

République Algérienne Démocratique et Populaire

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université des Sciences et de la Technologie d'Oran

« Mohamed BOUDIAF »

Faculté de Physique

Département de Technologie des Matériaux



Spécialité : Physique

Option : Systèmes photovoltaïques

THESE

Présentée par : Mme BENGHABRIT Siham

Pour l'obtention du diplôme de doctorat LMD en physique

Thème intitulé :

**Elaboration et caractérisation de couches minces CdS par
bain chimique CBD pour application photovoltaïque**

Soutenue le 24/06/ 2015 à 9H30.

Devant la commission d'examen composée de :

<u>Nom et Prénom</u>	<u>Grade</u>	<u>Qualité</u>	<u>Etb.d'origine</u>
Mr. AIT SAADI Bachir	Professeur	Président	U.S.T.O - M B
Mr. ADNANE Mohammed	Professeur	Rapporteur	U.S.T.O - M B
Mr. BETTAHAR Nourredine	Professeur	Examineur	U.S.T.O - M B
Mr. ZERDALI Mokhtar	MCA	Examineur	U.S.T.O - M B
Mr. BAGHDAD Rachid	Professeur	Examineur	U-Tiaret - UT
Mr. CHAUMONT Denis	MCF-HDR	Invité	U-Bourgogne -UB

Année universitaire 2014/2015

Dédicaces

Je dédie ce travail à toute ma famille, mes parents et mon mari

Et tout particulièrement à la mémoire d'un être cher

Mon Grand père

Djillali BENGHABRIT

Remerciements

Un nouveau chapitre de ma vie se ferme et un nouveau s'ouvre avec la rédaction de ce manuscrit. Un chapitre qui, par moment, fut difficile, avec des hauts et des bas. Ce travail n'aurait pu aboutir sans l'aide de plusieurs personnes que je ne remercierai jamais assez. Mes remerciements vont en tout premier lieu à mon directeur de thèse Professeur **Mohammed ADNANE**, pour sa rigueur scientifique, sa disponibilité et pour m'avoir accordé sa confiance lors de ces années. J'ai beaucoup appris au cours de cette thèse et je vous en suis extrêmement reconnaissante.

Ce travail de thèse a été réalisé au Laboratoire de Microscopie Electronique et Sciences des Matériaux de l'Université d'Oran des Sciences et de la Technologie Mohamed BOUDIAF en amont et au Laboratoire Institut Carnot de Bourgogne ICB, Université de Bourgogne à Dijon en aval.

Je remercie Mr le Professeur **Saad HAMZAOU** de la confiance qu'il m'a accordée en m'accueillant dans son laboratoire et pour ses précieux conseils et encouragements qui m'ont permis de mener à terme ce travail. Il a mis à ma disposition tous les moyens disponibles au laboratoire.

Le Professeur **AIT SAADI Bachir** a bien voulu accepter de présider le jury de soutenance et de juger ce travail. Je le prie de trouver ici l'expression de mes remerciements les plus sincères.

J'exprime mes sincères remerciements au Professeur **BETTAHAR Nourredine**, qui a bien voulu examiner ce travail et participer au jury.

J'exprime mes sincères remerciements à Mr le professeur **BAGHDAD Rachid** d'avoir accepté d'examiner mon travail et de participer à mon jury.

Mr le Professeur **Marco SACIOTTI**, directeur au sein du laboratoire ICB- Dijon de l'Université de Bourgogne qui m'a fait l'honneur d'accepter de participer à mon jury. Qu'il me permette de lui exprimer ici ma profonde reconnaissance et de le remercier chaleureusement.

Je tiens aussi à exprimer ici toute ma reconnaissance et mon dévouement à Mr **ZERDALI Mokhtar**, Maitre de conférences à l'USTO-MB, qui a bien voulu examiner ce travail et participer au jury, et aussi pour m'avoir permis de travailler avec lui dans de bonnes conditions. Qu'il trouve ici l'expression de ma profonde sympathie.

Je suis également très reconnaissante à Mr **Denis CHAUMONT** MCF-HDR pour avoir supervisé et contribué très activement à ce travail, et surtout de m'avoir accueillie au sein du laboratoire de Dijon

ICB pendant mes stages de recherches où j'ai beaucoup avancé et surtout énormément appris. Et je le remercie aussi d'avoir accepté d'être mon invité à cette soutenance.

J'exprime mes sincères remerciements à tous les membres du laboratoire LMESM en particulier **Mr Toufik SAHRAOUI**.

Ce travail doit énormément à la collaboration avec ICB et plus précisément à **Nicolas GEOFFROY, Olivier HEINTZ et Frédéric HERBST**, je leur adresse mes sincères remerciements pour les analyses DRX, XPS et MEB, pour leurs compétences et les nombreuses réunions qui ont largement contribuées à faire avancer nos travaux.

Je remercie aussi Mr **ITAKA Kenji** pour ces précieux conseils sur mon travail de publication.

Tous mes remerciements aussi à tous les étudiants du laboratoire **LMESM** qui m'ont beaucoup aidé depuis ma première année au sein de l'équipe.

Enfin, un grand merci à toute ma famille qui m'a toujours soutenu et épaulé pour la concrétisation de ce travail et particulièrement mon mari.

Table des matières

<i>Remerciements</i>	<i>I</i>
<i>Dédicaces</i>	<i>II</i>
<i>Résumé</i>	<i>III</i>
Introduction générale	1
 CHAPITRE I : Renaissance des couches minces CdS dans le photovoltaïque	
I.1- Le photovoltaïque	3
<i>I.1.1- Généralités physiques</i>	3
<i>I.1.2- Différentes générations du photovoltaïque</i>	4
I.1.2.a- Première génération	4
I.1.2.b- Deuxième génération	6
I.1.2.c- Troisième génération	9
<i>I.1.3- Avantages et inconvénients des trois générations de cellules PV</i>	12
I.1.3.1- Cellules en silicium monocristallin	12
I.1.3.2- Cellules en silicium poly cristallin	12
I.1.3.3- Cellules en silicium ruban	13
I.1.3.4- Cellules CdTe /CIS /CIGS	13
I.1.3.5- Silicium amorphe et microcristallin	13
I.1.3.6- Cellules CPV, DSSC, organiques, nouveaux concepts innovants	14
I.2- Évolution des prix et rendements des différents types de cellules	15
I.3- Panorama de l'actualité scientifique et le marché énergétique sur les différentes technologies solaires	17
I.4- Le retour des couches minces sur la scène internationale	19
<i>I.4.1- Notions sur les couches minces</i>	19
<i>I.4.2- Techniques de dépôts de couches minces</i>	20
I.4.2.1- Méthodes physiques	21
I.4.2.2- Méthodes chimiques	21
I.5- Pourquoi le Sulfure de Cadmium comme matériaux	23
I.6- La Renaissance du semi-conducteur sulfure de cadmium CdS en bain chimique	23
I.7- Les cellules solaires à base de CdS	25

<i>1.7.1- Etat de l'art</i>	25
<i>1.7.2- Principe de fonctionnement</i>	25
<i>1.7.3- Les applications solaires</i>	26
1.7.3.1- Cellules CIGS	27
1.7.3.2- Cellule CdTe	28
1.7.3.3- Cellule CZTS	29

CHAPITRE II : Croissance des couches minces semi-conductrices CdS par CBD

II.1- Introduction	31
II.2- Dépôt par bain chimique (Chemical Bath Deposition) CBD	31
<i>II.2.1- Historique du dépôt chimique DC</i>	31
<i>II.2.2- Principe du dépôt chimique</i>	34
<i>II.2.3- Quel matériau peut être déposé par CBD</i>	37
<i>II.2.4- Avantages et inconvénients de la CBD</i>	37
<i>II.2.5- Le dispositif</i>	38
II.3- Le Sulfure de Cadmium	38
<i>II.3.1- Propriétés cristallographiques</i>	39
<i>II.3.2- Propriétés électriques</i>	42
<i>II.3.3- Propriétés optiques</i>	43
II.4- Croissance et nucléation	45
<i>II.4.1- Nucléation homogène</i>	45
<i>II.4.2- Nucléation hétérogène</i>	48
<i>II.4.3- Croissance du cristal</i>	49
<i>II.4.4- Distribution de la taille des particules</i>	51
II.5- Mécanisme de dépôt chimique	52
<i>II.5.1- Mécanisme simple d'ion par ion</i>	52
<i>II.5.2- Mécanisme d'hydroxyde</i>	53
<i>II.5.3- Mécanisme de décomposition du complexe</i>	54

CHAPITRE III : Techniques de dépôt et de caractérisations de couches minces CdS

III.1- Principe de dépôt de CdS par CBD	56
III.1.1- Description du montage expérimental utilisé	57
III.1.2- Différents paramètres de dépôt	59
III.1.3- Préparation des couches minces	59
III.1.3.1- Etape A : Préparation de la solution	59
III.1.3.2- Etape B : Préparation du substrat	60
III.1.3.3- Etape C : Procédure de dépôt	62
III.2- Techniques de caractérisation	63
III.2.1- Diffraction à rayon X (DRX)	64
III.2.2- Microscopie électronique à balayage (MEB)	67
III.2.3- Spectrophotométrie UV-Visible	68
III.2.4- Profilomètre	70
III.2.5- Spectroscopie de photoélectron X (XPS)	71
III.2.6- Microscopie à force atomique (AFM)	73

CHAPITRE IV : Résultats et discussions

IV.1- Etude A: Effet du temps de dépôt sur les propriétés physiques et chimiques des couches mince CdS déposées sur du verre	76
IV.1.1- Dépôt CdS à partir de sulfate de cadmium	76
IV.1.1.2- Propriétés structurales	81
IV.1.1.3- Propriétés optiques	85
IV.1.1.4- Propriétés morphologique et chimiques	91
IV.1.2- Dépôt CdS à partir d'acétate de cadmium	93
IV.1.2.1- Propriétés structurales	94
IV.1.2.2- Propriétés optiques	96
IV.1.2.3- Propriétés morphologiques et chimiques	100
IV.1.3- Dépôt CdS à partir de nitrate de cadmium	102
IV.1.3.1- Cinétique de croissance	102

IV.1.3.2- Propriétés structurales	104
IV.1.3.3- Propriétés optiques	106
IV.1.3.4- Propriétés morphologique et analyses EDX.....	108
IV.1.4- Dépôt CdS à partir de Chlorure de cadmium	109
IV.1.4.1- Cinétique de croissance	109
IV.1.4.2- Propriétés structurales	110
IV.1.4.3- Propriétés optiques	113
IV.1.4.4- Détermination de la taille des grains	115
IV.1.4.5- Détermination de l'énergie d'Urbach	117
IV.1.4.6- Propriétés morphologiques.....	118
IV.2- Etude B : Effet de la nature du précurseur sur nos couches minces de CdS déposées sur du verre	122
IV.2.1- Propriétés structurales, résultats des spectres de DRX	123
IV.2.2- Propriétés optiques, résultats des spectres de transmission UV-VIS	124
IV.2.2.1- Transmittance dans le CdS	124
IV.2.2.2- Détermination de l'énergie de gap	126
IV.2.2.3- Détermination de l'énergie d'Urbach (désordre)	127
IV.2.3- Propriétés morphologiques et chimiques	130
IV.2.3.1- Résultats XPS et EDX	130
IV.2.3.2- Résultats MEB	134
IV.2.3.3- Conclusion	135
IV.3- Etude C : Effet de la nature du substrat de Silicium sur nos couches CdS déposées par des précurseurs différents	135
IV.3.1- Paramètres de dépôt	135
IV.3.2- Résultats DRX	136
IV.3.3- Résultats MEB	137
IV.3.4- Résultats XPS et EDX	139
IV.4- Etude D : Effet de la nature du substrat ITO sur nos couches CdS déposées par des temps de dépôt différents	141
IV.4.1- Paramètres de dépôt	141
IV.4.2- Résultats DRX	142
IV.4.3- Résultats MEB	143

<i>IV.4.4- Résultats XPS et EDX</i>	144
IV. 5- Etude E : Dépôt de poudre de CdS	147
<i>IV.5.1- Influence du recuit</i>	147
IV.5.1.1- Croissance de déposition	147
IV.5.1.2- Paramètres de déposition	148
IV.5.1.3- Résultats DRX	150
IV.5.1.4- Résultats MEB et EDX	151
<i>IV.5.2- Influence du pH et le temps</i>	154
IV.5.1.1- Paramètres de déposition	154
IV.5.1.2- Résultats DRX	154
IV.5.1.3- Résultats MEB	155
Conclusion générale	156
<i>Références bibliographiques</i>	158
<i>Liste des publications et communications</i>	163
<i>Liste des figures</i>	165
<i>Liste des tableaux</i>	171
<i>Annexe</i>	173

Résumé

Ce travail porte sur l'élaboration de couches minces de CdS pour applications aux cellules solaires photovoltaïques, avec différents protocoles de dépôt, en étudiant rigoureusement tous les paramètres influant sur cette couches comme les précurseurs de cadmium, le temps de dépôt, le pH, la nature du substrat Verre/ Silicium/ ITO, le type de recuit. La couche mince tampon de CdS a été obtenue par bain chimique (CBD) et les propriétés structurales, optiques et électriques des différentes couches minces sont étudiées et mises en relation avec les performances photovoltaïques .Nous avons aussi travaillé sur la récupération de la poudre de CdS des bains chimiques utilisés pour des éventuelles utilisations dans d'autres applications avec d'autres méthodes douces et respectueuses de l'environnement. Ce présent travail est une contribution dans le domaine des couches minces, ayant pour objectif faire renaitre le CdS au nouvel air de la recherche et son introduction à la nanotechnologie. Les différentes analyses structurales, morphologiques et optiques ont permis l'obtention de résultats très intéressants.

Mots clés : CdS, bain chimique, couches minces, gap optique, taille des grains, DRX et XPS.

Abstract

This work focuses on the development of thin films of CdS applications for photovoltaic solar cells, with different protocols depositions, studying carefully all the parameters affecting the layers as cadmium precursor, deposition time, pH, nature of the substrate glass / Si / ITO, type annealing. The thin buffer layer of CdS was obtained by chemical bath (CBD) and the structural, optical and electrical properties of various thin films are studied and put in relation to the photovoltaic performance. We also worked on the recovery of the powder CdS chemical baths used for possible uses in other applications with other soft and friendly to the environment methods. This present work is a contribution in the field of thin films, aiming to be reborn the CdS in new air of research and its introduction to nanotechnology. The different structural, morphological and optical analyzes allowed to obtain very interesting results.

Keywords: CdS, Chemical Bath Deposition, thin film, optical gap, grain size, DRX and XPS.

Introduction générale

Depuis la découverte des hydrocarbures, ces gisements naturels ont bouleversé le quotidien de l'être humain et son utilisation ne cesse d'augmenter menant à une demande de plus en plus importante en énergie et réduisant des ressources qui sont passés d'abondance à épuisement enclenchant des problèmes environnementaux, des crises économiques et des guerres pour la simple raison que l'offre ne suit plus la demande.

Les énergies renouvelables sont apparues comme solution alternative à ce problème, et l'énergie solaire plus précisément reste une excellente solution car le soleil est une source d'énergie impressionnante, qui fournit chaque jour à la terre 8 000 fois plus d'énergie qu'elle n'en a besoin. Elle va par conséquent devenir toujours plus importante à l'avenir en tant que source d'énergie alternative.

Parmi les filières solaires actuelles nous avons les technologies cristallines de couches minces qui promettent un bel avenir à l'énergie photovoltaïque. Nous nous sommes aussi intéressés à la nouvelle tendance qui est la nanotechnologie et à la formation des nano cristaux de sulfure de cadmium utiles à la troisième génération.

Cette thèse s'inscrit donc dans une démarche de compréhension des phénomènes physiques et chimiques intervenant dans le dépôt en solution, par la mise en œuvre et l'analyse des matériaux semi-conducteurs sulfure de cadmium qui rentre dans la structure de la cellule solaire.

Pour ce faire, nous avons partagé ce travail en quatre chapitres :

Le premier chapitre de cette thèse est une brève introduction sur les trois générations du photovoltaïque avec une vue globale de leur coûts et rendements, mais nous nous sommes surtout intéressés à la recherche et la renaissance des couches minces de sulfure de cadmium et leur évolution dans l'actualité scientifique.

Le deuxième chapitre résume un état de l'art sur toutes les techniques de dépôt chimiques utilisées pour l'élaboration de couches minces CdS et une description de tous les phénomènes de

nucléation et de croissance et aussi la synthèse de nanoparticule où se résume à décrire la croissance homogène et hétérogène.

Le troisième chapitre décrit la technique expérimentale utilisée CBD et toutes les méthodes de caractérisations utilisées au sein des deux laboratoires LMESM et ICB.

Le quatrième chapitre résume les différents protocoles de dépôt avec leurs résultats et interprétations, tout en repérant et en mettant l'accent sur tous les paramètres influençant le dépôt chimique de CdS.

Nous nous proposons d'exposer les notions essentielles à la compréhension du sujet dans sa globalité, avant d'aborder plus en détail les travaux effectués dans le cadre de ce doctorat. Le contexte de la filière photovoltaïque y est abordé par ses aspects physiques, technologiques, mais aussi économiques. Deux particularités de ce sujet de thèse sont développées, il s'agit d'une part de la fabrication de cristaux de CdS (sulfure de Cadmium) et de la technique de déposition en solution chimique (CBD).

I.1- Le photovoltaïque :

I.1.1- Généralités physiques :

L'énergie photovoltaïque désigne la transformation d'une source d'énergie lumineuse en électricité par des cellules solaires et modules photovoltaïques. Cette conversion se fait par un phénomène appelé « l'effet photovoltaïque », il a été découvert par *Alexandre-Edmond BECQUEREL* en 1839, décrit par *Heinrich HERTZ* en 1887 et développé par *Albert EINSTEIN* en 1905 (Prix Nobel en physique 1921) [1]. L'effet photovoltaïque est la création d'un courant ou d'une tension par un matériau soumis à un rayonnement électromagnétique. Pour que cet effet ait lieu, il faut que l'énergie fournie par le rayonnement électromagnétique soit supérieure ou égale à la largeur de bande interdite [2].

$$E_{\lambda} = h\nu \geq E_{gap}$$

I.1

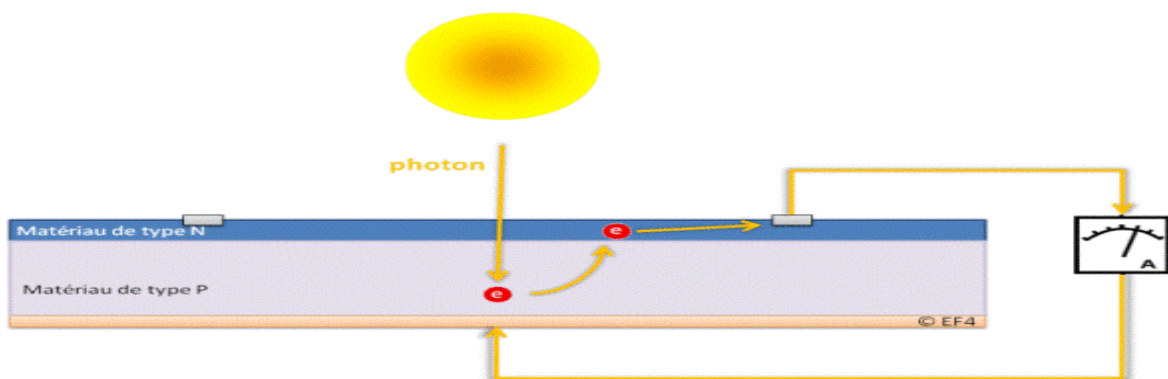


Figure I. 1: Effet photovoltaïque (Source. EF4).

I.1.2- Différentes générations du photovoltaïque :

Le parc photovoltaïque mondial représente actuellement 27,76GW produisant une énergie de 100,4 TWh par an selon l'agence internationale de l'énergie (AIE) [3]. Bien que l'apport du photovoltaïque dans l'énergie mondiale reste relativement faible vu les problèmes rencontrés lors de la conversion énergétique, les coûts de productions et le stockage d'énergie. C'est pourquoi de nombreuses études et recherches se font pour améliorer et essayer de résoudre ce genre de désagrément et pour cela nous allons voir brièvement les technologies actuelles disponibles pour mieux appréhender l'importance des recherches sur les nouveaux matériaux semi-conducteurs.

A l'heure d'aujourd'hui, on distingue trois générations de cellules photovoltaïques en fonction de leurs technologies :

I.1.2.a- Première génération :

Cette génération est la plus répandue dans le marché des panneaux photovoltaïques et largement commercialisée, elle est basée sur l'utilisation de plaquettes en silicium cristallin sciées à partir de lingots de silicium. On obtient ces lingots après divers processus de purification permettant au matériau de contenir 99.99999% de Silicium [4].

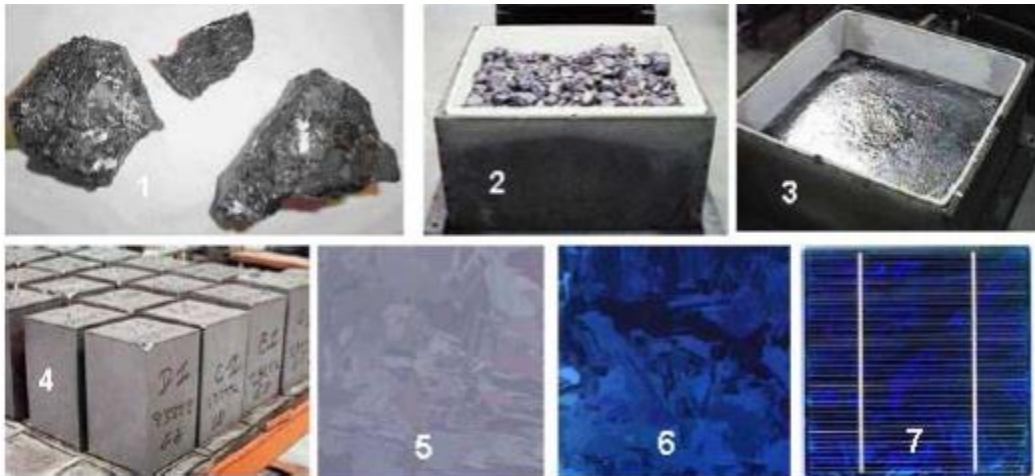


Figure I. 2: Etapes de fabrication des cellules Si (Source. DEFIELEC).

Pour la fabrication de cellules photovoltaïques à base de Si, on passe par plusieurs étapes :

1-Minerais de Silicium, 2-Raffinage (pour augmenter la pureté), 3-Silicium en fusion donnant des lingots ,4-Après solidification, 5-Wafer obtenu par sciage du lingot, 6-Traitement de surface par procédés physico chimiques, 7-Cellule finie avec électrodes.

- *Cellules Silicium monocristallin, poly cristallin et ruban:*



Figure I. 3 : *Cellule Si monocristallin*
(*sc-Si*) (Source. EPSIC).

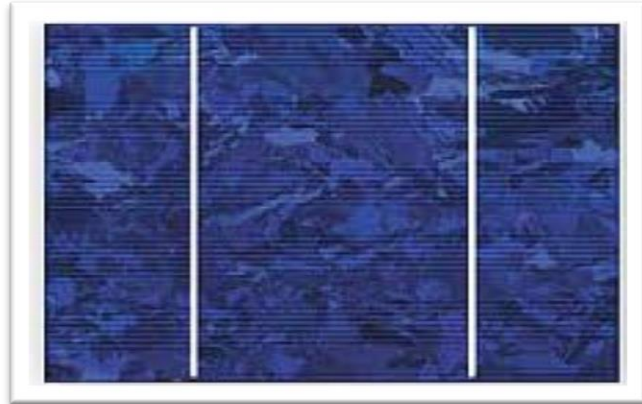


Figure I. 4 : *Cellule Si polycristallin*
(*mc-Si*) (Source. EPSIC).

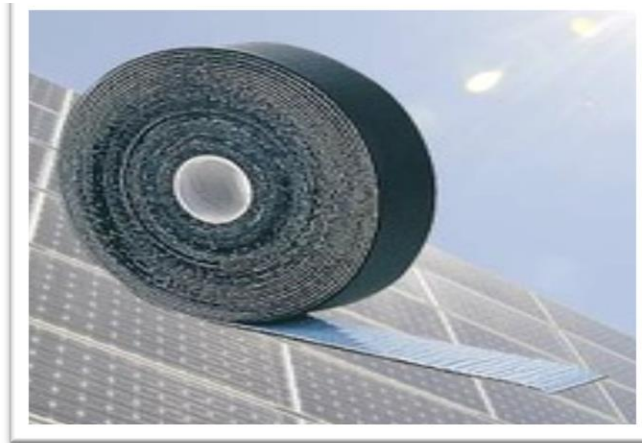
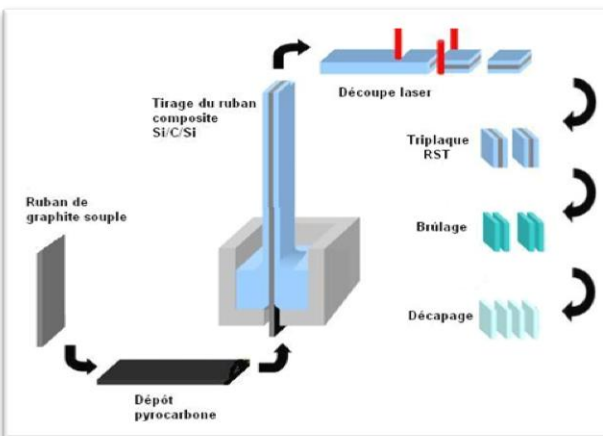


Figure I. 5 : *Cellule Si ruban (c-Si) tiré de la technologie RST* (Source. Solarforce).

- **Les cellules monocristallines** : Un taux de rendement excellent (12-16%) (23% en Laboratoire); Une méthode de fabrication laborieuse et difficile, donc très onéreuse; technologie qui demande beaucoup d'énergie pour obtenir un cristal pur [5] ;

- **Les cellules poly-cristallines** : coût de production moins élevé ; Procédé nécessitant moins d'énergie ; Rendement 11-13% (18% en Laboratoire) [6] ;

- **Les cellules ruban** : Cette technologique RST (*Rapid Storage Technology*) combine les étapes de cristallisation et de mise en forme du silicium, et présente l'avantage de minimiser la perte de matière. Les essais et résultats obtenus de caractérisation sur cellules à partir des plaquettes sont aujourd'hui en termes de rendement de conversion d'ores et déjà autour de 15% [7].

1.1.2.b- Deuxième génération :

- *Cellules CdTe, CIS/ CIGS, silicium amorphe et microcristallin :*

Après vingt années de recherches et de développement cette génération de cellules solaires qui repose sur la déposition de matériaux semi-conducteurs en couches minces (thin film) commence à prendre de plus en plus de place sur le marché des panneaux photovoltaïques, vu sa consommation moins énergivore que celle de la première génération. Cependant, les cellules à base de Silicium apportent plus de rendement [8].

Ces matériaux sont déposés par des procédés tels que PE-CVD (Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition), CBD (Chemical Bath Deposition, Sol Gel, Spary, Spin Coating... etc) sur un substrat léger et peu couteux. L'épaisseur de la couche varie de quelques nanomètres à des dizaines de micromètres [9]. Ces technologies qui étaient initialement chères étaient réservées aux applications spatiales et aux technologies de concentration. Avec l'augmentation des volumes de production, le prix de revient de ces technologies a baissé pour devenir compétitif avec les technologies cristallines de la première génération. Parmi les technologies en couches minces qui sont exploitées industriellement, on distingue :

CdTe : Telluride de Cadmium (Cadmium Telluride), rendement de 16,7% en laboratoire [10].
CIS : Cuivre Indium Selenium (Copper-Indium-Selenide) et **CIGS** : Cuivre Indium Gallium Selenium (Copper-Indium-Gallium-Diselenide), rendement de 20,3% en laboratoire [11], [10].
Silicium amorphe **a-Si** et microcristallin **μ c-Si**, rendement de 12,2% en laboratoire [12].



Figure I. 6 : Modules verre en CdTe efficacité de 18,7%(Source. Enerzine).



Figure I. 7 : Cellule CIS d'efficacité de 20% (Source. Esolaire).



Figure I. 8 : *Cellule en CIGS, efficacité de 8,5% (Source. Dantor).*

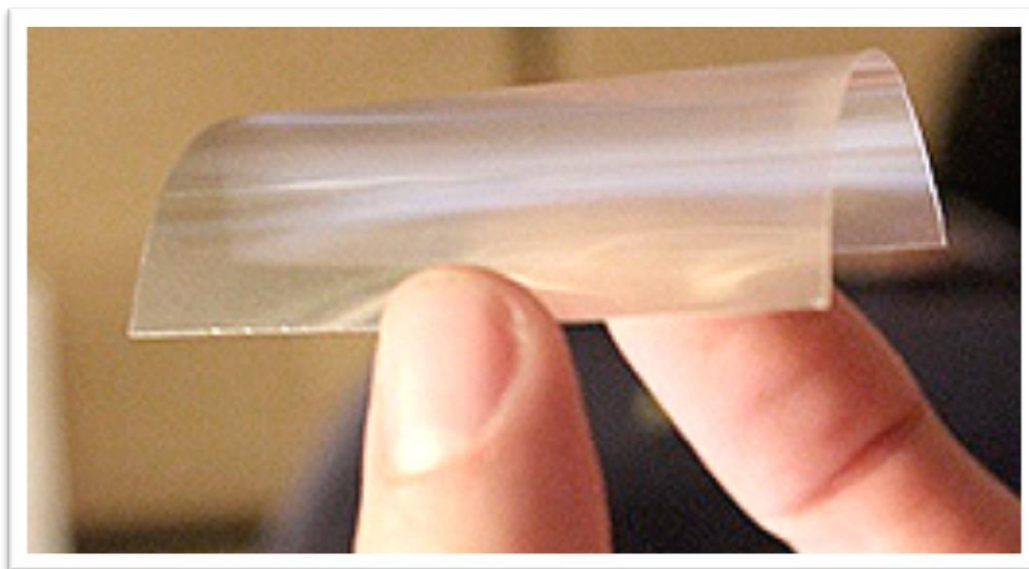


Figure I. 9 : *Film PV transparent avec un rendement de 10 % (Source. Futura-science).*

I.1.2.c- Troisième génération :

- *Cellules CPV, DSSC, organiques, nouveaux concepts innovants :*

Après divers recherches et développement les cellules photovoltaïques de la troisième génération introduisent de nouvelles notions et technologies encore plus novatrices parmi elles :

- **Cellules photovoltaïques à concentration (CPV) :**

Un système qui utilise des dispositifs optiques tels que des miroirs ou lentilles où les cellules en multi jonction semi conductrices captent du plus petit au plus grand rayonnement solaire [13].

- **Cellules à colorant (DSSC-Dye-sensitized solar cells) :**

Cellules solaires à colorant utilisent, la photo électrochimie ; des cellules solaires, qui sont basées sur des structures semi-conductrices formées entre une anode et une photo- sensibilisée électrolyte. Dans un DSSC typique, les semi-conducteurs nano cristaux servent antennes qui récoltent la lumière du soleil (photons) et la molécule de colorant est responsable de la séparation des charges photo courant [14].

- **Cellules organiques :**

Les cellules photovoltaïques organiques sont des cellules photovoltaïques dont au moins la couche active est constituée de molécules organiques. Il en existe principalement deux types : cellules photovoltaïques organiques moléculaires; cellules photovoltaïques organiques en polymères. L'efficacité des modules commercialisés est de 4% à 5 % et ceux en expérimentation de 6% à 8 % [15].

- **Cellules aux concepts innovants :**

Ce sont les cellules qui utilisent la nanotechnologie puisque à cette échelle nanométrique, les propriétés des matériaux changent. Les physiciens tentent d'en tirer profit et de réaliser des structures de plus en plus efficaces et à moindre coût [16], [17].



Figure I. 10 : Centrale solaire à Concentration (CPV), puissance 19,9 GW, Seville (Source. Gema solar).

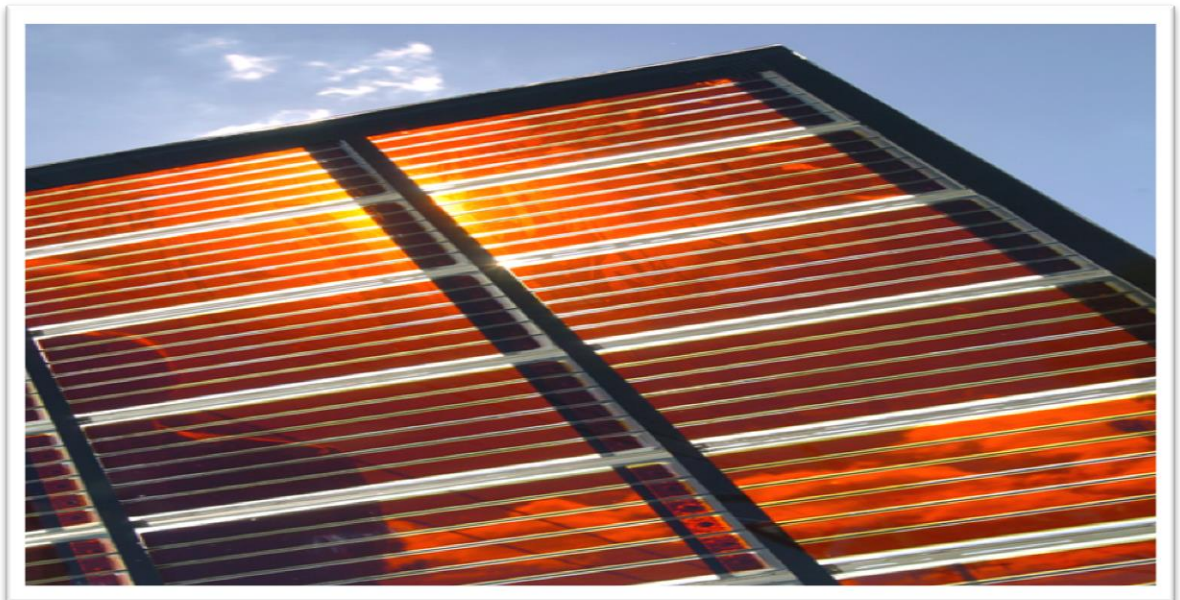


Figure I. 11: Cellule dye sensitized solar cell panel (Source. Dyesol).

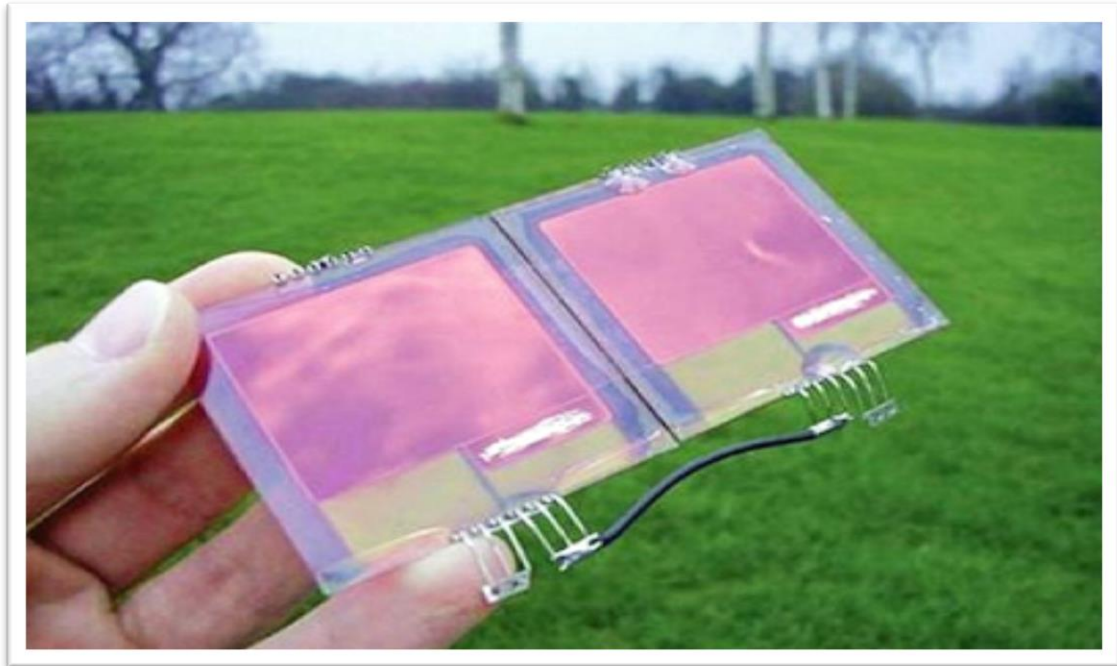


Figure I. 12 : *Cellule photovoltaïque organique (Source. Cambridge).*

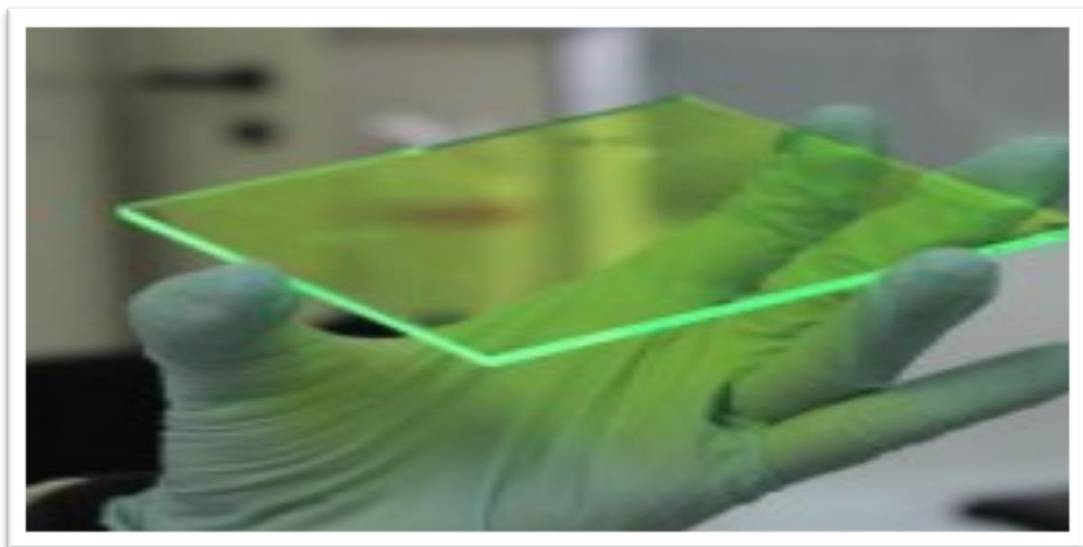


Figure I. 13 : *Cellule solaire à base de nanoparticule (Source. Greensun Energy).*

I.1.3- Avantages et inconvénients des trois générations de cellules PV:

Nous citerons quelques avantages et inconvénients pour les différentes générations de cellules photovoltaïques cités auparavant :

I.1.3.1- Cellules en silicium monocristallin:

- + Très bon rendement environ ($150 \text{ Wc} / \text{m}^2$) ;
- + Durée de vie importante (+/- 30 ans) ;
- +Rendement module commercial : 12 à 20% ;
- +Rendement en laboratoire : environ 25% ;
- Nécessite une grande épaisseur et donc beaucoup de matière ;
- Coût élevé ;
- Rendement faible sous un faible éclairement [5].

I.1.3.2- Cellules en silicium poly cristallin :

- + Bon rendement (environ $100 \text{ Wc}/\text{m}^2$) ;
- + Coût moins élevé que pour les cellules monocristallines ;
- +Durée de vie importante (+/- 30 ans) ;
- + Sensibilité accrue aux rayonnements directs ;
- +Rendement module commercial : 11 à 15% ;
- +Rendement record en laboratoire : environ 20% ;
- Nécessite une grande épaisseur et donc beaucoup de matière ;
- Forte sensibilité à la température et faible rendement sous un faible éclairement [5].

I.1.3.3- Cellules en silicium ruban :

- + Divise par 2 à 3 le coût de la fabrication du wafer (matière première comprise) ;
- + Rendement en laboratoire 15% ;
- + Divise par 4 la consommation de silicium purifié [18].

I.1.3.4- Cellules CdTe/CIS/CIGS :

- + Moins de matériau de base pour la fabrication ;
- + Moins sensible à l'ombrage dû à la forme longitudinale des cellules ;
- + Efficacité moyenne de 9,8% ;
- + Très peu sensible à la température ;
- + Bonne efficacité du rayon diffus ;
- Certains éléments très polluants lors de la fabrication ;
- Performance diminuant dans le temps ;
- Rendement moindre que les cellules de la première génération [5].

I.1.3.5- Silicium amorphe et microcristallin :

- + Fonctionne avec un éclairage faible ou diffus ;
- + Fonctionne par temps couvert ;
- + Intégration possible sur support souple ou rigide ;
- + Rendement module commercial : 5 à 9% ;
- + Rendement record en laboratoire : environ 13,4% ;

- Le rendement reste faible par rapport à la filière cristalline (6 à 8 %) ;
- Diminution de performance au cours du temps ;
- Il nécessite de couvrir des surfaces plus importantes (ratio surfacique de $\sim 60 \text{ Wc/m}^2$) ;
- Filière tend cependant à se développer et se positionne après les filières au silicium cristallin avec un peu plus de 5 % de part de marché [19].

1.1.3.6- Cellules CPV, DSSC, organiques, nouveaux concepts innovants :

La troisième génération vise à passer la limite maximale de rendement des cellules actuelles, qui est d'environ 30%. Plusieurs concepts sont envisagés pour atteindre cet objectif :

- + Superposition de multiples cellules (utilisant des bandes d'énergie différentes) ;
- + Cellules à concentration ;
- + Utilisation de photons à basse énergie qui ne sont habituellement pas abordé par la cellule ;
- + Cellules à électrons chauds produisant plus de paires d'électron/trou pour des énergies supérieures à la bande d'énergie ;
- + Conversion des photons pour ajuster le spectre de la lumière solaire aux caractéristiques du semi-conducteur ;
- + Utilisation de moins de matériaux pour les nanomatériaux ;
- + Utilisation dans des applications flexibles et légères ;
- Courte durée de vie ;
- Rendement faible encore en recherche et développement, pas assez mature [6].

I.2- Évolution des prix et rendements des différents types de cellules :

En 1954, des chercheurs du laboratoire *Bell lab* ont mis au point la première cellule à jonction PN d'une efficacité de 6%. Cette découverte a été suivie par la conception d'une jonction Cu_2S/CdS indiquant aussi une efficacité de 6%. Les années d'après ont été suivies par la découverte d'autres cellules en poussant plus sur des recherches à moindre coût avec une meilleure efficacité. [24] Voici un graphique qui regroupe tous les rendements de cellules de toutes les technologies jusqu'en 2014.

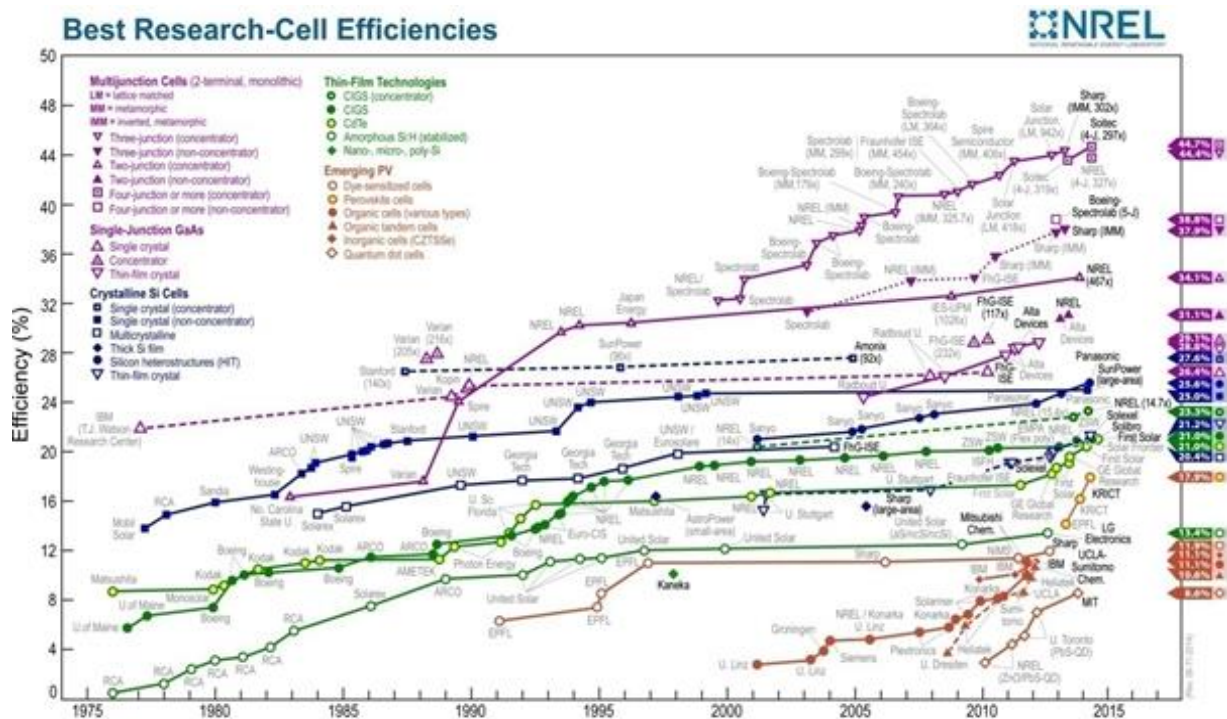


Figure I. 14 : Diagramme montrant les différentes technologies et l'évolution des rendements des cellules au niveau de laboratoire (Source. NREL) (Octobre 2014) (Voir annexe).

Différentes catégories de cellules sont résumées dans ce graphique et nous soulignerons que la catégorie des cellules à multi jonction ou à concentration est principalement développée pour des applications spatiales car le coût de production est très important vu la rareté des matériaux utilisés, pour cela on garde cette catégorie pour des applications où la surface utilisée est minime pour un maximum de rendement. (exp. Procédé sous vide) et les matériaux utilisés sont rares, n'empêche cette catégorie atteint un record mondial de 43,5% d'efficacité avec *Solar Junction* surclassant les autres technologies [18].

La deuxième catégorie représente la première génération de cellule photovoltaïque en silicium cristallin. Les rendements de ces cellules sont stables depuis les années 2000 et sont restés avec un record de 25% en laboratoire *NREL* et des cellules industrialisées avec un rendement de 21,4% avec des modules de *SUNPOWER* de 1,5 m² l'écart n'est pas très grand comparant aux autres technologies et ceci est dû aux nombreuses recherches et avancées réalisées à ce jour [19].

La deuxième génération des couches minces représente aujourd'hui le plus fort potentiel car la quantité de matière utilisée est beaucoup plus faible du fait de l'épaisseur de la couche active qui est d'environ 200 nm ce qui réduit le coût de production du module. Ces modules de CIGS et CdTe dont le prix est passé en-dessous de 1dollar /W_c avec *FIRST SOLAR*, notamment le silicium amorphe a-Si en triple jonction par *UNISOLAR*. Le record de cellule de CIGS est de 20,3% réalisé par le centre de recherche sur l'énergie solaire et hydrogène à Stuttgart. Cette catégorie passe de dépôt onéreux à peu coûteux pour la couche active comme le montre l'*EMPA* (Laboratoire fédéral d'essai des matériaux et de recherche) [20], [21]. Cette technologie de couches minces se développe de plus en plus et gagne en maturité et en développement dans le marché des PV.

La dernière catégorie des nouveaux concepts émergents avec une domination en organique et un meilleur record atteint est celui de la société *HELIATEK* avec une efficacité de 10,7%. Cette technologie reste très intéressante du point de vue des techniques de dépôts utilisées. Cependant, elle reste limitée par sa durée de vie et son coût très onéreux [24].

Dans cette génération de cellules, il existe aussi les inorganiques déposées par voie liquide avec de nouveaux précurseurs dissous dans l'hydrazine comme chez *IBM* avec un rendement de 10,1%. Mais reste-il que la cellule CIGS avec la même méthode atteint un record de 15,4%. La dernière tendance est celle des cellules à base de nano cristaux appelés aussi quantum dots. Ces cellules ont un rendement modeste de 5,1% mais leur progrès est croissant et ne cessera d'augmenter vu les avantages qu'ils acquièrent [24].

I.3- Panorama de l'actualité scientifique et le marché énergétique sur les différentes technologies solaires :

Cette figure résume l'évolution des différentes filières photovoltaïques depuis quarante ans et les principales filières commercialisées, il reste que la plus grosse part de marché est celle du silicium cristallin avec le meilleur rendement. Néanmoins la filière des couches minces connaît un grand essor dans le monde de la recherche et du développement [22].

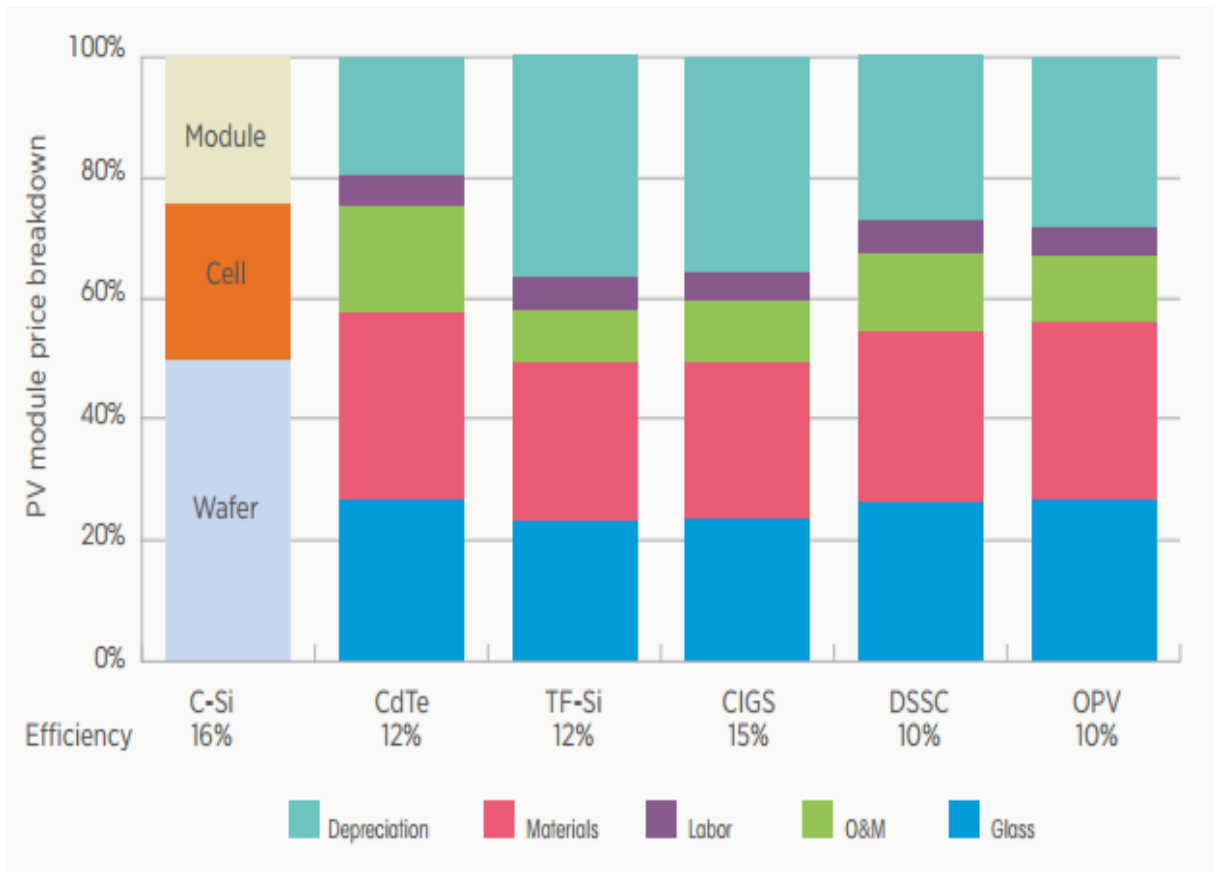


Figure I. 15 : Moyenne des prix des PV et le coût des structures par différentes technologies 2010 (Source.IRENA and data from Japan's National Institute for Advanced Industrial Science and Technology (AIST)).

Factory-gate price in Europe (USD/Watt)										
	2009	2010				2011				2012
PV module suppliers	Q4	Q1	Q2	Q3	Q4	Q1	Q2	Q3	Q4	Q1
High efficiency c-Si	2.45	2.22	2.25	2.29	2.21	2.20	2.15	2.10	2.00	1.94
Japanese/Western c-Si **	1.98	1.81	1.83	1.74	1.66	1.40	1.27	1.08	1.22	1.22
Chinese major c-Si ***	1.51	1.42	1.52	1.51	1.45	1.39	1.39	1.39	1.39	1.24
Emerging economies c-Si ****	1.45	1.35	1.42	1.43	1.43	1.36	1.31	1.03	1.02	1.02
High efficiency thin-film (via distribution, First Solar)	1.26	1.30	1.39	1.37	1.27	1.16	1.05	0.98	0.93	0.93
Factory-gate price in the United States (USD/Watt)										
High efficiency c-Si	2.86	2.20	2.55	2.55	2.53	2.30	2.30	2.30	2.30	2.20
Japanese/Western c-Si	2.10	2.05	1.95	1.95	1.93	1.91	1.91	1.91	1.91	1.82
Chinese major c-Si	1.91	1.87	1.83	1.87	1.80	1.43	1.43	1.47	1.43	1.34
Emerging economies c-Si	1.89	1.75	1.70	1.78	1.74	1.50	1.50	1.50	1.50	1.41
High efficiency thin-film (via distribution, First Solar)	1.21	1.20	1.22	1.25	1.19	1.20	1.22	1.25	0.93	0.93

Notes: Based on short-term contract prices for quantities of 0.5 MW or more. Spot market prices are typically more volatile. * Sunpower and Sanyo ** Sharp, Kyocera, Solarworld and Schott *** Suntech, Yungli, Trina Solar and Green Energy, etc. **** Chinese, Korean and Indian manufacturers.

Tableau. I. 1 : Résumé des prix du marché mondial des modules photovoltaïques, Q4 2009 à Q1 2012 (Source. Solar buzz) (Voir annexe).

Le coût du module photovoltaïque représente dans la majorité des cas entre le tiers et la moitié du coût total de l'installation du système selon le type du module et la taille du projet PV. Les modules photovoltaïques classiques c-Si sont les plus coûteux, à l'exception des modules CPV, mais ils sont aussi les plus commercialisés.[25] Cependant, les modules CIGS se rapprochent des niveaux d'efficacité de modules c-Si et sont moins chers. La Figure I.15, montre la moyenne des prix des PV et le coût des structures par différentes technologies .

Le prix moyen d'un module photovoltaïque est difficile à obtenir car en réalité, il y a une large gamme de prix relative aux coûts de revient aux fluctuations du marché ainsi qu'aux caractéristiques propres aux modules telles que le rendement.

Cependant, une estimation du prix moyen de c-Si PV modules faite en 2008 était de 4,05 USD/W, ce dernier s'est vu en baisse de 45% pour atteindre les 2,21 USD/W en 2010 [23] et la courbe de prix ne cesse de décroître où elle atteindra en Janvier 2012 la barre des 1,05 USD/W [24].

Ceci est dû d'une part à l'évolution des industries en Europe, en Chine ainsi qu'à d'autres pays émergents minimisant les coûts de manufacture et d'autre part à l'utilisation de nouvelles techniques moins coûteuses telles que les couches minces comme le résume le Tableau. I. 1.

Cette première section nous a permis de présenter brièvement l'aspect photovoltaïque avec les différentes technologies existantes à nos jours avec tous les avantages et inconvénients. Pour la deuxième section, nous développerons notre recherche en s'immergeant pleinement dans le vif du sujet « Pourquoi l'utilisation de sulfure de cadmium en couche mince avec une technique de dépôt chimique ».

I.4- Le retour des couches minces sur la scène internationale :

Après plus de 20 années de recherche et développement, les cellules solaires à couches minces suscitent de plus en plus l'intérêt des chercheurs car elles pourraient révolutionner le monde du photovoltaïque par leur moindre coût à la production, leur très bonne résistance aux augmentations de température, et leur application dans des structures souples et légères.

I.4.1- Notions sur les couches minces :

La technique des couches minces permet de déposer plusieurs couches semi-conductrices ou métalliques de quelques nanomètres aux micromètres d'épaisseur, sur un substrat peu coûteux tel que le verre, le polymère ou le métal.

I.4.2- Techniques de dépôts de couches minces :

Le dépôt est formé à partir d'espèces constituantes (atomes, molécules, particules solides, particules liquides...). Ces espèces viennent d'une source et sont par la suite transportées vers un substrat au travers divers milieu du type :

Milieu passif	Milieu actif
Vide	Plasma
Basse pression	Gaz réactif
Air à pression atmosphérique	Liquide
Atmosphère inerte	

Tableau. I. 2 : *Différents milieux de dépôt de couches minces.*

Un dépôt élaboré par PVD (dépôt physique) ou CVD (dépôt chimique) est un revêtement mince (de quelques nanomètres à environ 10 micromètres d'épaisseur), réalisé à basse pression dans une enceinte sous vide partiel (< 10⁻¹ mbar). D'une façon générale, cette technologie fait appel à trois composantes [25] :

1/ Une source : Il s'agit de l'endroit où le matériau est déposé (ou l'un de ses composants) est concentré : creuset, plaque métallique, bouteille de gaz. C'est le siège du phénomène physique de base : la dispersion de cet élément sous forme d'atomes, d'ions, et plus généralement de vapeur.

2/ Un substrat : Il s'agit de la pièce à revêtir. C'est ici qu'intervient le phénomène de condensation : la matière issue de la source, pure ou recombinaison, vient s'y fixer pour former des germes qui vont se développer jusqu'à conduire à la formation de la couche.

3/ Un milieu : Il s'agit de tout ce qui est compris entre la source et le substrat. C'est le siège du phénomène de transfert de matière. Cela peut être aussi le siège de réactions chimiques intervenant entre les atomes du matériau à déposer et un gaz (dépôts réactifs).

On différencie les Dépôts Chimiques en Phase Vapeur (CVD) des Dépôts Physiques en Phase Vapeur (PVD) par le moyen utilisé pour produire la vapeur ; CVD : elle résulte d'une réaction chimique ou de la décomposition d'une molécule ; PVD : elle est produite par un phénomène purement physique (évaporation thermique, pulvérisation, ...), nous citerons quelques méthodes :

1.4.2.1- Méthodes physiques

- L'évaporation sous vide ;
- L'ablation Laser ;
- La pulvérisation cathodique ;
- Les procédés par arcs ;
- La pulvérisation par faisceau d'ion ...

1.4.2.2- Méthodes chimiques

- Dépôt chimique en phase vapeur ;
- L'épitaxie en phase vapeur ;
- MOCVD (Metal Organic Chemical Vapor Deposition) ;
- Epitaxie en phase liquide ;
- Dépôt électrolytique ou électrodéposition ;
- CBD (Chemical Bath Deposition)...

