

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

جامعة محمد البشير الابراهيمي-برج بوعريريج

UNIVERSITE MOHAMED EL BACHIR EL IBRAHIMI – BORDJ
BOUARRERIDJ



Faculté des Sciences et de la Technologie
Département des Sciences de la Matière

Mémoire Présenté en vue de l'Obtention du Diplôme de Master

Filière : Chimie

Spécialité : Chimie des matériaux

Intitulé

**Etude de la stabilité d'une couche de sulfure de
cadmium (CdS)**

Présenté Par :

Chelbabi Ammar

Hannachi Rayane Zakia

Le : /06/2022

Jury de soutenance :

Président :	M. Mehri	MCB	Université-MEBEI-BBA
Encadreur :	M.R. Khelladi	Pr	Université-MEBEI-BBA
Co-Encadreur :	Y. Messaoudi	MCB	Université-FA-Sétif 1
Examineur :	F. Tennah	MCB	Université-MEBEI-BBA

Année Universitaire : 2021/2022

Remerciement

Je remercie tout d'abord le Bon DIEU « ALLAH » notre Créateur de m'avoir donné la force et la patience pour accomplir ce travail.

Je désire remercier tout particulièrement le monsieur Mohamed Redha Khelladi professeur à l'université Mohamed El Bachir El Ibrahimi de Bordj Bou Arreridj, qui a encadré ce travail

Ila ma su me faire confiance pour gérer ce sujet de recherche. Je le remercie pour son attention et disponibilité. Je lui témoigne toute la reconnaissance pour m'avoir guidé et prodigué des conseils aussi bien sur le plan scientifique que sur le plan humain. C'est grâce à vous j'ai réussi à faire ce travail et j'espère que ce mémoire soit l'occasion de vous exprimer ma respectueuse considération. Merci encore, monsieur.

*Je remercie mon Co-encadreur de mémoire, et mon ancien professeur
Mr. Y.Messoudi*

Nous tenons à remercier tous les membres du jury pour l'intérêt qu'ils lui portent Ce travail, et en particulier, Mme M.Mehri (MCB), qui a l'honneur de présider le jury de notre travail. Nous remercions également F.Tenah (MCB) d'avoir accepté de participer au jury et pour revoir notre travail.

Nous remercions Monsieur Ait Maamar Slimane, ingénieur au laboratoire de chimie analytique de L'Université de Bordj Bou Arreridj, pour leur aide pratiquement au cours de ce travail.

Je tiens à exprimer mes sincères remerciements à tous les professeurs de l'université de El Bachir El Ibrahimi qui m'ont enseigné et qui pour leurs compétences m'ont soutenu dans la poursuite de mes études.

Dédicaces

« Louange à ALLAH, le seul et unique »

Je dédie ce modeste travail à tous ceux qui m'ont un jour aimée et qui ont cru en moi.

A l'âme de mon cher père. Que dieu l'ait pitié et l'ait créé dans son vaste paradis. qui m'a toujours encouragé et qui fait tout pour me voir réussir jusqu'à la dernière minute de sa vie.

A ma chère mère, qui mérite d'être la meilleure mère du monde qui m'ont toujours encouragé elle qui s'est sacrifiée pour moi, et que je ne l'ai jamais vue, ne ménage aucun effort pour me plaire toujours et à jamais, à toi seule, ma mère bien-aimée.

A Mes très chers frères Abderrahmane, Mohamed,

A mes chères sœurs qui m'encouragent toujours Maïssa et Amina

A Ammar Chelbabi, qui m'a encouragé dans mes études et m'a soutenu dans les moments les plus difficiles de ma vie. Merci d'être avec moi

Aux deux familles Hannachi, Chelbabi

A Mon cher Professeur : M.R. Khelladi.

A Toutes mes amies : Hadda, Aya, chaima, Khadidja, Dounia, Chahinez, Hanifa et Abir.

A tous ceux qui m'ont apporté leur aide dans la réalisation de ce mémoire.

A Moi-même.

Sommaire

Remerciements	I
Abréviations	II
Liste des tableaux et des figures	III
Introduction	1

Chapitre I : Synthèse bibliographique

I.1 Les couches minces	4
I.1.1 Définition d'une couche mince.....	4
I.2 Différentes techniques de déposition de couche mince	4
I.2.1 Dépôt physique en phase vapeur (PVD)	4
I.2.1.1. Dépôt par évaporation sous vide	5
I.2.1.2 Evaporation par pulvérisation	6
I.2.2 Dépôt Chimique	7
I.2.2.1 Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)	7
I.2.2.1.1 Technique de la CVD thermique	8
I.2.2.2 Dépôt par spray pyrolyse	8
I.2.2.3 Dépôt par bain chimique	9
I.2.3 Déposition électrochimique (Electrodéposition)	9
I.3 Electrodéposition du CdS	10
II.1 Généralité sur les semi-conducteurs	11
II.1.2 Semi-conducteur intrinsèque	14
II.1.2 Semi-conducteur extrinsèque	15
II.1.3 Les semi-conducteurs II-VI	16
II.2 Le sulfure de Cadmium	17
II.2.1 Propriétés structurales.....	18
II.2.2 Propriétés optiques.....	19
II.2.3 Propriétés morphologiques.....	20
II.2.4 Propriétés électriques.....	21
II.2.5 Applications du CdS en couches minces.....	22
Références bibliographique.....	23

Chapitre II : Méthodes expérimentales

II. 1 Dispositifs électrochimiques.....	27
II.1.1 Cellule électrochimique.....	27
II.1.2 Les électrodes.....	28
II. 2 Préparation des substrats.....	28
II. 3 Bain d'électrodéposition.....	29
II.4 Techniques et dispositifs électrochimiques.....	30
II. 4. 1 Voltammétrie cyclique.....	30
II. 4. 2 Chronoampérométrie	31
II.5. Techniques de caractérisation.....	32
II.5.1 Caractérisation optique par la spectroscopie UV-Visible (UV).....	32
II.5.2 Caractérisation électromagnétique par la spectroscopie infrarouge (IR).....	33
II.5.3 Caractérisation morphologique par la microscopie à force atomique (AFM).....	35
II.5.4 Le microscope électronique à balayage (MEB).....	36
II.5.5Caractérisation structurale Diffractométrie de rayons X (DRX).....	36
Référence.....	38

Chapitre III : Résultats et Discussions

III.1. Caractérisation électrochimique.....	39
III.1.1 Voltampérométrie cyclique (VC).....	39
III.1.2 Chronoampérométrie (CA).....	41
III.1.3 Détermination de l'épaisseur des couches déposées.....	42
III.2. Caractérisation électromagnétique par la spectroscopie infrarouge (IR) FTIR.....	43
III.3. Caractérisation structurale par Diffraction des R X sur la couche mince de CdS....	43
III.4. Caractérisation morphologique.....	47
III.4.1. Microscope à Force Atomique (AFM).....	47
III.4.2. microscope électronique à balayage (MEB).....	51
III.5. Caractérisation optique par La spectroscopie UV-Visible (UV).....	54
Références.....	59
Conclusion.....	60

Abréviation

PVD : Dépôt physique en phase vapeur.

CVD : Dépôt chimique en phase vapeur.

PECVD : Dépôt chimique assisté par plasma.

LCVD : Dépôt chimique assisté par laser.

CBD : Dépôt par bain chimique, Chemical Bath Deposition.

AFM : Microscope à force atomique.

DRX : Diffraction des rayons X.

RMS : La rugosité en surface (Root mean square).

UV-Vis : Ultraviolet-Visible.

VC : Voltampérométrie cyclique.

IR : infrarouge

CFC : Cubique à faces centré.

ECS : Electrode au calomel saturé.

CdS : Sulfure de Cadmium.

ITO : Oxyde d'indium-étain.

Pt: Platine.

CH₃COCH₃: Acétone.

CH₃OH: Methanol.

Na₂S₂O₃ : Thiosulfate de sodium.

CdCl₂ : Chlorure de cadmium.

HCl : Acide chlorhydrique.

2D : Croissance bidimensionnelle.

3D : Croissance tridimensionnelle.

Eg : le gap optique

Eu : l'énergie d'Urbach

Symboles

Symboles

I_{pa} , I_{pc} : courants de pic anodique et pic cathodique.

E_{pa} , E_{pc} : potentiels de pic anodique et pic cathodique.

$E_{pa/2}$, $E_{pc/2}$: potentiels à mi-hauteur des pics anodiques et cathodique.

ΔE_p : différence de potentiel entre E_{pa} et E_{pc} .

i : Densité du courant appliquée (A/cm²).

n : Nombre d'électrons d'échange.

f : Constante de Faraday (96500 C/mol).

D : Coefficient de diffusion (cm²/s).

c : Concentration (mol/cm³).

t : Temps (s).

d_{hkl} : La distance entre les plans (hkl) d'un réseau cristallin

θ : L'angle entre le faisceau de rayon X.

n : L'ordre de la réflexion.

λ : Longueur d'onde.

D : taille moyenne des cristallites (nm).

β : 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.

λ : Longueur d'onde des rayons X.

θ : Angle de diffraction.

z : Nombre d'électrons échangés pour la réaction.

n : Nombre de moles réduites au cours de la réaction (mole).

F : Constante de Faraday (96500 C/mol).

D : Taille moyenne des cristallites (nm).

β : 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.

λ : Longueur d'onde des rayons X ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$).

θ : Angle de diffraction (°).

Symboles

δ : Densité de dislocation (liners. m^{-2}).

ε : Contra $d_{(hkl)}$: Distance interarticulaire du plan (hkl).

λ : Longueur d'onde des rayons X ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$).

θ : Angle de diffraction ($^{\circ}$).

Liste des Figures

Chapitre I : synthèse bibliographique

Figure (I.1) : Schéma descriptif d'un système d'évaporation sous vide..... 6

Figure (I.2) : Schéma conventionnel d'un pulvérisateur cathodique..... 7

Figure (I.3) : Les sept étapes d'une opération de CVD activée thermiquement..... 8

Figure (I.4) : Schéma d'un équipement de dépôt par spray pyrolyse..... 9

Figure (I.5) : Schéma synoptique de la cellule électrolytique utilisée le dépôt des couches minces par l'électrodéposition..... 10

Figure (I.6) : L'évolution de la concentration des porteurs libres en fonction de la température (Cas du silicium)..... 12

Figure (I.7) : Les structures des bandes énergétiques : Métal, semi-conducteur, isolant..... 13

Figure (I.8) : Répartition des électrons dans la bande de conduction et des trous dans la bande de valence à la température T. (Le nombre d'électrons dans la bande de conduction est égal au nombre des trous dans la bande de valence)..... 14

Figure (I.9) : Bandes d'énergies d'un semi-conducteur intrinsèque. (a) Au zéro absolu et (b) à une température ambiante..... 15

Figure (I.10) : Semi-conducteur de type N..... 16

Figure (I.11) : Semi-conducteur de type P..... 16

Figure (I.12) : Maille blende(a) Maille Wurtzite (b)..... 18

Figure (I.13) : 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..... 21

Figure (I.14) : A : Schéma simplifié d'une photopile en couche mince de type CIGS [54]. B : Photo résistance à base de CdS [56]. C : Photodiode à base de CdS [56]. D : Photomètre à base de CdS [58]. E : Casque de travail à base de CdS [55]. F : Structure d'une cellule solaire à base d'hétérojonction CIGS/CdS..... 23

Chapitre II : Méthodes Expérimentales

Figure (II.1) : Représentation schématique du dispositif expérimental utilisé pour l'élaboration des couches minces de CdS..... 27

Figure (II.2) : Schéma du système utilisé pour les différents types de dépôt..... 28

Figure (II.3) : L'allure générale de la courbe voltampérométrique et ces grandeurs caractéristiques..... 30

Figure (II.4) : Schéma théorique de la courbe courant-temps pour la germination tridimensionnelle.....	31
Figure (II.5) : la Spectroscopie UV-Visible(UV).....	32
Figure (II.6) : le principe de fonctionnement d'UV-visible.....	33
Figure (II.7) : Domaines de l'IR dans le spectre électromagnétique.....	34
Figure (II.8) : Principe d'un microscope à force atomique.....	35
Figure (II.9) : Schéma général de la microscopie électronique à balayage.....	36
Figure(II.10) : Loi de Bragg donnant des directions ou les interférences sont constructrices.....	37

Chapitre III : Résultats et Discussions

Figure (III.1) : Voltampérogramme du substrat d'ITO plongé dans deux électrolytes support contenant : 0.1 M de Na ₂ S ₂ O ₃ et HCl avec $v=10$ mV/s et pH=1.5.....	39
Figure (III.2) : Voltampérogramme de substrat ITO plongé dans l'électrolyte contenant : 0.01M CdCl ₂ + 0.1 Na ₂ S ₂ O ₃ , à $V= 10$ mV/s et pH =1.5.....	40
Figure (III.3) : Chronoampérogrammes lors de la déposition de CdS sur la surface d'ITO à différents potentiels appliqués pour l'électrodéposition de : 0.01M CdCl ₂ + 0.1M Na ₂ S ₂ O ₃ , pH=1.5 pour un temps de 20 min.....	41
Figure (III.4) : Les spectres IR des films CdS.....	44
Figure (III. 5) : Spectre de diffraction des couches minces de CdS cubique, hexagonale et orthorhombique élaboré à -0.6, - 0.7, - 0.8 et - 0.9 V/ECS sur ITO avec pH=1.5.....	45
Figure (III. 6) : Images AFM 2D et 3D des couches minces de CdS déposés sur ITO à différents temps de déposition.....	48
Figure (III.7) : Evolution de la rugosité des couches minces de CdS du temps appliqué... ..	49
Figure (III. 8) : Images AFM 2D et 3D des couches minces de CdS déposés sur ITO à différents potentiel de déposition.....	50
Figure (III.9) : Evolution de la rugosité des couches minces de CdS du temps appliqué... ..	51
Figure (III.10) : Image MEB de la surface des couches minces CdS sur le substrat ITO électrodéposés à différents potentiel (a) -0.6 V/ECS, (b) -0.7 V/ECS, (c) -0.8 V/ECS et (d) - 0.9 V/ECS.....	52
Figure (III.11) : Analyse élémentaire par EDX des films CdS sur ITO électrodéposés à différentes potentiel (a) -0.6 V/ECS, (b) -0.7 V/ECS, (c) -0.8 V/ECS et (d) -0.9 V/ECS....	54
Figure (III.12) : Spectres de transmission des dépôts CdS préparés à différents temps de déposition.....	55

Liste des Figures

Figure (III.13) : Effet du temps sur l'énergie de gap de CdS/ITO.....	56
Figure (III.14) : Spectres de transmission des dépôts CdS préparés à différents potentiels de dépôt.....	57
Figure (III.15) : Effet du potentiel sur l'énergie de gap de CdS/ITO.....	57

Liste des Tableaux

Chapitre I : synthèse Bibliographique

Tableau (I.1) : Classification des procédés de dépôt de couches minces..... 4

Tableau (I.2) : Extrait du tableau périodique des éléments chimiques (Colonnes II et VI)...17

Tableau (I.3) : Fiche technique de quelques propriétés physiques et chimiques de Sulfure de Cadmium..... 18

Tableau (I.4) : Les valeurs des paramètres de la maille pour la structure hexagonale et cubique du CdS obtenus sous différentes conditions de dépôt..... 19

Tableau (I.5) : Résultats des caractéristiques optiques, électriques et morphologiques des couches minces de CdS préparés par CBD..... 20

Chapitre II : Méthodes Expérimentales

Tableau (II.1) : Composition de bain électrolytique et conditions expérimentales..... 29

Chapitre III : Résultats et Discussions

Tableau (III.1) : Les valeurs de l'épaisseur des couches minces déposées pour différentes potentiels cathodiques de CdS..... 42

Tableau (III.2) : Évaluation des paramètres structuraux de CdS calculée à l'aide de la formule de Scherrer..... 45

Tableau (III.3) : Évaluation des paramètres de maille des deux systèmes cristallins des films CdS..... 47

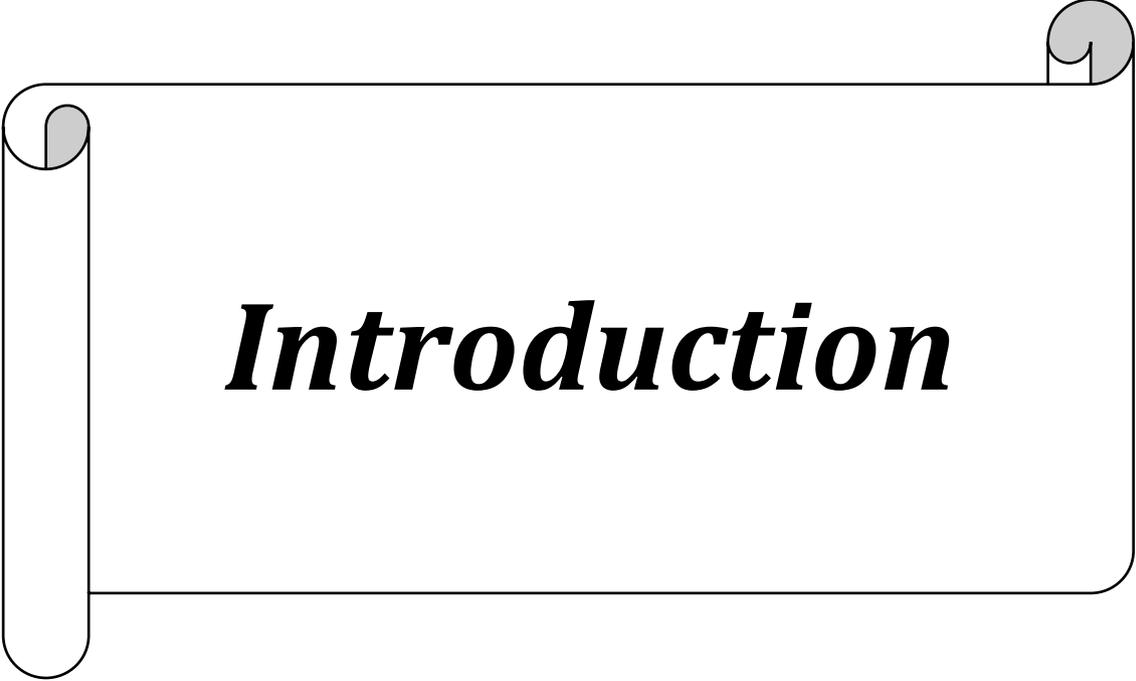
Tableau (III.4) : Valeurs expérimentaux de la rugosité des dépôts de CdS mesurée par AFM (effet de temps)..... 49

Tableau (III.5) : Valeurs expérimentaux de la rugosité des dépôts de CdS mesurée par AFM (effet de potentiel)..... 51

Tableau (III.6) : Composition chimique des échantillons obtenue par EDX des films de CdS/ITO..... 53

Tableau (III.7) : Evaluation des paramètres optiques de CdS électrodéposés Sur ITO à différentes potentiel..... 58

Tableau (III.8) : 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..... 58



Introduction

Introduction

CdS, appartenant au groupe II-VI est un semi-conducteur de type n, a une bande interdite directe ($E_g = 2.42$ eV) et son absorption optique est adapté aux cellules solaires. La production de films CdS est devenue, de plus en plus important ces dernières années, puisque CdS et ses Les partenaires de type p CdTe sont des matériaux de premier plan et très prometteurs pour Le développement de systèmes photovoltaïques rentables et fiables [1]. Les cellules solaires polycristallines CdTe/CdS sont les cellules photovoltaïques les plus adaptées parce qu'ils fournissent une grande surface potentiellement bon marché, technologie photovoltaïque stable. Bien que le maximum théorique le rendement de ces cellules est proche de 30% [2], rendements pratiquement atteints sont de l'ordre de 16.5 % à l'échelle du laboratoire [3] Par conséquent, il y a encore de la place pour améliorer l'efficacité de ces structures. Les films CdS ont été préparés par diverses techniques telles que pyrolyse par pulvérisation [4], dépôt par bain chimique (CBD) [5], laser pulsé dépôt, technique profonde, etc. Parmi toutes ces méthodes, l'électrodéposition est la technique de dépôt la plus largement utilisée pour les couches minces de CdS en raison de nombreux avantages par rapport aux autres [2].

La technique d'électrodéposition est un concurrent important dans la préparation de couches minces en raison de plusieurs avantages tels que la possibilité de production à grande échelle, le gaspillage minimal de composants et la facilité de surveillance du processus de dépôt (Dharmadasa et Haigh 2006). Cette technique est généralement moins coûteuse que les autres méthodes. La composition des électrolytes et les conditions de dépôt jouent un rôle important dans la détermination de la qualité des films déposés. Les cellules solaires CdS/CdTe sont apparues comme un candidat potentiel pour des applications pratiques qui peuvent être produites à faible coût [3].

Dans ce travail nous déposons le sulfure de cadmium (CdS) par l'électrodéposition préparés en faisant varier le potentiel et le temps de déposition pour étudier l'élaboration et la caractérisation électrochimique (VC et CA), électromagnétique (IR), structurale (DRX), morphologique (AFM, MEB), optique (UV-visible), afin d'étudier la stabilité d'une couche mince de sulfure de cadmium (CdS) sur un substrat d'ITO.

Ce mémoire est constitué d'une introduction, trois chapitres et d'une conclusion

Le premier chapitre présente une étude bibliographie mettant en évidence les couches minces et les différentes techniques de déposition et particulièrement l'électrodéposition et les

Introduction

propriétés de CdS optique, morphologiques, structurale, électrique .et enfin nous avons aussi parlé des applications du CdS en couches mince.

Au chapitre deuxième , nous avons présenté le protocole opératoire et les méthodes expérimentales que nous avons utilisées dans ce travail, ainsi que les techniques de caractérisation Mise en œuvre.

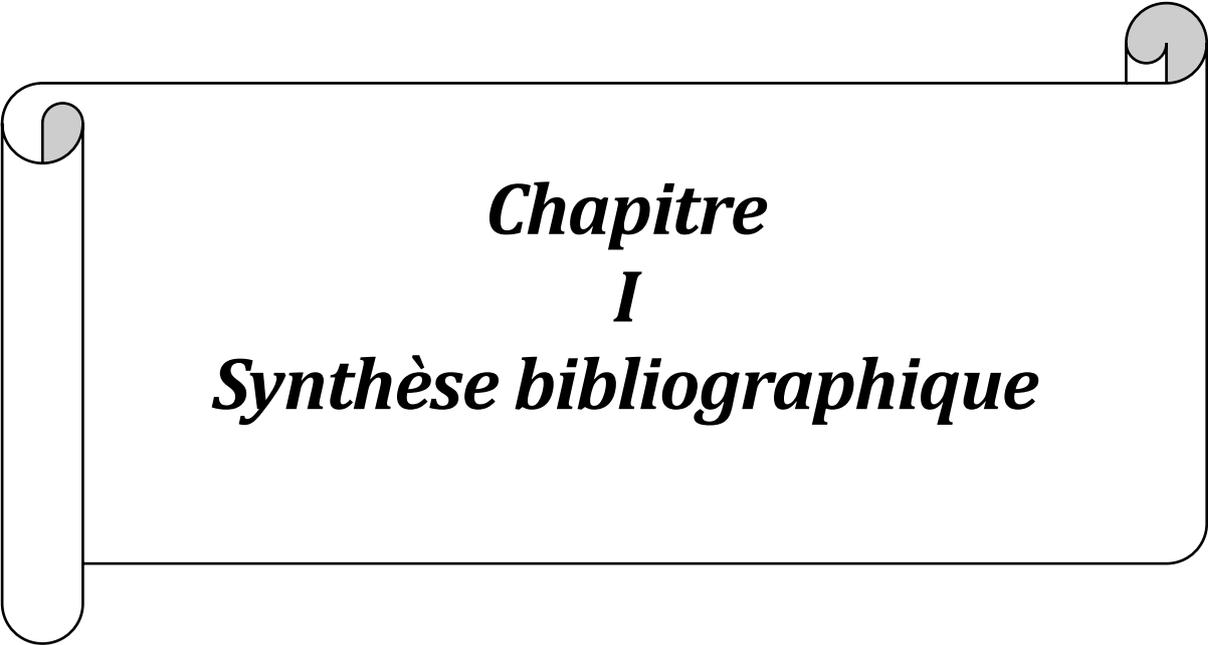
dans le troisième chapitre nous rapporterons sur les résultats de films mince CdS préparés en faisant varier le potentiel de dépôt et le temps de déposition en utilisant VC et CA l'UV-visible ,AFM,MEB ,DRX ,IR .

