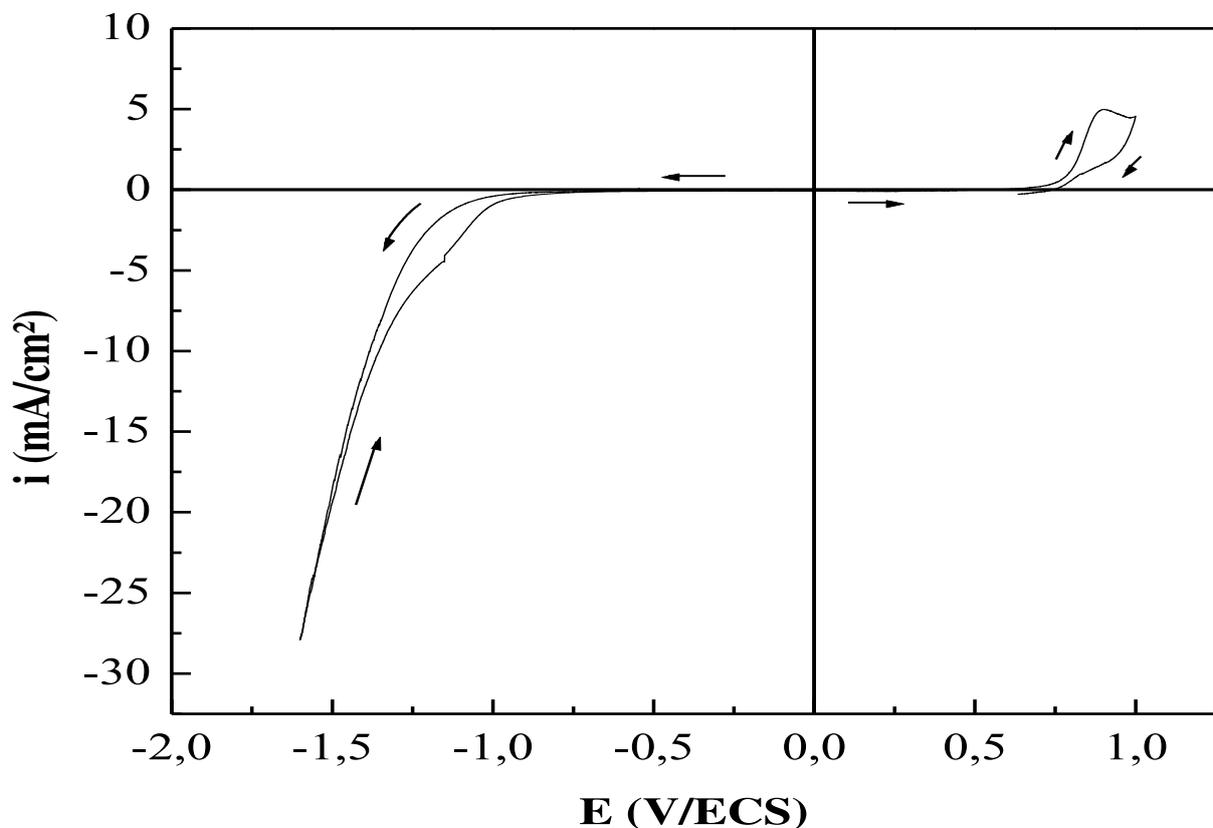
***Chapitre III :***  
***Résultats et Discussions***

Ce troisième chapitre présente les résultats obtenus durant notre étude sur l'effet de température sur les propriétés des couches minces CdS. En effet nous avons commencé par l'étude électrochimique dans le but de préparer des échantillons de sulfure de cadmium CdS qui seront ensuite caractérisés par différentes techniques à savoir la spectroscopie UV- visible pour déterminer les propriétés optiques, l'analyse par MEB et AFM pour voir la morphologie, et la diffraction des rayons X pour déterminer la structure cristalline des échantillons.

### III.1. Etude électrochimique :

#### III.1.1. La Voltampérométrie Cyclique (CV) :

Nos premières expériences ont été faites dans le but d'étudier le comportement électrochimique de substrat ITO et déterminer son domaine de stabilité. La figure (III.1) montre le voltamogramme de notre substrat ITO immergé dans un bain contenant seulement 0,1 M  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (électrolyte support). La courbe enregistrée dans une gamme de potentiel entre +1 et -1,6 V/ECS avec une vitesse de balayage  $v=100$  mV/Sec et à température de  $55^\circ\text{C}$ .

