

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

Université 20 août 1955-Skikda



Faculté des Sciences

Département de Physique

## Thèse de Doctorat LMD

Filière: Physique - Spécialité: Physique du rayonnement

Présentée par

**M<sup>me</sup> Sourya SIOUANE**

Thème :

Elaboration, par méthode chimique, et caractérisation du CdZnS :

Application dans la détection des rayonnements

Soutenue le : 17/02/2024 à 17 h 00

Devant le Jury composé de:

Mr. Abdelhak CHETTAH	Prof.	Université de Skikda	Président
Mr. Abdenour KABIR	Prof.	Université de Skikda	Rapporteur
Mr. Ali HAFS	MC-A	Université d'El Tarf	Examineur
Mr. Hocine SEFARDJELLA	MC-A	Université de Skikda	Examineur

Année Universitaire : 2023/2024

## Résumé

L'effet de l'ajout du soufre et du nickel sur les propriétés physiques de couches minces CdZnS déposées sur des substrats en verre par la technique spray pyrolyse est étudié dans ce travail. Les couches minces CdZnS déposées ont été caractérisées par la diffraction des rayons x (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB), spectroscopie UV-visible et spectroscopie de photoluminescence (PL). Des mesures de la résistivité électrique et de l'épaisseur ont été aussi effectuées. La première série d'échantillons de couches minces CdZnS a été déposée avec des concentrations du soufre allant de 0.01 à 0.025 mol/l. La deuxième série des échantillons a été déposée avec une concentration du soufre de 0.02 mol/l et des concentrations du nickel allant de 0.01 à 0.04 mol/l. Tous les dépôts ont été effectués à 500 °C, température optimale choisie et déterminée par des études antérieures. La DRX a montré que l'ajout du soufre dans la solution précurseur induit la formation du CdZnS avec une structure tétragonale avec des grains varie entre 16 et 32 nm. Par contre, l'ajout du nickel a fait disparaître progressivement le CdZnS laissant la place au NiZn<sub>3</sub>, NiCd<sub>5</sub> et NiS<sub>2</sub>. Les mesures optiques ont montré que la transmission moyenne des couches CdZnS dans le visible, en fonction de la concentration du soufre varie entre 65% et 80%. L'énergie du gap varie entre 3.53 et 3.71 eV et l'indice de réfraction vari inversement en fonction de la concentration du soufre. Les spectres de la PL montrent que la variation de l'intensité de pics de photoluminescence est en corrélation avec la concentration du soufre dans la solution précurseur. Les mesures électriques montrent que la corrélation entre la résistivité électrique et l'intensité de pics de PL, qui correspond aux lacunes du soufre doublement ionisées, confirme le rôle donneur des lacunes du soufre V<sub>S</sub>. La spectroscopie UV-visible a aussi montré qu'en fonction de la concentration du nickel ajouté, la transmission moyenne dans le visible des couches déposées varie entre 72 et 80%. La zone de forte absorption suggère la présence de trois phases différentes dans les couches minces obtenues. Les mesures de la résistance ont montrés que les couches déposées en utilisant une concentration élevée du soufre sont plus efficaces dans la détection du rayonnement UV de longueur d'onde 356 nm en comparant avec la détection du rayonnement UV de longueurs d'onde 254 nm qui vient en deuxième position.

## Mots clés

Couches minces ; CdZnS ; Spray pyrolyse ; Détection du rayonnement UV

## Abstract

The effect of the addition of sulfur and nickel on the physical properties of CdZnS thin films deposited by spray pyrolysis onto glass substrates is studied in this work. Deposited CdZnS thin films were characterized by x-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), UV-visible spectroscopy and photoluminescence spectroscopy (PL). Measurement of the electrical resistivity and the films thickness has been also done. The first series of CdZnS samples was deposited using sulfur concentrations between 0.01 and 0.025 mol/l. The second series of samples was deposited using a sulfur concentration of 0.02 mol/l and nickel concentrations between 0.01 and 0.04 mol/l. All experiments were done at a substrate temperature of 500°C. XRD patterns showed that the addition of sulfur in the precursor solution induced the formation of CdZnS with a tetragonal structure with grains size varied between 16 and 32 nm. In contrast, the addition of nickel made the CdZnS disappear progressively leaving the place for NiZn<sub>3</sub>, NiCd<sub>5</sub> and NiS<sub>2</sub>. Optical measurements showed that the mean transmittance in the visible region varied, as a function of the sulfur concentration between 65 and 80%. The band gap energy varied between 3.53 and 3.71 eV and the refractive index varied inversely as a function of sulfur concentration. PL spectra showed that the variation of the PL peak intensity correlated with the sulfur concentration in the precursor solution. Electrical measurements showed a correlation between the electrical resistivity and the PL peak intensity which correspond to the double ionized sulfur vacancies confirming the donor act of sulfur vacancies V<sub>S</sub>. UV-visible spectroscopy showed also that as a function of added nickel concentration, the mean transmittance in the visible region varies between 72 and 80%. The strong absorption zone suggested the presence of three different phases in the obtained thin films. Resistance measurements showed that the deposited films using high concentration of sulfur are more efficient in the detection of UV rays of 356 nm wavelength compared with the detection of 254 nm wavelength UV rays in the second position.

## Keywords

Thin films ; CdZnS ; Spray pyrolysis ; UV rays detection

## Sommaire

<b>Introduction</b>	i
<b>Chapitre I. Couches minces du CdZnS</b>	
<b>I.1. Les couches minces</b>	1
I.1.1. Définition d'une couche mince	1
I.1.2. Mécanisme de formation d'une couche mince	2
I.1.3. Modes de croissance d'une couche mince	3
I.1.4. Applications de couches minces	5
I.1.5. Choix de la technique du dépôt	5
I.1.6. Techniques de dépôt de couches minces	6
I.1.6.1. Méthodes de dépôt physique	7
I.1.6.2. Méthodes de dépôt chimique	10
<b>I.2. Le sulfure de zinc (ZnS)</b>	19
I.2.1. Propriétés cristallographiques du ZnS	19
I.2.2. Propriétés optiques du ZnS	20
I.2.3. Propriétés électriques du ZnS	21
I.2.4. Applications de ZnS	22
<b>I.3. Le sulfure de cadmium (CdS)</b>	22
I.3.1. Structure cristalline du CdS	23
I.3.2. Propriétés optiques du CdS	23
I.3.3. Propriétés électriques du CdS	24
I.3.4. Applications du CdS	25
<b>I.4. Le CdZnS</b>	25
I.4.1. Propriétés structurales du CdZnS	25

I.4.2. Propriétés optiques du CdZnS	26
I.4.3. Propriétés électriques du CdZnS	27
I.4.4. Applications du CdZnS	27

## **Chapitre II. Paramètres du dépôt et techniques de caractérisation**

<b>II.1. Conditions expérimentales du dépôt</b>	28
II.1.1. Choix de la technique spray pyrolyse	28
II.1.2. Dispositif expérimental utilisé	28
II.1.3. Préparation des solutions sources (les précurseurs)	29
II.1.4. Dépôt des couches minces de CdZnS	30
<b>II.2. Techniques de caractérisation</b>	30
II.2.1. Diffraction des rayons x (DRX)	31
II.2.2. Microscopie électronique à balayage	35
II.2.3. Spectroscopie UV-visible	38
II.2.4. Spectroscopie de photoluminescence	41
II.2.5. Technique des quatre pointes	43
II.2.6. Profilométrie de surface	45

## **Chapitre III. Résultats et discussion**

<b>III.1. Effet de la concentration du soufre sur les propriétés du CdZnS</b>	47
III.1.1. Caractérisation par DRX	47
III.1.2. Caractérisation par spectroscopie UV-visible	51
III.1.3. Caractérisation par spectroscopie de photoluminescence	53
III.1.4. Caractérisation par la technique des quatre pointes	54
<b>III.2. Effet de d'ajout du nickel sur les propriétés du CdZnS</b>	55

## *Sommaire*

---

III.2.1. Caractérisation structurale	55
III.2.2. Caractérisation optique	57
<b>III.3. Test de détection des rayons UV par le CdZnS</b>	61
<b>IV. Conclusion</b>	62
<b>Références</b>	65
<b>Publication parue</b>	

## Chapitre I

<b>Figure I.1 :</b> Schéma représentatif d'une couche mince sur un substrat.	1
<b>Figure I.2:</b> Schéma de la nucléation d'une couche mince :	
a) Arrivée des atomes sur un substrat. b) Morphologie du substrat.	2
<b>Figure I.3:</b> Schéma représentatif de la coalescence.	2
<b>Figure I.4 :</b> Croissance des couches minces :	
A) Etape après coalescence. B) Croissance.	3
<b>Figure I.5 :</b> Modes de croissance d'une couche mince.	4
<b>Figure I.6 :</b> Méthodes générales de dépôt de couches minces.	6
<b>Figure I.7:</b> Schéma conventionnel d'un pulvérisateur cathodique.	7
<b>Figure I.8 :</b> Schéma descriptif de l'évaporation sous vide.	8
<b>Figure I.9:</b> Schéma du principe de dépôt par ablation laser.	9
<b>Figure I.10:</b> Schéma du principe de la technique de dépôt par jets moléculaires.	9
<b>Figure I.11:</b> Schéma d'illustration de la technique d'électrodéposition.	11
<b>Figure. I.12:</b> Schéma représentatif d'un équipement de dépôt par bain chimique.	11
<b>Figure. I.13 :</b> Etapes de la technique SILAR.	12
<b>Figure I.14 :</b> Schéma de principe de sol-gel, (a) spin-coating (b) dip-coating.	13
<b>Figure I.15 :</b> Schéma de principe de la technique CVD.	14
<b>Figure I.16 :</b> Schéma d'un équipement de dépôt par spray pyrolyse.	15
<b>Figure I.17 :</b> Représentation des deux structures cristallines de ZnS.	20
<b>Figure I.18:</b> Structure de bandes du composé ZnS.	21
<b>Figure I.19:</b> Quelques applications du ZnS.	22
<b>Figure I.20 :</b> Représentation des deux structures cristallines du CdS	23
<b>Figure I.21 :</b> Diagramme de phase du système CdS-ZnS	26

## **Chapitre II**

<b>Figure II.1 :</b> Schéma du dispositif de la technique de spray pyrolyse.	29
<b>Figure II.2 :</b> Principe de la diffraction des rayons X.	31
<b>Figure II.3 :</b> Illustration de la largeur à mi-hauteur (FWHM) d'un pic de DRX.	33
<b>Figure II.4 :</b> Schéma des contraintes subies dans une couche mince.	34
<b>Figure II.5 :</b> Diffractomètre utilisé pour la caractérisation des couches minces CdZnS.	35
<b>Figure II.6 :</b> Ensemble des radiations pouvant être émises lors de l'interaction entre le faisceau d'électrons et l'échantillon.	36
<b>Figure II.7 :</b> Microscope électronique à balayage utilisé dans la caractérisation des couches minces CdZnS.	37
<b>Figure II.8 :</b> Photographie du spectrophotomètre Perkin Elmer UV-VIS-NIR LAMBDA 950.	38
<b>Figure II.9 :</b> Spectre typique de transmission en fonction de la longueur d'onde.	39
<b>Figure II.10:</b> Détermination du gap optique par extrapolation.	41
<b>Figure II.11 :</b> Photographie de la spectroscopie de photoluminescence.	43
<b>Figure II.12:</b> Principe de la technique des quatre pointes.	44
<b>Figure II.13 :</b> Photographie du dispositif à quatre pointes.	45
<b>Figure II.14 :</b> Mesure de l'épaisseur par un profilomètre.	46
<b>Figure II.15 :</b> Profil d'un échantillon avec une marche au milieu après remise à niveau.	46

## **Chapitre III**

<b>Figure III.1 :</b> Diffractogrammes des films CdZnS pour différentes concentration de soufre.	48
<b>Figure III.2:</b> Variation en fonction de la concentration du soufre de : a) la taille des grains. b) l'intensité des pics correspondants.	49

## *Liste des figures*

---

<b>Figure III.3 :</b> Variation de la déformation en fonction de la concentration du soufre.	50
<b>Figure III.4 :</b> Image MEB d'une couche mince Cd <sub>0.5</sub> Zn <sub>0.5</sub> S.	50
<b>Figure III.5 :</b> Spectres de transmission et de réflexion des couches minces déposées.	51
<b>Figure III.6 :</b> Tracé de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ . ( <b>Insérée :</b> Variation du gap optique en fonction de la concentration de soufre)	52
<b>Figure III.7 :</b> Indice de réfraction $n(\lambda)$ des couches minces CdZnS (Inséré: Variation de l'indice de réfraction à $\lambda=600$ nm en fonction de la concentration du soufre).	53
<b>Figure III.8 :</b> Spectres PL des couches minces Cd <sub>0.5</sub> Zn <sub>0.5</sub> S déposées.	53
<b>Figure III.9 :</b> Variation de la résistivité électrique et de l'intensité du pic PL en fonction de la concentration du soufre.	54
<b>Figure III.10 :</b> Diffractogrammes des couches minces CdZnS après l'ajout de différentes concentrations du nickel.	55
<b>Figure III.11 :</b> Evolution en fonction de la concentration du nickel ajouté de : a) la taille des grains et b) l'intensité des pics de diffraction correspondants.	57
<b>Figure III.12 :</b> Spectres de transmission optique du CdZnS après l'ajout du nickel.	58
<b>Figure III.13 :</b> Variation de la transmission moyenne dans le visible en fonction de la concentration du nickel ajouté.	58
<b>Figure III.14 :</b> Tracé en fonction de $h\nu$ de : a) $(\alpha h\nu)^{1/2}$ et b) $(\alpha h\nu)^2$ .	59
<b>Figure III.15 :</b> Résultat de l'extrapolation des trois parties linéaires du tracé de $(\alpha h\nu)^{1/2}$ en fonction de $h\nu$ .	60
<b>Figure III.16 :</b> Variation de la résistance des couches CdZnS en fonction de la concentration du soufre pour chaque longueur d'onde UV utilisée.	61

# Introduction générale

## **Introduction**

Les détecteurs des rayonnements à base de semi-conducteurs ont été largement utilisés pour leur haute résolution énergétique et leur haute densité car la probabilité d'interaction est très élevée par rapport à plusieurs détecteurs tels que les détecteurs de gaz et ils peuvent être fabriqués en petites tailles.