Les méthodes résumées dans la Figure I.16, sont souvent capables de produire des films minces, soit 1 pm ou moins et films définis films épaisses, c'est à dire 1 μm ou plus. Cependant, il existe des techniques qui sont seulement capables de produire des films épais [26].

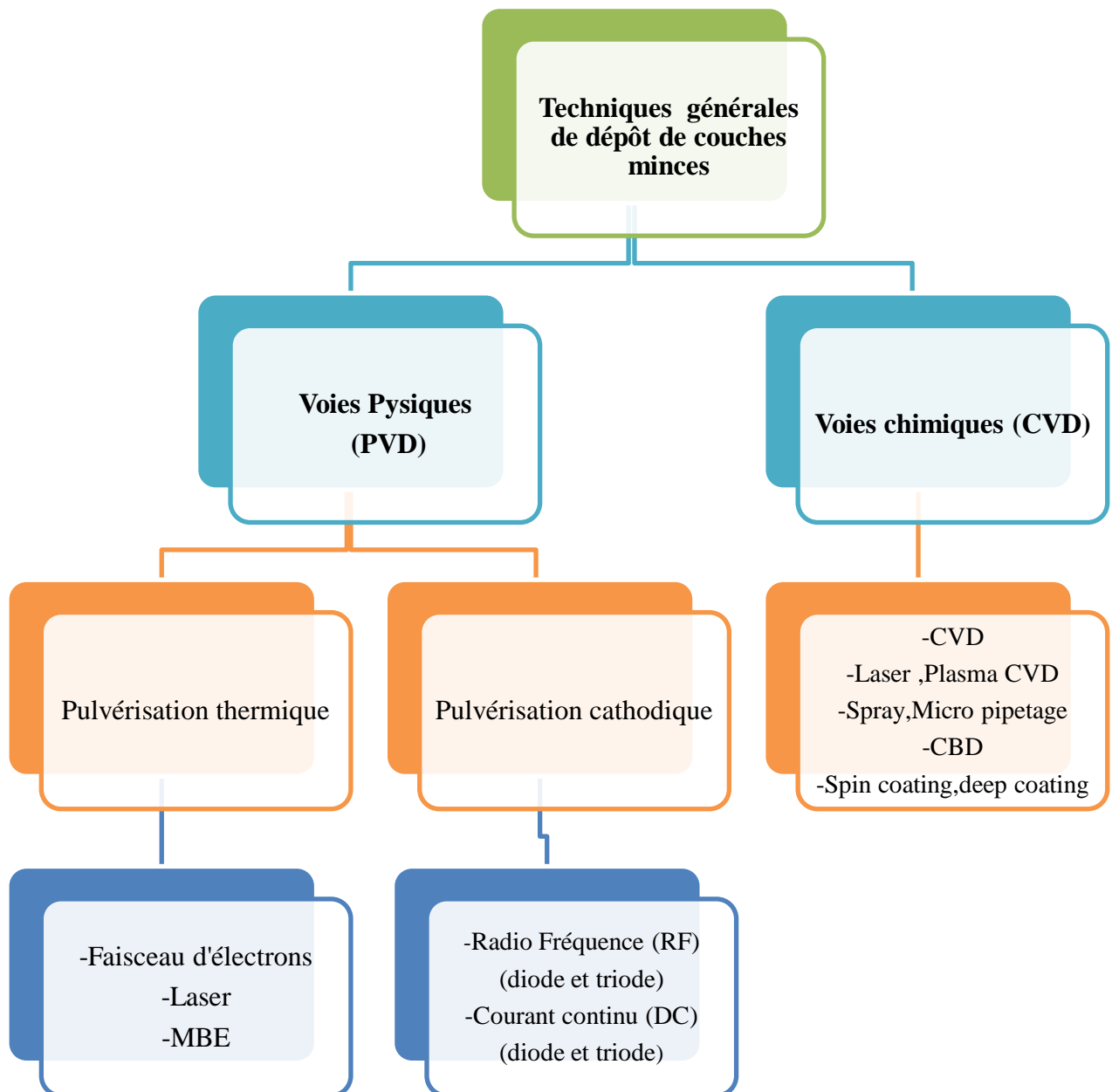


Figure I. 16 : *Différentes techniques de dépôt des couches minces.*

I.5- Pourquoi le Sulfure de Cadmium comme matériaux ?

Le sulfure de cadmium est un matériau semi-conducteur très utilisé auparavant mais un peu boudé dans les années 2000, mais malgré les polémiques sur ce matériau dit toxique, néanmoins les impacts environnementaux des technologies en couches minces sont moindres que ceux des filières silicium [69].

Pour cela ces dernières années nous avons remarqué une croissance considérable de l'utilisation de ce matériau en couche mince car avec les nouveaux procédés, on l'utilise en milieu liquide et en petite quantité avec une introduction aussi à la nanotechnologie, ce matériau a encore des jours devant lui.

I.6- La Renaissance du semi-conducteur sulfure de cadmium CdS en bain chimique :

Comme on l'a déjà mentionné auparavant la technique des couches mince semi conductrices revient sur la scène internationale et contrairement aux idées reçues, la technique du bain chimique pour former le sulfure de cadmium reste d'actualité comme le montre cet histogramme suivant Figure. I 17, où nous avons introduit comme mot clé « *CdS+CBD* » dans la base de recherche *Science Direct d'Elsevier*.

Nous remarquons que ces dernières années la recherche dans cette filière ne cesse de croître et cela est dû au potentiel énorme que représente le CdS avec cette technique moins dangereuse et moins onéreuse surtout dans l'application photovoltaïque, car par cette méthode nous pouvons varier plusieurs paramètres d'épaisseur de propriétés optiques cristallographique et enfin adapter notre couche à l'application voulue.

Durant notre recherche aussi nous sommes tombés sur un phénomène très intéressant et surtout d'actualité qui est la nanotechnologie et nous avons étudié l'intérêt que porte ces nanoparticules de CdS dans la recherche et nous avons introduit comme mot clé « CdS +nanoparticules » dans la base de recherche *Science direct d'Elsevier* Figure I.18.

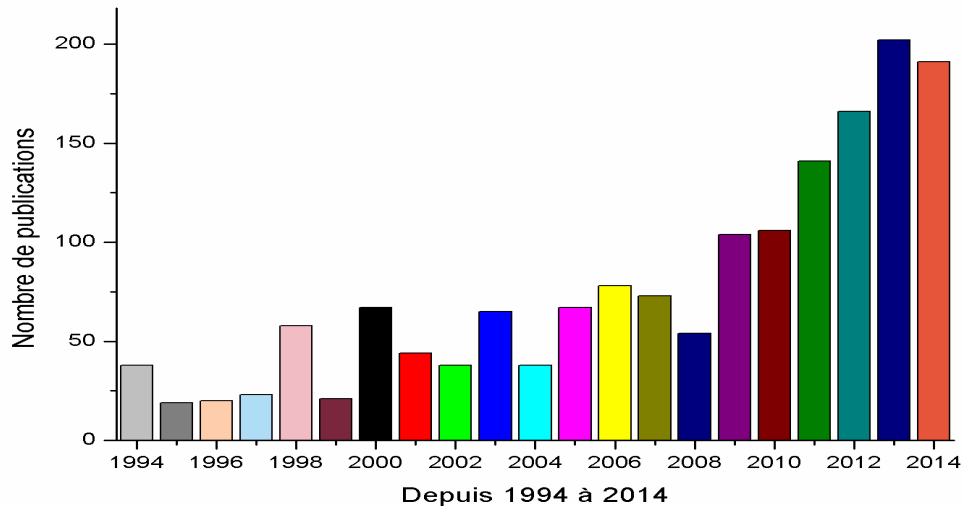


Figure I. 17 : Histogramme décrivant le nombre de publication « CdS+CBD » dans Science Direct (établi le 21/09/2014).

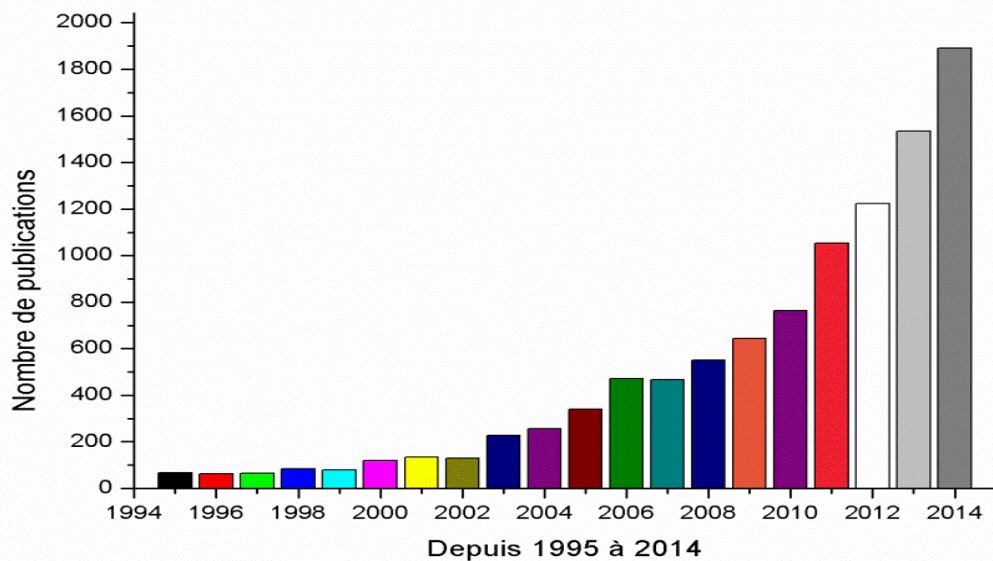


Figure I. 18 : Histogramme décrivant le nombre de publications « CdS+nanoparticules » dans Science Direct (établi le 21/09/2014).

I.7- Les cellules solaires à base de CdS :

I.7.1-Etat de l'art :

La première photopile solaire élaborée fut à base de CdS-Cu₂S en 1979 par spray [27], ensuite des cellules photo-électrochimiques à électrodes semi-conductrices pour la conversion et le stockage de l'énergie solaire ont vu le jour [28] et puis il y'a eu les travaux américains sur les cellules solaires de CdS/CuInSe₂ en 1984 [29]. L'intérêt des cellules solaires avec le semi-conducteur CdS se multiplie avec différentes techniques de dépôts spray pyrolyses [30], l'étude du SC dans la cellule de CdTe [31], dépôt par évaporation [32], dépôt chimique [33]. Les travaux en milieu chimique en utilisant EDTA comme agent complexant [34], dépôt par onde ultrasonique de CdS [35], on citera quelques travaux récents sur l'étude morphologique et structurale [36] dépôt sans ammoniacque [37], et sans oublier les travaux sur les nanostructures de CdS avec différentes synthèses et protocoles [38], travaux très poussés sur la nanotechnologie [39], [40] et d'autre recherche innovantes et concepts concurrentiels.

I.7.2- Principe de fonctionnement :

Le principe de fonctionnement des cellules solaires à couches minces repose sur l'effet photovoltaïque, comme nous l'avons déjà cité dans la première section, et par ailleurs ce fonctionnement repose sur trois phénomènes très importants qui sont la conversion par transfert énergétique de photons absorbés en paire électrons trou, la séparation des porteurs chargés et l'extraction des porteurs photo générés vers le circuit électrique [8].

Dans la plupart des schémas chaque couche joue un rôle important dans la cellule par exemple la première couche appelée absorbeur, cette dernière a pour mission d'absorber les photons incidents pour cela il faut que l'énergie du photon incident ($h\nu$) soit supérieure ou égale à la largeur de la bande interdite (E_g) du semi-conducteur, et donc l'électron peut acquérir suffisamment d'énergie en absorbant le photon pour passer de la bande de valence (BV) à la bande de conduction (BC).

Ces porteurs de charges sont libérés et sont séparés avant recombinaison par l'intermédiaire d'un champ électrique créé grâce à une jonction p-n.

Le principe de la cellule repose sur la jonction entre deux zones de charges d'un matériau dopées différemment, dite jonction P-N, ou sur la jonction entre deux matériaux différents appelée hétérojonction [18]. La couche la moins épaisse est soumise au rayonnement. Après absorption de la lumière, des porteurs de charges sont générés dans le semi-conducteur (électrons et trous), puis ils sont collectés comme la montre la figure I.19, suivante :

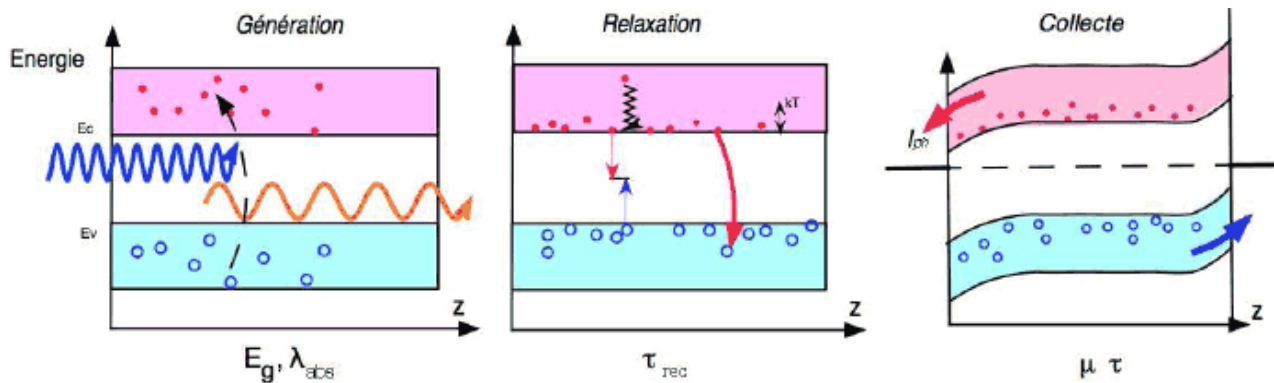


Figure I. 19 : Principe de fonctionnement d'une jonction PN (Source. CERIG).

I.7.3- Les applications solaires :

I.7.3.1-Cellule CIGS, Cu (In, Ga) Se₂ ou CIS :

Les cellules CIGS renferment un absorbant composé de cuivre, de gallium, d'indium et de sélénium. Cette couche de 1 à 2,5 μm d'épaisseur étant dopée p, elle doit être recouverte d'un matériau de type n, par exemple du sulfure de cadmium (CdS). Avec une épaisseur de seulement 0,04 à 0,07 μm , autant dire qu'il est présent en infime quantité. Puisqu'il y a deux semi-conducteurs différents, les cellules CIGS sont à elles aussi hétérojonction [24].

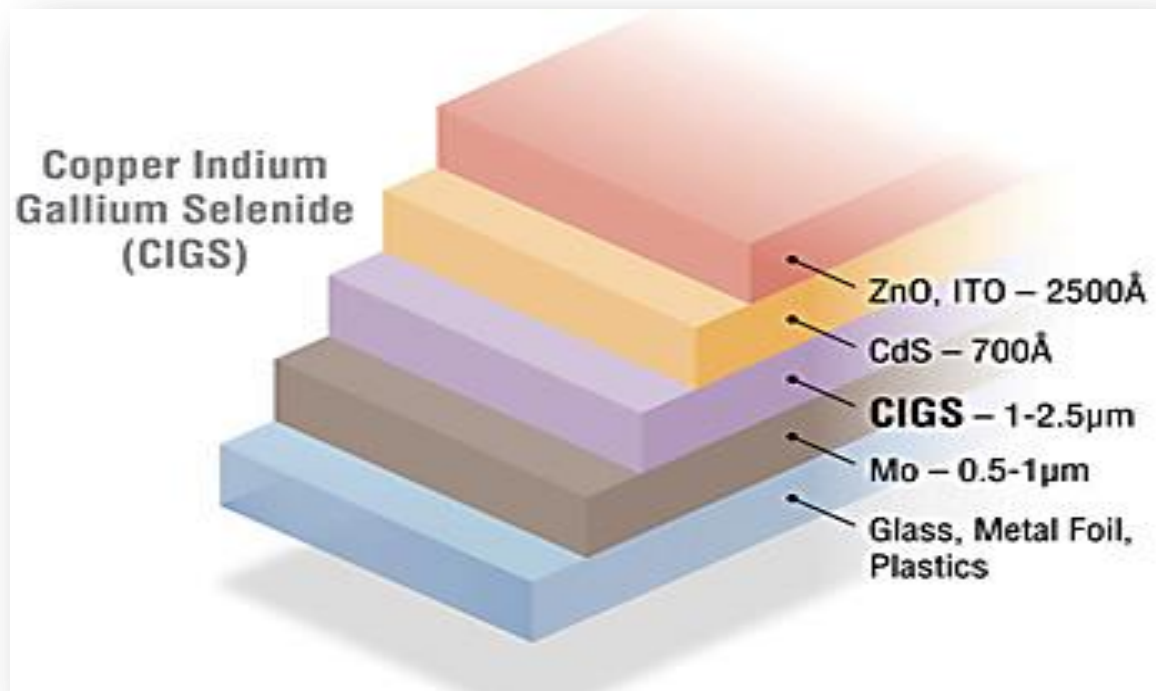


Figure I. 20 : Structure d'une cellule CIGS (Source .NREL).

Elles se composent généralement de [22] :

- Un verre de protection ;
- Une couche conductrice transparente en oxyde de zinc (ZnO) intrinsèque de 450 nm d'épaisseur (elle est souvent précédée d'une couche de ZnO dopée à l'aluminium) ;
- Une couche d'environ 50 nm de sulfure de cadmium (CdS), ou d'un composé mixte comprenant du zinc, de l'oxygène, du soufre et des hydroxydes ;
- Une couche de CIGS (épaisseur : environ 2 µm) ;
- Un collecteur de charge inférieur, constitué de molybdène ;
- Un substrat préalablement évoqué.

I.7.3.2- Cellule CdTe :

Le tellurure de cadmium est employé en tant que semi-conducteur dopé p. Un autre matériau est donc requis pour réaliser la jonction p-n, à savoir du sulfure de cadmium dopé n (CdS). Une telle union entre deux semi-conducteurs différents est appelée hétérojonction [24].

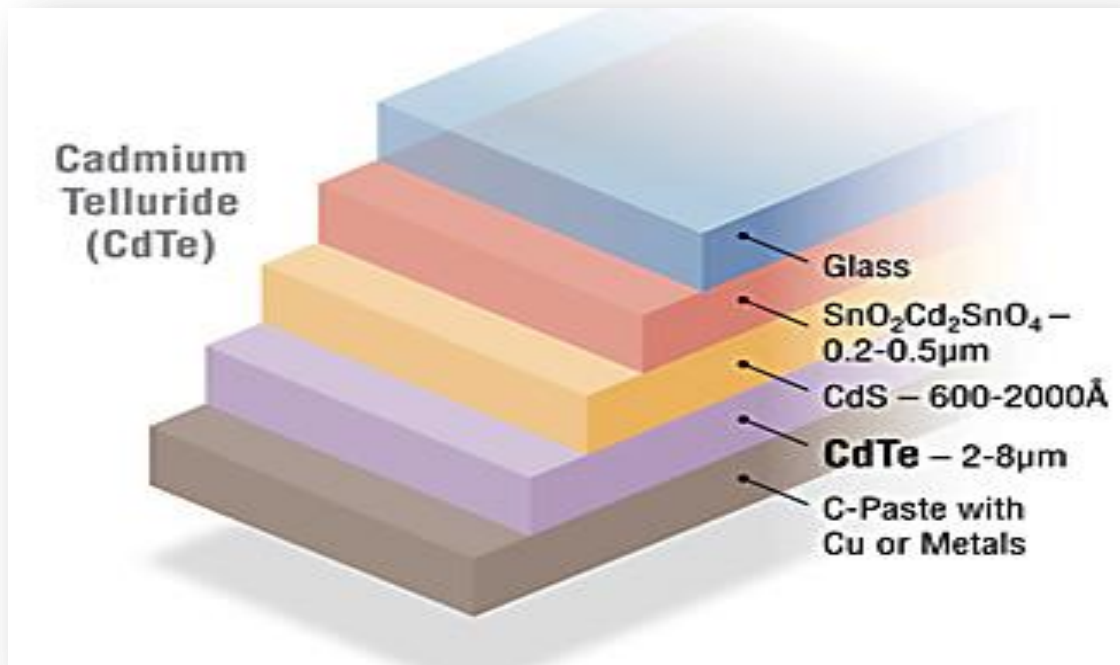


Figure I. 21 : Structure d'une cellule CdTe (Source.NREL).

La cellule est composée généralement de [22] :

- Une vitre protectrice ;
- Une couche conductrice transparente, par exemple faite d'oxyde d'indium d'étain (ITO) ou d'oxyde de zinc (ZnO), elle récolte les charges négatives sur une épaisseur de 0,2 à 0,5 μm ;
- Une couche de sulfure de cadmium CdS dopé n (épaisseur de 0,06 à 0,2 μm) ;
- Une couche de tellurure de cadmium dopé p (épaisseur de 2 à 8 μm) ;
- Une couche conductrice inférieure métallique.

I.7.3.3- Cellule CZTS :

Les cellules CZTS renferment en réalité un absorbant fait de cuivre, de zinc, d'étain, de soufre et de sélénium, de formule $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}, \text{Se})_4$. L'ajout d'un autre semi-conducteur dopé n'est requis que pour former une hétérojonction, comme pour les cellules CIGS [41].

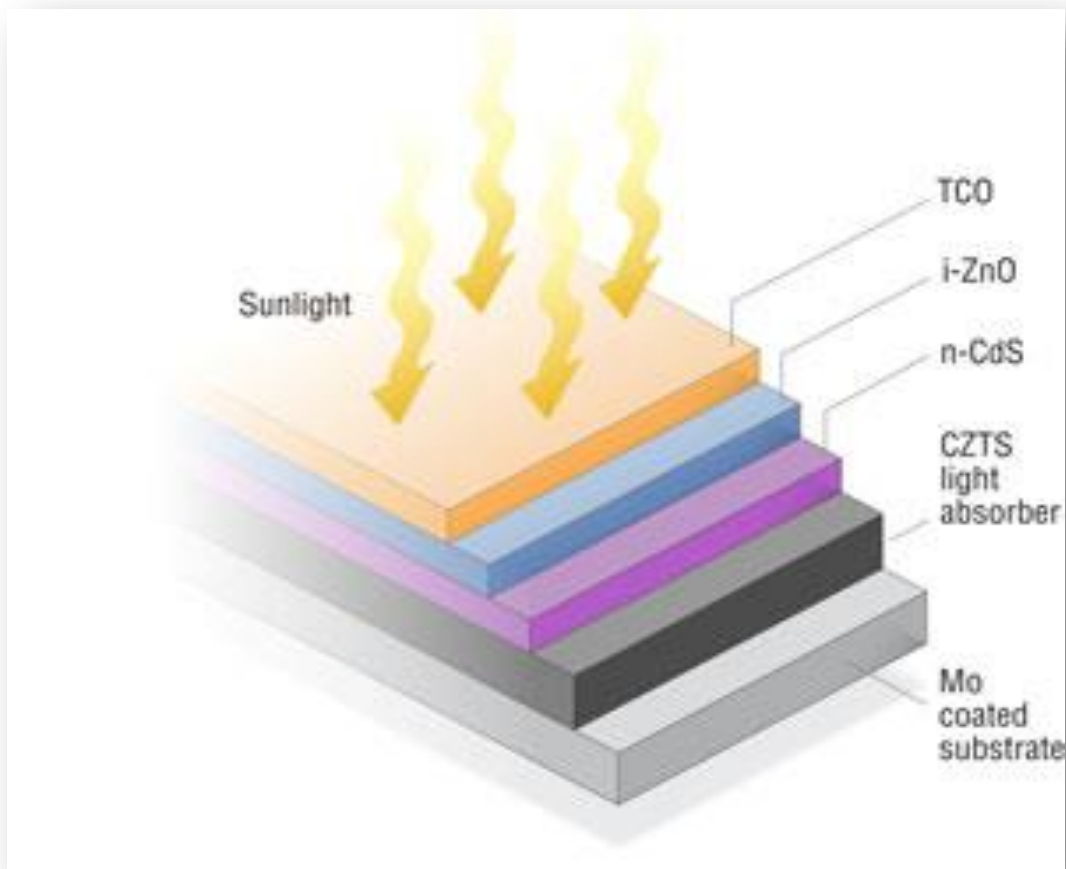


Figure I. 22 : *Structure d'une cellule CZTS (Source. NREL).*

Elle est composée de :

- Un verre de protection ;
- Une couche conductrice transparente d'oxyde de zinc intrinsèque (elle est parfois précédée d'une couche de ZnO dopée à l'aluminium, de 400 nm d'épaisseur) ;
- Une couche de sulfure de cadmium (CdS) ou d'un composé mixte comprenant du zinc, de l'oxygène, du soufre et des hydroxydes Zn(S, O, OH). D'une épaisseur de 70 nm, ils sont naturellement dopés n [24];
- Une couche de CZTS (épaisseur d'environ 1,5 μm) ;
- Un conducteur inférieur, généralement du molybdène (épaisseur de 300 nm) ;
- Un substrat.

Voici quelques exemples de cellule photovoltaïque utilisant le sulfure de cadmium.

Mais il existe une grande variété de cellules à base de CdS nanoparticules qui sont très étudiées pendant ces dernières années en raison de leur potentiel, production à faible coût et la possibilité d'une meilleure performance. Ce qui nous plonge dans l'ère de la nanotechnologie [39].

II.1- Introduction :

Il existe deux méthodes connues pour élaborer les couches minces ; méthodes physiques et chimiques comme nous l'avons déjà cité auparavant au premier chapitre brièvement, il est décrit dans la littérature que les méthodes de dépôt physiques sont en général très utilisées en recherche et un peu en industrie , alors que les méthodes chimiques sont également utilisées en recherche mais beaucoup en industrie vu leur meilleur rendement, leur faible coût de production et la qualité des films obtenus.

Quelle que soit la technique employée pour sa fabrication, il sera impératif de tenir compte de ce fait majeur dans la conception à savoir que le support influence très fortement les propriétés physiques de la couche qui y est déposée, ainsi que le substrat.

Au sein de notre laboratoire (LMESM) et en collaboration avec d'autres laboratoires en France, Dijon (ICB) et au Japon avec le projet (SSB) nous utilisons quelques-unes de ces méthodes, mais nous avons réduit notre champ de recherche sur une méthode chimique

II.2-Dépôt par bain chimique (Chemical Bath Deposition) CBD :

II.2.1- Historique du dépôt chimique DC :

Nous avons choisi pour ce travail cette méthode qui est la plus simple et la moins coûteuse. Elle est aussi connue sous le nom de « Chemical Solution Deposition » (CSD) ou tout simplement « Chemical Deposition » (CD).

Cette méthode de dépôt a été découverte depuis presque deux siècles mais ne cesse d'évoluer et de faire ses preuves, en 1835 *Liebig* a reporté le premier dépôt de miroir d'argent en solution chimique [42]. Parmi les premiers travaux parus sur les dépôts en solution : thiosulfate de plomb ($(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb}$) ; et sulfate de cuivre (CuSO_4) et de tartare d'antimoine, donnant des couches brillantes de PbS, Cu-S ou Sb-S d'où l'interférence de couleurs qui provient des différentes épaisseurs de couches déposées [43], d'autres travaux plus récents sur le mécanisme d'électrochimie. Pour le dépôt de thiosulfate basé sur la dépendance du type de substrat métallique ou non noble métallique [44], [45].

Beutel et *Kutzelnigg* ont beaucoup travaillé sur les dépôts de thiosulfate chimique et électrochimique, seulement dans quelques cas où ces films ont été caractérisés outre que par leur couleur [46].

Le dépôt de PbS par réaction chimique entre la thiourée (thiocarbamide) et le tartre de plomb alcalin où le sulfure métallique est devenu très attaché comme couche spéculaire aux parois du bécher [47].

Une vaste gamme de substrats a été mentionnée en dehors du bécher en verre, la porcelaine, l'ébonite, le fer, l'acier et le laiton, reste que le plus important est que les dépôts étaient très adhérents avec une apparence lisse.

Un siècle après a été reporté le dépôt de PbS en solution chimique dans l'infrarouge photoconductivité dans l'IR [48], et ce fut l'élément déclencheur d'autres dépôts de films en halogénure en solution chimique de PbSe, PbS avec les travaux de *Kutsher* [50].

Ensuite 1961 vient le dépôt de CdS qui est devenu le matériau star le plus étudié par cette technique jusqu'au jour d'aujourd'hui comme nous l'avons déjà montré dans le premier chapitre [49].

Même que la gamme des matériaux déposés par DC a été graduellement développée, en particulier dans les années 80, pour inclure des sulfures et des sélénures de beaucoup de métaux, quelques oxydes et également beaucoup de composés ternaires [50].

Le dépôt chimique DC a commencé à prendre plus d'ampleur après l'utilisation du CdS dans CdTe et après en CuInSe₂, pour donner des cellules photovoltaïques (PV) supérieures comparées à celles du CdS obtenues par évaporation. Le premier travail de CdS déposé par DC utilisé en couche mince dans les cellules photovoltaïques a été mené par *Uda et al* [51]. *Birkmire et al* ont montré que la couche de CdS obtenue par DC était aussi bonne que (Cd,Zn)S préparée par évaporation en tant qu'associé d'hétérojonction dans CuInSe₂ utilisées en couche mince dans les cellules solaires donnant 10,6% d'efficacité [52].

Deux ans après, l'efficacité des cellules de CuInSe₂ employant CdS (DC) avait grimpé jusqu'à 12,8 % [53]. *Chu et al* ont mis au point une cellule de CdTe/CdS avec un rendement (13,4%) après elle a été suivie avec une efficacité de 14,5% [54].

Lokhande a beaucoup travaillé ensuite sur les dépôts des chalogénure en couche mince pour les applications solaires [55], on citera quelques travaux dans le domaine comme *Solò*, et *al* en 2003 [56], *L.Calixto et al* en 2004 [57].

En 2008 avec *Khallaf et Hanieno* nt déposé du sulfure de cadmium avec différents précurseurs en bain chimique [58], des dépôts sur substrat en silicium comme avec *Mousa et al* [59] et énormément de travaux avec *Mazón-Montijo et Rodríguez-Fernández* sur les couches de CdS par CBD avec différents précurseurs et différentes synthèses [60] et même des travaux sur les nanostructures de CdS [61] , [62] , [63] et en application aux cellules émergentes avec efficacité de 8,6 % avec *G Larramona* [64] et aussi *Agbo* [65].

Nous ne pouvons citer toutes les recherches sur le sulfure de cadmium déposé en couche minces avec des microparticules ou nanoparticule avec différents complexant, mais la tendance est toujours sur un dépôt en utilisant le minimum de matière et en augmentant l'efficacité de l'application.

Un autre intérêt pour cette technique est dû du fait que la plupart des films déposés par DC ont des cristaux très petits. Etant donné l'intérêt courant pour les nano particules, le DC est une excellente technique pour déposer des nano cristaux. Plus spécifiquement, si les nano cristaux sont assez petits, ils provoquent une augmentation du gap optique, comme il a été montré pour le CdSe déposé par DC et plus tard pour le PbSe préparé par DC [66].

En fait, les changements des spectres optiques qui se produisent en ces films, en fonction de la taille nanocristalline, l'idée est de tirer avantage du confinement quantique, c'est à dire que le gap des nano cristaux (NC_x) augmente avec la diminution de leur taille. Une utilisation en multi jonctions serait alors possible avec le même matériau en sélectionnant la plage d'absorption idéale pour chaque jonction, par le contrôle de la taille de NC_x, sont exploités pour fournir des informations sur les différents mécanismes du procédé de dépôt [67].

II.2 2-Principe du dépôt chimique :

La technique de dépôt chimique en solution, consiste à contrôler la précipitation de la solution utilisée pour l'élaboration du matériau désiré sur un substrat approprié. Elle exige non seulement la maîtrise des conditions opératoires d'aspect physico-chimique (complexation, précipitation, solubilité....) pour la formation des couches minces, mais aussi l'assurance d'une meilleure adhérence chimique et physique de ce dépôt sur le substrat. La technique consiste à mettre en jeu des espèces qui une fois dissoutes, peuvent se combiner lentement pour former le composé désiré (M_pX_q) [69].

Les réactifs mis en jeu au cours du dépôt sont généralement sous la forme d'un complexe métallique (ML_n) et d'un précurseur moléculaire (B). La formation d'un dépôt du composé (M_pX_q) par (CBD) peut être alors symbolisée par la relation suivante :



ML_n : Un complexe métallique ;

B : Un précurseur moléculaire qui libère l'ion X ;

A : un cation ;

X : ion complémentaire ;

M : Cation métallique.

Cette réaction exige en premier lieu la dissociation du complexe métallique ML_n pour libérer le cation métallique (M), selon l'équilibre chimique suivant:



En deuxième lieu, la décomposition du précurseur moléculaire (B) pour former l'ion complémentaire (X) et le cation A, ce qui peut parfois mettre en jeu des réactions d'oxydo-réduction du type :



La combinaison de l'ion complémentaire (X) avec le cation métallique (M) peut donner le matériau désiré $M_pX_q(\text{solide})$:



L'application de la loi d'action de masse à l'équilibre équation II. 5, et dans le cas d'une solution suffisamment diluée, implique

$$K_s = [M^{m+}]_{eq}^p \cdot [X^{n-}]_{eq}^q \quad \text{II. 6}$$

K_s est la constante d'équilibre relative à cette réaction, cette constante porte le nom particulier de produit de solubilité, c'est une fonction de la température et de la nature de solvant. K_s est aussi influencée par la taille des grains de la phase solide (précipité ainsi formée) [69].

En effet, la solubilité varie avec la température laquelle peut changer avec la vitesse d'agitation. L'équilibre entre le précipité et la solution ionique évolue dans un sens ou dans l'autre selon la nature thermodynamique de la dissolution.

En effet, le système constitué par la solution saturée en présence d'un excès de soluté est le siège d'un équilibre stationnaire et toute modification de son état entraîne des effets thermiques : si la dissolution est endothermique, c'est-à-dire si elle a tendance à produire un refroidissement de la solution, une élévation forcée de la température la favorise et par suite le système réagit dans le sens qui ferait diminuer la température, la solubilité augmente et ses variations peuvent être très importantes. Dans le cas où la dissolution est exothermique, la solubilité diminue au contraire lorsque la température augmente. En plus, les valeurs de la solubilité et de la taille des grains sont inversement proportionnelles [69].

Au cours du dépôt, la solution évolue lentement vers les conditions où la formation du composé désiré est thermodynamiquement possible suivant la réaction globale (II.2).

Le mécanisme de dépôt est gouverné par les lois classiques de la précipitation (homogène et hétérogène) lorsque la décomposition du précurseur commence,

$$PI = [M^{m+}]_{eq}^p \cdot [X^{n-}]_{eq}^q \quad \text{II.7}$$

Le produit ionique (PI) augmente jusqu'à ce que le produit de solubilité (PS) soit atteint, à ce moment la précipitation de $M_p X_q(\text{solide})$ commence, en d'autres termes la précipitation

$$S = \frac{PI}{PS} \text{ atteint une valeur critique } S^*.$$

($S^* > 1$) qui permet la nucléation en solution (précipitation homogène). A ce moment, on assiste à l'apparition au sein de la solution de points de transformation (agglomérations ioniques ou moléculaires) à partir desquels se développe une nouvelle structure de la matière qui est le précipité, ce processus est aussi appelé nucléation laquelle est une condition nécessaire à la précipitation [69].

Elle est basée sur le fait que le groupement moléculaire, appelé cluster, ainsi formé subit une rapide décomposition. Les différents constituants se combinent et se développent sur la surface du substrat donnant lieu à l'apparition et à la croissance des premières monocouches du composé $M_p X_q(\text{solide})$ appelé dépôt. Ce dépôt peut s'effectuer suivant trois types :

- Atome par atome ou ion par ion ;
- Agglomération de clusters formés en solution ;
- Un mécanisme mixte.

Chaque type de dépôt peut être intéressant suivant le résultat désiré. Par exemple, le dépôt de type II.3 ou II.4 peut permettre d'élaborer des films particuliers avec des grains de taille nanométrique possédant des propriétés spécifiques.

Pour des valeurs de S^* inférieur à 1, la solution est en situation métastable et la précipitation s'effectue uniquement sur des sites de nucléation préexistants, aux interfaces solide/liquide présents en solution (précipitation hétérogène) [68].

II.2.3- Quel matériau peut être déposé par CBD?

Le dépôt par bain chimique peut se faire pour n'importe quel composé satisfaisant aux quatre conditions de base [69] :

- Le composé peut se former par simple précipitation. En général, cette précipitation se rapporte à la formation d'un composé stœchiométrique constitué par une réaction ionique.
- Le composé doit être relativement (et de préférence fortement) insoluble ($K_{sp}=10^{-28}$ pour le CdS) dans la solution utilisée.
- Le composé doit être chimiquement stable dans la solution.
- Si la réaction se fait par l'intermédiaire de l'ion libre (l'ion S^{2-} dans le dépôt de CdS), alors cet anion doit être produit lentement (pour empêcher toute précipitation brusque). Si la réaction est de type décomposition complexe, alors la décomposition du complexe métallique doit, pareillement, se produire lentement

II.2.4- Avantages et inconvénients de la CBD :

La technique CBD est actuellement l'une des méthodes les plus prisée pour l'élaboration des films minces. En effet, le processus CBD présente une large gamme d'avantages, notamment il est simple, économique et les films peuvent être déposés à basse température sur divers types de substrats avec la possibilité de recouvrir de larges surfaces uniformes tout en contrôlant la vitesse de croissance et l'épaisseur de la couche.

De plus on notera le faible coût de fabrication des matériaux en couche mince. La méthode CBD est par conséquent largement adaptée dans la préparation des matériaux photoconducteurs pour tous types d'application optoélectroniques.

La technique CBD est très sensible aux constituants du bain, pour une bonne formation de couche mince il faut savoir contrôler tous les paramètres du bain et si on néglige un paramètre comme la préparation du substrat ou la concentration des précurseurs ou la température nous pouvons ne pas avoir de composé semi-conducteur.

II.2.5-Le dispositif :

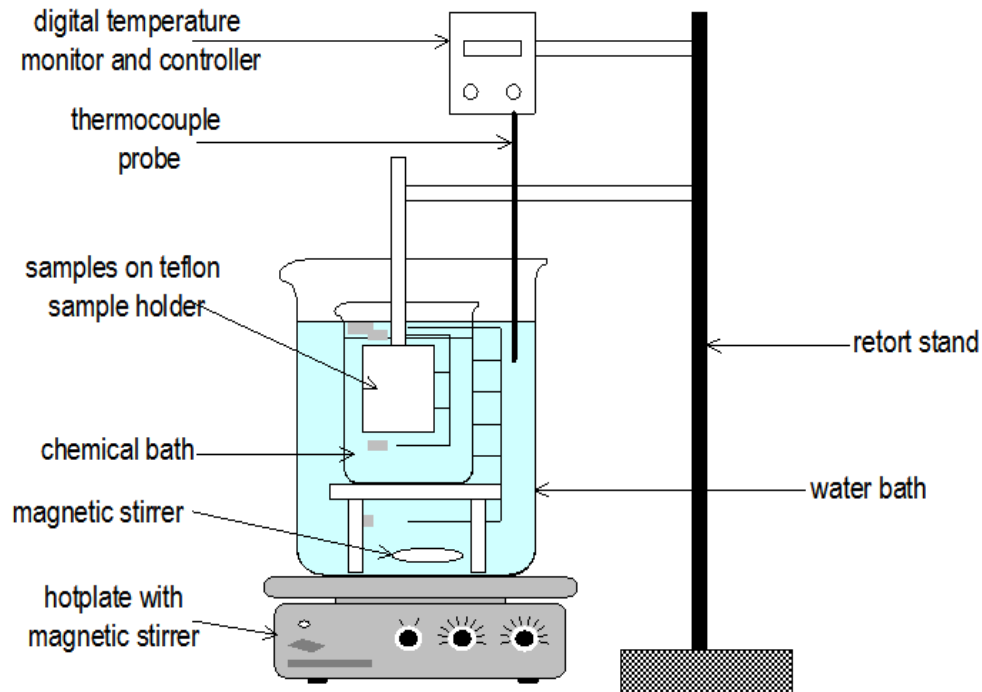


Figure II. 23 : *Dispositif du bain chimique (Source. SAP).*

Pour le dispositif nous avons besoin d'un bain chimique avec des précurseurs et un substrat, une plaque chauffante, un barreau magnétique, un thermomètre, un agent complexant. Nous verrons tout cela plus en détail dans le prochain chapitre.

II.3-Le Sulfure de Cadmium :

Nous présentons dans cette section les propriétés générales des semi-conducteurs II-VI, et le sulfure de cadmium (structure cristallographique, structure électronique des bandes,...).

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

Colonne	Colonne	Colonne	Colonne	Colonne	Colonne	Colonne
I A-B	II A-B	III B	IV B	V B	VI B	VII B
Li ³	Be ⁴	B ⁵	C ⁶	N ⁷	O ⁸	F ⁹
Na ¹¹	Mg ¹²	Al ¹³	Si ¹⁴	P ¹⁵	S ¹⁶	Cl ¹⁷
Cu ²⁹	Zn ³⁰	Ga ³¹	Ge ³²	As ³³	Se ³⁴	Br ³⁵
Ag ⁴⁷	Cd ⁴⁸	In ⁴⁹	Sn ⁵⁰	Sb ⁵¹	Te ⁵²	I ⁵³
Au ⁷⁹	Hg ⁸⁰	Ti ⁸¹	Pb ⁸²	Bi ⁸³	Po ⁸⁴	At ⁸⁵

Tableau II. 3 : *Eléments chimiques du tableau Mendeleïev des colonnes II et VI.*

II.3.1- Propriétés cristallographiques :

Le sulfure de cadmium peut prendre deux structures cristallographiques hexagonal (Wurtzite) plus stable on le trouve dans le minéral Greenockite et cubique (zinc blende) trouvé dans le minéral Hawleyite ou même une structure mixte Hexagonal / Cubique, et ceci selon les conditions de dépôt

Propriétés	Valeurs
Apparence physique	Poudre (solide)
Masse molaire	144.46 g/mole
Couleur	Jaune à orange
Temps d'ébullition	980°C
Temps de fusion	1750°C
Masse volumique	4.82 g/cm ³
Indice de réfraction	2.529
Solubilité	Soluble dans l'eau à 0°C

Tableau II. 4 : *Propriétés du Sulfure de Cadmium (Source. AHP Material).*

- **Structure Hexagonal :**

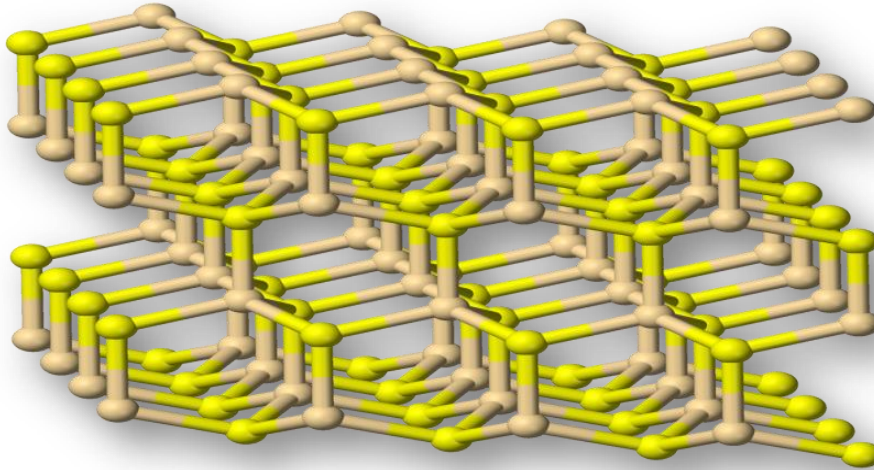


Figure II. 24 : *Structure GREENOCKITE (Source.Benjeh-bmm27).*

Greenockite est un cristal hexagonal, jaunâtre, un minéral rare et le seul existant dans la nature source de cadmium. Il est très intéressant par sa couleur et la beauté de son cristal. Il a la même structure que celui de sulfure de zinc Wurtzite. La structure de Greenockite est composée de tétraèdres [70].

Motif formulaire	Maille et mode de réseau (Stœchiométrie de la maille)	Positions atomiques
CdS	Hexagonale a = 4,1369 Å c = 6,7157 Å Translations du réseau +(0,0,0) Cd ₂ S ₂	Cd ²⁺ (0,0,0) $(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{2})$ S ²⁻ (0,0, $\frac{5}{8}$) $(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{8})$

Tableau II.5 : *Caractéristiques structurales de structure CdS wurtzite.*

- **Structure Cubique**

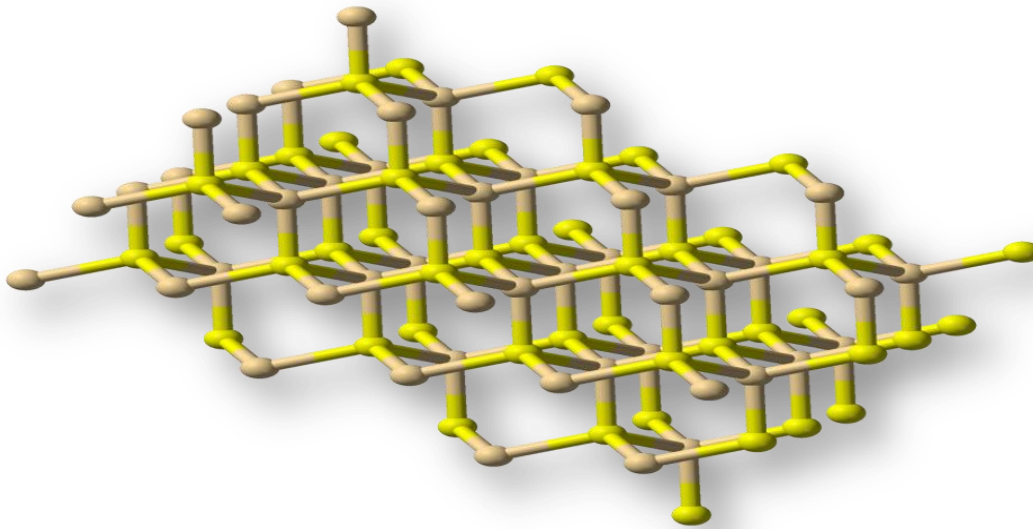


Figure II.25 : *Structure HAWLEYITE (Source.Benjeh-bmm27).*

Hawleyite cubique, autre polymorphe de sulfure de cadmium, est un minéral de sulfure rare dans le groupe de la sphalérite, dimorphe et facilement confondu avec greenockite

Ce sulfure de cadmium, se produit comme un revêtement jaune vif sur la sphalérite ou sidérite dans les vacuoles, déposé par les eaux météoriques.

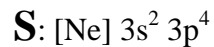
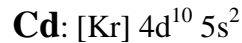
Il a été découvert en 1955 dans la mine *Hector-Calumet, Keno-Galena* zone Hill, Territoire du Yukon et nommé en l'honneur du minéralogiste *J.Hawley*, professeur à l'Université de la Reine en Ontario, Canada. Il a aussi une disposition tétraédrique des atomes [70].

Motif formulaire	Maille et mode de réseau (Stœchiométrie de la maille)	Positions atomiques
CdS	Cubique $a = 5,811 \text{ \AA}$ $Z = 4$ $\rho = 4,89 \text{ g.cm}^{-3}$ Translation du réseau $+ (0,0,0)$ $+ (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$ $+ (\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$ $+ (0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ CdS	$\text{Cd}^{2+} (0,0,0) \text{ S}^{2-} (\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$

Tableau II.6 : *Caractéristiques structurales de structure CdS blende.*

II.3.2-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 2eV à 3,8 eV selon les conditions de dépôt, nous verrons l'énergie de gap change avec la taille des cristallites [71].

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* [72] ont déposé du CdS sur des substrats de verre et ils ont utilisé le CdSO₄, 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 [73].

II.3.3- Propriétés optiques :

Les propriétés optiques 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, idéal pour les applications photovoltaïques [69].

Hani Khallaf et al [58] ont reporté que les spectres de transmission des films de CdS basés sur le CdCl₂ comme source de cadmium montrent une transmission similaire à ceux basés sur le CdSO₄, malgré que l'épaisseur des films basés sur le CdCl₂ est supérieure de 20 % à ceux basés sur CdSO₄. Ces mêmes auteurs ont expliqué ceci par la morphologie des films; les films à base de CdCl₂ montrent une surface beaucoup plus lisse que les films à base de CdSO₄ [58].

Moins est la rugosité de la surface, moins la lumière est dispersée et plus la transmission des photons d'énergie est inférieure à E_g .

Le tableau II.7, suivant résumera quelques résultats obtenus avec différents précurseurs de Cadmium car nous remarquons que l'énergie de gap diffère selon les conditions de dépôt utilisé, pH, précurseurs.

Cd source	Autres réactifs utilisés dans la solution	pH	T° dep (C°)	Structure	Eg (eV)	ρ dark (Ω . Cm)
1. CdCl ₂	NH ₄ OH/NH ₄ CL/TU	11	80	Hexagonal	2,45	10 ⁶⁻⁷
2. CdCl ₂	NH ₄ OH/NH ₄ CL/TU	11,5	>40	Cubique	2,45	10 ⁶⁻⁸
3. CdSO ₄	NH ₄ OH /TU	-	60-85	Hexagonale	2,45	10 ⁷
4. CdSO ₄	NH ₄ OH/N ₂ H ₄ /TU	-	60	Mix	3,38-2,45	10 ¹⁰
5. CdSO ₄	NH ₄ OH/ TU	11-12	70	-	2,47	10 ⁸
6. CdAc ₂	NH ₄ OH/NH ₄ Ac/TU	-	85	-	2,39	10 ³⁻⁴
7. CdAc ₂	NH ₄ OH/NH ₄ Ac/TU	9	50-90	Mix	2,35	10 ⁴⁻⁶
8. CdAc ₂	NH ₄ OH+TEA/TU	-	30-85	-	-	10 ⁹
9. CdAc ₂	Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ /NH ₄ OH/TU	-	50-90	-	2,58	10 ⁸
10. Cd(NO ₃) ₂	NH ₄ NO ₃ /NaOH/TU	7,8-13,5	20	Cubique	-	>10 ¹²

Ac= Acétate (CH₃COO)⁻ ; TU=Thiouré SC(NH₂)₂

Tableau II. 7 : Résumé des propriétés optiques et électrique de CdS (Source. H.KHALLAF).

D'après H.KHALLAF [58]. A leur tour, *M. B. Ortuno-Lopez* ont varié la concentration du cadmium dans la solution et ils ont observé un seuil d'absorption de 500 nm et le gap optique qui diminue de 2.50 à 2.26 eV avec le contenu du cadmium et la transmittance qui varie de 70 à 90%. De leur part, *Gutiérrez et al* [77], dans leurs solutions, ont utilisé le CdCl₂ comme source de cadmium et en variant la température du bain aux températures 65, 70, 80 et 85°C, avec une durée de dépôt constante de 60 min, ils ont obtenu les gap optiques 2.38, 2.35, 2.39, 2.40 eV respectivement.

La nature du substrat joue un rôle important sur la transmission optique, *Jae. Lee* [78] a trouvé une transmission élevée dans le visible pour les films du CdS déposés sur le verre. La moyenne de la transmission pour les films déposés sur le (PC) polycarbonate et le (PET) polyéthylène téréphtalate est autour de 50 et 55% respectivement et augmente jusqu'à 70% pour les substrats de verre. Le changement de la synthèse de dépôt de CdS a un effet aussi sur la taille et la forme de la structure de CdS et donc de l'énergie de gap [77].

II.4- Croissance et nucléation :

Dépôt par bain chimique se produit initialement soit par nucléation homogène en solution ou par hétéro-nucléation sur un substrat, selon le mécanisme de dépôt utilisé. Pour cette raison, on considère deux types de nucléation :

II.4.1- Nucléation homogène :

Selon des considérations simples de solubilité, un précipité peut se former quand le produit des concentrations des anions et des cations excède celui de la solubilité limite. D'un autre point de vue, la transformation de phase se produit quand l'énergie libre de la nouvelle phase est inférieure à celle de la phase (métastable) initiale. Cependant, il y a beaucoup de cas où le produit d'ions excède le K_{sp} malgré qu'il n'y ait aucune précipitation donnant une nucléation on l'appelle le phénomène de la super saturation [69].

De même le produit de solubilité ne fournit pas des informations sur comment les particules se précipitent. La nucléation implique divers processus physiques entre autres des aspects thermodynamiques et cinétiques qui doivent être considérés.

La nucléation homogène peut se produire en raison des variations locales dans la solution, telles que la concentration, la température, ou d'autres variables. La première étape de croissance est la collision entre différents ions ou molécules pour former des embryons. Les embryons se développent en rassemblant les différentes espèces qui se heurtent entre elles. Tandis que ces espèces peuvent être, généralement, des ions, des atomes ou des molécules. Pour le DC, l'adsorption des ions sur l'embryon semble être le mécanisme de croissance le plus probable. Cependant, les embryons peuvent également se développer par des collisions entre eux; à moins que leur concentration soit grande, ce qui est peu probable [68].

Ces embryons peuvent se dissoudre dans la solution avant qu'ils aient une chance de se développer en particules stables du fait des zones et énergies de surface élevées de ces petites particules, et dont celles sont instables thermodynamiquement pour la dissolution.

Elles peuvent être cependant cinétiquement stabilisées par une faible température qui rallonge leur durée de vie, assez pour se développer et atteindre une taille où elles sont thermodynamiquement stables. C'est une raison importante pour laquelle les plus petites particules peuvent être formées à de faibles températures dans les réactions de précipitation. Les embryons subarctiques durent assez longtemps pour se développer en particules stables, tandis qu'à des températures plus élevées, ils seraient dissous, réduisant la densité des noyaux, et il en résulte une augmentation de la taille des particules, car il est plus réactif par noyau [69].

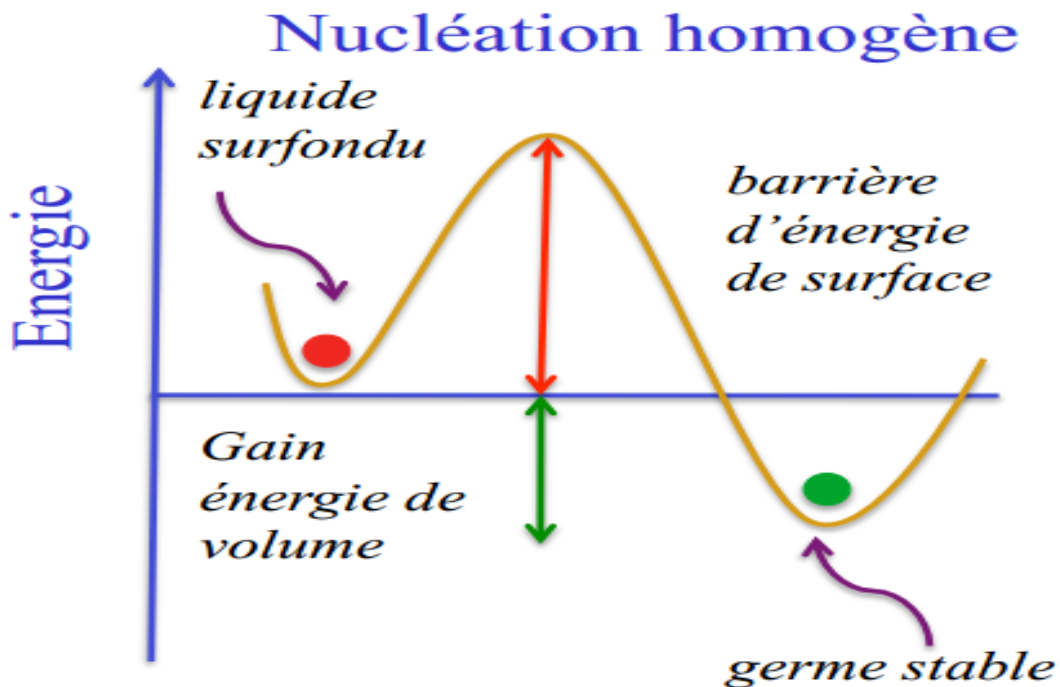


Figure II. 26 : Nucléation homogène (Source :CNRS Paris).

Le rayon critique (R_c) est la taille où l'embryon (noyau) a une chance de 50 % de se dissoudre ou d'atteindre la taille d'un noyau stable; il est déterminé par l'équilibre entre l'énergie de surface exigée pour former l'embryon [67] :

$$E_s = 4\pi R^2 \sigma \quad \text{II. 8}$$

(σ : est l'énergie de surface par unité de surface)

Aussi l'énergie libérée quand une particule sphérique est formée :

$$E_v = 4\pi R^3 \rho \frac{L}{3} \quad \text{II. 9}$$

(ρ : est la densité du solide et L est la chaleur latente massique de la solution)

Cet équilibre est montré dans la figure. II.27, ci-dessous. La taille typique de R_c est environ 100 molécules, entre 1 et 2 nm de diamètre. Les molécules dissolvantes peuvent adsorber sur les embryons et changer leur énergie de surface; le rayon critique dépendra donc non seulement de l'élément de la phase nucléée (solide) mais également de la phase de la solution (liquide).

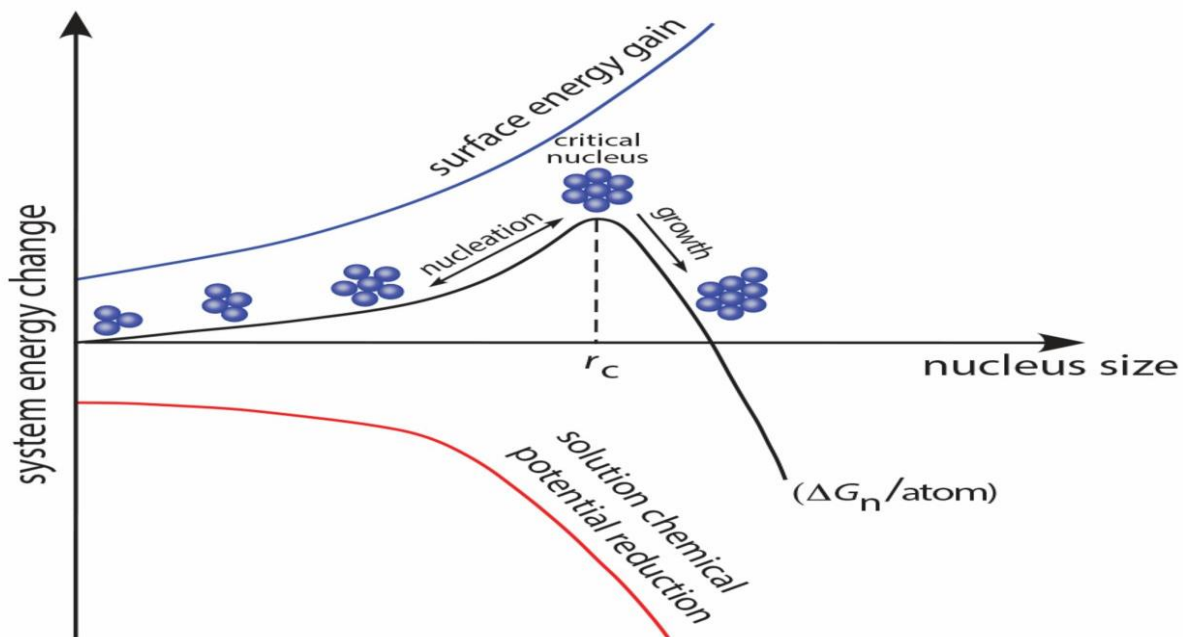


Figure II. 27 : Energies de nucléation. Le rayon critique, R_c dépend de l'équilibre entre les énergies de surface et le volume de la particule en croissance (Source .Phy Exp).