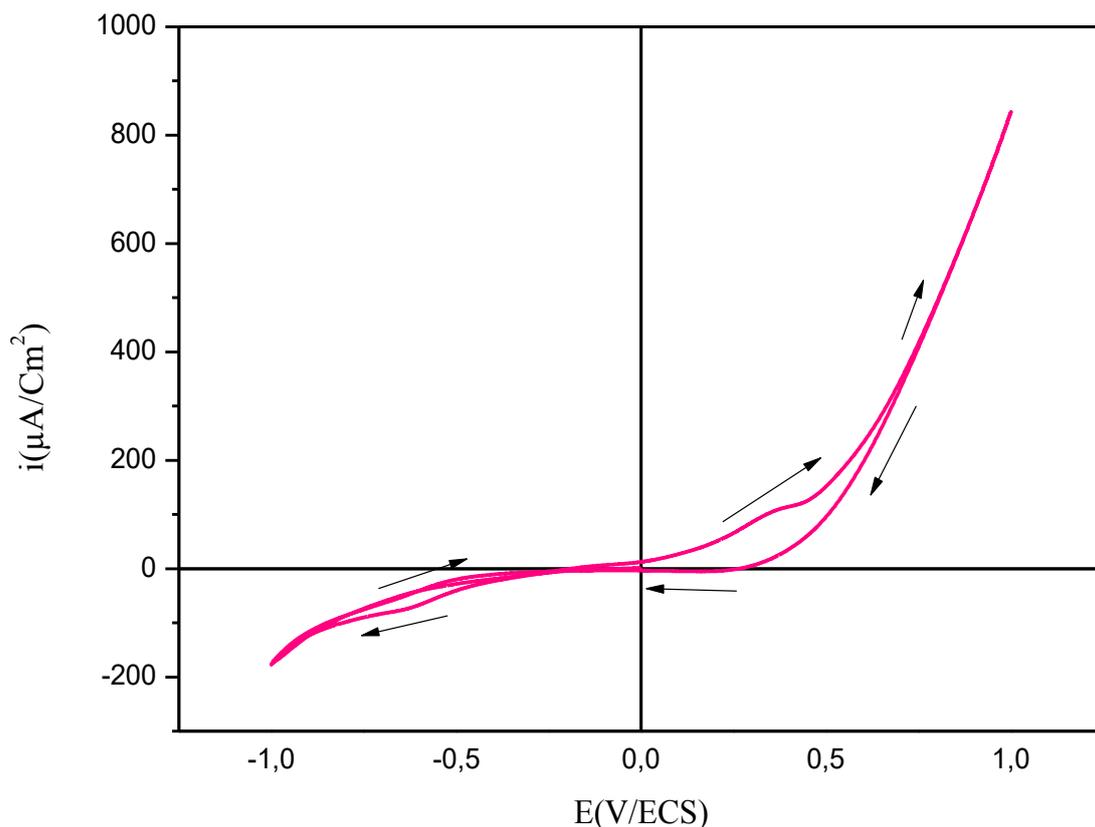


*Figure (III.1) : Voltampérométrie du Substrat d'ITO plongé dans l'électrolyte Support (0,1M  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ).*

D'après ce voltamogramme, on observe que le substrat est stable dans la gamme de potentiel entre +1 V/ECS et -1 V/ECS. Donc en l'absence des ions métalliques dans la solution, aucun courant lié à une réaction électrochimique à la surface de l'électrode n'est observé ; juste la réduction des ions  $H^+$  à partir de -0,8 V/ECS et le dégagement d'oxygène  $O_2$  (à partir de 0,68 V/ECS). Ceci indique clairement la présence inévitable de cette réaction concurrente lors de l'électrodéposition en solution aqueuse.

Une première solution de  $Na_2S_2O_3$  a été étudiée pour obtenir des informations relatives à sa réaction cathodique comme le montre la figure (III.1).

Après l'ajout des ions  $Cd^{2+}$  (0,01 M  $CdCl_2$ ) dans le bain électrolyte contenant l'électrolyte support (0,1 M  $Na_2S_2O_3$ ) et HCl dilué à un pH=1,5, on plonge le substrat d'ITO ; le voltamogramme cyclique correspondant est présenté sur la figure (III.2) dans une gamme de potentiel allant de +1,2 V/ECS jusqu'à -1,2 V/ECS, avec une vitesse de balayage de  $v_b=100$  mV/Sec.