Pour cette raison nous n'oublions pas les semi-conducteurs de groupe II-VI qui ont connus une démarche très importante au marché mondiale où les matériaux jouent un rôle primordial dans la révolution technologique notamment dans le domaine de l'électronique et l'optoélectronique tels que les capteurs de gaz, les détecteurs biologiques, les cellules solaires, les photoconducteurs, les détecteurs rayon UV et les diodes laser à courte longueur d'onde.

Parmi ces semi-conducteurs, ceux à base du cadmium (Cd) ou du Zinc (Zn) en combinaison avec le soufre (S) ou le sélénium (Se) ou le tellure (Te). Le CdS et le ZnS sont les membres les plus populaires des matériaux semi-conducteurs de groupe II-VI et le ternaire de CdZnS est le résultat de la combinaison de ces deux semi-conducteur.

Le CdZnS est un semi-conducteur transparent de type n, avec une bande interdite variable en fonction de la composition en zinc et/ou cadmium entre 2.42 eV pour le CdS et 3.70 eV pour le ZnS. Ces propriétés intéressantes ont fait de ce matériau un candidat prometteur pour diverses applications important dans le domaine de l'électronique et l'optoélectronique. Les couches minces de CdZnS peuvent être élaborées par divers procédés de déposition tels que PVD (dépôt physique en phase vapeur) et CVD (dépôt chimique en phase vapeur). Quelle que soit la technique adoptée les films obtenus sont extrêmement sensibles aux conditions d'élaboration.

L'objectif de ce travail consiste à étudier, dans un premier temps, l'effet de la concentration du soufre dans la solution précurseur sur les propriétés physiques des couches minces CdZnS déposées par la méthode spray pyrolyse puis, dans un deuxième temps, l'effet de l'ajout du nickel sur les propriétés physiques des couches déposées toujours par la méthode spray pyrolyse.

Cette thèse, organisée en trois chapitres, s'intitule «Elaboration, par méthode chimique, et caractérisation du CdZnS : Application dans la détection des rayonnements ».

Dans le premier chapitre, nous présentons les différentes techniques d'élaboration des couches minces. Puis nous nous intéressons aux principales propriétés du sulfure de zinc (ZnS), de sulfure de cadmium (CdS) et du ternaire (CdZnS). A la fin de ce chapitre, nous allons évoquer les domaines d'application de ces matériaux.

Dans le deuxième chapitre, nous présentons le système de dépôt utilisé pour la fabrication des couches minces CdZnS dans un premier lieu. En deuxième lieu, nous décrivons les différentes techniques utilisées pour la caractérisation des couches minces CdZnS déposées.

Le troisième chapitre est essentiellement consacré la présentation et la discussion des résultats de la caractérisation structurale, morphologique, optique et électrique en fonction de la concentration du soufre pour la première série et en fonction de la concentration du nickel pour la deuxième série. Ces caractérisations ont été réalisées par différentes techniques telle que la diffraction de rayons X, la microscopie électronique à balayage, la spectrophotométrie UV-Visible, la spectroscopie de photoluminescence en plus des mesures électriques par la technique des quatre pointes et les mesure d'épaisseur par profilométrie de surface.

Finalement, une application dans la détection des rayonnements UV sera présentée avant la conclusion générale qui sera présentée pour achever ce travail.

# Chapitre I

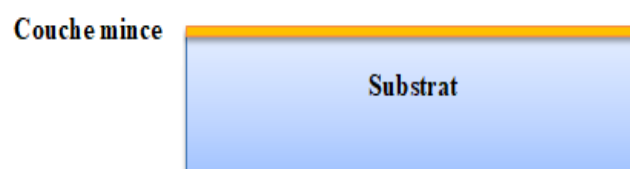
## Couches minces du CdZnS

Dans ce chapitre, nous allons présenter des généralités sur les couches minces, les différentes méthodes de leur dépôt, leurs modes de croissance et leurs principaux domaines d'application. Nous nous intéressons, ensuite, par les principales propriétés du CdZnS ainsi que les deux phases qu'il contient, en l'occurrence le ZnS et le CdS, telle que les propriétés cristallographiques, les propriétés optiques, et les propriétés électriques. Enfin, nous terminons ce chapitre par les différents domaines d'applications du CdZnS.

## I.1. Les couches minces

### I.1.1. Définition d'une couche mince

Une couche mince est une fine pellicule d'un matériau déposé sur un autre matériau, appelé "substrat" dont l'une des dimensions qu'on appelle l'épaisseur a été fortement réduite de telle sorte qu'elle varie de quelques "nm" à quelques " $\mu\text{m}$ " [1]. Typiquement, ce sont des couches de 10 à 100 nanomètres d'épaisseur. Cette faible distance entre les deux surfaces limites entraîne une perturbation de la majorité des propriétés physiques. Un tel petit nombre de couches atomiques possède des propriétés très différentes de celles du matériau massif [2].



**Figure I.1 :** Schéma représentatif d'une couche mince sur un substrat.

## I.I.2. Mécanisme de formation d'une couche mince

### a. Nucléation

Les espèces pulvérisées arrivant sur le substrat perdent leurs composantes normales au substrat de leur vitesse et sont physiquement adsorbées par la surface du substrat (Figure I.2). Ces espèces ne sont pas thermodynamiquement stables et se déplacent sur toute la surface du substrat [3].

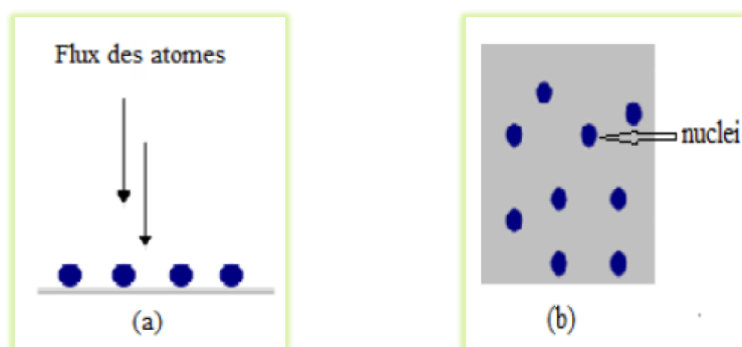


Figure I.2: Schéma de la nucléation d'une couche mince : a) Arrivée des atomes sur un substrat. b) Morphologie du substrat [4].

### b. Coalescence

Elle se caractérise par une diminution de la surface projetée des noyaux sur le substrat avec une augmentation de leur hauteur (Figure I.3). Ceci conduit à une augmentation de la

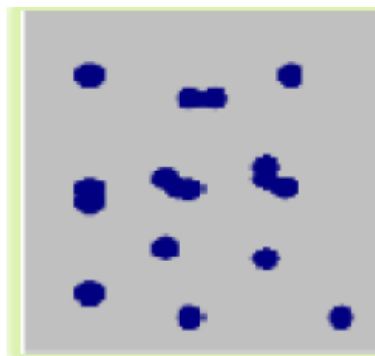


Figure I.3: Schéma représentatif de la coalescence [4].

surface non recouverte et à une reprise du mécanisme de germination (germination secondaire), qui vont à leur tour coalescer avec les îlots déjà formés. Ce mécanisme est responsable de l'augmentation de la taille des grains avec l'épaisseur du film [5].

### c. Croissance

Dans la dernière étape, les îlots commencent par se regrouper pour former des agglomérats en réduisant la surface du substrat en d'autres termes les îlots deviennent des îles (Figure I.4). Cette agglomération peut être accélérée par l'augmentation de la température du substrat qui augmentera à son tour la mobilité en surface des espèces adsorbées et la croissance des îles continue jusqu'à ce que la structure de la couche passe du type discontinu au type poreux. Peu à peu, une couche continue se forme lorsque les trous et les canaux se remplissent. Le processus de croissance d'une couche mince peut être décrit par trois types ou modèles [6].

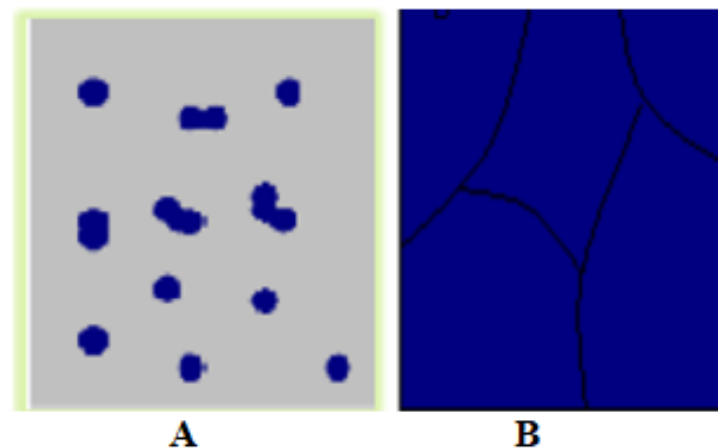


Figure I.4 : Croissance des couches minces : A) Etape après coalescence. B) Croissance [4].

### I.1.3. Modes de croissance d'une couche mince

Classiquement, on distingue trois modes de croissance [7]:

**a. Croissance 2D (dite de Frank Van Der Merve)**

Sur une face d'un cristal, les couches atomiques croissent les unes après les autres et la surface atomique reste plane au cours du dépôt (Figure I.5). On s'attend à avoir ce type de croissance lorsque l'énergie de liaison entre les atomes déposés est inférieure ou égale à celle entre la couche mince et le substrat.

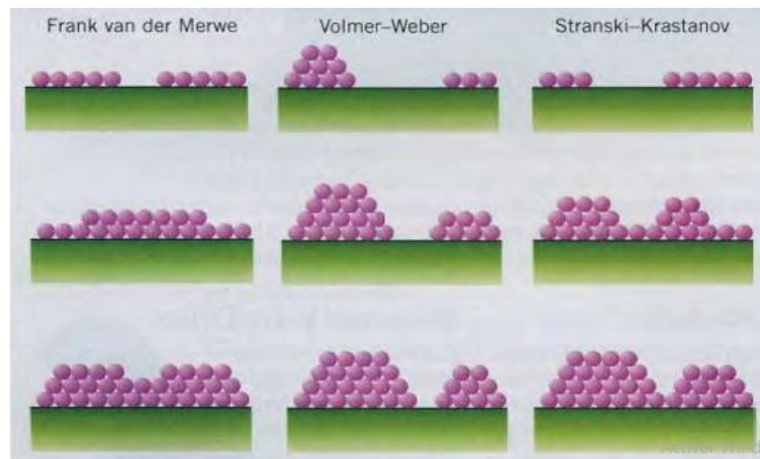


Figure I.5 : Modes de croissance d'une couche mince [7].

**b. Croissance 3D (dite de Volmer-Weber)**

Dans ce mode de croissance, des îlots se forment et c'est leur coalescence qui va former un film (Figure I.5). Ce mode de croissance aura lieu lorsque les atomes formant la couche déposée sont plus fortement liés entre eux qu'avec le substrat.

**c. Croissance mixte (Dite de Stranski-Krastanov)**

C'est une croissance qui débute comme celle de Frank Van-der-Merve (Croissance 2D) mais après quelques couches atomiques la croissance devient 3D (Figure I.5). 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. 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.

#### I.1.4. Applications de couches minces

Les couches minces ont un impact révolutionnaire dans les développements technologiques de divers domaines d'application. Parmi ces domaines, la santé, le domaine de l'énergie et les applications environnementales [8,9]. Les couches minces sont généralement définies comme des matériaux bidimensionnels avec une épaisseur allant du nanomètre au micromètre [10,11]. Les couches minces sont d'une importance technologique car elles permettent de miniaturiser les dimensions de tous les appareils [12]. Le confinement des charges électriques du fait de leurs dimensions entravées conduit à sensibiliser les matériaux aux interfaces [13]. Actuellement, le besoin des matériaux avec des propriétés ajustables et la construction d'appareils flexibles est extrêmement crucial dans le domaine de l'énergie et d'environnement pour des applications à l'échelle industrielle [14].