II.4.2- Nucléation hétérogène :

Dans la nucléation hétérogène, les embryons sous critiques (ou même les différents ions isolés) peuvent être adsorbé par le substrat. L'énergie exigée pour former une interface entre l'embryon et le substrat solide est souvent inférieure à celle exigée pour une nucléation homogène, si une telle interface existe. Par conséquent la nucléation hétérogène est énergétiquement préférable à la nucléation homogène et elle peut se produire au voisinage des conditions d'équilibre de saturation, puisque la nucléation homogène exige souvent un degré élevé de sursaturation [69].

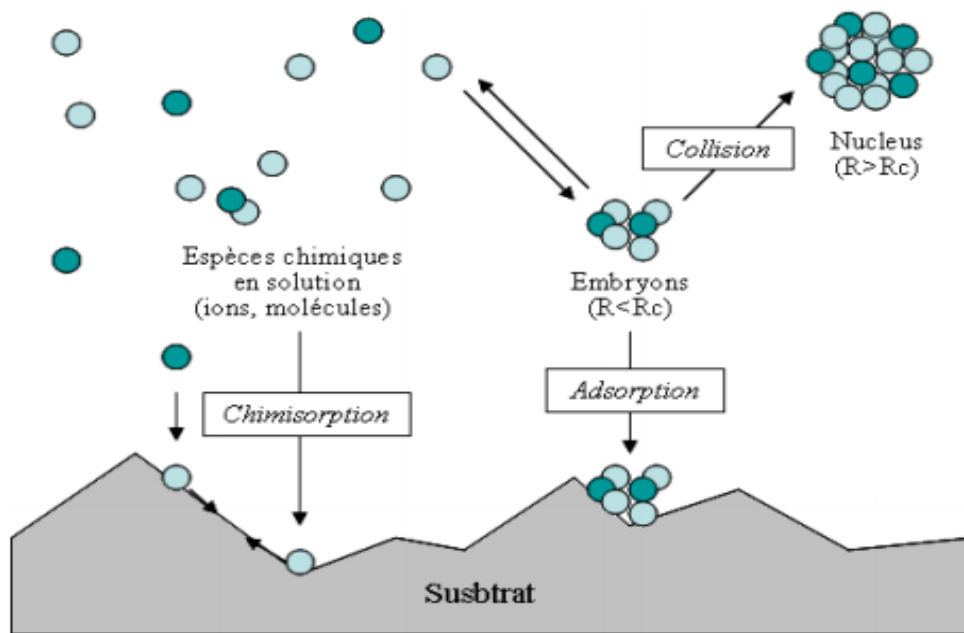


Figure II. 28 : Nucléation hétérogène (Source. CERIA-ENPC).

Ces noyaux sous critiques peuvent croître, par la diffusion en surface ou par l'addition de matériau (élément) à partir de la solution. Il est à noter que les noyaux qui sont sous critiques en solution peuvent être supercritiques une fois adsorbés sur un substrat. Ceci est une conséquence de la réduction du contact entre le noyau et la solution ainsi que la stabilisation du noyau adsorbé.

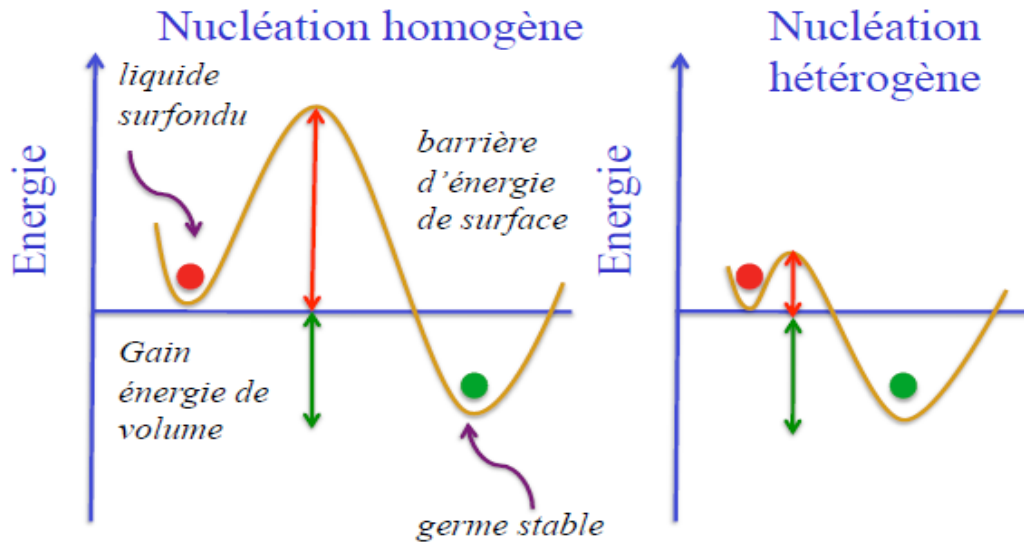


Figure II. 29 : Nucléation homogène ensuite hétérogène (Source. CNRS Paris).

Il a été noté que mêmes les ions individuels peuvent être adsorbés par la surface, en prenant en considération la nature chimique du substrat, des ions isolés ou des espèces moléculaires peuvent réellement être adsorbés en créant un noyau pour la réaction ainsi la croissance [78].

Nucléation homogène pure est probablement moins commune qui pourrait apparaître à partir de la discussion ci-dessus. En raison de la plus grande facilité de nucléation sur une phase solide de manière homogène, toute matière solide dans la solution va agir comme un centre de nucléation.

II.4.3-Croissance du cristal :

Une fois le noyau est formé, il y'a plusieurs façons dont la taille des particules peut croître. L'une est une continuation du processus de croissance de l'embryon ce qu'on a vu dans la section précédente. La croissance d'un cristal de ce type, peut être considérée comme un procédé d'assemblage automatique. Le cristal croît à partir de l'adsorption des ions de Cd^{2+} et S^{2-} et depuis une particule de CdS est formé un agrégat constitué de plusieurs particules [69].

L'adsorption de chacun peut être différente et par conséquent chaque ion peut être adsorbé différemment. L'étape de croissance suivante sera alors l'adsorption de l'ion de charge opposée pour donner un supplément de CdS.

Ce processus peut continuer (les cristaux continuent à se développer) jusqu'à ce que tous les ions soient utilisés; d'autre part, la croissance peut être bloquée par : l'agrégation, le blocage de la surface du cristal par une espèce étrangère adsorbée, et d'un certain processus tel que l'obstacle des cristaux voisins. Généralement, le film se développe plus facilement, puisque le dépôt se produit plus aisément sur une surface nucléée que sur une surface propre.

La croissance peut continuer mais selon une orientation géométrique différente, provoquant le jumelage, la poly cristallinité, etc. ...[69].

Un autre mécanisme pour la croissance cristalline est connu sous le nom «*Ostwald ripening* ». Si un petit noyau ou embryon se trouve au voisinage d'un grand cristal, les ions provenant de la dissolution (partielle) d'un autre cristal plus petit, et moins stable, peuvent être incorporés au grand cristal. Le résultat est que les cristaux plus grands se développent aux dépens des plus petits car ces derniers disparaîtront de plus en plus rapidement par la dissolution.

Si la concentration des particules est suffisamment élevée, alors la probabilité des collisions entre ces particules devient importante.

Ceci a pour conséquence l'agrégation ou la coalescence. Quand deux particules s'approchent, la force d'attraction de «*Van der Waals* » les colle entre elles. Ce processus continue jusqu'à la formation d'une grande particule comme le montre la figure II.30. C'est le processus de l'agrégation [79].

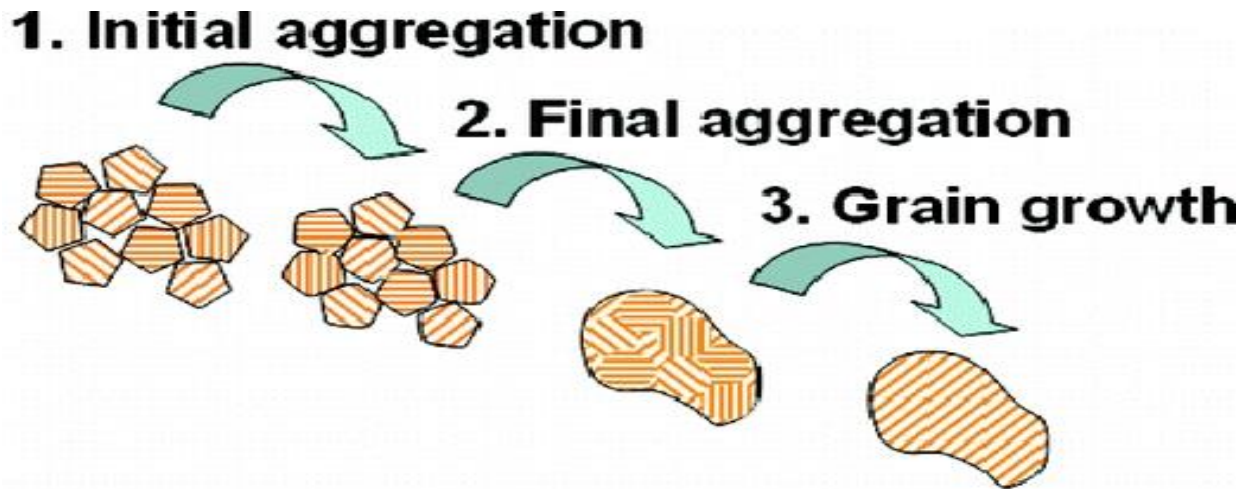


Figure II. 30 : Agrégation et coalescence (Source. Victoria UNIV).

De ce processus, il en résulte des agrégats, leurs propriétés peuvent être similaires dans des cas de particule individuelle (comme dans les diffractions aux rayons X, effet des nanoparticules) et très différents dans les cas de sédimentation etc...

Dans un agrégat, il y a des joints de grains entre différentes cristallites. Cependant, une température élevée permet la diffusion appréciable des atomes en cristal, la diffusion extérieure peut se produire où deux (ou plus) particules ont agrégé, ayant pour résultat la formation d'un agrégat celle-ci est appelée coalescence. La coalescence peut continuer jusqu'à ce qu'une grande particule soit formée de deux originales particules ou plus [69].

II.4.4- Distribution de la taille des particules :

Si la nucléation se forme dans un temps très court, tandis que la croissance arrive séparément, et prend beaucoup plus de temps, alors la distribution de taille va probablement être étroite.

Dans le cas opposé, où la nucléation et la croissance arrivent simultanément, aboutit à une distribution de taille de particule large.

La nucléation homogène exige normalement une solution sursaturée, tandis que la croissance peut arriver environ à la saturation de la concentration. Donc la nucléation peut être rapide si la super saturation est rapidement atteinte. Cette nucléation baisse la concentration des réactifs au-dessous de cela et cause plus loin une nucléation. Si un des réactifs est fourni à une concentration basse après que nucléation soit arrivé (comme par la formation homogène in situ dans la solution), donc la croissance peut arriver avec une nucléation plus loin, aboutissant à une distribution de taille étroite [69].

II.5- Mécanisme de dépôt chimique :

II.5.1- Mécanisme simple d'ion par ion :

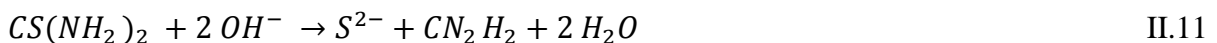
Le mécanisme le plus simple est souvent le mécanisme d'ion par ion qui se produit par des réactions ioniques séquentielles. La base de ce mécanisme, pour le CdS, est donnée par :



On peut obtenir du CdS sous forme d'une phase solide une fois que le produit des ions $[Cd^{2+}][S^{2-}]$ excède le produit de solubilité K_{sp} de CdS est de l'ordre de 10^{-28} . Si le produit d'ion n'excède pas le K_{sp} aucune phase solide ne se formerait.

L'équation II.10, donne la réaction globale pour la formation de CdS. Si la réaction est effectuée dans une solution alcaline, alors un complexe est nécessaire pour garder l'ion métallique dans la solution et, en même temps, pour empêcher l'hydroxyde de se précipiter ailleurs [69].

La décomposition du précurseur chalcogénure et le taux de formation de CdS peuvent être contrôlés simultanément par plusieurs paramètres tels que la température et la concentration. D'une façon naturelle, le CdS doit former un film sur le substrat et, au moins idéalement, ne se précipite pas dans la solution. Le mécanisme comporte la formation des ions de S^{2-} et le contrôle de la concentration du Cd^{+2} . Le S^{2-} peut être constitué par la décomposition de la thiourée par la solution alcaline aqueuse :



La concentration de S^{2-} peut être rendue aussi faible que désirée en contrôlant simplement le taux de la réaction II.11, tel que, à titre d'exemple, en utilisant de faibles températures. Un agent complexant est nécessaire pour garder le Cd^{2+} en solution et pour empêcher le $Cd(OH)_2$ de précipiter. L'équation II.12, montre la formation du complexe (tétra-ammine du cadmium). La formule II.13, donne la constante de stabilité du complexe [80].



$$K_s = \frac{[Cd(NH_3)_4^{2+}]}{[Cd^{2+}].[NH_3]^4} \quad \text{II.13}$$

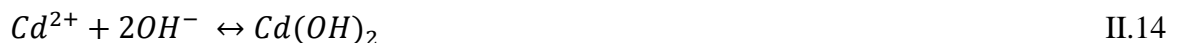
La plus importante caractéristique du film opéré par cette technique est l'épithaxie qui est le dépôt épithaxial du film CBD. L'épithaxie se rapporte à la croissance d'un matériau sur un autre de façon à avoir pour résultat la cohérence entre les paramètres du substrat et le dépôt.

Souvent, quoi que, pas nécessairement, les paramètres du dépôt sont alignés sur la même direction que celle du substrat. Ce qui est basé sur l'anticipation qu'un mécanisme de cluster de ne pas avoir comme conséquence un film épithaxial. Pour que ceci puisse se produire, les clusters de milliers d'atomes devraient pouvoir se réarranger sur le substrat.

II.5.2- Mécanisme d'hydroxyde :

Le mécanisme d'hydroxyde est cluster par cluster, la complexité du Cd est nécessaire pour empêcher la précipitation de $Cd(OH)_2$.

Cependant, le $Cd(OH)_2$ ou les hydroxydes métalliques en générale sont très souvent les intermédiaires importants de la réaction dans le processus CBD .Si la concentration du complexe n'est pas assez forte, alors le $Cd(OH)_2$ pourrait être formé. La formation du CdS est alors obtenue par la réaction de S^{2-} avec le $Cd(OH)_2$ qui est donné par la réaction ionique suivante [69]:



La réaction II.15, est réalisée par le fait qu'il y a eu substitution de sulfure S^{2-} à l'hydroxyde. Il a été insinué que le $Cd(OH)_2$ se forme initialement sur le substrat et catalyse la décomposition de la thiourée en ion de sulfure et dans ce cas, la formation de sulfure se produira préférentiellement sur la surface de l'hydroxyde plutôt que de nucléer séparément dans la solution.

La précipitation du $Cd(OH)_2$ dans la déposition du CdS et dans d'autres chalcogénures métalliques est un sujet controversé. Une étude par SEM des étapes primaires de la déposition du CdS [69] a montré que des films déposés sous les conditions où un taux appréciable de $Cd(OH)_2$ qui s'adsorbe sur la surface, sont adhérents et lisses, donc de bonne qualité contrairement aux films déposés sous les conditions de formation de $Cd(OH)_2$ en volume de la solution.

II.5.3- Mécanisme de décomposition du complexe :

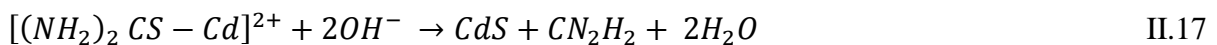
Les précurseurs chalcogénures possèdent beaucoup de faveurs. D'une part ils peuvent former des ions chalcogénures, et d'autre part, des complexes avec des ions métalliques. Dans le cas spécifique du dépôt de CdS en utilisant la thiourée, différentes investigations ont proposées un mécanisme de décomposition du complexe, basées sur la cinétique du processus de formation des films. Dans le cas de la complexité forte entre le composé de chalcogène et l'ion métallique, il semble plus logique que la liaison faible de S-S se casse plus facilement que celle du composé métal- chalcogène qui est une liaison très forte [52].

a) Mécanisme de décomposition complexe d'ion par ion :

Le précurseur de chalcogénure est un complexant fort pour le métal et peut également être employé, en général, en tant que complexant. Cependant, le Cd-thiourée ($[(NH_2)_2CS-Cd]^{2+}$) est un complexe très léger. La complexation des ions libres Cd^{2+} par la thiourée conduit à la formation du complexe ionique Cd-Thiourée :



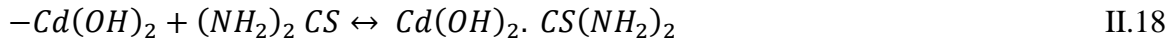
Cet ion peut être, en principe, hydrolysé par la cassure de la liaison S-C pour former le CdS :



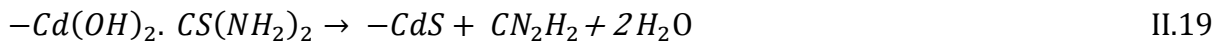
Si le Cd^{2+} est adsorbé sur le substrat ou sur les CdS précédemment déposés, alors la même réaction se produirait [69].

b) mécanisme de décomposition complexe de cluster :

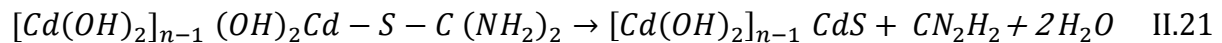
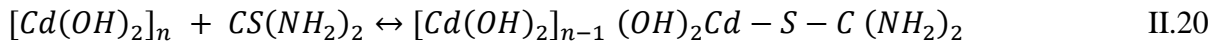
La base de ce mécanisme est la formation d'une phase solide, mais au lieu que la réaction soit liée directement à un anion libre, elle forme un complexe intermédiaire avec le réactif poursuivant le dépôt de CdS dans un bain de thiourée, qui sera donné par :



Où $-Cd(OH)_2$ est une molécule de la phase solide de cluster. Ce complexe, ou un autre semblable contenant également des ligands d'ammine, peut alors se décomposer en CdS :



C-à-d, la liaison S—C de la thiourée se brise où le S va se lier au Cd, *Hariech et al* ont suggéré que le $Cd(OH)_2$ se forme initialement sur le substrat et favorise, par conséquent, la décomposition de thiourée [80]. Naturellement l'effet catalytique de la surface solide peut décomposer la thiourée en ion de sulfure et ne favorise pas nécessairement le mécanisme de décomposition-complexe [78] :



Nous pouvons alors clore ce chapitre par la conclusion que le dépôt chimique fait appel à des réactions chimiques entre les éléments qui constituent le bain, et donc elles passent par des étapes de croissances bien définies dans la littérature et très connue, sauf que les paramètres sensibles au bain, sont très importants et donc il est indispensable de comprendre leur mécanisme et leur rôle en solution pour bien mener à terme la déposition du matériau désiré.

La première partie de ce chapitre aborde le système de dépôt utilisé pour la fabrication des couches minces de CdS. Tandis que la seconde partie, nous allons décrire le principe ainsi que le type des appareils utilisés pour la caractérisation cristallographique et morphologique des différentes couches minces réalisées.

III.1-Principe de dépôt de CdS par CBD :

Le dépôt chimique fait référence à la déposition de films sur un substrat solide (verre, plastique, silicium...). Ce film provient de réactions chimiques qui se trouvent dans une solution (presque ou toujours aqueuse). Alors, 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. Un agent complexant est employé pour limiter l'hydrolyse de l'ion métallique et pour donner une certaine stabilité au bain. La technique dans ces conditions se porte sur le dégagement lent des ions chalcogènes dans la solution dans laquelle l'ion métallique libre est complexé à basse concentration [69].

La formation de film sur le substrat a lieu quand le produit ionique excède le produit de solubilité. En utilisant le CdS comme exemple, un sel de Cd en solution peut être converti en CdS par un ajout des ions de sulfure (tels que H_2S ou Na_2S); le CdS se précipite instantanément sous forme de colloïdes (à moins que la solution soit très diluée). Une autre voie pour la formation de CdS, qui n'exige pas d'ions libres de soufre, est la décomposition d'un Thio complexe de Cd (un complexe qui lie au Cd un atome de soufre). Dans le DC, il faut contrôler le taux des réactions de telle sorte qu'elles se produisent assez lentement pour permettre au CdS de se former graduellement sur le substrat soit de diffuser et d'adhérer au substrat lui-même (premières phases du dépôt) ou sur film croissant, plutôt que d'avoir des agrégats de grandes particules (clusters) dans la solution [69].

Ce contrôle du taux peut être accompli en produisant lentement du soufre dans la solution de dépôt. Le taux de génération de sulfure, donc le taux de réaction, peut être contrôlé par un certain nombre de paramètres, en particulier la concentration du précurseur sulfure (comme la thiourée), la température de solution et le pH. Le CdS se forme par différentes façons:

- (a) réaction ionique simple entre l'ion du cadmium (Cd^{2+}) et l'ion de soufre (S^{2-});
- (b) conversion de $\text{Cd}(\text{OH})_2$ présent dans la solution de dépôt, en CdS par le soufre;
- (c) décomposition d'un complexe entre le Cd (comme ion libre ou comme composé de Cd, par exemple, $\text{Cd}(\text{OH})_2$) et le précurseur de sulfure (souvent la thiourée, qui, comme d'autres précurseurs de chalcogénure, agit également en tant que complexant pour des ions métalliques).

Bien que le DC puisse être effectué dans les solutions acides et alcalines, la plupart des réactions DC sont effectuées dans des solutions alcalines. Pour empêcher la précipitation des hydroxydes métalliques dans la solution de dépôt, l'ion métallique doit être complexé. Le complexant ne doit pas être trop faible, afin d'empêcher la précipitation en solution de l'hydroxyde, et pas trop fort pour ne pas empêcher le dépôt du film

III.1.1- Description du montage expérimental utilisé :

C'est une technique réalisée au sein de notre laboratoire de Microscopie Electronique et Science des Matériaux LMESM de l'université des sciences et de la technologie d'Oran, et à l'université de Dijon au sein du laboratoire ICB.

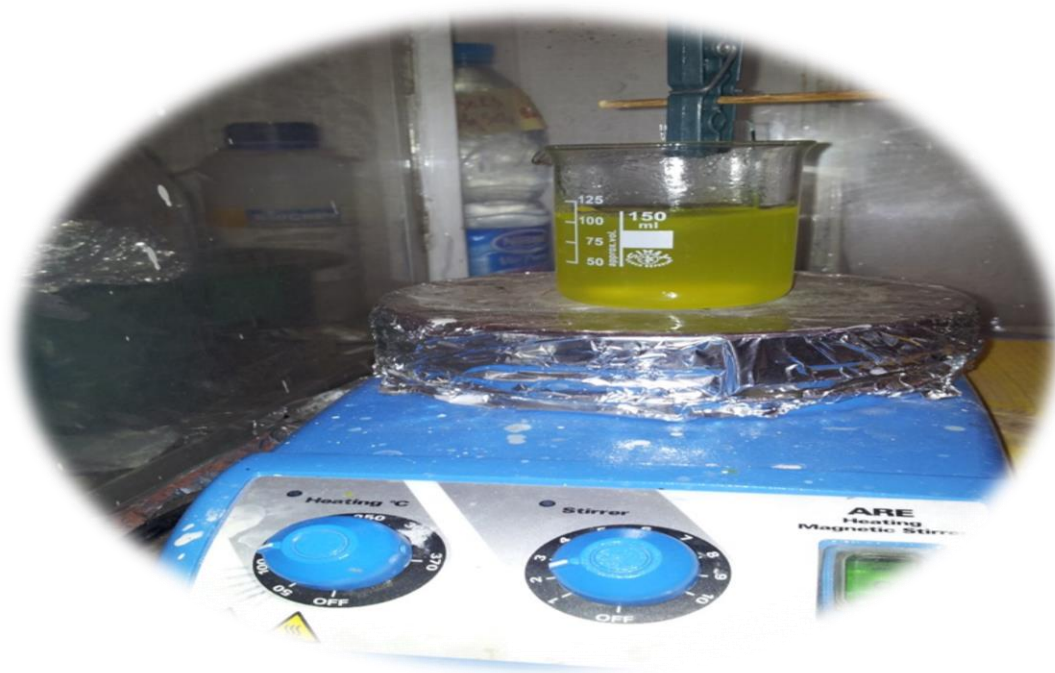


Figure III. 31 : Technique expérimentale CBD au sein de LMESM.



Figure III. 32 : *Technique expérimentale LMESM.*



Figure III. 33 : *Technique expérimentale CBD au sein de ICB.*

Le processus de dépôt se passe à l'intérieur d'une chambre métallique où tous les gaz sont absorbés, par une hotte aspirante. Le montage comprend :

- Un bûcher contenant la solution de dépôt ;
- Une résistance à plaque chauffante servant à chauffer la solution munie d'un agitateur magnétique doté d'un bouton pour garantir l'agitation et contrôler la vitesse de celle-ci ;
- Une grille plongée dans le bain où plusieurs substrats en verre y sont accrochés afin de minimiser les pertes et donner à chaque substrat un temps précis pour étudier l'influence du temps pour la dépôt de la couche.

Une grille pour accrocher les substrats afin de rentabiliser toute la solution et surtout économiser et minimiser les pertes.

Nous avons utilisé plusieurs protocoles de dépôt nous décrivons tout ceci dans le prochain chapitre.

III.1.2- Différents paramètres de dépôt :

Le bain chimique est une technique très sensibles aux différents paramètres chimiques, pH, concentration des précurseurs, temps de dépôt, nature du substrat, type de base et du complexant et leur concentration, et temps de recuit [80].

III.1.3- Préparation des couches minces :

Généralement on passe par ces quatre étapes essentielles :

III.1.3.1- Etape A : Préparation de la solution

Il y a trois solutions à préparer à partir des poudres (réactifs solides) dissous dans l'eau distillée (comme dissolvant), avec des concentrations voulues. Pour peser ces poudres, une balance d'une précision de ± 0.1 g a été employée.

Source de cadmium : Nous avons utilisé quatre sources de cadmium ; le Sulfate de Cadmium, chlorure de Cadmium, nitrate de Cadmium ou acétate de Cadmium.

Source de soufre : Nous utilisons la thiourée dans tous nos protocoles.

Hydroxyde d'ammonium : On l'utilise comme base et parfois comme agent complexant aussi, on le dissout dans l'eau distillée, ou bien on l'utilise directement de la bouteille concentrée

Chlorure d'ammonium : Nous l'utilisons comme agent complexant dans la plupart des cas à partir d'une poudre dissoute dans l'eau distillée

Pour calculer la masse désirée de la poudre qu'on doit dissoudre dans l'eau, nous utilisons la formule suivante :

$$C = \frac{n}{V} \quad \text{III.22}$$

C : La concentration de la solution (mol/l).

n: Le nombre de mole (mole).

V_{eau} : Le volume de l'eau (ml).

$$n = \frac{m}{M} \quad \text{III.23}$$

m : la masse (gr).

M : la masse molaire (gr/mole).

Ensuite on remplace dans la formule :

$$C_f = \frac{C_i V_i}{V_f} \quad \text{III.24}$$

C_i : est la concentration du précurseur dans la solution initiale.

C_f: est la concentration inconnue du précurseur dans la solution du bain chimique

V_i: est le volume prélevé de la solution initiale.

V_f: est le volume total de la solution du bain chimique

III.1.3.2- Etape B : Préparation du substrat :

La réalisation des couches de Sulfure de Cadmium sera effectuée sur des substrats en verre Microscope SLIDES CAT.NO.7102 avec résistivité de $10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ de dimensions de (24,4×76,2 mm) et d'épaisseur 1,2 mm, le choix du verre comme substrat de dépôt a été fait en vue de la caractéristique optique et électrique du substrat, pour des raisons économiques, nous avons aussi utilisé le silicium et ITO.

La qualité du dépôt et par suite celle de l'échantillon dépend de la propreté et de l'état de surface du substrat. 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.

- Dégraissage (nettoyage) à l'eau savonneuse (pour débarrasser les traces de graisse et d'impuretés accrochés à la surface de substrat), ensuite rinçage à l'eau distillée ;
- Lavage pendant 15 min dans un bain d'acétone activé aux ultrasons ;
- Lavage pendant 15 min dans un bain d'éthanol activé aux ultrasons ;
- Rinçage pendant 15 min dans un bain à l'eau distillé ;
- Séchage des substrats sous atmosphère azote.



Figure III. 34 : *Bain à ultrason de type Branson Yamato 3200.*

III.1.3.3- Etape C : Procédure de dépôt :

Nous commençons par mettre en marche la hotte (pour absorber les gaz dégagés de la précédente expérimentation). On introduit à l'intérieur l'agitateur qui fait office d'une plaque chauffante aussi.

On met sur la plaque bien au milieu le bécher avec l'eau distillé et les précurseurs et le barreau magnétique et on commence à mélanger sans allumer la température en suite on immerge les substrats et on règle la température environ 60°C et on introduit la sonde du pH mètre et le thermomètre pour le contrôle et à l'aide d'une seringue ou pipette, on ajoute la base et l'agent complexant goutte par goutte.

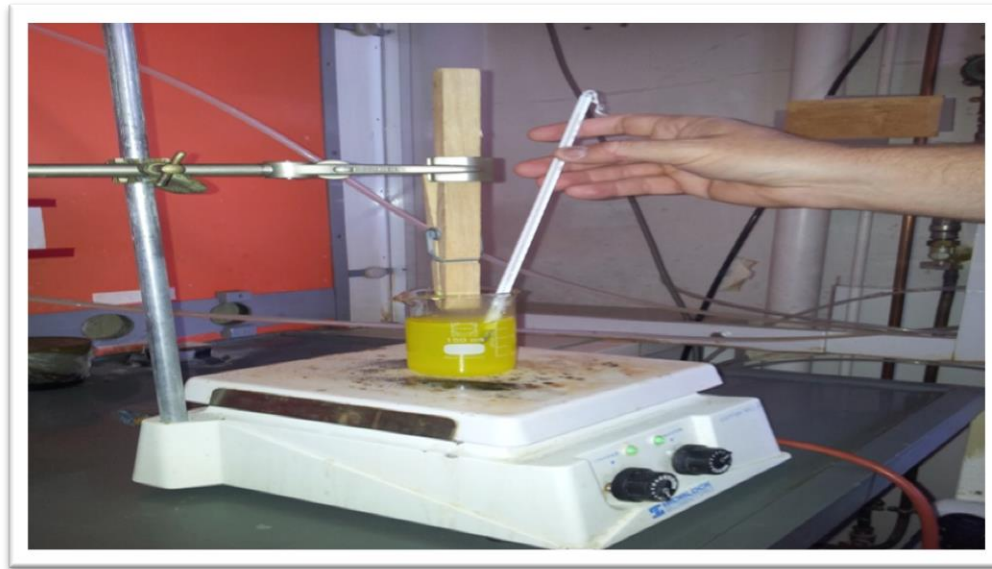


Figure III. 35 : Dépôt CBD à ICB.

Le matériau se précipite sur les substrats et on obtient une couche mince de Sulfure de Cadmium CdS visible à l'œil nue, d'une couleur jaune dégradée selon l'épaisseur.

Quand le dépôt désiré est atteint, les substrats sont retirés du bécher et rincés avec de l'eau. Ils peuvent également être immergés dans un bain ultrasonique, qui enlève plus efficacement les bavures faiblement liées, ensuite on les sèche à l'azote.

L'épaisseur approximative peut être estimée à partir de sa couleur (jaune).

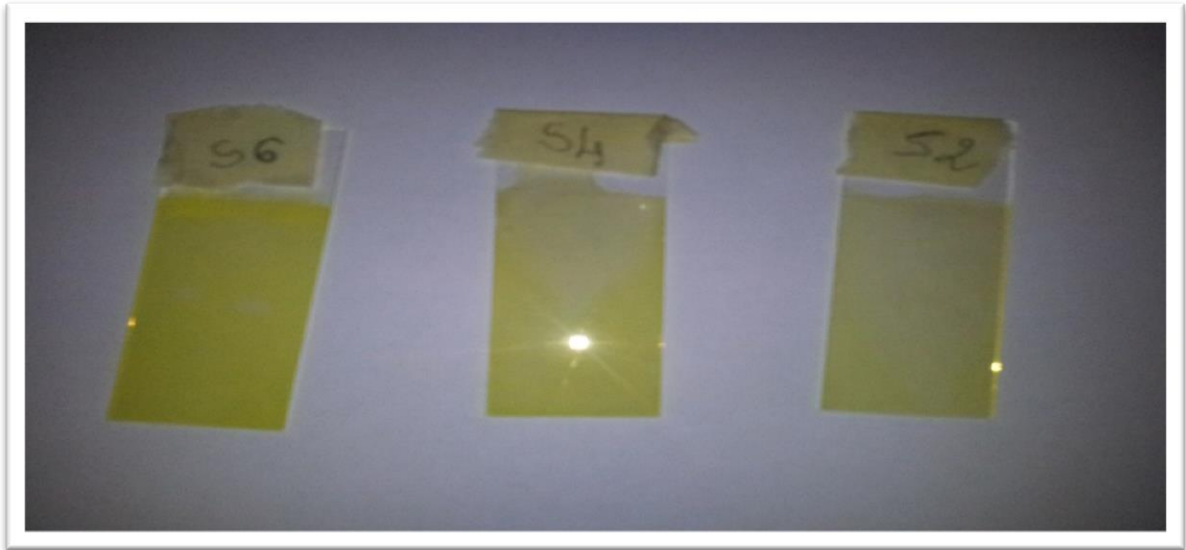


Figure III. 36 : *Echantillons de CdS sur verre réalisés à LMESM.*

III.2- Techniques de caractérisation :

- **Introduction :**

Les propriétés physiques du matériau sulfure de cadmium élaboré par CBD au sein d'un système relativement simple, à volume constant et à pression atmosphérique, sont considérablement influencées par les paramètres de dépôt tel que le nombre de dépôt, le temps de dépôt (T_d), la nature du substrat, le dopage ainsi qu'un éventuel traitement thermique sous vide ou sous air. Pour optimiser les paramètres de croissance des couches minces de CdS élaborées par CBD, nous avons étudié l'effet de différents paramètres de dépôt.

Afin d'évaluer l'impact des paramètres de croissance sur les propriétés physiques des couches minces CdS, plusieurs méthodes de caractérisations à différentes échelles ont été adoptées. Sur le plan structural, la méthode de diffraction des rayons X a été utilisée pour déterminer la structure cristalline. La microscopie électronique à balayage MEB. Ces analyses ont été réalisées à l'université de Dijon en France au sein du laboratoire interdisciplinaire Carnot de bourgogne.

La Microscopie à force atomique AFM au sein de notre laboratoire LMESM à l'université des sciences et de la technologie d'Oran MB, toutes ces analyses constituent un moyen puissant pour l'étude de la topographie de surface et l'analyse à des échelles nanométriques de la texture, du relief, de l'épaisseur de la couche mince, de la forme et de la structure des agrégats et agglomérations en croissance, de la taille et éventuellement la composition des cristallites constituant le matériau.

- *Diffraction des rayons X (DRX)* pour la caractérisation structurale ;
- *Microscopie électronique à balayage (M.E.B.)* pour la caractérisation morphologique ;
- *La spectrophotométrie UV-Visible* pour la caractérisation optique ;
- *Mesures avec le profilomètre* pour déterminer l'épaisseur des échantillons ;
- *Spectroscopie de photoélectron X (XPS)* pour la caractérisation de la surface ;
- *Microscopie à force atomique AFM* pour la caractérisation de la topographie ;

III.2.1- Diffraction à rayon X (DRX) :

Notre recherche nécessite d'effectuer des identifications de phases, des analyses microstructurales avec détermination de taille de cristallites et mesure de paramètres de maille, des déterminations de contraintes résiduelles ainsi que des affinements *Rietveld*.

a) Description :

Pour cela nous avons utilisé *Inel CPS 120 Cu* au sein du laboratoire ICB de Dijon.

b) Caractéristiques :

- Diffractomètre à détecteur courbe sur 120°;
- Tube à anticathode de cuivre ;
- Porte échantillon tournant et platine motorisée en z ;
- Monochromateur avant Ge 111 et angle d'incidence variable.

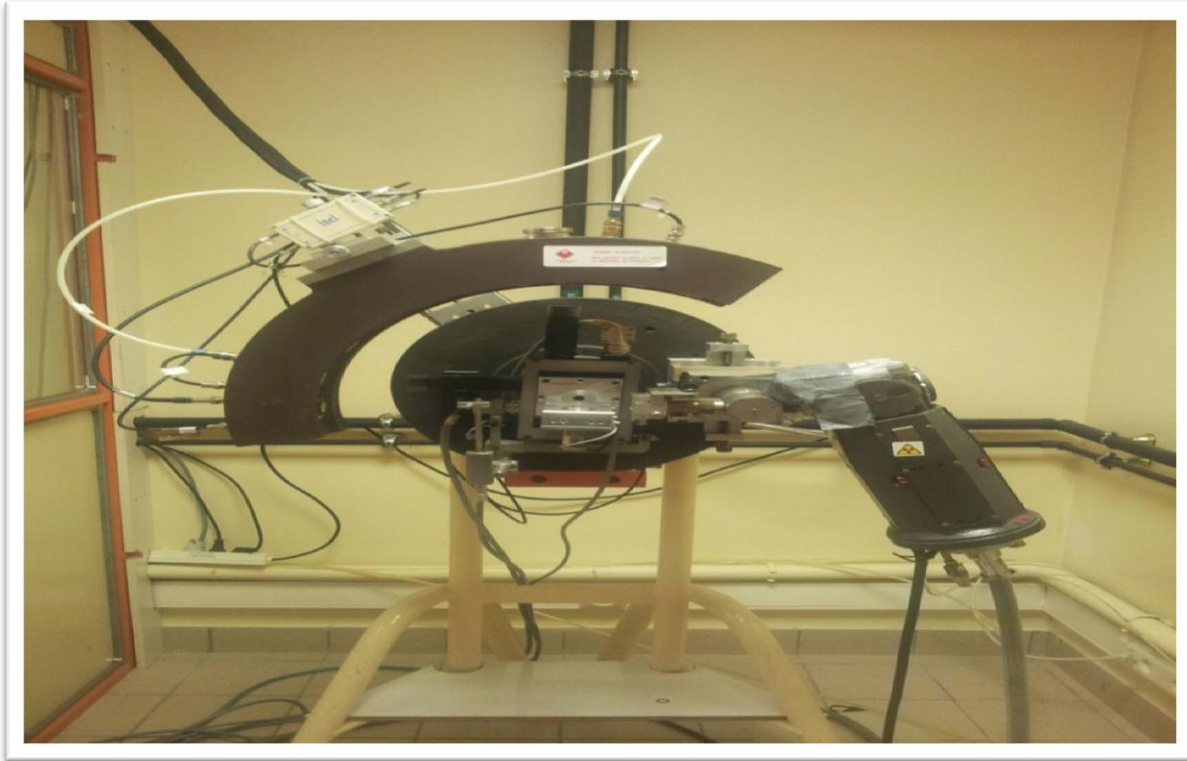


Figure III. 37 : *Appareil DRX Inel CPS 120 Cu (Source. ICB Dijon).*

b) Applications :

- Analyses de phases sur poudre et matériaux massifs
- Etude de gradients de composition
- Caractérisation de couches minces par réflectométrie

c) Principe de fonctionnement

Si on réalise la diffraction d'un rayonnement X par un cristal en utilisant la méthode du goniomètre de Bragg-Brentano, on obtient un diffractogramme représentant l'intensité des raies en fonction de l'angle de détection 2θ . La mesure des angles de diffraction permet d'accéder aisément aux distances inter réticulaires et de mettre en évidence les orientations cristallines préférentielles.

La différence de chemin optique entre les deux rayons représentés vaut $2d_{hkl} \sin\theta$. Ils interfèrent de manière constructive lorsque la différence de marche est égale à un nombre entier n de longueur d'onde λ . Les directions dans lesquelles les interférences sont constructives sont déterminées par la *loi de Bragg* :

$$2d_{hkl} \sin\theta = n \lambda$$

III.25

Elles correspondent à des « pics de diffraction » dans les diffractogrammes représentant l'intensité du rayonnement diffracté en fonction de l'angle d'incidence.

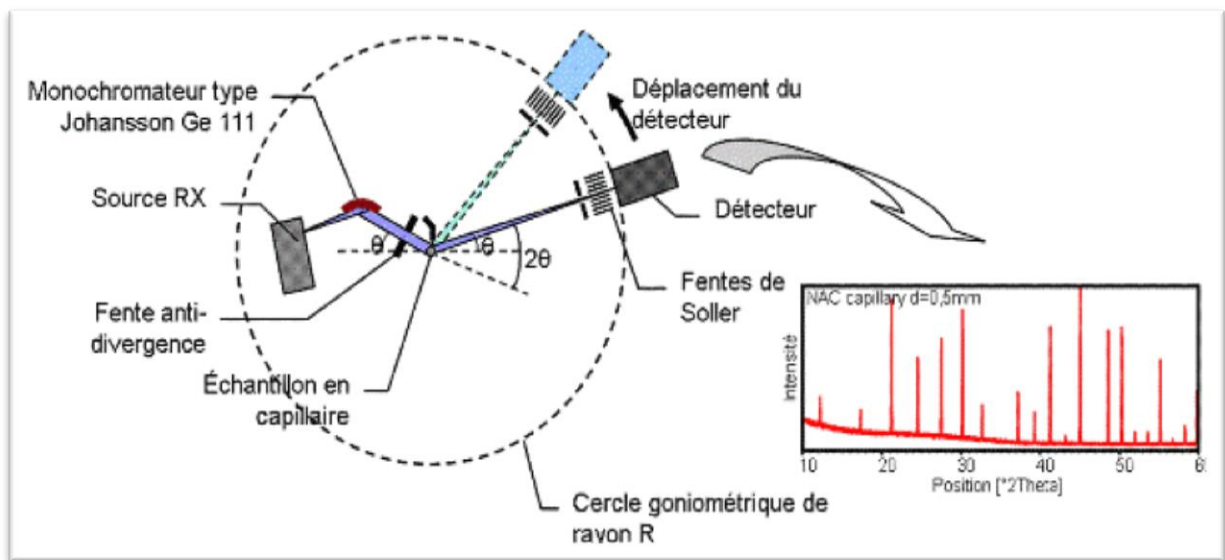


Figure III. 38 : Schéma de principe du diffractomètre (Source.UMR).

La détermination de la structure cristalline d'un échantillon s'effectue alors par analyse des diffractogrammes sur la base de données répertoriée.

Les nano cristaux NC étant de petite taille et d'orientations cristallines aléatoires, leur étude par DRX impose des mesures sur un très grand nombre de nombre de particules (.Un échantillon sous forme de poudre répond à ce critère car il contient un nombre suffisant de NC d'orientation conforme à la géométrie de l'appareil de mesure.

Les positions et les intensités des pics de diffraction de la plupart des matériaux connus ont été étudiées et elles sont répertoriées dans des bases de données. L'analyse des spectres de diffraction des rayons X permet d'obtenir les informations suivantes :

- Les phases cristallines (positions des pics) ;
- La finesse du pic renseigne sur la qualité cristalline ;
- Le nombre de pics donne des indications sur le caractère mono ou poly cristallin ;
- La largeur à mi-hauteur des pics permet de mesurer la taille des grains.

III.2.2- Microscopie électronique à balayage (MEB) :

Dans le microscope électronique à balayage (Scanning Electron Microscope ; SEM) un faisceau d'électrons balaie la surface à étudier et provoque l'émission de particules secondaires ; que l'on détecte et dont l'analyse fournit l'image de la surface. La résolution est fixée par la finesse du faisceau électronique de départ.

a) Description

Pour cela nous avons utilisé le *MEB JEOL JSM 7600F* au sein de ICB.

b) Caractéristiques

- EDS SDD Oxford (80mm², 129 eV K α Mn);
- WDS 6 cristaux Oxford (Be -U, ~5-10eV, 20-100ppm % elements);
- EBSD TSL EDAX (120 pts/sec, step size 30 nm, low mag map available);
- Décontamination Evactron ;
- Ultra haute résolution en imagerie (1nm @ 15KV, 1.5nm @ 1KV) ;
- Excellentes capacités analytiques courant de sonde jusqu'à 400 nA.



Figure III. 39 : Appareil MEB JEOL JSM 7600F (source. ICB Dijon).

c) Applications

- Taille de grains, inclusions, précipités ;
- Analyse chimique, composition matrice et hétérogénéités.

III.2.3-Spectrophotométrie UV-Visible :

La spectrophotométrie UV/Visible *Thermo* repose sur l'interaction du rayonnement électromagnétique et de la matière dans le domaine s'étendant du proche UV au très proche IR soit entre 180 et 1100 nm. Cette partie du spectre est relativement pauvre en informations sur la structure des composés moléculaires. En revanche, l'absorbance des composés dans le proche UV et le visible est exploitée en analyse quantitative par application de la *loi de Beer-Lambert*.

La méthode s'applique non seulement aux composés qui présentent une absorption dans le visible mais également aux composés dont un dérivé obtenu par une réaction chimique présente une telle absorption [80].

Par lequel nous avons pu tracer des courbes représentant la variation de la transmittance, en fonction de la longueur d'onde dans le domaine de l'UV-visible et proche de l'infrarouge (180-1100nm).

En exploitant ces courbes. Il est possible d'estimer l'épaisseur du film, et de déterminer ses caractéristiques optiques ; le seuil d'absorption optique, le coefficient d'absorption, la largeur de queue de bande de valence et l'indice de réfraction

a) Description



Figure III. 40 : Appareil spectrophotomètre UV-VIS Thermo (Source. ICB).

III.2.4-Profilomètre :

Le Veeco Dektak 6M Profiler est un instrument qui est capable de faire des mesures de pointe à petite échelle sur une variété de substrats. Les mesures des hauteurs des couches épaisses et minces, topographie de surface, l'ondulation de surface et la rugosité de surface, entre autres, peuvent être aisément réalisés sur des micro-et nanostructures en utilisant cet instrument.

a) Description

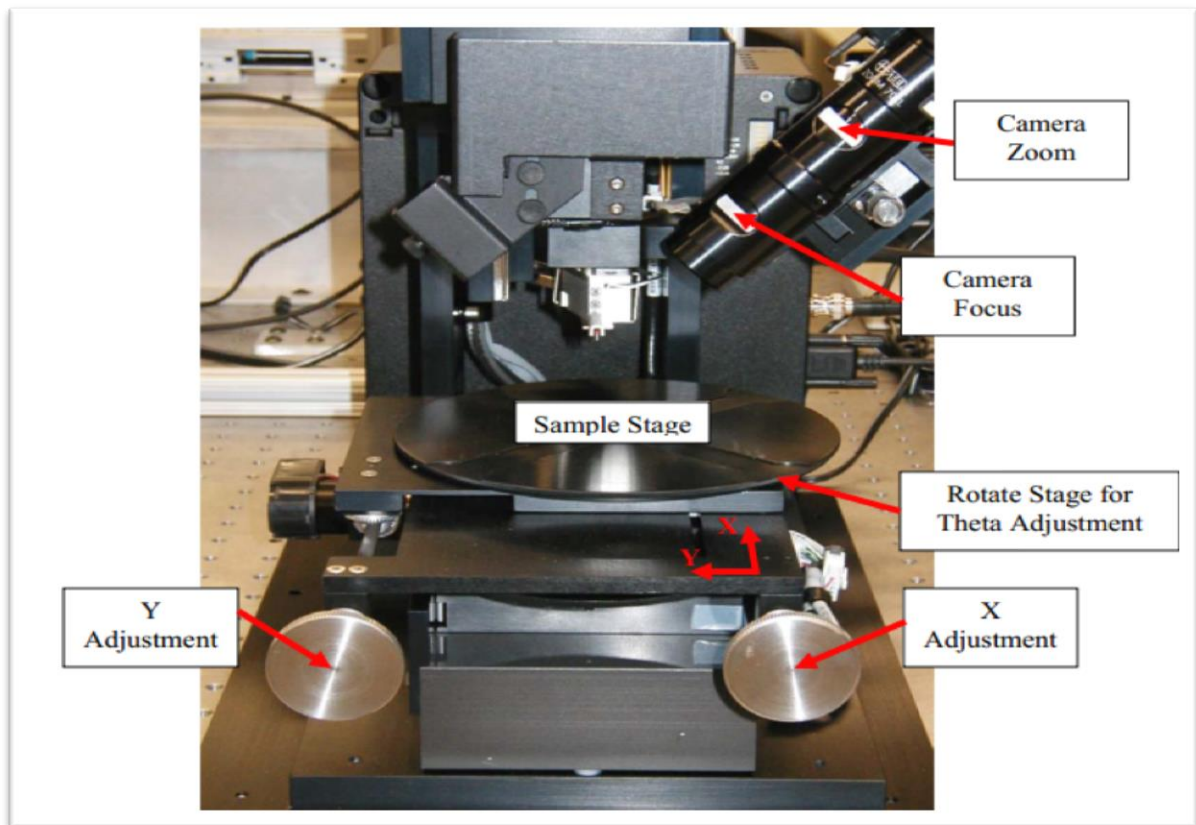


Figure III. 41 : *Veeco Dektak 6M Surface Profiler (Source. ICB Dijon).*

b) Caractéristiques

- Portée verticale de 50 A° à 2,620 KA° ;
- Résolution verticale:1A° (65KA°), 10 A° (655 KA°), 40 A° (2,620 KA°) ;
- Plage de longueur de balayage de 50 µm à 30mm ;
- Plage de vitesse de balayage de 3sec à 100 sec.

Le Dektak 6 M utilise un stylet à pointe de diamant pour mesurer ces petites fonctionnalités.

Un étage de précision xy déplace l'échantillon sous le stylet, et les déplacements verticaux dans le stylet sont convertis en un signal électrique correspondant aux dimensions de la caractéristique.

Ces signaux électriques sont ensuite convertis en un format numérique, où ils peuvent être affichés sur un écran d'ordinateur et manipulées pour déterminer différentes données analytiques sur le substrat [81].

Longueur de balayage et la vitesse de balayage peuvent être ajustées de façon à augmenter ou diminuer le temps et la résolution d'analyse. En outre, la force d'appui peut être modifiée pour être compatible avec soit des surfaces dures ou molles.

III.2.5- Spectroscopie de photoélectron X (XPS) :

La spectrométrie de photoélectrons X (XPS) est une technique d'analyse chimique de surface. La profondeur d'information varie entre 2 et 4 nanomètres. L'analyse est qualitative (identification des éléments) et quantitative (détermination des concentrations). Cette technique permet aussi d'accéder à l'environnement chimique des éléments (nature des premiers voisins, nombre d'oxydation, type de liaison).

a) Description

L'échantillon sous ultravide (pression de l'ordre de $7,5 \cdot 10^{-11}$ Torr) est soumis à un faisceau de rayons X (raie Ka de l'aluminium à 1486.7 eV) qui ionisent les éléments présents en surface.

Les photoélectrons ainsi émis sont filtrés par un spectromètre en fonction de leur énergie cinétique, puis détectés. La mesure précise de cette énergie cinétique permet à la fois d'identifier les éléments et de préciser leur environnement chimique.

La concentration est proportionnelle aux intensités de pics. Tous les éléments de la classification périodique à partir du lithium sont détectés. La sensibilité est de l'ordre de 0.1 % atomique.

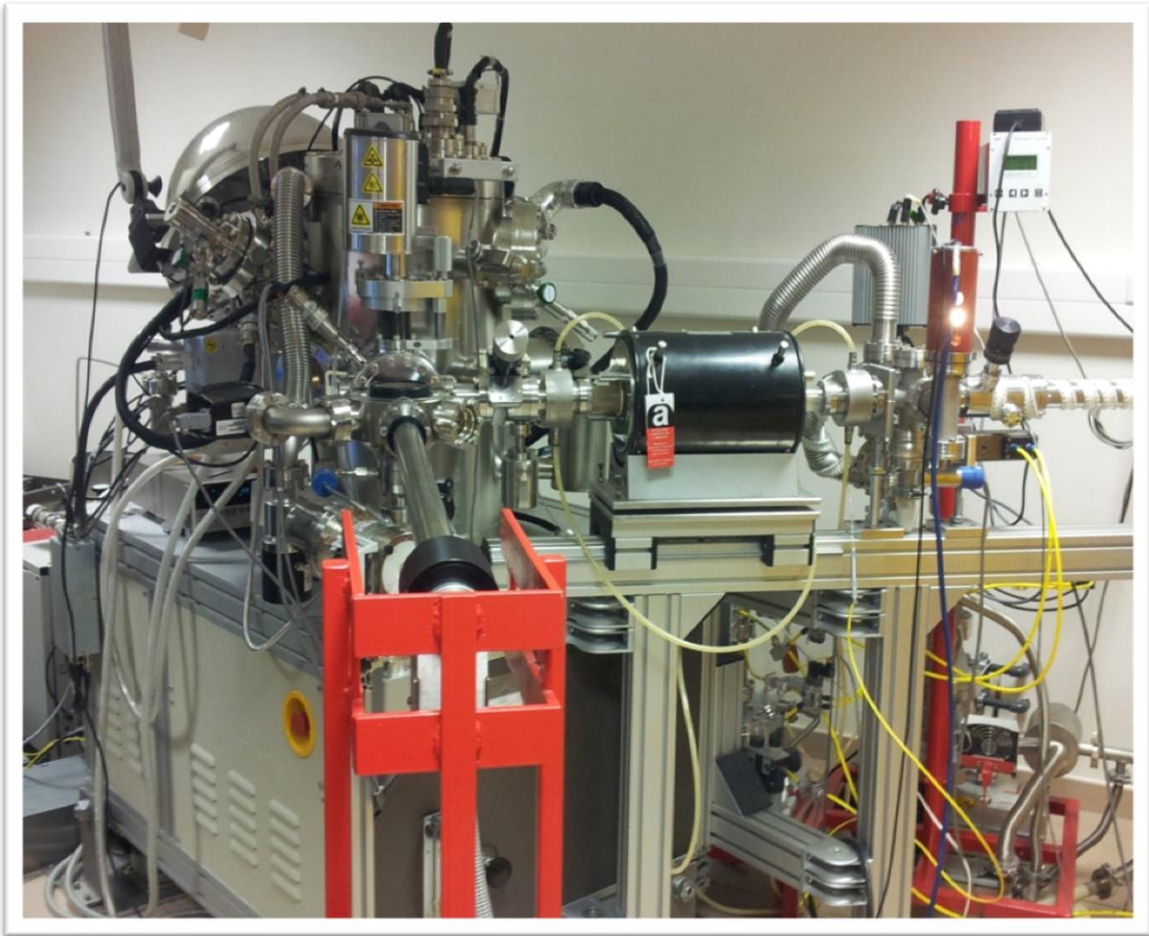


Figure III. 42 : *Spectrométrie de photoélectrons XPS (Source. ICB Dijon).*

Le système d'analyse XPS utilisé ici (photo ci-dessus) est constitué d'une source à rayons X monochromatique (anode aluminium) et d'un spectromètre hémisphérique (système Versa probe 5000 PHI).

La taille de la sonde de rayons X a un diamètre minimal de 10 microns. L'analyse XPS locale avec cette résolution est donc possible. Une source d'ions d'argon dans la chambre d'analyse permet par pulvérisation, d'accéder à des variations de composition sur des épaisseurs allant de 10 nanomètres à quelques centaines de nanomètres.

III.2.6-Microscopie à force atomique (AFM) :

La technique AFM exploite l'interaction (attraction/répulsion) entre les atomes de l'apex nanométrique d'une pointe et les atomes surfaciques d'un échantillon. Elle permet d'analyser des zones allant de quelques nanomètres à quelques microns de cotés et de mesurer des forces de l'ordre du nano newton. Le microscope à force atomique permet donc de balayer la surface d'un échantillon grâce à une pointe très fine, positionnée à l'extrémité libre d'un micro-levier flexible, pouvant se déplacer dans toutes les directions de l'espace, grâce à un tube piézoélectrique. L'analyse des flexions du micro-levier permet de déterminer l'exact parcours de la pointe, ainsi que la mesure des forces d'interactions intervenant entre elle et l'échantillon. Capable de définir la topographie de surface, l'AFM est dans ce cas assimilable à un profilomètre [82].



Figure III. 43 : *Appareil AFM JSPM-5200 (Source. LMESM Oran).*

a) Description:

Au sein de notre laboratoire, nous avons le AFM JSPM-5200, mais nous allons expliquer en général les différents modes de la pointe AFM

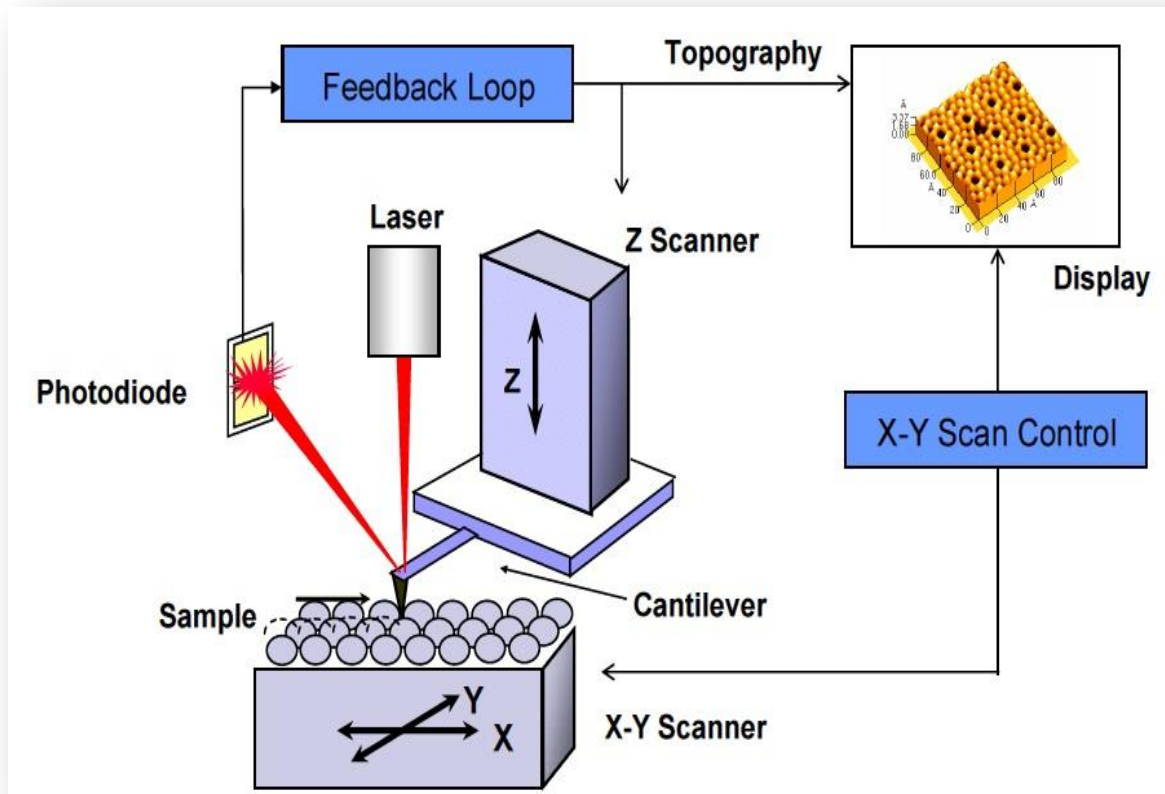


Figure III. 44 : Schéma descriptif AFM (Source. LPSI).