Nous terminons ce travail par une conclusion générale qui résume les résultats obtenus dans ce travail.

Introduction

Référence bibliographique

- [1] A. Morales-Acevedo, Sol. Energy 80 (2006) 675.
- [2] A.W. Brinkman, Properties of Narrow Gap Cadmium-Based Compounds. London : IEEE ; In: Capper , editor 10 (1994)591.
- [3] N. Romeo, A. Bosio, V. Canevari, A. Podesta, Sol. Energy 77 (2004) 795.
- [4] K. Ravichandran, P. Philominathan, Sol. Energy 82 (2008) 1062.
- [5] J.S. Cruz, R.C. Perez, G.T. Delgado, O.Z. Angel, Thin Solid Films 518 (2010)1791.
- [6] A. Karipera, E. Güneria,, F. Gödeb, C. Gümüs, c, T. Özpozand 129 (2011) 183.
- [7] G.D.K. Mahanama1*, D.A. Madarasinghe1, W.G.D. Dharmaratna1 and D. Jayasundara 9(2018)59.



***Chapitre
I
Synthèse bibliographique***

I.1 Les couches minces

I.1.1 Définition d'une couche mince

On appelle couche mince d'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 [1]. 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 de bidimensionnelle sera important. En revanche, lorsque l'épaisseur d'une couche mince dépassera un certain seuil l'effet d'épaisseur deviendra minime et le matériau retrouvera les propriétés bien connues du matériau massif [2].

I.2 Différentes techniques de dépôt de couche mince

Il existe de nombreuses techniques de dépôt des couches minces qui sont réparties en deux méthodes : physiques et chimiques. La classification des techniques de dépôt est présentée sur le tableau I.1.

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

Techniques générales pour déposer une couche mince			
Procédé physique (PVD)		Procédé chimique	
En milieu vide poussé	En milieu plasma	En milieu de gaz réactif	En milieu liquide -
Evaporation sous Vide	Pulvérisation cathodique	Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)	Spray pyrolyse - Déposition par bain chimique

I.2.1 Dépôt physique en phase vapeur (PVD) :

Le développement de la technologie de vide a progressé considérablement pendant les trois dernières décennies et cela a permis le développement des techniques de dépôt sous vide telles que les techniques de base de la PVD sont : l'évaporation et la pulvérisation sous toutes ses formes. Ces techniques de dépôt permettent l'obtention d'une large variété de matériaux à température de dépôt relativement basse (< 500 °C), par exemple [3]. Films métalliques (Al, Cu, Ti...etc.) et leurs alliages. Films des métaux réfractaires (Mo, Ta, W,...etc.). Films d'oxydes (ZrO_2 , SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 ,...etc.). Films de nitrures, de siliciures, de carbures, de

borures et de fluorures. Ces techniques ont été largement utilisées pour l'obtention des revêtements réfractaires résistants à l'érosion et à l'usure, comme par exemple WC [4-5]. Le dépôt physique en phase vapeur (PVD) présente beaucoup d'avantages par rapport au dépôt chimique en phase vapeur (CVD), par exemple les films sont denses, le processus est facile à contrôler et il n'y a pas de pollution [6].

I.2.1.1. Dépôt par évaporation sous vide

La technique consiste à évaporer le matériau à déposer en le chauffant à une température suffisante. Une fois la température de liquéfaction dépassée, la pression du matériau s'avère significativement supérieure à la pression résiduelle dans l'enveloppe. Les atomes de la matière s'échappent alors et cheminent en ligne droite jusqu'à ce qu'ils rencontrent un obstacle. De telles rencontres peuvent être le résultat de surfaces solides (substrats, parois d'enceintes) ou d'atomes ou de molécules se déplaçant dans l'espace. Dans le cas d'une rencontre avec une surface, les atomes restent sur la surface et échangent de l'énergie, et si la surface est nettement plus froide que les atomes, une condensation définitive se produit. Le schéma fonctionnel est illustré à la Figure I.1. Le système d'évaporation sous vide se compose de [7] :

Une chambre de dépôt : qui est une simple enceinte en verre ou en acier inox à joint étanche, capable de résister aux grandes différences de pression. La chambre doit pouvoir être chauffée à 50°C quand elle est ouverte à l'atmosphère pour éviter la condensation de vapeur d'eau [7].

Un système de pompage : le vide poussé sera obtenu en deux étapes une étape dite « pompage primaire » à palette qui exploitera un principe de pompage mécanique et conduira à des pressions réduites de l'ordre de 10^{-2} Pa et suivie d'une étape de « pompage secondaire » à diffusion d'huile amenant l'enceinte à des très basses pressions (10^{-5} jusqu'à 10^{-10} Pa) munie d'un piège à azote liquide pour éviter la contamination de la chambre par des vapeurs d'huile. [7].

Un système de chauffage : qui se constitue d'une source de chauffage et d'un creuset pour déposer le matériau à évaporer. La procédure de chauffage du matériau à évaporer peut être réalisée de plusieurs façons qui seront choisies en général en fonction de critères de qualité du résultat attendu [7].

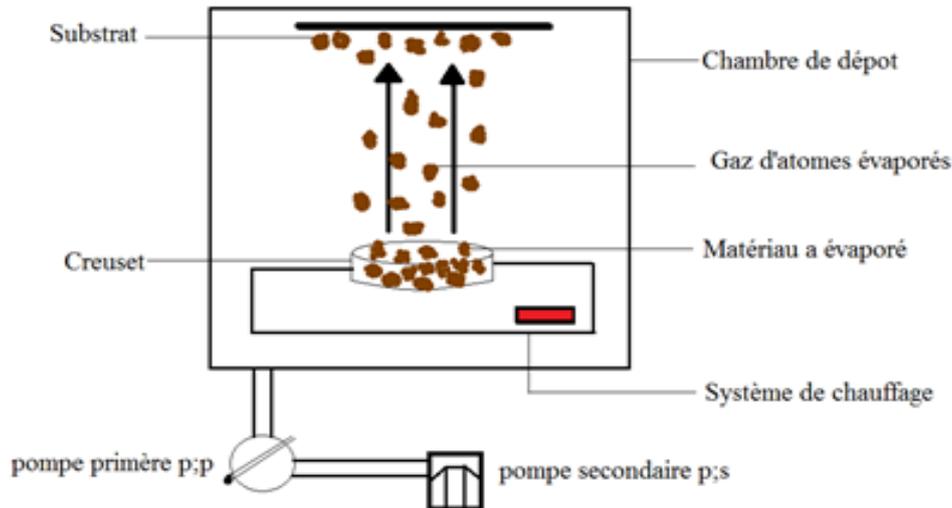


Figure I.1 : Schéma descriptif d'un système d'évaporation sous vide

I.2.1.2 Évaporation par pulvérisation

Dans cette méthode, le substrat est placé dans une enceinte contenant un gaz à basse pression (généralement de l'argon) (Figure I.2), qui induit une décharge électrique. Cette décharge a pour effet d'ioniser les atomes de gaz. Les ions ainsi obtenus sont accélérés par la différence de potentiel en bombardent la cathode constituée du matériau à déposer (cible) [8,9]. Sous l'impact des ions accélérés, des atomes sont arrachés de la cathode et se déposent sur le substrat. Dans certains cas, en plus de l'argon, un gaz est introduit dans la chambre qui réagira chimiquement avec les atomes pulvérisés pour former le matériau souhaité. Nous avons donc une pulvérisation réactive. Cette approche se traduit par des dépôts à faible résistivité et de bonnes couches stœchiométriques avec une transmission moyenne en lumière visible [6].

L'avantage de la méthode de pulvérisation cathodique est de pouvoir réaliser des dépôts sous atmosphères contrôlées. Cependant, le coût trop élevé de l'installation, associé à un faible taux de production fait de la pulvérisation cathodique une technique réservée à des applications spécifiques [10].

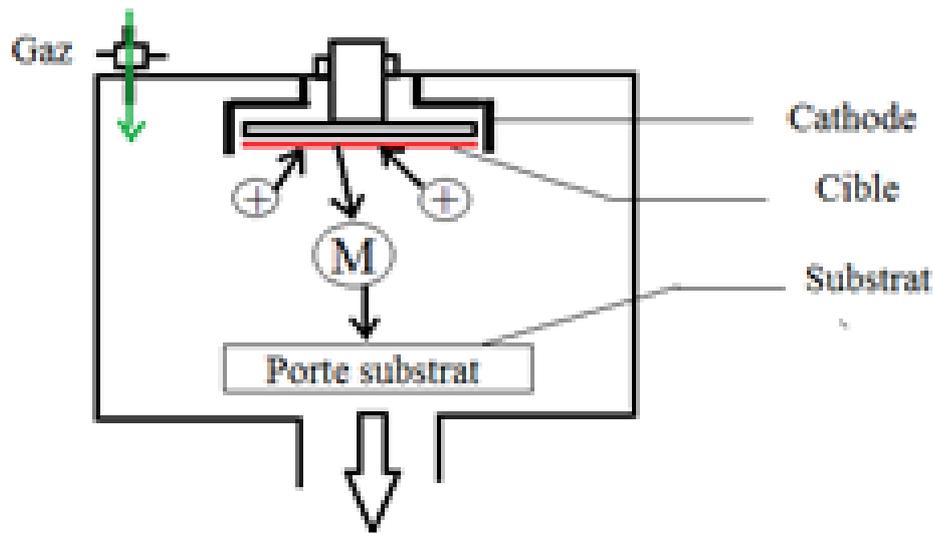


Figure I.2 : Schéma conventionnel d'un pulvérisateur cathodique.

I.2.2 Dépôt Chimique

Les techniques de dépôt chimique en milieu liquide ou en milieu gazeux permettent la réalisation de dépôts à partir de précurseurs qui réagissent chimiquement pour former des films minces solides qui se déposent sur des substrats.

➤ En milieu de gaz

I.2.2.1 Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)

Le dépôt chimique en phase vapeur CVD (Chemical Vapor Deposition) est une méthode dans laquelle les constituants d'une phase gazeuse réagissent pour former un film mince solide déposé sur un substrat [7]. La substance à déposer se forme directement sur la surface du substrat ou à son voisinage immédiat par réaction entre deux ou plusieurs espèces gazeuses introduites dans le réacteur. Le substrat doit être maintenu à température élevée pour activer thermiquement la réaction. La nécessité de maintenir le substrat à température élevée constitue une condition désavantage des procédés CVD, sous leur forme classique, par rapport aux techniques PVD. Si le substrat est une céramique, il peut supporter des températures élevées sans dégradation de ses propriétés. Si le substrat est un acier à outils, il subit une dégradation de ses propriétés et devra être retraité pour restaurer sa dureté et sa ténacité initiales [11].

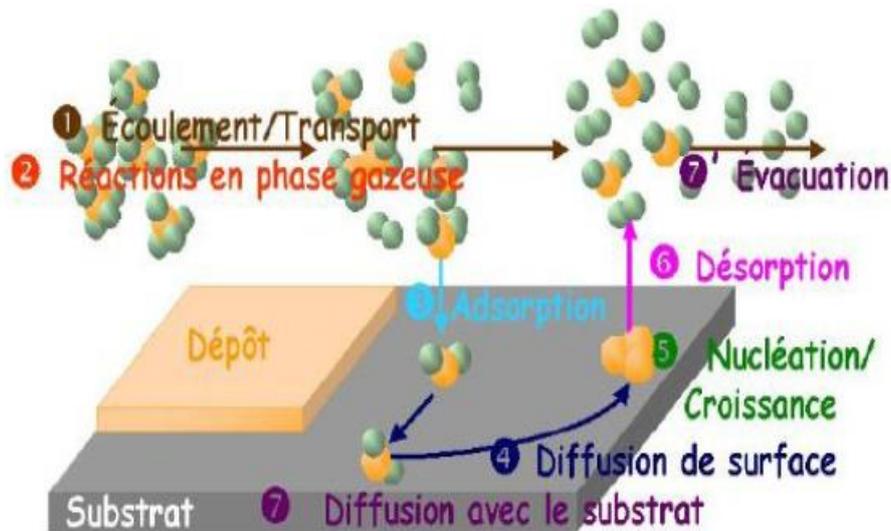


Figure I.3 : Les sept étapes d'une opération de CVD activée thermiquement [59].

I.2.2.1.1 Technique de la CVD thermique

On la méthode de la CVD thermique, la température du substrat fournit l'énergie nécessaire à l'activation de la réaction et à la diffusion des atomes atteignant la surface dans le substrat [12]. Cette température peut être obtenue par :

- ✓ Chauffage direct par passage d'un courant électrique dans le substrat
- ✓ Chauffage par induction haute fréquence : limite le choix du substrat puisque celui-ci doit être un conducteur électrique et thermique
- ✓ Chauffage par radiation thermique : peut s'appliquer aux substrats ont une mauvais conducteurs électriques [12].

➤ En milieu liquide

I.2.2.2 Dépôt par spray pyrolyse

Le spray pyrolyse est une technique de dépôt utilisée pour préparer les films minces et épais, des revêtements en céramique et en poudres. A la différence de beaucoup d'autres techniques de dépôt de films, le spray pyrolyse représente une méthode très simple et relativement rentable. C'est une technique extrêmement facile pour la préparation de couches de toute composition. La méthode a été utilisée pour le dépôt des films denses, et la production de poudres, même des dépôts multicouches peuvent être facilement préparés en utilisant cette technique [2]. L'équipement typique du spray pyrolyse se compose d'un atomiseur, une solution de précurseur, réchauffeur de substrat et un régulateur de température (Figure I.4).

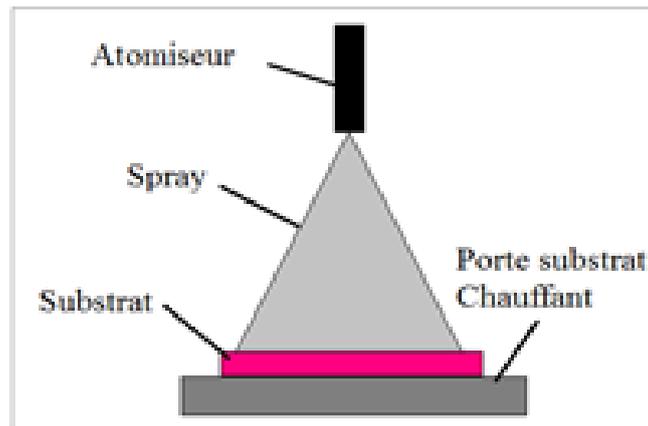


Figure I.4 : Schéma d'un équipement de dépôt par spray pyrolyse.

I.2.2.3 Dépôt par bain chimique

Le dépôt chimique des films sur un substrat solide est dû à des réactions qui se produisent dans une solution aqueuse (bain chimique). La CBD est une technique dans laquelle les couches minces sont déposées sur des substrats immergés dans des solutions diluées contenant des ions métalliques et une source de chalcogénure [13]. Le dépôt par bain chimique peut se produire de deux façons selon le mécanisme de dépôt : par nucléation homogène en solution et par hétéro nucléation sur un substrat [14].

I.2.3 Dépôt électrochimique (Electrodéposition)

L'électrodéposition consiste à déposer une couche sur un substrat conducteur, à partir d'un bain électrolytique contenant les éléments désirés (Figure I.5). Le dépôt se fait électrolytiquement soit à courant imposé, soit à potentiel imposé. C'est une méthode peu coûteuse. La possibilité de contrôler la composition de la solution fait aboutir à la production de couches de bonne qualité. De plus, le dépôt se fait à basse température ce qui n'est pas le cas pour les techniques par voie sèche. Enfin, les matériaux précurseurs peuvent être purifiés par électrolyse et des couches uniformes et de grandes surfaces peuvent être obtenues [15]. généralement Cette technique a été utilisée pour déposer différents matériaux telle que la couche absorbante CuInSe_2 d'une cellule solaire à partir d'un bain électrolytique contenant les Cu-In-Se sous la forme (CuCl_2 , InCl_3 , SeO_2) [16]. Les cations se déchargent au début de l'électrolyse sur la surface cathodique, lorsque ceux-ci sont assez nombreux, le germe peut alors croître et le cristal se développe.

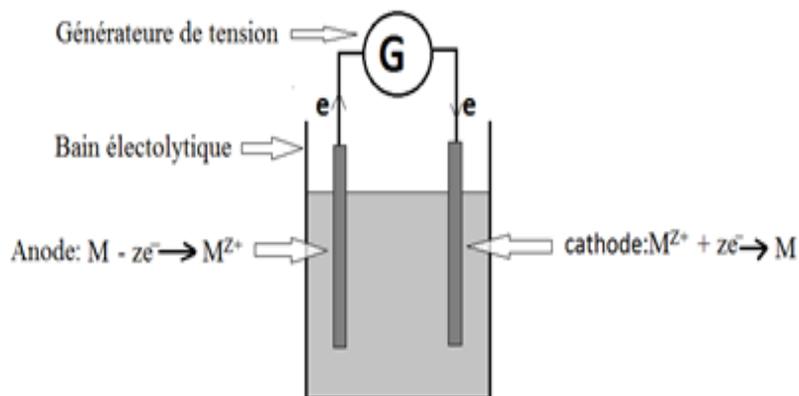


Figure I.5 : Schéma synoptique de la cellule électrolytique utilisée le dépôt des couches minces par l'électrodéposition.

Principe de l'électrodéposition

Le but de la galvanoplastie est d'appliquer une couche de métal sur la surface donnée à cette surface les propriétés souhaitées : esthétiques, magnétiques et/ou électriques. Le "principe de l'électrodéposition" est simple : c'est une électrolyse. Il s'agit de la réaction Redox (redox) déclenché par une source de courant selon la réaction [17].



I.3 Electrodeposition du CdS

- **Études de l'électrodéposition cathodique de CdS à partir de solution aqueuse**

L'électrodéposition cathodique de CdS à partir de solutions aqueuses de Cd^{2+} et $S_2O_2^{-3}$ à 90 °C a été étudiée en utilisant une combinaison de voltamétrie et de méthodes galvanostatiques. Le dépôt global avéré être un mécanisme de type EC dans lequel l'étape électrochimique initiale est la réduction de Cd^{2+} . Ceci est suivi par la réaction de $S_2O_2^{-3}$ avec l'espèce Cd réduite, qui est l'étape déterminant la vitesse. À 90 °C, la présence de Cd^{2+} et de $S_2O_2^{-3}$ dans l'électrolyte a entraîné la formation spontanée de CdS finement divisé et une diminution du pH de la solution. Le pH inférieur a augmenté la vitesse de réaction chimique du processus EC, se manifestant par une augmentation de l'épaisseur du film de CdS avec une diminution du pH. Le pH inférieur favorise également les processus à faible potentiel qui interfèrent avec la croissance du CdS contrôlée par le potentiel et le courant [18].

- **Électrodéposition de CdS à partir d'un bain non aqueux**

Des films minces de CdS ont été préparés à partir de solvant non aqueux en utilisant la technique d'électrodéposition. $Na_2 S_2 O_3$, $CdSO_4$ et EDTA (sel tétra sodique d'acide éthylène-diaminotétra-acétique) ont été dissous dans de l'éthylène glycol (EG) et les propriétés

structurales et optiques des films de CdS ont été étudiées. La diffraction des rayons X a montré que les films de CdS sont de nature poly cristalline, avec une seule phase hexagonale. L'absorption optique a montré que la bande interdite du CdS est de 2.45 eV [19].

- **Etudes sur l'électrodéposition de films de CdS**

Des films minces de CdS ont été électrodéposés sur des substrats de verre revêtus d'acier inoxydable et d'oxyfluorure d'étain (FTO) en utilisant CdSO_4 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ + EDTA dans un bain acide à pH 5-6. Les propriétés structurales, optiques et photo électrochimiques de ces films ont été étudiées. Des études de diffraction des rayons X montrent que les films de CdS déposés à 70°C sont poly cristallins avec une seule phase hexagonale. Des études d'absorption optique montrent que la bande interdite de CdS est de 2.42 eV. Pour augmenter la conductivité électrique, les films déposés ont été recuits sous atmosphère d'azote. Les films CdS déposés sur des substrats en acier inoxydable présentent de meilleurs par rapport aux substrats en verre revêtus de FTO [20].

- **Électrodéposition de couches minces de CdS à différentes valeurs de pH**

L'effet de la valeur du pH sur les films de CdS préparés par électrodéposition a été étudié en détail. Le pH de la solution finale a été ajusté entre 1 et 5. Le pH a été ajusté en utilisant du HCl aqueux et du NaOH. Étant donné que le pH affecte la vitesse de libération de sulfure du thiosulfate de sodium, le pH modifie la vitesse de réaction. Les propriétés structurales, optiques et morphologiques des films ont été analysées respectivement par diffraction des rayons X, spectroscopie UV-Vis et microscopie électronique à balayage. Des films denses avec une bonne cristallinité ont été obtenus à des valeurs de pH de 4 et 5[21].

II.1 Généralité sur les semi-conducteurs

II.2 Définition d'un semi-conducteur

Un semi-conducteur est un corps cristallin dont les propriétés de conductivité électrique sont intermédiaires entre celles des isolants et des conducteurs, elles varient sur plusieurs ordres de grandeur, sous l'effet de :

- La température
- L'éclairement
- La présence d'impuretés (dopage) [22].

- **La conductivité électrique dans les semi-conducteurs**

La conductivité d'un semi-conducteur se situe entre celle d'un métal et d'un isolant, se comporte comme un isolant à 0 °K, contrairement à un métal, et à des températures plus élevées, il devient un conducteur d'électrons par excitation thermique, comme indiqué [23].

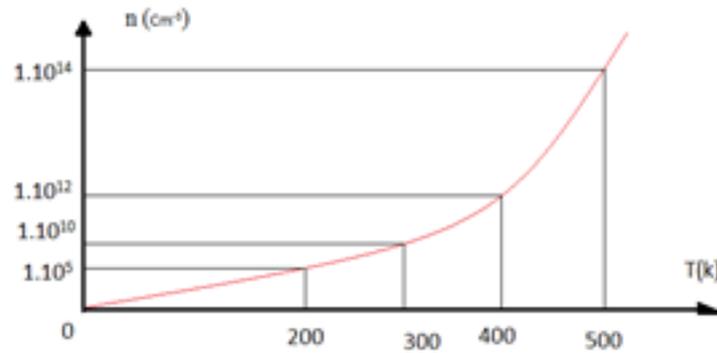


Figure I.6 : L'évolution de la concentration des porteurs libres en fonction de la température (Cas du silicium).

Un semi-conducteur peut transporter de l'électricité et devenir conducteur, c'est cette propriété qui est à la source de la forte réactivité des semi-conducteurs leur permet, en fait, d'être d'un intérêt technologique.

Pour mieux comprendre cette dynamique des électrons responsable du phénomène de conduction dans un semi-conducteur, on fait appel à la théorie de bandes, qui décrit le comportement des électrons, dans le cas où une excitation leur permet de devenir libres et participent à la conduction [23].

- **La notion de bandes d'énergie dans un semi-conducteur**

Le comportement électrique des semi-conducteurs est souvent modélisé à l'aide de théorie des bandes ; le modèle quantique en physique du solide qui détermine Énergies admissibles des électrons dans les solides pour comprendre La conductivité, issue de la théorie des orbitales moléculaires. Ce modèle Spécifie qu'un électron peut prendre des valeurs d'énergie que nous appelons bandes d'énergie Autorisé, séparé par d'autres bandes appelées bandes interdites. Grouper Plein de faible énergie, correspondant aux électrons impliqués dans le maintien structure cristalline, appelées bandes de valence. Bande de haute énergie Les vides correspondant aux électrons participant à la conduction sont appelés bande de conduction [24].