#### I.1.5. Choix de la technique du dépôt

Le choix de la méthode de dépôt est essentiellement conditionné par la qualité recherchée et l'usage des couches minces réalisées. Les facteurs qui conditionnent le choix d'une technique sont [2] :

- La nature du matériau à déposer.
- La vitesse de dépôt et l'épaisseur de la couche souhaitées.
- Les contraintes imposées par le substrat.
- La stœchiométrie désirée.
- L'adhérence du dépôt sur le substrat.
- La reproductibilité et le coût de réalisation.

### I.1.6. Techniques de dépôt de couches minces

Les techniques utilisées pour le dépôt de couches minces peuvent être divisées en deux groupes basés sur la nature du processus physique ou chimique du dépôt. Les méthodes physiques sont les méthodes de dépôt physique en phase vapeur, dit PVD (pour Physical Vapor Deposition), comme l'ablation laser, l'épitaxie par jet moléculaire (MBE) et la pulvérisation cathodique. Les méthodes chimiques sont les méthodes de dépôt chimique en phase vapeur, dit CVD (pour Chemical Vapor Deposition) et les méthodes de dépôt chimique en phase liquide comme la méthode de spray pyrolyse [15] et la méthode sol-gel [16]. Les différentes méthodes physiques et chimiques de dépôt de couches minces sont regroupées dans la figure I.6.

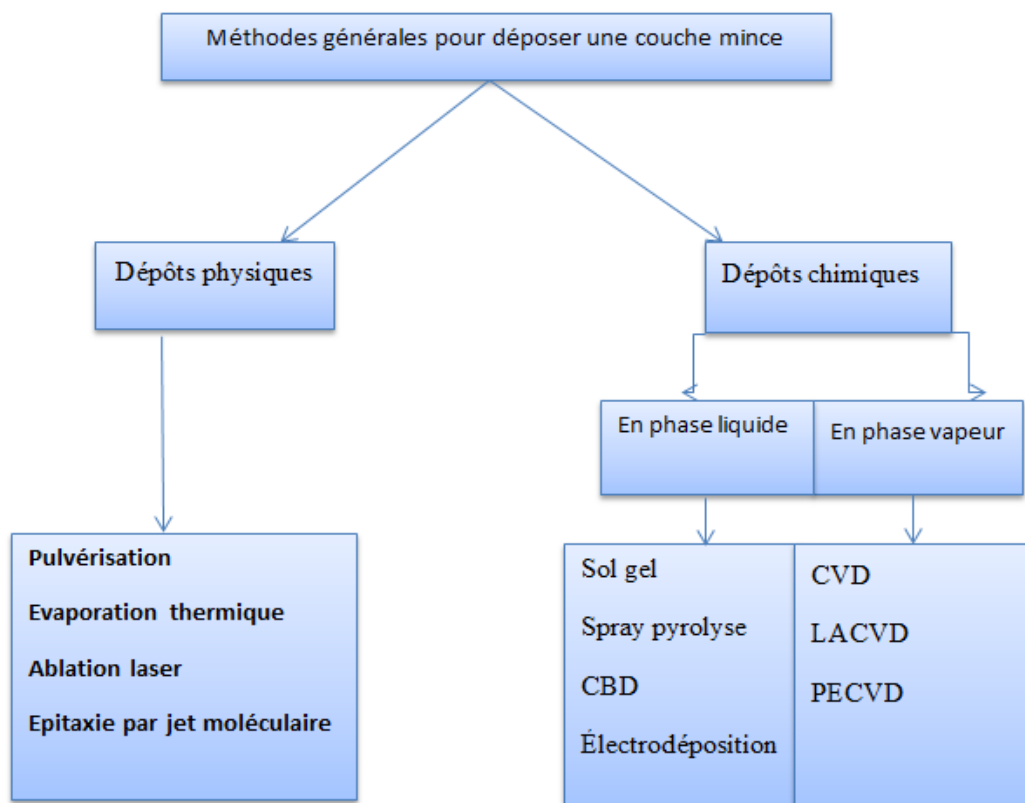


Figure I.6 : Méthodes générales de dépôt de couches minces.

### I.1.6.1. Méthodes de dépôt physique

#### a. Pulvérisation cathodique

Dans cette méthode, le substrat est mis dans une enceinte contenant un gaz (en général de l'Argon) à basse pression, dans lequel on provoque une décharge électrique (Figure I.7). Cette décharge a pour rôle d'ioniser les atomes de gaz. Les ions ainsi obtenus sont accélérés par une différence de potentiel et viennent bombarder une cathode constituée du matériau à déposer [17].

Sous l'impact des ions accélérés, des atomes sont arrachés à la cathode et sont déposés sur le substrat. Dans certains cas, on introduit dans l'enceinte en plus de l'argon un gaz qui va réagir chimiquement avec les atomes pulvérisés pour former le matériau que l'on désire obtenir. Alors, on a une pulvérisation cathodique réactive. L'avantage de la méthode de pulvérisation cathodique est de pouvoir réaliser des dépôts sous atmosphères contrôlées. Cependant, le coût trop élevé de l'installation, associé à un faible taux de productions fait de la pulvérisation cathodique une technique réservée à des applications spécifiques réduites [18].

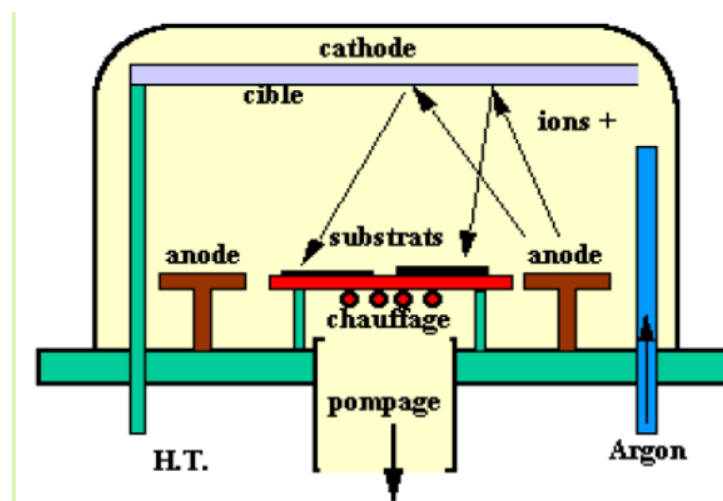


Figure I.7: Schéma conventionnel d'un pulvérisateur cathodique [19].

### b. Evaporation thermique

Le dépôt par évaporation ou par co-évaporation est très simple. Il consiste simplement à évaporer ou à sublimer, en le chauffant à haute température, le matériau à déposer dans une enceinte sous vide (pression de l'ordre de  $10^{-3}$  à  $10^{-4}$  Pa). Il existe plusieurs possibilités pour chauffer le matériau tels que l'effet joule, canon à l'électron, faisceau laser, arc électrique ou induction. Le matériau évaporé est déposé par condensation sur un substrat chauffé ou non selon les caractéristiques qu'on désire obtenir (Figure I.8).

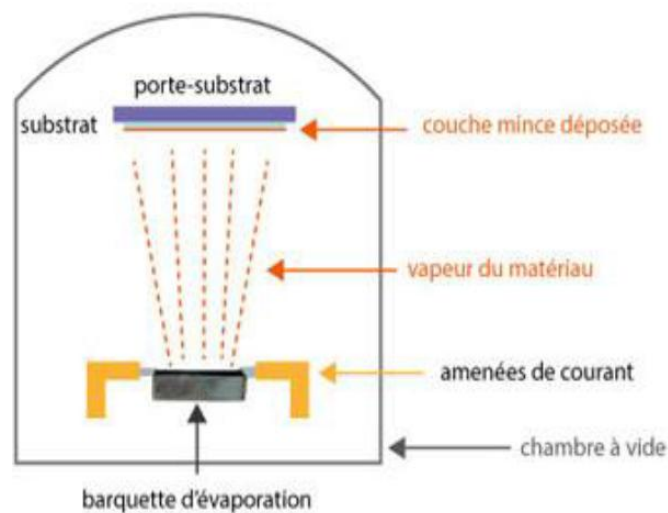
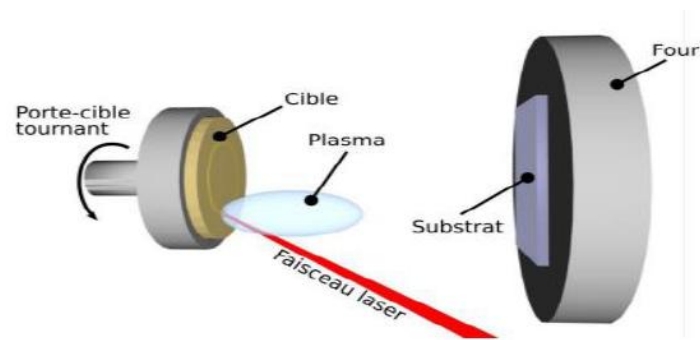


Figure I.8 : Schéma descriptif de l'évaporation sous vide.

### c. Ablation laser

Le dépôt de couches minces par ablation laser (PLD pour Pulsed Laser Deposition) est une technique relativement récente par rapport à la plupart des autres techniques [20]. Le principe de cette technique, représenté sur la figure I.9, est relativement simple. Il consiste à focaliser un faisceau laser sur une cible massive placée dans une enceinte sous vide. Les impulsions laser permettent la vaporisation de matériaux sous forme d'une plume. La plume

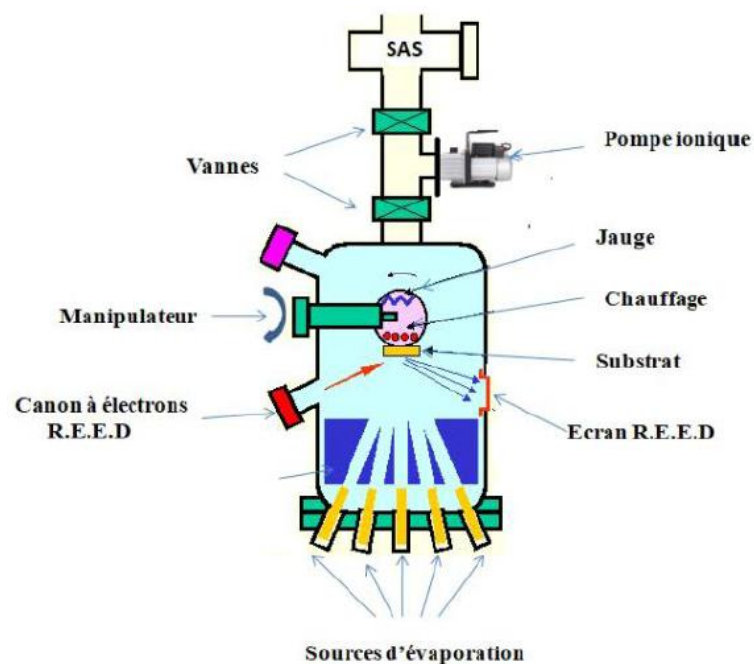
de matière ainsi éjectée perpendiculairement à la cible vient se condenser sur un substrat placé en vis à vis pour former un revêtement [21].



**Figure I.9:** Schéma du principe de dépôt par ablation laser.

#### d. Epitaxie par jets moléculaires

L'épitaxie par jets moléculaires (ou MBE pour Molecular Beam Epitaxy) est une technique qui consiste à envoyer un ou plusieurs jets moléculaires vers un substrat monocristallin préalablement choisi pour réaliser une croissance épitaxiale dans une chambre sous un vide poussé (Figure I.10).



**Figure I.10:** Schéma du principe de la technique de dépôt par jets moléculaires [25].

Elle permet de faire croître des couches nanostructurées à une vitesse d'environ une monocouche atomique par seconde. Les flux atomiques des sources à évaporer sont dirigés simultanément de façon symétrique vers le substrat où ils se condensent. Ce processus a été utilisé pour la croissance de couches minces différentes comme le CIS [22], le  $\text{CuIn}_3\text{Te}_5$  [23] et le CIGS [24]. Cependant, bien que cette méthode présente des avantages très intéressants, son système sophistiqué et son coût élevé freinent son développement industriel.

### I.1.6.2. Méthodes de dépôt chimique

#### a. L'électrodéposition

L'électrodéposition est une technique de revêtement électrochimique en phase liquide. Elle consiste à déposer un film mince sur un substrat conducteur relié par une électrode et immergé dans un bain électrolytique. La solution électrolytique est obtenue par dissolution de sels métalliques (en général des chlorures ou des sulfates) dans de l'eau dé-ionisée, en présence d'un agent complexant et d'un agent stabilisateur de pH (Figure I.11). Une différence de potentiel est appliquée à travers l'électrolyte entre une électrode et un substrat (électrode de travail), ce qui provoque le transfert des cations présents dans l'électrolyte vers la surface de la cathode pour former le dépôt métallique.