Il y a trois façons d'utiliser la pointe de l'AFM :

Dans le **mode contact**, la pointe appuie sur la surface. Les cortèges électroniques des atomes se repoussent. Le levier est dévié.

Dans le **mode contact intermittent** (tapping), de loin le plus utilisé, le levier vibre à une centaine de kHz. Lorsque la pointe interagit avec la surface, l'amplitude de la vibration décroît parce que la fréquence s'éloigne de la résonance.

Dans le **mode non-contact**, la pointe est attirée. Les forces attractives étant très faibles, il faut travailler au froid et sous vide pour éviter l'humidité et l'agitation thermique [83].

L'objet de ce chapitre est de présenter les résultats obtenus dans ce travail concernant l'élaboration et la caractérisation des couches minces de sulfure de cadmium (CdS) déposées par bain chimique. Nous discutons l'effet des paramètres de dépôt qui ont été envisagés pour optimiser ces couches

Nous allons partager ce chapitre par cinq différentes études :

- ✚ **Etude A** : Effet du temps de dépôt sur les propriétés physiques et chimiques des couches mince CdS déposées sur du verre ;
- ✚ **Etude B** : Effet de la nature du précurseur de cadmium sur nos couches minces de CdS déposées sur du verre ;
- ✚ **Etude C** : Effet de la nature du substrat de Silicium sur nos couches CdS déposées par des précurseurs différents ;
- ✚ **Etude D** : Effet de la nature du substrat ITO sur nos couches CdS déposées par des temps de dépôt différents ;
- ✚ **Etude E** : Dépôt de poudre de CdS.

IV.1-Etude A: Effet du temps de dépôt sur les propriétés physiques et chimiques des couches mince CdS déposées sur du verre:

Pour ce protocole nous avons choisi d'étudier l'influence du temps de dépôt pour chaque précurseur avec un recuit sous air sur les couches de CdS obtenues par technique CBD

IV.1.1- Dépôt de CdS à partir de sulfate de cadmium :

Nous prendrons exemple le sulfate de cadmium pour expliquer en détails la préparation de la solution, le substrat, le dépôt et la croissance, les restes précurseurs suivent pratiquement la même synthèse [80].

- ***Etape 1 : Préparation du bain chimique en préparant les solutions nécessaires au bain :***

CdSO₄ : 0,1M;

CS(NH₂)₂ :0,4M;

NH_3 :0,2ml (96%).

- **Etape 2 : Préparation du substrat :**

Après avoir lavé les substrats comme le procédé cité auparavant, on les sèche et on crée des paires d'échantillons collées dos à dos avec une goutte d'eau distillé.

- **Etape 3 : Dépôt :**

On commence par diluer le sulfate de cadmium dans l'eau ensuite séparément la thiourée dans l'eau et on mélange les deux précurseurs dans un seul bêcher, ensuite nous plongeons les substrats et nous commençons notre dépôt en montant graduellement la température et en ajoutant goutte à goutte l'ammoniaque qui fait office de base et d'agent complexant jusqu'à ce qu'on atteint un pH de 11. le dépôt reste sous agitation constante.

- **Etape 4 : Croissance :**

Le mécanisme du processus CBD reste souvent ambigu. En utilisant la thiourée comme précurseur chalcogénure dans la déposition du CdS, les mécanismes du CBD peuvent être alors divisés en deux types fondamentaux et différents. Dans ce qui suit, nous allons nous intéresser aux réactions chimiques de ces deux types de mécanismes [69].

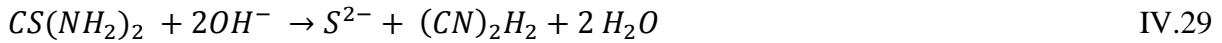
Dissociation de l'ammoniaque et du sulfate de cadmium :



Dissociation du complexe pour donner les ions :



Formation de l'ion de soufre :



a) Mécanisme d'ion par ion :

Formation de CdS par une réaction ionique :



b) Mécanisme d'hydroxyde (cluster par cluster) :

Formation de Cd(OH)₂ solide :



Réaction d'échange :



Ces deux mécanismes impliquent les réactions ioniques des anions libres du sulfure. Lequel des deux mécanismes est dominant dépend des paramètres spécifiques des processus et de la réaction. Les conditions de déposition changent durant le dépôt ainsi que le mécanisme où plus d'un mécanisme peuvent se produire en parallèle sont des faits possibles.

L'utilisation du CBD pour déposer un composé qui doit satisfaire aux exigences générales est, en principe, possible. Ces exigences sont :

- Le composé doit être, de préférence, fortement insoluble dans la solution utilisée ;
- Le composé doit être chimiquement stable dans la solution ;
- Comme la réaction procède via l'ion libre, alors cet anion doit être généré lentement d'une façon relative afin de devancer toute précipitation brusque.

Echantillon	Source cadmium	Source soufre	Base/agent complexant	Temps de dépôt(min)	Temps de recuit (min)
S03	CdSO ₄ 0,1M	SC(NH ₂) ₂ 0,4 M	NH ₃ 0,2 ml (96%)	55	60
S04	CdSO ₄ 0,1M	SC(NH ₂) ₂ 0,4 M	NH ₃ 0,2 ml (96%)	55	90
S05	CdSO ₄ 0,1M	SC(NH ₂) ₂ 0,4 M	NH ₃ 0,2 ml (96%)NH ₃	70	60
S06	CdSO ₄ 0,1M	SC(NH ₂) ₂ 0,4 M	NH ₃ 0,2 ml (96%)	70	90
S07	CdSO ₄ 0,1M	SC(NH ₂) ₂ 0,4 M	NH ₃ 0,2 ml (96%)	85	60
S08	CdSO ₄ 0,1M	SC(NH ₂) ₂	NH ₃ 0,2 ml (96%)	85	90
S09	CdSO ₄ 0,1M	SC(NH ₂) ₂ 0,4 M	NH ₃ 0,2 ml (96%)	100	60
S10	CdSO ₄ 0,1M	SC(NH ₂) ₂ 0,4 M	NH ₃ 0,2 ml (96%)	100	90
S11	CdSO ₄ 0,1M	SC(NH ₂) ₂ 0,4 M	NH ₃ 0,2 ml (96%)	115	60
S12	CdSO ₄ 0,1M	SC(NH ₂) ₂ 0,4 M	NH ₃ 0,2 ml (96%)	115	90

Tableau IV.8 : Dépôt CdS avec le sulfate de cadmium sur substrat en verre avec différents temps de dépôts.

IV.1.1.1 Influence du temps de dépôt sur nos couches CdS déposées à partir de CdSO₄ :

- Cinétique de croissance en fonction du temps et de l'épaisseur :

Le dépôt passe par trois étapes sous une température fixe et un même précurseur :

❖ Régime d'incubation (A) :

Cette étape de [0-50 min] correspond au début du processus : la phase de nucléation, qui est lente et accompagnée par une épaisseur négligeable du film.

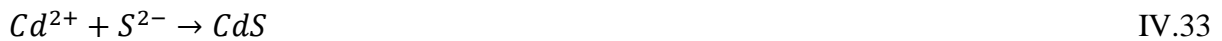
Les ions chargés de Cd²⁺ diffusent vers le substrat pour former des liaisons chimiques avec la surface du substrat. Après quelques minutes la thiourée se décompose [84], les ions du soufre diffusent vers le substrat. Les nucléons de CdS se forment par des réactions ioniques entre les ions de Cd²⁺ et S²⁻, par conséquent il y'a la formation d'une phase solide de chalcogénure métallique.

Ce processus de nucléation est important pour la formation du film, mais il n'est pas considéré comme une étape de croissance. La croissance commence par le mécanisme ion par ion dès la formation des nouvelles nucléations sur les nucléons initiaux en donnant des cristaux stables de CdS .

❖ **Régime non linéaire (B) :**

C'est la phase de la croissance [50-80 min], elle s'effectue alors sur les premiers nucléons, qui ont été formés durant la phase d'incubation, simultanément avec une continuité de nucléation, c'est le régime de croissance approximativement linéaire où la croissance est stable.

La croissance moyenne des films dans ce régime se fait selon le mécanisme ion par ion. Elle est relativement rapide à cause du taux de décomposition initiale élevé des ions libres S^{2-} et Cd^{2+} d'une part et la grande mobilité des ions dans la solution d'autre part. La formation directe du film par ce mécanisme est caractérisée par la réaction suivante:



❖ **Régime linéaire (C) :**

Ce régime de croissance linéaire [80-100 min] est assez lent et donc c'est une croissance des grains du chalcogénure métallique CdS ion par ion.

De plus, il peut y avoir quelques accumulations de particules (clusters) sur la surface de la première couche, indiquant que la réaction cluster par cluster (mécanisme d'hydroxyde) a eu lieu en parallèle avec la réaction ion par ion à cause de l'évaporation de l'ammoniaque, qui provoque la réduction de la concentration de l'ion libre de sulfure S^{2-} avec le temps et l'élévation de la température.

Ceci permet par conséquent d'avoir un excès d'ions de Cd^{2+} dans la solution.

Ces derniers sont facilement adsorbés sur les premières particules de CdS et peuvent former avec les ions OH^- arrivant de la solution basique du bain (pH=11, concentration est un peu élevée du OH^- des colloïdes $Cd(OH)_2$ [69].

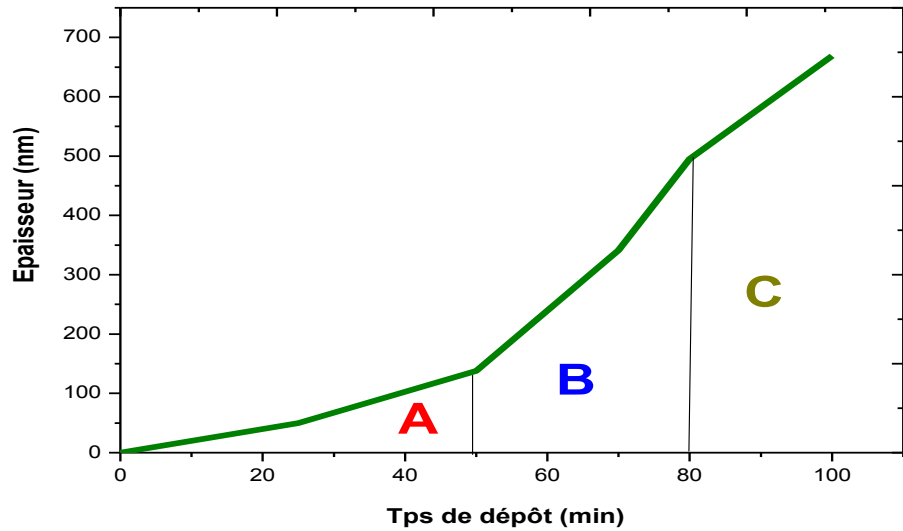


Figure IV.45 : Variation de l'épaisseur de la couche de CdS déposée par sulfate de cadmium en fonction du temps de dépôt.

IV.1.1.2- Propriétés structurales:

La figure IV.46, représente les spectres de diffraction des rayons-X obtenus dans les films préparés à une température fixe à 80°C mais avec différents temps de dépôt.

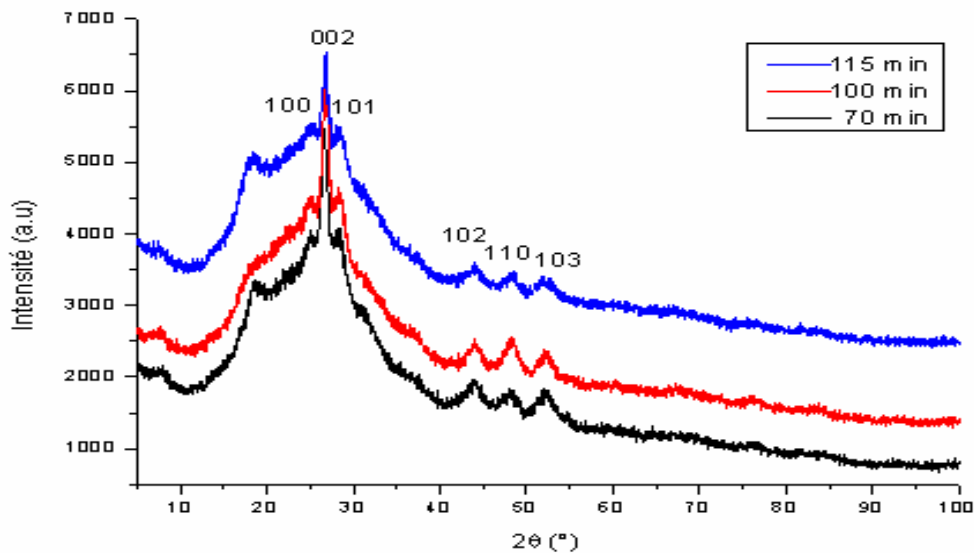


Figure IV.46 : Spectres de rayons X des échantillons de CdS, déposés par sulfate de cadmium à une température de solution fixée à 80°C et des temps de dépôt de 70, 100, 115 min.

Les spectres de diffraction obtenus dans l'ensemble de nos films sont caractéristiques du CdS. Ils sont composés d'un pic relativement intense situé à $26,52^\circ$ correspondant au plan (002), nous constatons l'émergence d'autres pics à $24,83^\circ$, $28,21^\circ$, $36,65^\circ$, $43,73^\circ$ et $47,87^\circ$ qui correspondent respectivement aux pics (100), (101), (102), (110) et (103) [76].

Ce que nous constatons qu'il n'y a pas une grande différence dans les spectres à rayon X pour l'intervalle de temps de 70 à 115 min et cela est signe que la croissance et la cristallisation a dore et déjà bien commencé.

Pour identifier nos pics nous avons suivi la fiche 01-074-9663 de l'international centre de diffraction DATA pour le CdS de structure hexagonale.

2θ	$d(\text{Å})$	Intensity	h	k	l
24.8338	3.582310	603	1	0	0
26.5219	3.358000	424	0	0	2
28.2100	3.160780	999	1	0	1
36.6503	2.449930	248	1	0	2
43.7312	2.068250	431	1	1	0
47.8752	1.898450	359	1	0	3

Tableau IV.9 : Fiche 01-074-9663 de la structure hexagonale de CdS de l'international centre de diffraction DATA.

- *IV.1.1.2a Taille des grains et vitesse de croissance :*

Les spectres de diffraction des rayons X ont été exploités pour déterminer la taille des grains "D", la taille D des grains est calculée en utilisant la formule de *Debye-Scherrer* [85] [86] :

$$D = \frac{0,9 \lambda}{\Delta(2\theta) \cos \theta} \quad \text{IV.34}$$

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

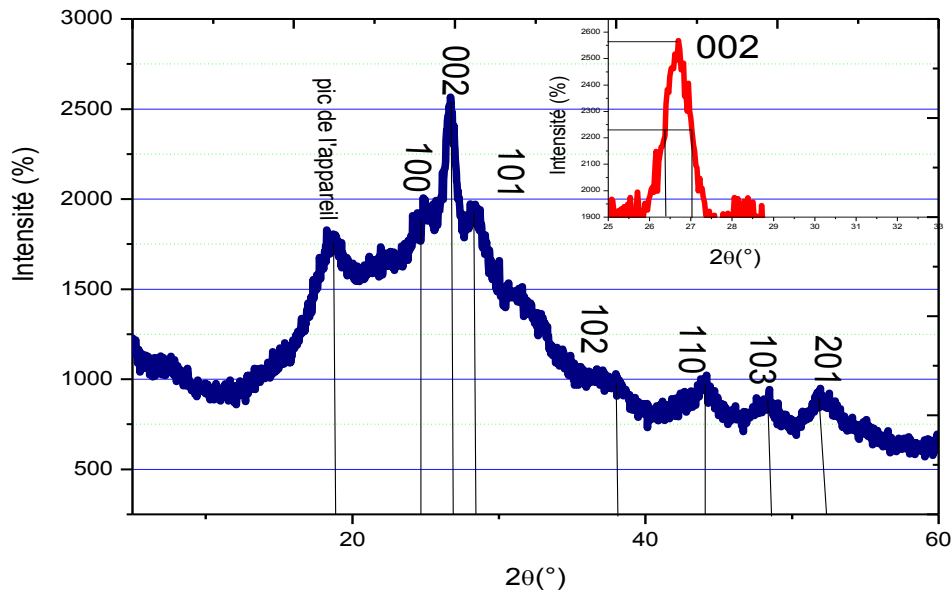


Figure IV.47 : Spectres de rayons X des échantillons de CdS, déposés par sulfate de cadmium à 70 min avec le calcul à mi-hauteur de Debye Sherrer.

Echantillon	Tps de dépôt (min)	Epaisseur (nm)	Taille des grains (nm)	Vitesse de croissance(nm/min)
S06	70	220	6	3,17
S09	100	340	11	3,41
S11	115	350	12	3,02

Tableau IV.10 : Taille des grains et vitesse de croissance pour échantillons déposées par sulfate de cadmium sur verre pour S06, S09, S11.

Ce tableau IV.10, représente les variations de la vitesse de croissance des films et la taille des grains en fonction du temps de dépôt. La vitesse de croissance est estimée en divisant l'épaisseur par le temps de dépôt. Comme on peut le voir, la taille des grains évolue dans le sens de la vitesse de croissance jusqu'à ce que la croissance arrive à terme. Ceci suggère que le temps de dépôt influe sur la taille des grains à travers son influence sur la cinétique de croissance pour les couches minces déposées par sulfate de cadmium et aussi sur suivant les résultats obtenus et en comparant avec la littérature, le temps de recuit sous air pour une heure ou une heure et demi n'a aucun impact sur les propriétés de nos couches.

Pour $t < 100$ min. La croissance du film est régie par le mécanisme ion par ion, dont la réaction principale agissante est ($\text{Cd}^{2+} + \text{S}^{2-} \rightarrow \text{CdS}$). Le taux de la réaction est contrôlé par la concentration des ions libres dans la solution. A faible temps de déposition ($t < 100$ min) le taux de cette réaction spontanée est relativement élevé. Ce qui se traduit par une phase de nucléation rapide et par conséquent une vitesse de croissance rapide. En d'autre terme quand la vitesse de croissance est élevée la concentration des centres de nucléations est élevée,

Pour $t > 100$ min. Le mécanisme de croissance n'est plus le même, ce qui est dû à une atténuation de la réaction ($\text{Cd}^{2+} + \text{S}^{2-} \rightarrow \text{CdS}$), par l'absence des ions libres de soufre, et l'apparition des particules de CdS dans la solution. Il y'a donc changement de mécanisme de croissance. Le mécanisme de croissance serait le cluster par cluster. La croissance du film est achevée par la déposition des clusters de CdS se trouvant dans la solution sur la couche primaire.

La diminution des taux des réactions est une conséquence de l'épuisement des réactifs lesquels ont été utilisé dans la formation du CdS pour la couche et dans la solution. Les taux des réactions diminuent entraînant ainsi la diminution de la vitesse de croissance.

Pour un temps $t > 100$ min. la croissance se passe avec une vitesse lente et un temps prolongé, ce qui permet aux grains d'augmenter lentement leur taille.

- *IV.1.1.2.b-Détermination des déformations et de dislocations :*

En général, les déformations sont reliées aux contraintes par la formule $T_{ij} = C_{ijkl} \cdot \epsilon_{kl}$. Cette méthode nécessite la connaissance des constantes d'élasticité C_{ijkl} . Ces dernières sont quelquefois non disponibles dans la littérature. Une autre approche pour déduire l'information de la déformation dans le film, sans avoir recours à ces constantes. Cette dernière relie la déformation à la largeur à mi-hauteur [87] [88] :

$$\epsilon = \frac{\Delta(2\theta)\cos\theta}{4} \quad \text{IV.35}$$

La densité de dislocation δ a été évaluée en utilisant la formule de *Williamson* et *Smallman* [89] [90] :

$$\delta = \frac{1}{D^2} \quad \text{IV.36}$$

Echantillon	Tps de dépôt (min)	Taille des grains (nm)	Déformations ε (10^{-4})	Densité de dislocations δ ($10^{-3}/\text{cm}^2$)
S06	70	6	61	$31 \cdot 10^9$
S09	100	11	32	$9 \cdot 10^{11}$
S11	115	12	29	$7 \cdot 10^{11}$

Tableau IV. 11 : Détermination des déformations et de dislocations pour échantillons les déposées par sulfate de cadmium à différents temps de dépôts 70, 100, 115min.

IV.1.1.3- Propriétés optiques :

- IV.1.1.3.a- Transmittance :

La figure IV.48, présente la variation de la transmittance en fonction de la longueur d'onde pour les échantillons préparés à différents temps de dépôt. Dans le domaine de longueurs d'ondes situé entre 500 et 1000 nm, la transmittance varie entre 40 et 70 %. Le domaine des longueurs d'onde λ inférieure à 500 nm correspond à l'absorption fondamentale.

Les films déposés à 100 et 115 min montrent les transmittances les plus faibles parce qu'à des temps de dépôt prolongés, le mécanisme de déposition change en cluster par cluster et la surface du film devient non lisse à cause des clusters de CdS qui se déposent sur la surface ; plus est la rugosité de la surface, moins sera la transmittance des photons d'énergie.

La longueur d'onde correspondante à la limite de l'absorption fondamentale varie entre 450 et 400 nm. L'absorption de la lumière dans la région de longueur d'onde supérieure à 500 nm est causée par les défauts cristallins comme les joints de grains et les dislocations [98].

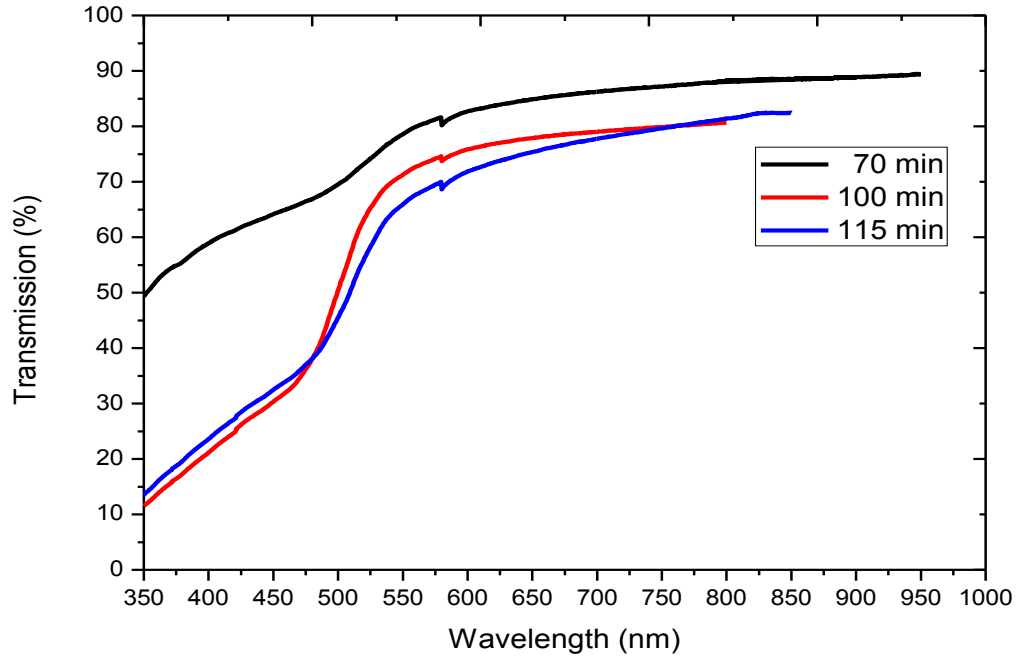


Figure IV.48 : Spectres de transmittance en fonction de la longueur d'onde des films préparés à différents temps de dépôt (70, 100, 115 min) à la température de solution de 80°C.

- *IV.1.1.3.b-Détermination de la largeur de la bande interdite (le gap optique) :*

La dépendance entre l'énergie du photon et le coefficient d'absorption optique (α) pour les transitions directes est exprimée par la relation suivante :

$$\alpha(h\nu) = A(h\nu - E_g)^{1/2} \quad \text{IV.37}$$

A est une constante, E_g est le gap optique [eV], et $h\nu$ est l'énergie d'un photon. En balayant tout le domaine d'énergie, on a tracé $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie du photon $E = h\nu$.

(sachant que : $h\nu$ (eV) = $hc / \lambda = 12400/\lambda$ (Å)) et en prolongeant la partie linéaire de $(\alpha h\nu)^2$ jusqu'à l'axe des abscisses, on obtient la valeur de E_g , comme le montre les figures ci-dessous.

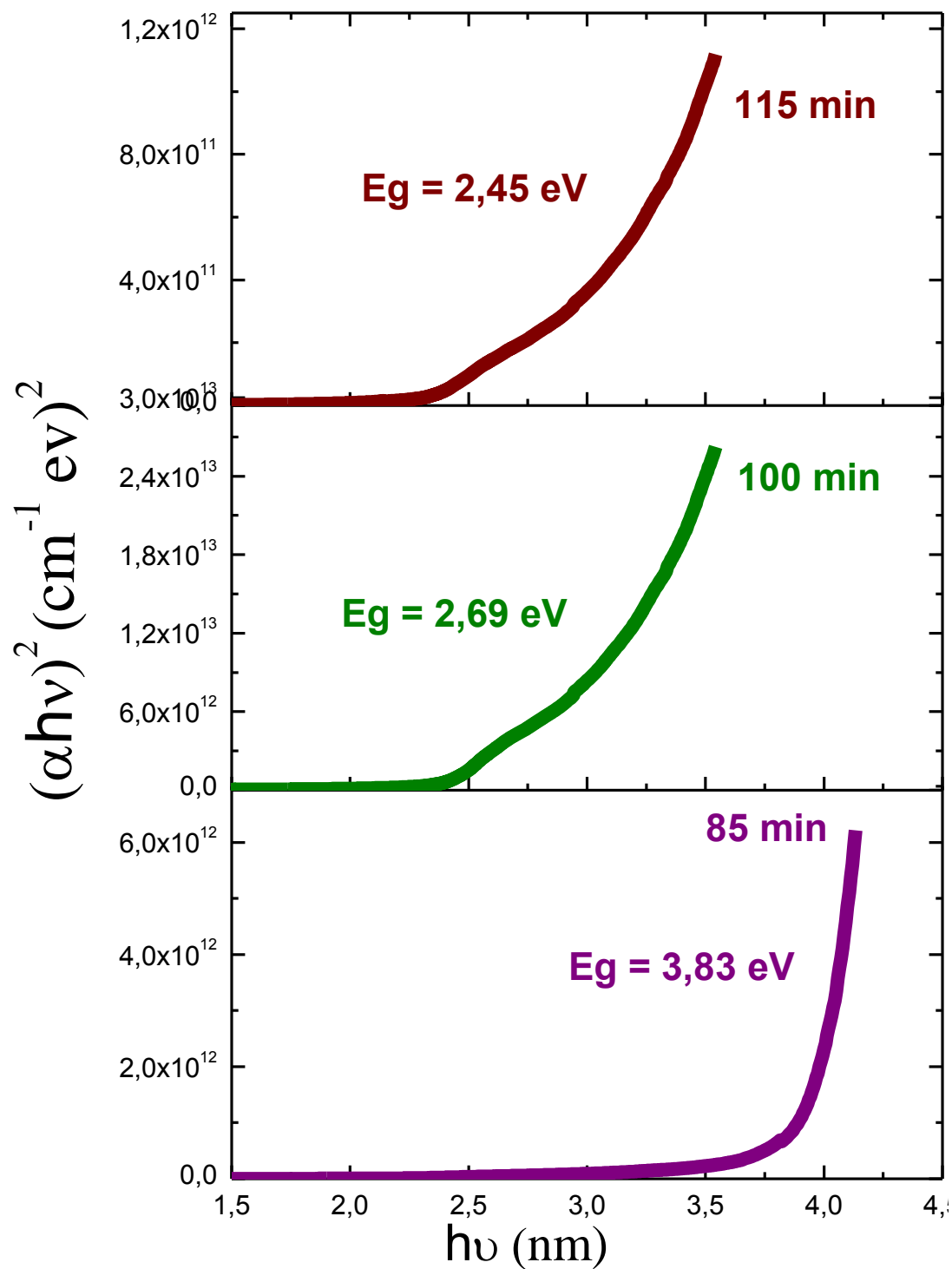


Figure IV.49 : Détermination de l'énergie de gap par l'extrapolation pour les couches CdS déposés par sulfate de cadmium à différents temps de dépôt 70, 100, 115 min.

- *IV.1.1.3.c-Détermination de l'énergie d'Urbach :*

Le paramètre qui caractérise le désordre du matériau est l'énergie de queue d'Urbach. D'après la loi d'Urbach, l'expression du coefficient d'absorption est de la forme :

$$\alpha = \alpha_0 \exp \frac{(h\nu)}{E_{00}} \quad \text{IV.38}$$

En traçant $\ln\alpha$ en fonction de $h\nu$, on peut déterminer la valeur de E_{00} :

$$\ln\alpha = \ln\alpha_0 + \frac{h\nu}{E_{00}} \quad \text{IV.39}$$

Lorsque le désordre devient trop important (par exemple avec l'apparition de liaisons pendantes ou d'impuretés dans le matériau), les queues peuvent s'empiéter.

Nous définirons alors la notion de paramètre d'Urbach (E_{00}) qui correspond à des transitions entre les états étendus de la bande de valence et les états localisés de la bande de conduction.

E_{00} étant la largeur de la queue de bande qui caractérise le désordre. De même, nos valeurs de l'énergie d'Urbach sont comparables à celles trouvées par d'autres auteurs (0,45-0,55 eV)[80] .

On peut aussi interpréter l'énergie d'Urbach E_{00} comme étant la largeur des bandes des états localisés dans la bande interdite.

Mais reste-t-il que cette méthode n'est pas suffisante pour déterminer le désordre d'un matériau.

La figure suivante IV.50, montre qu'au fur et à mesure qu'on augmente le temps de dépôt, nous trouvons moins de désordre dans nos couches minces de CdS déposés sur verre.

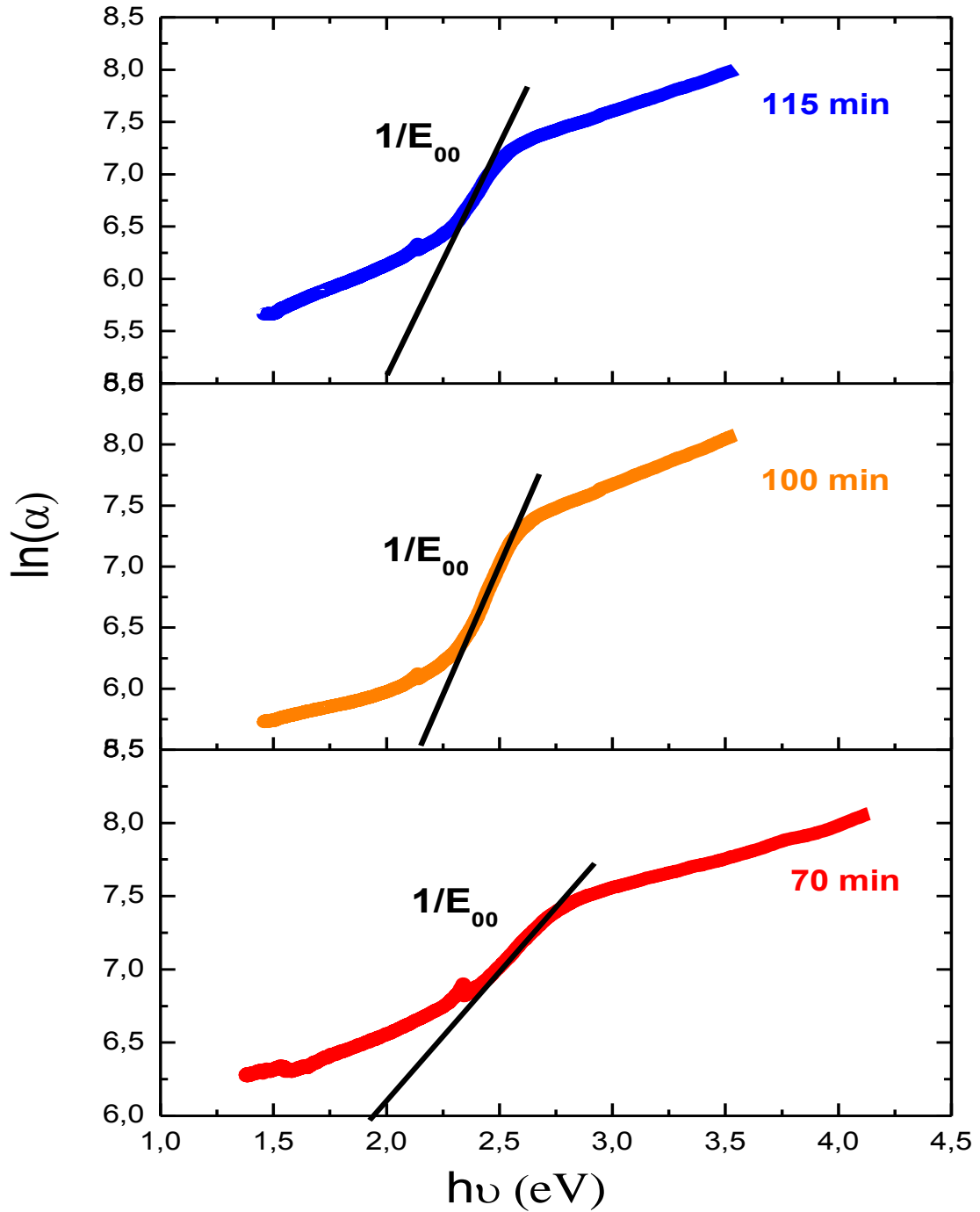


Figure IV.50 : Détermination du désordre par l'extrapolation à partir de la variation de $\ln(\alpha)$ en fonction de $h\nu$ pour les couches CdS de sulfate de Cadmium à différents temps (70,100, 115min).

- *IV.1.1.3.d- Comparaison des résultats :*

La figure IV.51, ci-dessus résume tous nos résultats obtenus et calculés auparavant [98] :

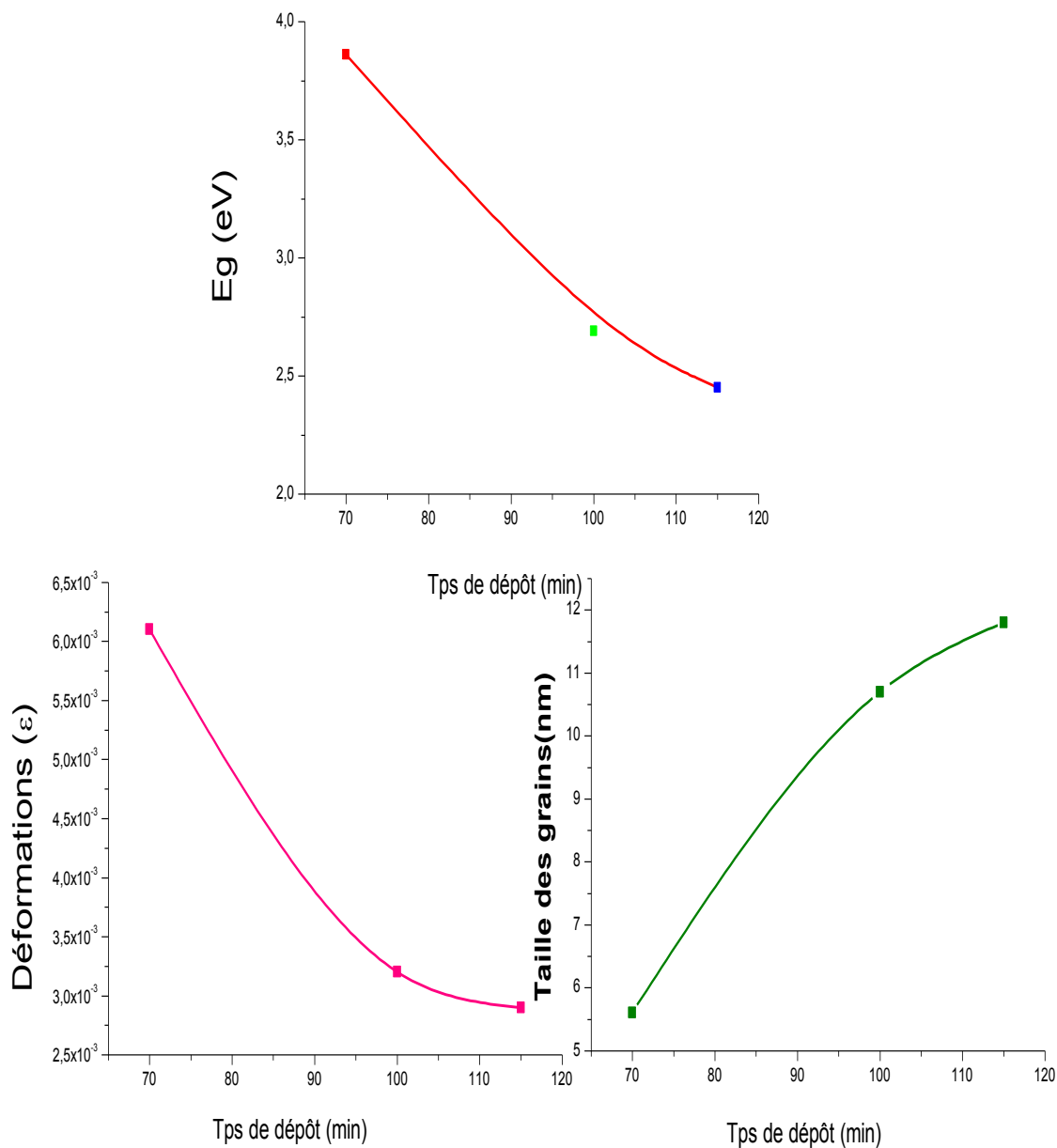


Figure IV.51 : Résumé des résultats obtenus pour les déformations, désordres, taille des grains et l'énergie de gap en fonction du temps de dépôt pour les échantillons de CdS étude A.

Afin de mieux expliquer le phénomène qui se passe lors de la croissance de nos couches minces semi-conductrices CdS déposées à partir d'un seul précurseur sulfate de Cadmium et d'étudier l'influence du temps de dépôts :

On constate que le gap optique diminue avec le temps de dépôt, mais le désordre varie de manière pour des petites particules est croissant et quand la taille augmente le désordre diminue. Ceci indique clairement que le gap optique est commandé par le désordre dans le matériau. Notons que le désordre est élevé dans les films préparés avec une faible durée de déposition avant les 100 min. Nous expliquons ceci par :

- Le taux élevé de la vitesse de croissance ; nous avons trouvé que les premiers instants du dépôt sont caractérisés par un fort taux de croissance, la vitesse de croissance élevée est synonyme d'un désordre élevé dans le film car le réseau du film n'est pas parfaitement équilibré.

- Le temps de dépôt après 100 minutes correspond au temps qui suit la période d'induction, à cet instant la couche primaire se forme. Les premiers cristaux de CdS sont en train de se former sur le substrat et de s'adhérer entre eux.

La corrélation entre les déformations et le désordre dans les films élaborés à différents temps de dépôt. La déformation et le désordre diminuent quand le temps de dépôt augmente. Ceci montre que le temps de déposition a pour effet d'améliorer l'ordre dans le matériau et par conséquent la cristallinité.

IV.1.1.4- Propriétés morphologiques et chimiques :

Nous avons analysé nos couches au MEB et EDS et XPS au sein du laboratoire ICB de l'université de Dijon et nous avons remarqué que l'analyse chimique révèle une stœchiométrie de nos couches et concernant les photos MEB les voici :

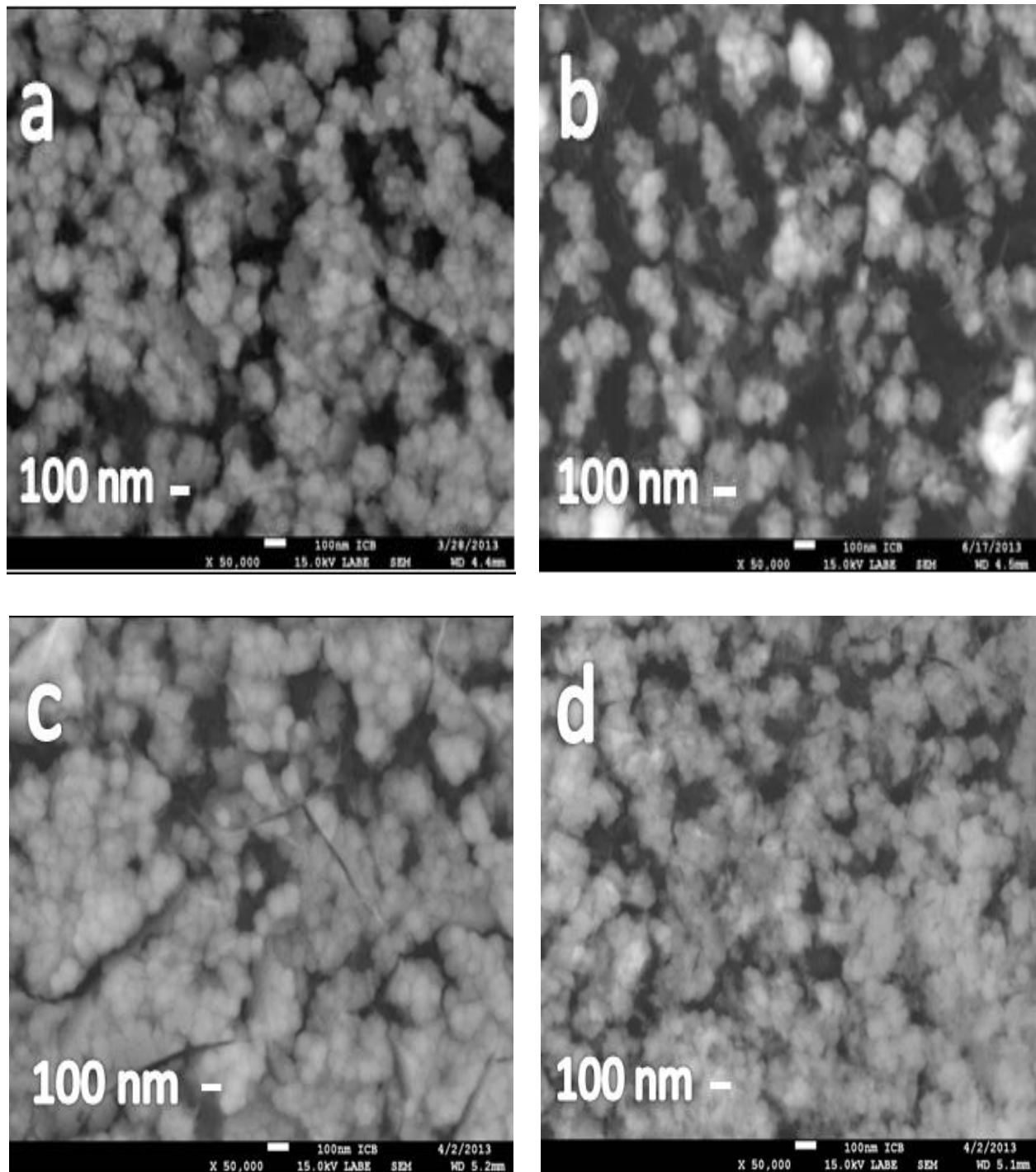


Figure IV.52 : Images MEB pour échantillons déposés par sulfate de cadmium ; a : 55 min, b : 85min, c : 100 min et d : 115 min.

IV.1.2- Dépôt CdS à partir d'acétate de cadmium :

Pour ce dépôt nous avons suivi le même protocole de préparation de bain chimique en changeant juste le précurseur de cadmium

- *Préparation du bain chimique en préparant les solutions nécessaires au bain.*

$\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$: 0,1M,

$\text{CS}(\text{NH}_2)_2$:0,4M,

NH_3 :0,2ml (96%)

Notons que tous les échantillons ont été déposés en même temps dans un seul bain sous 80°C avec un intervalle de temps de 15 min.

Echantillon	Source cadmium	Source soufre	Base/agent complexant	Temps de dépôt(min)	Temps de recuit (min)
S35	$\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 0,1M	$\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ 0,4 M	NH_3 0,2 ml (96%)	25	60
S36	$\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 0,1M	$\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ 0,4 M	NH_3 0,2 ml (96%)	25	90
S13	$\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 0,1M	$\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ 0,4 M	NH_3 0,2 ml (96%) NH_3	40	60
S14	$\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 0,1M	$\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ 0,4 M	NH_3 0,2 ml (96%)	40	90
S15	$\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 0,1M	$\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ 0,4 M	NH_3 0,2 ml (96%)	55	60
S16	$\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 0,1M	$\text{SC}(\text{NH}_2)_2$	NH_3 0,2 ml (96%)	55	90
S17	$\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 0,1M	$\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ 0,4 M	NH_3 0,2 ml (96%)	70	60
S18	$\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 0,1M	$\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ 0,4 M	NH_3 0,2 ml (96%)	70	90

Tableau IV.12 : *Dépôt d'acétate de cadmium sur substrat en verre sur plusieurs échantillons de 25 à 70 min de temps de dépôt.*

IV.1.2.1- Propriétés structurales :

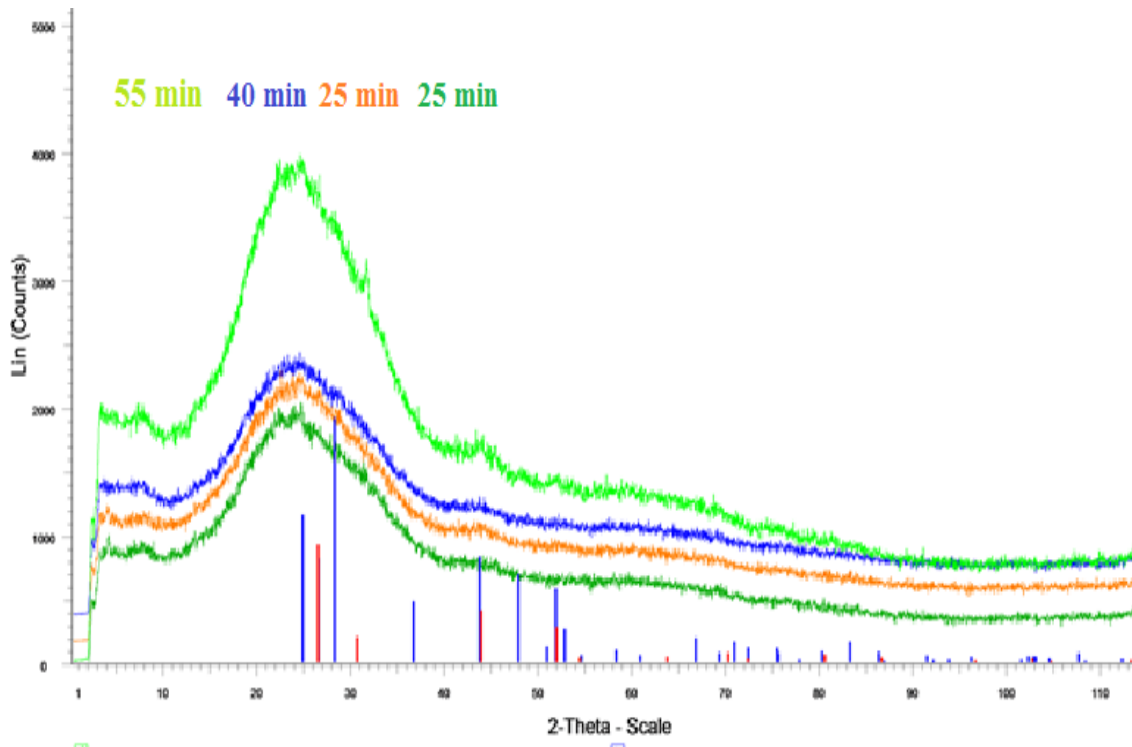


Figure IV.53 : Spectres de rayons X des échantillons de CdS, déposés à une température de solution fixée à 80°C et différents temps de dépôt.

La figure IV.53, montre les spectres de diffraction obtenus dans l'ensemble de nos films sont caractéristiques du CdS. Ils sont composés de deux structures hexagonal et cubique, les spectres ne sont pas très bien cristallisés vu la grosse bosse ou plus vulgairement la grosse patate.

Pour identifier nos pics nous avons suivi la fiche 01-074-9663 de la structure hexagonal et la fiche 01-089-0440 pour la structure cubique de l'international centre de diffraction DATA .

2θ	$d(\text{Å})$	Intensity	h	k	l
24.8338	3.582310	603	1	0	0
26.5219	3.358000	424	0	0	2
28.2100	3.160780	999	1	0	1
36.6503	2.449930	248	1	0	2
43.7312	2.068250	431	1	1	0
47.8752	1.898450	359	1	0	3

Tableau IV.13 : Fiche 01-074-9663 de la structure hexagonale du CdS de l'international centre de diffraction DATA.

2θ	$d(\text{Å})$	Intensity	h	k	l
26.4563	3.366180	999	1	1	1
30.6423	2.915200	217	2	0	0
43.8850	2.061360	442	2	2	0
51.9749	1.757930	298	3	1	1
54.4722	1.683090	40	2	2	2
63.8026	1.457600	46	4	0	0
70.3214	1.337590	78	3	3	1

Tableau IV.14 : Fiche 01-089-0440 de la structure cubique du CdS de l'international centre de diffraction DATA.

IV.1.2.2- Propriétés optiques :

- IV.1.2.2.a- Spectre de transmission optique :

La figure IV.54, présente la variation de la transmittance en fonction de la longueur d'onde pour les échantillons préparés à différents temps de dépôt. Les films déposés à 55 et 70 min montrent les transmittances les plus faibles en comparant les échantillons de 25 et 40 min avec des transmissions plus élevées

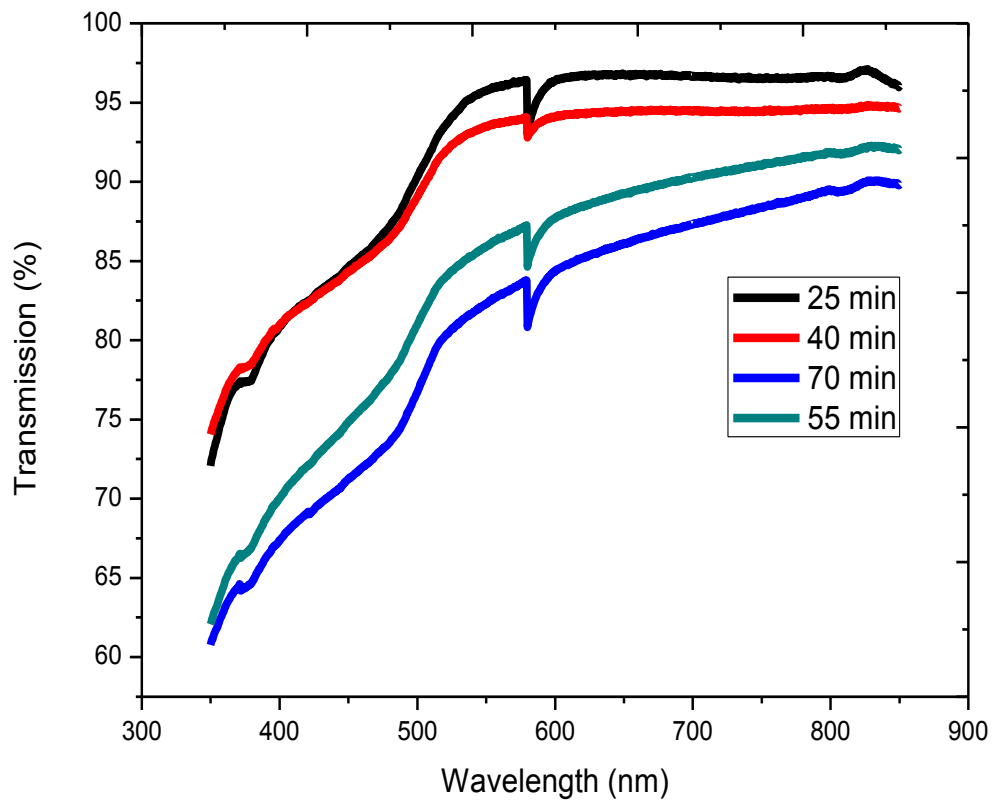


Figure IV.54 : Spectres de transmission pour des échantillons de CdS, déposés par acétate de cadmium à une température de solution fixée à 80°C de 25 et 70 min.

- IV.1.2.2.b- Détermination de la largeur de bande interdite :

Nous avons tracé la variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction $(h\nu)$ et par extrapolation nous avons pu déterminer l'énergie de gap de chaque échantillon et nous avons remarqué, qu'avec le temps l'énergie décroît, donc il y'a une relation inverse avec le temps de dépôt et E_g .

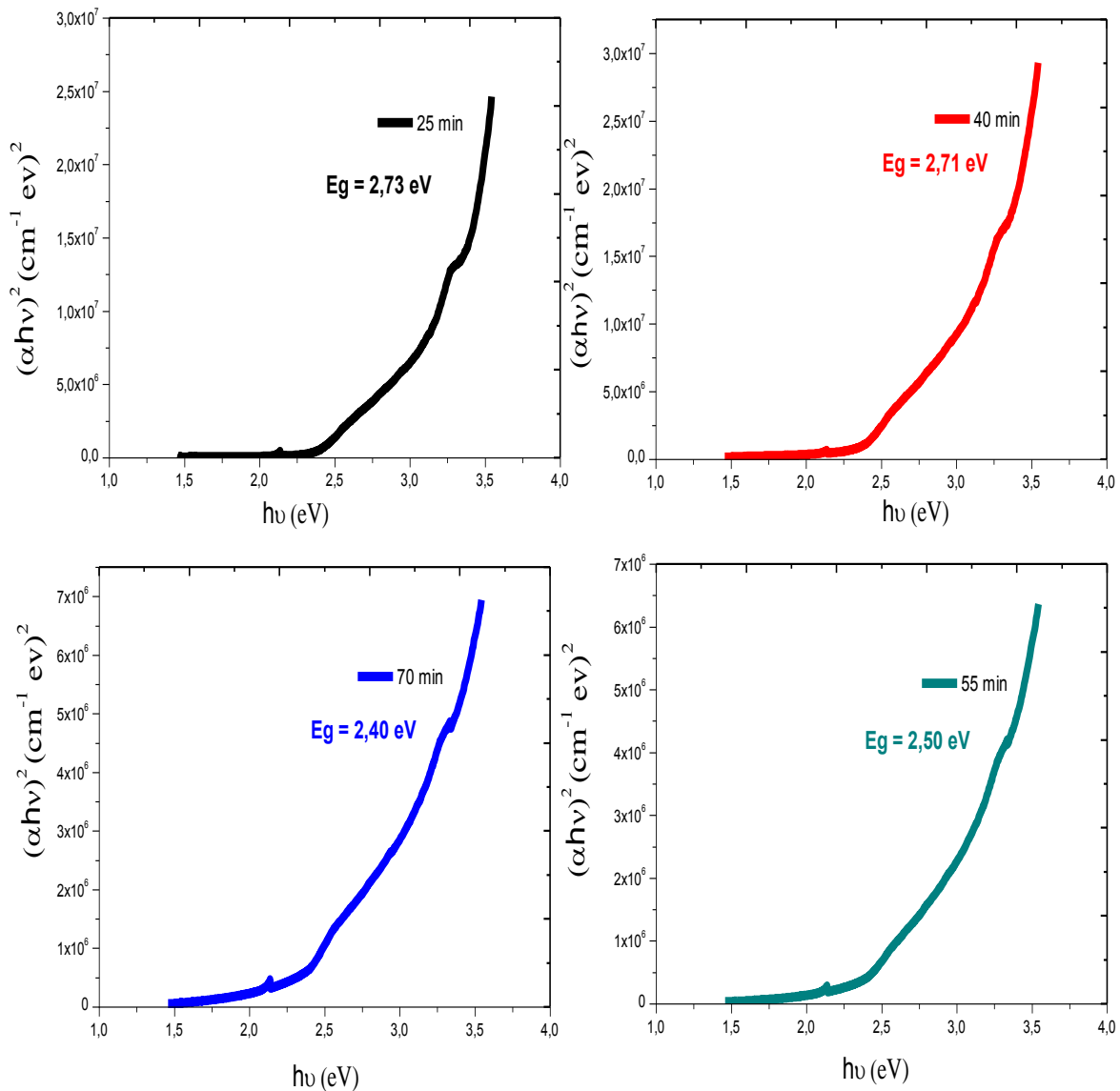


Figure IV.55 : Variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $(h\nu)$ pour différents temps de dépôts de 25 à 70 min de CdS/verre déposés par acétate de cadmium.

- *IV.1.2.2.c-Détermination de la taille des grains :*

Pour déterminer la taille des grains de nos particules de CdS déposés par l'acétate de cadmium, nous utiliserons l'équation de *Brus*, de par leur taille, les nano cristaux (NC_x) se situent comme un intermédiaire entre la molécule et le massif [94]. Pour les NC_x, on se rapproche d'un système moléculaire donc la bande de valence sera appelée la HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) et la bande de conduction sera appelée la LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) [91].