**Figure (III.2) :** Voltampérogramme du substrat d'ITO plongé dans l'électrolyte support (0,1 M  $Na_2S_2O_3$ ) avec 0,01 M  $CdCl_2$  à une vitesse de balayage  $V_b=100$  mV/Sec et pH=1,5 ;  $T=55^{\circ}C$ .

Le premier pic est attribué à la réduction des ions  $\text{Cd}^{2+}$  en Cd métallique selon la réaction (III.1).



Tandis que le deuxième pic peut être lié à la formation de CdS suivant la réaction (III.2).



En inversant le balayage un seul pic d'oxydation apparaît dans la partie anodique indiquant l'oxydation du dépôt formé lors du balayage allé.

### III.1.2. Détermination de l'épaisseur des couches déposées :

La détermination de couche a été faite à l'aide de la loi de Faraday [1,2] :

$$e = \frac{QM}{nAF\rho} \quad (\text{III.3})$$

e : épaisseur du dépôt (cm),

Q : La charge sous l'électrodéposition potentiostatique,

M : masse molaire ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ),

Où :

n : nombre de mole réduites au cours de la réaction,

A : Surface de déposition ( $\text{cm}^2$ ),

F : constante de Faraday.

$\rho$  : masse volumique ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ )

Il est à noter que cette équation est valable en supposant un rendement faradique de 100%, c'est-à-dire on néglige le rapport de quantité de charge qui sert à la réaction de réduction des ions  $\text{H}^+$ .

Les valeurs de l'épaisseur calculée à partir de l'expression (III.3) sont représentées dans le tableau ci-dessous.

**Tableau (III.1) :** Valeur théoriques de l'épaisseur des couches déposées pour différentes températures pendant 20 min.

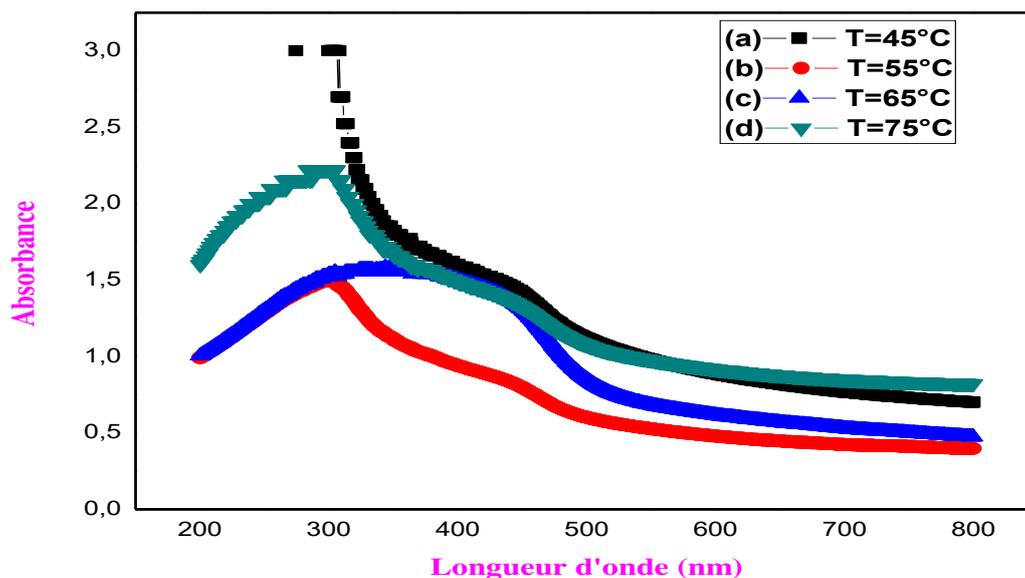
La Température	$ Q (mC/Cm^2)$	$e$ (nm)
T= 45 °C	2367	3675
T=55 °C	752,2	1168
T=65°C	386,9	600,85
T=75°C	418,20	649,46

Le tableau (III.1) représente les valeurs de la quantité de charge et l'épaisseur de dépôt calculé à différentes températures. Lorsqu'on augmente la température, la quantité de charge ainsi l'épaisseur des couches minces de CdS diminué.

## III.2. Technique de caractérisation :

### III.2.1. Caractérisation optique par spectrophotomètre UV visible : [3]

La caractérisation optique a été réalisée avec un spectrophotomètre type UV-1800 de marque SHIMADZU. Dans cette partie, les spectres de transmission des dépôts CdS déposés électrochimiquement sur une lame d'ITO à différentes températures sont représentés dans la figure (III.3) dans la gamme 200 à 800 nm.