Les épaisseurs obtenues avec cette technique vont de quelques nm à plusieurs centaines de  $\mu\text{m}$ . Le contrôle de la qualité des couches minces produites par cette technique passe par l'optimisation de plusieurs paramètres, tels que la tension appliquée [26] le pH de la solution [27,28] la concentration des précurseurs et le temps du dépôt [29]. Ce procédé est largement utilisé en industrie pour les revêtements sur de grandes surfaces, comme dans l'industrie automobile, la galvanisation et l'anticorrosion.

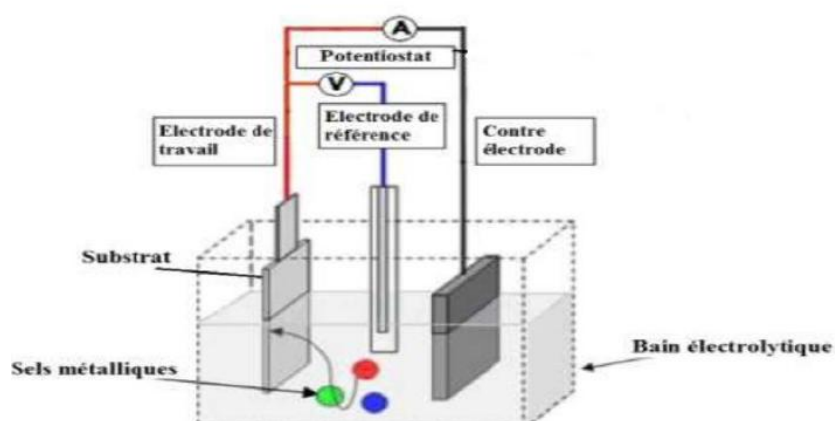


Figure I.11: Schéma d'illustration de la technique d'électrodéposition.

### b. Dépôt par bain chimique

Le dépôt par bain chimique (CBD pour Chemical Bath Déposition) se rapporte au dépôt des couches sur un substrat solide par une réaction produite dans une solution aqueuse (Figure I.12). Le dépôt par bain chimique peut se produire de deux façons selon le mécanisme de dépôt : par nucléation homogène en solution ou par hétéro nucléation sur un substrat.

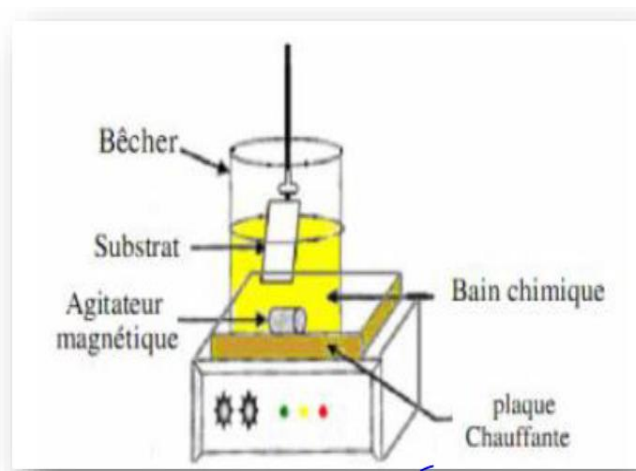


Figure. I.12: Schéma représentatif d'un équipement de dépôt par bain chimique [30].

Dans la nucléation hétérogène, les particules, ou même les ions individuels, peuvent adsorber sur le substrat. L'énergie exigée pour former une interface entre les particules et le substrat solide est souvent inférieure à celle exigée pour la nucléation homogène. La nucléation hétérogène est donc énergétiquement préférée à la nucléation homogène [30].

### c. Méthode SILAR

La technique SILAR a été introduite par Nicolaus au milieu de l'année 1980 comme une version raffinée du dépôt de bain chimique. Depuis lors, la méthode a été utilisée pour développer des couches minces de divers matériaux, y compris certains composés II-VI. Le procédé SILAR implique un dépôt chimique séquencé de couches minces à partir de solutions aqueuses de précurseurs et montré dans la figure I.13.

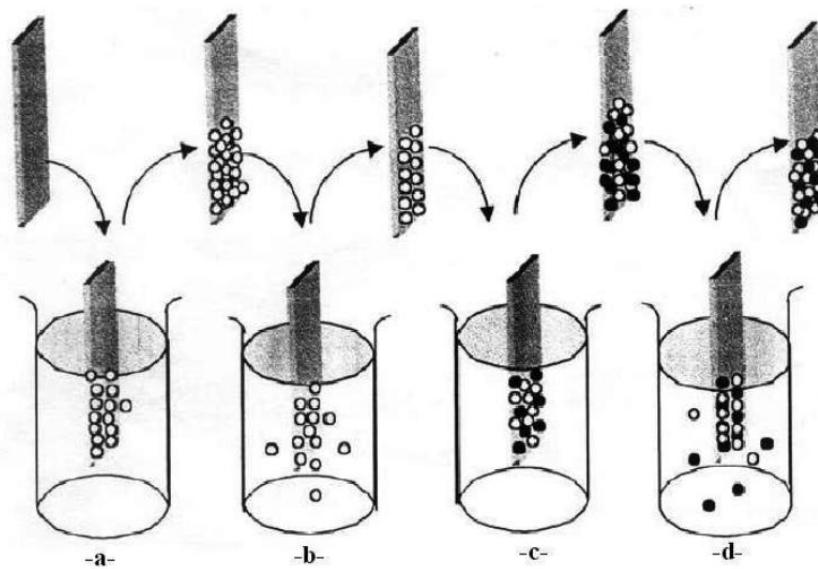


Figure. I.13 : Etapes de la technique SILAR [31]

Dans le dépôt de bain chimique classique, le substrat est immergé dans un mélange comprenant à la fois des précurseurs anioniques et cationiques. La présence des deux espèces

ioniques dans le même bécher entraîne des précipitations indésirables. D'autre part ; En SILAR, le substrat est immergé séparément dans des solutions de précurseurs anioniques et cationiques et lavé entre les avec eau distillé pour éliminer les espèces lâches. La méthode SILAR fournit un contrôle précis sur l'épaisseur et la composition des couches, ce qui est difficile dans de nombreuses autres méthodes conventionnelles [31].

#### d. Dépôt par technique sol-gel

Le procédé sol-gel est une technique de synthèse de matériaux céramiques à l'état solide sous forme de couches minces ou sous forme de poudre. Il consiste en l'hydrolyse et la condensation de Précurseurs chimiques. L'idée de base du procédé sol-gel est simple : un mélange de précurseurs liquides se transforme en un solide par une réaction chimique de type polymérisation à basse température. Deux familles de précurseurs sont fréquemment utilisées: les sels métalliques en solution aqueuse (nitrates, chlorures,...) et les métal-organiques (al oxydes, acétates,...). Le procédé sol-gel est lorsqu'un substrat est recouvert par une solution, l'évaporation du solvant provoque le rapprochement des espèces chimiques qui, ensuite, peuvent réagir entre elles pour former un film (xérogel). Les techniques les plus utilisées pour le sol-gel sont Le "spin-coating" et le "dip-coating" (Figure I.14).

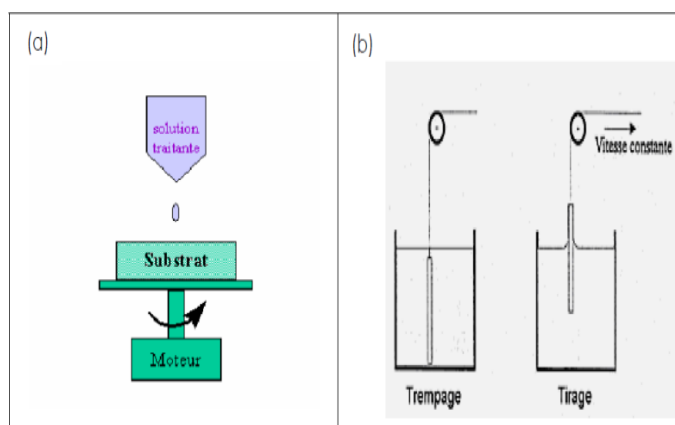


Figure I.14 : Schéma de principe de sol-gel, (a) spin-coating (b) dip-coating.

Pour le dip-coating, le revêtement de la couche sur le substrat s'effectue par tirage lent (quelques cm/min) et vertical d'un substrat immergé préalablement dans le sol de façon à y déposer une couche mince liquide qui conduirera, après évaporation du solvant, drainage du liquide en excès et polymérisation du dépôt, à un film xérogel (gel contenant encore du solvant) [32].

Pour le dépôt par Spin-coating : Le procédé de centrifugation consiste à épandre une goutte de la solution (gélifiée) sur un substrat tournant. La solution est versée au centre du substrat manuellement ou mécaniquement. Cette technique repose sur l'équilibre entre les forces centrifuges contrôlées par la vitesse de rotation du substrat et les forces de viscosité déterminées par la viscosité de la solution. Le spin-coating est utilisé pour la fabrication de couches minces inférieures à 1  $\mu\text{m}$  [33].

#### e. Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)

Le dépôt en phase vapeur chimique (CVD pour Chemical Vapor Deposition) est une méthode dans laquelle le ou les constituants d'une phase gazeuse réagissent pour former un film solide déposé sur un substrat (Figure I.15).

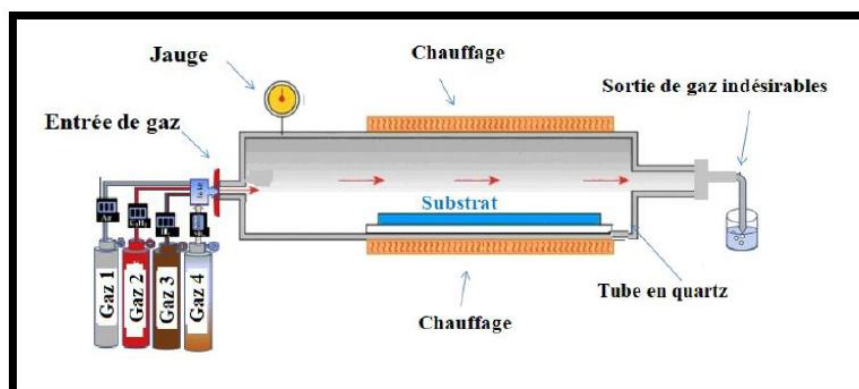


Figure I.15 : Schéma de principe de la technique CVD [34]

Les composés volatils du matériau à déposer sont éventuellement dilués dans un gaz porteur et introduits dans une enceinte où sont placés les substrats. Le film est obtenu par réaction chimique entre la phase vapeur au niveau du substrat chauffé [35].

#### f. Dépôt par spray pyrolyse

##### Définition

Le nom de la technique est composé de deux termes ; spray qui indique le jet d'un matériau sous forme de gouttelettes fines par un pulvérisateur, pyrolyse est un processus où un solide ou liquide subit sous l'effet de la chaleur et sans interaction avec l'oxygène ou tous autres oxydants, une dégradation de ses produits chimiques à des petites molécules volatiles [36].

##### Principe général du procédé spray

Une solution de différents composés réactifs est vaporisée puis projetée, à l'aide d'un atomiseur, sur un substrat chauffé (Figure I.16). La température du substrat permet l'activation de la réaction chimique entre les composés [37].

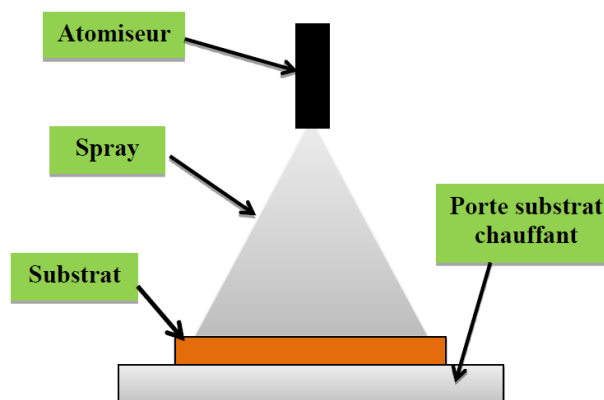


Figure I.16 : Schéma d'un équipement de dépôt par spray pyrolyse.

L'expérience peut être réalisée à l'air [38] et peut être préparée dans une enceinte (ou bien dans une chambre de réaction) sous vide [39]. La description de la formation des films par la méthode spray pyrolyse peut être résumée comme suit:

- Formation des gouttelettes à la sortie du bec.
- Décomposition de la solution des précurseurs sur la surface du substrat chauffé par réaction de pyrolyse.

### **Solutions de départ (source)**

La composition de la particule finale est déterminée par les corps dissous ou les réactifs dissous dans le dissolvant (solution de départ) selon le rapport stœchiométrique prédéterminé. Comme précurseurs, on emploie des matériaux, habituellement peu coûteux, tels que les nitrates, les chlorures et les acétates qui sont rangés dans la catégorie des réactives [40]. L'eau distillée ou l'alcool est souvent employé comme dissolvant. Dans la solution de base, il est nécessaire d'éliminer les problèmes de solubilité et de ségrégation de phase, où les différents composants se précipitent à des temps différents. Pour pallier à cela et obtenir des solutions homogènes, nous préconisons d'ajouter, pendant la préparation, une petite quantité d'acide (par exemple, nitrique) [41].