Le nombre d'atomes contenus dans un NC est fini ce qui induit une discrétisation des niveaux d'énergies. Cet effet de discrétisation et d'élargissement des niveaux d'énergie a été mis en évidence dans les travaux de Brus où il définit les bases du calcul pour le confinement quantique. Ces systèmes de nano cristaux constituent en fait des puits de potentiel en trois dimensions dans lesquels les charges sont confinées. (Brus.L, 1986) Ces formules décrivent l'évolution du gap électronique en fonction de la taille des nano cristaux ainsi que le calcul du rayon de Bohr, rayon limite en-dessous duquel les particules sont confinées. En première approximation et pour des particules sphériques, cela donne [91] :

$$E_g = E_g^{massif} + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2r^2} \left(\frac{1}{m_e m_e^*} + \frac{1}{m_e m_h^*} \right) - \frac{1,8 e^2}{4\pi \epsilon_r \epsilon_0 r} \quad \text{IV.40}$$

Dans cette équation, E_g est le gap électronique d'un NC de rayon r et E_g^{massif} est le gap du matériau massif. Le deuxième terme correspond au confinement quantique d'un puits de potentiel sphérique où m_e et m_h sont les masses effectives de l'électron et du trou. Les autres paramètres sont la masse de l'électron ($m_e = 9,1 \cdot 10^{-31}$ kg) et la constante de Planck réduite ($\hbar = 1,80546 \cdot 10^{-34}$ J.s). Le troisième terme, dit d'attraction coulombienne, comporte la permittivité diélectrique relative du matériau (ϵ_r) ainsi que celle du vide ($\epsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12}$ F/m).

Pour nos échantillons de 40 min et 25 min d'énergie de gap de 2,73 eV et 2,71 eV, nous avons calculé avec l'équation de *Brus* et nous avons trouvé une taille de grain au tour de 11 nm [94].

IV.1.2.2.d- Détermination de l'énergie d'Urbach :

Le paramètre qui caractérise le désordre du matériau est l'énergie de queue d'Urbach. D'après la loi d'Urbach, nous remarquons un décalage pour les temps de 25 et 40 min avec 55 et 70 min.

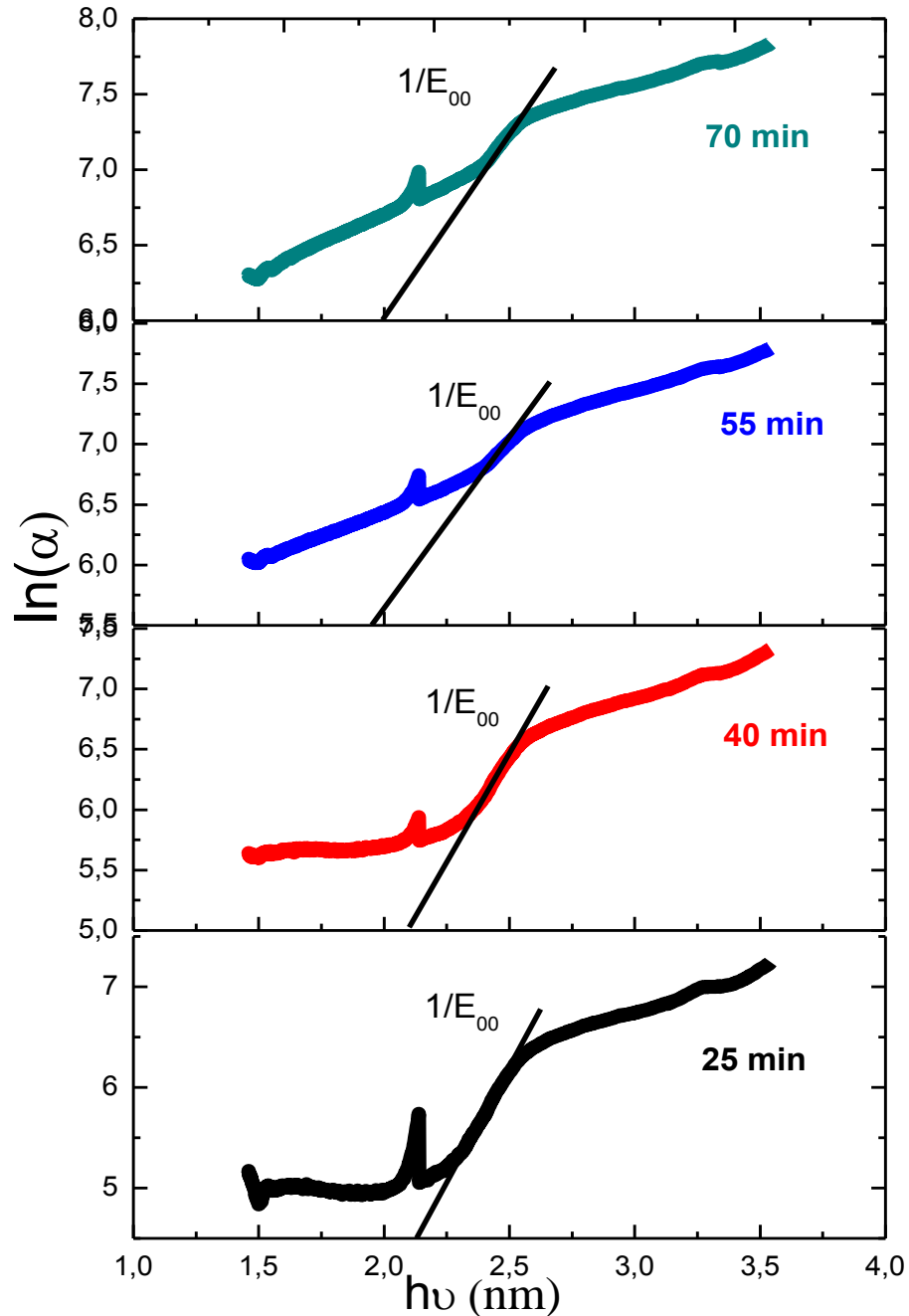


Figure IV.56 : Détermination du désordre par l'extrapolation à partir de la variation de $\ln(\alpha)$ en fonction de $h\nu$ pour les couches CdS d'acétate de Cadmium à différents temps.

Nous pouvons déduire des résultats obtenus, que pour les échantillons déposés par acétate de cadmium après 40 min sont meilleurs que ceux déposés avant parce qu'ils ont moins de désordre de plus grosse particule avec une énergie de gap de 2,4 eV et cela s'explique que parce que l'acétate de cadmium a une grande vitesse de croissance et donc au début il passe par la croissance ion par ion pour finir cluster par cluster

IV.1.2.3- Propriétés morphologique et chimique :

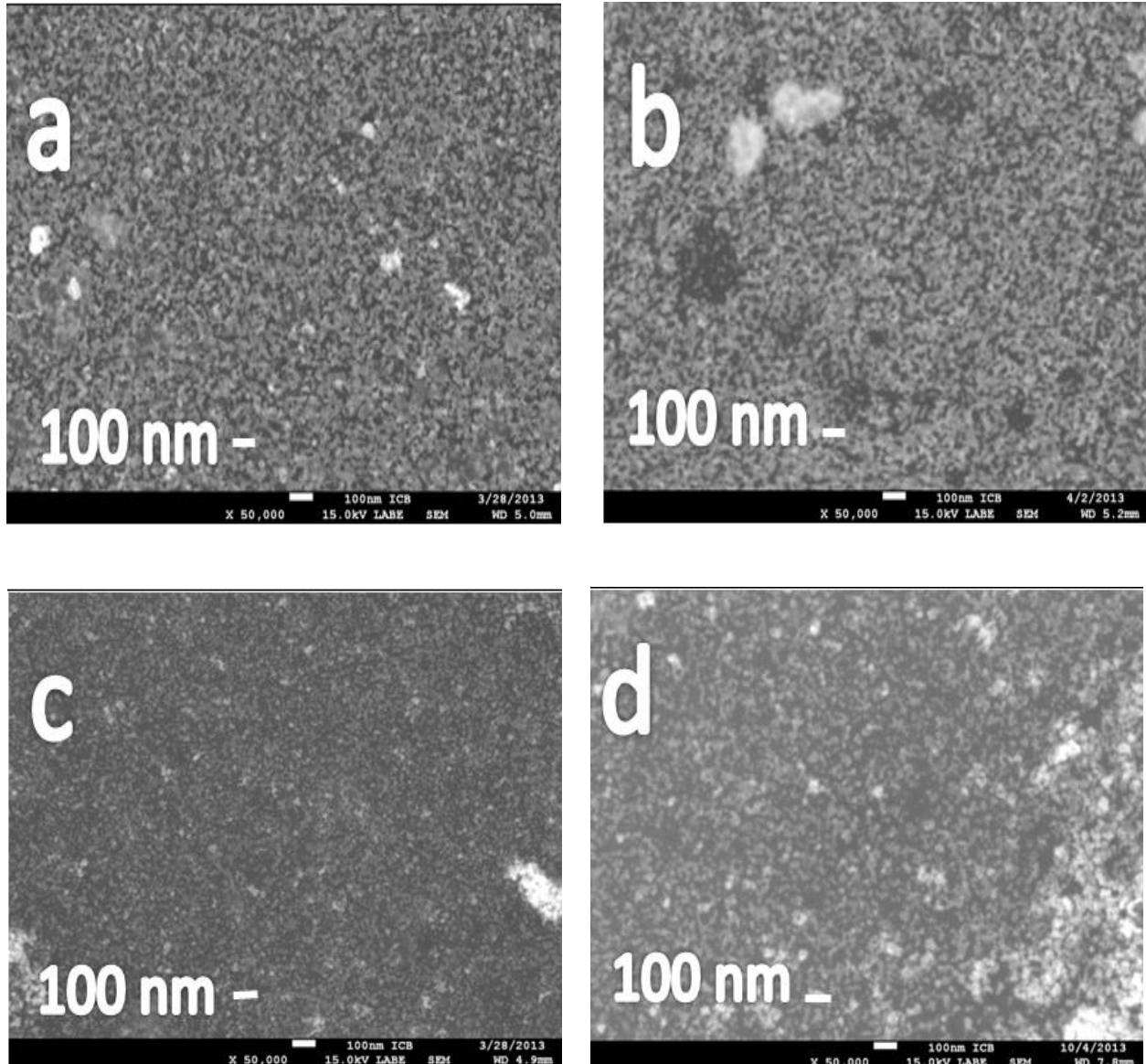


Figure IV.57 : Image MEB de deux échantillons de précurseur acétate de cadmium ; a : 25 min, b : 40 min, c : 55 min et d : 70 min.

Nous constaterons que les images MEB LAME sont d'une échelle de 100 nm et cela se traduit que la taille de nos cristaux CdS sont petites, et donc la difficulté de les calculer directement sur ces images.

Pour la stœchiométrie nous observerons après analyses d'EDX et XPS que nos échantillons de CdS déposés à partir d'acétate de cadmium ont un bon rapport Cd/S

A= 25 min		B= 40min		C= 55 min	
Cd(%)	S(%)	Cd(%)	S(%)	Cd(%)	S(%)
0,19	0,20	0,19	0,20	0,27	0,32
0,24	0,26	0,24	0,26	0,18	0,22
0,18	0,18	0,20	0,18	0,16	0,23
0,20	0,26	-	-	-	-
0,20	0,20	-	-	-	-
0,21	0,20	-	-	-	-

Tableau IV.15 : *Tableau quantitatif du rapport Cd/S pour les échantillons a, b, c avec la méthode EDS.*

Nous avons un rapport quantitatif des éléments Cd/S avec la méthode XPS pour l'échantillon « d » qui donne : Cd/S : 58,36/ 41,64 avec un peu plus de cadmium que de soufre.

IV.1.3-Dépôt CdS à partir de nitrate de cadmium :

La méthode de préparation utilisée est la même pour tous les précurseurs dans cette première étude.

- *Préparation du bain chimique en préparant les solutions nécessaires au bain.*

$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$: 0,1M,

$\text{CS}(\text{NH}_2)_2$:0,4M,

NH_3 :0,2ml (96%)

IV.1.3.1-Cinétique de croissance:

La figure IV.59, résume les étapes de croissance par lesquels passe la nucléation de CdS :

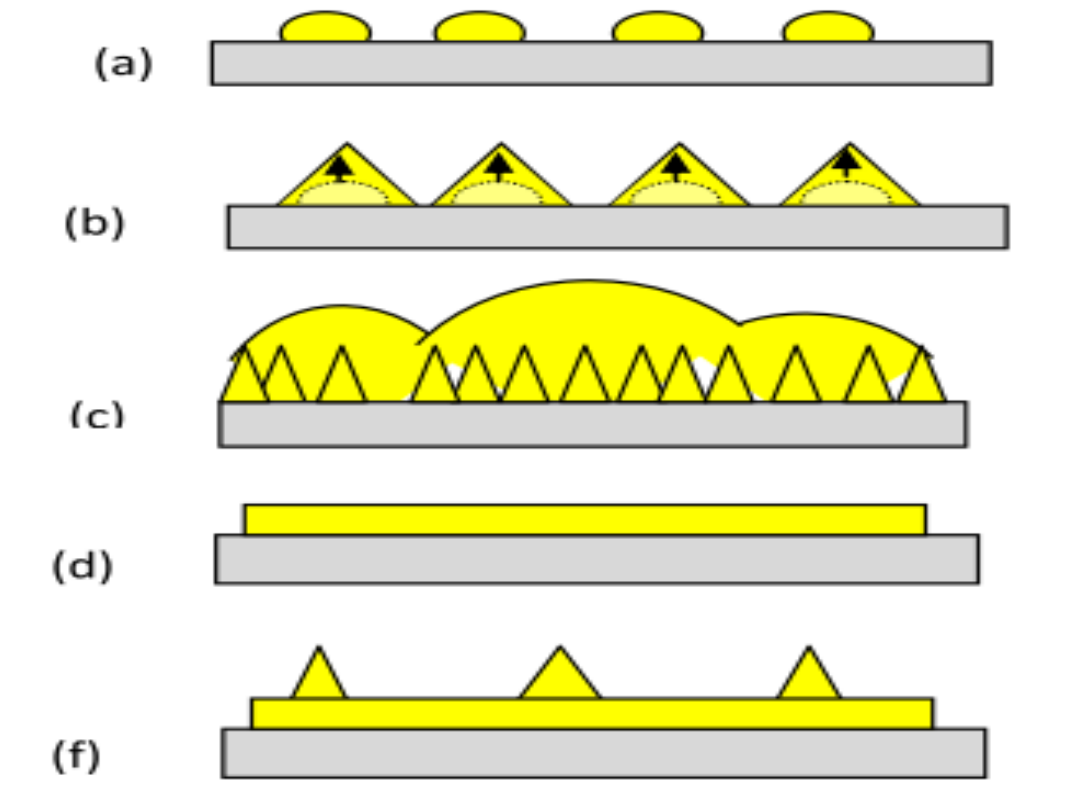


Figure IV.58 : Schéma tiré des différentes étapes de croissance du film - (a) la nucléation (b) la coalescence et la croissance 3D - (c) la coalescence de la colonne et de maturation - (d) smmoth plan formation- (f) de formation de points quantique (Source. Jaber 2011).

-Etape a : la phase de croissance initiale est obtenue par la nucléation communément connu (figure a) et la coalescence suivie d'une croissance verticale postérieure (*3 -D Volmer -Weber*) comme représenté sur la figure- b , le film obtenu est très rugueux [95].

-Etape b : avec l'augmentation du temps de dépôt le grain devient plus nette et instable en raison de la réduction du nombre d'atomes liés sur le dessus, ainsi les grains fusionnent pour réduire leur énergie de surface avec une surface inférieure avec une forme sphérique au sommet (figure c) . Ce phénomène est appelé mûrissement d'*Ostwald*. La surface rugueuse du film est réduite dans cette étape de 15 nm à 6 nm [95].

-Etape c : C'est une croissance qui débute comme celle de *Frank Van-der-Merve* (Croissance 2D) mais après quelques couches atomiques, la croissance devient tridimensionnelle croissance de *Stranski-Krastanov*. On peut modéliser la transition de régime de croissance à partir de la courbe donnant l'énergie de la couche déposée en fonction du nombre des couches, n .Si elle présente un point d'inflexion, le système sera instable vis à vis de fluctuations des hauteurs au-delà de ce point d'inflexion, ce qui tendra vers la formation d'îlots 3D quand l'épaisseur critique sera dépassée.[95]

-Etape d : La raréfaction d'ions formant les films réduit les centres de nucléation sur la couche formée, par conséquent l'espèce entrante migre sur la surface de films pour rejoindre les noyaux stables qui grandissent verticalement pour former une colonne pyramidale ou des points quantiques comme vu dans la figure f [92].

Nous présenterons dans le tableau IV.16, les paramètres utilisés pour nos dépôts de couches minces de CdS par le précurseurs nitrate de cadmium, notons que nous avons élaboré d'autres échantillons de nitrate de cadmium mais, en raison de moyens nous ne pouvions tout caractérisés.

Echantillon	Source cadmium	Source soufre	Base/agent complexant	Temps de dépôt(min)	Temps de recuit (min)
S23	Cd(NO ₃) ₂ 0,1M	SC(NH ₂) ₂ 0,4 M	NH ₃ 0,2 ml (96%)	40	60
S24	Cd(NO ₃) ₂ 0,1M	SC(NH ₂) ₂ 0,4 M	NH ₃ 0,2 ml (96%)	40	90
S27	Cd(NO ₃) ₂ 0,1M	SC(NH ₂) ₂ 0,4 M	NH ₃ 0,2 ml (96%)	70	60
S28	Cd(NO ₃) ₂ 0,1M	SC(NH ₂) ₂ 0,4 M	NH ₃ 0,2 ml (96%)	70	90

Tableau IV.16 : Paramètres de dépôt de nitrate de cadmium sur substrat en verre pour deux temps de dépôts 40 et 70 min.

IV.1.3.2- Propriétés structurales :

La figure suivante IV.59, représente les spectres de diffraction des rayons-X obtenus dans les films préparés à une température fixe à 80°C mais avec différents temps de dépôt pour le précurseur nitrate de cadmium en rappelant que le temps de dépôt sous air à 300°C avec une intervalle de 30 min n'a aucune conséquence sur nos couches [93], il faut faire un autre dépôt sous argon ou azote ou sous vide avec une température plus élevée pour observer la différence comme le rapporte *Oumous* et plein d'autres travaux [94].

Les spectres de diffraction obtenus dans l'ensemble de nos films sont caractéristiques du CdS. Ils sont composés d'un pic relativement intense situé à 26,52° correspondant au plan (002), nous constatons l'émergence d'autres pics à 24,83°, 28,21°, 36,65°, 43,73°, 47,87° et 51,87°C qui correspondent respectivement aux pics des plans (100),(101), (102),(110) ,(112) suivant le tableau IV.17.

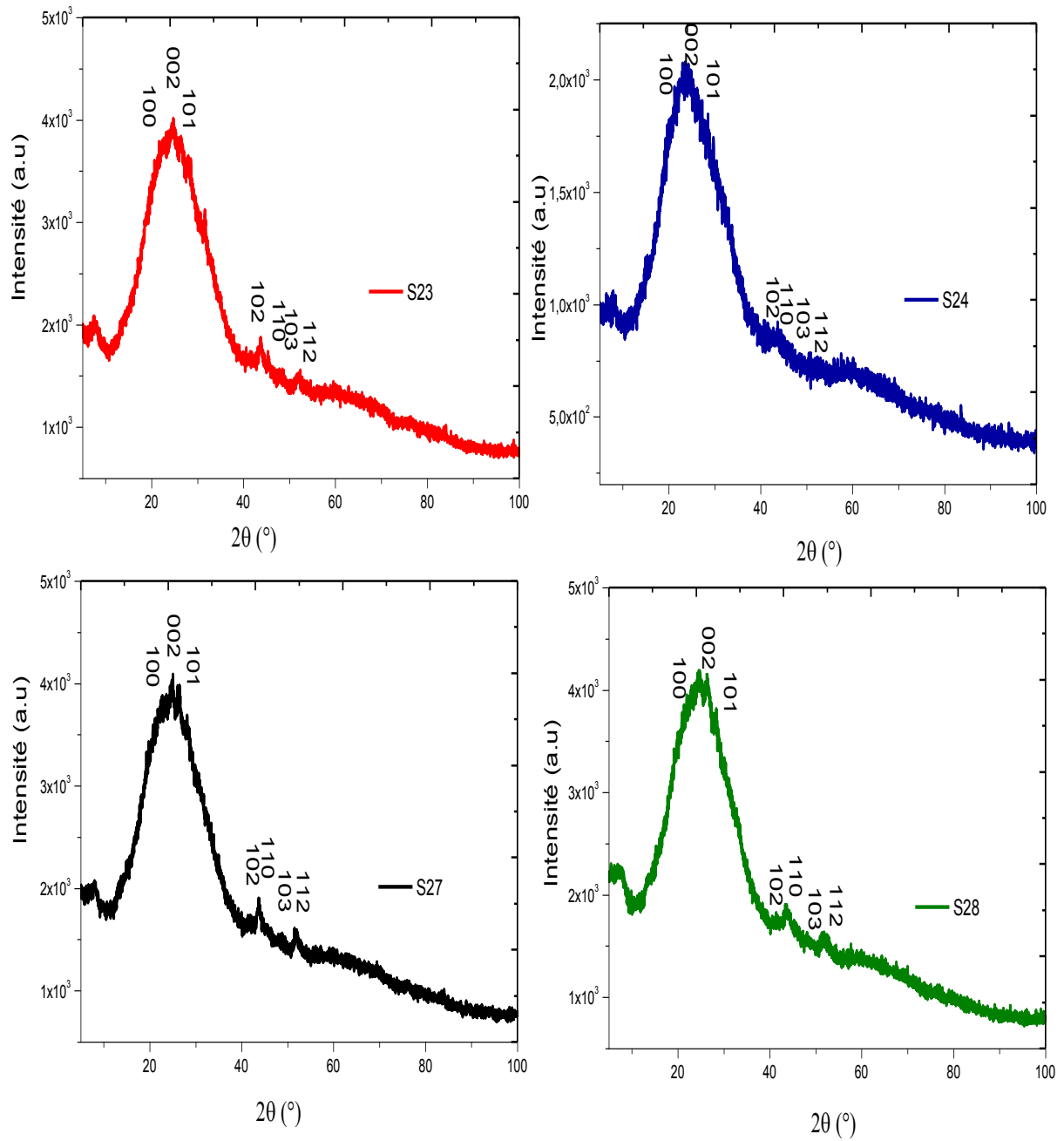


Figure IV.59 : Spectres de rayons X des échantillons de CdS, déposés par nitrate de cadmium à une température de solution fixée à 80°C et différents temps de dépôt 40 et 70 min.

2θ	$d(\text{\AA})$	Intensity	h	k	l
24.8338	3.582310	603	1	0	0
26.5219	3.358000	424	0	0	2
28.2100	3.160780	999	1	0	1
36.6503	2.449930	248	1	0	2
43.7312	2.068250	431	1	1	0
47.8752	1.898450	359	1	0	3
50.9409	1.791160	63	2	0	0
51.8769	1.761020	300	1	1	2
52.8568	1.730660	136	2	0	1
54.6159	1.679000	30	0	0	4

Tableau IV.17 : Fiche 01-074-9663 de la structure hexagonale de CdS de l'international centre de diffraction DATA.

IV.1.3.3- Propriétés optiques :

- IV.1.3.3.a- Spectres de transmission :

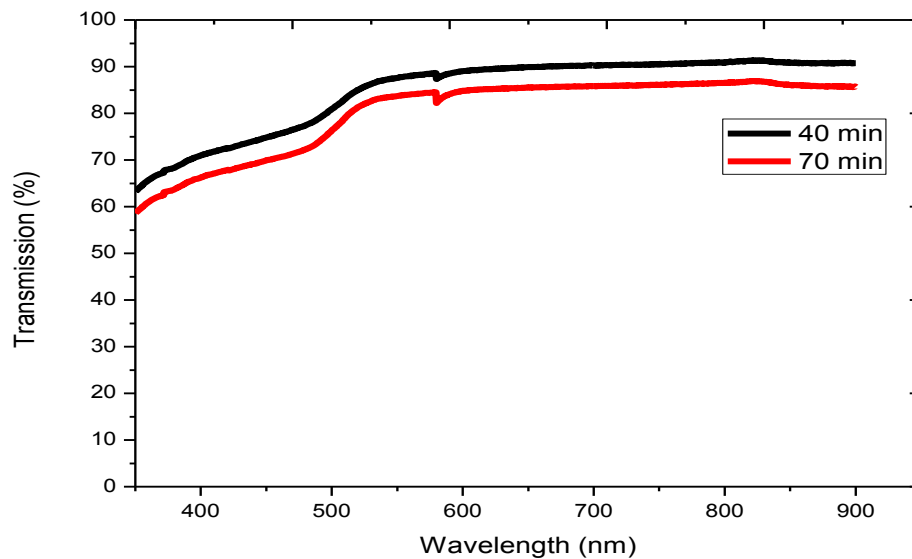


Figure IV.60 : Spectre de transmission pour les échantillons de CdS/verre déposés par nitrate de cadmium à 40 et 70 min.

La figure IV.60, représente les différents dépôts de nitrate de cadmium à différents temps de dépôt.

Dans le domaine de longueurs d'ondes situé entre 350 et 950 nm, la transmittance varie entre 60 et 65 %. Le domaine des longueurs d'onde λ autour de 500 nm correspond à l'absorption fondamentale [98].

- *IV.1.3.3.b- Détermination de la largeur de bande interdite :*

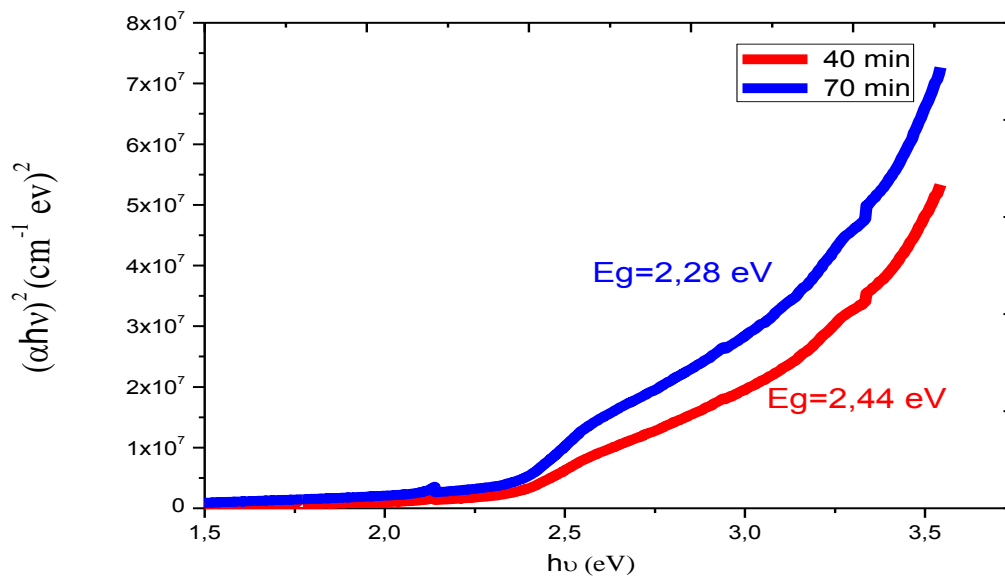


Figure IV.61 : Spectres d'extrapolation d' E_g pour des échantillons de CdS, déposés à une température de solution fixée à 80°C à 40 et 70 min.

Nous constatons d'après la figure IV.61, une influence de temps de dépôt sur l'énergie de gap donc pour les couches de CdS déposées par nitrate de cadmium. Le gap optique est inversement proportionnel au temps de dépôt, car pour des temps plus longs, l'énergie est plus petite. Cela est dû au passage de la croissance des particules d'ion par ion à cluster par cluster qui donne des particules un peu plus grandes qu'au début de la croissance.

IV.1.3.4- Propriétés morphologique et analyse EDX:

Analyse EDX sur plusieurs endroits de la couche CdS de 40 min et 70 min, pourcentage atomique (%) :

CdS= 40 min		CdS = 70min	
Cd(%)	S(%)	Cd(%)	S(%)
0,27	0,22	0,35	0,32
0,34	0,31	0,32	0,32
1,12	1,10	0,36	0,39
0,42	0,40	0,34	0,34
0,56	0,57	0,35	0,38

Tableau IV.18 : Tableau quantitatif du rapport Cd/S pour les échantillons de CdS déposés par nitrate de cadmium à des temps de 40 et 70 min avec la méthode EDX.

Donc à partir de cela nous pouvons conclure que nos couches sont stœchiométriques.

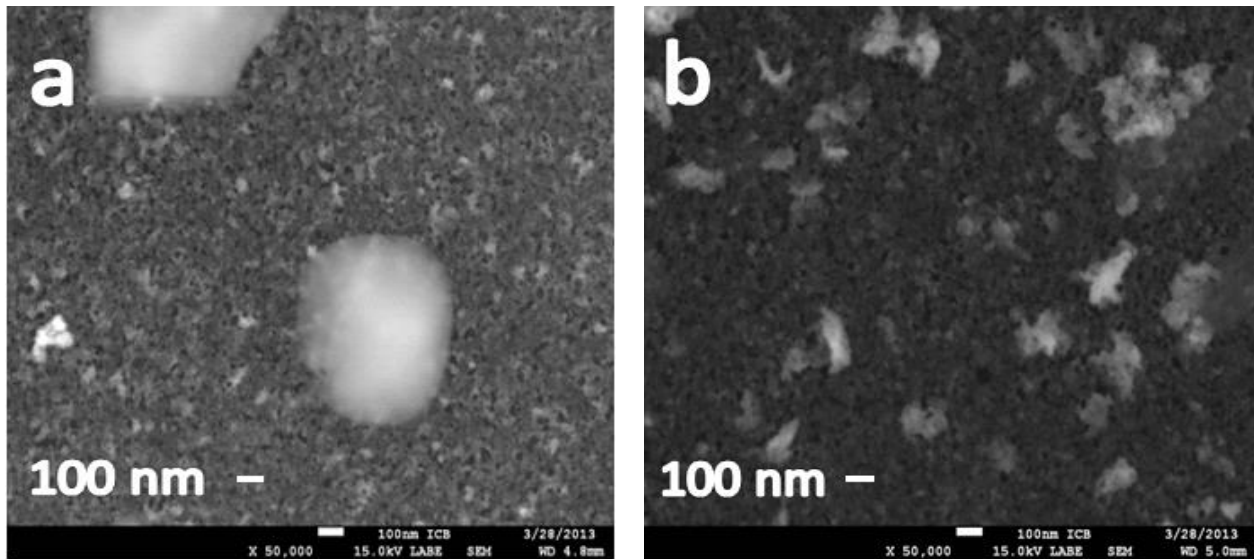


Figure IV.62 : Image MEB de deux échantillons de précurseur nitrate de cadmium a : 40min ,b : 70 min.

IV.1.4- Dépôt CdS à partir de Chlorure de cadmium :

IV.1.4.1-Cinétique de croissance:

Dans la CBD, les couches minces sont déposées à partir de solutions aqueuses à basse température dans notre cas à 80°C par une réaction chimique entre les précurseurs dissous composés de sel de cadmium comme source de Cd et de la thiourée comme source de S à l'aide d'un agent complexant [98].

Le rôle de l'agent complexant est d'assurer la libération lente du Cd^{2+} et S^{2-} dans la solution aqueuse et la condensation subséquente sur un substrat. L'ammoniac NH_3 est l'agent complexant le plus utilisé, mais parfois il peut être un inconvénient pour sa volatilité et alors nous pouvons utiliser un agent complexant différent de l'ammoniaque comme le chlorure d'ammonium et laisser l'ammoniaque jouer le rôle de la base pour arriver au pH de 11.

- *Préparation du bain chimique en préparant les solutions nécessaires au bain.*

CdCl_2 : 0,1M;

$\text{CS}(\text{NH}_2)_2$:0,3M;

NH_4Cl : 0,2M;

NH_3 :0,2ml (96%).

Le tableau IV.19, représente les paramètres utilisés pour nos couches de CdS déposés sur verre par le précurseur chlorure de cadmium à différents temps de dépôt de 25 à 70 min, sous une température fixée à 80 °C et un pH de 11 contrôlé par pH mètre.

Echantillon	Source cadmium	Source soufre	Base/agent complexant	Temps de dépôt (min)	Temps de recuit (min)
S39	CdCl ₂ 0,1M	SC(NH ₂) ₂ 0,4 M	NH ₃ ,NH ₄ Cl 0,2 ml (96%),0,3M	25	60
S40	CdCl ₂ 0,1M	SC(NH ₂) ₂ 0,4 M	NH ₃ ,NH ₄ Cl 0,2 ml (96%),0,3M	25	90
S41	CdCl ₂ 0,1M	SC(NH ₂) ₂ 0,4 M	NH ₃ ,NH ₄ Cl 0,2 ml (96%),0,3M	40	60
S42	CdCl ₂ 0,1M	SC(NH ₂) ₂ 0,4 M	NH ₃ ,NH ₄ Cl 0,2 ml (96%),0,3M	40	90
S44	CdCl ₂ 0,1M	SC(NH ₂) ₂ 0,4 M	NH ₃ ,NH ₄ Cl 0,2 ml (96%),0,3M	55	60
S56	CdCl ₂ 0,1M	SC(NH ₂) ₂ 0,4 M	NH ₃ ,NH ₄ Cl 0,2 ml (96%),0,3M	55	90
S55	CdCl ₂ 0,1M	SC(NH ₂) ₂ 0,4 M	NH ₃ ,NH ₄ Cl 0,2 ml (96%),0,3M	70	60
S46	CdCl ₂ 0,1M	SC(NH ₂) ₂ 0,4 M	NH ₃ ,NH ₄ Cl 0,2 ml (96%),0,3M	70	90

Tableau IV. 19 : *Dépôt de Chlorure de cadmium sur substrat en verre par différents temps de dépôt de 25 à 70 min.*

IV.1.4.2- Propriétés structurales :

Les DRX obtenus sont caractéristiques du CdS. Ils sont composés de deux structures hexagonale et cubique, Pour identifier nos pics nous avons suivi la fiche 01-074-9663 de la structure hexagonale et la fiche 01-089-0440 pour la structure cubique de l'international centre de diffraction DATA

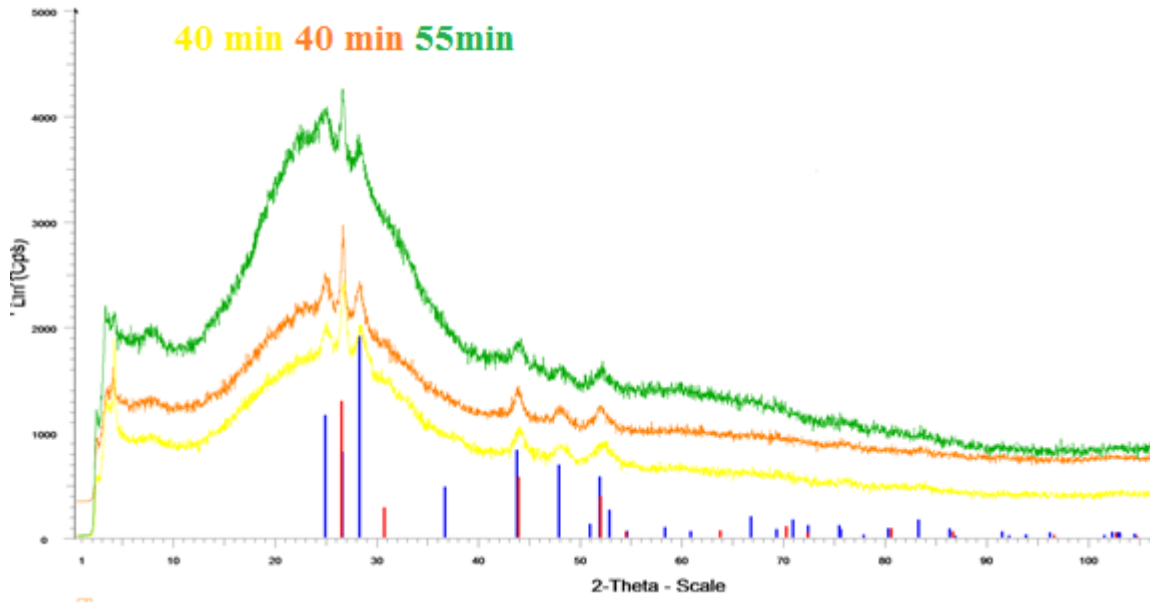


Figure IV.63 : Spectres de rayons X des échantillons de CdS/verre, déposés par chlorure de cadmium à une température à 80°C et différents temps de dépôt.

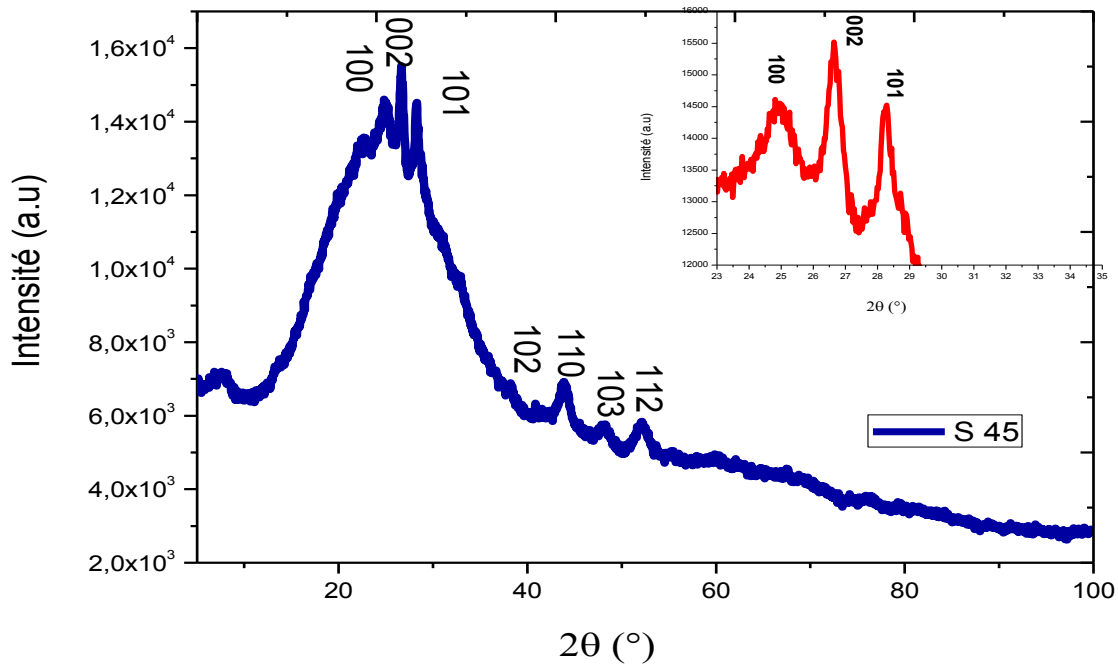


Figure IV.64 : Diffractogramme d'un échantillon de CdS, déposé à une température à 80°C et à 70 min.

Les tableaux IV.20 et IV.21, représentent les structures hexagonale et cubique de CdS :

2θ	$d(\text{Å})$	Intensity	h	k	L
24.8338	3.582310	603	1	0	0
26.5219	3.358000	424	0	0	2
28.2100	3.160780	999	1	0	1
36.6503	2.449930	248	1	0	2
43.7312	2.068250	431	1	1	0
47.8752	1.898450	359	1	0	3
50.9409	1.791160	63	2	0	0
51.8769	1.761020	300	1	1	2
52.8568	1.730660	136	2	0	1
54.6159	1.679000	30	0	0	4

Tableau IV.20 : Fiche 01-074-9663 SH de l'international centre de diffraction DATA

$$a = b = 4,1365\text{Å}, c = 6,7160\text{Å}.$$

2θ	$d(\text{Å})$	Intensity	h	k	L
26.4563	3.366180	999	1	1	1
30.6423	2.915200	217	2	0	0
43.8850	2.061360	442	2	2	0
51.9749	1.757930	298	3	1	1
54.4722	1.683090	40	2	2	2
63.8026	1.457600	46	4	0	0

Tableau IV.21 : Fiche 01-089-0440 SC de l'international centre de diffraction DATA

$$a = b = c = 5,8304\text{Å}.$$

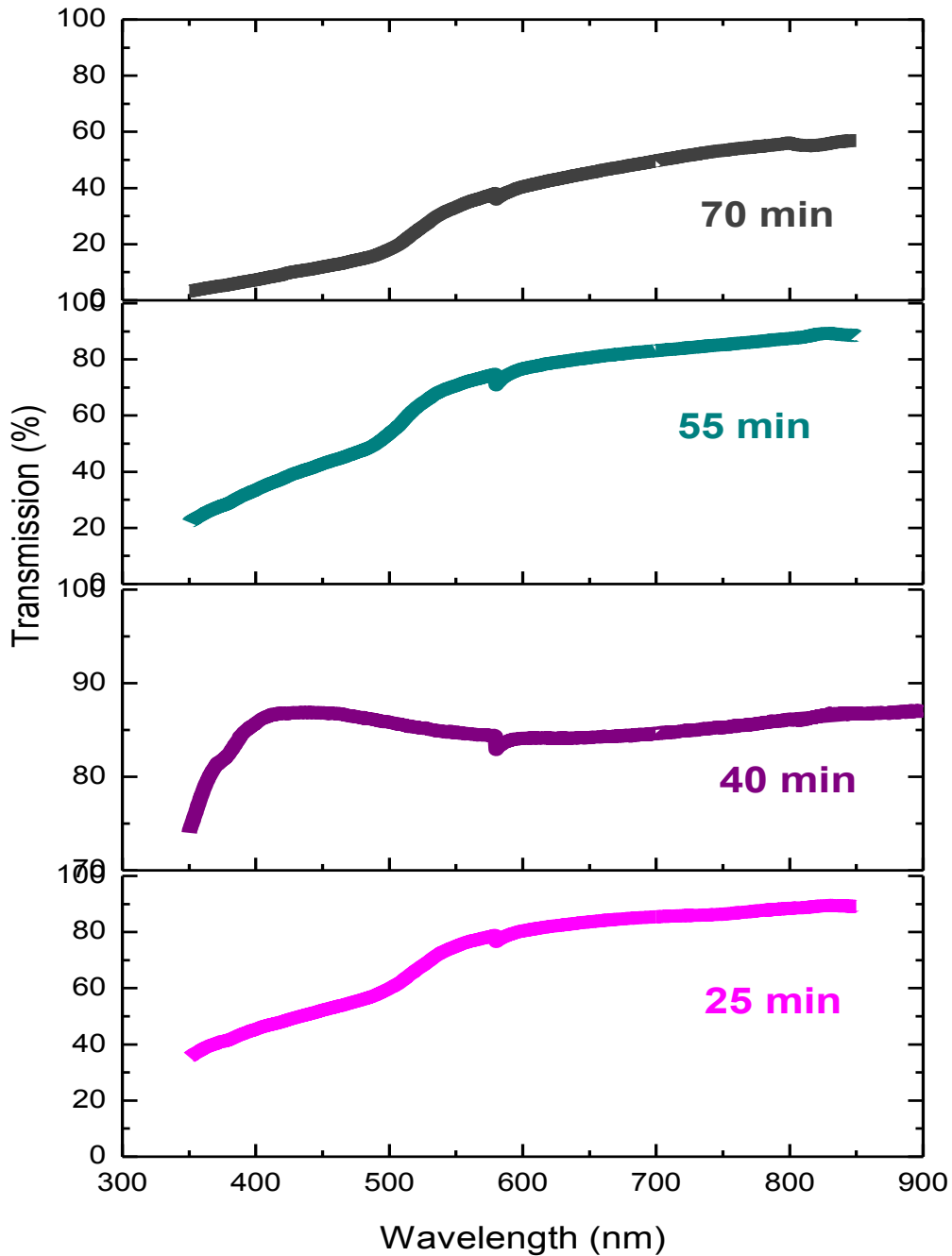
IV.1.4.3- Propriétés optiques :• **IV.1.4.3.a- Transmission optique :**

Figure IV.65 : Spectres de transmission pour des échantillons de CdS, déposés CdCl₂ à 80°C de 25 à 70 min.

Nous remarquons que l'échantillon de 40 min n'est pas très bon car sa transmission est très faible par contre les autres leur énergie tourne autour de 520 nm.

• *IV.1.4.3.b- Détermination de la largeur de bande interdite :*

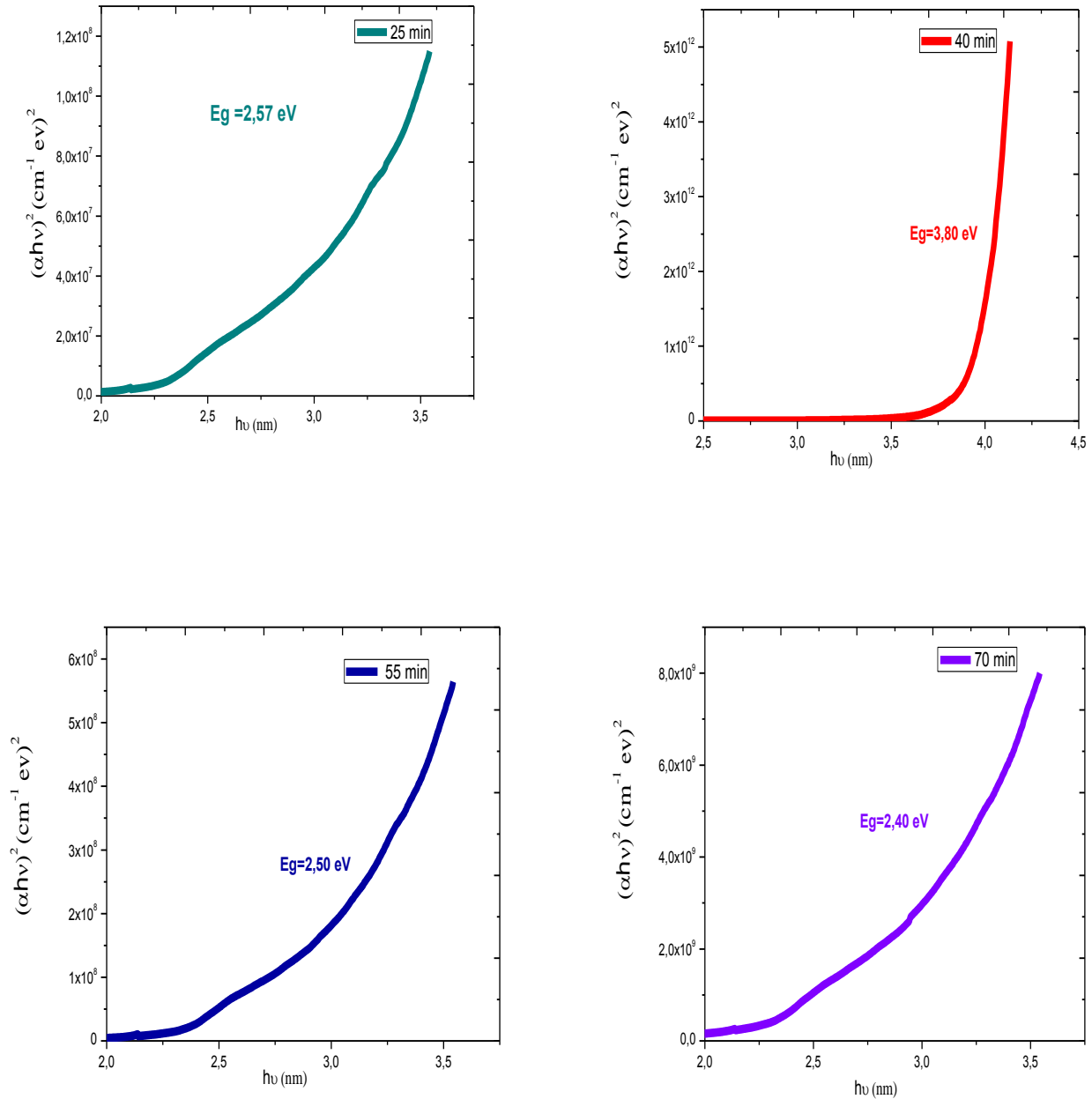


Figure IV.66 : Spectres d'extrapolation de E_g pour des échantillons de CdS, déposés CdCl₂ à 80°C de 25 à 70 min.

La figure IV.66, nous révèle que le temps de dépôt a une incidence sur le gap optique, car plus le temps de dépôt augmente, plus l'énergie diminue, sauf pour l'échantillon déposé à 40 min où on remarque qu'il est très différent des autres et cela doit être dû à sa croissance ou à la position du substrat dans le bécher.

IV.1.4.4- Détermination de la taille des grains :

Pour déterminer la taille des grains à partir des spectres de DRX, nous proposons une autre méthode plus au moins précise, comme la méthode d'affinement *de Rietveld* avec le logiciel TOPAS 4.2, ceci a été réalisé au sein du laboratoire ICB de Dijon [94].

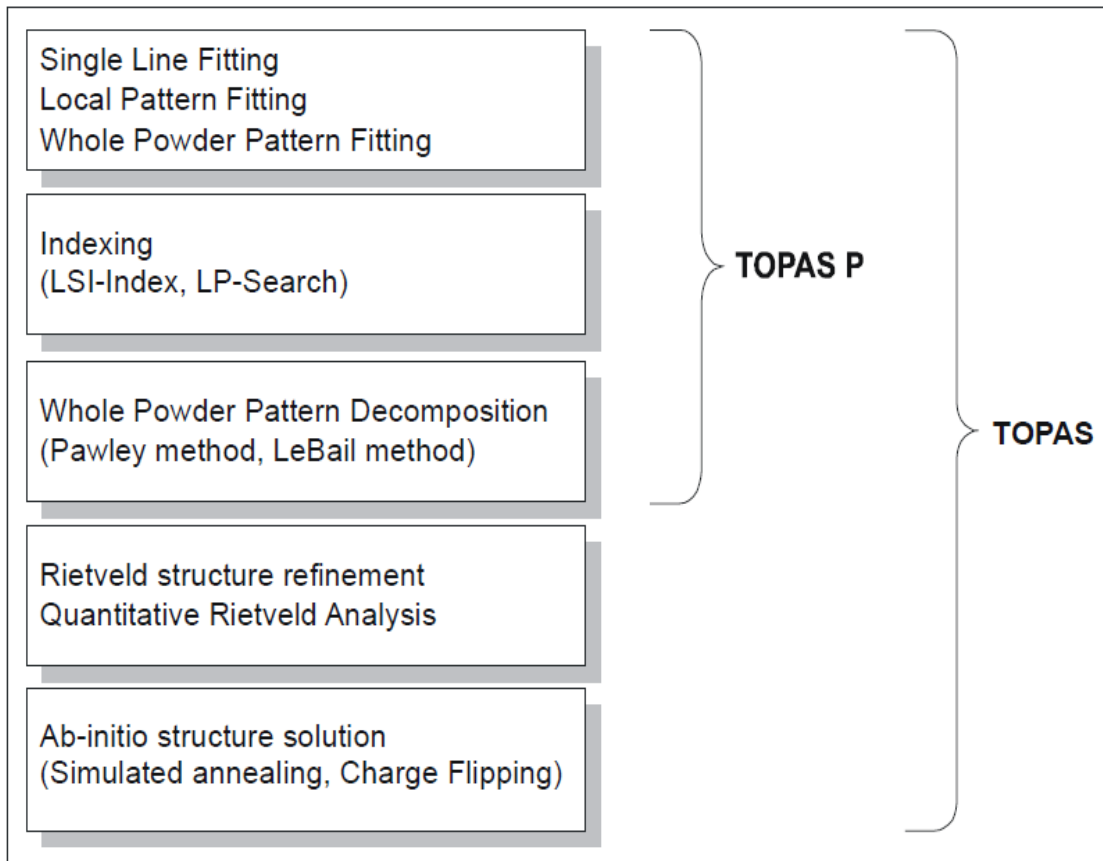


Figure IV.67: Schéma représentatif de la méthode de TOPAS P variante de TOPAS (Source. *Manual Topas*).

Pour la taille de cristallite dans TOPAS la convolution de composante *Gaussienne* et *Lorentzienne*:

$$-Fwhm (2\theta) \text{ of Gaussian} = (180/\pi) \lambda / (\cos(\theta) CS_G)$$

$$-Fwhm (2\theta) \text{ of Lorentzian} = (180/\pi) \lambda / (\cos(\theta) CS_L)$$

$$-\beta (2\theta) \text{ of Gaussian} = (180/\pi) \lambda / (\cos(\theta) CS_G g1)$$

$$-\beta (2\theta) \text{ of Lorentzian} = (180/\pi) \lambda / (\cos(\theta) CS_L 11)$$

En accord avec Balzar (1999), termes Bgs,Bcs :

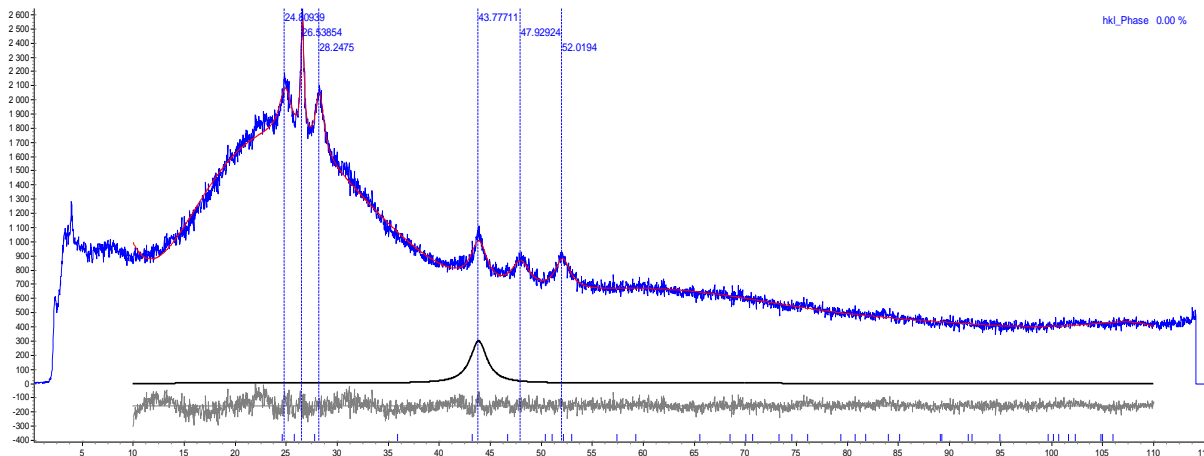
$$-fwhm(s) \text{ of Gaussian} = (180/\pi) / CS_G$$

$$-fwhm(s) \text{ of Lorentzian} = (180/\pi) / CS_L$$

$$-BGS(s) = \beta (s) \text{ of Gaussian} = (180/\pi) / (CS_G g1)$$

$$-BCS(s) = \beta (s) \text{ of Lorentzian} = (180/\pi) / (CS_L 11)$$

Voici un exemple de calcul avec l'échantillon S44 de 50 min avec la méthode *Lebail* :



hkl Phase - 1 Lebail method

Phase name	hkl_Phase
R-Bragg	0.296
Spacegroup	P63mcs
Cell Mass	0.000
Cell Volume (Å ³)	98.45271
Wt% - Rietveld	0.000
Crystallite Size, Cry size Lorentzian (nm)	11.1

Nous avons calculé la taille des grains pour nos deux échantillons de 40 et 55 min et nous avons trouvé comme suit 9,6 et 11,1 nm [94].

IV.1.4.5.-Détermination de l'énergie d'Urbach :

Le paramètre qui caractérise le désordre du matériau est l'énergie de queue d'Urbach. D'après la loi d'Urbach :

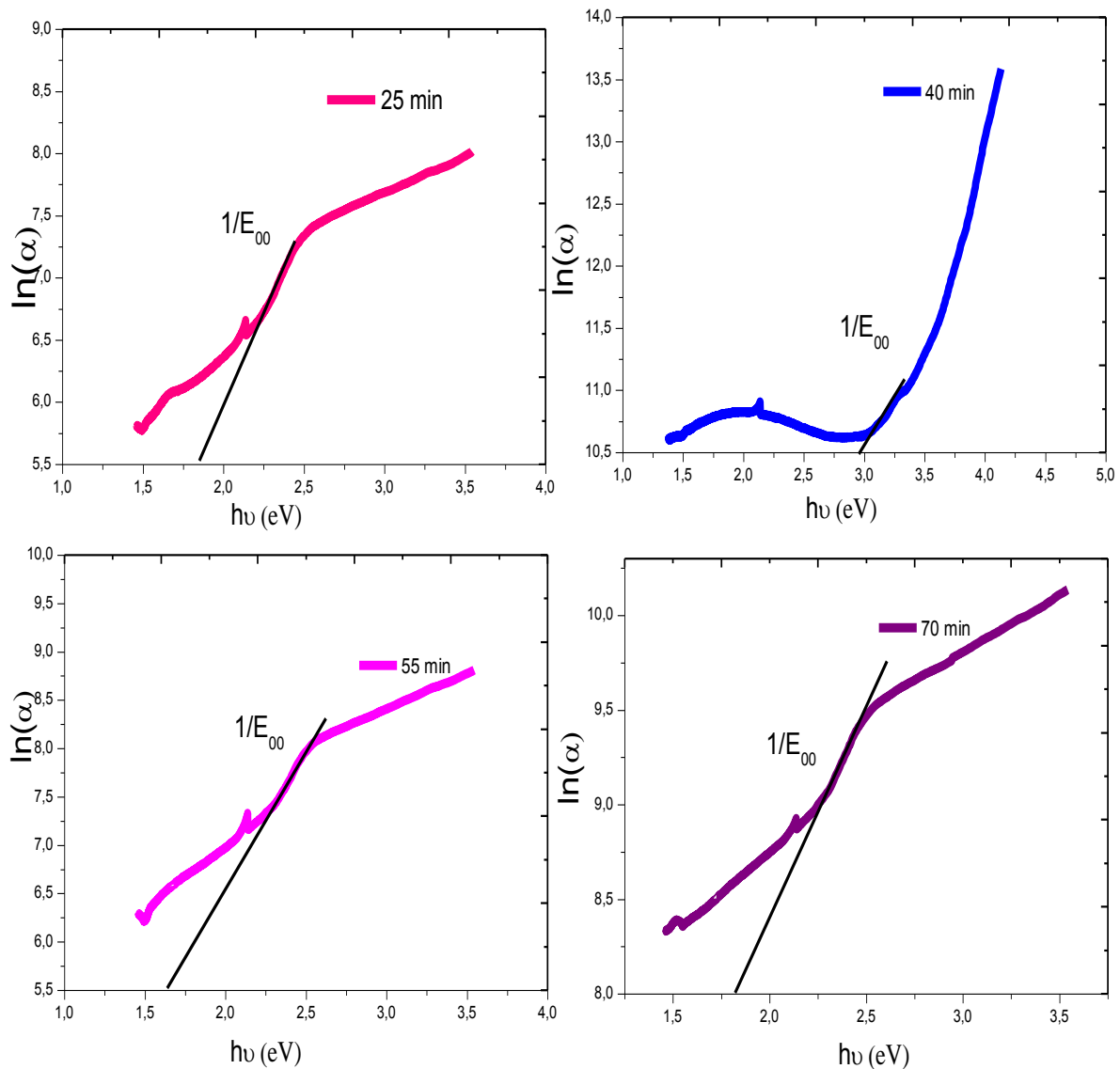


Figure IV.68 : Détermination du désordre par l'extrapolation à partir de la variation de $\ln(\alpha)$ en fonction de $h\nu$ pour les couches CdSde chlorure de cadmium à différents temps.