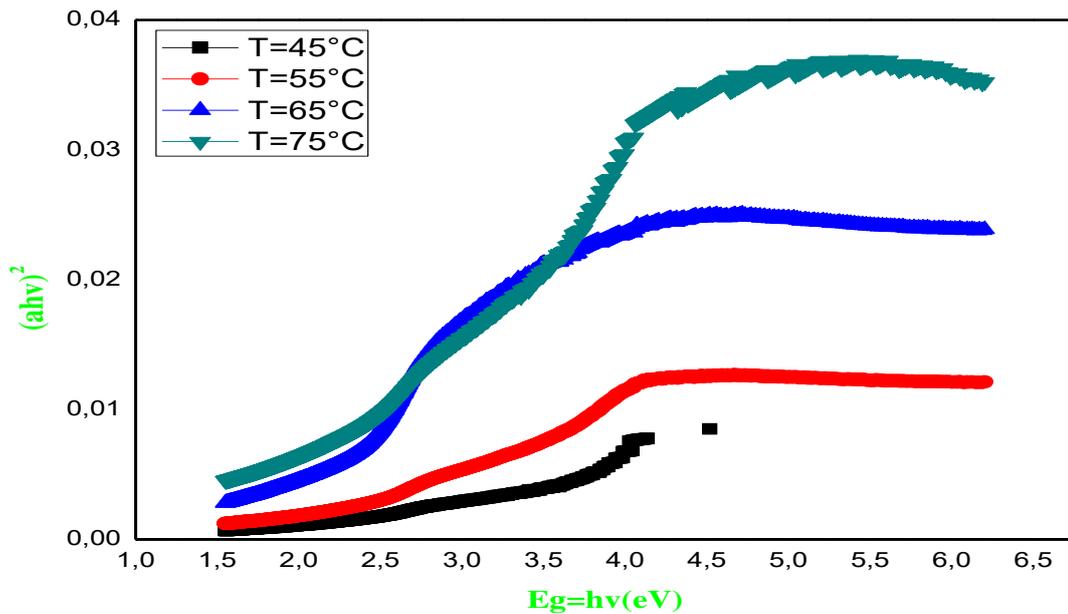


**Figure (III.3):** Spectres d'absorption des films CdS déposés à différentes températures.

Bien que l'allure générale des spectres soit identique, la transmission optique des dépôts augmente avec la diminution des températures.

D'après la figure (III.3) on constate que les couche CdS élaborée présente l'adsorbe dans la gamme eux bandes d'adsorption la première située le proche UV vers  $\lambda=300$  nm et la deuxième bande située dans le domaine visible vers  $\lambda=450$  nm.

Les spectres de transmission permettent aussi d'estimer graphiquement le gap optique ( $E_g$ ) des films CdS à partir du tracé de  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de  $E=h\nu$ .



**Figure (III.4) :** Variation de  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction  $h\nu$  du CdS déposé à différentes Températures de dépôt.

Les énergies de gap déterminé dans la figure (III.4).

En constate que la variation de la température n'a pas beaucoup affecte les valeurs des énergies de gap.