### **Génération des gouttelettes**

L'homogénéité du matériau déposé peut être déterminée à partir de la taille des gouttelettes pulvérisées et de la concentration de la solution tandis que sa morphologie peut être également déterminée par la concentration et la vitesse des gouttelettes produite par les atomiseurs [42].

### **Réaction chimique sur le substrat (dépôt)**

Quand les gouttelettes d'aérosol s'approchent de la surface du substrat chauffé, dans les conditions expérimentales appropriées, la vapeur formée autour de la gouttelette empêche le contact direct entre la phase liquide et la surface du substrat. Cette évaporation des gouttelettes permet un renouvellement continu de la vapeur, donc les gouttelettes subissent la décomposition thermique et donnent la formation de films fortement adhérents [43].

### **Influence des paramètres de dépôt sur les propriétés des couches minces**

Le dépôt de couches minces par la méthode spray pyrolyse se traduit par la pulvérisation d'une solution d'un sel de métal sur un substrat chauffé (figure I.16). L'impact des gouttelettes sur le substrat conduit à la formation de structure sous forme de disque qui subit une décomposition thermique. La forme et la taille du disque dépendent du volume de la gouttelette, la température du substrat, ... Cette section présente l'influence des principaux paramètres du spray pyrolyse sur les propriétés optiques et électriques des couches déposées.

#### **➤ Influence de la température du substrat**

Le spray pyrolyse engendre beaucoup de processus qui apparaissent ou séquentiellement. Les plus importants de ces derniers : la génération et le transport d'aérosol, évaporation du solvant, impact de gouttelette et sa propagation sur le substrat et la décomposition du précurseur. La température de dépôt est impliquée dans tous les processus susmentionnés, à l'exception dans la génération d'aérosol. En conséquence, la température de surface de substrat est le paramètre principal qui détermine la morphologie et les propriétés de la couche déposée. En augmentant la température, la morphologie de la couche peut changer d'une structure fissurée à une structure poreuse. En effet, dans beaucoup d'étude, la température de dépôt a été rapportée comme le paramètre le plus important du spray pyrolyse. Les propriétés des couches déposées peuvent être variées et par conséquent contrôlées par la

variation de la température du substrat. Par exemple les propriétés optiques et électriques des couches minces de l'oxyde de zinc sont influencées par la variation de la température du substrat [44].

Les couches déposées à partir d'une solution aqueuse d'acétate de zinc à une température du substrat de 490 °C, ont présentées la plus faible résistivité électrique due à l'amélioration de leur cristallinité. Cependant, les couches déposées à 420 °C ont montré la plus haute transmission (90-95%) dans le visible. Ceci est expliqué par la diminution de l'épaisseur des couches et a l'augmentation de l'homogénéité de la structure. Mirzapour et al. [45], ont étudié des propriétés des couches minces d'oxyde d'indium dopé au fluor en fonction de la température de dépôt, la concentration du dopant, le flux d'air et l'épaisseur du film. Ils ont trouvé que la température du substrat a une influence remarquable sur la structure des couches et que le degré de la croissance préférentielle suivant l'orientation (400) augmente avec l'épaisseur de la couche.

#### ➤ Influence de la solution du précurseur

La solution du précurseur est la deuxième variable du processus de dépôt par spray. Le solvant, le type du sel, la concentration du sel et les additifs influencent sur les propriétés physiques et chimiques de la solution du précurseur. Par conséquent, la structure et les propriétés d'un film déposé peuvent être modifiées en changeant la composition de la solution du précurseur. Chen et al. [46] ont montré que la morphologie des couches minces peut être considérablement modifiée en ajoutant des additifs à la solution du précurseur. La structure du film TiO<sub>2</sub> déposé, changeait d'une structure avec fissures en une structure réticulaire sans fissures après l'introduction de l'acide acétique dans la solution du précurseur. Le changement de la morphologie a été attribué à la modification de la chimie de la solution du précurseur. Des couches poreuse de SnO<sub>2</sub> et SnO<sub>2</sub>-Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ont été préparés en utilisant la technique de

dépôt de spray électrostatique [47]. Ces films ont été employés dans les détecteurs à hydrogène de type Taguchi. La taille de grain dans ces films poreux était dans la gamme de 1 à 10  $\mu\text{m}$ . Il a été observé que la taille des grains augmente avec une concentration plus élevée du précurseur dans le solvant d'éthanol.

Du fait que les propriétés physiques du CdZnS varient entre celles du ZnS et celles du CdS, il est judicieux de présenter les propriétés du sulfure du zinc et du sulfure de cadmium avant de présenter celle du CdZnS.

## I.2. Le sulfure de zinc (ZnS)

Le sulfure de zinc (ZnS) appartient au groupe II-VI des matériaux composés semi-conducteurs de type n. Le ZnS est un matériau très important avec un grand gap optique ( $>3.5$  eV), dont une grande utilité dans les dispositifs en couches minces ; comme les dispositifs photoluminescents et diodes électroluminescentes [48]. En outre, le ZnS est un matériau important dans les diodes émettrices en petite longueur d'onde et dans les cellules solaires à base des couches minces en hétérojonctions comme couche tampon [49]. Il y a plusieurs techniques de dépôts ont été utilisées pour préparer les couches minces de ZnS telle que la méthode de la pulvérisation, la méthode MOCVD, la technique CBD, la technique PLD, l'électrodéposition, l'évaporation sous vide, le sol gel et la méthode spray pyrolyse [50].

### I.2.1. Propriétés cristallographiques du ZnS

Le sulfure de zinc cristallise selon deux configurations principales représentées sur la (Figure I.17) l'une est cubique et l'autre est hexagonale.

- Le réseau de la blende ZnS (sphalérite, structure cubique) est une variante du réseau du silicium, puisqu'il est constitué de deux réseaux cubiques faces centrés, l'un de Zn et l'autre de S, décalés du quart de la diagonale principale.
- Le réseau de la wurtzite de ZnS (structure hexagonale) est constitué de l'alternance de plans de Zn et S, chacun présentant un arrangement hexagonal des atomes correspondants comme on peut le voir sur la (Figure I.17).

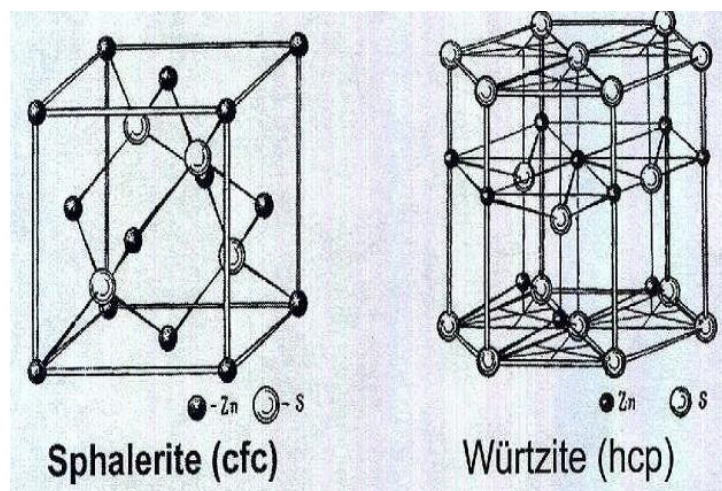


Figure I.17 : Représentation des deux structures cristallines de ZnS.

### I.2.2. Propriétés optiques du ZnS

Le Sulfure de Zinc est un semi-conducteur à gap direct, le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence est située au point G de la zone de Brillouin (Figure I.18). La bande interdite qui est de l'ordre de 3.65 eV, lui permet des transitions verticales entre la bande de valence et la bande de conduction, et aussi d'avoir des transitions radiatives. Cette valeur de bande interdite peut varier, suivant le mode de préparations et le taux de dopage, entre 3.65 et 3.7 eV. Ce dernier est possible avec des atomes comme Al, In et

Mn, donne un comportement de type n. La transparence optique du ZnS dans les régions visibles et proche de l'infrarouge du spectre solaire est une conséquence de son large gap ( $E_g = 3.65$  eV), le seul fondamental d'absorption de ZnS se situant de l'ultraviolet [51].

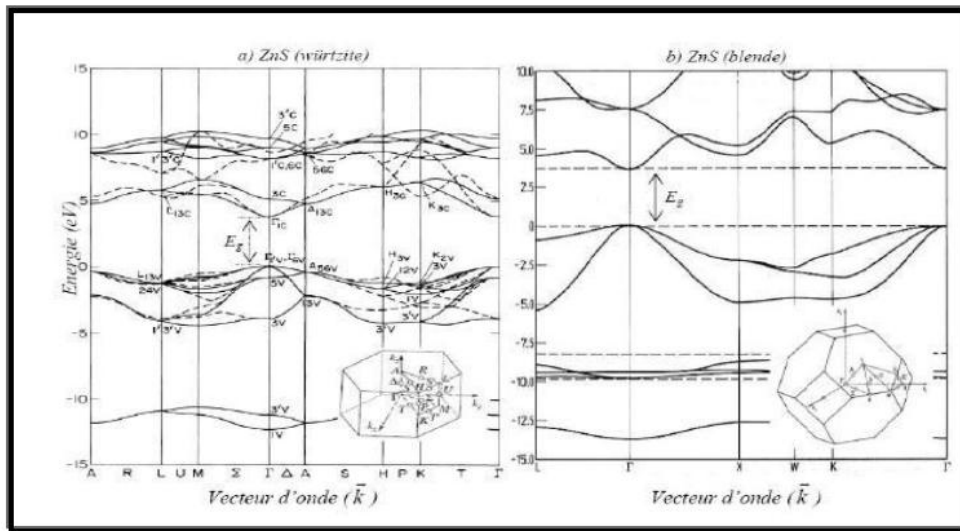


Figure I.18: Structure de bandes du composé ZnS.

### I.2.3. Propriétés électriques du ZnS

En général, le ZnS est un semi-conducteur de type n, l'origine de la grande conductivité des couches de sulfure du zinc pures est due à la forte concentration en porteurs (électrons) étant donné que la mobilité dans ces couches est considérablement plus faible que celle en volume du matériau correspondant. La forte concentration en électrons est attribuée à la déviation par rapport à la stœchiométrie (ou défauts dans la structure). La déviation à la stœchiométrie peut être due aux vacances d'anions ou à un excès de cations en position interstitielle. La nature exacte des défauts de structure dans la plupart des cas est encore incertaine [52].

### I.2.4. Applications de ZnS

Le sulfure de zinc présente un ensemble de propriétés physiques susceptibles de donner lieu nombreuses applications, dans le domaine de l'électronique et de l'optoélectronique par exemple. Des applications représentatives des matériaux à base de ZnS sont décrites sur la figure I.19. D'après cette figure, les applications principales du ZnS sont dans les conducteurs transparents, les photo-détecteurs UV, les dispositifs luminescents et les catalyse [53].

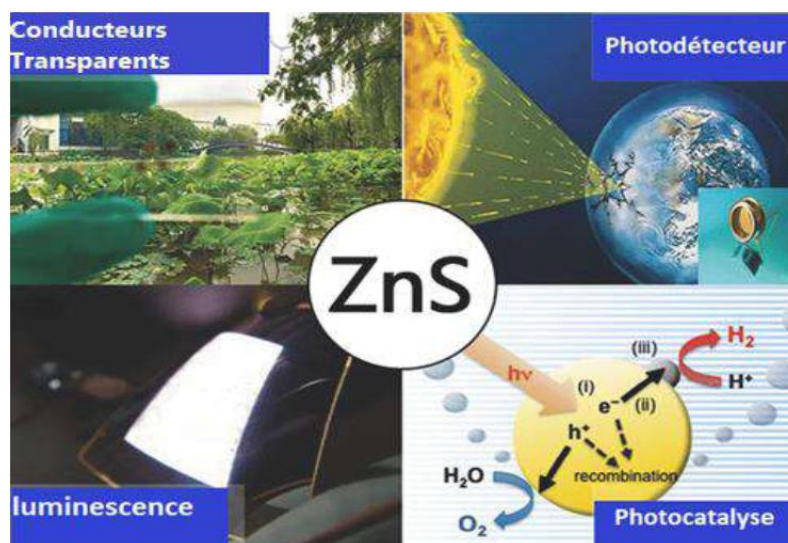


Figure I.19: Quelques applications du ZnS.

### I.3. Le sulfure de cadmium (CdS)

Le CdS, appartenant au groupe II-VI est un semi-conducteur important de type n qui a, à température ambiante, une résistivité électrique assez élevée permettant de l'utiliser comme une couche tampon très mince dans les cellules solaires photovoltaïques poly cristallines bien connues tels que, CdTe et CIGS. La structure de la cellule solaire basée sur le CdS montre une meilleure captivité optique et des rendements élevés [54].