- **Bande interdite (gap énergétique)**

Dans les semi-conducteurs et les isolants, la différence d'énergie entre les bandes d'énergie, la bande de conduction et la bande de valence sont appelées bande interdite, Ou tout simplement gap noté E_g . C'est un paramètre fondamental qui détermine les propriétés électroniques et optiques des semi-conducteurs, et évalue ainsi ses domaines d'application. Dans un isolant, la valeur de cette bande interdite est trop grande pour que les électrons traversent la bande de valence vers la bande de conduction. Pour un semi-conducteur, cette bande est suffisamment petite pour exciter suffisamment d'électrons pour permettre

aux électrons de la bande de valence de rejoindre la bande de conduction, de sorte que le semi-conducteur peut conduire l'électricité, devenant ainsi un conducteur. Dans les minéraux, en revanche, on peut rencontrer des bandes superposées, les électrons peuvent passer directement de la bande de valence à la bande de conduction et circulent dans tout le solide [25]. Une structure de bandes comparative des trois types de matériaux métal, Semi-conducteur et isolant est représentée sur la figure I.7

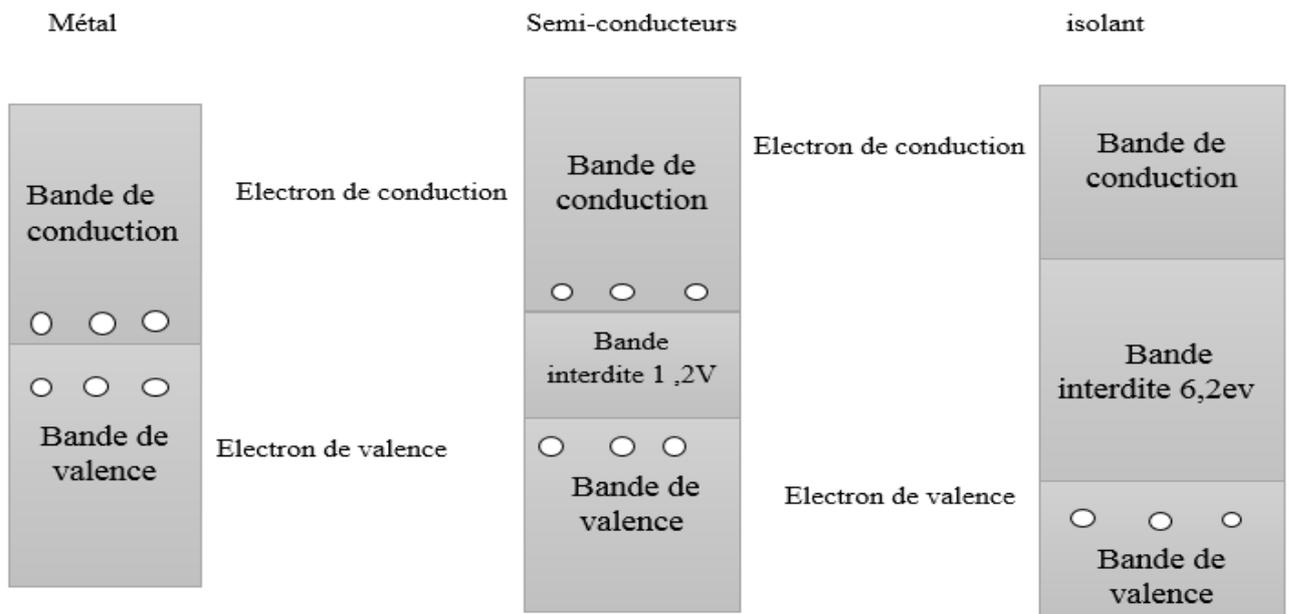


Figure I.7 : Les structures des bandes énergétiques : Métal, semi-conducteur, isolant.

- **Conduction électrique des électrons et des trous**

Le fait de fournir aux électrons de valence d'un semi-conducteur, une énergie suffisante, capable de briser une liaison de valence et de créer ainsi des électrons mobiles, ces derniers peuvent avoir par la suite une transition vers la bande de conduction, les états vacants ainsi créés dans cette bande de valence, sont appelés trous, ils sont dus alors à l'interaction des électrons avec le réseau cristallin. Sous l'action d'un champ électrique ou magnétique, tous les électrons meurent dans une direction faisant en sorte que les trous bougent dans la direction opposée. La neutralité du matériau impose que les trous et les électrons soient identiques [26].

Par conséquent, les physiciens supposent que cette particule hypothétique (quasi particule) doit avoir une charge positive, ces particules jouent un rôle important, et puisqu'elles

Réagissez comme un porteur de charge mobile. On peut dire que la conduction dans les semi-conducteurs provient de :

- Les électrons, qui se trouvent dans la bande de conduction.
- Les états inoccupés ou trous, présents dans la bande de valence.

La répartition de ces porteurs est donnée sur le schéma ci dessous [24] :

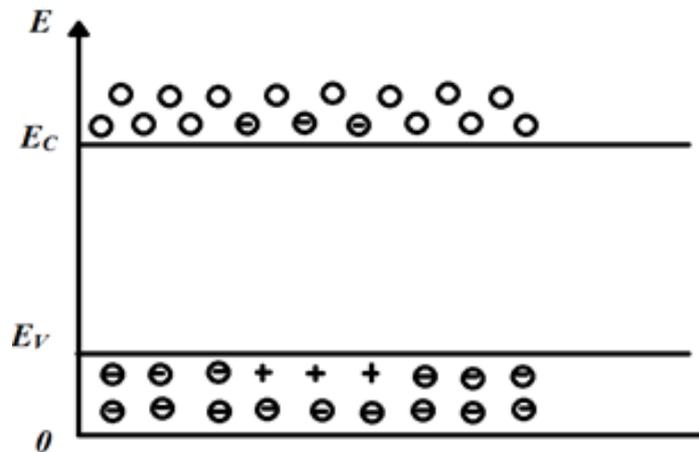


Figure I.8 : Répartition des électrons dans la bande de conduction et des trous dans la bande de valence à la température T . (Le nombre d'électrons dans la bande de conduction est égal au nombre des trous dans la bande de valence).

II.1.2 Semi-conducteur intrinsèque

Si ces propriétés électriques sont entièrement semi-conductrices, le semi-conducteur est dit intrinsèque. En raison de sa composition chimique et de sa structure cristalline, et non en raison de sa présence d'impuretés. Ce comportement correspond à son état pur et donc parfait ; aucun défaut structurel ou des impuretés. Cependant, les vrais semi-conducteurs ne sont jamais complètement intrinsèques. Ces les semi-conducteurs ne conduisent pas de courant ou conduisent très peu de courant à moins qu'ils ne soient amenés à un niveau élevé [26].

L'agitation thermique est suffisante pour fournir l'énergie nécessaire à la transformation les électrons, de la bande de Valence à la bande de conduction, on parlera donc de conductivité à l'intérieur, il augmente avec la température [23].

À des températures très basses, ils n'ont pas de charge gratuite dans leur corps "Isolateurs" structuraux ; à température ambiante ; la chaleur leur donne de l'énergie, qui sera Absorbé principalement par les électrons ; ceux-ci se combinent avec les électrons D'autres atomes ; ont de l'énergie dans la valence. Si l'énergie fournie Lorsque la température est

suffisamment élevée, certains entrent dans la bande de conduction et libèrent un trou Dans la bande de valence, il peut être rempli d'électrons de la bande de valence. Entre ces Les deux bandes sont des bandes interdites, la valeur de Si est de 1,12 eV et la valeur de Si est de 0,66 eV Germanium (300 K) [27]. Il n'y a pas d'électrons avec des énergies dans cette gamme car Distribution quantique des niveaux d'énergie.

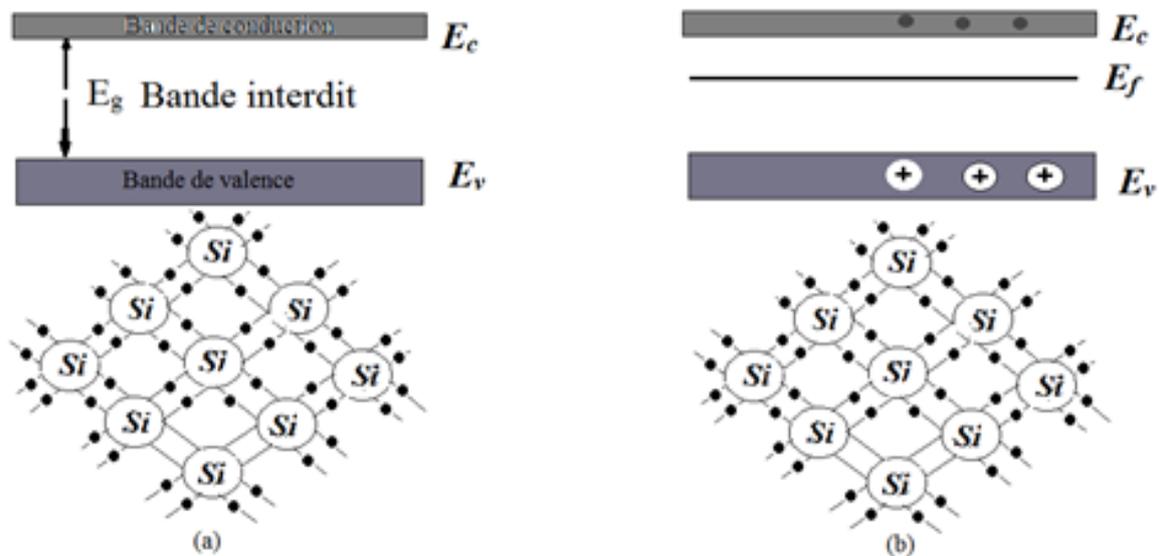


Figure 1.9 : Bandes d'énergies d'un semi-conducteur intrinsèque. (a) Au zéro absolu et (b) à une température ambiante

II.1.2 Semi-conducteur extrinsèque

Ces semi-conducteurs sont d'un grand intérêt technique, car leur conductivité Électrique peut être fortement modifiée par l'adjonction dans leurs structures cristallines D'impuretés spécifiques. Les propriétés électriques étant ainsi déterminées par la présence des Impuretés, on parle de conductivité extrinsèque. L'adjonction délibérée d'impuretés à L'intérieur d'un semi-conducteur intrinsèque est appelée dopage [22,26]

- **Semi-conducteur type N**

Les dopants de type N sont connus comme donneurs (ex: arsenic, phosphore, antimoine,), car ils sont des éléments ou des composés avec cinq électrons de Valence ou plus qui donneront un électron après que les quatre autres forment des liaisons covalentes avec le matériau intrinsèque dans lequel ils ont été placés [28]. Ce dopage augmente la densité des électrons dans le matériau semi-conducteur.

Dans les semi-conducteurs de type N les électrons sont majoritaires et les trous sont minoritaires [29].

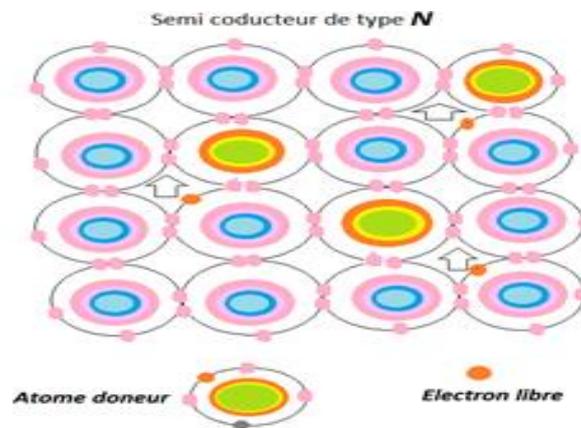


Figure I.10 : Semi-conducteur de type N

- **Semi-conducteur type P**

Les dopants de type P sont connus comme accepteurs (ex : bore, gallium, aluminium, indium), car ils sont des éléments ou des composés ayant trois ou moins d'électrons de Valence et acceptent des électrons, forment des liaisons covalentes avec quatre ou plusieurs de leurs cinq trous [30]. Ce dopage augmente la densité des trous dans le matériau semi-conducteur.

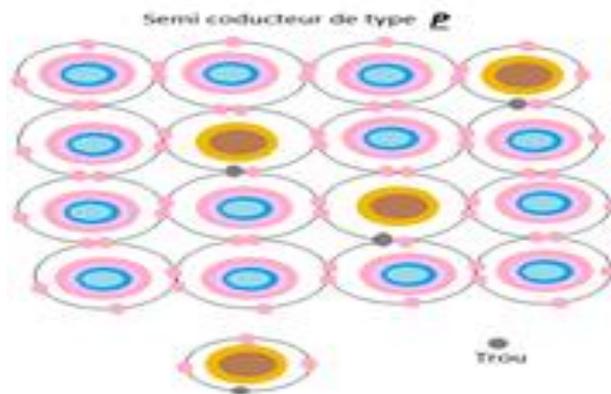


Figure I.11 : Semi-conducteur de type P

II.1.3 Les semi-conducteurs II-VI

Les semi-conducteurs II-VI sont des composés de deux éléments, où A est un élément du groupe II du tableau périodique, tel que : le zinc (Zn), le cadmium (Cd) et le mercure (Hg), et B est un élément du groupe VI : l'oxygène (O), Soufre (S), Sélénium (Se) et Tellure (Te). Tous ces éléments des groupes II et VI peuvent former entre eux des composés : oxydes

(ZnO, CdO), sulfures (ZnS, CdS), séléniures (ZnSe, CdSe), tellurures (Zn Te, CdTe), et Composés HgS, HgSe et Hg Te [31]. Les couches minces formées à partir de semi-conducteurs II-VI à large gap optique présentent un intérêt technique considérable [31].

Tableau I.2 : Extrait du tableau périodique des éléments chimiques (Colonnes II et VI).

IIA	VIB
Be ⁴	O ⁸
Mg ¹²	S ¹⁶
Zn ³⁰	Se ³⁴
CD ⁴⁸	Te ⁵²
Hg ⁸⁰	Po ⁸⁴

II.2 Le sulfure de Cadmium

CdS appartient au groupe II-VI et est un important semi-conducteur de type n qui A température ambiante, sa résistivité assez élevée lui permet d'être utilisé en couche Tampons très minces dans les cellules solaires photovoltaïques poly cristallines bien connues, par ex. Cellules solaires CdTe et CIGS et photo électrochimiques (PEC). Structure cellulaire Les cellules solaires à base de CdS présentent un meilleur piégeage optique et des rendements élevés [32]. Les couches minces formées à partir de semi-conducteurs II-VI à large écart optique ont une signification technique attraction considérable car leur émission s'étend sur les régions spectrales bleues et vertes. Spécifiquement, Les films CdS sont intéressants car leur émission d'écart prédite est très Proche de la sensibilité la plus élevée de l'œil humain [33].

Propriétés physiques et chimiques de Sulfure de Cadmium

Les propriétés Physiques et chimiques de sulfure de cadmium sont regroupées dans le tableau I.3. Formule moléculaire, état physique, point de la fusion, stabilité dans l'eau, stabilité du produit et réactivité, masse moléculaire...etc.

Tableau I.3 : Fiche technique de quelques propriétés physiques et chimiques de Sulfure de Cadmium.

Les propriétés physiques et chimiques de Sulfure de Cadmium [34].	
Nom IUPAC	Monosulfure de cadmium, Cadmium sulfide, Cadmium monosulfide, Cadmium golden, Aurora yellow, Cadmium yellow, greenockite (CdS- α).
Apparence	Cristaux légèrement jaunes ou oranges ou poudre jaune à brune.
Formule moléculaire	CdS
État physique	Solide cristallisé
Densité relative (eau = 1)	4,82 g. cm ⁻³
Masse moléculaire	144,46 g.mole ⁻¹
Point de fusion	1750 °C
Point de sublimation	CdS sublime sous atmosphère d'azote à 980 °C
Solubilité dans l'eau	nulle
L'évaporation à 20°C	est négligeable
Stabilité du produit et réactivité	Ce produit est stable

II.2.1 Propriétés structurales

Structure cristalline de 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 I.12) et la structure hexagonale de la wurtzite (figure I.13). 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-}) [35]. 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 [36].

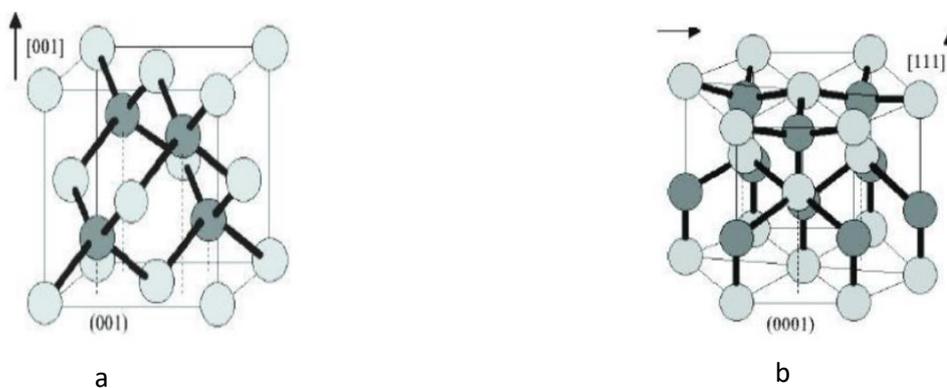


Figure I.12 : Maille blende (a) Maille Wurtzite(b) [37].

Paramètres de la maille

Les paramètres de réseau des semi-conducteurs sont généralement donnés par Diffraction des rayons X (DRX). Le tableau I.4 donne les valeurs des paramètres de grille. Plusieurs auteurs ont rapporté des structures hexagonales et cubiques.

Tableau I.4 : Les valeurs des paramètres de la maille pour la structure hexagonale et cubique du CdS obtenus sous différentes conditions de dépôt.

Structure hexagonale			
a (Å)	c (Å)	c/a	Références
4.058	6.518	1.606	[47]
4.158	6.504	1.564	[48]
4.142 (poudre)	6.722(poudre)	1.623 (poudre)	[48]
4.135	6.704	1.621	[49]
4.168	6.720	1.612	[50]
Structure cubique			
a (Å)	Référence		
5.833	[47]		
5.811	[41]		

II.2.2 Propriétés optiques

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

Tous les films CdS ont une transparence optique très élevée (en général entre 60 et 90%), dans les régions visibles du spectre solaire (520-850) nm, qui permet de les utiliser comme des couches fenêtres dans les cellules solaires (cellules photovoltaïques) [38].

Cependant, ces films sont uniformes, ont une forte adhérence et une excellente transmission dans le spectre visible [39]. La transmission est une fonction de l'épaisseur, du gap, et de la structure de film [40].

Il a été noté une forte limite d'absorption à environ 450 nm qui correspond à un gap de 2.47 eV, approximativement [41]. Si la température du bain augmente, la limite d'absorption des films devient difficile à connaître [41].

Le CdS en couche mince est un matériau à gap optique direct, sa valeur varie entre 2.33 et 2.56 eV [42], ou entre 2.1 à 2.4 eV [42] à différentes températures. Le décalage du gap vers la région bleue de longueur d'onde avec la diminution de la température est étudié dans la référence [43].

Le tableau I.5, montre quelques résultats des caractéristiques optiques, électriques et morphologiques des couches minces de CdS préparés par CBD [44].

Tableau I.5 : Résultats des caractéristiques optiques, électriques et morphologiques des couches minces de CdS préparés par CBD [44].

Numéro de l'échantillon	Résistivité à l'obscurité ($\Omega.cm$)	Résistivité sous l'éclairage (péclai) ($\Omega.cm$) (à 100mWatt/cm ²)	Epaisseur (Å)	Egap (eV)	Tmoy (%) (400-1000) (nm)	Taille de grain (μm)
1	$6,36.10^4$	$2,57.10^2$	910	2,49	61,6	0,148
2	$7,34.10^3$	24, 31	1138	2,5	67,7	0,065
3	$3,63.10^5$	3,42	538	2,41	63, 3	0,068
4	$2,57.10^4$	$1,25.10^2$	1255	2,45	55,4	0,134
5	$1,31.10^4$	59 ,54	1870	2,47	59,8	0,12

II.2.3 Propriétés morphologiques

La morphologie du film est généralement déterminée par la méthode de préparation du film et Le processus de croissance matérielle. De plus, les conditions de réaction spécifiques La solution affecte profondément la morphologie du film [45]. La vitesse de réaction a un effet Elle est déterminante et convaincante pour la morphologie et les propriétés des couches minces de CdS, qui sont Elle est déterminée par la vitesse de décomposition et la concentration en ions du complexe [46]. Ce Le dépôt de CdS se produit par deux mécanismes, ion par ion et cluster par cluster. Ce Différentes réponses des mécanismes de croissance affectent la morphologie et la conformation film de.

Jae-Hyeong Lee [47] a étudié les propriétés morphologiques par MEB du CdS sur différents substrats (figure I.14), 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 I.14.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 I.14.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 I.14.F)

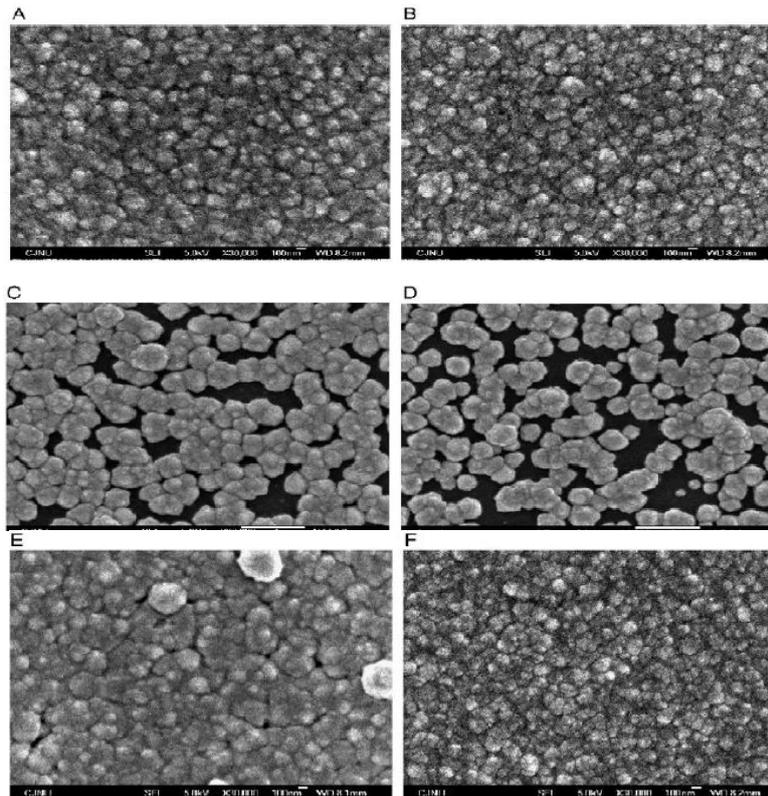
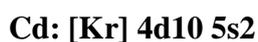


Figure I.13 : Images MEB des films de CdS déposés sur différents Substrats : (A) Verre/CdS, (B) Verre/ITO/Cds, (C) PC/ Cds, (D) PET/Cds, (E) PET/ITO/Cds, (F) Si/Cds.

II.2.4 Propriétés électriques

On rappelle que les structures électroniques du soufre et du cadmium sont :



Les états 3p de Sulfure forment la bande de valence, les états 5s de Cadmium constituent la zone de conduction. Le CdS est un semi-conducteur de type n, son large gap direct le rend le matériau le plus utilisé pour les applications électroniques et optoélectroniques. La bande Interdite est de l'ordre de 2.4 eV, lui permet des transitions verticales entre la bande de valence et la bande de conduction peut changer de 2 eV à 3.8 eV selon les conditions de dépôt, nous verrons l'énergie de gap change avec la taille des cristallites [52].