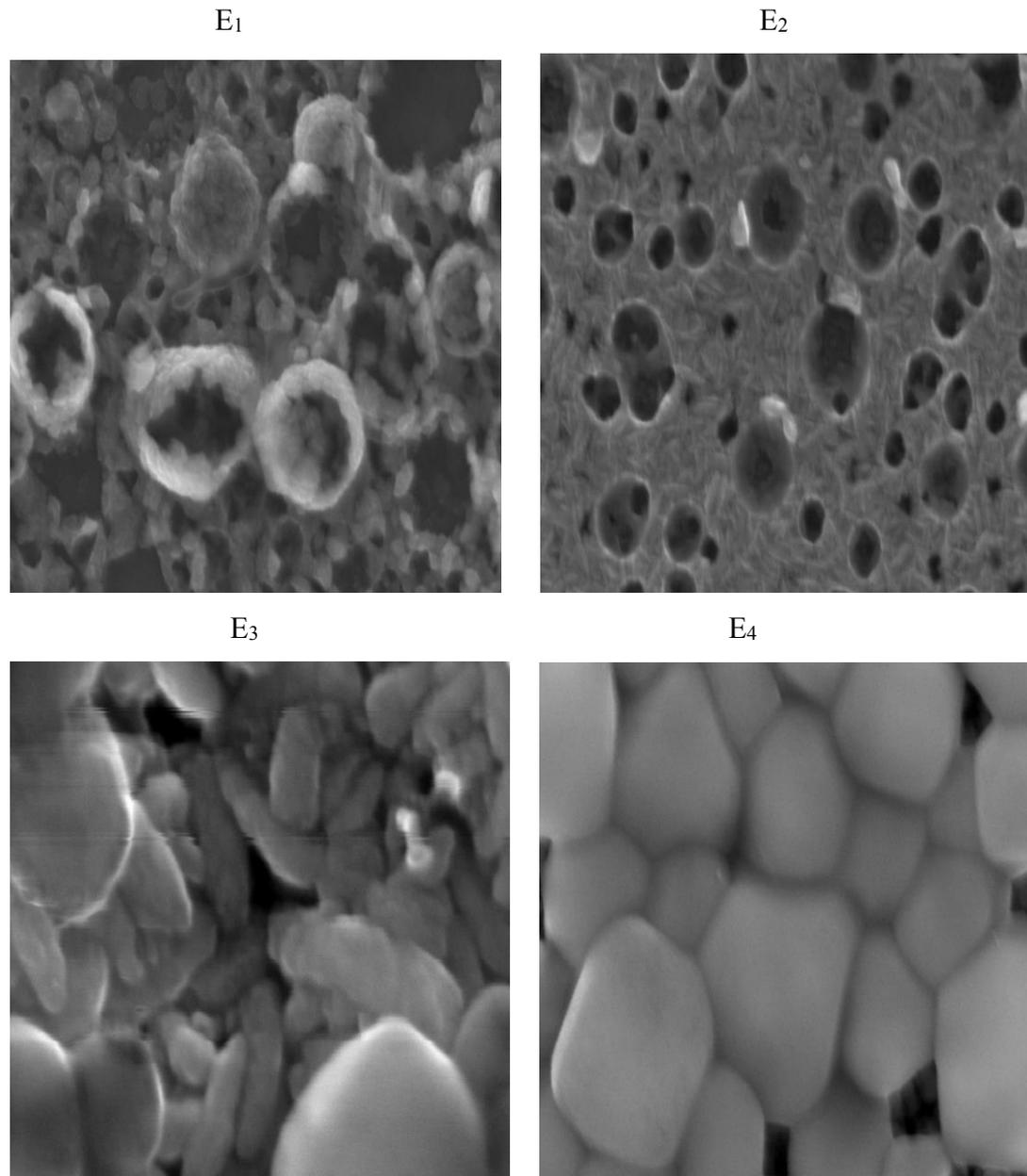
**Tableau (III.2) :** Evaluation des paramètres optiques de sulfure de cadmium électro-déposés sur ITO à différentes températures.

Température (°C)	Transmission(%)	Energie de gap (eV)
T=45°C	20,02	2,45
T=55°C	40,17	2,43
T=65°C	33,72	2,30
T=75°C	15	2,41

### III.2.2. Caractérisation morphologique :

#### 2.2.1. Analyse par microscope électronique à balayage (MEB) :

La figure (III.5) montre les images de surface, des couches minces CdS obtenues à différentes températures, réalisées par MEB.



**Figure (III.5) :** Image MEB de la surface des couches minces CdS sur le substrat ITO électrodéposé à différentes températures.

D'après cette figure on remarque que la morphologie des dépôts dépend fortement de la température de déposition où les dépôts élaborés à 45 et 55 °C présente une surface qui

constitue des grains fins avec la présence des trous tandis que l'augmentation de la température a produit un grossissement des grains et la disparition des trous et l'obtention des surfaces plus homogène [4,5].