Tps de dépôt (min)	E_g (eV)	Taille des grains (nm)	$1/E_{00}$ (eV)	Densité de dislocations δ ($10^{-3}/\text{cm}^2$)
55 min	2,50	11,1	1,60	$8 \cdot 10^{11}$
70 min	2,40	20	1,80	$10 \cdot 10^9$

Tableau IV.22 : Détermination de densité de dislocation et énergie d'Urbach pour échantillons CdS/verre déposées par chlorure de cadmium à des temps de 55 min et 70 min.

Le tableau IV.22, résume les quelques résultats obtenus sur les échantillons de couches minces de CdS déposés par le précurseur chlorure de cadmium, nous avons comparé entre les deux temps de dépôts de 55 et 70 min, et nous observons que le temps à une influence sur le dépôt : sur l'énergie de gap ; la taille des grains et enfin sur les désordres et dislocations.

Sous une température de bain de 80°C, nous observons que plus le temps de dépôt est autour de 55 min nous avons une énergie de gap de 2,50 eV avec une petite taille des grain de 11,1 nm et plus le temps de dépôt est au tour de 70 min l'énergie de gap est de 2,40 eV avec une taille des grains au tour de 20 nm, sachant que le calcul de la taille des grains a été effectué par la méthode présenté avant, celle de *Lebail* avec le logiciel TOPAS ou il fait une approximation de la taille avec tous les pics de notre spectre de diffraction.

IV.1.4.6- Propriétés morphologiques :

La figure IV.69, représente les photos MEB de nos échantillons de 25 à 70 min, et ce que nous observons que nos particules de CdS forment des amas étoilés, constitués de petites particules, ces formes ont une taille de 120 nm.

Les figures IV.70 et IV.71, représentent la morphologie de surface de notre couche de CdS déposée par chlorure de cadmium à 40 min avec l'analyse AFM faite au sein de notre laboratoire LMESM.

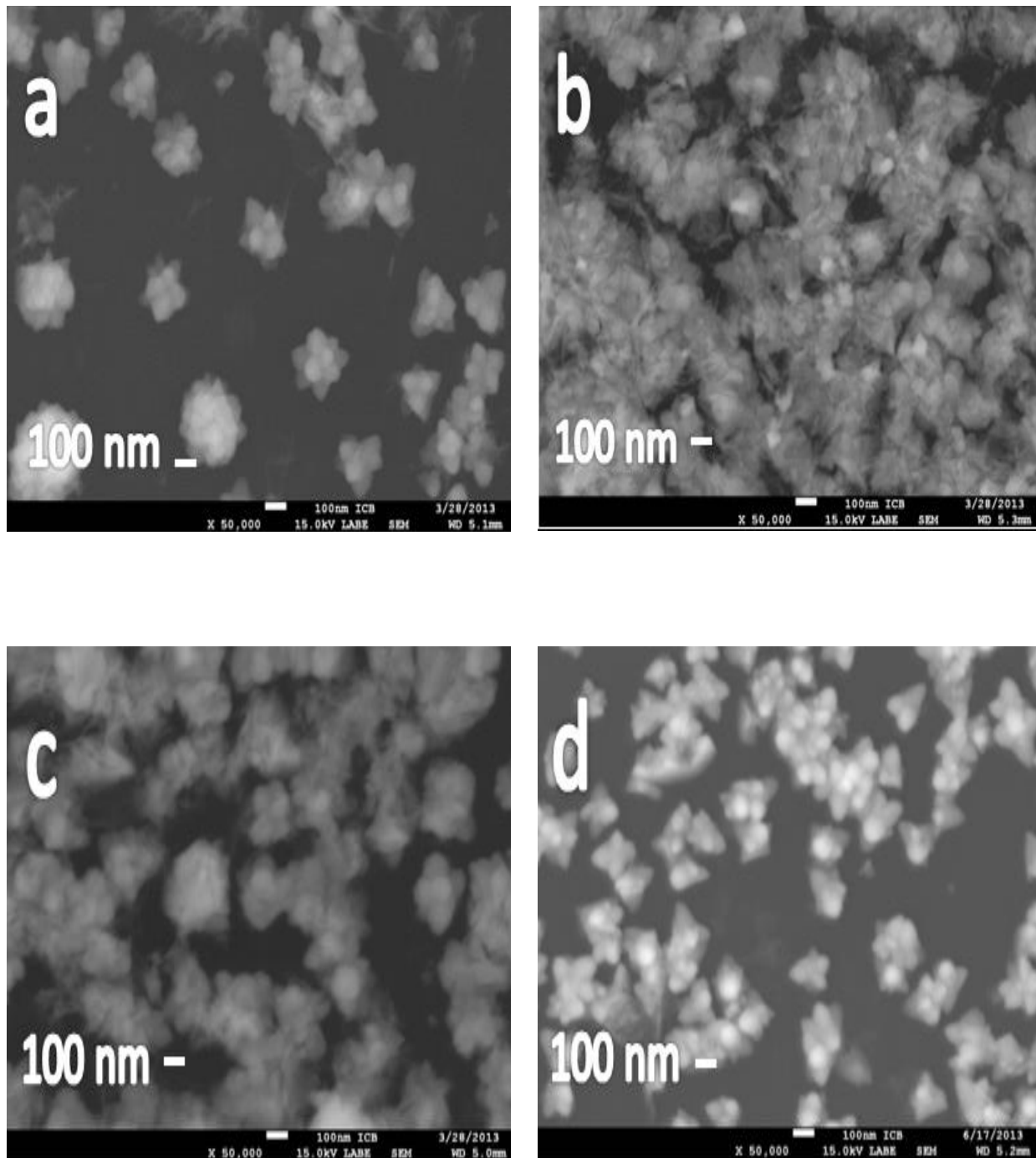


Figure IV.69 : Image MEB de CdS/ verre déposés par chlorure de cadmium pour les échantillons a : 25 min, b :40 min, c :55 min et d :70 min.

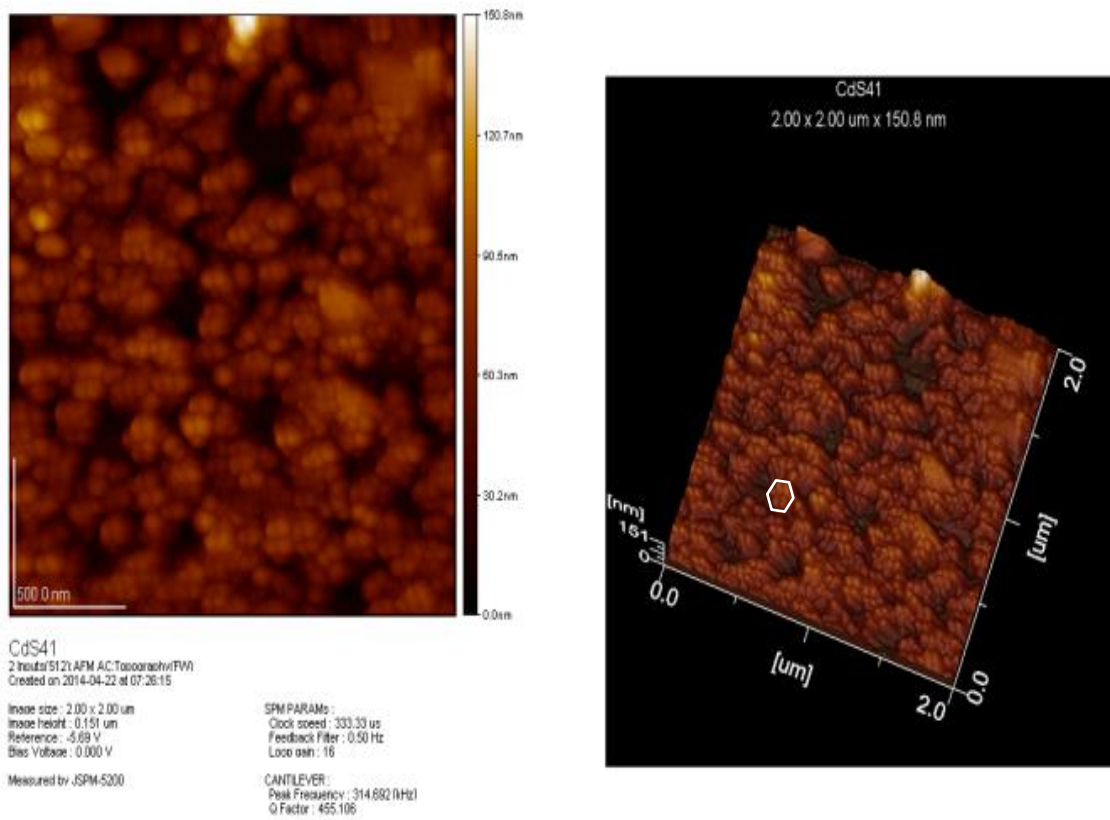


Figure IV.70 : Image AFM de CdS déposé par chlorure de cadmium à 40 min.

Les images observées au microscope à force atomique (AFM) nous indiquent que nos films sont lisses et homogènes formés de grains plus ou moins hexagonaux et très peu rugueux et orienté avec une orientation préférentielle. Ces caractéristiques de morphologie observées suggèrent que les films sont compacts et d'excellentes adhérences aux substrats. Ceci nous amène à conclure que la morphologie des films est souvent déterminée par la méthodologie de préparation et du processus de croissance des matériaux [103].

L'analyse AFM de CdS déposé sur verre par le précurseur chlorure de cadmium a été enregistré enregistré sur la région de 2 X 2 μm .

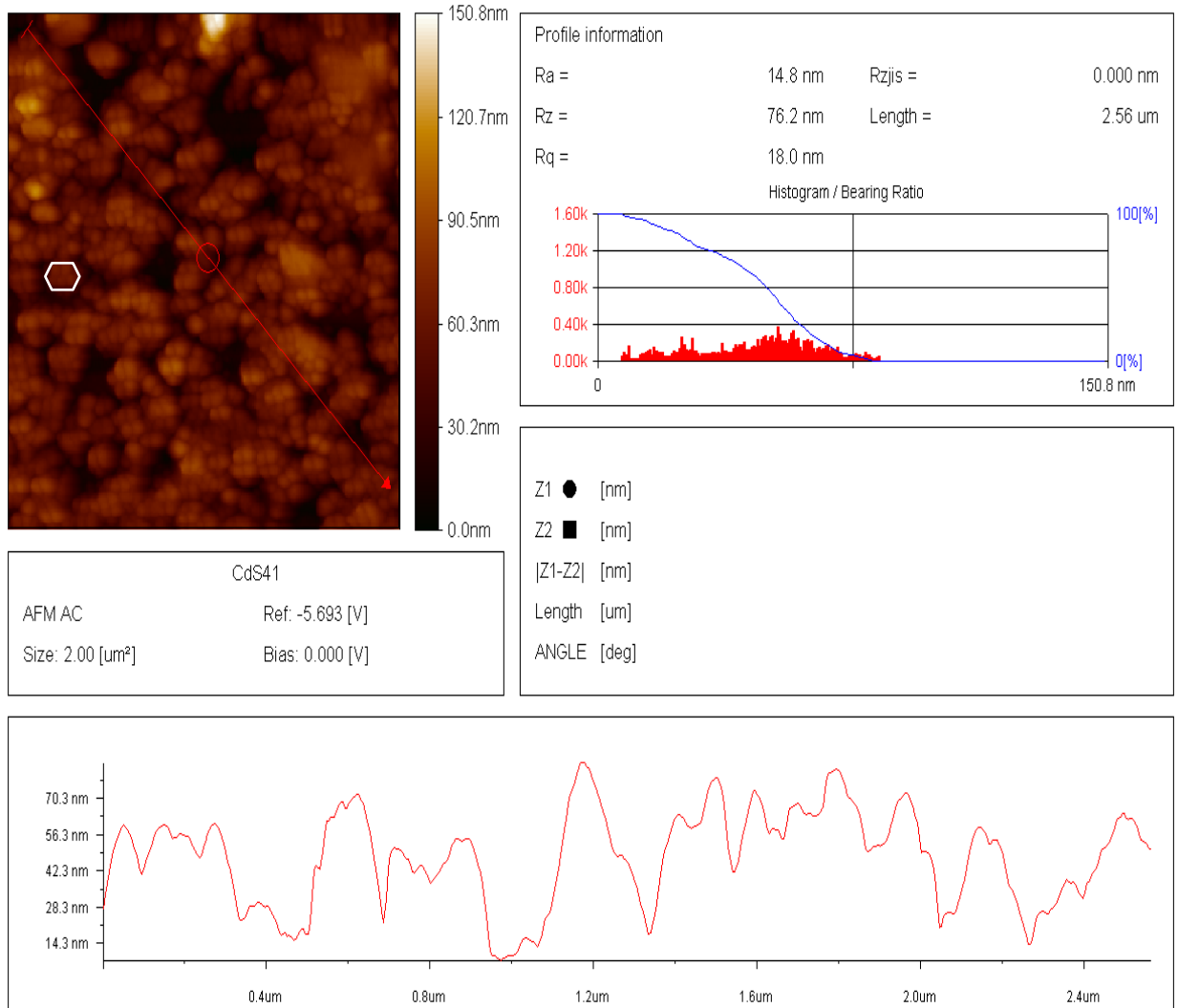


Figure IV.71 : Image AFM de CdS déposé par chlorure de cadmium indiquant la structure et l'épaisseur.

Nous remarquons sur nos photos prises par AFM que les structures obtenues de CdS est une structure hexagonale, concernant la croissance et la surface, le graphe nous donne une coupe en hauteur de la couche et nous remarquons que nos structure atteignent des hauteurs de 70,3 nm [103].

IV.2-Etude B : Effet de la nature du précurseur sur nos couches minces de CdS déposées sur du verre :

La déposition de CdS utilisant CBD est basée sur la libération des ions Cd^{2+} et S^{2-} dans un bain acide et la condensation ultérieure de ces ions sur le substrat. Quand les ions de Cd^{2+} sont libérés graduellement dans le bain en ajoutant un agent complexant (ligand), formant un complexe de cadmium et celui-ci, après dissociation deviendra un ion Cd^{2+} . Les ions S^{2-} sont fournis par la décomposition de thiourée. Nous utiliserons quatre précurseurs de cadmium : le sulfate de cadmium, acétate de cadmium, nitrate de cadmium et le chlorure de cadmium [81].

L'effet du précurseur de cadmium sur les propriétés de film a déjà attiré l'attention depuis quelque temps par d'autres chercheurs comme *Kitaev et al*, *Ortega-Borges* et *Lincot* ils se sont concentrés sur l'étude de l'épaisseur sur les différents précurseurs mais très peu de détails ont été mentionnés dans leurs études sur l'effet du Cd sur les autres propriétés des films [95] [96].

Le tableau suivant IV.23, résume tous les paramètres utilisés lors de la comparaison des quatre précurseurs :

Echantillon	Source cadmium	Source soufre	Base/agent complexant	Temps de dépôt(min)	Température de dépôt(°C)	pH
S05	CdSO_4 0,1M	$\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ 0,4 M	NH_3 0,2 ml (96%),	70	0-80	11
S17	$\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 0,1M	$\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ 0,4 M	NH_3 0,2 ml (96%),	70	0-80	11
S27	$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 0,1M	$\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ 0,4 M	NH_3 0,2 ml (96%),	70	0-80	11
S45	CdCl_2 0,1M	$\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ 0,4 M	$\text{NH}_3, \text{NH}_4\text{Cl}$ 0,2 ml (96%),0,3M	70	0-80	11

Tableau IV.23 : Tableau comparatif des différentes sources de cadmium avec les paramètres de déposition.

IV.2.1- Propriétés structurales, résultats des spectres de DRX :

Nous avons tracé les quatre diffractogrammes des échantillons de CdS déposés sur verre avec un temps de dépôt, mais précurseurs de cadmium différents :

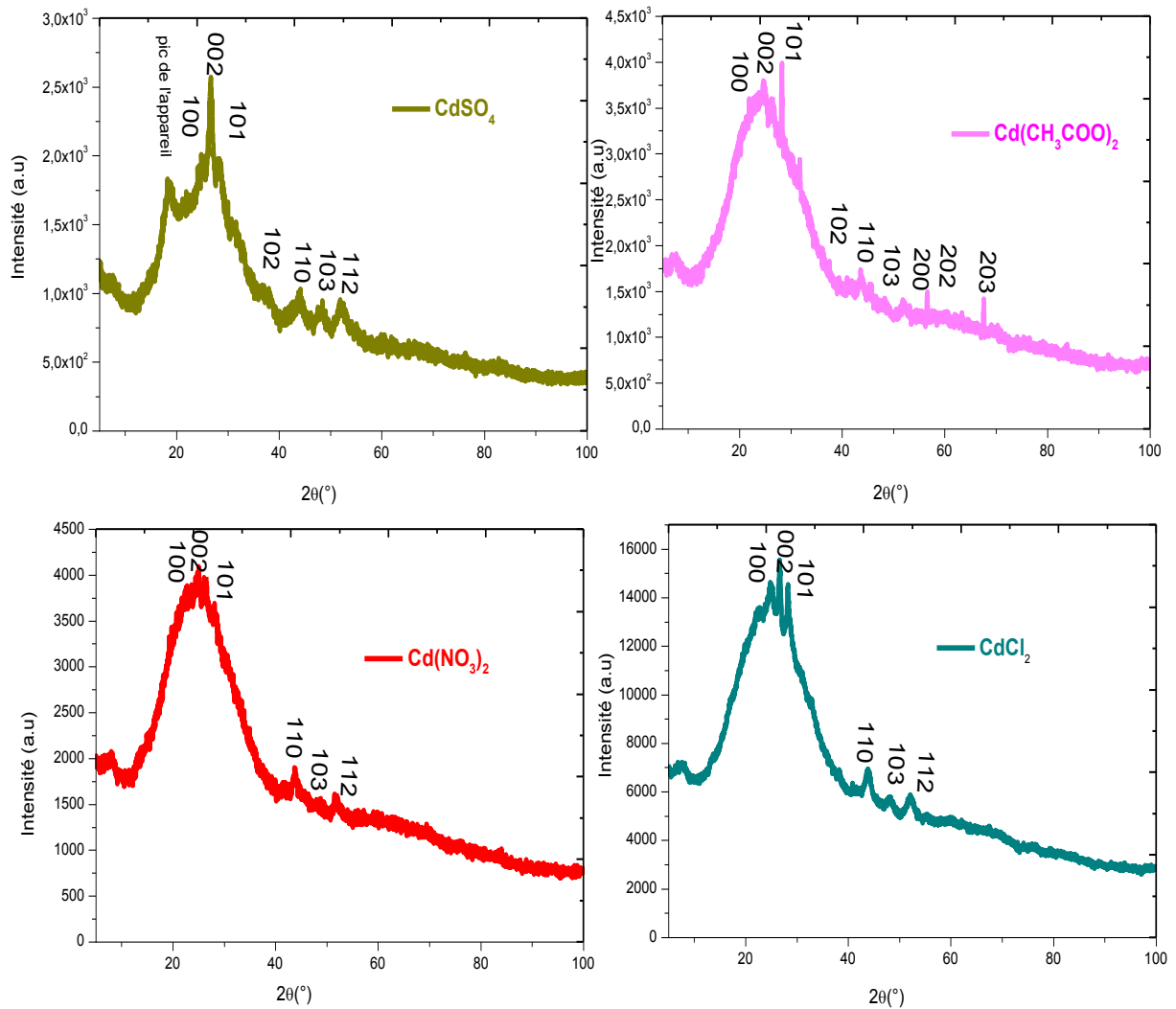


Figure IV.72 : Spectres de rayons X des échantillons de CdS, déposés par différents précurseurs de cadmium.

Nous remarquerons en comparant les spectres de diffraction à rayon X, une seule structure Hexagonale suivant la fiche 01-074-9663 de « International centre for diffraction data ».

En comparant les quatre spectres, l'échantillon de sulfate de cadmium et chlorure de cadmium à 70 min de dépôt sont plus cristallisés que les échantillons d'acétate de cadmium et nitrate de cadmium, les pics les plus fins renvoient à des tailles de grain plus petites que les spectres amorphe,

Nous calculerons la taille des grains par la formule de Debye Scherrer à partir de la largeur à mi-hauteur du spectre le plus intense.

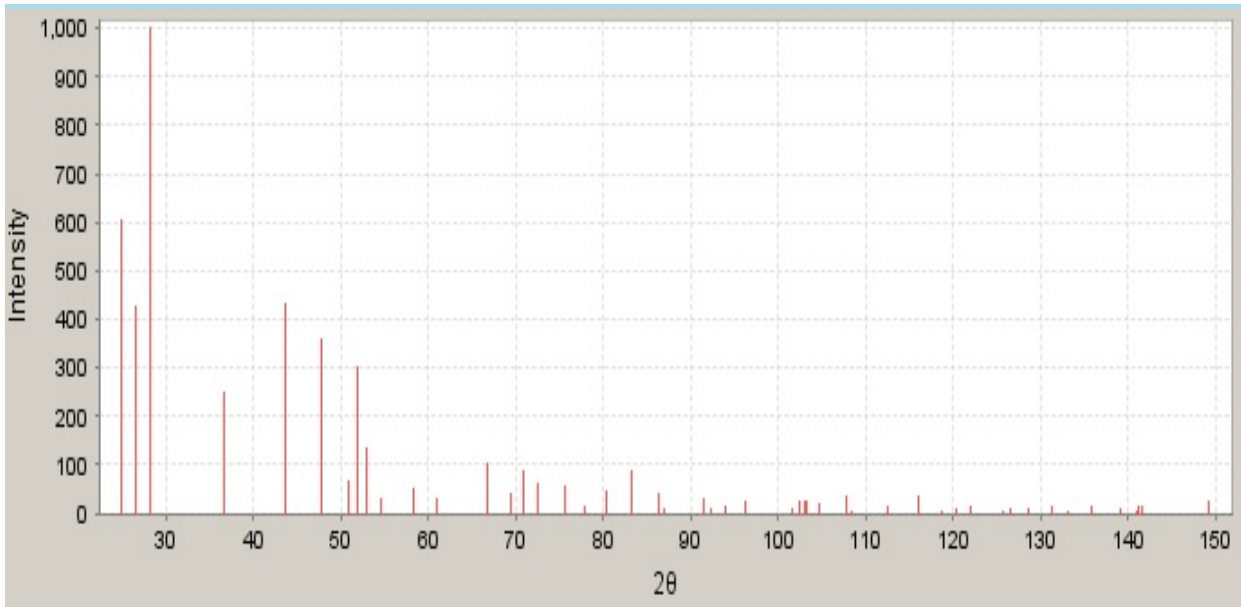


Figure IV.73 : Fiche 01-074-9663 de « International centre for diffraction data ».

IV.2.2- Propriétés optiques, résultats des spectres de transmission UV-VIS :

IV.2.2.1- Transmittance dans le CdS :

Les films du CdS ont une transparence optique élevée. Plusieurs auteurs ont fait des études sur les propriétés optiques des films minces déposés par bain chimique.

Les films basés sur CdSO_4 , $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ et $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ comme source de cadmium montrent une transmission similaire de 60 à 90 % et le film basé sur le CdCl_2 , sa transmission paraît plus importante de 0 à 60%.

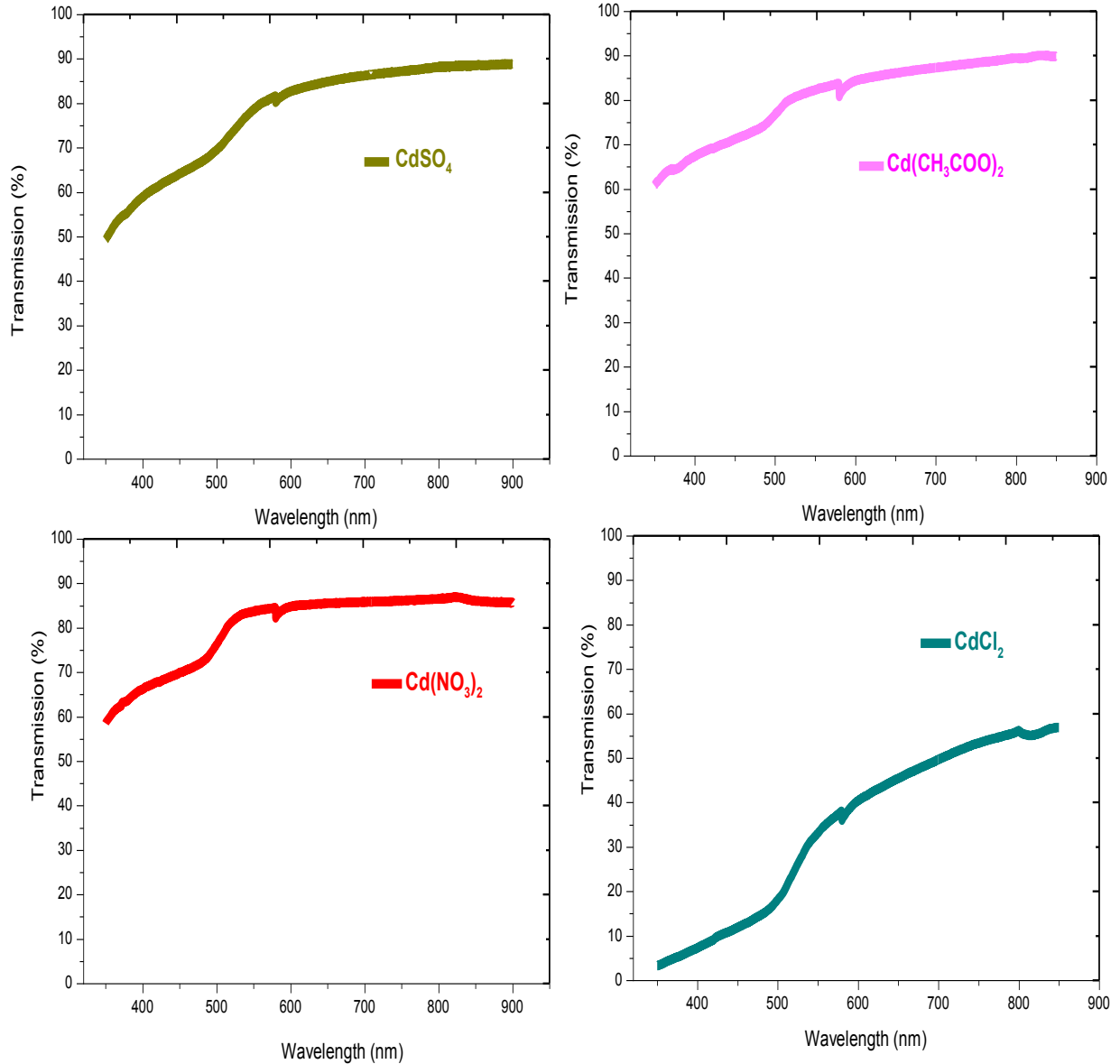


Figure IV.74 : Spectres de transmission des échantillons de CdS, déposés par différents précurseur à 70 min de temps de dépôt.

IV.2.2.2- Détermination de l'énergie de gap :

Nous constaterons aussi que l'énergie de gap calculée à 70 min de dépôt sera différente, vue chacun sa vitesse de croissance et donc son épaisseur et la taille des grains puisque tous ces paramètres sont reliés entre eux, nous résumerons tous ces résultats dans un tableau qui suivra les spectres d'extrapolation d'énergie de gap et d'Urbach.

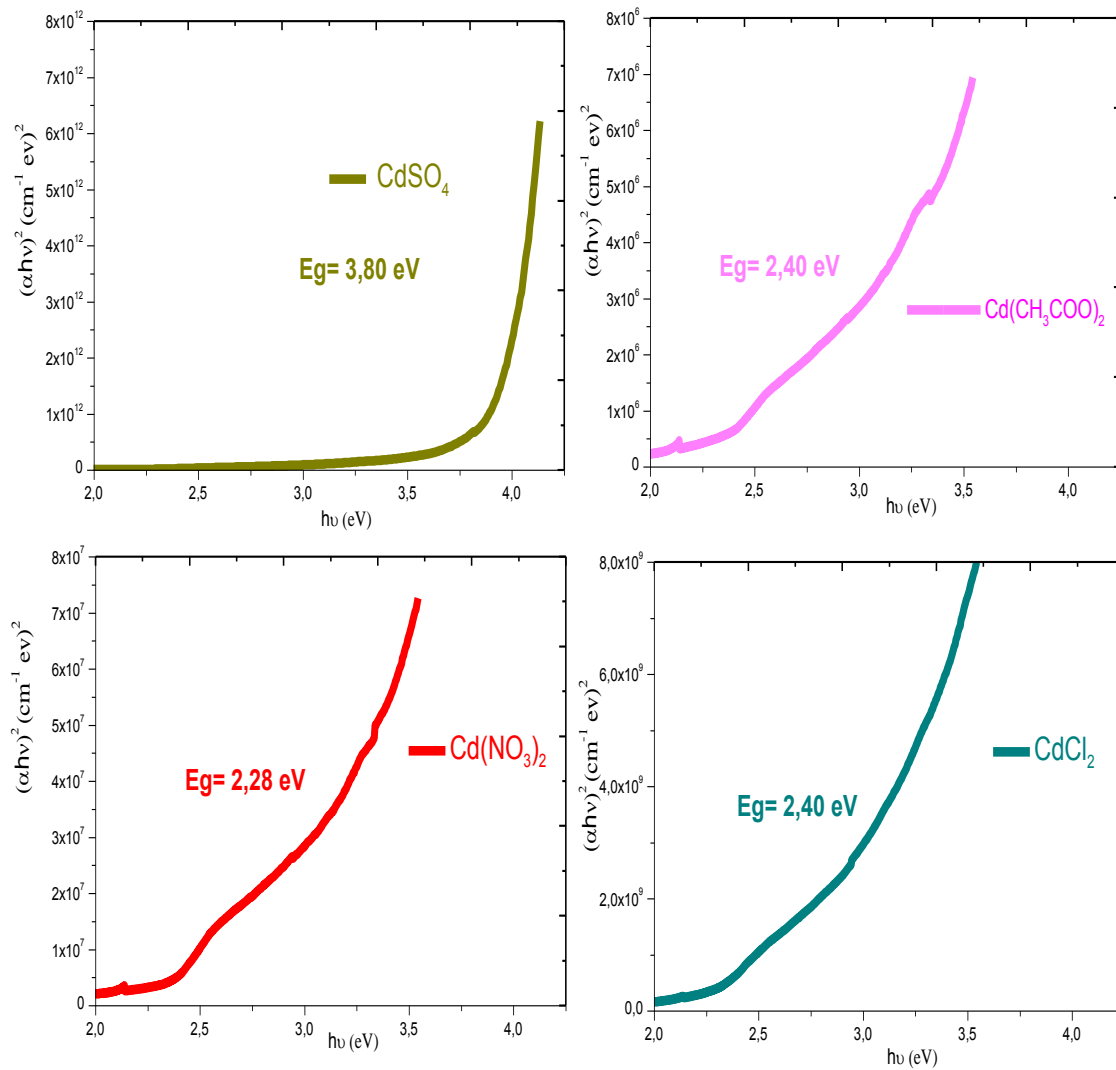


Figure IV.75 : Variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $(h\nu)$ pour différents précurseurs de cadmium CdS/verre à 70 min de temps de dépôt.

IV.2.2.3- Détermination de l'énergie d'Urbach (désordre) :

Dans les matériaux cristallins, l'énergie qui sépare la bande de valence et la bande de conduction est une bande interdite. Lorsque des variations de distance interatomique, de longueurs ou d'angle de liaison, se produisent dans le matériau, il y a apparition de ce qu'on appelle un « désordre ».

Dans ce cas, les bords de bande décrits dans le cas de réseaux cristallins et délimités par E_v et E_c peuvent disparaître. On observe ce que l'on appelle des états localisés formés en queues de bande aux frontières de la bande interdite dans la bande de valence et la bande de conduction.

Pour les énergies supérieures à E_c et inférieures à E_v , se trouvent les états étendus. Lorsque le désordre devient trop important, les queues peuvent s'empiéter. Il a été défini alors la notion de paramètre d'*Urbach* qui correspond à la largeur de la bande localisée près des bandes de conduction ou de valence [81].

L'énergie d'Urbach reflète l'état de désordre du matériau, elle est liée au coefficient d'absorption.

La figure IV.76, présente le désordre dans chaque précurseur déposé pour former le matériau CdS à température 80°C à 70 min de temps de dépôt sur substrat en verre.

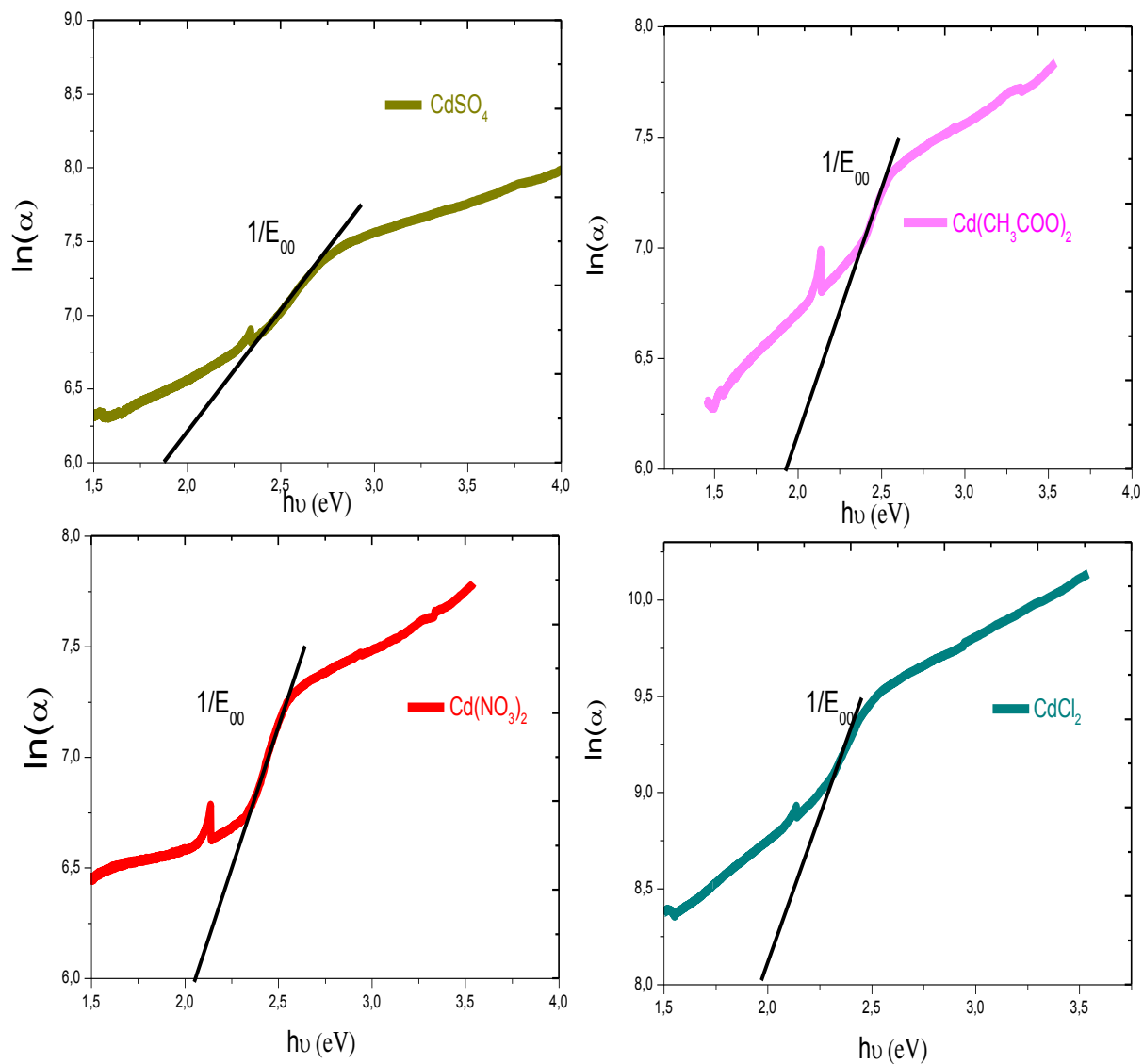


Figure IV.76: Détermination du désordre par l'extrapolation à partir de la variation de $\ln(\alpha)$ en fonction de $h\nu$ pour CdS déposés par différents précurseurs.

Un résumé des propriétés optiques et structurales et cristallinité de la CBD, sont regroupés dans le tableau suivant IV.24:

Source cadmium	Structure	Vitesse de croissance (nm/min)	E_g (eV)	$1/E_{00}$ (eV)	D (nm)	Densité de dislocations δ ($10^{-4}/\text{cm}^2$)	Déformations ε (10^{-4})
CdSO_4	H	3,8	3,80	1,83	8	$148 \cdot 10^{10}$	41
$\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	H	4,91	2,40	1,93	15	$42 \cdot 10^{10}$	24
$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$	H	9,35	2,28	2,03	10	$98 \cdot 10^{10}$	24
CdCl_2	H	10,81	2,40	1,98	20	$25 \cdot 10^{10}$	17

Tableau IV.24 : *Tableau comparatif des résultats entre les différents précurseurs de cadmium utilisés pour déposer les couches de CdS.*

Le sulfate de cadmium, l'acétate, le nitrate et le chlorure (0.1 mol chacun) ont été utilisé comme précurseur de Cd, tandis que la thiourea (0.4 mol) a été utilisé comme le précurseur de soufre. L'ammoniaque a été utilisé comme un agent complexant et base, semblable au travail de *Kitaev* et *Lee Chow*. Pour assurer un complexe stable, nous avons employé le chlorure d'ammonium comme agent complexant aussi. Les sels d'ammonium jouent un rôle dans la croissance des films de CdS [78].

Ce rôle est celui de l'agent complexant complémentaire. Donc, en plus de $\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ dans la solution, nous avons le complexe Cd-anion. Les constantes de stabilité de ces complexes de Cd complémentaires ainsi que celle du $\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ complexe, sont résumés dans le tableau IV.25:

Source cadmium	Constante de stabilité
$\text{Cd}[\text{SO}_4]_3^{4-}$	< 2
$\text{Cd}[\text{CH}_3\text{COO}]_2$	2,19
$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$	1,16
$\text{Cd}[\text{Cl}]_4^{2-}$	2,93
$\text{Cd}[\text{NH}_3]_4^{2-}$	7

Tableau IV.25 : *Tableau de constante de stabilité pour les complexes de cadmium (Source.Hodes).*

Nous relèverons que la constante de stabilité est différente pour chaque complexe cadmium et pour cela la différence d'épaisseur des couches et d'où la différence de vitesse de croissance, comme le montre le tableau IV.25, au-dessus, donc la source de cadmium utilisée influence nos résultats optiques et structurelles. Sachant que pour les chlorures et l'acétate on est atour d'énergie de gap de 2,40 eV et des tailles de grains de l'ordre de 20 et 15 nm tandis que le nitrate de cadmium n'est pas très loin pour les mêmes paramètres nous obtenons $E_g = 2,28$ eV et $D = 10$ nm mais pour le sulfate de cadmium les tailles de grains sont encore petites inférieures au rayon de Bohr et donc par conséquent une énergie de gap plus large due au confinement quantique des électrons et nous remarquons plus l'énergie de gap est grande et la taille des grains petite, plus les déformations et la densité de dislocation sont grandes.

IV.2.3-Propriétés morphologiques et chimiques :

IV.2.3.1- Résultats XPS et EDX :

Source cadmium	Concentration atomique XPS S2p , Cd3d5	Concentration atomique EDX S/Cd
CdSO₄	23,76 ; 76,24	12,97 / 15,73
Cd(CH₃COO)₂	41,64 ; 58,36	16,09 / 19,94
Cd(NO₃)₂	42,13 ; 57,87	17,5 / 18,5
CdCl₂	30,92 ; 69,08	16,25 / 22,15

Tableau IV.26 : *Tableau de concentration atomique de Cd et S par XPS et EDX.*

Une stœchiométrie meilleure pour le sulfate et nitrate de cadmium pour XPS et EDX et presque pour le sulfate et chlorure de cadmium, la différence des résultats obtenus entre les deux analyses est que pour le XPS on tape a des épaisseurs nanométriques et EDX on tape en épaisseur micromètre et aussi la différence de l'endroit où l'analyse a été faite car ,si nos couche ne sont pas homogènes donc forcément on aura une différence de pourcentage d'un endroit à un autre.

Voici les spectres de positions de soufre et de cadmium pour nos échantillons de cette étude :

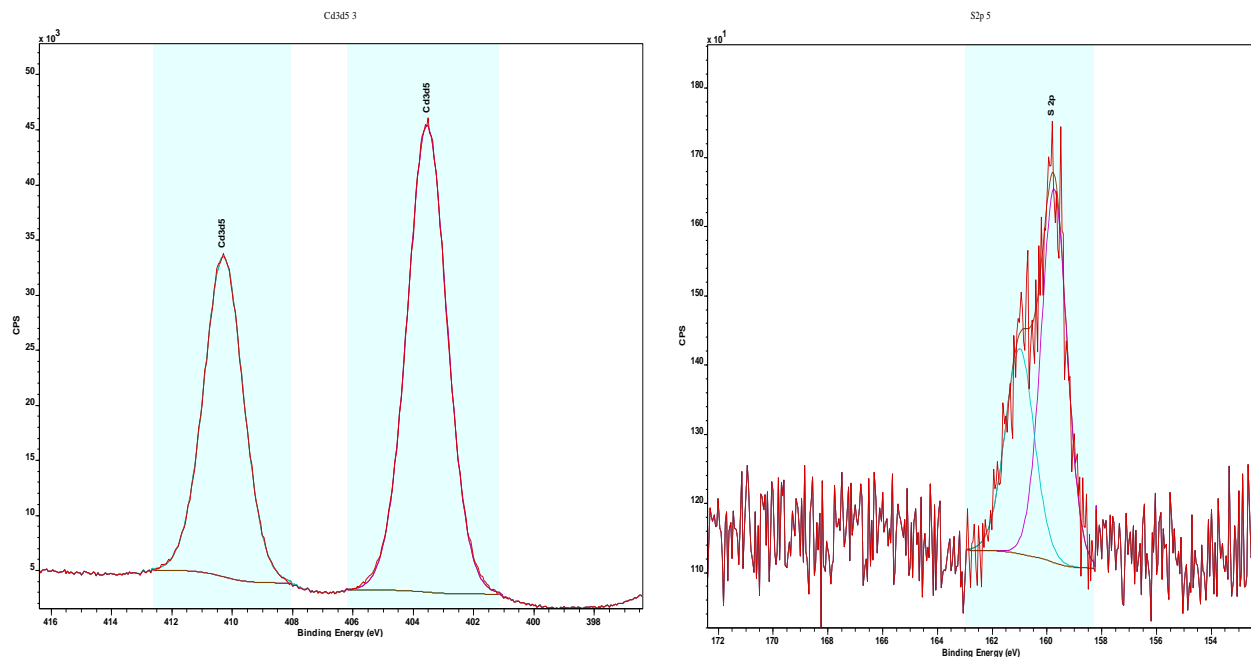


Figure IV.77 : Détermination de la position du Cd et S de l'échantillon déposé par Chlorure de cadmium :

$Cd3d5$ (eV): 403,54 / 410,28,
 $S2p$ (eV): 159,74/ 160,9.

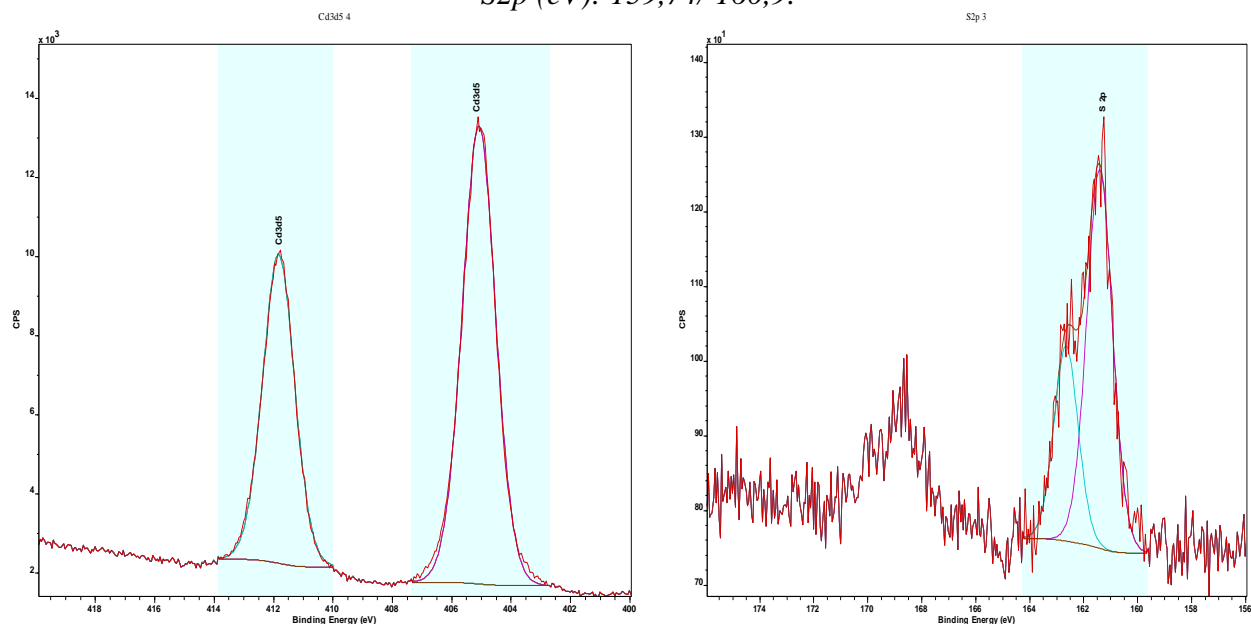


Figure IV.78 : Détermination de la position du Cd et S de l'échantillon déposé par Nitrate de cadmium :

$Cd3d5$ (eV) : 405,08 / 411,82,
 $S2p$ (eV) : 161,41/ 162,65.

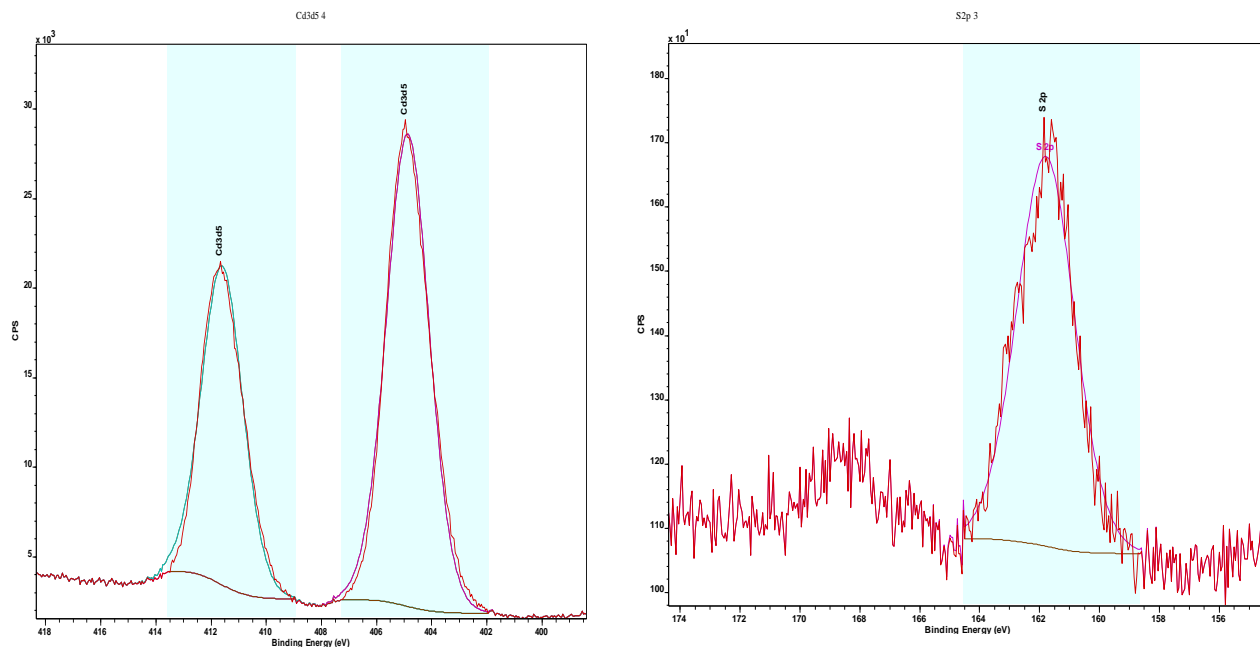


Figure IV.79 : Détermination de la position du Cd et S de l'échantillon déposé par Sulfate de cadmium :

Cd3d5 (eV):404,86 /411,59,
S2p (eV): 161,79.

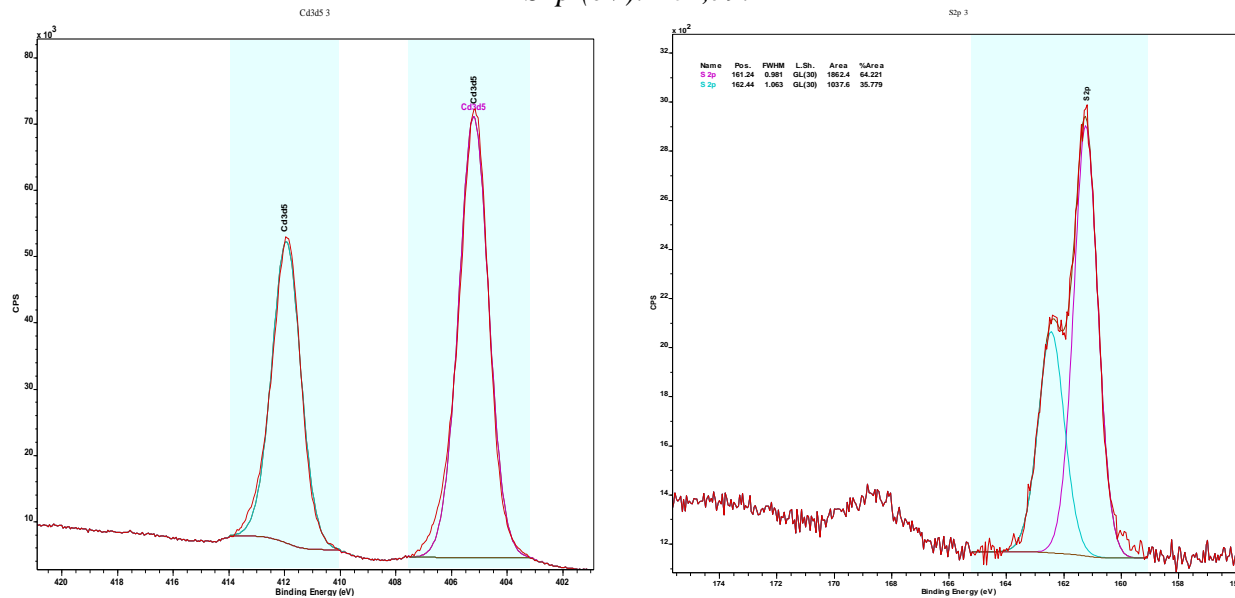


Figure IV.80 : Détermination de la position du Cd et S de l'échantillon déposé par Acétate de cadmium :

Cd3d5 (eV):405,2 /411,9
S2p (eV): 161,2/ 162,4.

L'analyse XPS est très sensible à la composition chimique et de l'environnement des éléments dans un matériau. Dans les spectres XPS, chaque élément donnera lieu à un ensemble caractéristique de pics dans le spectre de photoélectrons à des énergies cinétiques déterminées par l'énergie des photons et les énergies de liaison respectives. La présence des pics à énergies particulières indique donc la présence d'un élément spécifique dans l'échantillon à l'étude, en outre, l'intensité des pics est liée à la concentration de l'élément intérieur de la région échantillonnée.

Ainsi, la technique offre une analyse quantitative de la composition de surface découlant du fait que le produit chimique légèrement entourant l'influence les niveaux d'énergie des atomes internes, il est possible de distinguer les signaux provenant des atomes chimiques différents environnants comme celles qui se trouvent à la surface ou le volume de la phase des particules. Nous constatons alors que nos échantillons ont bien une liaison énergétique de CdS suivant les spectres retrouvés par la littérature où nous pouvons retrouver nos spectres dans cette base de données [97].

En comparaison avec la littérature nos spectres révèlent des éléments de soufre et de cadmium.

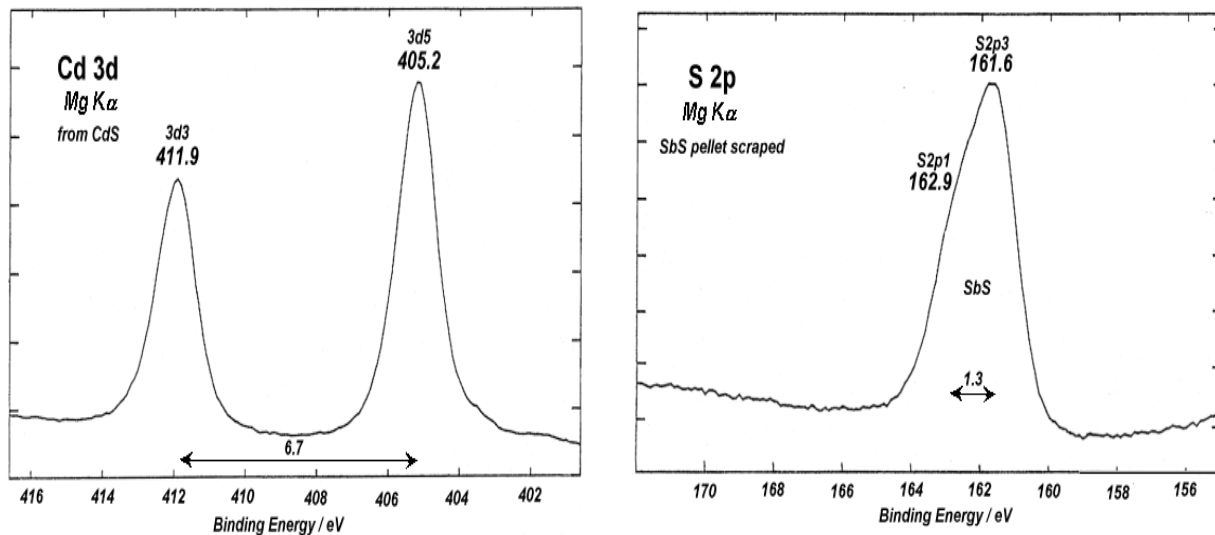


Figure IV.81 : Détermination de la position du Cd et S (Source. Lasurface.com).

IV.2.3.2-Résultats MEB :

Toutes les images sont prises à l'échelle 100 nm avec LABE :

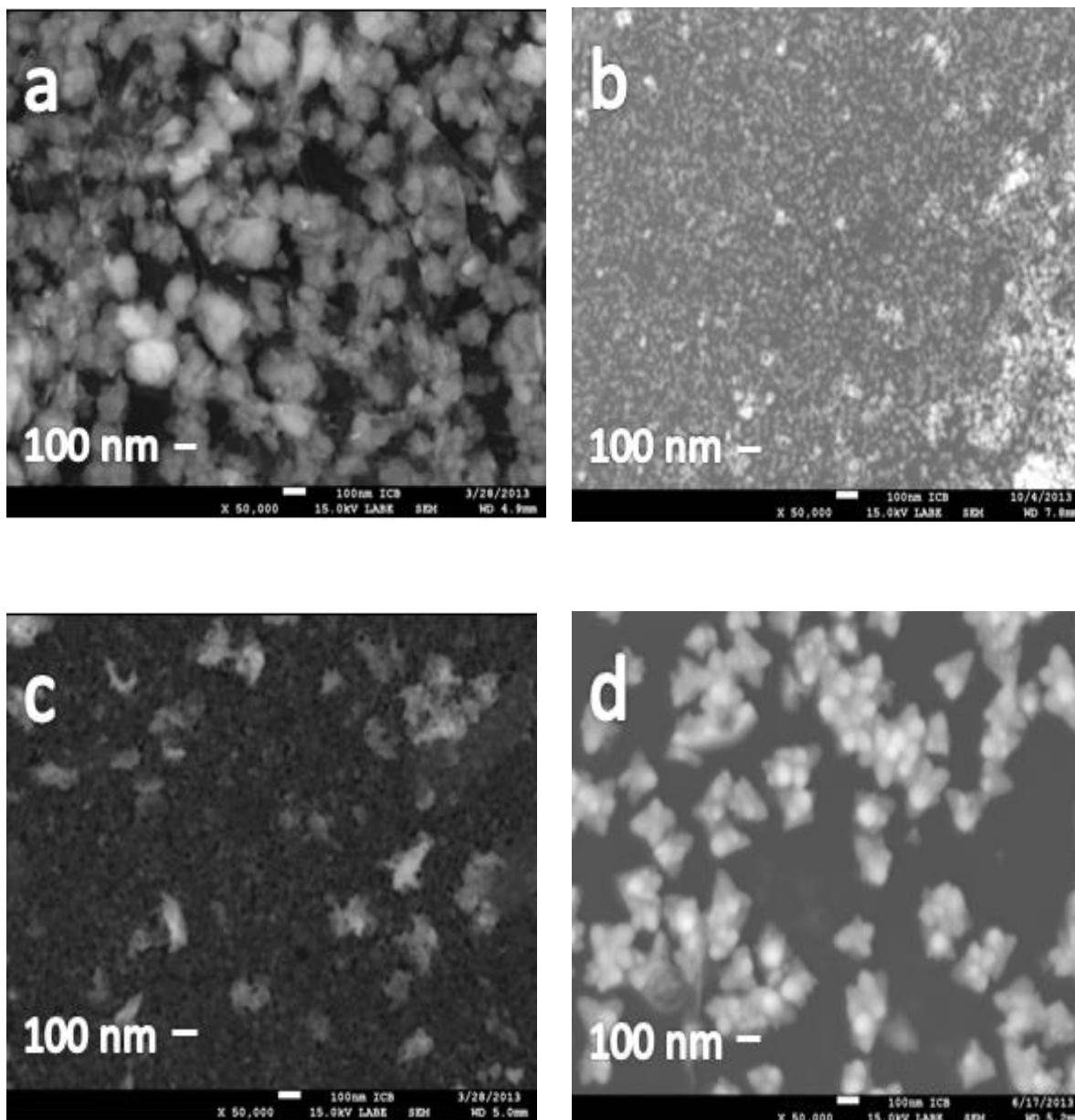


Figure IV.82 : Images MEB d'échantillons de CdS déposés par différents précurseurs de Cd à un temps de dépôt de 70min, a : CdSO₄, b : Cd(CH₃COO)₂, c : Cd(NO₃)₂, d : CdCl₂.

IV.2.3.3- Conclusion:

Une étude approfondie de l'influence de sources de cadmium sur les propriétés optiques ainsi que l'épaisseur, la structure, la morphologie de surface, et stœchiométrie des couches minces de CdS déposés sur verre en bain chimique ont fait l'objet de notre première étude et donc nous remarquons que le précurseur influe sur nos couches. La vitesse de croissance croit de CdCl₂, Cd(NO₃)₂, Cd(CH₃COO)₂ CdSO₄. Cependant, l'écart de bande a été trouvé à diminuer dans l'ordre CdSO₄, Cd(CH₃COO)₂ / CdCl₂, Cd(NO₃)₂.