Dans les films de CdS par CBD, la résistivité est souvent très élevée. Ceci peut être attribué au degré de la stœchiométrie obtenue pour les films. C. Guillen et al ont déposé du CdS sur des substrats de verre et ils ont utilisé le CdSO_4 , la thiourée et l'ammoniaque comme précurseurs chimiques, un pH égal à 11 à une température de 70°C pendant 20 min, et ils ont trouvé, pour un rapport S/Cd de 0.96, une résistivité à l'obscurité égale à $1.5 \cdot 10^8 (\Omega \cdot \text{cm})$ et

une résistivité sous illumination égale à $1.4 \cdot 10^4$ ($\Omega \cdot \text{cm}$). Ce résultat est expliqué par ces auteurs par la grande sensibilité du CdS à l'oxygène adsorbé dans les joints de grains [53]

II.2.5 Applications du CdS en couches minces

Cellules photovoltaïques (photopiles, batteries solaires)

Une compréhension du fonctionnement de base de la jonction p-n dans les cellules Photovoltaïques a commencé à être établie dans les années 1980. Dans le secteur industriel, un certain nombre de sociétés commencent le développement commercial de modules Photovoltaïque à base de CuInGaSe_2 . Parmi celles-ci, Siemens Solar Inc. (SSI), Shell Solar, Est la plus avancée avec actuellement plusieurs modules de 12 V commercialisés (de 5 à 40 W) [54].

Comme nous pouvons le voir sur la figure(I.15.A), ci-dessus (cas du Photopile à base de Cu(InGa) Se_2 , CIGS), il existe six éléments principaux dans la photopile en couches minces, à savoir :

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

Photorésistances

Les photorésistances sont des semi-conducteurs, dont la résistance électrique varie fortement En fonction de l'éclairement auxquels ils sont soumis. Lorsque l'éclairement augmente, la Résistance diminue. Beaucoup de photorésistances sont fabriquées par le CdS et l'ensemble est enrobé dans un matériau transparent et étanche, afin d'éviter que l'humidité ambiante n'en Perturbe la résistance. Le temps de réponse d'une photo résistance est assez grand, de sorte Qu'elle n'est guère utilisable en commutation pour des fréquences supérieures à 1 KHz (I.15.B) [55,56].

Photodiodes

Les photodiodes sont constituées de jonctions P-N qui peuvent être éclairées de l'extérieur. Elle fonctionnant en polarisation inverse, le courant inverse est fonction de l'éclairage (quand L'éclairage augmente, le courant inverse augmente). La photodiode (Figure I.15.C) a une Réponse plus rapide et plus linéaire que les photorésistances, mais leur photo courant inférieure [56].

Photomètre

Dans un photomètre (Figure I.15.E), un matériau est utilisé dans Lumière incidente, des électrons sont libérés ou le matériau change de résistance. CdS, CdSe et CdTe conviennent comme matériaux semi-conducteurs [57].

Teinture et décoration

Une distinction est faite entre les substances colorées, les pigments et les colorants. Le pigment est Composés inorganiques généralement insolubles, par immobilisation dans surface de l'objet. Le CdS est un pigment jaune. Il présente un haut degré de résistance Léger. Peut-être mélangé avec du sélénure de cadmium dans diverses proportions (CdSe ; rouge), sulfure de mercure (II) (HgS ; vermillon), sulfure de zinc (ZnS ; blanc) et Avec le sulfate de baryum ($BaSO_4$; blanc), vous pouvez obtenir beaucoup de couleurs mélangées. Ces pigments sont utilisés dans les peintures, le verre (par ex. feux de circulation), textiles, papier, caoutchouc, matériaux synthétiques (par ex. comme les gilets de sauvetage et les casques de travail), les émaux et les céramiques (Figure I.15.E) [57].

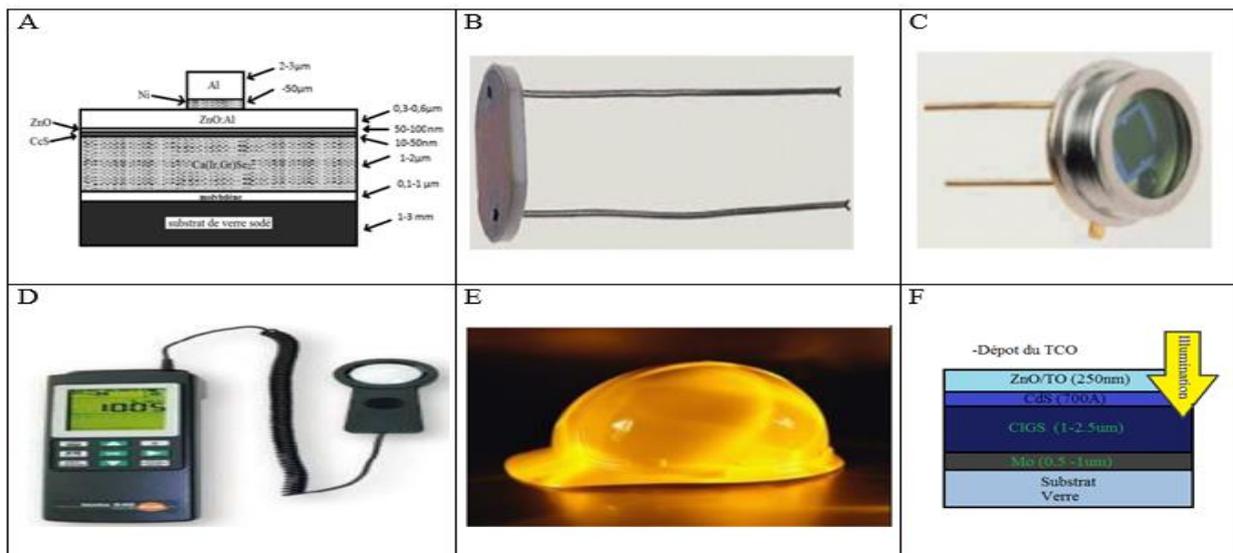


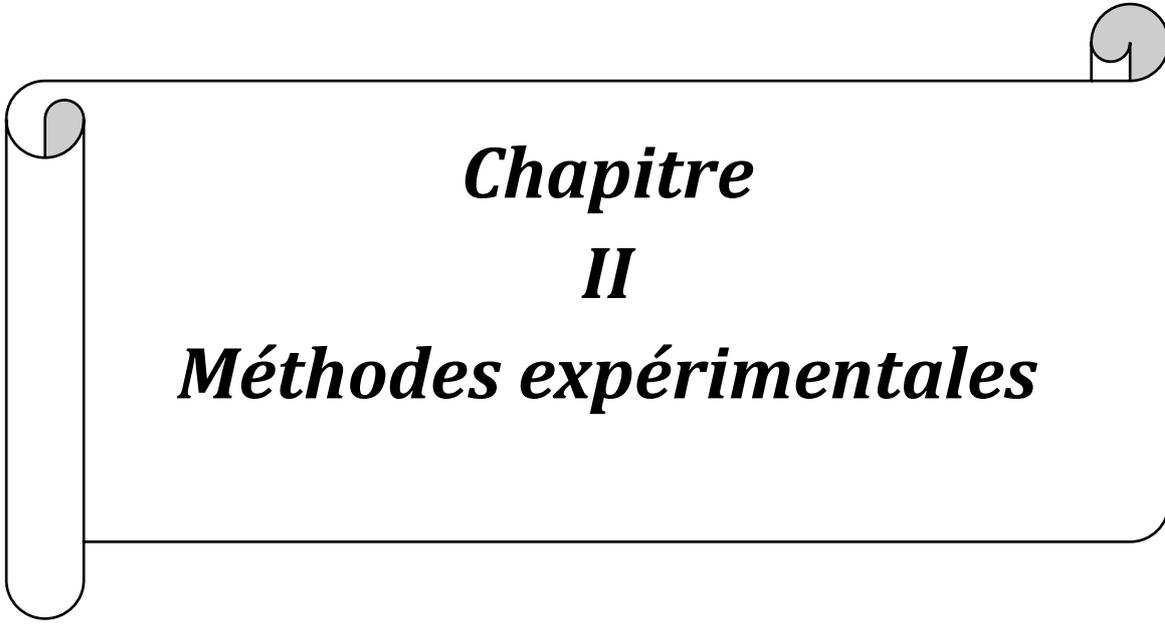
Figure I.14 : A : Schéma simplifié d'une photopile en couche mince de type CIGS [54] .B : Photo résistance à base de CdS [56].C : Photodiode à base de CdS [56].D : Photomètre à base de CdS [58].E : Casque de travail à base de CdS [55].F : Structure d'une cellule solaire à base d'hétérojonction CIGS/CdS.

Références bibliographique

- [1] L. Holland ; « vacuum deposited thin films », Chapman et hall, London (1966).
- [2] O. Daranfed ; «Elaboration et caractérisation de couches absorbantes des cellules solaires en couches minces à base de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ », Thèse de Doctorat, Université Mentouri de Constantine 1 (2013).
- [3] J. Arturo montes de oca_valero « Elaboration du carbure et nitrure de titane par des procédés chimiques et physiques en phase vapeur : caractérisation de la microstructure », Thèse de Doctorat, E.D.S.C –Université Bordeaux- France (2002).
- [4] K.A. Taylor, Thin. Solid. Films. 40 (1977) 189.
- [5] E. Eser, R.E. Ogilvie, K.A. Taylor, J. Vac. Sci. Technol., 15 (1978) 396.
- [6] Y. Jiang, "Pulvérisation cathodique assistée par ordinateur", Thèse de Doctorat, Université de Paris-Sud Centre d'Orsay (1992).
- [7] H. Moualkia « Elaboration et Caractérisation de Couches Minces de Sulfure de Cadmium (CdS) », Thèse de Doctorat, université Mentouri de Constantine (2010).
- [8] B. J. Lokhande, P.S. Patil, M.D, Uplane, Materials Letters 57 (2002) 573.
- [9] P. Roca i Cabarrocas, «Science des materiaux et techniques du reacteur dans le depot par procede plasma rf de photopiles et d'autres dispositifs en silicium amorphe hydrogene » Thèse de Doctorat, Paris VII (1988).
- [10] A. Hafdallah «Étude du Dopage des Couches Minces de ZnO Elaborées par Spray Ultrasonique», Mémoire de Magister université Mentouri-Constantine (2007).
- [11] R.Gheriani «Influence de la proportion de phases dans le domaine de temperatures (400°C–1000°C) sur des films de Ti et Cr, déposés sur des substrats en Aciers», Thèse de Doctorat Université Constantine (2005).
- [12] A. Mennad «les techniques de couches minces et leurs applications » 18 (2015) 713.
- [13] R. Zhai, S. Wang, H.Y. Xu, H. Wang, H. Yan, Materials Letters. 59 (2005)1497.
- [14] M. A. Mahdi, S. J. Kasem, J. J. Hassen, A. A. Swadi, S. K. J.Al-Ani 2(2009)163.
- [15] P. Boulanger, D. Desmettre ; “Les trois voies de l'énergie solaire”, L'énergie Solaire, CLEFS CEA, 44(2001)25.
- [16] K.T.L. De Silva, W.A.A. Priyantha, J.K.D.S, Jayanetti, B.D, Chithrani,W. Siripala, K, Blake, I.M, Dharmadasa , Thin Solid Films.382 (2001) 185.
- [17] B. Bouzidi. « Dépôt par électrodéposition et caractérisation de matériaux destinés à la fabrication des cellules photovoltaïques à base des couches minces ». Mémoire de Master Université de Ferhat Abbas. Sétif1 (2018).
- [18] S. Dennison « Studies of the cathodic electrodeposition of CdS from aqueous solution »38 16 (1993) 2395.
- [19] S.J. Lade, C.D. Lokhande « Électrodéposition of CdS from non-aqueous bath »49 2 (1997)160.
- [20] S.J Lade CD, Lokhandé « études sur l'électrodéposition de films de CdS » 53 3(1998) 239.
- [21] B.Altiokka. A.kiyak yildirim « électrodéposition of CdS thin films ay various pH value » 72 6 (2018)687.
- [22] E. Mooser, « Introduction à la Physique du solide », 1 Ed. Presses polytechniques et universitaires romandes (1993).

- [23] F. Mezrag « Etude des propriétés optoélectroniques et diélectriques des matériaux semi-conducteurs » Thèses de Doctorat Université Mohamed khider Biskra (2012).
- [24] C. Ng –Hélène Ng, physique des semi-conducteurs, 3 Ed. Dunod, (2007)
- [25] C. Kittel, « Physique de l'état solide », Ed. Dunod Université (1983).
- [26] H. Mathieu, « Physique des semiconducteurs et des composants électronique », 4 Ed. Masson (1998).
- [27] A. J. Bard, L. R. Faulkner, John Wiley & Sons Inc. (2001).
- [28] S. Seghiri « Investigation théorique des propriétés fondamentale des composés semi-conducteurs binaires par la méthode FP-LAPW » Mémoire de Master Université Mohamed Boudiaf M'sila (2018).
- [29] A. Atyaoui, « Elaboration de TiO_2 sous forme de couche mince dopée et nanotubulaire : caractérisation électrochimique et performance photocatalytique » Thèses de Doctorat, Université Tunis El manar (2013).
- [30] N. Bouarissa, Optoelectronic properties of $\text{InAs}_{1-x}\text{Px}$ semiconducting alloys, Mater. Sci. Eng. B 86 (2001) 53.
- [31] S. Hariech ; « Elaboration et Caractérisations des Films Minces Chalcogénures à base de Cadmium et de Cuivre pour des Application Photovoltaïques », Thèse de Doctorat Université Constantine 1 (2013).
- [32] S. N. Sharma, R. K. Sharma, K. N. Sood, S. Singh, Materials Chemistry and Physics. 93 (2005) 368.
- [33] A. Ates, M. A. Yildirim, M. Kundakçi, and M. Yildirim, Chinese Journal of Physics. Vol. 45 (2007) 2.
- [34] S. Hariech ; « Elaboration et caractérisation des couches minces de Sulfure de cadmium (Cds) préparées par bain chimique (CBD) » mémoire de magister Université Mentouri de Constantine (2009).
- [35] I. N. Orgorodnikov, V. A. Pustovarov, V. S. Chermnykh « Optics and Spectroscopy » 95 2 (2001) 413.
- [36] V. Albe « Nanocristaux semiconducteurs : effets de confinement, de forme et de dopage » Thèse de Doctorat, Université Montpellier II, Sciences et Techniques du Languedoc (1997).
- [37] R. Castro- Rodriguez, A. I. Oliva, V. Sosa, F. Caballero- Briones, J. L. Pena- Appl. Surf. Sci. 161, (2000) 340.
- [38] E. Çetinörgü, C. Gümüş, R. Esen, Thin Solid Films. 515 (2006) 1688.
- [39] M. Dhanam, R. Balasundrprabhu, S. Jayakumar, P. Gopalakrishnan, M.D. Kannan, Phys. Status Solide. (a) 191 (1) (2002) 149.
- [40] O. Vigil-Galan, A. Morales-Acevedo, F. Cruz-Gandarilla, M.G. Jimenez Escamilla, J. Aguilar-Hernandez, G. Contreras-Puente, J. Sastre-Hernandez, E. Sanchez-Meza, M.L. Ramon-Garcia. Thin Solid Films, 515 (2007) 608.
- [41] T. Minemoto, J. Julayhi. Curr. Appl. Phys. 13 (2013) 103.
- [42] M.A. Contreras, M.J. Romero, B. To, F. Hasoon, R. Noufi, S. Ward, K. Ramanathan. Thin Solid Films. 403 (2002) 204.
- [43] P. Baranski, V. Klotchkov, I. Potykévitch, Aide-mémoire, Deuxième partie, Editions de Moscou, (1978).
- [44] M.T.S. Nair, P.K. Nair, R.A. Zingaro, E.A. Meyers, J. Appl. Phys. 75 (3) (1994) 1557.
- [45] 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.
- [46] N. D. Betenkov, V. P. Medvedev, A. S. Zhukovskaya, G. A. Kitaev, Sov: Radiochem 20 (1979) 524.
- [47] Natalia S. Kozhenikova, Andrey A. Rempel, Frank Hergert, Andreas Magerl. Thin Solid Films 517 (2009) 2586.
- [48] A. E. Rakhshani, and A. S. Al- Azab. J. Phys: Condens, Mater 12 (2000) 8745.
- [49] K. Ranchandran, P. Philominathan. Applied Surface Science 255 (2009) 5736.
- [50] S. Prabahar, M. Dhanam. Journal of Crystal Growth 285 (2005) 41.
- [51] S. P. Modal, H. Mullik, T. Lavanya, H. Dhar, and K. Ray. Journal of Applied Physics 102 (2007) 064305.
- [52] A. Akkari « synthèse et caractérisation physico-chimique de couches minces de sulfure d'étain en vue de leur utilisation dans des dispositifs photovoltaïques, Montpellier » thèses de doctorat Université de Montpellier II, (2011).
- [53] S. Benghabrit ; « Elaboration et caractérisation de couches minces Cds par bain chimique CBD pour application photovoltaïque » Thèse de Doctorat Université des Sciences et de la Technologie Mohamed Boudief Oran (2015).
- [54] Li Wenyi, Cai Xun, Chen Qiulong, Zhou Zhibin, Materials Letters. 59 (2005) 1.
- [55] M. Ishimura, F. Goto, E. Arai, J. Appl. Phys. 85, (1999) 7411.
- [56] C.Y. Yeh, Z.W. Lu, S. Froyen, A. Zunger, Phys. Rev. B 46 (1992) 10086.
- [57] J.N. Ximello-Quiebras, G. Contreras-Puente, J. Aguilar-Hernández, G.Santana-Rodriguez, A. Arias-Carbajal Readigos, Solar Energy Materials & Solar Cells 82 (2004) 268.
- [58] Gary Hodes, Chemical Solution Deposition of Semiconductor Films, New York, 2002.
- [59] O. Demelo, L. Hernandez, O. Zelaya Angel, R. Lozada- Morales and M. Becenil. Appl. Phys. Lett. 65 (10), (1994) 1278.



Chapitre
II
Méthodes expérimentales

Dans ce chapitre, nous aborderons les conditions expérimentales et les techniques d'élaboration utilisées pour l'électrodéposition des couches minces de CdS. Les méthodes utilisées pour caractériser les couches minces de CdS sont :

- la voltampérométrie cyclique (VC)
- Spectroscopie UV-Visible (UV).
- Spectroscopie infrarouge (IR).
- Microscopie à force atomique (AFM).
- Microscopie électronique à balayage (MEB)
- Diffractométrie de rayons X (DRX).

II. 1 Dispositifs électrochimiques

Le montage expérimental que nous avons utilisés (Figure II.1) est constitué d'une cellule électrochimique à trois électrodes reliées et contrôlées par un Potentiostat/Galvanostat (PGZ301, Radiometer Analytical) piloté par un ordinateur qui enregistre les données. La température de l'électrolyte est contrôlée pendant l'électrodéposition à l'aide d'un bain thermostat. On peut ainsi reconstituer les courbes du dépôt pour les deux techniques électrochimiques utilisées : voltampérométrie cyclique (VC) et chronoampérométrie (CA). La cellule et les électrodes sont reliées directement au VoltaLab (Figure II.1).

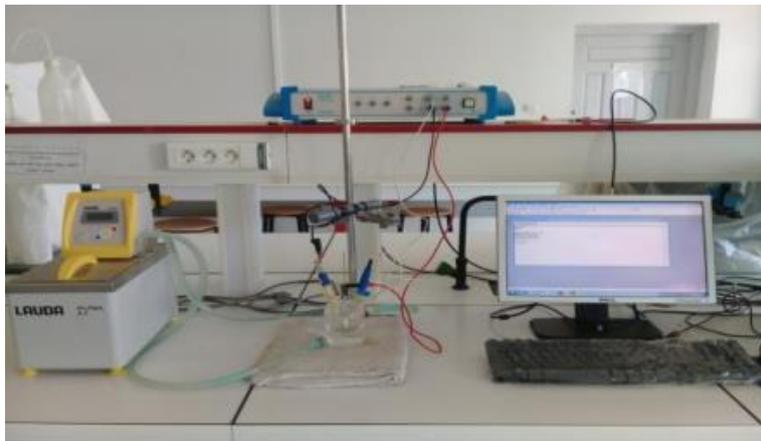


Figure II.1 : Représentation schématique du dispositif expérimental utilisé pour l'élaboration des couches minces de CdS.

II.1.1 Cellule électrochimique :

Les expériences électrochimiques ont été réalisées dans une cellule en verre PYREX d'une capacité de 75 ml à trois électrodes (Figure II.2). Dans lequel plongent les trois électrodes utilisées (travail, auxiliaire et référence) comme illustré dans la figure (II.1).

La cellule a des parois doubles et un couvercle en verre avec quatre Un trou qui permet le passage des trois électrodes, la température de l'électrolyte est Utilisez un bain à température constante pour la maintenir constante (Figure (II.1)).

II.1.2 Les électrodes

Les trois électrodes sont :

L'électrode de référence : c'est l'électrode 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 : Hg/Hg₂Cl₂/KCl) dont le potentiel standard par rapport à l'Electrode Normale à Hydrogène à 25°C est égal à + 0.244 V/ENH.

La contre électrode (Electrode auxiliaire) : (anode ou contre électrode) est une file de platine (Pt). Le montage électrochimique consiste à connecter des électrodes à un Potentiostat Galvanostat (VoltaLab 40 PGZ 301) interfacé avec un micro-ordinateur Équipé du logiciel Volta master 4.

L'électrode de travail : Les dépôts de CdS sont effectués sur des substrats en verre recouvert d'une couche conductrice d'oxyde d'étain (SnO₂) dopé par l'indium (I) nommé communément ITO. La surface active de ITO est de 1×2 cm² avec une résistance qui varie entre 10 et 20 Ω/cm².

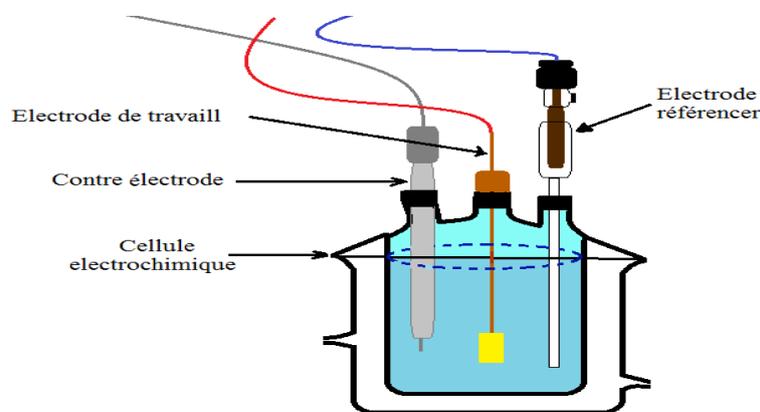


Figure II.2 : Schéma du système utilisé pour les différents types de dépôt.

II. 2 Préparation des substrats :

Avant de faire les dépôts sur l'ITO, Les substrats, leur nettoyage est donc une étape très importante : il faut éliminer toute trace de graisse ou de poussière (élimination des contaminations organiques) et vérifier que la surface du substrat ne comporte, ni rayures ni

défaut de planéité. Ces conditions sont indispensables à la bonne adhérence du dépôt sur le substrat. Les étapes de nettoyage de nos substrats sont les suivants :

- Lavage pendant 10 min dans un bain d'acétone (CH_3COCH_3) activé aux ultrasons.
- Lavage pendant 10 min dans un bain du méthanol (CH_3OH) activé aux ultrasons.
- Rinçage pendant 10 min dans un bain à l'eau distillé et finalement ils sont séchés à l'air.

II. 3 Bain d'électrodéposition

L'électrodéposition de CdS a été réalisée dans une cellule électrochimique d'une capacité de 50 ml en bain chlorure. 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.

	Nom	Formule Chimique	Concentration
Composition du bain	chlorure de cadmium	$\text{CdCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0.01 M
	thiosulfate de sodium	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	0.1 M
Conditions Expérimentales	PH	1.5	
	Température ($^{\circ}\text{C}$)	65	
	temps de dépôt (min)	10	
		20	
		30	
		40	
	Potentielle (V/ECS)	-0.6	
-0.7			
-0.8			
-0.9			
Contre électrode	Fil de platine		
Electrode de travail	Substrat d'ITO		

II.4 Techniques et dispositifs électrochimiques

Les techniques électrochimiques utilisées pour réaliser ces travaux sont la voltamétrie cyclique et la chronoampérométrie.