### I.3.1. Structure cristalline du CdS

Le sulfure de cadmium est un semi-conducteur qui cristallise dans deux types de structures : La structure cubique zinc blende de la sphalérite et la structure hexagonale de la wurtzite (figure I.20). Toutes les deux, se caractérisent par une disposition tétraédrique des atomes. La structure du type blende est une structure cubique à faces centrées (cfc) dont la maille primitive contient 4 cations ( $\text{Cd}^{2+}$ ) et quatre anions ( $\text{S}^{2-}$ ) [55]. Chaque espèce d'un constituant est entourée à égale distance par quatre atomes de l'autre constituant. L'ensemble définit un tétraèdre régulier dont les atomes occupent les sommets [56].

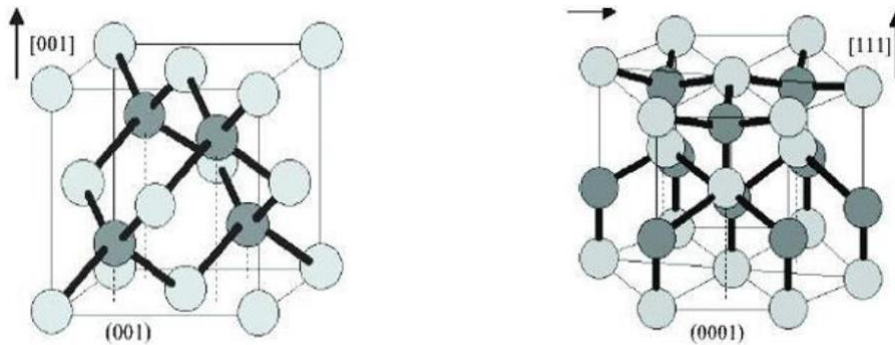


Figure I.20 : Représentation des deux structures cristallines du CdS

### I.3.2. Propriétés optiques du CdS

Le sulfure de cadmium CdS est un semi-conducteur à gap direct dont l'énergie est  $E_g = 2.5 \text{ eV}$  ( $\lambda=496\text{nm}$ ) [57]. D'après la littérature, les films CdS ont une transparence optique variant entre 60 et 90%, dans les régions visibles du spectre solaire (520-850) nm, ce qui permet de les utiliser comme des couches fenêtres dans les cellules solaires (cellules photovoltaïques) [58]. Cependant, ces films sont uniformes, ont une forte adhérence et une excellente transmission dans le spectre visible [59]. La transmission est liée directement à l'épaisseur, au gap optique et à la structure du film [60].

La nature du substrat joue un rôle important sur la transmission optique. Lee [61] 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. Elle augmente jusqu'à 70% pour les substrats de verre. Le changement de la synthèse de déposition de CdS a un effet aussi sur la taille et la forme de la structure de CdS et donc de l'énergie de gap [62].

### I.3.3. Propriétés électriques du CdS

Le CdS est un semi-conducteur de type n, avec un large gap direct c'est le matériau le plus utilisé pour les applications électroniques et optoélectroniques. On rappelle que les structures électroniques du soufre et du cadmium sont:

**Cd:** [Kr] 4d<sup>10</sup> 5s<sup>2</sup>

**S:** [Ne] 3s<sup>2</sup> 3p<sup>4</sup>

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 nature de substrat influe sur la valeur de la résistivité. Cependant, la résistivité des films CdS déposés sur des substrats en ITO est plus élevée que celle des films déposés sur des substrats en verre [63]. Le tableau I.1 regroupe quelques propriétés électriques du CdS.

**Tableau I.1 :** Quelques propriétés électriques du CdS [5].

Le gap	2.4 eV
L'affinité électronique	4.79 eV
La mobilité des trous	40 cm <sup>2</sup> /v.s
La mobilité des électrons	350 cm <sup>2</sup> /v.s

### I.3.4. Applications du CdS

Le sulfure de cadmium (CdS) dû à sa bonne transparence optique est le matériau le plus utilisé en optoélectronique. Il est employé en couche mince dans divers dispositifs [63].

Le CdS est utilisé principalement dans les pigments, notamment les pigments fluorescents (couleur de projection TVs et les matériaux d'écran laser), comme colorant pour les textiles, le papier, le caoutchouc, les plastiques, les verres et les émaux (décorations). Il est également utilisé dans l'industrie électronique (transistors à effet de champ), dans le domaine de l'optoélectronique : diodes luminescentes, détecteurs optiques, filtres optiques, cellules photoélectriques, détecteurs nucléaires de rayonnement, teinture et décoration, ...

## I.4. Le CdZnS

Les alliages ternaires CdZnS des composés *II-VI* sont des résultats de la combinaison des semi-conducteurs CdS et ZnS. Ils ont un grand intérêt pour les chercheurs à cause de leurs performances supérieures, leur grande stabilité et leurs gaps accordables comme indiqué dans les sections précédentes. Toutes ces propriétés sont fortement demandées pour les diodes émetteurs de lumière (LEDs) [64,65] et les dispositifs à énergie solaire [66,67]. Les couleurs d'émission des alliages ternaires CdZnS [68,69] et ZnCdSe [70-71] peuvent être effectivement contrôlées en variant la concentration de leurs constituants.

### I.4.1. Propriétés structurales du CdZnS

Le ternaire du CdZnS ont des propriétés structurales intermédiaires entre celles du CdS et celles du ZnS (Figure I.21). Par exemple, Sanap et al. [72] ont étudié les propriétés structurales du  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$  déposé par la technique CBD sur substrat de verre pour différentes concentrations de zinc ( $x = 0, 0.2, \dots, 0.8$ ). Ils ont fait l'étude de la diffraction du rayon X

pour obtenir les informations sur les propriétés structurales des couches minces de CdZnS obtenues pour différentes concentrations de zinc. Ils ont trouvé que CdZnS cristallise dans deux types de structures: La structure cubique zinc blende et la structure hexagonale de la wurtzite.

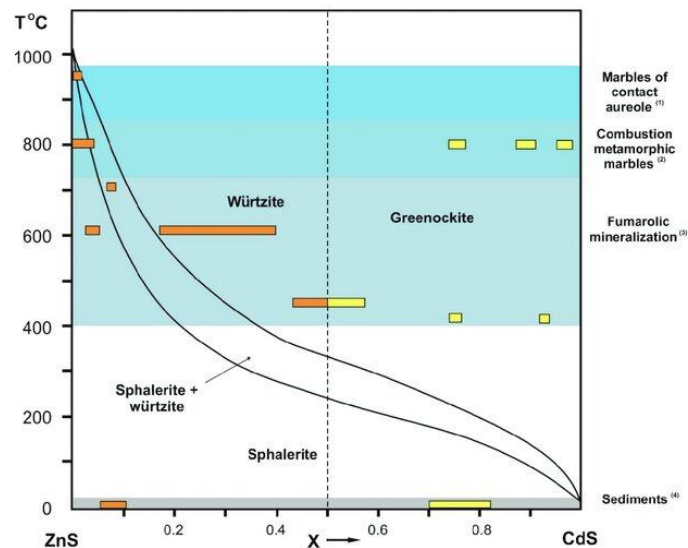


Figure I.21 : Diagramme de phase du système CdS-ZnS [73].

#### I.4.2. Propriétés optiques du CdZnS

Les propriétés optiques les plus généralement rapportées sont : le gap optique et l'énergie de la transmission. Les nombreux travaux effectués sur les couches minces du CdZnS ont montré qu'il présente un large gap optique variant entre l'énergie du gap du CdS (2.42 eV) et celle du ZnS (3.6 eV) [74]. Son indice de réfraction compris entre 2.52 et 2.55 [74]. Les couches minces CdZnS ont une transparence optique très élevée, dans les régions visibles du spectre solaire, ce qui permet de les utiliser comme des couches fenêtres dans les cellules photovoltaïques.

### I.4.3. Propriétés électriques du CdZnS

Le CdZnS est un semi-conducteur de type n. Son large gap direct le rend le matériau le plus utilisé pour les applications électroniques et optoélectroniques. Plusieurs chercheurs ont étudié les propriétés électriques des films minces de CdZnS. A titre d'exemple, l'étude des propriétés électriques du  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$  ( $x = 0, 0.2, \dots, 0.8$ ) par Sanap et al. [72] a montré que la conductivité électrique des couches minces du CdZnS a diminué de  $10^{-1}$  à  $10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$  avec l'augmentation de la concentration du Zinc. Ils ont montré aussi que la conductivité électrique augmente avec l'augmentation de la température.

### I.4.4. Applications du CdZnS

Le CdZnS a diverses propriétés physiques et chimiques. Ces propriétés peuvent recevoir de nombreuses applications dans plusieurs domaines, dont l'électronique et l'optoélectronique, comme les photoconducteurs, les détecteurs biologiques, les diodes laser à courte longueur d'onde et les cellules solaires.

Les couches minces du CdZnS sont utilisées comme des couches tampons de type n dans les cellules solaires au lieu du CdS grâce à leur large gap. Ce matériau a également entraîné une diminution de la perte d'absorption des fenêtres et a entraîné une augmentation de la tension de court-circuit  $V_{OC}$  dans les cellules solaires. Plusieurs groupes de recherches ont effectués des travaux fondamentaux sur les hétérojonctions CdZnS en utilisant comme le CuInSe<sub>2</sub> [75]; CuGaS [76] ou Cu<sub>2</sub>S [77] dans leurs procédés, le CdZnS agissant en tant qu'interface.

# **Chapitre II**

**Paramètres du dépôt et techniques  
de caractérisation**

Dans la première partie de ce chapitre, nous présentons les paramètres de dépôt des couches minces CdZnS par la méthode spray pyrolyse. Nous décrivons, dans la seconde partie de ce chapitre, les techniques de caractérisation utilisées, dans le cadre de ce travail de thèse, pour étudier l'effet de la concentration du soufre sur les propriétés structurales, optiques et électriques des couches minces CdZnS dans un premier temps ensuite, l'effet de l'ajout du nickel dans un deuxième temps.

## **II.1. Conditions expérimentales du dépôt**

### **II.1.1. Choix de la technique spray pyrolyse**

Parmi toutes ces méthodes de dépôt de couches minces, notre intérêt s'est focalisé plus particulièrement sur la technique spray pyrolyse en raison de nombreux avantages comme :

- La rapidité et la simplicité de mise en œuvre.
- Le bon contrôle de la composition chimique du matériau que l'on veut obtenir.
- La possibilité d'utiliser plusieurs produits à la fois, en particulier pour faire le dopage.
- La bonne qualité des couches minces déposées.
- Le faible coût et la possibilité de son industrialisation.
- La possibilité de déposer des couches minces sur des grandes surfaces comme les cellules solaires et les écrans plats [78].

### **II.1.2. Dispositif expérimental utilisé**

Dans le cadre de ce travail de thèse, nous avons déposé des couches minces CdZnS par la méthode spray en mode discontinu sur des substrats en verre. Le montage de cette technique a été réalisé au Laboratoire de Recherche sur la Physico-Chimie des Surfaces et Interfaces (LRPCSI) de l'université de Skikda. Le dispositif utilisé est très simple, c'est un

pulvérisateur manuel, dans lequel, nous avons mis la solution de dépôt, le pulvérisateur est fixé à une distance de 20 cm du substrat, le bec de ce dernier est orienté vers le substrat chauffé, la température de la plaque chauffante est affichée par un thermomètre à partir d'un thermocouple posé sur le substrat (Figure II.1).

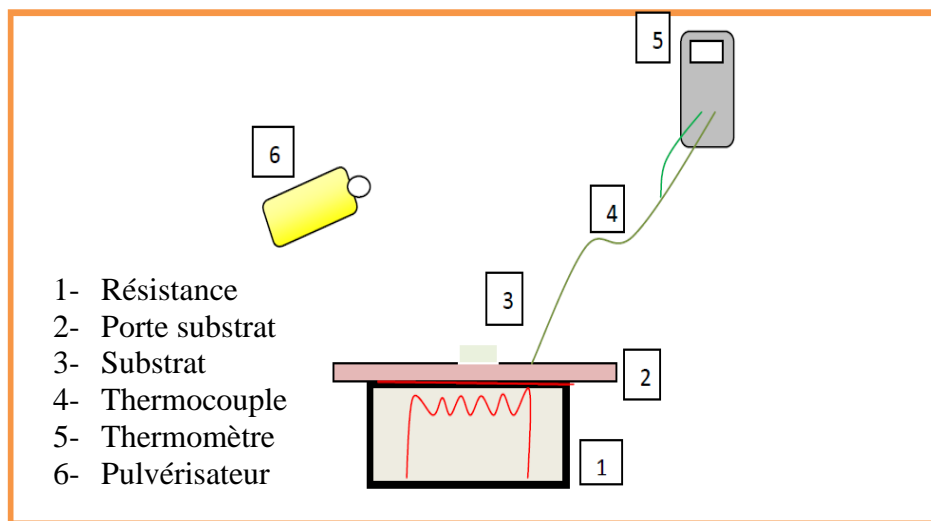


Figure II.1 : Schéma du dispositif de la technique de spray pyrolyse.