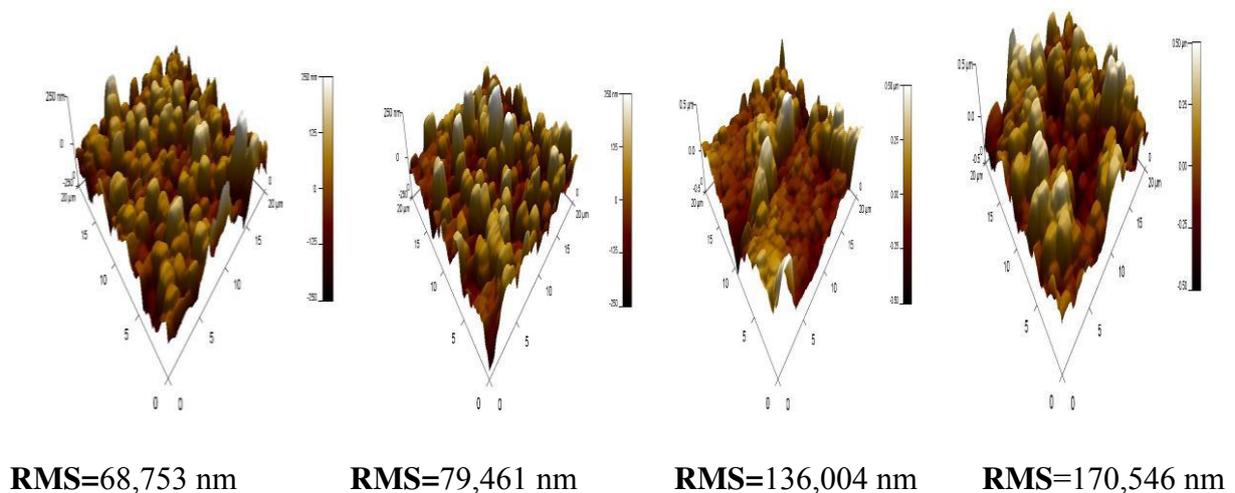
Ces modifications en morphologie peuvent être expliquées par les résultats de l'analyse élémentaire obtenue par spectroscopie de dispersion des rayons X (EDX) présentes dans le tableau (III.3).

**Tableau (III.3) :** Composition chimique des échantillons obtenue par EDX des films de CdS.

La Température	Le pourcentage massique (%)	
	(Cd)	(S)
T=45°C	26,348	73,652
T=55°C	57,763	42,237
T=65°C	63,666	36,334
T=75°C	68,878	31,122

### 2.2.2. Analyse par microscope à force atomique (AFM) :

Après le MEB nous étudie la morphologie de nos échantillons par le microscope à force atomique qui nous a permet d'obtenir les images 3D des surfaces présentées dans la figure (III.6) et la rugosité moyenne pour chaque surface.



**Figure (III.6) :** Images AFM en 3D des nanostructures de CdS déposées sur un substrat ITO à différentes températures du bain.

Les images AFM confirme les résultats obtenue par MEB ou en remarque que la rugosité des échantillons augmente avec l'augmentation de température de déposition et qui peut être expliquée par le grossissement des grains qui est due à l'augmentation de la teneur en Cd dans les dépôts [6].

### III.2.3. Caractérisation structurale par diffraction des rayons X (DRX) :

Pour confirmer la déposition du CdS sur l'ITO, une analyse structurale par diffraction de rayons X s'est avérée nécessaire. En effet, la figure (III.7) présente le diffractogramme DRX réalisé sur un dépôt du CdS.