II. 4. 1 Voltammétrie cyclique

La voltamétrie cyclique est une technique électrochimique basée sur des mesures de flux de courant dû à la réduction ou à l'oxydation des composés d'essai présents en solution. Elle permet de mesurer l'effet de la différence de potentiel entre deux électrodes spécifiques. Un grand nombre de composés peuvent être identifiés et mesurés quantitativement, et des études ont impliqué des réactions chimiques de ces composés [1].

La voltamétrie cyclique est une méthode pour étudier la réversibilité du transfert d'électrons. On trace sur la même voltamétrie (Voltammogramme) les courbes d'oxydation et de réduction. L'aspect général de cette classe de Voltammogramme et les principales grandeurs caractéristiques sont représentés dans la Figure II.4 [2].

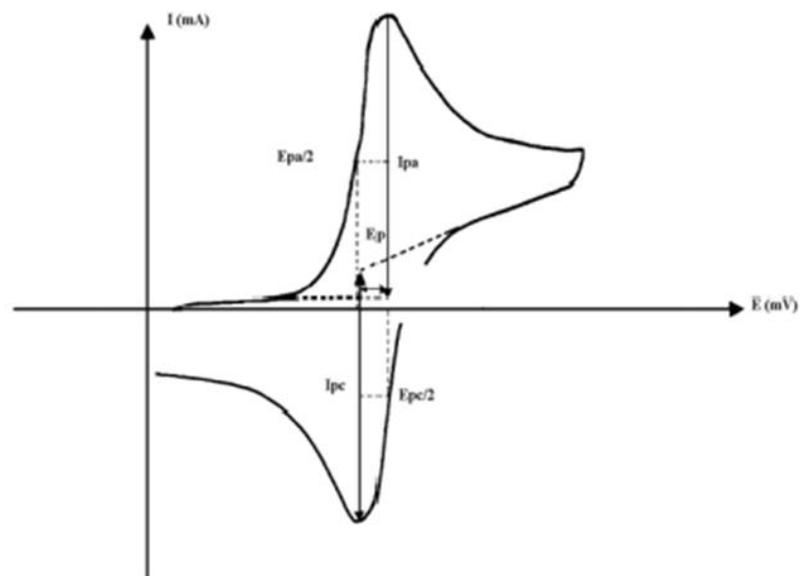


Figure II.3 : L'allure générale de la courbe voltampérométrique et ces grandeurs caractéristiques [2].

Les courants de la voltamétrie cyclique sont les suivants :

I_{pa} , I_{pc} : courants de pic anodique et pic cathodique.

E_{pa} , E_{pc} : potentiels de pic anodique et pic cathodique.

$E_{pa/2}$, $E_{pc/2}$: potentiels à mi-hauteur des pics anodiques et cathodiques.

ΔE_p : différence de potentiel entre E_{pa} et E_{pc} .

II. 4. 2 Chronoampérométrie

La chronoampérométrie est une méthode électrochimique qui consiste à appliquer ou Fixer un potentiel et mesurer le courant en fonction du temps. Cette méthode propose une L'accent est mis sur le processus de formation d'une nouvelle étape, en particulier Dans le cas de dépôts métalliques, il peut être clairement mis en évidence Phénomènes quantitatifs (transitoires) (utilisant des modèles théoriques) Nucléation suivie d'une croissance cristalline [3]. Dans le cas d'un système rapide commandé par Diffusion, l'expression du courant en fonction du temps est donnée par l'équation de Cottrell [4].

$$i = nFC \left(\frac{D}{\pi t} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{II.1})$$

Avec :

- i : Densité du courant appliquée (A/cm²).
- n : Nombre d'électrons d'échange.
- f : Constante de Faraday (96500 C/mol).
- D : Coefficient de diffusion (cm²/s).
- c : Concentration (mol/cm³).
- t : Temps (s).

Les courbes courant-temps tridimensionnelles de germination (Figure II.5) consistent en trois Régions séparées [5,6] :

Zone 1 : Correspond à la charge de la double couche électrique et au temps nécessaire pour la formation des premiers germes (nucléés).

Zone 2 : Correspond à la croissance de ces germes ainsi formés.

Zone 3 : Correspond au fait que la diffusion des ions dans la solution devient l'étape limite pour la réaction.

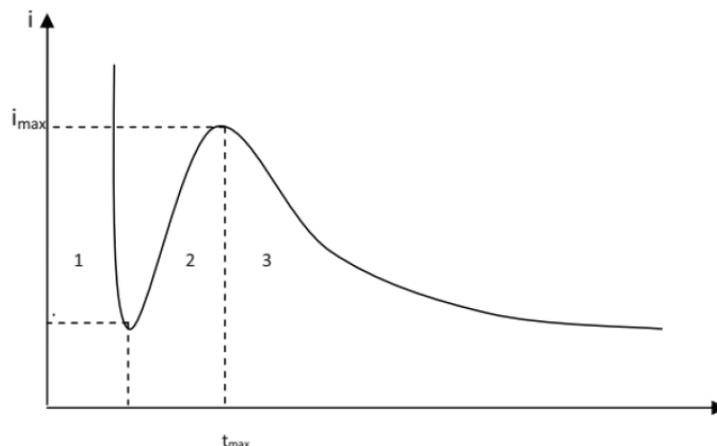


Figure II.4 : Schéma théorique de la courbe courant-temps pour la germination tridimensionnelle [7].

II.5. Techniques de caractérisation

Un matériau doit être compris pour le caractériser, c'est-à-dire analyser ses propriétés. Il existe de nombreuses techniques de caractérisation des matériaux qui reposent sur différents principes physiques sous-jacents. Nous présentons ci-dessous les techniques de caractérisation que nous utilisons dans nos travaux.

II.5.1 Caractérisation optique par la spectroscopie UV-Visible (UV)

Afin d'examiner les propriétés optiques de CdS, nous avons eu recours à la technique de la spectroscopie UV-Visible (UV). Les résultats UV-Visible (UV) ont été réalisés à l'université de Bordj Bou Arreridj UV-1900i SHIMADU.



Figure II.5 : la Spectroscopie UV-Visible(UV)

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 du 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 de photons de 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 [8].

A partir du spectre UV-Vis, les valeurs de la largeur de bande interdite (gap) et de l'indice optique peuvent être déterminées. Les courbes de transmission et d'absorption des couches minces étudiées ont été mesurées à l'aide d'un spectrophotomètre d'enregistrement à double

faisceau UV-Vis modèle UV-1900i PC-SHIMADZU, qui fonctionne comme indiqué sur la Figure II.5. Contrôlé par ordinateur, il peut balayer entre 200 nm et 800 nm.

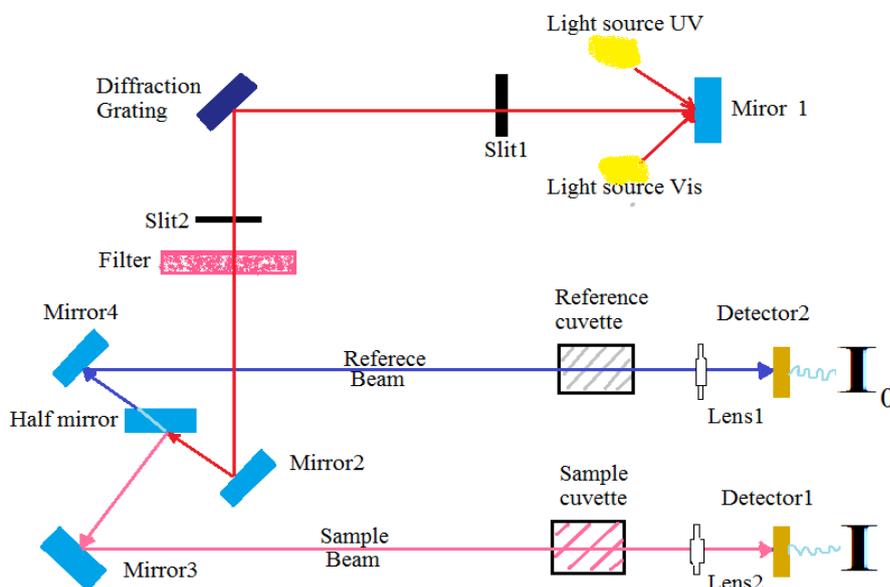


Figure II.6 : le principe de fonctionnement d'UV-visible

II.5.2 Caractérisation électromagnétique par la spectroscopie infrarouge (IR) FTIR

La spectroscopie infrarouge est une méthode analytique qui permet d'identifier la nature des liaisons chimiques d'une molécule ou bien de quantifier les composants d'un produit. Cette spectroscopie repose sur l'étude de spectres d'absorption créés lors de l'interaction de rayonnements infrarouges avec les molécules de l'échantillon étudié [9].

Le principe du FTIR repose sur l'absorption du rayonnement infrarouge lorsque la longueur d'onde (l'énergie) du faisceau est égale à l'énergie de vibration de la molécule. Le domaine infrarouge entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} ($2.5 - 25\ \mu\text{m}$) correspond au domaine d'énergie de vibration de la plupart des molécules (infrarouge moyen). Cependant, certaines molécules ne donnent pas lieu à une absorption infrarouge, c'est le cas par exemple des molécules diatomiques homonucléaires (N_2 , O_2 , etc.) car leur moment dipolaire est nul.

Il existe deux principaux types de vibrations : les élongations (stretching) le long de l'axe de la liaison, et les déformations (bending) occasionnant une modification de l'angle entre deux liaisons adjacentes, dans le plan ou hors du plan. Ces élongations et déformations peuvent être symétriques ou asymétriques [10].

La spectroscopie infrarouge repose sur l'absorption du rayonnement électromagnétique par l'échantillon, il est possible de déterminer la partie du rayonnement que l'échantillon absorbe en mesurant ce qui a été transmis. Cette radiation électromagnétique est découverte en 1800 par Frédéric Wilhelm Herschel, le domaine infrarouge s'étend de 0,8 à 1000 μm (10 à 12500 cm^{-1}). Il est situé entre la région du spectre visible et micro-onde, peut être divisé en trois catégories selon les longueurs d'onde :

- Le proche infrarouge entre 0,8 et 2,5 μm (4000 - 12500 cm^{-1}).
- Le moyen infrarouge entre 2,5 et 25 μm (400 - 4000 cm^{-1}).
- Le lointain infrarouge entre 25 et 1000 μm (10 - 400 cm^{-1}).

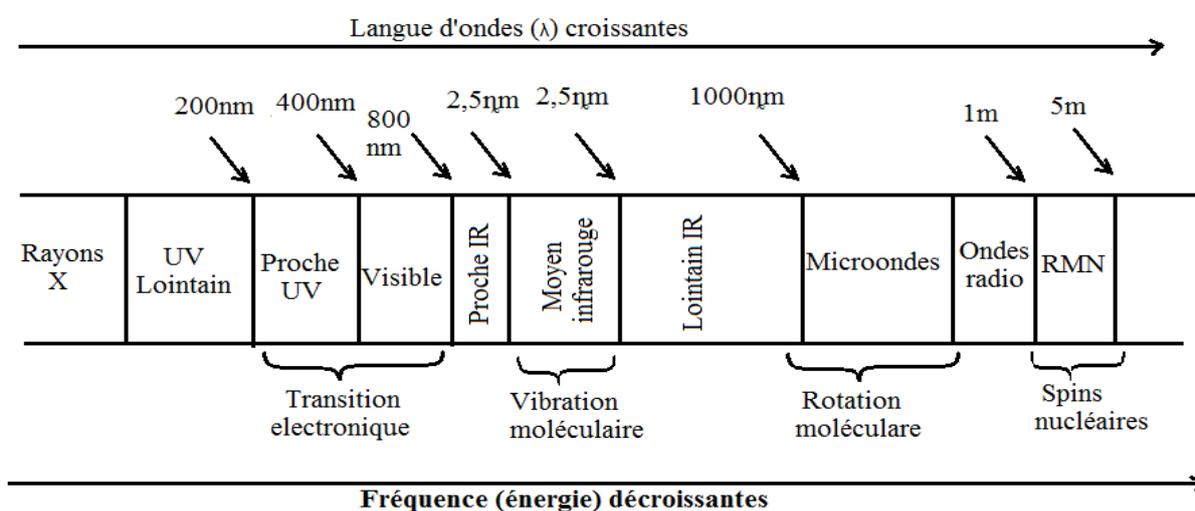


Figure II.7 : Domaines de l'IR dans le spectre électromagnétique.

Suivant ces régions, des phénomènes différents sont observés en spectroscopie IR [11] :

- En proche infrarouge le plus énergétique peut provoquer les vibrations complexes (harmoniques, combinaisons).
- Le moyen infrarouge peut être utilisé pour étudier les vibrations et les rotations des molécules, cette région la plus riche en informations sur les structures des composés examinés.
- L'infrarouge lointain, faible énergie, peut être utilisé pour étudier les rotations des molécules.

Le rayonnement IR émis par la source polychromatique n'est généralement pas assez énergétique pour provoquer des transitions électroniques, mais il induit des transitions entre les niveaux d'énergie vibrationnelle et rotationnelle [12].

II.5.3 Caractérisation morphologique par la microscopie à force atomique (AFM)

Pour examiner les caractéristiques morphologiques de CdS, nous avons utilisé des techniques de microscopie à force atomique (AFM).

Les images AFM ont été réalisées à l'université de Sétif en utilisant un microscope de type MFP 3D Asylum Research Instrument en mode contact avec une fréquence de résonance moyenne de la pointe de 0.5 Hz/s. La microscopie à force atomique (AFM) nous a permis de visualiser la topographie surfacique des films déposés jusqu'à des détails micrométriques, ainsi d'avoir une estimation sur l'évolution de leurs rugosités au cours des différentes étapes de préparation et de fonctionnalisation des électrodes. Le mode de fonctionnement de l'AFM repose essentiellement sur le balayage de la surface de l'échantillon par une pointe fixée sur le bras d'un levier flexible. Le système pointe-levier peut être déplacé suivant les directions X, Y et Z. Sous l'action de forces de types Van der Waals, électrostatique, magnétique, chimique ...etc., le levier peut être défléchi. Afin de mesurer la déflexion du levier, une diode laser est utilisée. Le faisceau Laser émergeant de la diode est focalisé sur l'extrémité du levier puis il est réfléchi vers le photo-détecteur. De ce fait, la déflexion du levier provoque un déplacement du faisceau réfléchi [13].

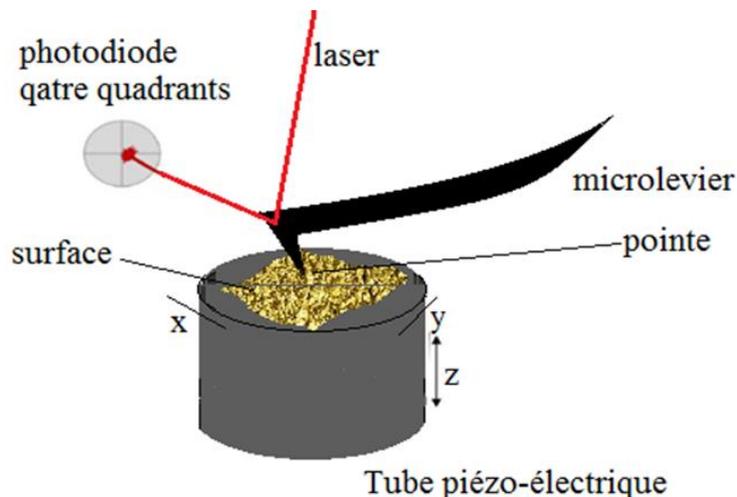


Figure II.8 : Principe d'un microscope à force atomique.

II.5.4 Microscopie 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.9 illustre le schéma de principe d'un MEB, ou 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 [7].

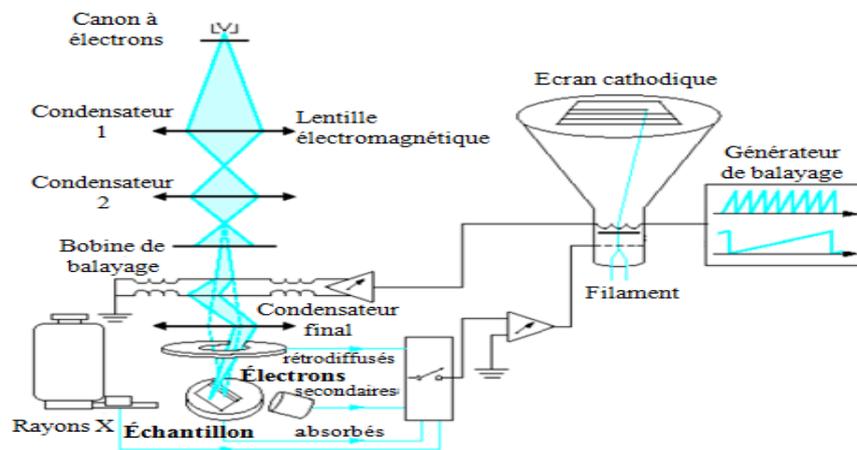


Figure II.9 : Schéma général de la microscopie électronique à balayage [7].

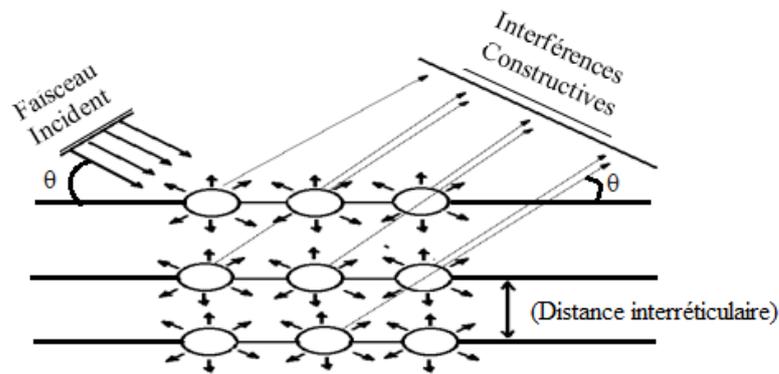
II.5.5 Caractérisation structurale Diffraction de rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X (DRX) est une technique d'analyse structurale non destructive. Elle a une grande sensibilité aux paramètres de cristallisation de l'échantillon, et sa longueur d'onde est de l'ordre de la distance interatomique. Par conséquent, son utilisation dans diverses géométries constitue un outil important pour la caractérisation des structures en couches minces [14]. Le principe de la méthode consiste à envoyer un faisceau de rayons X sur l'échantillon et à enregistrer l'intensité du faisceau réfléchi par le plan de maille du premier plan de l'échantillon. Les rayons réfléchis sont en phase et produisent un pic sur le diffractomètre enregistré (Figure II.8). 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 [15] :

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

Avec :

- d_{hkl} : La distance entre les plans (hkl) d'un réseau cristallin
- θ : L'angle entre le faisceau de rayon X.
- n : L'ordre de la réflexion.
- λ : Longueur d'onde.



. *Figure II.10 : Loi de Bragg donnant des directions où les interférences sont constructives*

Les informations sur la cristallographie peuvent être dérivées des spectres de rayons X. Connaître l'état de contrainte, le taux de cristallisation et la taille des cristallites de l'échantillon (ou taille d'un grain). Généralement, la taille des cristallites est mesurée par. Selon la relation de Scherrer classique [16], la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction est :

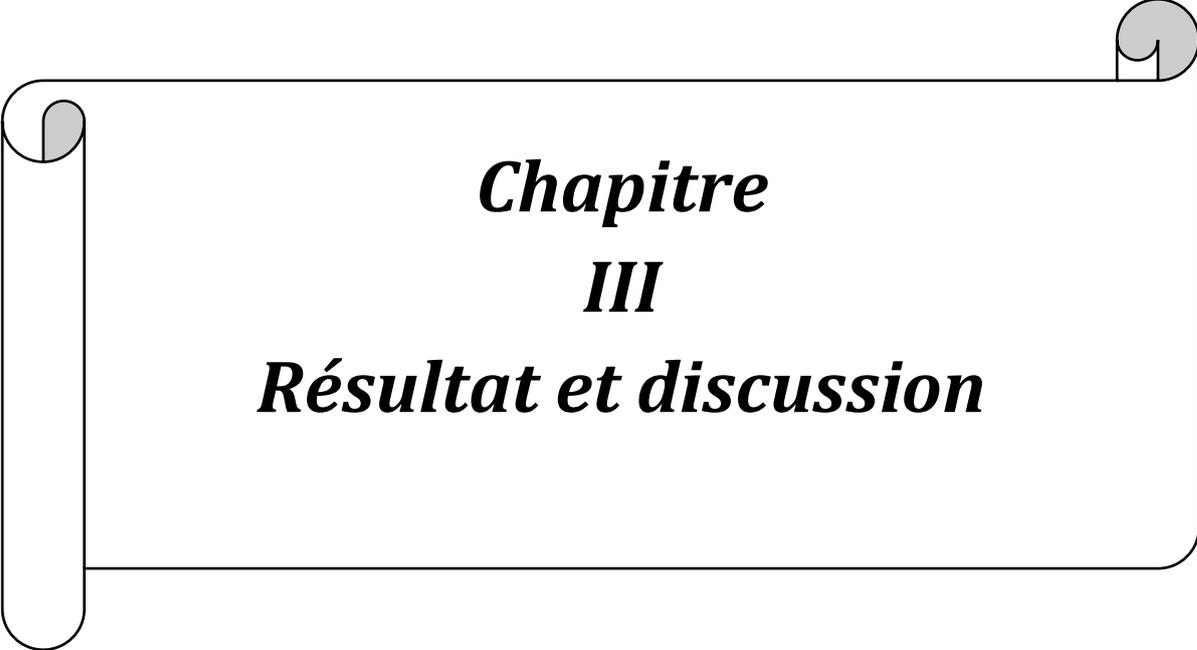
$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (\text{II.3})$$

Où :

- D : taille moyenne des cristallites (nm).
- β : 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.
- λ : Longueur d'onde des rayons X.
- θ : Angle de diffraction.

Références bibliographiques

- [1] A. Tallec, Electrochimie organique : Synthèse et mécanismes, Edit. Masson, (1985).
- [2] A. J. Bard, L. R. Faulkner, Electrochimie : Principes, methods et applications, Edit. Masson, (1983).
- [3] B. Trémillon, Electrochimie Analytique et Réaction en Solution, Tome 2, édition Masson, Paris (1993).
- [4] C. M. A. Brett, A. M. O. Brett, Electrochemistry: Principles, Methods and Applications. Oxford University Press Inc, New York (1994).
- [5] Y. Castrillejo, M. R. Bermejo, A. I. Barrado, R. Pardo, E. Barrado, A. M. Martinez, Electrochim. Acta. 50 (2005) 2047.
- [6] Y. Castrillejo, M. R. Bermejo, E. Barrado, A.M. Martinez, Electrochim. Acta. 51 (2005) 1941.
- [7] M.R. Khelladi, « Etude des mecanismes de l'electrodeposition des alliages Co-Cu sur un substrat semi-conducteur »Thèse de Doctorat, Université de Ferhat Abbasse-Setif, Algérie(2012).
- [8] Handbook of instrumental techniques for analytical chemistry, Edit. Frank A. Settle, Edit. Prentice Hall, U.S.A, (1997).
- [9] C. Levasseur-Garcia, D. Kleiber, O.Sure « Utilisation de la spectroscopie infrarouge comme élément d'aide à la décision pour la gestion du risque fongique et mycotoxique » Université de Toulouse INPT École d'ingénieurs de Purpan Département sciences agronomiques et agroalimentaires.
- [10] M. Gueye «Caractérisation par infrarouge à transformée de Fourier des réactions chimiques entre post-décharges et précurseurs organosiliciés: cas du 3-aminopropyltriethoxysilane(APTES) » Thèse De Doctorat, Université de Lorraine(2016).
- [11] C. Daher. « Analyse par spectroscopies Raman et infrarouge de matériaux naturels Organiques issus d'objets du patrimoine : méthodologies et applications ». Thèse de Doctorat, Université Pierre et Marie Curie. Paris, 2012.
- [12] Emil Biémont. Spectroscopie moléculaire, structures moléculaires et analyse Spectrale. De Boeck Université. Bruxelles, 2008.
- [13] S. Decossas, Thèse de Doctorat. Université Grenoble 1 (Joseph Fourier), France (2001).
- [14] B. D. Cullity, Elements of X-ray Diffraction, 2nd édition, Addison-Wesley, Reading,MA, (1978).
- [15] J. Peng, « Détermination des contraintes résiduelles dans des revêtements par diffraction des rayons X en faible incidence »Thèse de Doctorat, ENSAM de Paris, France (2006).
- [16]B. Robotin, A. Ispas, V. Coman, A. Bund, P. Ilea, Waste Management 33 (2013). 2386.