Tous les films se sont révélés être de structure hexagonale quel que soit le sel Cd utilisé. La taille des grains diminue dans l'ordre Cd(CH₃COO)₂ / CdCl₂, Cd(NO₃), CdSO₄. Les données XPS ont montré que Cd(CH₃COO)₂ et Cd(NO₃) sont des films avec une très bonne stœchiométrie.

Les films à base de CdCl₂ se sont révélés avoir une meilleure transmission et des surfaces beaucoup plus lisse que les autres films, pour cette raison nous allons le garder et l'utiliser pour nos applications qui suivent.

IV.3-Etude C : Effet de la nature du substrat de Silicium sur nos couches CdS déposées par des précurseurs de cadmium différents :

Après avoir étudié l'influence du temps de dépôt pour chaque précurseur de cadmium sur nos couches minces déposées sur verre, nous sommes passés à étudier la différence entre les précurseurs, et nous nous intéressons maintenant aux dépôts de couches minces CdS sur un autre substrat or que le verre en exemple le substrat en silicium et ITO. Dans ce protocole nous citerons d'abord le dépôt de CdS sur Silicium.

IV.3.1- Paramètres de dépôt :

Préparation de l'échantillon, nous commencerons par le lavage :

- On plonge nos substrats pendant 3 min dans 70 ml d'eau distillé + 30 ml H₂SO₄ (30%) ;
- On rajoute de l'eau désionisée jusqu'à ce que les bulles disparaissent ;
- On passe après au séchage à l'azote.

La technique de dépôt sera la même CBD comme celle détaillée auparavant. Voici les paramètres utilisés pour nos dépôts :

Echantillon	Source cadmium	Source soufre	Base/agent complexant	Temps de dépôt(min)	Température de dépôt (°C)	pH	Tps de recuit AR(min)
Si1	CdCl ₂ 0,1M	SC(NH ₂) ₂ 0,4 M	NH ₃ ,NH ₄ Cl 0,2 ml (96%),0,2M	30	0-80	11	60
Si2	Cd(CH ₃ COO) ₂ 0,1M	SC(NH ₂) ₂ 0,4 M	NH ₃ ,0,2 ml (96%),	30	0-80	11	60

Tableau IV.27 : Tableau de paramètres de synthèses CBD pour CdS/Si pour deux échantillons Si1 et Si2.

IV.3.2- Résultats DRX :

La figure IV.83, présente les deux spectres de diffractions de CdS déposés sur le substrat en Silicium avec deux précurseurs de cadmium : chlorure de cadmium et acétate de cadmium :

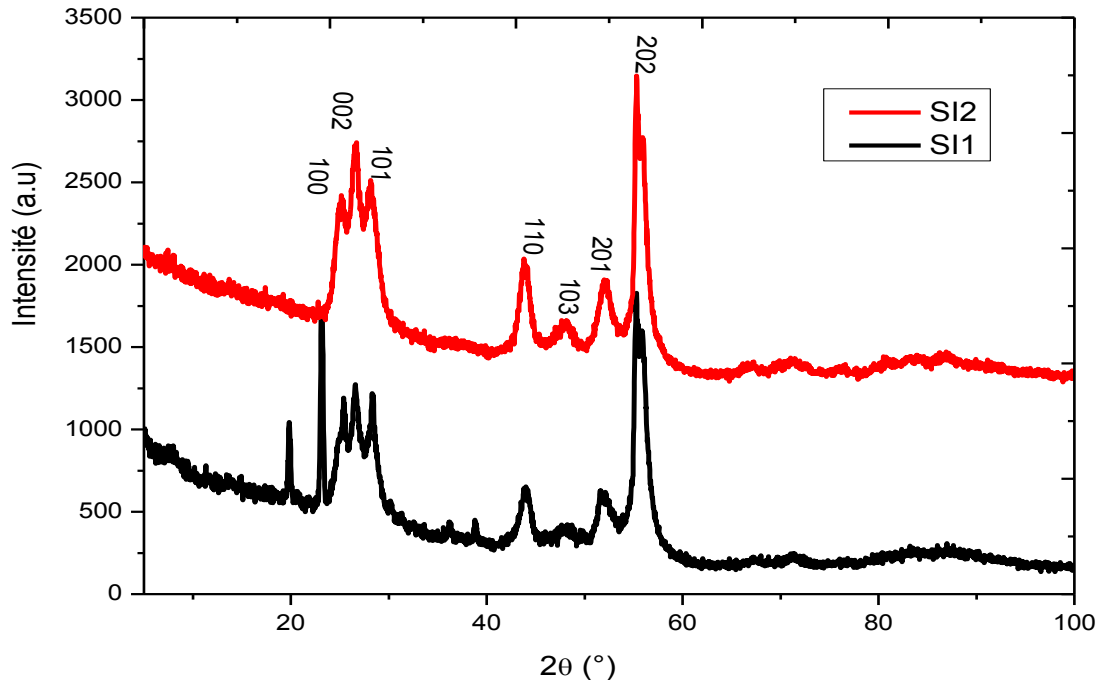


Figure IV.83 : Spectres de rayons X des échantillons de CdS/Si déposés par deux précurseurs.

Nos spectres dévoilent une structure de CdS hexagonale suivant le tableau de la fiche 00-041-1049 de « International Centre for Diffraction Data », nous remarquons que la couche Si1 avec le précurseur de chlorure de cadmium a plus d'impuretés que l'autre couche faite par l'acétate de cadmium.

2θ	$d(\text{Å})$	Intensity	h	k	l
24.8071	3.586100	62	1	0	0
26.5066	3.359900	91	0	0	2
28.1825	3.163800	100	1	0	1
36.6198	2.451900	29	1	0	2
43.6813	2.070500	48	1	1	0
47.8391	1.899800	50	1	0	3
50.8818	1.793100	8	2	0	0
51.8238	1.762700	31	1	1	2
52.7963	1.732500	15	2	0	1
54.5842	1.679900	5	0	0	4
58.2784	1.581900	3	2	0	2

Tableau IV.28 : Fiche 00-041-1049 de l'international centre de diffraction DATA de structure hexagonale de CdS.

Le calcul de la taille des grains à partir de TOPAS et Debye-Scherrer a donné pour le Si1 et Si2 respectivement 10 nm, 8,9 nm.

IV.3.3- Résultats MEB :

Les images MEB sont d'une échelle de 1 μm et de 100 nm avec LABE, nous remarquons qu'il y'a une forme de choux fleur pour l'échantillon Si1= chlorure de cadmium d'une taille d'un micro mètre, ces dernières structures sont formées de particules en nanomètre, comme la montre la figure IV.84 :

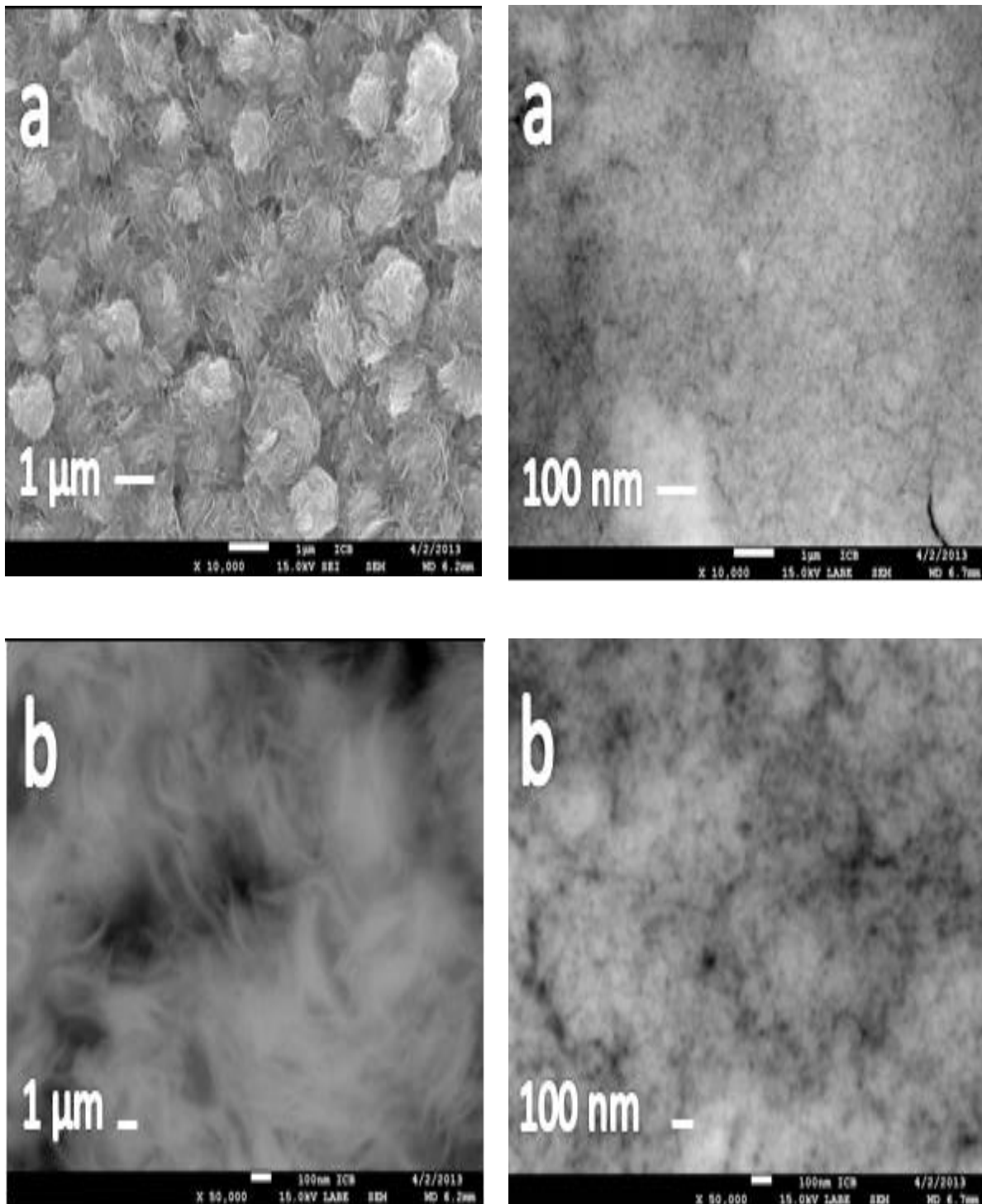


Figure IV.84 : Images MEB d'échantillons de CdS déposés sur substrat Silicium *a* : Si-1 et *b* : Si-2.

IV.3.4- Résultats XPS et EDX:

Source cadmium	Concentration atomique XPS S2p , Cd3d5	Concentration atomique EDX Cd/S
Si1	13,60 ; 86,40	24,74 / 2,30
Si2	47,26 ; 52,74	8,56 / 8,21

Tableau IV29 : Tableau de concentration atomique de Cd et S par XPS et EDX pour les échantillons a : Si-1 et b : Si-2.

Si on compare les résultats obtenus entre XPS et EDX nous concluons que pour l'échantillon Si-1 CdS/Si déposé par chlorure de cadmium n'est pas du tout stœchiométrique, mais l'échantillon Si-2 CdS/Si déposé par acétate de cadmium a une bonne stœchiométrie, un bon rapport Cd/S pour les deux analyses quantitatives XPS et EDX.

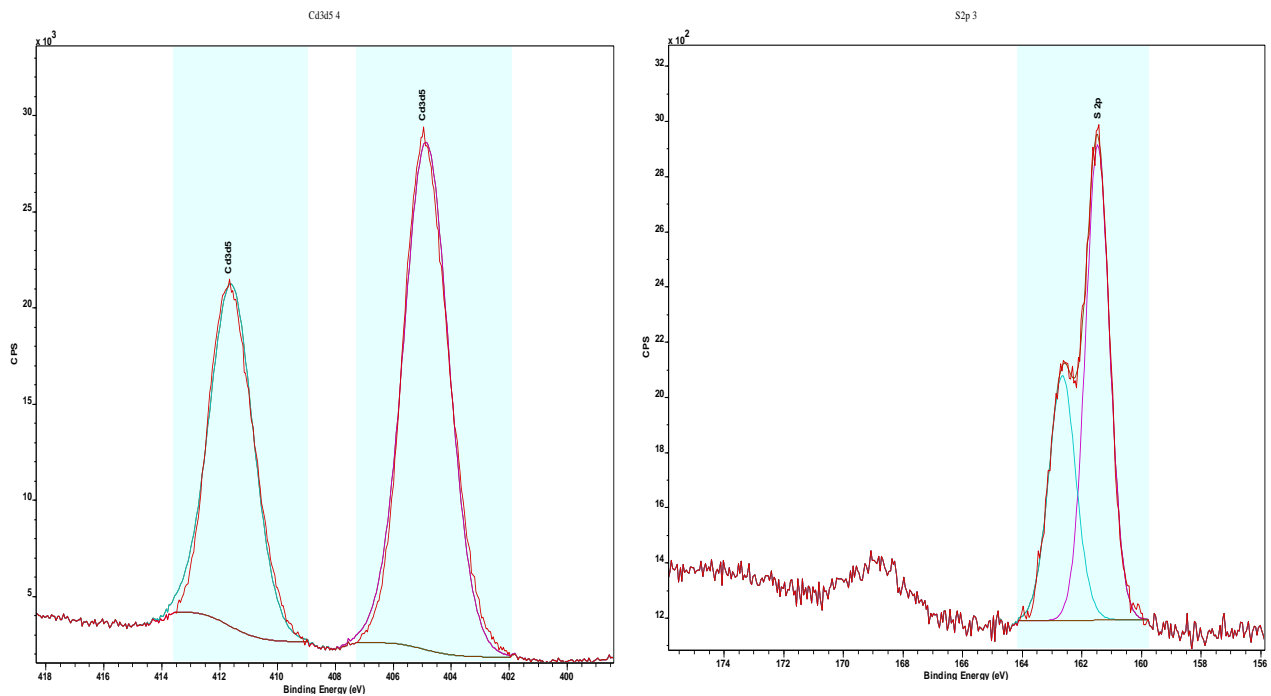


Figure IV.85 : Détermination de la position du Cd et S de l'échantillon déposé par acétate de cadmium :

Cd3d5 (eV): 405,12 / 411,86

S2p (eV): 161,47 / 162,65.

Nous concluons d'après tous les résultats obtenus que l'échantillon de CdS déposé sur substrat en silicium par le précurseur acétate de cadmium a la meilleure stœchiométrie, une structure hexagonale sans impuretés avec taille de grain au tour de 9 nm.

IV.4- Etude D : Effet de la nature du substrat ITO sur nos couches CdS déposées par des temps de dépôt différents :

Tous les protocoles précédemment cités ont été élaboré au sein du laboratoire LMESM de USTO , ce qui va suivre a été déposé au sein de laboratoire de ICB Dijon, ou nous avons procédé au dépôt de CdS sur ITO comme application , où nous avons respecté le même procédé de CBD mais en plus au lieu de jeter ou conserver nos solution de CdS dans des bouteilles de stockage , nous avons récupéré la poudre de la solution et nous l'avons conservé pour une éventuelle application par d'autre méthode comme spin coating , dip coating ou bien Dr blade.

IV.4.1- Paramètres de dépôt :

Pour la synthèse de dépôt sur le substrat de ITO nous avons choisi le chlorure de cadmium, vu ces résultats intéressants lors des deux premiers protocoles utilisés :

Echantillon	Source cadmium	Source soufre	Base/agent complexant	Temps de dépôt (min)	Température de dépôt (°C)	pH	Tps de recuit AR(min)
ICB4	CdCl ₂ 0,1M	SC(NH ₂) ₂ 0,5 M	NH ₃ ,NH ₄ Cl 0,1 ml (30%),0,1M	60	0-80	9,5	60
ICB 7	CdCl ₂ 0,1M	SC(NH ₂) ₂ 0,5 M	NH ₃ ,NH ₄ Cl 0,1 ml (30%),0,1M	20	0-80	9,5	60

Tableau IV.30 : *Tableau de paramètres de synthèse CBD pour CdS/ITO pour différents temps de dépôts.*



Figure IV.86 : *Echantillons de CdS/ITO déposés par CBD à ICB.*

IV.4.2- Résultats DRX :

La figure IV.87, représente les pics de diffraction X de l'échantillon de CdS/ITO déposé pendant 20 min :

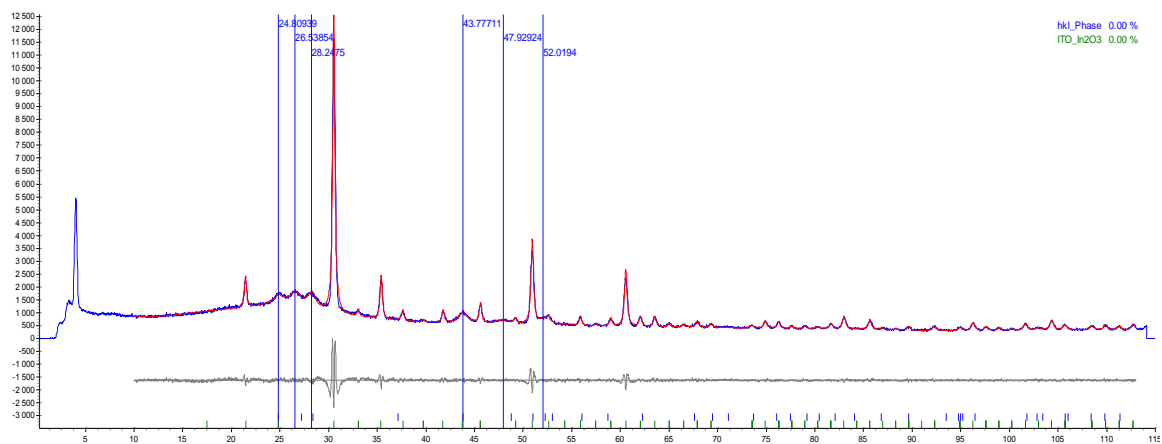


Figure IV.87: *Diffractogramme de rayons X de l'échantillon de CdS/ITO déposé pendant 20 min.*

Le spectre suit la structure hexagonale de la fiche 00-041-1049 de l'international data center, et d'après ce spectre nous avons utilisé le logiciel TOPAS pour calculer la taille des grains avec la méthode *Lebail* comme on l'a déjà décrite auparavant, et donc la taille des grains tourne autour de 7,3 nm ce sont de petites particules que les images MEB le reconfirmeront.

IV.4.3- Résultats MEB:

Les images obtenues de CdS déposés sur ITO sont pour les deux temps de dépôts 20 et 60 min, nous montrent de toutes petites particules, qui sont impossibles de les calculer directement des images MEB, d'où la nécessité d'utiliser le logiciel TOPAS.

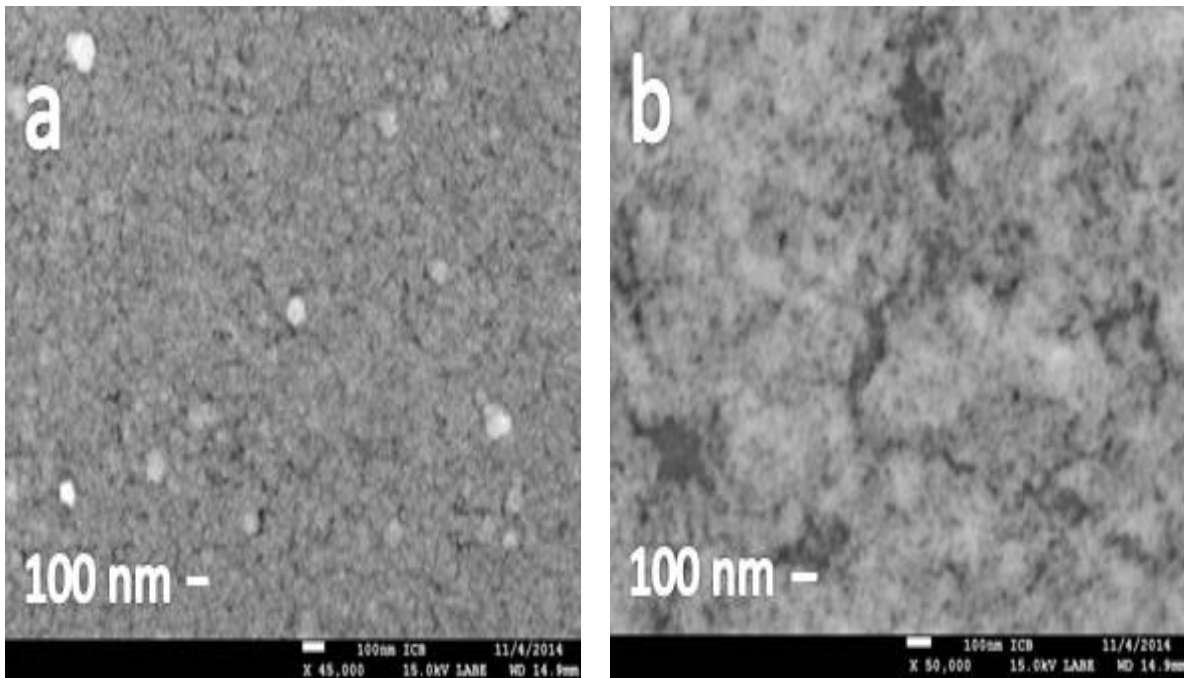


Figure IV.88 : Images MEB d'échantillons de CdS déposés sur substrat ITO, a : ICB4= 60min, b : ICB7 =20min..

Les images sont de l'échelle de 100 nm LAME et nous pouvons constater que les particules sont toutes petites de l'ordre de 7 à 10 nm, calculées par la méthode TOPAS.

IV.4.4- Résultats XPS et EDX :

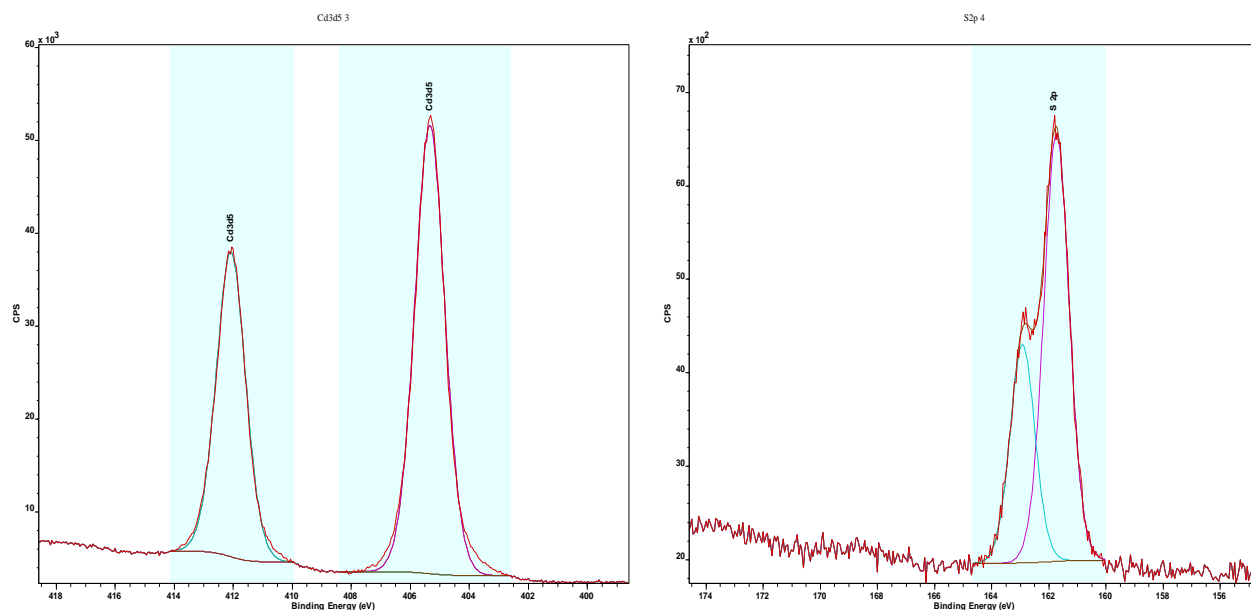


Figure IV.89 : Détermination de la position du Cd et S de l'échantillon ICB4/ITO
 Cd3d5 (eV):405,34 /412,07
 S2p (eV): 161,73/ 162,92

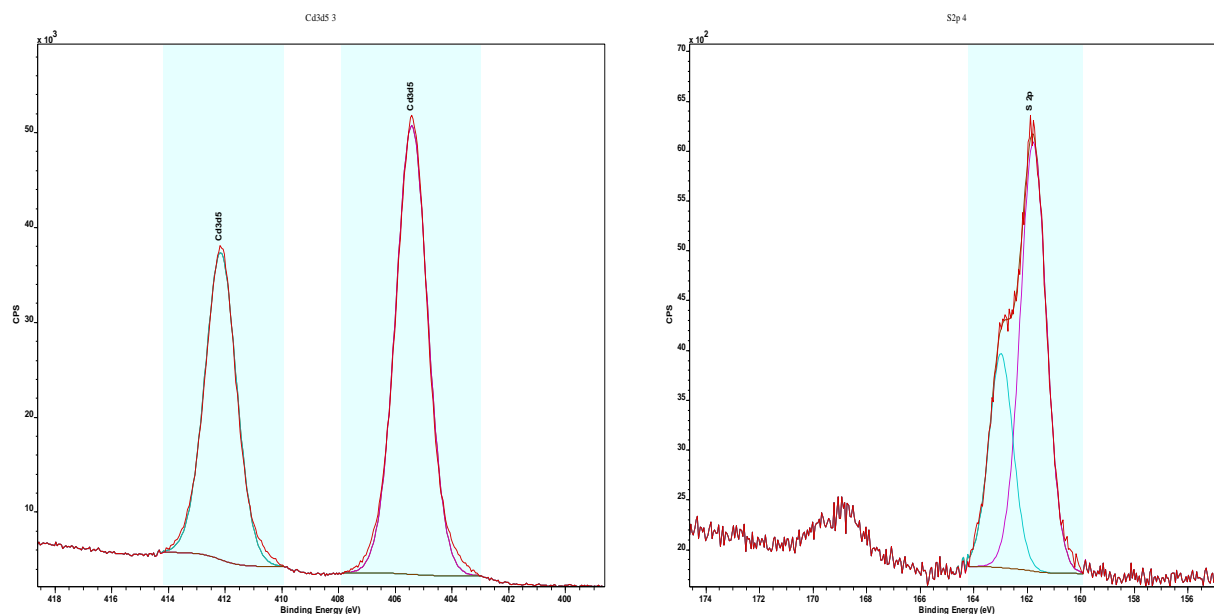


Figure IV.90 : Détermination de la position du Cd et S de l'échantillon ICB7/ITO
 Cd3d5 (eV):405,42 /412,15
 S2p (eV): 161,77/ 162,98

Si on compare nos résultats avec la littérature nous confirmons que les spectres de position qu'on retrouve avec le XPS ont les mêmes positions d'énergie comme la figure suivante IV.91 [98] :

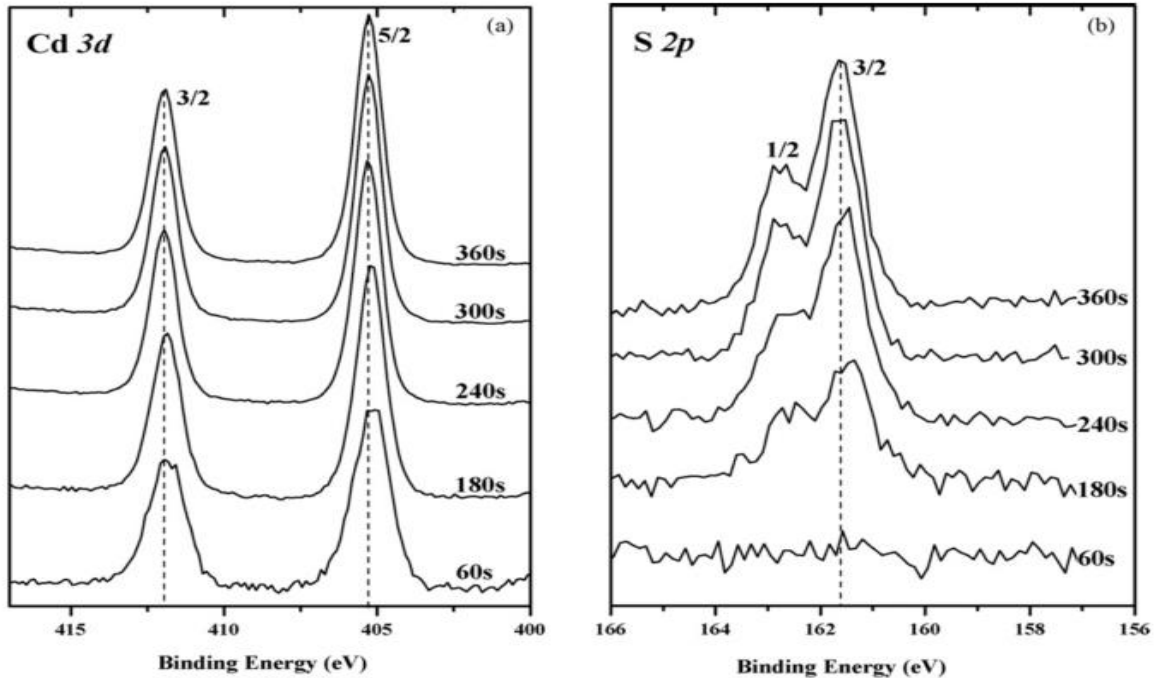


Figure IV.91 : Détermination de la position du Cd et S d'échantillon de CdS (Source. MAZON)

L'analyse EDX est faite sur 1 μ m d'épaisseur, donc nous pouvons trouver même les éléments qui constituent le substrat, tandis que l'analyse XPS est de l'ordre de 1nm d'épaisseur, pour cela nous pouvons avoir un décalage entre les deux résultats sachant que nos couches sont de l'ordre de 50 à 200 nm.

Echantillons	Concentration atomique XPS S2p , Cd3d5	Concentration atomique EDX Cd/S
ICB4	45,82 ; 57,99	0,68 / 0,90
ICB7	39,22 ; 60,78	3,80 / 4,33

Tableau IV.31 : Tableau de comparaison quantitatives des échantillons de CdS déposés sur ITO pour les deux temps 60 et 20 min.

Conclusion :

Avec notre étude à différents temps de dépôt et avec différents substrat verre/Silicium/ITO avec la même synthèse de déposition chimique et la seule technique CBD, la croissance se fait toujours sur n'importe quel substrat et à chacun ses propriétés puisque nous avons remarqué des échantillons meilleurs que d'autres.

Et don donc nous pouvons conclure que la CBD reste une très bonne méthode pour déposer les couches minces de CdS car elle nous aide à mieux maîtriser la croissance et ceci en contrôlant nos paramètres chimiques pour que nous aboutissions à l'épaisseur désirée ou bien à la taille désirée.

IV. 5-Etude E : Dépôt de poudre de CdS :

Pour ce protocole nous avons étudié l'influence du pH et le temps de dépôt et l'influence du recuit sur nos poudres, en précisant que ces poudres sont lavées des bains utilisés pour les substrats.

IV.5.1- Influence du recuit :

IV.5.1.1-Croissance de déposition :

La taille des grains évolue dans le sens inverse de la vitesse de croissance. A faible température le mécanisme ion par ion est dominant, par conséquent la réaction hétérogène sur le substrat est plus importante par rapport à la réaction homogène. Rappelons que la réaction hétérogène, qui caractérise le mécanisme ion par ion n'a pas tendance à induire des précipitations du CdS dans la solution, donc la totalité des ions libres de Cd^{+2} et S^{-2} présents dans la solution seront exploités pour donner des grains de CdS sur le substrat, en effet ces grains de CdS vont s'adhérer par interactions chimiques donnant une taille des grains considérable. La vitesse de croissance faible est un facteur essentiel qui facilite ce processus d'agrandissement de la taille des grains [81].

Pour des températures élevées la croissance est dominée par le mécanisme cluster par cluster. En effet, dans le bain chimique les réactions : homogènes dans la solution et hétérogène sur le substrat, se produisent simultanément avec un taux de réaction élevé. [80], [81]Le $\text{Cd}(\text{OH})_2$ adsorbé sur le substrat et dans la solution, agit en tant que centre de nucléation pour la formation du CdS. D'une part le CdS se forme quand l'hydroxyde métallique se converti en chalcogénure par réaction de l'ion (S^{-2}) avec l'hydroxyde cette réaction se passe sur le substrat et dans la solution ; et d'autre part par l'adsorption directe des clusters de CdS sur la surface du film. Par conséquent, la croissance continue mais l'élargissement de la taille des grains est limité à cause de la phase de nucléation rapide, et la concentration élevée des centres de nucléations. Une faible taille cristalline est obtenue sous les conditions où du $\text{Cd}(\text{OH})_2$ existe dans la solution de déposition, tandis qu'une grande taille cristalline est obtenue en l'absence du $\text{Cd}(\text{OH})_2$ en tant que phase solide [69].

IV.5.1.2- Paramètres de déposition :

Echantillon	Source cadmium	Source soufre	Base/agent complexant	Temps de dépôt(min)	Température de dépôt (°C)	pH	Tps de recuit AR(min)
ICB2	CdCl ₂ 0,1M	SC(NH ₂) ₂ 0,5 M	NH ₃ ,NH ₄ Cl 0,1 ml (30%),0,1M	60	0-80	10,5	60min 300°C
ICB3	CdCl ₂ 0,1M	SC(NH ₂) ₂ 0,5 M	NH ₃ ,NH ₄ Cl 0,1 ml (30%),0,1M	60	0-80	10,5	/

Tableau IV.32 : *Tableau de paramètres de synthèse CBD pour CdS poudre avec et sans recuit.*

Après que le temps de dépôt soit écoulé, on procède au lavage de la poudre, pour cela il faut laisser décanter les particules ensuite on passe au lavage à la centrifugeuse avec des tubes en plastique, où à lavage nous prélevons l'eau en plus et nous rajoutons une eau propre et on mélange, il faut que les tubes soit du même grammage pour pouvoir procéder à la centrifugation :

- 1^{er} lavage à l'eau 13gr /6min
- 2^{ème} lavage à l'eau 13gr /6min
- 3^{ème} lavage à l'eau 14,5gr /6min
- 4^{ème} lavage à l'eau 13gr /6min
- 5^{ème} lavage à l'eau 13gr /6min

Après tous ces lavages on met la poudre à sécher dans une étuve et on chauffe à 80°C et ensuite on met la poudre dans un four à recuit sous Argon pendant une heure à 300°C enfin, si le protocole nécessite un recuit.

Les images IV.92, IV.93, IV.94 suivantes, montrent l'étuve, la centrifugeuse, et le four à recuit



Figure IV.92 : Image d'une étuve à ICB.



Figure IV.93 : Image d'une centrifugeuse à ICB.

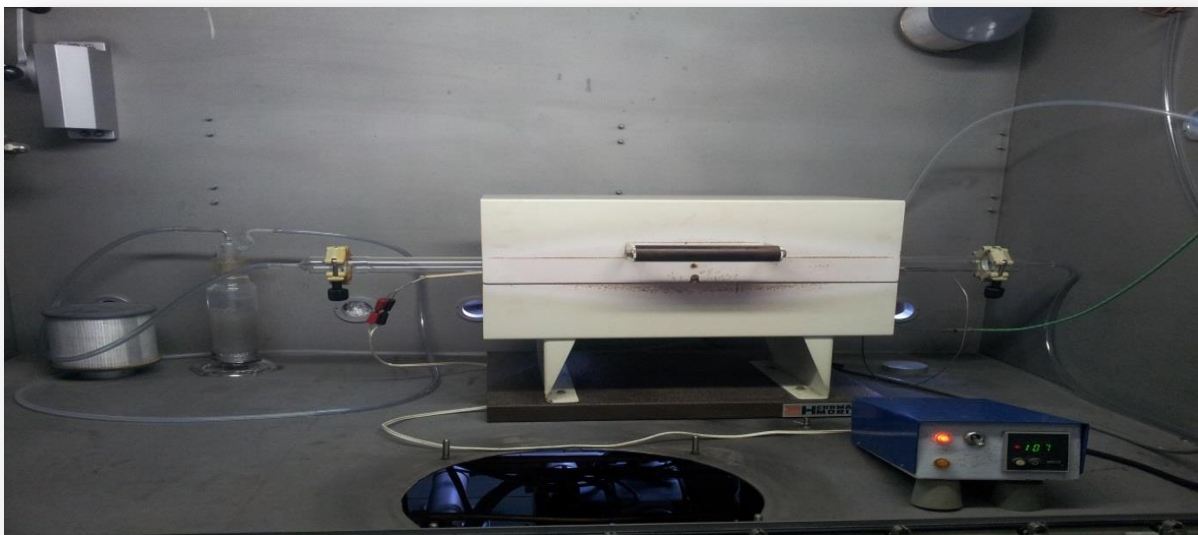


Figure IV.94 : Image d'un four à recuit sous argon à ICB.

IV.5.1.3 Résultats DRX :

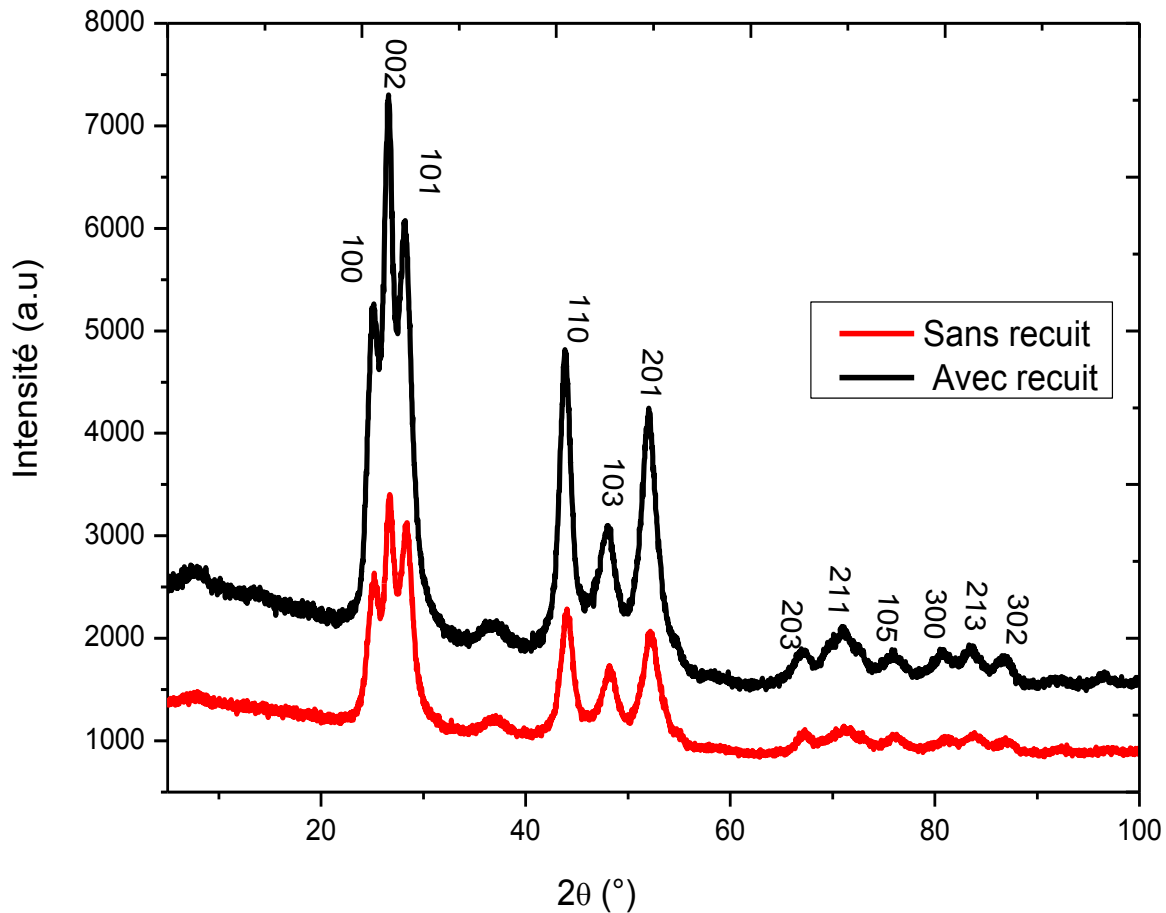


Figure IV.95 : Spectres de diffraction à rayons X des échantillons de CdS poudre avec et sans recuit.

La différence entre les deux spectres est bien évidente, l'échantillon avec recuit est plus fin et plus intense que celui où on n'a pas fait de recuit donc le traitement thermique joue un rôle important dans la structure et la morphologie des cristaux de CdS.

Pour la structure, ils ont suivi la même structure hexagonale suivant la fiche 00-041-1049 avec une orientation préférentielle de (002) à $2\theta=26,50^\circ$ autre chose nous observons aussi l'apparition d'autres pics qu'on n'avait pas vu auparavant quand on déposait le CdS sur un substrat et ceci équivaut à dire qu'on a une parfaite cristallisation.

La taille des grains a été calculé par le logiciel TOPAS afin d'être plus précis et elle tourne autour de 7,3 nm pour l'échantillon ICB3 et 6,9 nm pour l'échantillon ICB2 et donc on est dans la sphère des nanoparticules puisque la taille est inférieure au rayon de Bohr. Ce résultat pourra être confirmé par les images MEB obtenues.

θ	d(Å)	Intensity	h	k	l
24.8071	3.586100	62	1	0	0
26.5066	3.359900	91	0	0	2
28.1825	3.163800	100	1	0	1
36.6198	2.451900	29	1	0	2
43.6813	2.070500	48	1	1	0
47.8391	1.899800	50	1	0	3
50.8818	1.793100	8	2	0	0
51.8238	1.762700	31	1	1	2
52.7963	1.732500	15	2	0	1
54.5842	1.679900	5	0	0	4
58.2784	1.581900	3	2	0	2
60.8394	1.521300	3	1	0	4
66.7723	1.399800	15	2	0	3
69.2642	1.355400	5	2	1	0
70.8623	1.328700	8	2	1	1
72.3820	1.304500	4	1	1	4
75.4775	1.258500	9	1	0	5
77.8553	1.225900	2	2	0	4
80.2369	1.195400	9	3	0	0
83.2517	1.159600	14	2	1	3
86.3083	1.126200	7	3	0	2

Tableau IV.33 : Fiche 00-041-1049 de l'international centre de diffraction DATA.

IV.5.1.4- Résultats MEB et EDX :

Pour utiliser le MEB nous avons fait appel au support qu'on utilise en TEM une grille comme le montre la figure suivante :

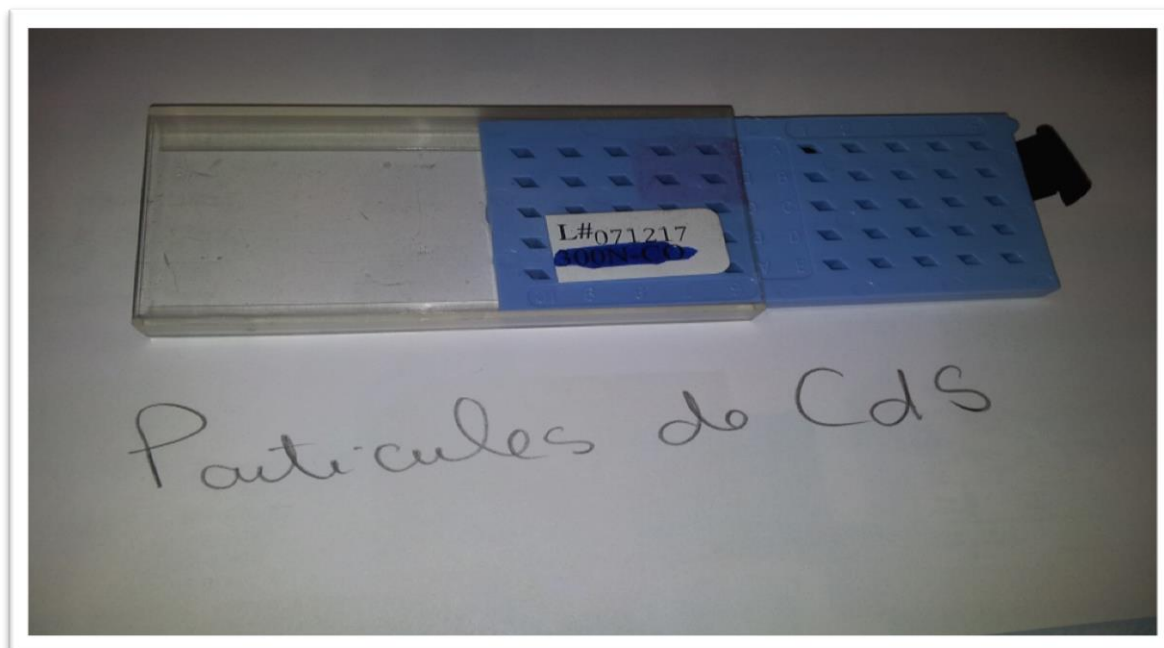


Figure IV.96 : Une grille à TEM pour CdS particules.

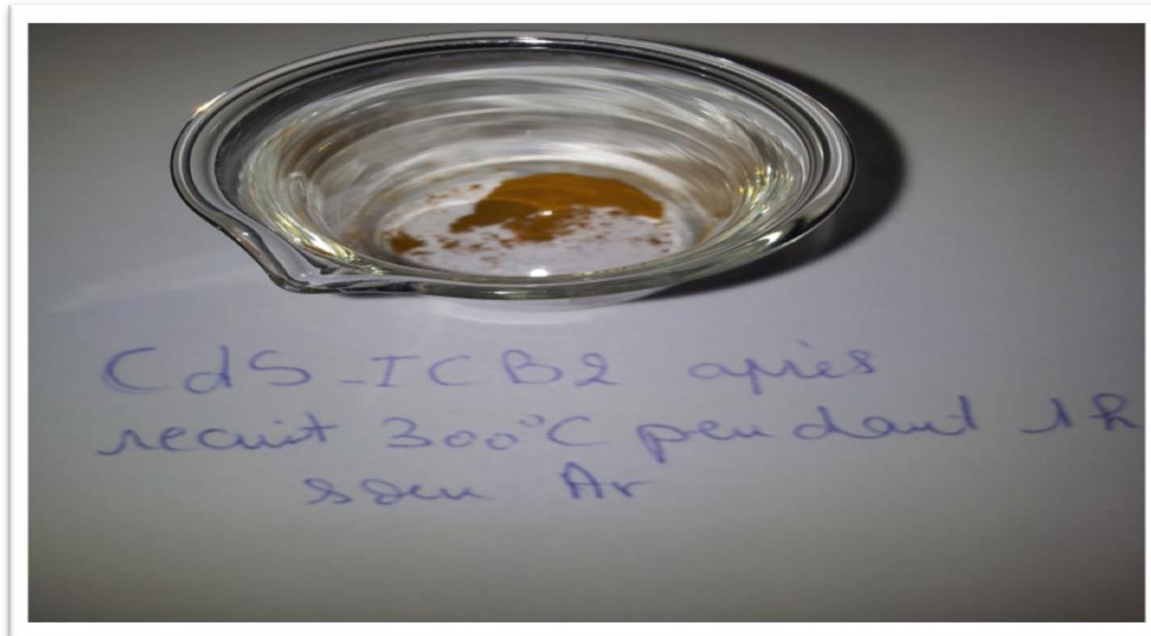


Figure IV.97 : Poudre CdS ICB2.

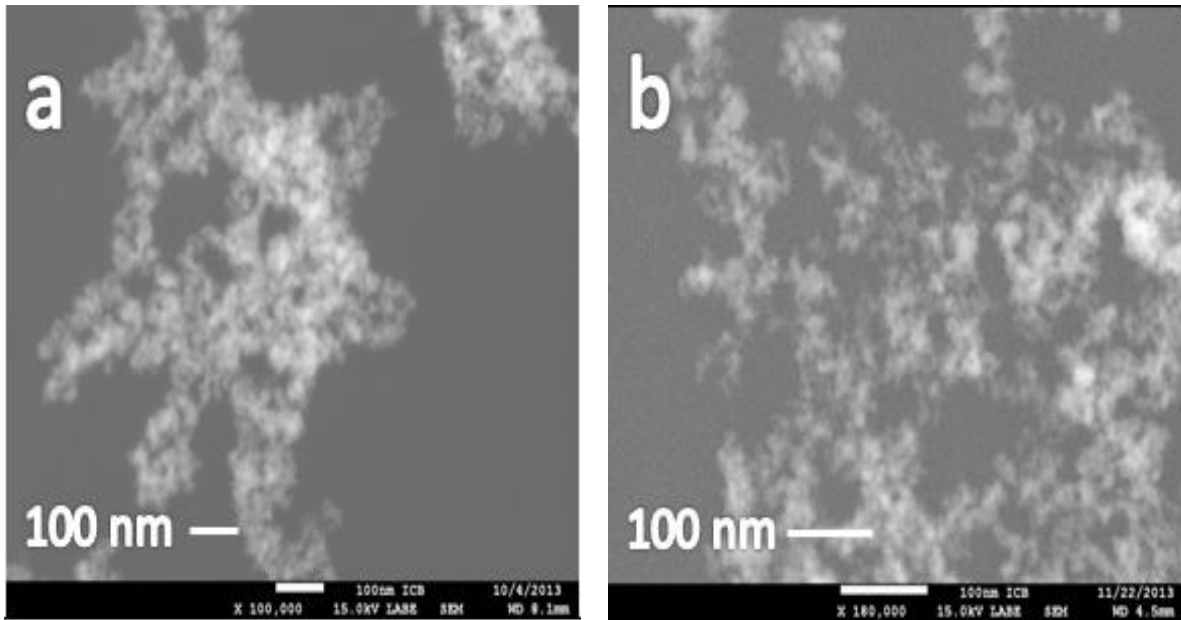


Figure IV.98 : *Images MEB d'échantillons de CdS poudres, a : ICB2= 60min, b : ICB3=60min ; respectivement avec et sans recuit.*

Les images MEB révèlent de petites tailles de particules ce qui est en accord avec la littérature où il décrit que la croissance des particules en solution est plus petites que celle déposées en substrat en raison de la croissance préférentielle ion par ion. La stœchiométrie de nos poudres est parfaite le rapport entre le cadmium et le soufre est de 1, et ceci est expliqué qu'après les lavages on élimine toutes les impuretés existantes de nos poudres.

Conclusion :

Nous pouvons conclure qu'avec cette synthèse, avec ces paramètres de dépôt de pH=10,5, nous pouvons avoir de très bonnes particules de CdS avec une bonne stœchiométrie, une structure hexagonale et une taille nanométrique, et ceci peut être une application aux nouvelles cellules solaires émergentes qu'on pourra les redéposer avec divers autres méthodes.

Et il reste aussi, en plus de déposer plusieurs échantillons en même temps à l'aide d'une grille, nous pouvons être encore plus économe et respectueux à l'environnement au lieu de stocker la solution dans des bouteilles, on récupère cette solution pour extraire les particules formées dedans.

IV.5.2- Influence du pH et le temps :

Ces deux dernières poudres qu'on présentera sont similaires aux paramètres de celles d'avant mais avec un pH de 9,5 et un temps de déposition de 20min et 60 min

IV.5.1.1- Paramètres de déposition :

Echantillon	Source cadmium	Source soufre	Base/agent complexant	Temps de dépôt(min)	Température de dépôt (°C)	pH	Tps de recuit AR(min)
ICB6	CdCl ₂ 0,1M	SC(NH ₂) ₂ 0,5 M	NH ₃ ,NH ₄ Cl 0,1 ml (30%),0,1M	60	0-80	9,5	60min 300°C
ICB9	CdCl ₂ 0,1M	SC(NH ₂) ₂ 0,5 M	NH ₃ ,NH ₄ Cl 0,1 ml (30%),0,1M	20	0-80	9,5	60min 300°C

Tableau IV.33 : Tableau de paramètres de synthèse CBD pour CdS poudre ICB6 et ICB9.

IV.5.1.2- Résultats DRX :

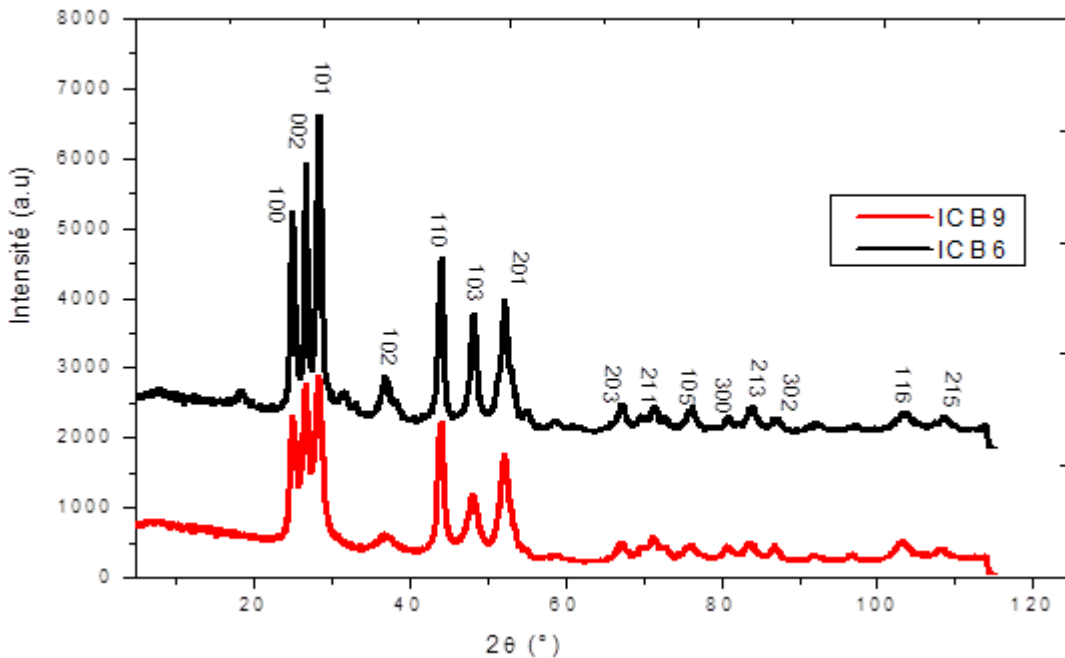


Figure IV.99 : Diffractogrammes des échantillons de CdS poudre avec et sans recuit ICB6 et ICB9.

Pour la structure de nos spectres, ils ont suivi la même structure hexagonale suivant la fiche 00-041-1049 comme les poudres d'avant, mais nous remarquons aussi que les pics de l'échantillon déposé à 60 min est plus intense que celui de l'échantillon déposé à 20 min. et donc nous pourrions dire que la taille des grains sous ces conditions est probablement plus large si on laisse plus de temps de déposition qu'à 20 min.

La taille des grains tourne autour de 8 à 10 nm comme les poudres précédentes.

IV.5.1.3- Résultats MEB :

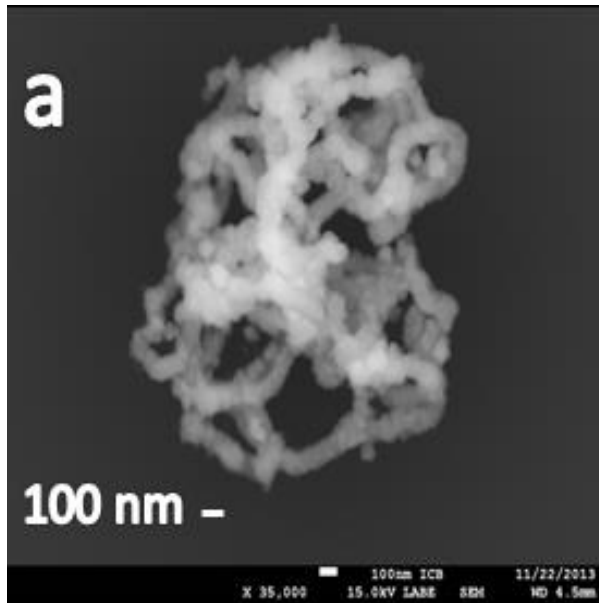


Figure IV.100 : Images MEB LABE 100nm
a=ICB6= 60 min.

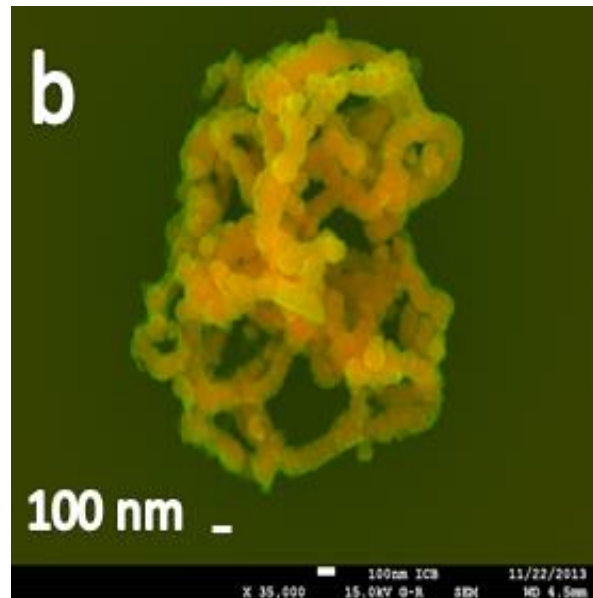


Figure IV.101 : Images MEB G-R 100nm
b=ICB6= 60 min.

Les photos montrent que les particules se sont agglomérées à 60 min, des agglomérats qui font des tailles de 100 nm.

Conclusion :

Pour conclure cette section, nous dirons que la différence entre le pH de 9,5 et 10,5 n'est pas très conséquente puisque nous avons obtenu les mêmes résultats mais il reste que le temps de dépôt à 60 min est plus avantageux qu'à 20 min.

Conclusion générale

L'objectif de cette thèse est l'élaboration et la caractérisation des couches minces de CdS par une technique simple en l'occurrence le dépôt par bain chimique CBD (Chemical Bath Deposition).

Ce travail a été réalisé en amont à l'université des Sciences et de la Technologie d'Oran MB au sein du laboratoire LMESM avec les expérimentations et en aval à l'université de Dijon bourgogne en France au sein du laboratoire interdisciplinaire ICB Carnot avec les caractérisations.

En premier lieu nous avons réalisé le système de dépôt CBD et procéder ensuite à divers dépôts de sulfure de Cadmium en améliorant les conditions et en trouvant des alternatives pour minimiser les coûts et optimiser les couches.

En vue de l'optimisation des paramètres d'élaboration, nous nous sommes intéressés à l'étude de l'influence de la température du bain, temps de dépôt, pH et précurseurs utilisés. Le choix de ces paramètres est justifié par le fait que le mécanisme de croissance par CBD fait appel à plusieurs réactions chimiques en solution ainsi que des interactions entre les espèces présentes dans la solution et le substrat.