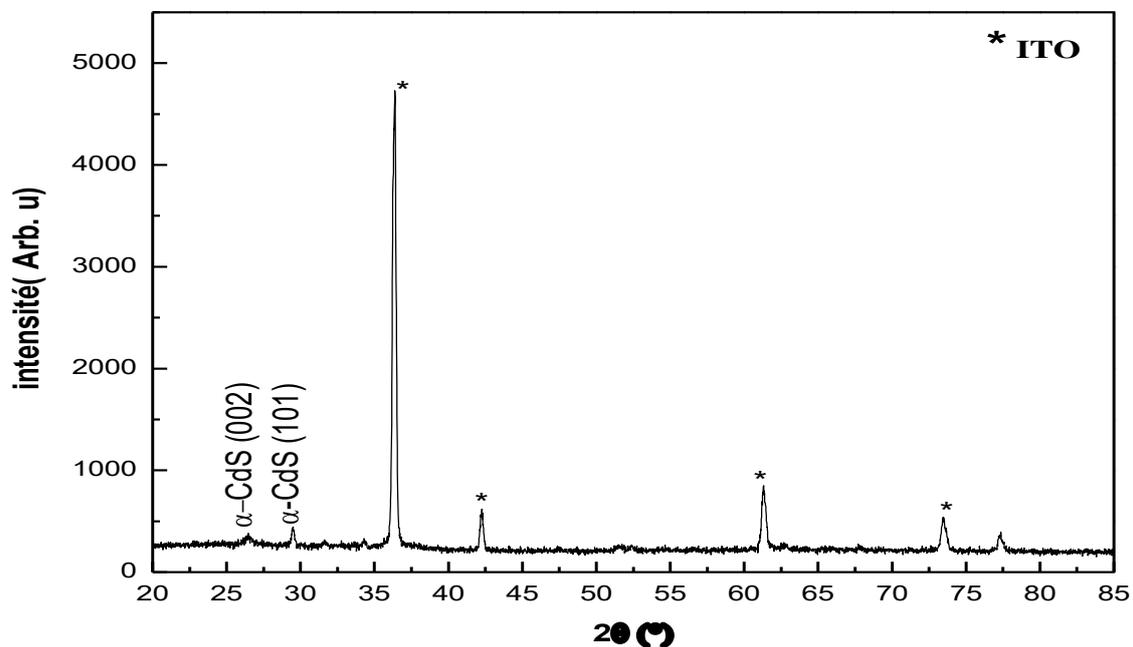


Figure (III.7) : Diffractogramme des rayons X pour les dépôts du CdS obtenus sur l'ITO.

L'observation de l'ensemble des pics de diffraction du diffractogramme indique que les nanostructures du CdS cristallisent selon la phase Hexagonale poly cristallin (Wurtzite). Tous les pics sont en accord avec la structure de wurtzite (Fiche JDPDS n° 36-1451).

Le spectre de diffraction révèle la présence des principaux pics de la structure hexagonale de CdS à savoir les pics (002) à  $2\theta = 26,26^\circ$  et (101) à  $2\theta = 29,61^\circ$ . Les pics marqués par les étoiles correspondent à la phase tétragonale de ( $\text{In}_2\text{O}_3$  dopé  $\text{SnO}_2$ ) (ITO) [7].

## *Références*

- [1] H. Mehnane, Mémoire de Master «Elaboration des couches minces hybrides organiques/inorganiques : en vue d'application photovoltaïque » Université Ferhat Abbas-Sétif-1, 2018.
- [2] W. Baka, Mémoire de Master« Déposition électrochimique de couches minces de cobalt », Université Ferhat Abbas-Sétif-1, 2011.
- [3] A. Herbadj, Mémoire de Master « Etude électrochimique et caractérisation de films minces à base d'oxyde de cuivre », Université Ferhat Abbas-Sétif-1, 2016.
- [4] Y. Messaoudi, Thèse de Doctorat « Effet des additifs organiques sur les propriétés de nanostructures de Co-Mo obtenues par déposition électrochimique », Université Ferhat Abbas-Sétif-1, 2014.
- [5] R. Kara, Mémoire de Master « Electrodeposition des nanostructures d'oxyde de cuivre ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) », Université Ferhat Abbas-Sétif-1, 2017.
- [6] M.R. Khelladi, Thèse de Doctorat « Etude des mécanismes de l'électrodeposition des alliages Co-Cu sur un substrat semi-conducteur », Université Ferhat Abbas-Sétif-1, 2012.
- [7] K. Djebbar et K. Zerroug, Mémoire de Master « Elaboration par bain chimique et étude des couches minces de sulfure cadmium (CdS) et sulfure de cuivre (CuS) », Université Oum El-Bouaghi, 2017.

# *Conclusion*

## *Conclusion*

Ce travail a pour objectif la déposition des couches minces semi-conductrices de CdS par la technique de l'électrodéposition. Cette technique a été mise au point suite à une large étude bibliographique qui a permis de dresser l'état de l'art de la technique d'électrodéposition d'une part et des propriétés des films CdS et leurs applications d'autre part.

En vue de l'optimisation des paramètres d'élaboration, nous nous sommes intéressés à l'étude de l'influence de la température du bain. Le choix de ce paramètre est justifié par le fait que le mécanisme de croissance par l'électrodéposition fait appel à plusieurs réactions chimiques en solution ainsi que des interactions entre les espèces présentes dans la solution et le substrat, ces dernières sont contrôlées essentiellement par les températures de la solution et le temps de réaction. Par conséquent, c'est ce qui nous a justifié le choix de ce paramètre.

Les nanostructures de CdS ont été préparées par électrodéposition à partir d'une solution contenant 0,01 M  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  et 0,1 M  $\text{CdCl}_2$  plus HCl dilué et à  $\text{pH}=1,5$  à différentes températures du bain.

Comme révélé par les caractérisations effectuées, La caractérisation optique par spectrophotométrie UV-Visible a révélé que les dépôts ont une transparence d'environ 40% dans la région de visible. Les valeurs du gap optique varient entre 2,41 eV à 2,45 eV, ce qui est raisonnable et reste dans la gamme de la valeur rapportée dans les littératures.