### II.1.3. Préparation des solutions sources (les précurseurs)

Avant de commencer l'étude, une recherche bibliographique a été effectuée pour sélectionner les meilleures valeurs de certains paramètres à utiliser. Tout d'abord, nous avons choisie les différents précurseurs utilisés pour les dépôts CdZnS. Dans ce travail, nous avons utilisé les solutions du chlorure de Zinc ( $ZnCl_2$ ), du chlorure de cadmium ( $CdCl_2$ ), du chlorure du nickel ( $NiCl_2$ ) et la thiourée ( $CS(NH_2)_2$ ) comme précurseurs sources du Zn, Cd, Ni et S respectivement. Ces solutions précurseur sont préparées par la dissolution de ces sels dans de l'eau distillée.

#### II.1.4. Dépôt des couches minces de CdZnS

Pour effectuer le dépôt de chaque couche mince CdZnS, le même volume  $V$  des deux solutions précurseur à base du Zn et du Cd de 0.02 mol/l chacune ont été mélangées. En suite, dans la première série, le même volume  $V$  de la solution précurseur source du soufre, avec des molarités 0.01, 0.015, 0.02 et 0.025 mol/l, a été ajouté au mélange.

Dans la deuxième série, le même volume  $V$  de la solution à base du nickel avec, des concentrations de 0.01, 0.02, 0.03 et 0.04 mol/l, est ajouté au mélange contenant 0.02 mol/l du soufre.

Chaque mélange préparé est pulvérisé, à l'aide d'un flacon de parfum, sur un substrat en verre borosilicaté chauffé à une température de 500 °C. Les gouttelettes pulvérisées sur le substrat chauffé sont d'une taille très fine. Ce qui permet l'activation de la réaction chimique entre les composés (réaction de pyrolyse).

## II.2. Techniques de caractérisation

Dans cette section, les différentes techniques de caractérisations utilisées pour l'étude de l'effet de la concentration du soufre et de l'ajout du nickel sur les propriétés structurales, optiques et électriques de couches minces CdZnS déposées sont décrits.

La caractérisation structurale est effectuée par la diffraction de rayons x (DRX) et la morphologie de surface est observée par le microscope électronique à balayage (MEB). La caractérisation optique est effectuée par la spectroscopie UV-visible et la spectroscopie de photoluminescence (PL). L'épaisseur des couches minces déposées est mesurée en utilisant un profilomètre de surface et la résistivité électrique est déterminée en utilisant la technique des quatre pointes.

### II.2.1. Diffraction des rayons x (DRX)

La diffraction de rayons x est une technique primordiale et très puissante pour étudier la qualité structurale de couches minces [79]. La longueur d'onde des rayons x est du même ordre de grandeur que la distance interatomique dans les cristaux. La structure régulière d'un cristal diffractera donc un faisceau de rayons x de même que les fentes équidistantes d'un réseau diffractent la lumière. La diffraction par rayons x est un procédé très puissant pour déterminer la structure d'un cristal et la distance interatomique [80].

#### a. Principe de la diffraction des rayons x

Le principe de la méthode repose sur la loi de Bragg [81] qui interprète le processus de la diffraction des ondes électromagnétiques sur un cristal. Comme le montre la figure II.2, l'échantillon est irradié par un faisceau monochromatique de rayons x, par exemple, raie  $K\alpha$  du cuivre ( $\lambda=0.154056$  nm), sous un angle incident  $\theta$  par rapport à la surface de l'échantillon. Dans un premier temps, la diffraction du faisceau x par les atomes du cristal produit des interférences constructives dans l'onde diffractée dès lors que la condition de Bragg est satisfaite. Cette condition dépend de la distance entre les plans réticulaires (h k l) du réseau cristallin.

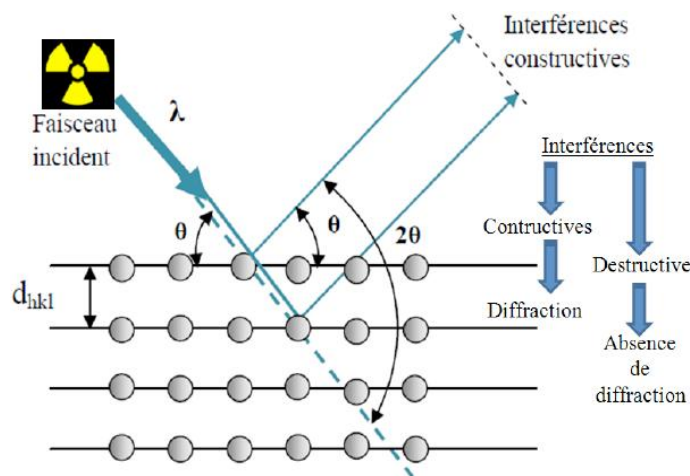


Figure II.2 : Principe de la diffraction des rayons X [82].

Ainsi, chaque famille de plans de distance interarticulaire  $d_{(h,k,l)}$  est à l'origine d'un faisceau diffracté correspondant à un angle d'incidence unique  $\theta$  selon l'expression suivant dite loi de Bragg [82] :

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (\text{II.1})$$

où

- ✓  $d_{(h,k,l)}$  : Distance entre les plans réticulaires séparant les plans de même famille (hkl).
- ✓  $\theta$  : L'angle d'incidence des RX par rapport à la surface de l'échantillon.
- ✓  $n$ : L'ordre de diffraction dans la famille des plans parallèles (hkl).
- ✓  $\lambda$  : est la longueur d'onde du faisceau X incident.

### b. Paramètres de maille

Les paramètres de maille désignent la dimension d'une maille élémentaire. Pour le système tétragonal ( $a = b \neq c$ ), dans lequel se cristallise de CdZnS, les paramètres de maille  $a$  et  $c$  sont reliés à la distance  $d_{(hkl)}$  pour une famille de plans (hkl) donnée, par la relation suivante :

$$d_{(h,k,l)} = \frac{1}{\sqrt{\frac{h^2+k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}}} \quad (\text{II.2})$$

### c. Taille des gains

La taille des grains des différents échantillons a été déterminée à partir des diffractogrammes des rayons x. La taille  $D$  des grains est calculée en utilisant la formule de Debye-Scherrer [83] :

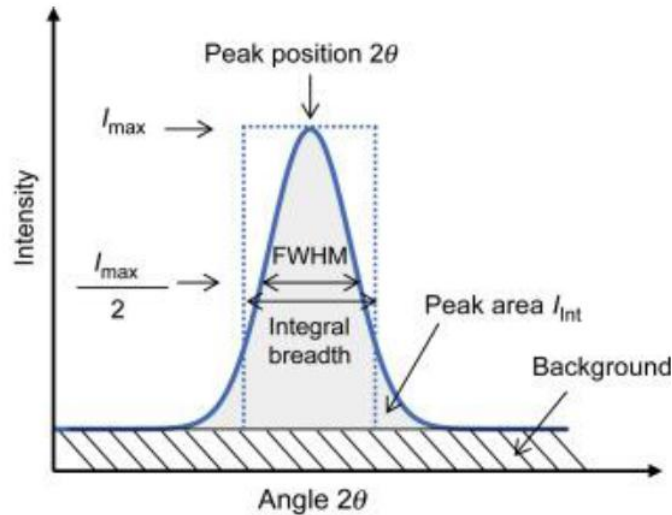
$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (\text{II.3})$$

où

$\lambda$  est la longueur d'onde des RX utilisés.

$\beta$  est la largeur à mi-hauteur (FWHM) du pic de diffraction (Figure II.3).

$\theta$  est la position du pic de diffraction considéré.



**Figure II.3 :** Illustration de la largeur à mi-hauteur (FWHM) d'un pic de DRX [82].

### c. Détermination des contraintes

Les contraintes, sont les forces internes à la matière. Si chaque cristallite est soumis à une contrainte différente, on a alors une juxtaposition de pics voisins qui se superposent. Si ces forces induisent des déformations de la maille cristalline (déformation élastique), elles vont faire varier les distances interarticulaires  $d$ , et donc décaler la position des pics. L'état de contrainte dans la couche peut être déterminé par DRX. Selon le modèle de contrainte bi-axiale, la contrainte  $\varepsilon$  suivant l'axe  $c$  perpendiculaire au plan du substrat est calculée à partir du paramètre de maille  $c$  [84]. Il existe deux types de contraintes [85]:

- Contraintes extrinsèques comme les contraintes thermiques.
- Contraintes intrinsèques comme les contraintes de cohérence et de croissance.

Dans notre étude, on s'intéresse uniquement aux contraintes de cohérence qui sont proportionnelles à la déformation exprimées par :

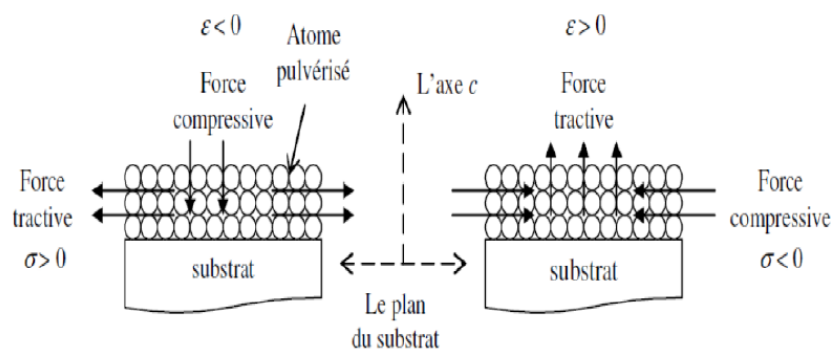
$$\varepsilon = \frac{c - c_0}{c_0} \quad (\text{II.4})$$

où

$c$  est le paramètre de maille de la couche.

$c_0$  est le paramètre de maille de référence ( $c_0 = 0.5206 \text{ nm}$ ).

Le signe de la déformation indique que la couche a subi une contrainte compressive (signe négatif) ou bien une contrainte extensive (signe positif) suivant l'orientation de la croissance de couche (Figure II.4).



**Figure II.4 :** Schéma des contraintes subies dans une couche mince [85].

#### d. L'appareillage

L'appareillage utilisé pour la caractérisation structurale de nos échantillons CdZnS est un diffractomètre de marque SmartLab Rigaku équipé d'un détecteur de marque HyPix400 (Figure II.5).



**Figure II.5 :** Diffractomètre utilisé pour la caractérisation des couches minces CdZnS.

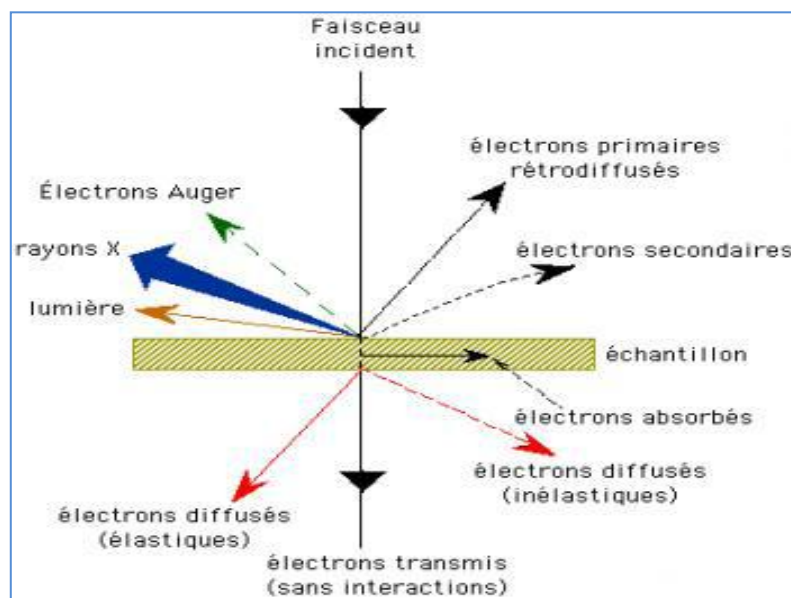
Dans ce diffractomètre, disponible à l'Institut de Physique et de Chimie des Matériaux de Strasbourg (IPCMS)-France, les rayons x sont produits à partir d'une source de radiation  $K\alpha$  d'une anticathode de cuivre ayant une longueur d'onde de 0.1541838 nm avec une tension d'accélération de 45 mV et un courant de 40 mA.

Le pas de la résolution choisi est de 0.01, les valeurs d'acquisition ( $\theta$ - $2\theta$ ) sont comprises entre  $10^\circ$  et  $60^\circ$ . A chaque fois qu'un angle vérifie la loi de Bragg, le compteur enregistre une augmentation de l'intensité réfléchi. A la fin de la collection des rayons diffractés à chaque angle, un spectre de diffraction est obtenu sur lequel figurent des pics caractéristiques de la structure étudiée. Pour l'identification des phases existantes dans l'échantillon, le spectre de diffraction obtenu est comparé à des spectres de références des phases attendues tirées des fichiers JCPDS.