Par ailleurs nous avons remarqué que certains paramètres favorisent la formation de nanocristaux de CdS et ceci peut être une excellente application pour les cellules photovoltaïques de la troisième génération.

L'analyse de la cinétique de croissance à travers le suivi de l'évolution de l'épaisseur des films en fonction du temps et de la température suggère qu'au début de la formation des films, le mécanisme de croissance ion par ion est le mécanisme le plus dominant. En revanche avec le temps, la composition de la solution et son pH évoluent ; par conséquent le mécanisme de croissance sera dominé par celui du cluster par cluster. L'utilisation d'agent complexant est très intéressante pour aider la formation de CdS graduellement et former une couche plus homogène.

Nous avons aussi observé lors de nos dépôts que les couches de nano cristaux dont la taille des cristallites change complètement les propriétés physiques du matériau et alors nous avons une influence de la taille des grains sur l'énergie de gap et que la nucléation homogène forme des particules plus petites que celle de la nucléation hétérogène.

L'élaboration de matériaux semi-conducteurs CdS avec cette technique CBD de la chimie douce a un avenir prospère à condition d'utiliser de moindre concentration de précurseur et d'agents complexant moins polluants et recycler le bain et réutiliser les précipités de CdS pour une autre technique de dépôt.

Références bibliographiques

- [1] RETS, «Renewable Energies Transfer System,» (2010). [En ligne]. Available: [Http://www.retsProject.eu/UserFiles/File/pdf/respedia/07%20Solar%20energy%20Photovoltaics/07-Solar-energy---Part-I---Photovoltaics_FR.pdf](http://www.retsProject.eu/UserFiles/File/pdf/respedia/07%20Solar%20energy%20Photovoltaics/07-Solar-energy---Part-I---Photovoltaics_FR.pdf).
- [2] EPFL, «Propriétés générales des semiconducteurs» (2006). [En ligne].
- [3] IEA, «International Energy Agency» Chirat, Paris, (2014).
- [4] L. Biniek, *thèse en doctorat*, Strasbourg. Université de Strasbourg, (2010).
- [5] R. Guillo, «les différents types de cellules photovoltaïques» (2014). [En ligne]. Available: http://www.ecosources.info/dossiers/Types_de_cellules_photovoltaïques.
- [6] SOLER, «les technologies du photovoltaïque» SOLER groupement, paris, (2012).
- [7] Solarforce, «une brève description de la technologie RST» (2014). [En ligne]. Available: <http://www.solarforce.fr/fr/technologie>.
- [8] IRENA, «solar photovoltaics» IRENA, Abu Dhabi,(2012).
- [9] V.DELONG, «le point sur les différents types de cellules photovoltaïques» (2012).
- [10] M. Green, « Solar Cell Efficiency Tables» *Progress in Photovoltaics: Research*, p. 37, (2011).
- [11] ZSW, «Zentrum für Sonnenenergie und Wasserstoff-Forschung Baden-Württemberg ZSW Researchers,» *ZSW Researchers*,(2010).
- [12] S.Mehta, « PV Technology, Production and Cost Outlook: 2010-2015» *Greentech Media Research*,(2010).
- [13] Photonics, Nature, «future perspectives of photovoltaics» *Nature publishing group*,(2010).
- [14] M. Gratzel, «Recent Advances in Mesoscopic Solar Cells,» *Accounts of Chemical Research*, pp. 1781-1798, (2009).
- [15] OrgaPVnet, «technology Roadmap Towards Stable & Low-cost Organic Based Solar Cells» *OrgaPVnet*, (2009).
- [16] A. Nozik, «Multiple Exciton Generation in Colloidal Quantum Dots» chez *Third generation and Emerging Solar-Cell Technologies*, golden.co, (2011).
- [17] R. Raffaele, «Next Generation Photovoltaics» chez *Third Generation and Emerging Solar Cell Technologies*, golden.co, (2011).
- [18] EF4, «Cellules photovoltaïques,» (2011).
- [19] FUTURA-SCIENCE, «Les cellules photovoltaïques, cœur des panneaux solaires,» Futura environnement, France, (2013).
- [20] SolarJunction, «technology of solar cells » (2012). [En ligne]. Available: <http://www.sj-solar.com/products/>.
- [21] SunPower, «Les panneaux solaires les plus puissants du monde,» (2014). [En ligne]. Available: <http://www.sunpower.fr/maison/avantages-garanties-sunpower/>.

- [22] C.M.Fella, «Cu₂ZnSnSe₄ absorbers processed from solution deposited metal salt precursors under different selenization conditions » *Physica status solidi*, (2012).
- [23] G.M.Ilari, «solar cell absorbers spin coated amine coating ether solution» *Solar Energy material and solar cells*, pp. 125-130, (2012).
- [24] NREL, «Cost Analysis of Solar Photovoltaics » IRENA, Abu Dhabi, (2012).
- [25] Solarbuzz, « Annual World PV Market Review,» Solarbuzz, NY, (2011).
- [26] Photovoltaik, « Photovoltaik Magazin, Alfons W. Gentner Verlag GmbH & Co. KG / Solarpraxis AG.,» Solarpraxis AG., Stuttgart, (2012).
- [27] D. OUARDA, «Elaboration et caractérisation des couches,» Université Mentouri-Constantine , Constantine,(2010).
- [28] CNIDEP, «Technologies propres de traitement de surfaces par voie sèche » cnidep, france, (2004).
- [29] J. VEDEL, J. LAHAYE, J. BOUGNOT,, S. MARTNINUZZI, «Photopiles solaires au Cu₂S-CdS spray» *Rev. Phys. Appl*, pp. 237-243, (1979).
- [30] G. Horowitz, «Cellules photo-électrochimiques à électrodes semiconductrices pour la conversion et le stockage de l'énergie solaire » *Rev. Phys. Appl*, pp. 463 - 476, (1980).
- [31] R.W, BIRKMIRE., «Material requirements for high efficiency CuInSe₂/CdS solar cells,» *Photovoltaic specialists conference*, pp. 882-886, (1984).
- [32] T. FUJIWARA. «Spray pyrolysis deposition of copper indium disulfide thin films» *Nippon seramikusu kyokai*, pp. 81-85, (1988).
- [33] J. Touskova, «Sputtered indium-tin oxide substrates for CdS-CdTe solar cells » *Elsevier, Amsterdam, PAYS-BAS* , pp. 357-365, (1992).
- [34] E.A. DELAHOY., «CIGS devices with ZIS, In₂S₃, and CdS buffer layers » *IEEE*, pp. 640-643, (2002).
- [35] R. Mane, «Chemical deposition method for metal chalcogenide thin films » *Materials Chemistry and Physics*, p. 65, (2000).
- [36] A.V. FEITOSA., «A New Route for Preparing CdS thin Films by Chemical Bath Deposition Using EDTA as Ligand,» *Brazilian journal of physics*, pp. 656-658, (2004).
- [37] M. Behboudnia, «Conformational study of CdS nanoparticles prepared by ultrasonic waves,» *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, pp. 229-232, (2006).
- [38] F. Ouachtari, «Influence of Bath Temperature, Deposition Time and S/Cd Ratio on the Structure, Surface Morphology, Chemical Composition and Optical Properties of CdS Thin Films Elaborated by Chemical Bath Deposition,» *Journal of Modern Physics*, pp. 1073-1082, (2011).
- [39] A. Jaber. «Ammonia free growth of CdS thin films by Chemical Bath Technique,» *AIP*, pp. 81-88, (2011).
- [40] K. Wijayantha, «Fabrication of CdS quantum dot sensitized solar cells via a pressing route,» *Solar Energy Materials and Solar Cells*, pp. 363-369, (2004).
- [41] T. Zhai, «One-dimensional CdS nanostructures: synthesis, properties, and applications.,» *Nanoscale*, pp. 168-87, (2010).

- [42] J. Liebig, «Ann Pharmaz,» p. 14:134, (1835).
- [43] C. Puschel, «Dingl J,» p. 190:421, (1869).
- [44] E. Beutel, «Chem,» p. 26:700, (1913).
- [45] E. Beutel, «Elektroch,» p. 36:523, (1930).
- [46] A. Kutzelnigg, E Beutel, «Monats,» p. 58:295, (1931).
- [47] J. Emerson-Reynolds, «J.Chem.Soc,» p. 45:162, (1884).
- [48] G. Rosenheim, «Chem,» p. 49:1:13, (1906).
- [49] R. Forrer, «Sur la catégorie des électrons porteurs de la supraconduction,» *J. Phys. Radium*, p. 719, (1937).
- [50] S. Kutsher, *Kolloidn Zh*, p. 23:438, (1961).
- [51] H. Uda, *J.Appl.Phys*, p. 17:585, (1978).
- [52] R. Birkmire, «9th ECPV Solar Energy conf,» Freiberg Germany, (1989).
- [53] T. Chu, *J.Appl.Phys*, p. 70:7608, (1991).
- [54] T. Chu, *J.Electrochem.Soc*, p. 139:2443,(1992).
- [55] C. Lokhande, «Chemical deposition method for metal chalcogenide thin @lms,» *Materials Chemistry and Physics*, pp. 1-31, (2000).
- [56] O. Soló, «Comparison of properties of CdS thin grown by two techniques,» *applied surface science*, pp. 56-64, 2003.
- [57] M. Calixto, «Chemical Bath Deposited CdS for CdTe and Cu (In , Ga) Se 2 Thin Film Solar Cells Processing,» (2004).
- [58] H. Khallaf, «Characterization of CdS thin films grown by chemical bath deposition using four different cadmium sources,» *thin solid films*, pp. 7306-7312, (2008).
- [59] A. Mousa, «Preparation and characterization of nanostructure high efficient CdS/Si heterojunction by CBD,» *Iraqi Journal of physics*, pp. 113-122, (2009).
- [60] Mazón-Montijo, «AFM, XPS and RBS studies of the growth process of CdS thin films on ITO/glass substrates deposited using an ammonia-free chemical process,» *Applied Surface Science*, pp. 4280-4287, (2010).
- [61] T. Zhai, «Morphology-Dependent Stimulated CdS Nanostructure Arrays,» *ACS NANO*, pp. 949-959, (2009).
- [62] V. S. Taur, «Effect of annealing on photovoltaic characteristics of nanostructured p-Cu₂S/n-CdS thin film,» *Renewable Energy*, pp. 219-223, (2012).
- [63] M. Mahdi, «Structural and optical properties of nanocrystalline CdS thin films prepared using microwave-assisted chemical bath deposition,» *Thin Solid Films*, pp. 3477-3484, (2012).
- [64] Y. Choi, M. Seol, W. Kim, «Chemical bath deposition of stoichiometric CdSe quantum dots for efficient quantum-dot-sensitized solar cell application» *ACS Publications* , p. 1021, 2014.
- [65] P. E. Agbo, «Temperature Dependent Structural and Optical Properties of Doped Cadmium Sulphide » *International Journal of Advanced Research*, pp. 353-358, 2014.
- [66] P. Nair, *J.Appl Phys*, p. 23:150,(1990).

- [67] F.Pelletier, Synthèse et étude de nanomatériaux hybrides magnétiques à base Fer -Bismuth, Toulouse, Université de Toulouse, (2012).
- [68] M.Potière, Synthèse de nanocristaux fluorescents de semi-conducteurs II-VI et III-V . Augmentation de l'échelle de synthèse, Grenoble, Université Joseph Fourier Grenoble I, (2007).
- [69] G. Hodes, chemical solution deposition of semiconductor films, NEW YORK: Marcel DEKKER, (2002)
- [70] A.Kergommeaux, Synthèse de nouveaux types de nanocristaux semi-conducteurs pour application cellule solaire, Grenoble: Université de Grenoble, (2013).
- [71] A. AKKARI, synthèse et caractérisation physico-chimique de couches minces de sulfure d'étain en vue de leur utilisation dans des dispositifs photovoltaïques, Montpellier: Université de Montpellier II, (2011).
- [72] A. Materials, «Azom,» (2013). [En ligne]. Available: <http://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=5816>.
- [73] T. Zai, X. Fang, L. Li, «One-dimensional CdS nanostructures: synthesis, properties, and applications» *RSC Publishing*, p. 168–187, (2010).
- [74] C. Guillen, «Accurate control of thin film CdS growth process by adjusting the chemical bath deposition parameters,» *Thin Solid Films*, pp. 37- 42,(1998).
- [75] L. Escosura, «Effect of heat treatments in vacuum on CdS thin films prepared by the spray deposition technique,» *Solar cells*, p. 211, (1984).
- [76] M. Adnane, H. Cachet, G. Folcher, S. Hamzaoui, *Thin Solid Film*492pp. 240- 247, (2005).
- [77] C. D. Gutierrez, *Journal of the Electrochemical Society* , pp. D 158- D 162, (2008).
- [78] J.-H. Lee, *Thin Solid Films* 515, p. 6089., (2007).
- [79] S. Chen, «Triethylphosphine as Both Solvent and Stabilizer to Synthesize CdS Nanorods.,» *Nanoscale research letters*, pp. 1159-1165,(2009).
- [80] S. HARIECH, «Elaboration et caractérisation des couches minces de sulfure de cadmium (CdS) préparées par bain chimique (CBD)» UNIVERSITE MENTOURI-CONSTANTINE, Constantine, (2009).
- [81] H. MOUALKIA, «Elaboration et Caractérisation de Couches Minces de Sulfure de Cadmium (CdS),» Université MENTOURI, Constantine, (2010).
- [82] F.GUEDIRA, «SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION DANS L'UV VISIBLE,» *Cours de Spectroscopie*, pp. 18-33, (2009).
- [83] C. Kowalski, «Dektak 6M Manual,» *Digital Instruments Veeco Metrology Group*, p. 464, (2002).
- [84] C. Lavelle, «Microscopie moléculaire des complexes nucléoprotéiques,» *Reflets de la Physique*, pp. 12-17, (2011).
- [85] CEA, «Le microscope à force atomique (AFM),» de la recherche à l'industrie, France, (2008).
- [86] S. N. Kozhevnikova, A. Andrey., *thin solid film*, p. 2586,(2009).
- [87] A. Goodman, «RcA,» *Rev35*, p. 613, (1974).
- [88] M. Lampert, *Sol Energy Mater*, pp. 6-11, (1981).
- [89] W. Wei-Yu, *App Phy Lett*, p. 710, (1987).

- [90] R. Latitha, *Solar Energy Materials and solar cells*, pp. 189-199, (2004).
- [91] W. Smallman, *Phili mag*, p. 34, (1956).
- [92] E. Burstein, *Phys Rev*93, p. 632, (1952).
- [93] E. Arici, N.S. Sariciftci, D. Meissner, « Hybrid Solar Cells Based on Nanoparticles of CuInS₂ in organic matrices,» *advanced functional materials*, pp. 165-171,(2003).
- [94] S.Benghabrit, D.Chaumont, M. Adnane, S. Hamzaouio «CdS films deposited by Chemical Bath Deposition forsolar cells application,» *JOURNAL OF OPTOELECTRONICS AND ADVANCED MATERIALS*, vol. 13, 15-6, pp. 421-424, (2013).
- [95] A. Jaber, «Ammonia free growth of CdS thin films by Chemical Bath Technique,» *AIP conference proceedings*, pp. 81-88, (2011).
- [96] E. A. Çetinörgü, «Effects of deposition time and temperature on the optical properties of air-annealed chemical bath deposited CdS films,» *Thin Solid Films*, pp. 1688-1693, (2006).
- [97] H. Oumous, «Optical and electrical properties of annealed CdS thin films obtained from a chemical solution,» *Thin Solid Films*, pp. 87-90, (2001).
- [98] M. Adanane, Thèse de Doctorat:"*Etude physique et technologie des couches minces de dioxyde d'étain pur ou dopé et leurs applications: cellules photovoltaïques et capteurs de gaz*", Oran: USTO, (2006).
- [99] A. Prietzschk, *Kolloidn.Z* 27, p. 51, (1965).
- [100] S. C. Kukolich, D. R. Huffman, *J.Electrochem.Soc* 140, p. 3465, (1993).
- [101] CNRS, «XPS Spectra,»(2010) [En ligne]. Available: <http://www.lasurface.com/database/spectretps.php?spec=16>.
- [102] D.Z. Mazón-Montijo, M. Sotelo-Lerma, L. Rodríguez-Fernández, L. Huerta «AFM, XPS and RBS studies of the growth process of CdS thin films on ITO/glass substrates deposited using an ammonia-free chemical process,» *Applied Surface Science*, pp. 4280-4287, (2010).
- [103] M. Zerdali, F Bechiri, I Rahmoun, M Adnane, T Sahraoui, S Hamzaoui, *Nickel on porous silicon MSM photo-detector and quantum confinement in nanocrystallites structure as methods to reduce dark current*, *EPJ*, 61 (03), 30101, (2013)
- [104] NREL, «national renewable energy laboratory,» (2000). [En ligne]. Available: <http://www.nrel.gov/>.
- [105] L. Brus, «Electronic wave functions in semiconductor clusters experiment and theory,» *The journal pf physical chemistry*, pp. 2555-2560, (1986).

Liste des communications et publications

Communications :

- Novembre 23-25, 2014, Alger, Algérie, 1st International Conference on Materials for Energy & Environmental Engineering, ICM3E'14. Poster entitled "CdS quantum dots for photovoltaic cells", **S. BENGHABRIT**, D. CHAUMONT, M. ADNANE, S. HAMZAOUÏ ;
- Novembre 19-21, 2014, Paris, France, 3RD Internationale Symposium Environnement Friendly Energies and application, ERA2014, Poster entitled : « Influence of precursor for preparing CdS nanostructures », **S. BENGHABRIT**, D. CHAUMONT, M. ADNANE, S. HAMZAOUÏ ;
- Mai 19-20, 2014, Tiaret, Algérie, 3èmes journées de la Physique et ses Applications, présentation Poster entitled : « Elaboration of CdS thin films by differents precursor », **S. BENGHABRIT**, D. CHAUMONT, M. ADNANE, S. HAMZAOUÏ ;
- Mai 13-14, 2014, Oran, Algérie , 4th Asia-Africa Sustainable Energy Forum, Jointly with 6th International Workshop, organization et presentation Poster entitled:" CdS nanoparticles for Photovoltaic cells ", **S. BENGHABRIT**, D. CHAUMONT, M. ADNANE, S. HAMZAOUÏ;
- Juin 10-14, 2013, Istres, France , 2nd Euro-Mediterranean Conference on Materials and Renewable Energies « From Nanoscience to Renewable Energies and to Biology », presentation Poster entitled: " Structural and optical study of nanocrystalline ZnS thins films prepared by CBD and SILAR methods", A. DJELLOUL,**S. BENGHABRIT**, D. CHAUMONT , M. ADNANE,S. HAMZAOUÏ;
- Mai 27-31, 2013, Strasbourg, France, Conférence Spring Meeting E-MRS proceeding, résumé, présentation. Poster entitled: "Fabrication of nanoparticles of CdS controlled the energy band gap", **S. BENGHABRIT** , D. CHAUMONT , M. ADNANE, S. HAMZAOUÏ;
- Janvier 16-17, 2013, Béchar, Algérie, 11th International Meeting on Energetical Physics, article, présentation Poster entitled: " CdS films deposited by Chemical Bath Deposition for solar cells application", **S. BENGHABRIT** , D. CHAUMONT , M. ADNANE, S. HAMZAOUÏ;

- Juillet ,10-11, 2012, Oran,Algérie, workshop 2012 sur la physique du rayonnement et ses applications , entitled: “CdS thin films deposited by Chemical Bath Deposition for Solar cells application”, S. BENGHABRIT , D. CHAUMONT , M. ADNANE, S. HAMZAOUI, présenté par **A. DJELLOUL** ;
- Juillet,7-12, 2012, Khenchela, Algérie, Summer University For Scientific Research and Advanced Technology : *Innovation & Valorization*;
- Mai, 15-16, 2012, Oran, Algérie, Sahara Solar Breeder conference international Asia-Arab sur l'énergie et le development durable, proceeding, presentation Poster entitled: “Realization and characterization of CdS thin films deposited by chemical bath”, **S. BENGHABRIT** , D. CHAUMONT , M. ADNANE, S. HAMZAOUI;
- Octobre, 19-21,2011 Oran, Algérie, Deuxième salon international des énergies renouvelables, présentation Poster intitulé: « Différentes techniques de dépôt de couche mince », toute l'équipe du laboratoire LMESM ;
- Juillet, 09-14, 2011,Tlemcen, Algérie, Université d'été, présentation Poster intitulé : « Elaboration de couches minces Sulfure de Cadmium par CBD », **S. BENGHABRIT** , D. CHAUMONT , M. ADNANE, S. HAMZAOUI.

Publications internationales :

- JOURNAL OF OPTOELECTRONICS AND ADVANCED MATERIALS : Vol. 13, No. 5-6, May - June 2013, p. 421 – 424 “ CdS films deposited by Chemical Bath Deposition for solar cells application”, **S. BENGHABRIT** , D. CHAUMONT , M. ADNANE, S. HAMZAOUI.

Liste des figures

Figure I. 1 : *Effet photovoltaïque (Source EF4).*

Figure I. 2 : *Etapas de fabrication des cellules Si (Source DEFIELEC).*

Figure I. 3 : *Cellule Si monocristallin (sc-Si) (Source. EPSIC).*

Figure I. 4 : *Cellule Si polycristallin (mc-Si) (Source. EPSIC).*

Figure I. 5 : *Cellule Si ruban (c-Si) tiré de la technologie RST (Source. Solarforce).*

Figure I. 6 : *Modules verre en CdTe efficacité de 18,7% (Source. Enerzine).*

Figure I. 7 : *Cellule CIS d'efficacité de 20% (Source. Esolaire).*

Figure I. 8 : *Cellule en CIGS, efficacité de 8,5% (Source. Dantor).*

Figure I. 9 : *Film PV transparent avec un rendement de 10 % (Source. Futura-science).*

Figure I.10 : *Centrale solaire à Concentration (CPV), puissance 19,9 GW, Seville (Source. Gemasolar).*

Figure I.11 : *Cellule dye sensitized solar cell panel (Source. Dyesol).*

Figure I.12 : *Cellule photovoltaïque organique (Source. Cambridge).*

Figure I.13 : *Cellule solaire à base de nanoparticule (Source. GreensunEnergy).*

Figure I.14 : *Diagramme montrant les différentes technologies et l'évolution des rendements des cellules au niveau de laboratoire (Source. NREL) (Octobre 2014).*

Figure I.15 : *Moyenne des prix des PV et le coût des structures par différentes technologies 2010 (Source. IRENA and data from Japan's National Institute for Advanced Industrial Science and Technology (AIST)).*

Figure I.16 : *Différentes techniques de dépôt des couches minces.*

Figure I.17 : *Histogramme décrivant le nombre de publication « CdS+CBD » dans Science Direct (établi le 21/09/2014).*

Figure I.18 : *Histogramme décrivant le nombre de publications « CdS+nanoparticules » dans Science Direct (établi le 21/09/2014).*

Figure I.19 : *Principe de fonctionnement d'une jonction PN (Source. CERIG).*

- Figure I. 20 :** *Structure d'une couche CIGS (Source. NREL).*
- Figure I. 23 :** *Structure d'une cellule CdTe (Source. NREL).*
- Figure I. 22 :** *Cellule Structure d'une cellule CZTS (Source. NREL).*
- Figure II. 23 :** *Dispositif du bain chimique (Source. SAP).*
- Figure II. 24 :** *Structure GRRENOCKITE (Source.Benjah-bmm27).*
- Figure II.25 :** *Structure HAWLEYITE (Source.Benjah-bmm27).*
- Figure II. 26 :** *Nucléation homogène (Source. CNRS Paris).*
- Figure II. 27 :** *Energies de nucléation. Le rayon critique, R_c dépend de l'équilibre entre les énergies de surface et le volume de la particule en croissance (Source .PhyExp).*
- Figure II. 28 :** *Nucléation hétérogène (Source. CEREAL-ENPC).*
- Figure II. 29 :** *Nucléation homogène ensuite hétérogène (Source. CNRS Paris).*
- Figure II. 30 :** *Agrégation et coalescence (Source. Victoria UNIV).*
- Figure III. 31 :** *Technique expérimentale CBD au sein de LMESM.*
- Figure III. 32 :** *Technique expérimentale LMESM.*
- Figure III. 33 :** *Technique expérimentale CBD au sein de ICB.*
- Figure III. 34 :** *Bain à ultrason de type Branson Yamato 3200.*
- Figure III. 35 :** *Dépôt CBD à ICB.*
- Figure III. 36 :** *Echantillons de CdS sur verre réalisés à LMESM.*
- Figure III. 37 :** *Appareil DRXInel CPS 120 Cu (Source. ICB Dijon).*
- Figure III. 38 :** *Schéma de principe du diffractomètre (Source. UMR).*
- Figure III. 39 :** *Appareil MEB JEOL JSM 7600F (source. ICB Dijon).*
- Figure III. 40 :** *Schéma descriptif d'un spectrophotomètre UV-VIS (Source. Eduscol).*
- Figure III. 41 :** *VeecoDektak 6M Surface Profiler (Source. ICB Dijon).*
- Figure III. 42 :** *Spectrométrie de photoélectrons XPS (Source. ICB Dijon).*
- Figure III. 43 :** *Appareil AFM JSPM-5200 (Source. LMESM Oran).*
- Figure III. 44 :** *Schéma descriptif AFM (Source. LPSI).*

Figure IV.45 : *Variation de l'épaisseur de la couche de CdS déposée par sulfate de cadmium en fonction du temps de dépôt.*

Figure IV.46 *Spectres de rayons X des échantillons de CdS, déposés par sulfate de cadmium à une température de solution fixée à 80°C et des temps de dépôt de 70, 100, 115 min.*

Figure IV.47 : *Spectres de rayons X des échantillons de CdS, déposés par sulfate de cadmium à 70 min avec le calcul à mi-hauteur de Debye Sherrer.*

Figure IV.48 : *Spectres de transmittance en fonction de la longueur d'onde des films préparés à différents temps de dépôt (70, 100, 115 min) à la température de solution de 80°C.*

Figure IV.49 : *Détermination de l'énergie de gap par l'extrapolation pour les couches CdS déposés par sulfate de cadmium à différents temps de dépôt 70, 100, 115 min.*

Figure IV.50 *Détermination du désordre par l'extrapolation à partir de la variation de $\ln(\alpha)$ en fonction de $h\nu$ pour pour les couches CdS de sulfate de Cadmium à différents temps (70,100, 115min).*

Figure IV.51 : *Résumé des résultats obtenus pour les déformations, désordres, taille des grains et l'énergie de gap en fonction du temps de dépôt pour les échantillons de CdS protocole A.*

Figure IV.52 : *Images MEB pour échantillons déposés par sulfate de cadmium ; a =55 min, b=85mi, c=100 min et d=115 min.*

Figure IV.53 : *Spectres de rayons X des échantillons de CdS, déposés à une température de solution fixée à 80°C et différents temps de dépôt.*

Figure IV.54 : *Spectres de transmission pour des échantillons de CdS, déposés par acétate de cadmium à une température de solution fixée à 80°C de 25 et 70 min.*

Figure IV.55 : *Variation de $(ah\nu)^2$ en fonction de $(h\nu)$ pour différents temps de dépôts de 25 à 70 min de CdS/verre déposés par acétate de cadmium.*

Figure IV.56 : *Détermination du désordre par l'extrapolation à partir de la variation de $\ln(\alpha)$ en fonction de $h\nu$ pour pour les couches CdS d'acétate de Cadmium à différents temps.*

Figure IV.57 : *Image MEB de deux échantillons de précurseur acétate de cadmium ; a= 25 min, b=40 min, c=55 min et d= 70 min.*

Figure IV.58 : *Schéma tiré des différentes étapes de croissance du film - (a) la nucléation(b) la coalescence et la croissance 3D - (c) la coalescence de la colonne et de maturation – (d) smmoth plan formation- (f) de formation de points quantique (Source. Jaber 2011).*

Figure IV.59 : *Spectres de rayons X des échantillons de CdS, déposés par nitrate de cadmium à une température de solution fixée à 80°C et différents temps de dépôt 40 et 70 min.*

Figure IV.60 : *Spectre de transmission pour les échantillons de CdS/verre déposés par nitrate de cadmium à 40 et 70 min.*

Figure IV.61 : Spectres d'extrapolation de E_g pour des échantillons de CdS, déposés à une température de solution fixée à 80°C à 40 et 70 min.

Figure IV.62 : Image MEB de deux échantillons de précurseur nitrate de cadmium $a=40$ min , $b=70$ min.

Figure IV.63 : Spectres de rayons X des échantillons de CdS/verre, déposés par chlorure de cadmium à une température à 80°C et différents temps de dépôt.

Figure IV.64 : Diffractogramme d'un échantillon de CdS, déposé à une température à 80°C et à 70 min

Figure IV.65:Spectres de transmission pour des échantillons de CdS, déposés CdCl₂ à 80°C de 25 à 70 min.

Figure IV.66 : Spectres d'extrapolation de E_g pour des échantillons de CdS, déposés CdCl₂ à 80°C de 25 à 70 min.

Figure IV.67: Schéma représentatif de la méthode de TOPAS P variante de TOPAS (Source. Manual Topas).

Figure IV.68 : Détermination du désordre par l'extrapolation à partir de la variation de $\ln(\alpha)$ en fonction de $h\nu$ pour pour les couches CdS de chlorure de cadmium à différents temps.

Figure IV.69 : Image MEB de CdS/ verre déposés par chlorure de cadmium pour les échantillons $a=25$ min, $b=40$ min, $c=55$ min et $d=70$ min.

Figure IV.70 : Image AFM de CdS déposé par chlorure de cadmium à 40 min.

Figure IV.71 : Image AFM de CdS déposé par chlorure de cadmium indiquant la structure et l'épaisseur.

Figure IV.72 : Spectres de rayons X des échantillons de CdS, déposés par différents précurseurs de cadmium.

Figure IV.73 : Fiche 01-074-9663 de « International centre for diffraction data ».

Figure IV.74 : Spectres de transmission des échantillons de CdS, déposés par différents précurseur à 70 min de temps de dépôt.

Figure IV.75 : Variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $(h\nu)$ pour différents précurseurs de cadmium CdS/verre à 70 min de temps de dépôt.

Figure IV.76 : Détermination du désordre par l'extrapolation à partir de la variation de $\ln(\alpha)$ en fonction de $h\nu$ pour CdS déposés par différents précurseurs.

Figure IV.77 : Détermination de la position du Cd et S de l'échantillon déposé par Chlorure de cadmium : Cd3d₅ (eV):403,54 /410,28, S2p (eV): 159,74/ 160,9.

Figure IV.78 : Détermination de la position du Cd et S de l'échantillon déposé par Nitrate de cadmium : Cd3d₅ (eV) :405,08 /411,82, S2p (eV) : 161,41/ 162,65.

Figure IV.79 : Détermination de la position du Cd et S de l'échantillon déposé par Sulfate de cadmium : Cd3d₅ (eV):404,86 /411,59, S2p (eV): 161,79.

Figure IV.80 Détermination de la position du Cd et S de l'échantillon déposé par Acétate de cadmium : Cd3d₅ (eV):405,2 /411,9, S2p (eV): 161,2/ 162,4.

Figure IV.81 : Détermination de la position du Cd et S (Source. Lasurface.com).

Figure IV.82 : Images MEB d'échantillons de CdS déposés par différents précurseurs de Cd à un temps de dépôt de 70min, a=. CdSO₄, b= Cd(CH₃COO)₂, c= Cd(NO₃)₂, d= CdCl₂.

Figure IV.83 : Spectres de rayons X des échantillons de CdS/Si déposés par deux précurseurs.

Figure IV.84 : Images MEB d'échantillons de CdS déposés sur substrat Silicium a=Si1 et b=Si2.

Figure IV.85 : Détermination de la position du Cd et S de l'échantillon déposé par acétate de cadmium : Cd3d₅ (eV):405,12 /411,86, S2p (eV): 161,47/ 162,65.

Figure IV.86 : Echantillons de CdS/ITO déposé par CBD à ICB.

Figure IV.87 Spectres de diffraction de rayons X de l'échantillon de CdS/ITO déposés pendant 20 min.

Figure IV.88 : Images MEB d'échantillons de CdS déposés sur substrat ITO, a=ICB4= 60min, b=ICB7=20min.

Figure IV.89 : Détermination de la position du Cd et S de l'échantillon ICB4/ITO Cd3d₅ (eV):405,34 /412,07, S2p (eV): 161,73/ 162,92.

Figure IV.90 : Détermination de la position du Cd et S de l'échantillon ICB7/ITO Cd3d₅ (eV):405,42 /412,15, S2p (eV): 161,77/ 162,98.

Figure IV.91 : Détermination de la position du Cd et S d'échantillon de CdS (Source. MAZON)

Figure IV.92 : Image d'une étuve à ICB.

Figure IV.93 : Image d'une centrifugeuse à ICB.

Figure IV.94 : Image d'un four à recuit sous argon à ICB.

Figure IV.95 : Spectres de diffraction à rayons X des échantillons de CdS poudre avec et sans recuit.

Figure IV.96 : Une grille à TEM pour CdS particules.

Figure IV.97 : Poudre CdS ICB2.

Figure IV.98 : *Images MEB d'échantillons de CdS poudres, $a=ICB2= 60min$, $b=ICB3=60min$; respectivement avec et sans recuit.*

Figure IV.99 : *Diffractogrammes des échantillons de CdS poudre avec et sans recuit ICB6 et ICB9.*

Figure IV.100 : *Images MEB LABE 100nm $a=ICB6= 60 min$.*

Figure IV.101 : *Images MEB G-R 100nm $b=ICB6= 60 min$.*

Liste des tableaux

Tableau. I. 1 : *Résumé des prix du marché mondial des modules photovoltaïques, Q4 2009 à Q1 2012 (Source. Solarbuzz).*

Tableau. I. 2 : *Différents milieux de dépôt de couches minces.*

Tableau II. 3 : *Eléments chimiques du tableau Mendeleïev des colonnes II et VI.*

Tableau II. 4 : *Propriétés du Sulfure de Cadmium (Source. AHP Material).*

Tableau II.5 : *Caractéristiques structurales de structure CdS wurtzite.*

Tableau II.6 : *Caractéristiques structurales de structure CdS blende.*

Tableau II.7 : *Résumé des propriétés optiques et électrique de CdS (Source. H.KHALLAF).*

Tableau IV.8 : *Dépôt CdS avec le sulfate de cadmium sur substrat en verre avec différents temps de dépôts.*

Tableau IV.9 : *Fiche 01-074-9663 de la structure hexagonale de CdS de l'international centre de diffraction DATA.*

Tableau IV.10 : *Taille des grains et vitesse de croissance pour échantillons déposées par sulfate de cadmium sur verre pour S06, S09, S11.*

Tableau IV.11 : *Détermination des déformations et de dislocations pour échantillons les déposées par sulfate de cadmium à différents temps de dépôts 70, 100, 115min.*

Tableau IV.12 : *Dépôt d'acétate de cadmium sur substrat en verre sur plusieurs échantillons de 25 à 70 min de temps de dépôt.*

Tableau IV.13 : *Fiche 01-074-9663 de la structure hexagonale du CdS de l'international centre de diffraction DATA.*

Tableau IV.14 : *Fiche 01-089-0440 de la structure cubique du CdS de l'international centre de diffraction DATA.*

Tableau IV.15 : *Tableau quantitatif du rapport Cd/S pour les échantillons a, b, c avec la méthode EDS.*

Tableau IV.16 : *Paramètres de dépôt de nitrate de cadmium sur substrat en verre pour deux temps de dépôts 40 et 70 min.*

Tableau IV.17 : *Fiche 01-074-9663 de la structure hexagonale de CdS de l'international centre de diffraction DATA.*

Tableau IV.18 : *Tableau quantitatif du rapport Cd/S pour les échantillons de CdS déposés par nitrate de cadmium à des temps de 40 et 70 min avec la méthode EDX.*

Tableau IV.19 : *Dépôt de Chlorure de cadmium sur substrat en verre par différents temps de dépôt de 25 à 70 min.*

Tableau IV.20 : *Fiche 01-074-9663 SH de l'international centre de diffraction DATA $a= b= 4,1365$, $c= 6,7160$.*

Tableau IV.21 : *Fiche 01-089-0440 SC de l'international centre de diffraction DATA $a= b= c= 5,8304$.*

Tableau IV.22 *Détermination de densité de dislocation et énergie d'Urbach pour échantillons CdS/verre déposés par chlorure de cadmium à des temps de 55 min et 70 min.*

Tableau IV.23 : *Tableau comparatif des différentes sources de cadmium avec les paramètres de déposition.*

Tableau IV.24 : *Tableau comparatif des résultats entre les différents précurseurs de cadmium utilisés pour déposer les couches de CdS.*

Tableau IV.25 : *Tableau de constante de stabilité pour les complexes de cadmium (Source. Hodes).*

Tableau IV.26 : *Tableau de concentration atomique de Cd et S par XPS et EDX.*

Tableau IV.27 : *Tableau de paramètres de synthèses CBD pour CdS/Si pour deux échantillons Si1 et Si2.*

Tableau IV.28 : *Fiche 00-041-1049 de l'international centre de diffraction DATA de structure hexagonale de CdS.*

Tableau IV.29 : *Tableau de concentration atomique de Cd et S par XPS et EDX pour les échantillons a=Si1 et b=Si2.*

Tableau IV.30 : *Tableau de paramètres de synthèse CBD pour CdS/ITO pour différents temps de dépôts.*

Tableau IV.31 : *Tableau de comparaison quantitatives des échantillons de CdS déposés sur ITO pour les deux temps 60 et 20 min.*

Tableau IV.32 : *Tableau de paramètres de synthèse CBD pour CdS poudre avec et sans recuit.*

Tableau IV.33 : *Tableau de paramètres de synthèse CBD pour CdS poudre ICB6 et ICB9.*

ANNEXE

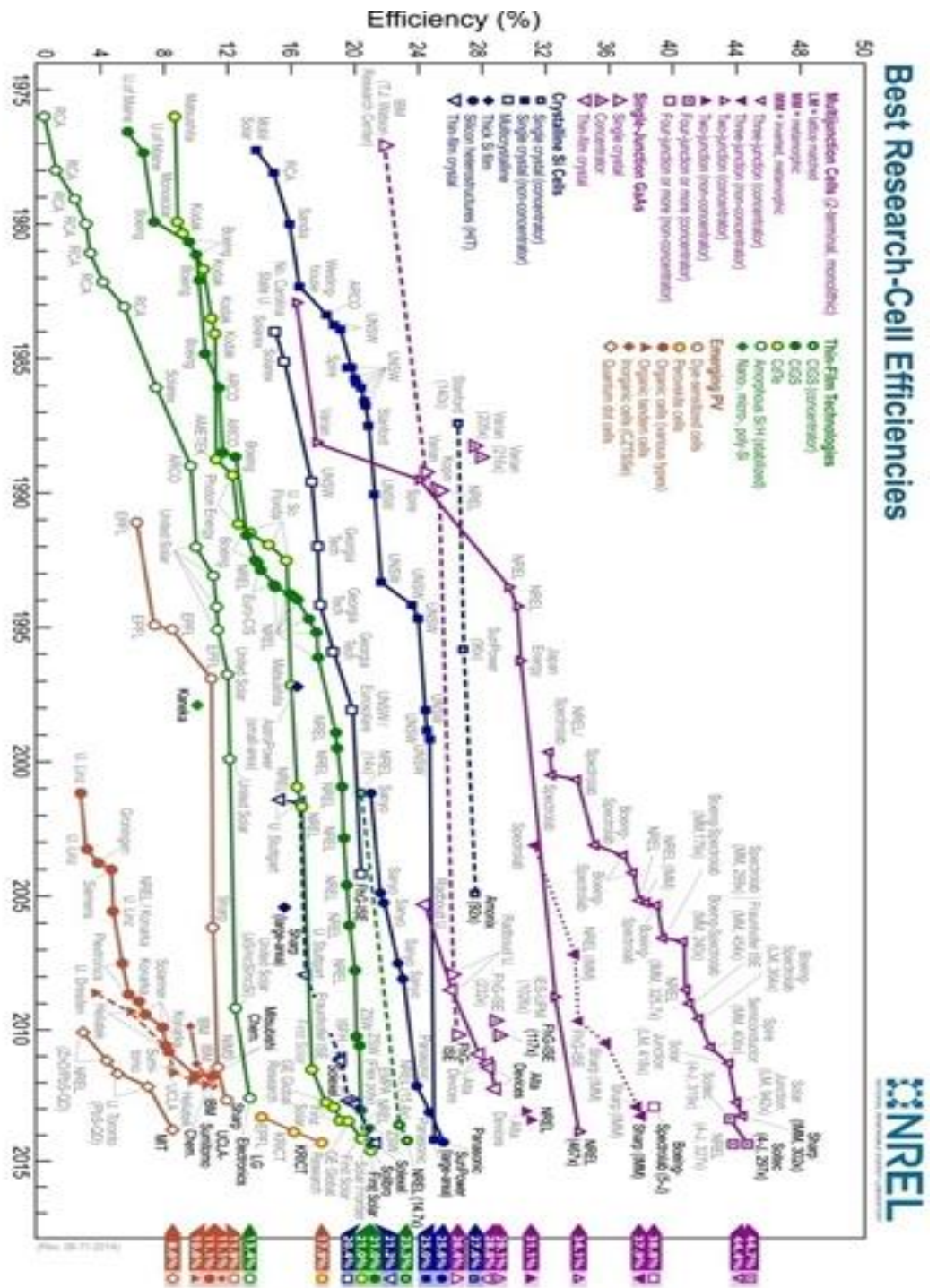


Figure I. 24 : Diagramme montrant les différentes technologies et l'évolution des rendements des cellules au niveau de laboratoire (Source: NREL) (Octobre 2014).

	Factory-gate price in Europe (USD/Watt)													
	2009			2010				2011				2012		
	Q4	Q1	Q2	Q3	Q4	Q1	Q2	Q3	Q4	Q1	Q2	Q3	Q4	Q1
PV module suppliers														
High efficiency c-Si	2.45	2.22	2.25	2.29	2.21	2.20	2.15	2.10	2.00	1.94				
Japanese/Western c-Si **	1.98	1.81	1.83	1.74	1.66	1.40	1.27	1.08	1.22	1.22				
Chinese major c-Si ***	1.51	1.42	1.52	1.51	1.45	1.39	1.39	1.39	1.39	1.24				
Emerging economies c-Si ****	1.45	1.35	1.42	1.43	1.43	1.36	1.31	1.03	1.02	1.02				
High efficiency thin-film (via distribution, First Solar)	1.26	1.30	1.39	1.37	1.27	1.16	1.05	0.98	0.93	0.93				
Factory-gate price in the United States (USD/Watt)														
High efficiency c-Si	2.86	2.20	2.55	2.55	2.53	2.30	2.30	2.30	2.30	2.20				
Japanese/Western c-Si	2.10	2.05	1.95	1.95	1.93	1.91	1.91	1.91	1.91	1.82				
Chinese major c-Si	1.91	1.87	1.83	1.87	1.80	1.43	1.43	1.47	1.43	1.34				
Emerging economies c-Si	1.89	1.75	1.70	1.78	1.74	1.50	1.50	1.50	1.50	1.41				
High efficiency thin-film (via distribution, First Solar)	1.21	1.20	1.22	1.25	1.19	1.20	1.22	1.25	0.93	0.93				

Notes: Based on short-term contract prices for quantities of 0.5 MW or more. Spot market prices are typically more volatile. * Sunpower and Sunyo ** Sharp, Kyocera, Solarworld and Schott *** Suntech, Yingli, Trina Solar and Green Energy, etc **** Chinese, Korean and Indian manufacturers.

Tableau. I. 3 : Résumé des prix du marché mondial des modules photovoltaïques, Q4 2009 à Q1 2012
(Source: Solarbuzz)

N° échantillons	Date	Substrat	Technique	Source Cadmium	Concentrat ion	Source Soutre	Concentration2	Base + Agent complexant	Concentrations3	Température de dépôt (°C)	Temps de dépôt (min)	Type de recuit	Température de recuit (°C)	Temps de recuit	pH
CDS-01	04/03/2013	Verre	CBD	Cd(CH ₃ COO) ₂	01 M	SC(NH ₂) ₂	01 M	NH ₄ OH	30-33%, 0,2 ml	90	60	Sous air	300	30	11
CDS-02	04/03/2013	Verre	CBD	Cd(CH ₃ COO) ₂	01 M	SC(NH ₂) ₂	01 M	NH ₄ OH	30-33%, 0,2 ml	90	60	Sous air	300	60	11
CDS-03	04/03/2013	Verre	CBD	Cd(CH ₃ COO) ₂	01 M	SC(NH ₂) ₂	01 M	NH ₄ OH	30-33%, 0,2 ml	90	90	Sous air	300	30	11
CDS-04	04/03/2013	Verre	CBD	Cd(CH ₃ COO) ₂	01 M	SC(NH ₂) ₂	01 M	NH ₄ OH	30-33%, 0,2 ml	90	90	Sous air	300	60	11
CDS-S01	01/04/2013	Verre	CBD	CdSO ₄	0,1 M	SC(NH ₂) ₂	0,4 M	NH ₃	96 %, 0,2 ml	80	40	Sous air	300	60	11
CDS-S02	01/04/2013	Verre	CBD	CdSO ₄	0,1 M	SC(NH ₂) ₂	0,4 M	NH ₃	96 %, 0,2 ml	80	40	Sous air	300	90	11
CDS-S03	01/04/2013	Verre	CBD	CdSO ₄	0,1 M	SC(NH ₂) ₂	0,4 M	NH ₃	96 %, 0,2 ml	80	55	Sous air	300	60	11
CDS-S04	01/04/2013	Verre	CBD	CdSO ₄	0,1 M	SC(NH ₂) ₂	0,4 M	NH ₃	96 %, 0,2 ml	80	55	Sous air	300	90	11
CDS-S05	01/04/2013	Verre	CBD	CdSO ₄	0,1 M	SC(NH ₂) ₂	0,4 M	NH ₃	96 %, 0,2 ml	80	70	Sous air	300	60	11
CDS-S06	01/04/2013	Verre	CBD	CdSO ₄	0,1 M	SC(NH ₂) ₂	0,4 M	NH ₃	96 %, 0,2 ml	80	70	Sous air	300	90	11
CDS-S07	01/04/2013	Verre	CBD	CdSO ₄	0,1 M	SC(NH ₂) ₂	0,4 M	NH ₃	96 %, 0,2 ml	80	85	Sous air	300	60	11
CDS-S08	01/04/2013	Verre	CBD	CdSO ₄	0,1 M	SC(NH ₂) ₂	0,4 M	NH ₃	96 %, 0,2 ml	80	85	Sous air	300	90	11
CDS-S09	01/04/2013	Verre	CBD	CdSO ₄	0,1 M	SC(NH ₂) ₂	0,4 M	NH ₃	96 %, 0,2 ml	80	100	Sous air	300	60	11
CDS-S10	01/04/2013	Verre	CBD	CdSO ₄	0,1 M	SC(NH ₂) ₂	0,4 M	NH ₃	96 %, 0,2 ml	80	100	Sous air	300	90	11
CDS-S11	01/04/2013	Verre	CBD	CdSO ₄	0,1 M	SC(NH ₂) ₂	0,4 M	NH ₃	96 %, 0,2 ml	80	115	Sous air	300	60	11
CDS-S12	01/04/2013	Verre	CBD	CdSO ₄	0,1 M	SC(NH ₂) ₂	0,4 M	NH ₃	96 %, 0,2 ml	80	115	Sous air	300	90	11
CDS-S13	08/04/2013	Verre	CBD	Cd(CH ₃ COO) ₂	0,1 M	SC(NH ₂) ₂	0,4 M	NH ₃	96 %, 0,2 ml	80	40	Sous air	300	60	11
CDS-S14	08/04/2013	Verre	CBD	Cd(CH ₃ COO) ₂	0,1 M	SC(NH ₂) ₂	0,4 M	NH ₃	96 %, 0,2 ml	80	40	Sous air	300	90	11
CDS-S15	08/04/2013	Verre	CBD	Cd(CH ₃ COO) ₂	0,1 M	SC(NH ₂) ₂	0,4 M	NH ₃	96 %, 0,2 ml	80	55	Sous air	300	60	11
CDS-S16	08/04/2013	Verre	CBD	Cd(CH ₃ COO) ₂	0,1 M	SC(NH ₂) ₂	0,4 M	NH ₃	96 %, 0,2 ml	80	55	Sous air	300	90	11
CDS-S17	08/04/2013	Verre	CBD	Cd(CH ₃ COO) ₂	0,1 M	SC(NH ₂) ₂	0,4 M	NH ₃	96 %, 0,2 ml	80	70	Sous air	300	60	11
CDS-S18	08/04/2013	Verre	CBD	Cd(CH ₃ COO) ₂	0,1 M	SC(NH ₂) ₂	0,4 M	NH ₃	96 %, 0,2 ml	80	70	Sous air	300	90	11
CDS-S19	09/04/2013	Verre	CBD	Cd(CH ₃ COO) ₂	0,1 M	SC(NH ₂) ₂	0,4 M	NH ₃	96 %, 0,2 ml	80	30	Sous air	300	60	11
CDS-S20	09/04/2013	Verre	CBD	Cd(CH ₃ COO) ₂	0,1 M	SC(NH ₂) ₂	0,4 M	NH ₃	96 %, 0,2 ml	80	30	Sous air	300	90	11
CDS-S21	10/04/2013	Verre	CBD	Cd(CH ₃ COO) ₂	0,1 M	SC(NH ₂) ₂	0,4 M	NH ₃	96 %, 0,2 ml	80	45	Sous air	300	60	11
CDS-S22	10/04/2013	Verre	CBD	Cd(CH ₃ COO) ₂	0,1 M	SC(NH ₂) ₂	0,4 M	NH ₃	96 %, 0,2 ml	80	45	Sous air	300	90	11
CDS-S35	11/04/2013	Verre	CBD	Cd(CH ₃ COO) ₂	0,1 M	SC(NH ₂) ₂	0,4 M	NH ₃	96 %, 0,2 ml	80	25	Sous air	300	60	11
CDS-S36	11/04/2013	Verre	CBD	Cd(CH ₃ COO) ₂	0,1 M	SC(NH ₂) ₂	0,4 M	NH ₃	96 %, 0,2 ml	80	25	Sous air	300	90	11

Tableau 1 : Paramètres de dépôts de Cds.

N° échantillons	Date	Substrat	Technique	Source Cadmium	Concentration	Source Soufre	Concentration ²	Base + Argent complexant	Concentration ³	Température de dépôt (°C)	Temps de dépôt (min)	Type de recuit	Température de recuit (°C)	Temps de recuit	pH
CdS- S23	15/04/2013	Verre	CBD	Cd(NO ₃) ₂	0,1 M	SC(NH ₂) ₂	0,4 M	NH ₃	96 %, 0,2 ml	80	40	Sous air	300	60	11
CdS- S24	15/04/2013	Verre	CBD	Cd(NO ₃) ₂	0,1 M	SC(NH ₂) ₂	0,4 M	NH ₃	96 %, 0,2 ml	80	40	Sous air	300	90	11
CdS- S25	15/04/2013	Verre	CBD	Cd(NO ₃) ₂	0,1 M	SC(NH ₂) ₂	0,4 M	NH ₃	96 %, 0,2 ml	80	55	Sous air	300	60	11
CdS- S26	15/04/2013	Verre	CBD	Cd(NO ₃) ₂	0,1 M	SC(NH ₂) ₂	0,4 M	NH ₃	96 %, 0,2 ml	80	55	Sous air	300	90	11
CdS- S27	15/04/2013	Verre	CBD	Cd(NO ₃) ₂	0,1 M	SC(NH ₂) ₂	0,4 M	NH ₃	96 %, 0,2 ml	80	70	Sous air	300	60	11
CdS- S28	15/04/2013	Verre	CBD	Cd(NO ₃) ₂	0,1 M	SC(NH ₂) ₂	0,4 M	NH ₃	96 %, 0,2 ml	80	70	Sous air	300	90	11
CdS- S29	15/04/2013	Verre	CBD	Cd(NO ₃) ₂	0,1 M	SC(NH ₂) ₂	0,4 M	NH ₃	96 %, 0,2 ml	80	85	Sous air	300	60	11
CdS- S30	15/04/2013	Verre	CBD	Cd(NO ₃) ₂	0,1 M	SC(NH ₂) ₂	0,4 M	NH ₃	96 %, 0,2 ml	80	85	Sous air	300	90	11
CdS- S31	15/04/2013	Verre	CBD	Cd(NO ₃) ₂	0,1 M	SC(NH ₂) ₂	0,4 M	NH ₃	96 %, 0,2 ml	80	100	Sous air	300	60	11
CdS- S32	15/04/2013	Verre	CBD	Cd(NO ₃) ₂	0,1 M	SC(NH ₂) ₂	0,4 M	NH ₃	96 %, 0,2 ml	80	100	Sous air	300	90	11
CdS- S33	15/04/2013	Verre	CBD	Cd(NO ₃) ₂	0,1 M	SC(NH ₂) ₂	0,4 M	NH ₃	96 %, 0,2 ml	80	115	Sous air	300	60	11
CdS- S34	15/04/2013	Verre	CBD	Cd(NO ₃) ₂	0,1 M	SC(NH ₂) ₂	0,4 M	NH ₃	96 %, 0,2 ml	80	115	Sous air	300	90	11
CdS- S37	17/04/2013	Verre	CBD	Cd(NO ₃) ₂	0,1 M	SC(NH ₂) ₂	0,4 M	NH ₃	96 %, 0,2 ml	80	25	Sous air	300	60	11
CdS- S38	18/04/2013	Verre	CBD	Cd(NO ₃) ₂	0,1 M	SC(NH ₂) ₂	0,4 M	NH ₃	96 %, 0,2 ml	80	25	Sous air	300	90	11
CdS- S39	22/04/2013	Verre	CBD	CdCl ₂	0,1 M	SC(NH ₂) ₂	0,4 M	NH ₃ , NH ₄ Cl	0,2 ml (96%), 0,3M	80	25	Sous air	300	60	11
CdS- S40	22/04/2013	Verre	CBD	CdCl ₂	0,1 M	SC(NH ₂) ₂	0,4 M	NH ₃ , NH ₄ Cl	0,2 ml (96%), 0,3M	80	25	Sous air	300	90	11
CdS- S41	22/04/2013	Verre	CBD	CdCl ₂	0,1 M	SC(NH ₂) ₂	0,4 M	NH ₃ , NH ₄ Cl	0,2 ml (96%), 0,3M	80	40	Sous air	300	60	11
CdS- S42	22/04/2013	Verre	CBD	CdCl ₂	0,1 M	SC(NH ₂) ₂	0,4 M	NH ₃ , NH ₄ Cl	0,2 ml (96%), 0,3M	80	40	Sous air	300	90	11
CdS- S43	22/04/2013	Verre	CBD	CdCl ₂	0,1 M	SC(NH ₂) ₂	0,4 M	NH ₃ , NH ₄ Cl	0,2 ml (96%), 0,3M	80	55	Sous air	300	60	11
CdS- S44	22/04/2013	Verre	CBD	CdCl ₂	0,1 M	SC(NH ₂) ₂	0,4 M	NH ₃ , NH ₄ Cl	0,2 ml (96%), 0,3M	80	55	Sous air	300	90	11
CdS- S45	22/04/2013	Verre	CBD	CdCl ₂	0,1 M	SC(NH ₂) ₂	0,4 M	NH ₃ , NH ₄ Cl	0,2 ml (96%), 0,3M	80	70	Sous air	300	60	11
CdS- S46	22/04/2013	Verre	CBD	CdCl ₂	0,1 M	SC(NH ₂) ₂	0,4 M	NH ₃ , NH ₄ Cl	0,2 ml (96%), 0,3M	80	70	Sous air	300	90	11
CdS- S56	25/04/2013	Verre	CBD	CdCl ₂	0,1 M	SC(NH ₂) ₂	0,4 M	NH ₃ , NH ₄ Cl	0,2 ml (96%), 0,3M	80	55	Sous air	300	60	11
CdS- S57	25/04/2013	Verre	CBD	CdCl ₂	0,1 M	SC(NH ₂) ₂	0,4 M	NH ₃ , NH ₄ Cl	0,2 ml (96%), 0,3M	80	55	Sous air	300	90	11
CdS- S58	25/04/2013	Verre	CBD	CdCl ₂	0,1 M	SC(NH ₂) ₂	0,4 M	NH ₃ , NH ₄ Cl	0,2 ml (96%), 0,3M	80	40	Sous air	300	60	11
CdS- S11	14/06/2013	Silicium	CBD	CdCl ₂	0,1 M	SC(NH ₂) ₂	0,4 M	NH ₃ , NH ₄ Cl	0,2 ml (96%), 0,3M	80	30	Argon	300	60	11
CdS- S12	14/06/2013	Silicium	CBD	Cd(CH ₃ COO) ₂	0,1 M	SC(NH ₂) ₂	0,4 M	NH ₃	96 %, 0,2 ml	80	30	Argon	300	60	11
CdS- ICB4	01/10/2013	TTO	CBD	CdCl ₂	0,1 M	SC(NH ₂) ₂	0,5 M	NH ₃ , NH ₄ Cl	01 ml (33%), 0,3M	0-80	60	Argon	300	60	9,5
CdS- ICB5	02/10/2013	TTO	CBD	CdCl ₂	0,1 M	SC(NH ₂) ₂	0,5 M	NH ₃ , NH ₄ Cl	01 ml (33%), 0,3M	0-80	60	Argon	300	60	9,5
CdS- ICB7	03/10/2013	TTO	CBD	CdCl ₂	0,1 M	SC(NH ₂) ₂	0,5 M	NH ₃ , NH ₄ Cl	01 ml (33%), 0,3M	0-80	20	Argon	300	60	9,5
CdS- ICB8	04/10/2013	TTO	CBD	CdCl ₂	0,1 M	SC(NH ₂) ₂	0,5 M	NH ₃ , NH ₄ Cl	01 ml (33%), 0,3M	0-80	20	Argon	300	60	9,5
CdS- ICB9	08/10/2013	Poudre	CBD	CdCl ₂	0,1 M	SC(NH ₂) ₂	0,5 M	NH ₃ , NH ₄ Cl	01 ml (33%), 0,3M	0-80	20	Argon	300	60	9,5
CdS- ICB6	09/10/2013	Poudre	CBD	CdCl ₂	0,1 M	SC(NH ₂) ₂	0,5 M	NH ₃ , NH ₄ Cl	01 ml (33%), 0,3M	0-80	60	Argon	300	60	9,5
CdS- ICB2	09/10/2013	Poudre	CBD	CdCl ₂	0,1 M	SC(NH ₂) ₂	0,5 M	NH ₃ , NH ₄ Cl	01 ml (33%), 0,3M	0-80	60	Argon	300	60	10,5
CdS- ICB3	09/10/2013	Poudre	CBD	CdCl ₂	0,1 M	SC(NH ₂) ₂	0,5 M	NH ₃ , NH ₄ Cl	01 ml (33%), 0,3M	0-80	60	/	/	/	10,5

Tableau 2 : Suite paramètres de dépôts de CdS.