***Chapitre
III
Résultat et discussion***

Dans ce troisième chapitre nous allons présenter et interpréter l'essentiel de nos résultats expérimentaux concernant l'élaboration des films minces sur le verre conducteur de type ITO, et nous exposons les résultats obtenus sous forme des courbes et d'images, obtenus grâce aux méthodes de caractérisation : électrochimique (VC et CA), électromagnétique (IR), structurale (DRX), morphologique (AFM, MEB), optique (UV-Visible).

III.1. Caractérisation électrochimique

III.1.1 Voltampérométrie cyclique (VC)

Les résultats de l'analyse voltampérométrique, sont représentés sur des voltampérogrammes cycliques qui désignent l'évolution de l'intensité du courant (i) en fonction du potentiel appliqué (E). Une étude préliminaire menée par la voltampérométrie cyclique (VC) a été consacrée au comportement électrochimique de notre substrat d'ITO. En effet, la figure III.1 montre un Voltampérogramme typique d'ITO immergé dans deux bains électrolytique qui contient seulement 0.1 M de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ et HCl (électrolyte de support), l'ajout de HCl est pour fixer le pH de l'électrolyte à 1.5 et la vitesse de balayage est 10 mV/s.

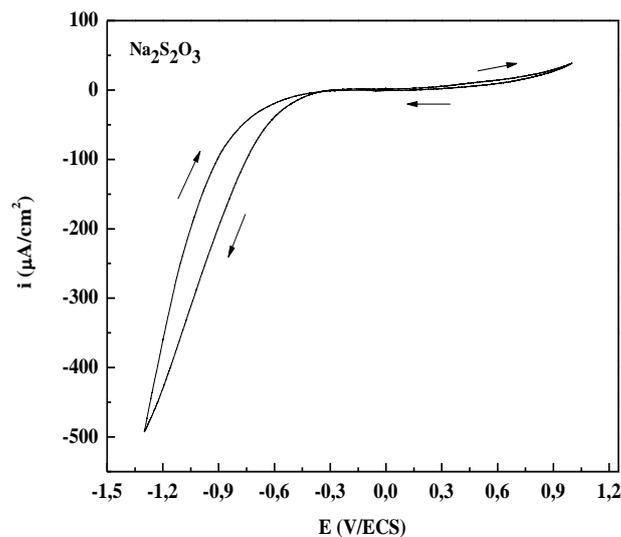


Figure III.1. Voltampérogramme du substrat d'ITO plongé dans deux électrolytes support contenant : 0.1 M de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ et HCl avec $v=10$ mV/s et $\text{pH}=1.5$.

Vu l'absence de l'ion métallique Cd^{2+} , on constate deux courants, un cathodique (i_c) et un autre anodique (i_a). Ce dernier est dû au dégagement de l'oxygène (O_2) autour de + 0.8 V/ECS. Un grand courant cathodique est observé à un potentiel autour de - 0.8 V/ECS, attribué au dégagement de l'hydrogène (H_2). Ceci indique clairement la présence inévitable de cette réaction concurrente lors de l'électrodéposition en solution aqueuse [1]. On constate donc que le substrat d'ITO est stable dans un domaine de potentiel allant de + 0.8 V/ECS jusqu'à - 0.8 V/ECS.

Après l'ajout des ions électroactive de Cd^{2+} , dans une gamme allant de + 1 V/ECS jusqu'à - 1.3 V/ECS, avec une vitesse de balayage de $V_b = 10$ mV/s à température ambiante (25°C), les voltamogrammes correspondant est présentés sur la Figure III.2. A première vue on observe un large pic de réduction qui apparaît à un potentiel d'environ - 0.7 V/ECS indique clairement la déposition du cadmium métallique et par la suit la formation d'une couche mince de sulfure de cadmium (CdS) sur la surface de notre substrat ITO.

On observe aussi un pic anodique à un potentiel d'environ + 0.8 V/ECS, qui est précédé par le palier de diffusion dans un milieu basique ceci montre que la réduction se fait en plusieurs étapes et en processus mixte électrochimique et chimique.

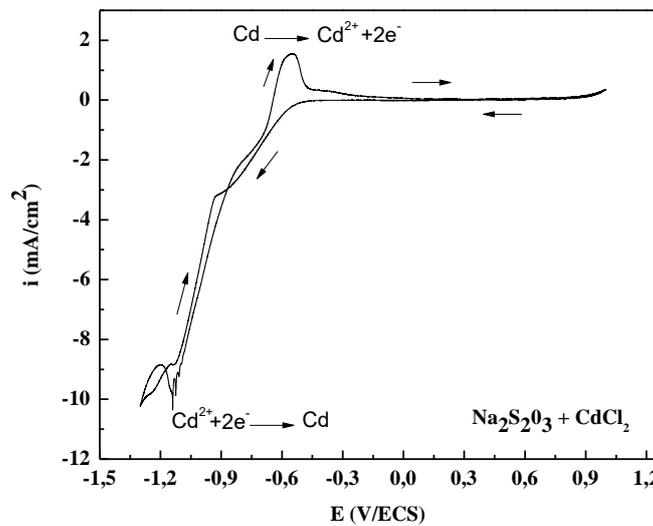
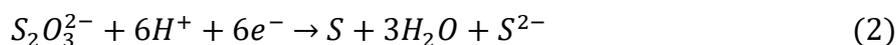


Figure III.2. Voltampéromogramme de substrat ITO plongé dans l'électrolyte contenant : 0.01M $CdCl_2$ + 0.1 $Na_2S_2O_3$, à $V= 10$ mV/s et $pH =1.5$.

On remarque aussi, la présence d'un croisement des branches cathodique et anodique à un potentiel $E = - 0.9V/ECS$, ceci est typique de la formation d'une nouvelle phase sur l'électrode d'ITO. Egalement, cela indique que le processus de dépôt de CdS se réalise par l'intermédiaire d'un phénomène de nucléation suivie par une croissance cristalline [2].

Mécanise de formation de CdS

Le mécanisme de formation de CdS par électrodéposition est donné par les quatre réactions électrochimiques suivantes :



III.1.2 Chronoampérométrie (CA)

En exploitant les résultats de la voltampérométrie cyclique (VC) nous avons pu choisir les meilleurs paramètres (le potentiel à appliquer pour la déposition) qui nous permettent la formation des films de bonne qualité. Cette méthode a été employée pour la méthode de caractérisation électrochimique lors de la déposition de sulfure de cadmium (CdS) et simultanément comme une technique appropriée pour étudier les mécanismes de phénomène de nucléation-croissance électrochimiques.

L'étude de la chronoampérométrie dans (CA) à différents potentiels (-0.6, - 0.7, - 0.8 et - 0.9 V/ECS) pour un temps de déposition de 20 min à pH=1.5 et toujours dans les conditions de déposition électrochimique est présentée dans la Figure III.3.

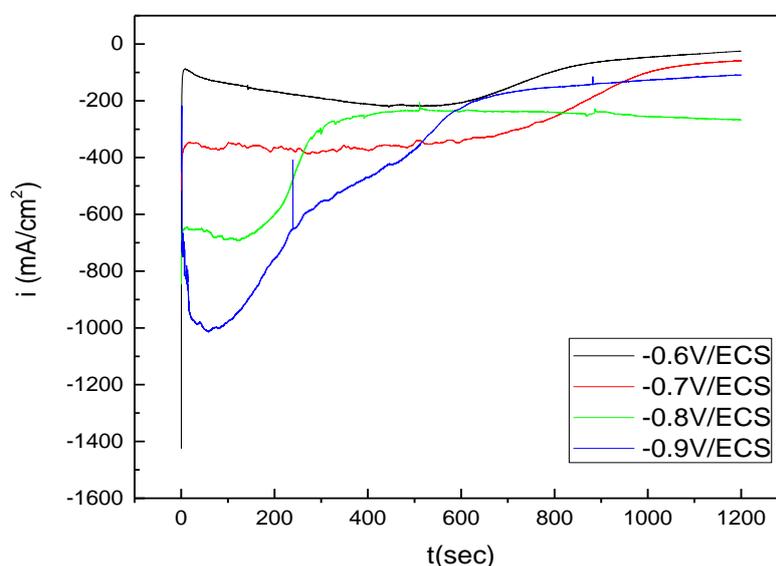


Figure III.3. Chronoampérométrie lors de la déposition de CdS sur la surface d'ITO à différents potentiels appliqués pour l'électrodéposition de : 0.01M CdCl₂ + 0.1M Na₂S₂O₃, pH=1.5 pour un temps de 20 min.

On observe que le Chronoampérométrie se subdivise en deux parties :

- ✚ **La première partie :** la courbe affiche une remontée du courant qui se poursuit de façon arquée avant de se stabiliser.
- ✚ **La deuxième partie :** sous forme d'un palier pour un temps assez important dans tout le processus indiquant l'établissement d'un régime diffusiel qui régit phénomène de croissance du film obtenu.

Il y a une partie absente dans cette courbe, qui commence dès le début du processus jusqu'au début de la montée du courant correspond à la décharge de la double couche (DC) et au temps nécessaire pour former les premiers germes, cette dernière ne s'affiche pas sur le Chronoampérométrie car elle se fait très rapidement dans ce système de déposition.

III.1.3 Calcul de l'épaisseur de CdS

D'après la loi de Faraday, la quantité de charge s'exprime par :

$$Q = znF \quad (\text{III. 1})$$

Ou :

z : Nombre d'électrons échangés pour la réaction.

n : Nombre de moles réduites au cours de la réaction (mole).

F : Constante de Faraday (96500 C/mol).

Le paramètre n peut également s'écrire de manière suivante :

$$n = \frac{m}{M} = \frac{\rho V}{M} = \frac{\rho S e}{M} \quad (\text{III. 2})$$

Par combinaison des équations III.1 et III.2 on obtient l'expression de l'épaisseur :

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

Avec :

$M = 144.48$ (g/mol) ; $\rho = 4.826$ (g/cm³) ; $z = 2$ électrons ; $F = 96500$ C/mol ; $S = 1$ cm² ; les valeurs de Q sont représentées dans le tableau III.1

Les valeurs de l'épaisseur calculée à partir l'expression III.3 sont représentées dans le tableau III.1

Tableau III.1. Les valeurs de l'épaisseur des couches minces déposées pour différentes potentiels cathodiques de CdS.

	t (min)	- E (V/ECS)	Q (C/cm ²)	e (nm)
Dépôt de CdS	20	0.6	0.581	894.56
		0.7	0.638	982.32
		0.8	0.744	1145.53
		0.9	1.316	2026.24

On remarque qu'avec l'augmentation de potentiel de déposition on à une augmentation de la quantité de charge avec une augmentation de l'épaisseur de la couche former. La quantité de charge pour la couche de CdS élaborer a - 0.9 V/ECS est plus importante que les couches élaborer pour les potentiels de - 0.6, - 0.7 et - 0.8 V/ECS). L'épaisseur pour un dépôt obtenu à partir d'un potentiel est supérieure à l'épaisseur pour un dépôt obtenu à partir d'un potentiel.

III.2. Caractérisation électromagnétique par la spectroscopie infrarouge (IR) FTIR

La caractérisation électromagnétique a été réalisée par la spectroscopie infrarouge (IR) FTIR de la marque SHIMADZU IRS PIRIT la figure III.4 donne les spectres IR des films CdS sur ITO.

Le spectre FT-IR du film CdS est présenté dans figure III.4. La bande à 3388 cm^{-1} est due à O-H étirement des vibrations des molécules d'eau. La flexion des vibrations de C=N sont apparues à 2324 cm^{-1} . CdS particules ont montré deux bandes d'étirement de C-O à 1582 cm^{-1} et 1402 cm^{-1} . À 888 cm^{-1} et 725 cm^{-1} , ils sont des bandes moyennes à fortes qui ont été attribuées à l'étirement Cd-S [3].

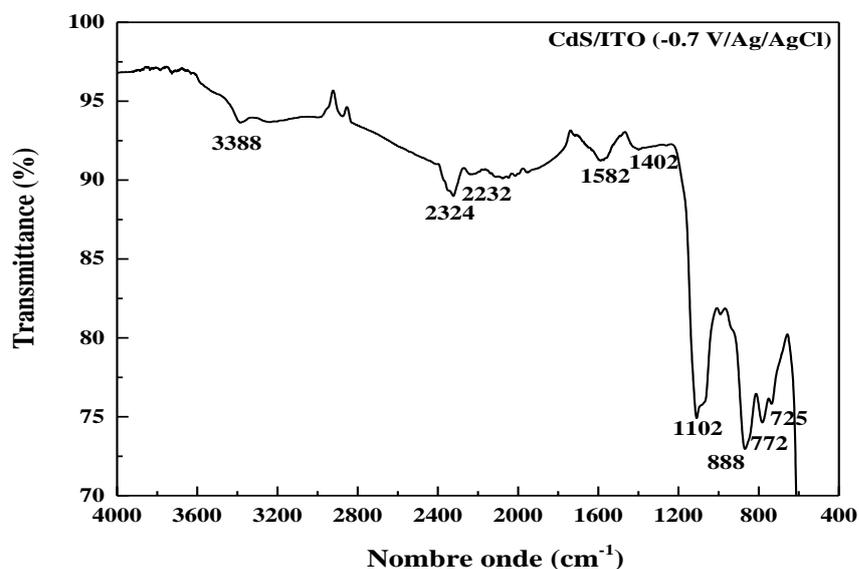


Figure III.4 : Les spectres IR des films CdS

III.3. Caractérisation structurale par Diffraction des R X sur la couche mince de CdS

La figure III.5 représente les spectres de diffraction des rayons X sur la couche mince de CdS en fonction du potentiel de dépôt (-0.6 , -0.7 , -0.8 et -0.9 V/ECS) à $65\text{ }^{\circ}\text{C}$ pour 20 min. Les intensités et les positions des pics de diffraction comparées à celles rapportées par la fiche J.C.P.D.S (carte 36-1471, 01-077-2306, 01-075-1545 et 00-001-0783) permettent de déduire que le matériaux CdS présente les trois systèmes cristallines : symétrie cubique et que le paramètre de maille linéaire est $a= 5.8110\text{ \AA}$, système hexagonal et que le paramètre de maille est $a= 4.1420\text{ \AA}$ et $c= 6.7130\text{ \AA}$ et un système orthorhombique et que le paramètre de maille est $a= 14.3150\text{ \AA}$, $b= 14.0740\text{ \AA}$ et $c= 14.5680\text{ \AA}$. Le pic très intense correspond au plan (420) du système orthorhombique du CdS. On remarque aussi que l'intensité des pics pour un

dépôt obtenu à partir des deux potentiels - 0.8/ECS et - 0.9 V/ECS sont supérieure aux intensités des pics pour un dépôt obtenu à - 0.6/ECS et - 0.7 V/ECS.

Ces observations indiquent que les couches de CdS ont une structure cristalline mixte : les grains sous forme cubiques et orthorhombique pour le dépôt élaboré à - 0.8/ECS et - 0.9 V/ECS, et les couches de CdS obtenu à partir des deux potentiels - 0.6V/ECS et - 0.7 V/ECS ont une structure cristalline aussi mixte entre les trois systèmes cristallins de Cds : cubiques, hexagonal et orthorhombique, est la majorité des grains peut être sous forme des hexagonal. On peut déduire par la DRX que tous les films obtenus sont polycristallins.

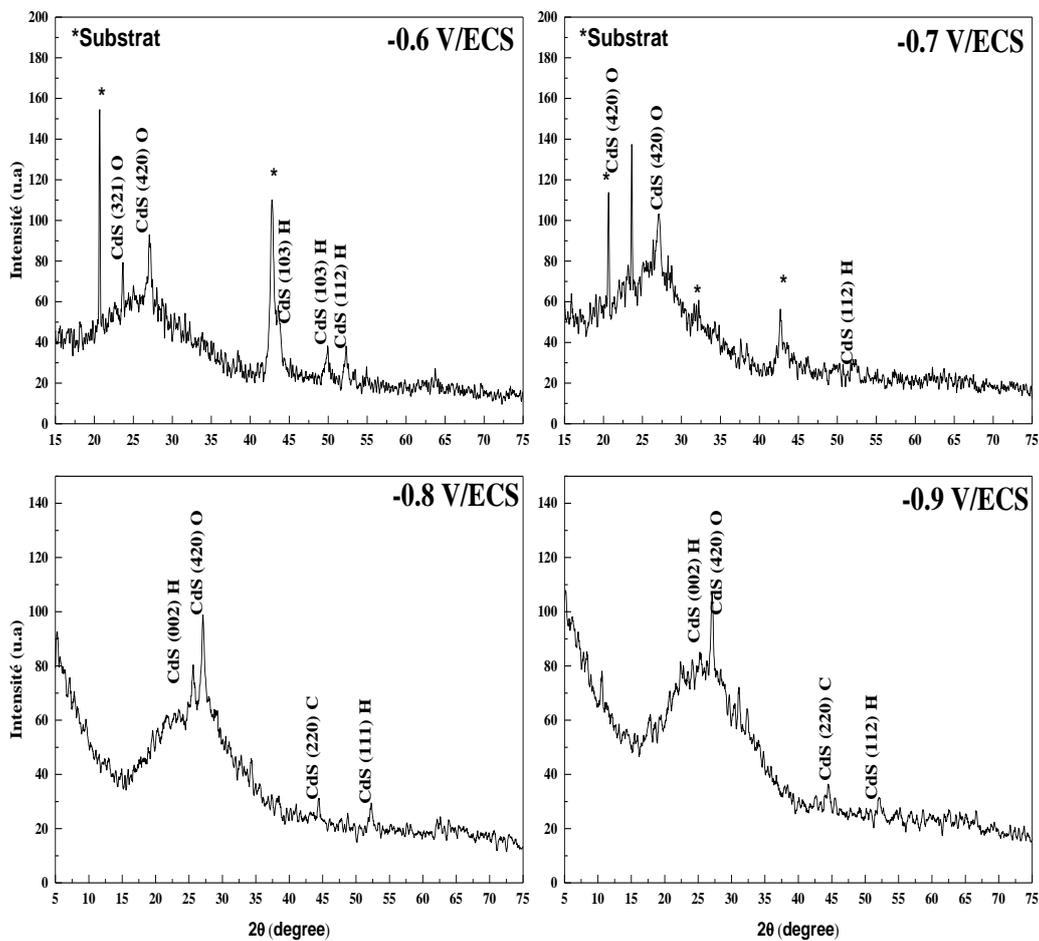


Figure III. 5 : Spectre de diffraction des couches minces de CdS cubique, hexagonale et orthorhombique élaboré à -0.6, - 0.7, - 0.8 et - 0.9 V/ECS sur ITO avec pH=1.5.

Nous avons ainsi estimé la taille des grains (D) et la densité de dislocation (δ). En général, la taille des cristallites est déterminée en mesurant la largeur à mi-hauteur d'un pic de diffraction selon la formule [4] :

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (\text{III. 4})$$

$$\delta = \frac{1}{D^2} \quad (\text{III. 5})$$

$$\varepsilon = \frac{\beta \cos \theta}{4} \quad (\text{III. 6})$$

Ou :

D : Taille moyenne des cristallites (nm).

β : 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.

λ : Longueur d'onde des rayons X ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$).

θ : Angle de diffraction ($^\circ$).

δ : Densité de dislocation (liners. m^{-2}).

ε : Contraintes (%).

Tableau III.2. Évaluation des paramètres structuraux de CdS calculée à l'aide de la formule de Scherrer.

-E (V/ECS)	Plans (hkl)	2θ ($^\circ$)	FWHM ($^\circ$)	D (nm)	$\delta \cdot 10^{-13}$ (liners/m2)	ε (%)
0.6	(420) Orth	27.109	0.409	20.4	2.41	0.10
	(112) hexa	52.289	0.610	14.6	4.70	0.14
0.7	(420) Orth	27.130	0.409	20.4	2.41	0.10
	(112) hexa	52.219	0.819	10.9	8.42	0.19
0.8	(420) Orth	27.100	0.307	27.3	1.43	0.08
	(112) hexa	52.229	0.614	14.6	4.70	0.14
0.9	(420) Orth	27.130	0.307	27.3	1.34	0.08
	(112) hexa	52.219	0.614	14.6	4.70	0.14

Se référant au tableau III.2, qui rassemble les positions angulaires des pics de diffraction, les indices de Miller des raies diffractées et leurs largeurs à mi-hauteur, on constate que la taille moyenne des cristallites de couches minces de CdS, calculée à l'aide de la formule de Scherrer, varie de 10.9 nm à 27.3 nm, et la taille moyenne globale est de 18.80 nm. La densité de dislocation est inversement proportionnelle en fonction de la taille des cristallites. La valeur numérique de la densité de dislocation varie de $1.43 \cdot 10^{13}$ liners/m 2 à

$8.42 \cdot 10^{13}$ liners/m², et la densité moyenne est de $3.76 \cdot 10^{13}$ liners/m². Il est important de noter que le pourcentage de la variation des contraintes varie inversement avec la taille des cristallites.

On utilise la loi de Bragg, en faisant l'hypothèse que tous les pics de Cu correspondent aux diffractions d'ordre 1 ($n=1$, dans la loi de Bragg $2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda$) avec $n=1$ en calculant la distance interarticulaire des deux plans Cds(112)H et Cds(420)O selon la formule [5] :

$$d_{hkl} = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \quad (\text{III.7})$$

Où :

$d_{(hkl)}$: Distance interarticulaire du plan (hkl).

λ : Longueur d'onde des rayons X ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$).

θ : Angle de diffraction (°).

Concernant les paramètres de maille (a, b et c) pour les deux structures hexagonale et orthorhombique, ou les paramètres sont donnés par les équations suivantes pour les deux systèmes [6].

✓ Système hexagonal :

$$a = d_{(hkl)} \left(\sqrt{h^2 + k^2} + l^2 \left(\frac{a}{c} \right)^2 \right) \quad (\text{III.8})$$

$$c = 2 \sqrt{\frac{2}{3}} a \quad (\text{III.9})$$

✓ Orthorhombique :

$$a = d_{(hkl)} (\sqrt{h^2 + k^2}) \quad (\text{III.10})$$

La distance interarticulaire du plan (hkl) et les paramètres de maille ont été déterminés pour ces films de CdS. Le tableau III.3 présente les résultats obtenus de la structure des films de CdS. Par comparaison des paramètres de maille de CdS obtenus à partir des spectres DRX avec les valeurs théoriques, on montre des valeurs très proches pour les deux structures hexagonale et orthorhombique.

Tableau III.3. Évaluation des paramètres de maille des deux systèmes cristallins des films CdS.

-E (V/ECS)	Plans (hkl)	2θ (°)	FWHM (°)	$d_{(hkl)}$ (Å)	a	b	c
					(Å)		
0.6	(420) Orth	27.109	0.409	3.29	14.71	14.46	14.97
	(112) hexa	52.289	0.610	1.75	04.13	04.13	06.70
0.7	(420) Orth	27.130	0.409	3.29	14.66	14.41	14.92
	(112) hexa	52.219	0.819	1.74	04.11	04.11	06.66
0.8	(420) Orth	27.100	0.307	3.29	14.72	14.44	14.95
	(112) hexa	52.229	0.614	1.75	04.13	04.13	06.70
0.9	(420) Orth	27.130	0.307	3.29	14.66	14.41	14.92
	(112) hexa	52.219	0.614	1.74	04.11	04.11	06.66

III.4. Caractérisation morphologique

III.4.1. Microscope à Force Atomique (AFM)

La caractérisation morphologique a été réalisée par microscope à force atomique (AFM) dans le laboratoire de Chimie Ingénierie Moléculaire et Nanostructures (LCIMN) de l'Université de Ferhat Abbas de Sétif. La figure III.6 et III. 8 représente les images 2D et 3D des couches CdS sur ITO.

a. Effet du temps de déposition

La figure III.6 représente les images 2D et 3D des couches mince de CdS en fonction du temps de déposition (10.20.30 et 40min) à 65 °C pour 20 min.