Le microscope électronique à balayage MEB révèle que les couches CdS sur un substrat ITO sont homogène et présentent des joints de grains bien définie à température plus élevé.

La caractérisation morphologiques observées par AFM montrent que l'ensemble des images indique une morphologie similaire avec des grains homogène et de l'ordre nanométrique, distribués uniformément sur la surface du substrat. La rugosité (RMS) de la surface des échantillons de CdS est affectée par la température du bain. Elle augmente de façon considérable lorsque ce dernier devient plus élevé. La température du bain à une influence sur la morphologie et sur la rugosité des nanostructures de CdS.

## *Conclusion*

---

Les spectres DRX indiquent que les films CdS se caractérisent selon la phase hexagonale suivant l'orientation (002) et (101).

Les résultats obtenus ont confirmé encore une fois que la technique électrochimique est capable de produire avec succès des nanomatériaux avec des propriétés très intéressantes comparables aux méthodes dites physiques.

## Résume :

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'élaboration et la caractérisation des couches minces de sulfure de cadmium (CdS). Ensuite, à l'influence de la température sur les propriétés optiques, morphologiques et structurales des films minces CdS. Nous avons choisi la technique d'électrodéposition parce que c'est un technique simple et bon marché.

La caractérisation optique par spectrophotométrie UV-Visible a révélé que les dépôts ont une transparence d'environ 40% dans la région de visible. Le microscope électronique à balayage MEB révèle que les couches CdS sur un substrat ITO sont homogène et présentent des joints de grains bien définie à température plus élevé. La caractérisation morphologiques observées par AFM montrent que l'ensemble des images indique une morphologie similaire avec des grains homogène et de l'ordre nanométrique, distribués uniformément sur la surface du substrat. La rugosité (RMS) de la surface des échantillons de CdS est affectée par la température du bain. Les spectres DRX indiquent que les films CdS se caractérisent selon la phase hexagonale suivant l'orientation (002) et (101).

**Les mots clés :** électrodéposition, CdS, ITO, propriétés optiques, température.

### Abstract:

In this work, we are interested in the development and characterization of thin layers of cadmium sulfide (CdS). Next, the influence of temperature on the optical, morphological and structural properties of CdS thin films. We chose the electroplating technique because it is a simple and cheap technique.

Optical characterization by UV-Visible spectrophotometry revealed that the deposits have approximately 40% transparency in the visible region. The SEM scanning electron microscope reveals that the CdS layers on an ITO substrate are homogeneous and exhibit well-defined grain joints at higher temperature. The morphological characterization observed by AFM show that all the images indicate a similar morphology with homogeneous grains of the nanometric order, distributed uniformly on the surface of the substrate. The roughness (RMS) of the surface of CdS samples is affected by the bath temperature. XRD spectra indicate that CdS films are characterized by the hexagonal phase following orientation (002) and (101).

**Key words:** electroplating, CdS, ITO, optical properties, temperature.

### ملخص :

في هذا العمل ، نحن مهتمون بتطوير وتوصيف طبقات رقيقة من كبريتيد الكاديوم (CdS). بعد ذلك ، تأثير درجة الحرارة على الخصائص البصرية والمورفولوجية والهيكليّة للأغشية الرقيقة CdS. اخترنا تقنية الطلاء الكهربائي لأنها تقنية بسيطة ورخيصة.

كشف التوصيف البصري بواسطة القياس الطيفي المرئي للأشعة فوق البنفسجية أن الرواسب لديها شفافية بنسبة 40 ٪ تقريباً في المنطقة المرئية. يكشف المجهر الإلكتروني الماسح لـ SEM أن طبقات CdS على ركيزة ITO متجانسة وتظهر مفاصل حبوب محددة جيداً عند درجة حرارة أعلى. يوضح التوصيف المورفولوجي الذي لاحظته AFM أن جميع الصور تشير إلى مورفولوجيا مماثلة مع حبيبات متجانسة من الترتيب النانوي ، موزعة بشكل موحد على سطح الركيزة. تتأثر الخشونة (RMS) لسطح عينات CdS بدرجة حرارة الحمام. تشير أطيف XRD إلى أن أغشية CdS تتميز بالمرحلة السداسية التي تلي الاتجاه (002) و (101).

**الكلمات المفتاحية :** الطلاء الكهربائي ، CdS ، ITO ، الخصائص البصرية ، درجة الحرارة.