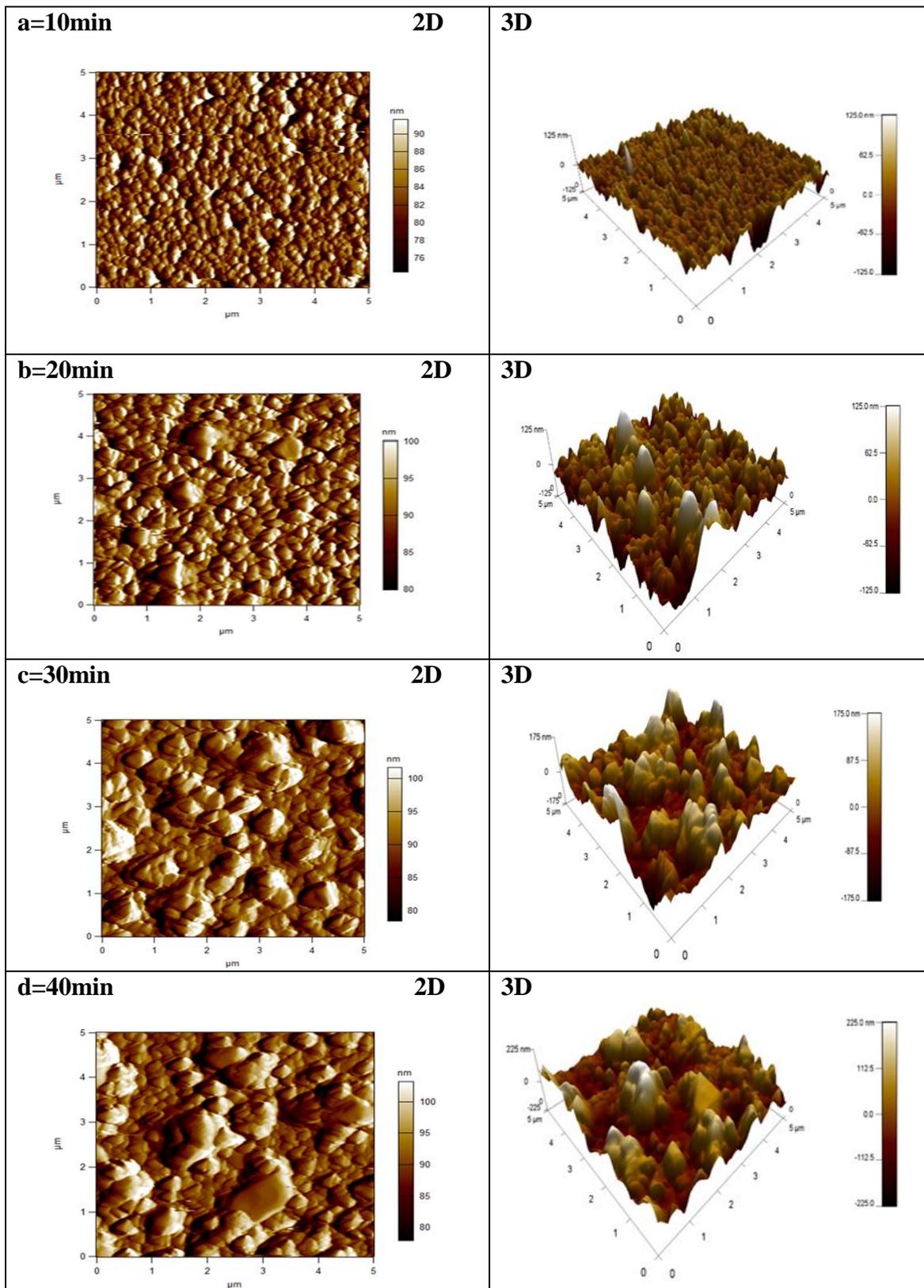


Figure III. 6 : Images AFM 2D et 3D des couches minces de CdS déposées sur ITO à différents temps de déposition.

La répartition globale des dépôts à la surface du substrat est observée tous les images avec une forme générale des graines aléatoire pour deux formes triangulaire et nodulaire. On note aussi qu'avec une augmentation de temps de déposition la taille des grains augmente de plus en plus. La rugosité moyenne de surface (RMS) des dépôts est l'une des paramètres topographique le plus important qui peut être tirée à partir de l'analyse des images AFM [7-8]. Les valeurs de RMS obtenus à différents temps ont été représentée dans le tableau III.4 et la figure III.7.

Tableau III.4 : Valeurs expérimentaux de la rugosité des dépôts de CdS mesurée par AFM

Le temps (minute)	RMS (nm)
10	22.21
20	33.088
30	53.383
40	65.201

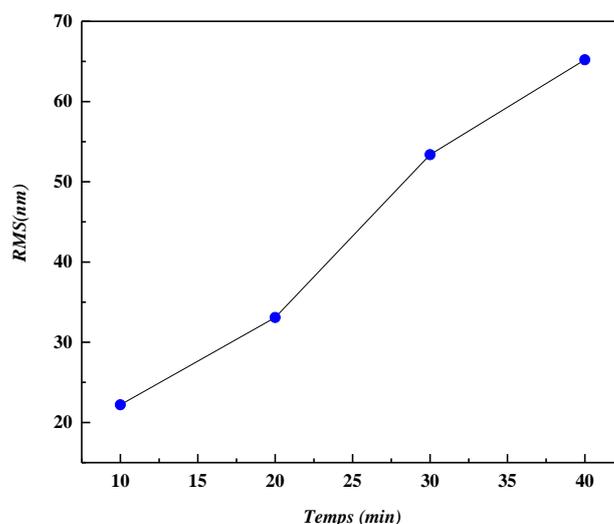


Figure III.7 : Evolution de la rugosité des couches minces de CdS du temps appliqué

Ces valeurs indiquent clairement que la rugosité augmente progressivement avec l'augmentation de temps. La surface de dépôt obtenu à 40 min (figure III.6.d) (RMS=65.201) est plus rugueuse que le dépôt obtenu à 10 min (figure III.6 .a) (RMS=22.21).

Effet de potentiel de déposition

La figure III.8 représente les images 2D et 3D des couches mince de CdS en fonction du potentiel de déposition (- 0.7, - 0.8 et - 0.9 V/ECS) à 65 °C pour 20 min.

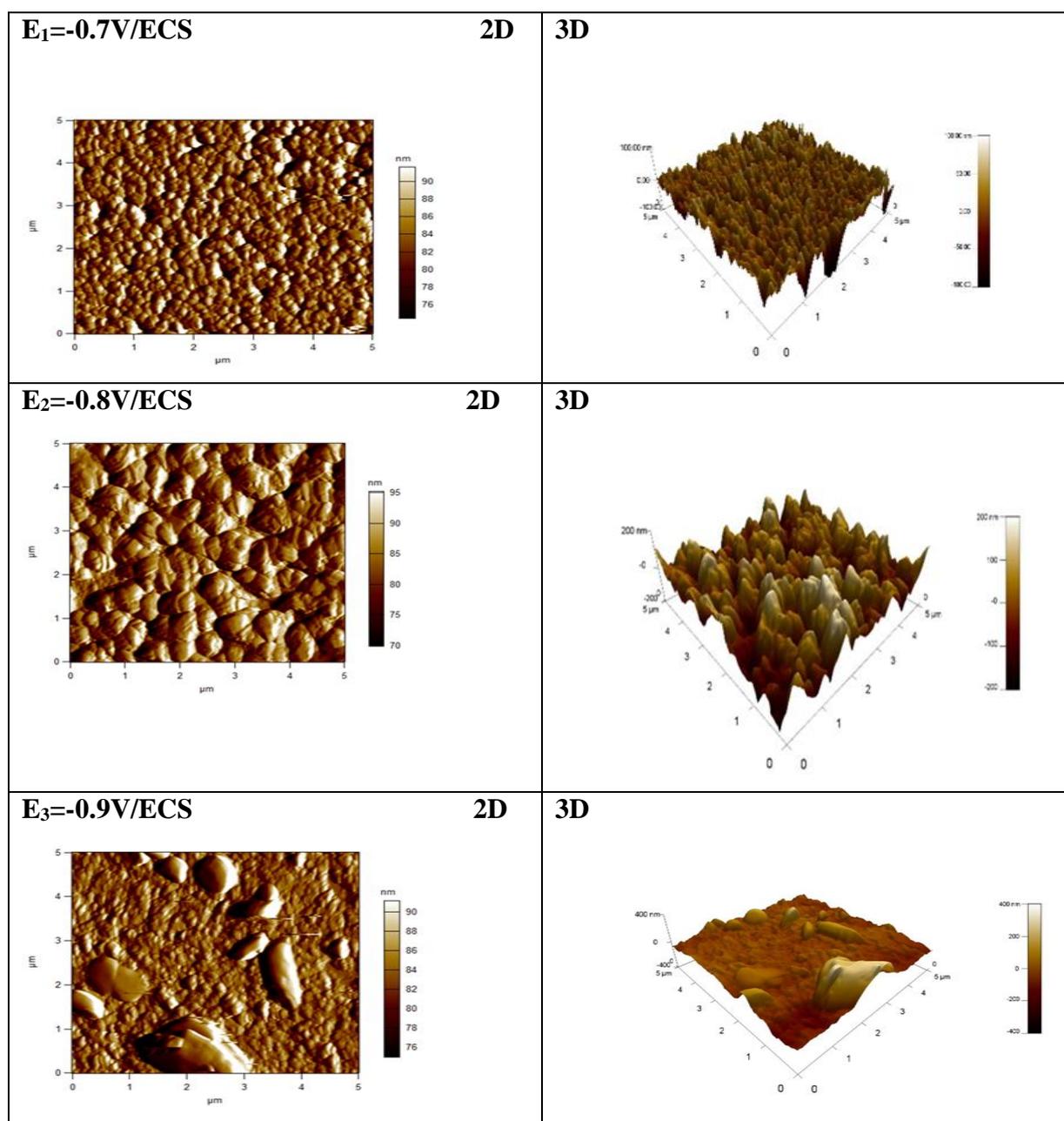


Figure III. 8 : Images AFM 2D et 3D des couches minces de CdS déposées sur ITO à différents potentiels de dépôt.

La figure III.8 présente des images AFM en 2D et en 3D des couches minces de CdS à différents potentiels de dépôt. Ces images montrent que la taille des grains augmente avec l'augmentation du potentiel de dépôt. Ainsi que les grains des électrodépôts apparaissent sous forme granulaire bien distribués sur la totalité de la surface du substrat d'ITO. La figure III.8.E₁ présente des grains avec des tailles petites élaborées à un potentiel -0.7V/ECS, mais pour le dépôt élaboré à un potentiel -0.9V/ECS (figure III.8.E₂) les grains se transforment sous forme d'agrégat avec des tailles grandes.

Les valeurs de RMS pour l'effet du potentiel (-0.7, -0.8, -0.9 V/ECS) sur ITO sont représentées dans la figure III. 9 et regroupés dans le tableau III.5.

Tableau III.5 : Valeurs expérimentaux de la rugosité des dépôts de CdS mesurée par AFM.

Potentiel (V/ECS)	RMS (nm)
-0.7	21.436
-0.8	62.108
-0.9	87.845

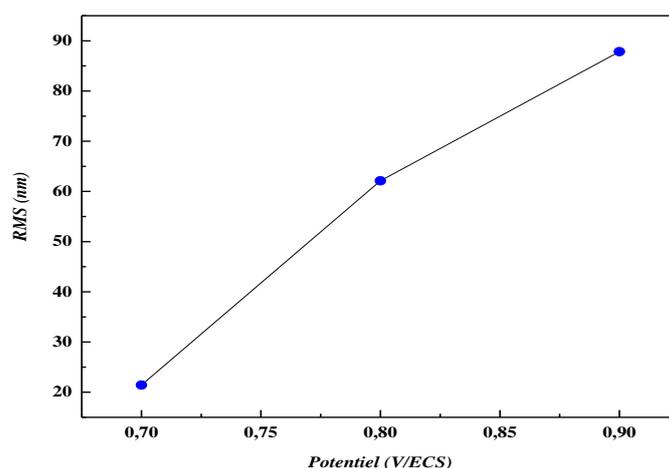


Figure III.9 : Evolution de la rugosité des couches minces de CdS du temps appliqué

D'après la figure III.9 et le tableau III.5 on observe que la rugosité de surface augmente avec l'augmentation du potentiel de dépôt. La surface obtenue à potentiel -0.9 (figure III.8.E₃) (RMS=87.843) est plus rugueuse que la surface obtenue à potentiel -0.7 (figure III.8.E₁) (RMS= 21.436).

III.4.2. microscope électronique à balayage (MEB)

La caractérisation morphologique a été réalisée par la microscopie électronique à balayage (MEB) dans le Laboratoire Dosage Analyse Caractérisation à Haute Résolution (DAC-HR) de l'université de Ferhat Abbas de Sétif la figure III.10 montre les images de surface, des couches minces CdS en fonction de potentiel de dépôt (-0.6,-0.7,-0.8,-0.9 V/ECS) à pH=1.5 pour un temps de 20 min.

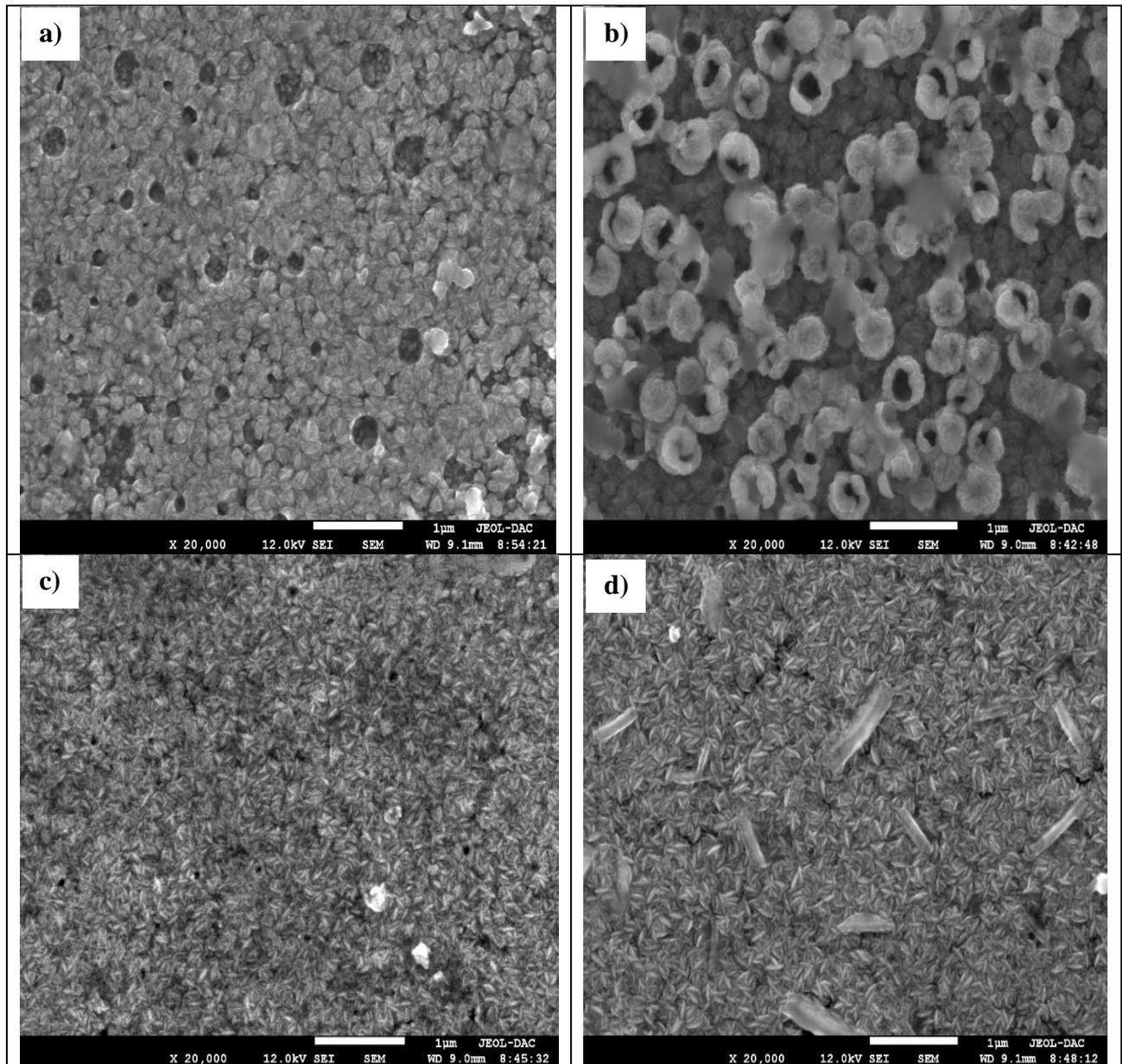


Figure III.10 : Image MEB de la surface des couches minces CdS sur le substrat ITO électrodéposés à différentes potentiel (a) -0.6 V/ECS, (b) -0.7 V/ECS, (c) -0.8 V/ECS et (d) -0.9 V/ECS.

La figure III.10a-d, représente une image MEB d'un film CdS déposé à 65 °C pour une durée de 20 min à différent potentiel (-0.6, -0.7, -0.8 et -0.9 V/ECS). La morphologie de tous les films est dense, structure continue, homogène et régulière qui couvre pratiquement tout la surface du substrat d'ITO. La structure de morphologie est de forme fleurs de sable pour les films élaborés à différent potentiel imposés. Le dépôt formé à -0.7 V/ECS présente une morphologie de forme fleurs de sable aussi avec une croissance de film sous la forme spirale (formation des agrégats).

Analyse par EDX de CdS sur ITO

La figure III.11 a-d montre les éléments constitutifs et la composition chimique des films préparés à différents potentiels tels qu'obtenus par analyse EDX. La présence de Cd et S avec confirme la pureté des films synthétisés pour tous les potentiels imposés (-0.6,-0.7,-0.8,-0.9 V/ECS). Les pics à 0.45, 3.2, 3.5, et 3.7 KeV sont attribués au cadmium tandis que le pic à 2.3 KeV appartient à l'atome de soufre. Les compositions chimiques de at % Cd et at % S sont regroupe dans le tableau III.6. Le rapport de l'atome de soufre à l'atome de cadmium était d'environ 1 :1. L'égalité de la composition chimique de % at Cd et %at S, qui peut être due à la structure chimique de sulfure de cadmium (CdS) sur ITO.

Tableau III.6 : Composition chimique des échantillons obtenue par EDX des films de CdS/ITO.

Potentiel (V/ECS)	Le pourcentage atomique (%)	
	Cd	S
-0.6	57.308	42.692
-0.7	57.256	42.744
-0.8	48.320	51.680
-0.9	59.825	40.175

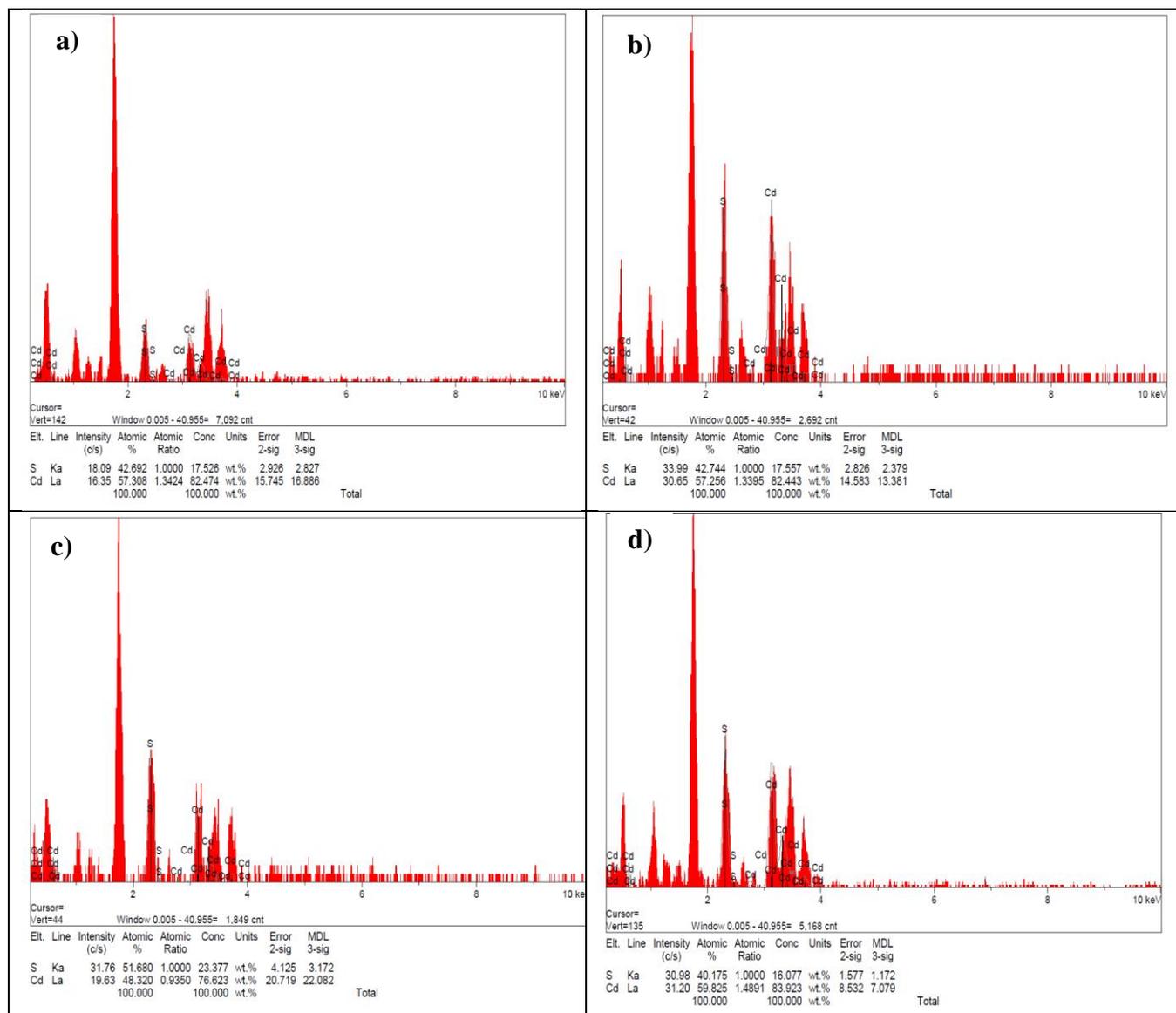


Figure III.11 : Analyse élémentaire par EDX des films CdS sur ITO électrodéposés à différents potentiel (a) - 0.6 V/ECS, (b) -0.7 V/ECS, (c) -0.8 V/ECS et (d) -0.9 V/ECS.

III.5. Caractérisation optique par La spectroscopie UV-Visible (UV) :

La caractérisation optique a été réalisée avec un spectrophotomètre type UV-1900i de marque SHIMADZU dans laboratoire de bordj Bou Arreridj. Les spectres de transmission des dépôts CdS déposé électrochimiquement sur une lame d'ITO à différents temps sont représentés dans la figure III.12 et à différents potentiel (-0.7, -0.8, -0.9 V/ECS) sont représentés dans la figure III.14 dans la gamme 200 à 800 nm.

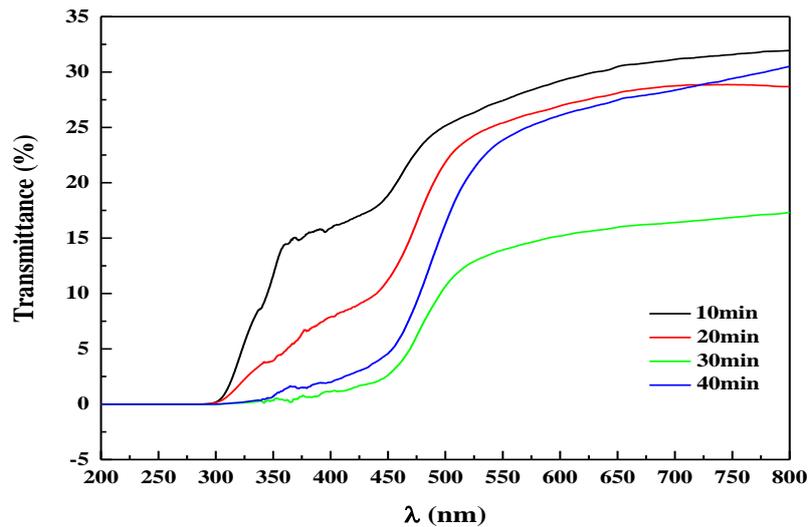


Figure III.12 : Spectres de transmission des dépôts CdS préparés à différents temps de dépôt.

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

Dans le domaine ultraviolet ($200 \text{ nm} < \lambda < 500 \text{ nm}$), une forte absorption et une faible transmission (les électrons de la bande de valence absorbent la lumière et transitent vers la bande de conduction).

Dans le domaine de visible ($500 \text{ nm} < \lambda < 800 \text{ nm}$), la transmission des films tend vers des valeurs situées entre 15% à 30%.

La figure III.13 présente les courbes de tauc pour déduire les énergies du gap optique (E_g) des couches CdS/ITO. Les gaps optiques obtenus sont 2.25 eV pour 10min, 2.32 eV pour 20min, 2.36 eV pour 30min et 2.45 eV pour 40min. On peut voir que l'énergie de la bande interdite optique augmente légèrement avec une augmentation des temps de dépôt, comme à 40 minutes $E_g = 2.45 \text{ eV}$.

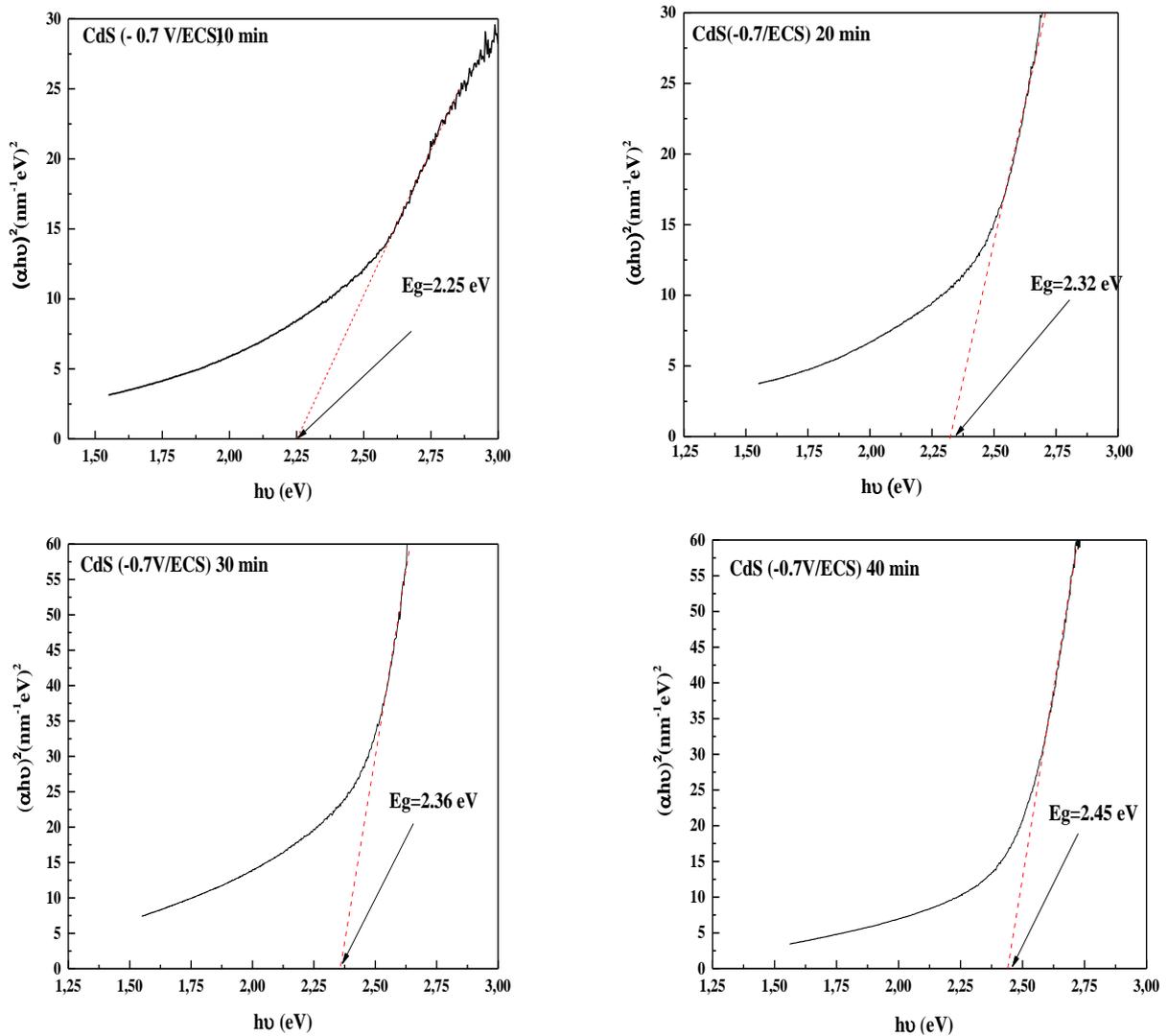


Figure III.13 : Effet du temps sur l'énergie de gap de CdS/ITO

La caractérisation optique a été réalisée par transmission optique, les échantillons ont été recuits à 65°C pendant 20min à différents potentiels les films déposés à -0.6 V et -0.7 V et -0.8 V et -0.9 V. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure III.14. Ces résultats montrent que la transmission optique des dépôts augmente avec l'augmentation de potentiel

A partir des spectres des transmittances nous constatons que la transmittance dans les films des CdS augmente avec le potentiel, la transmittance la plus élevée (70%) est obtenue à partir du film déposé avec une potentiel -0.8V. La limite de l'absorption fondamentale (seuil d'absorption) est située autour de 350 nm le film déposé à un potentiel de -0,7 V présente une transmission plus faible car il est riche en cadmium [9].

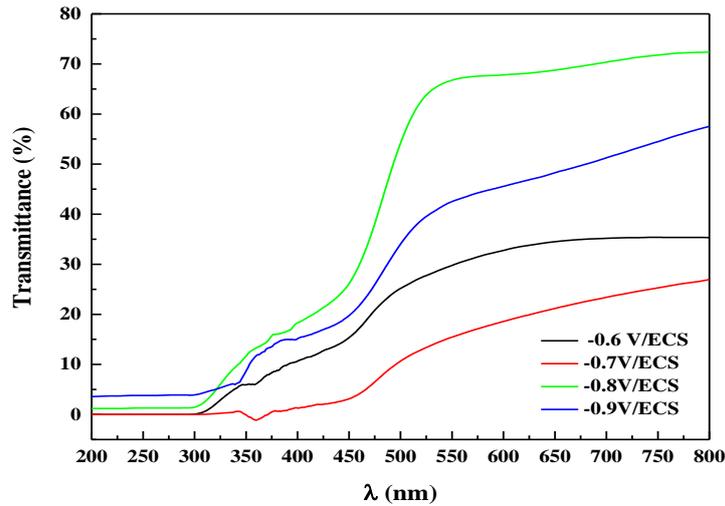


Figure III.14 : Spectres de transmission des dépôts CdS préparés à différents potentiels de dépôt.

Les spectres de transmission permettent aussi d'estimer graphiquement le gap optique (E_g) des films CdS à partir du tracé de $(\alpha h\nu)^2 (\text{nm}^{-1} \text{eV})^2$ en fonction de $h\nu$ (eV).

La figure III.15 présente l'effet du potentiel sur l'énergie de gap de CdS/ITO. On constate que l'énergie de gap augmente avec l'augmentation du potentiel.

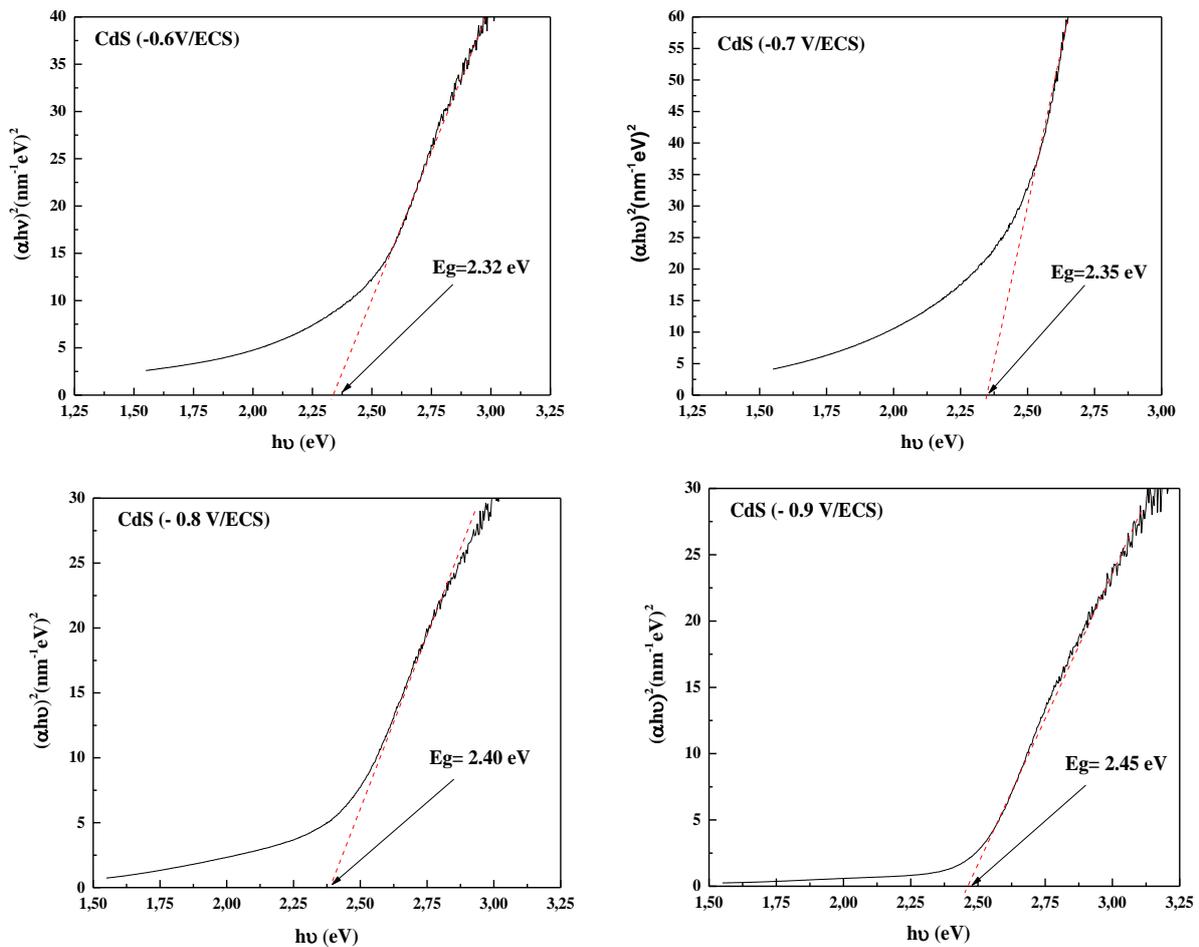


Figure III.15 : Effet du potentiel sur l'énergie de gap de CdS/ITO

Les énergies de gap déterminé dans le tableau (III.7)

Tableau III.7 : Evaluation des paramètres optiques de CdS électrodéposés Sur ITO à différentes potentiel.

Le potentiel (V/ECS)	Transmission(%)	Energie de gap (eV)
-0.6	35.53	2.32
-0.7	26.77	2.35
-0.8	70	2.40
-0.9	56.38	2.45

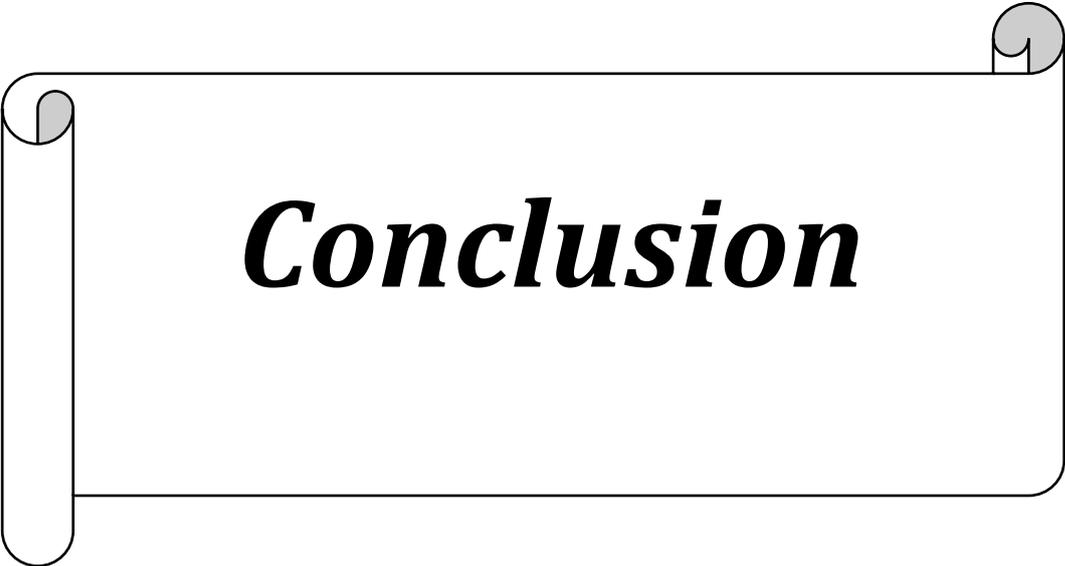
Plusieurs auteurs ont étudié les propriétés optiques des films déposés par bain chimique. Le tableau III.8 donne le gap optique E_g (eV), l'énergie d'Urbach (Eu), la transmission et le seuil d'absorption.

Tableau III.8 : 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.

E_g (eV)	Eu (eV)	T(%)	Limite d'absorption (nm)	Références
2.0-2.34	0.180-0.470	70	490	[10]
2.22-2.34	0.54-0.58	80-85	450	[11]
2.38	1.069	85	420	[12]
2.2-2.44	0.42-0.52	85	500	[13]
2.44	-	80	425	[14]

Référence bibliographique

- [1] J. O'M. Backris, S.U.M. Khan, W: Surface Electrochemistry, Plenum Press, New York (1993) P833.
- [2] D. Grujicie, B. Pesic, Electrochem. Acta 49 (2004) 4719.
- [3] V. J. Fulari *, U. M. Chougale, A. S. Powar, S. V. Tikone, S. K. Shinde, G. M. Lohar, J. V. Thombare. « Synthesis and Characterization of Copper doped Cadmium Sulphide Thin Films by Electrodeposition Method » 41 (2014) 2.
- [4] P. Dhamodharan, C. Manoharan, S. Dhanapandian, M. Bououdian, S. Ramalingan, J. Mater Sci; Mater Electron.26 (2015) 4830.
- [5] P. Lavature, C. Jean. Me Graw-Hill. Chimie des Solutions, Québec (1985).
- [6] S. Ravy, Structure de la Matière Condensée, [http : //www. Ips-u-psud.fr/utilisateurs/ravy/](http://www.Ips-u-psud.fr/utilisateurs/ravy/) (2006).
- [7] E. Barrera, M. P. Palomar, N. Batina, I. Gonzalez, J. Electrochem. Soc. 147 (2000) 1787.
- [8] R. Sekar, C. Eagammai, S. Jayakrishnan, J. Appl. Electrochem. 40 (2010) 49.
- [9] G. Sasikala, R. Dhanasekaran, C. Subramanian « Electrodeposition and optical characterisation of CdS thin films on ITO-coated glass » 302 (1997) 71.
- [10] M.A. Islam, M.S. Hossain, M.M. Aliyu, P. Chelvanathan, Q. Huda, M.R. Karim, K. Sopian, N. Amin, Energy Procedia 33 (2013) 203.
- [11] K. Ravichandran, V. Senthamilselvi, Applied Surface Science 270 (2013) 439.
- [12] A. Cortesa, H. G!omez, R.E. Marottib, G. Riverosa,c, E.A. Dalchieleb; Solar Energy Materials & Solar Cells 82 (2004).
- [13] H. Moualkia, G.Rekhila, M.Izerrouken, A.Mahdjoub, M.Trari ; Materials Science in Semiconductor Processing 21 (2014).
- [14] A. Kariper, E. Guneria, F. Gode, C. Gumus, T. Ozpazan, Materials Chemistry and Physics 129 (2011) 183.



Conclusion

Conclusion

Conclusion

Dans ce travail nous avons élaboré des couches mince à base de sulfure de cadmium sur un substrat en verre de type ITO à une $\text{pH}=1.5$ est de température 65°C . Nous avons variée deux paramètres important lors de l'électrodéposition de CdS sur ITO ces paramètres sont : le temps de déposition (10.20.30.40min) et le potentiel d'élaboration (-0.6.-0.7.-0.8.-0.9 V/ECS) à temps fixé de 20min.

La caractérisation électrochimique par voltamétrie cyclique (CV) nous a permis de déterminer la gamme électrochimique du potentiel correspondante à la formation du CdS.

Chronoampérométrie (CA) à partir de (CA) nous avons élaboré une couche CdS soit pour l'effet de temps ou bien l'effet du potentiel de déposition, on a une augmentation de la quantité de charge avec une augmentation de l'épaisseur de la couche formé.

La caractérisation électromagnétique l'analyse par la spectroscopie infrarouge a montré l'existence de la liaisons Cd-S dans l'intervalle 888 cm^{-1} et 725 cm^{-1} .

La caractérisation structurale par diffraction de rayons X (DRX) sur la couche mince de CdS en fonction de potentiel (-0.6,-0.7, -0.8,-0.9V/ECS) montré que les couches de CdS ont une structure cristalline mixte : cubique et orthorhombique pour les dépôts élaboré à -0.8 V/ECS et -0.9 V/ECS et les couches de CdS élaboré à partir des deux autre potentiel -0.6 V/ECS et -0.7 V/ECS ont une structure cristallin aussi mixte entre les trois systèmes cristallins de CdS : cubique, hexagonale et orthorhombique la taille moyenne des cristallites de couches minces de CdS varie de 10.9 nm à 27.3 nm la taille moyenne globale est de 18.80 nm les valeurs théoriques de cette étude montrent des valeurs très proches pour les deux structures hexagonal et orthorhombique.

La caractérisation morphologique menée par microscopie à force atomique (AFM) montré que les couches CdS sont des formes aléatoire triangulaire et nodulaire. Un changement remarquable dans la taille des grains est observée lorsque il ya une variation de temps et une potentiel de dépôt. La rugosité de surface est plus faible lorsque le temps et la potentielle déposition est plus faible. Est par la microscopie électronique à balayage (MEB) en fonction de potentiel La structure de morphologie est de forme fleurs de sable pour les films élaborés à différent potentiel imposés.

La caractérisation optique montré les valeurs du gap optique dans l'effet du temps est de l'ordre 2.25-2.45eV et pour l'effet de potentiel de déposition le gap optique est dans la plage 2.32-2.45 eV.

Résumé

L'objectif de ce travail porte sur l'élaboration des couches minces de sulfure de cadmium par une technique simple et bon marché en l'occurrence la méthode de dépôt est l'électrodéposition sur des substrats en verre ITO. Les deux paramètres étudiés sont le temps de déposition et le potentiel d'élaboration. Les couches minces de CdS déposées ont été caractérisées en détail par VC, CA, IR, DRX, AFM, MEB, UV-visible. Tout d'abord nous avons étudié les mécanismes de l'électrodéposition du CdS en utilisant les techniques électrochimique (voltamétrie cyclique et la chronoampérométrie). L'étude électromagnétique par IR a montré l'existence de la laissons Cd-S. La caractérisation structurale par DRX à montrer une structure mixte hexagonale et orthorhombique et cubique et la taille moyenne de cristallites des couches minces de CdS varié de 10.9 nm à 27.3 nm. L'étude morphologique par la microscopie à force atomique (AFM) à montrer que les couches CdS ont des formes aléatoire (nodulaire, triangulaire, granulaire), est la taille des grain est la rugosité de surface augmente avec l'augmentation du temps et la potentiel de dépositions, est par la microscopie électronique à balayage (MEB) La structure de morphologie est de forme fleurs de sable pour les films élaborés à différent potentiel imposés. La caractérisation optique a montré que la gap optique variaient entre 2.25-2.45 eV dans l'effet du temps et pour l'effet de potentiel entre 2.32-2.45 eV.

Les mots clés : AFM, CdS, électrodéposition, MEB, ITO.

Abstract:

The objective of this work relates to the elaboration of thin layers of cadmium sulphide by a simple and inexpensive technique in this case the deposition method is electrodeposition on ITO. the two parameters studied are the deposition time and the development potential. The deposited CdS thin films have been characterized in detail by VC, CA, IR, DRX, AFM, SEM, and UV-visible. First, we studied the mechanisms of CdS electrodeposition using electrochemical techniques (cyclic voltammetry and chronoamperometry). The electromagnetic study by IR showed the existence of the Cd-S let us. The structural characterization by XRD showed a mixed hexagonal and orthorhombic and cubic structure and the average crystallite size of the CdS thin layers varied from 10.9 nm to 27.3 nm. The morphological study by atomic force microscopy (AFM) to show that the CdS layers have random shapes (nodular, triangular, granular), is the grain size and the surface roughness increases with increasing time and the deposition potential, is by scanning electron microscopy (SEM) The morphology structure is in the form of flowers of sand for the films produced at different imposed potential. The optical characterization showed that the optical gap varied between 2.25-2.45 eV in the time effect and for the potential effect between 2.32-2.45 eV.

Keywords: AFM, CdS, electrodeposition, SEM, ITO.

ملخص :

يتعلق الهدف من هذا العمل بتطوير طبقات رقيقة من كبريتيد الكاديوم بتقنية بسيطة وغير مكلفة في هذه الحالة طريقة الترسيب هي الترسيب الكهربائي على ركائز زجاج ITO المعلمتان اللتان تمت دراستهما هما وقت الترسيب و امكانية التطوير. تمت دراسة خصائص الاغشية الرقيقة CdS المودعة بالتفصيل بواسطة VC و . IR, DRX, AFM, MEB, UV-vis, CA أولا درسنا آليات الترسيب الكهربائي لل CdS باستخدام التقنيات الكهروكيميائية (قياس الفولتية الدوري و قياس التوقيت الزمني). اظهرت الدراسة الكهرومغناطيسية التي اجراها بواسطة IR وجود رابطة . Cd-S اظهر التوصيف الهيكلي بواسطة DRX بنية مختلطة سداسية و تقويم العظام و مكعبة و متوسط الحجم البلوري للطبقات الرقيقة CdS تتراوح من 10.9 نانومتر الى 27.3 نانومتر. الدراسة المورفولوجية بواسطة الفحص المجهرية القوة الذرية (AFM) اظهر ان طبقات CdS لها اشكال عشوائية (عقيدية، مثلثة، حبيبية)، كما ان حجم الحبيبات و خشونة السطح تزداد مع زيادة الوقت و امكانية الترسيب و عن طريق المسح المجهرية الالكتروني (SEM) التركيب المورفولوجي على شكل ازهار رملية للأغشية المنتجة بجهدات مختلفة مفروضة. و اظهر التوصيف البصري ان الفجوة الضوئية تراوحت بين 2.25-2.45 فولت في التأثير الزمني و للتأثير المحتمل بين 2.22-2.45 فولت.

الكلمات المفتاحية: الطلاء الكهربائي، CdS، ITO، AFM، MEB.