## II.2.2. Microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage est une technique de caractérisation non destructive qui permet d'obtenir des renseignements sur la morphologie de l'échantillon à analyser, de son mode de cristallisation, d'estimer parfois les tailles des grains qui forment l'échantillon et d'accéder à l'épaisseur de l'échantillon par une vue latérale.

Le fonctionnement du microscope est basé sur l'émission d'électrons produits par une cathode et la détection de signaux provenant de l'interaction de ces électrons avec l'échantillon. Ces électrons qui irradient la surface de l'échantillon pénètrent profondément dans le matériau. Les électrons du faisceau vont perdre leur énergie par collisions multiples avec les atomes du matériau générant ainsi de nombreux phénomènes secondaires : réémission d'électrons et de photons, absorption d'électrons, courants induits, potentiels électriques, vibration du réseau. La figure II.6 illustre l'ensemble des radiations pouvant être émises lors de l'interaction entre le faisceau d'électrons et l'échantillon. Toutes ces radiations sont produites simultanément et rendent possibles à la fois l'observation et l'analyse de l'objet choisi [86]. En général, un microscope électronique à balayage possède 3 détecteurs : un détecteur d'électrons secondaires, un détecteur d'électrons rétro-diffusés et un détecteur de photons X.



**Figure II.6** : Ensemble des radiations pouvant être émises lors de l'interaction entre le faisceau d'électrons et l'échantillon [87].

Dans un microscope électronique à balayage, l'image est obtenue séquentiellement point par point en déplaçant le faisceau d'électrons primaires sur la surface de l'échantillon. L'image est alors reconstruite en utilisant le signal généré par les différents détecteurs pour moduler la brillance d'un tube cathodique. Le rapport entre le format de l'écran et celui de la zone balayée sur l'échantillon détermine le grandissement.

La morphologie superficielle de nos couches minces a été examinée, à l'IPCMS-France, au moyen d'un microscope électronique à balayage (MEB) fonctionnant à 3.0 kV (Figure II.7). Les échantillons analysés par MEB ont été revêtus d'une couche mince de carbone pour réduire tout effet d'accumulation de charges.



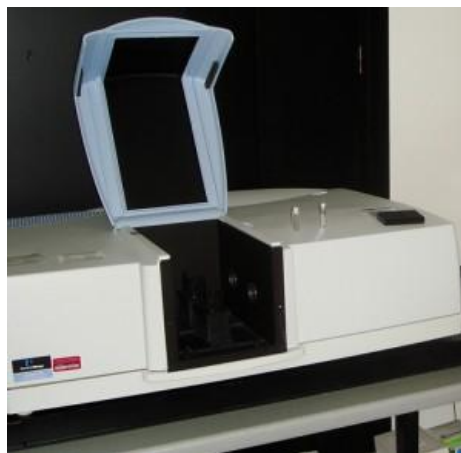
**Figure II.7 :** Microscope électronique à balayage utilisé dans la caractérisation des couches minces CdZnS.

### II.2.3. Spectroscopie UV-visible

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

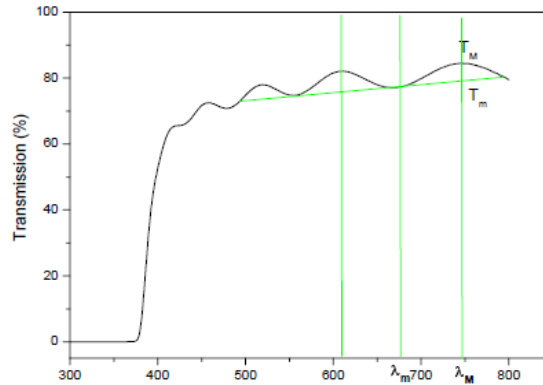
Le principe du spectrophotomètre une source constituée de deux lampes qui permettent un continuum d'émission sur toute la gamme de longueur d'onde UV-visible. Un monochromateur permet de sélectionner des longueurs d'ondes et donc de faire un balayage de la gamme en déplaçant ce monochromateur. Le faisceau de photons de longueur d'onde sélectionnée traverse un miroir qui synchronise le mouvement du monochromateur puis le faisceau traverse l'échantillon et la référence, et enfin un amplificateur permet de comparer l'intensité en sortie par rapport à l'intensité d'émission [88].

A partir des spectres UV-Visible il est possible de déterminer l'épaisseur, la valeur de la largeur de la bande interdite (le gap) et les indices optiques. Les courbes de transmission et de réflexion ont été enregistrées, au niveau de l'IPCMS-France, à l'aide d'un spectrophotomètre de marque Perkin Elmer UV-VIS-NIR de type LAMBDA 950 (Figure II.8).



**Figure II.8 :** Photographie du spectrophotomètre Perkin Elmer UV-VIS-NIR LAMBDA 950.

Le spectre obtenu représente l'évolution de la transmission en fonction de la longueur d'onde (Figure II.9). La transmission  $T$  (%) est définie comme étant le rapport de l'intensité lumineuse transmise  $I$  à l'intensité lumineuse incidente  $I_0$  [89].



**Figure II.9 :** Spectre typique de transmission en fonction de la longueur d'onde.

En exploitant ce spectre, on peut calculer l'épaisseur  $d$  des films ainsi que certaines caractéristiques optiques de la couche caractérisée: seuil d'absorption ou gap optique  $E_g$ , coefficient d'absorption  $\alpha$  et le coefficient d'extinction  $k$  et l'indice de réfraction  $n$  en utilisant la loi de Bouguer-Lambert-Beer, ou souvent appelée tout simplement la loi de Beer donnée par:

$$T(\%) = e^{-\alpha d} \quad (\text{II.5})$$

La transmission  $T = \frac{I}{I_0}$  est exprimée en % et le coefficient d'absorption  $\alpha$  en  $\text{cm}^{-1}$ .

Les coefficients d'absorption  $\alpha$  et d'extinction  $k$  sont donnés respectivement par :

$$\alpha = \frac{-1}{d} \ln T \quad (\text{II.6})$$

$$k = \frac{\alpha \lambda}{4\pi} \quad (\text{II.7})$$

où  $\lambda$  est la longueur d'onde (en nm).

L'épaisseur d'une couche mince peut être déterminée à partir du spectre de transmission en utilisant la relation suivante [90, 91] :

$$d = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{2(n_1 \lambda_2 - n_2 \lambda_1)} \quad (\text{II.8})$$

avec :

$\lambda_1$  et  $\lambda_2$  : les longueurs d'ondes de deux maxima ou minima consécutifs.

$n_1$  et  $n_2$  : les indices de réfraction de la couche aux longueurs d'onde  $\lambda_1$  et  $\lambda_2$ .

L'indice de réfraction  $n$  peut être déterminé à partir de la relation suivante [92]:

$$n = \left[ N + (N^2 - n_s^2)^{0.5} \right]^{0.5} \quad (\text{II.9})$$

avec :

$$N = 2n_s \frac{T_M - T_m}{T_M T_m} + \frac{n_s^2 + 1}{2} \quad (\text{II.10})$$

$n_s$  : l'indice de réfraction de substrat (pour le verre  $n_s = 1.38$ ).

$T_M$  : la transmission maximale.

$T_m$  : la transmission minimale.

Dans le domaine de forte absorption pour un gap direct tel que celui du ZnO, le coefficient d'absorption  $\alpha$  est relié au gap optique  $E_g$  par la relation suivante [93] :

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

où :

$A$  : une constante et  $h\nu$ , l'énergie des photons (en eV).

En traçant  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de  $h\nu$ , on peut déterminer, par extrapolation de la partie linéaire, la valeur du gap optique  $E_g$ , comme il est montré sur la figure suivant :

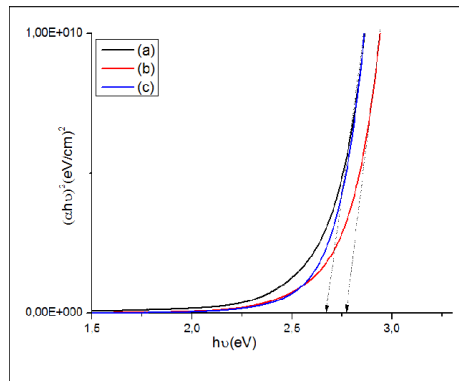


Figure II.10: Détermination du gap optique par extrapolation.

#### II.2.4. Spectroscopie de photoluminescence

La photoluminescence (PL) est un domaine qui a connu beaucoup d'expansion et de raffinement depuis les années 70 [94]. La photoluminescence est une puissante technique de spectroscopie optique permettant de caractériser les matériaux semi-conducteurs et les isolants. Son principe de fonctionnement est simple : on excite les électrons du milieu étudié à l'aide d'un rayonnement (généralement monochromatique) et l'on détecte la lumière émise par cette dernière. En général, l'énergie de la lumière émise est plus faible que celle du rayonnement utilisé pour l'excitation. En pratique, l'intensité émise par les solides est souvent très faible. Il est donc nécessaire d'utiliser un laser comme source d'excitation de même qu'un système de détection performant. La photoluminescence est un outil qui sert à étudier les niveaux énergétiques d'impuretés dans un semi-conducteur.

La spectroscopie par photoluminescence peut être utilisée pour déterminer l'énergie de la bande interdite puisque la transition la plus usuelle dans les semi-conducteurs se fait entre les bandes de valence et de conduction. Comme les signaux de photoluminescence proviennent de la recombinaison des excitons (paire électrons-trous), alors les énergies des pics des excitons libres sont plus faible que l'énergie de la bande interdite.

Quand l'électron perd son énergie par recombinaisons radiatives et se recombine avec le trou, les photons émis composent le spectre de photoluminescence. Les différentes longueurs d'onde composant du spectre PL reflètent les différents niveaux d'énergie de transitions autorisées dans le matériau. Par conséquent, un spectre PL donne des informations sur la nature des défauts présents dans le matériau (lacunes, atomes interstitiels, impuretés, ...). Pour calculer de la concentration de défauts  $N$  (en  $\text{cm}^{-3}$ ) à partir du spectre de la photoluminescence, on fait appel à la formule de SMAKULA donnée par [95] :

$$N = 1.29 \times 10^{17} \frac{n}{f(n^2 + 2)^2} \alpha W_{1/2} \quad (\text{II.12})$$

$f$  : la force d'oscillation reliée à la probabilité de la transition optique donnant l'absorption ( $f \approx 1$ ).

$n$  : l'indice de réfraction du cristal à la longueur d'onde considérée.

$\alpha$  : l'intensité maximale de la bande d'émission.

$W_{1/2}$  : la largeur à mi-hauteur de la bande d'émission exprimée en eV.

Dans le cadre de ce travail de thèse, les spectres de photoluminescence ont été enregistrés, au niveau de l'IPCMS, à température ambiante en utilisant, comme source

d'excitation, une ligne de 355 nm d'un laser Nd-YAG de fréquence triplée. Une photographie du dispositif est présentée sur la figure II.11.

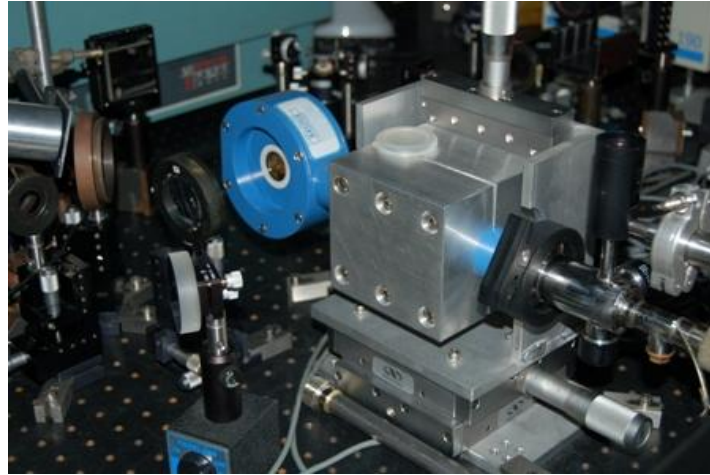


Figure II.11 : Photographie de la spectroscopie de photoluminescence.

### II.2.5. Technique des quatre pointes

La technique conventionnelle utilisée pour la mesure de la résistivité électrique est la technique dite des quatre pointes. Le principe est le suivant : quatre pointes alignées sont mises en contact avec la surface de l'échantillon à analyser (Figure II.12). Une source fournit un courant  $I$  circulant par les bornes extérieures. La tension  $V$  est mesurée aux bornes des deux pointes intérieures. L'utilisation de quatre contacts au lieu de deux, comme lors d'une mesure de résistance, permet de s'affranchir de la résistance des pointes et de ne mesurer que la résistance de l'échantillon.

Lorsque la distance  $a$  entre les bornes est très supérieure à l'épaisseur de la couche mince, i.e.  $e \ll a$ , les dimensions latérales peuvent être considérées comme infinies. Dans ce cas, un modèle bidimensionnel de la conduction est considéré et donne [96]:

$$\rho = ke \frac{V}{I} \quad (\text{II.13})$$

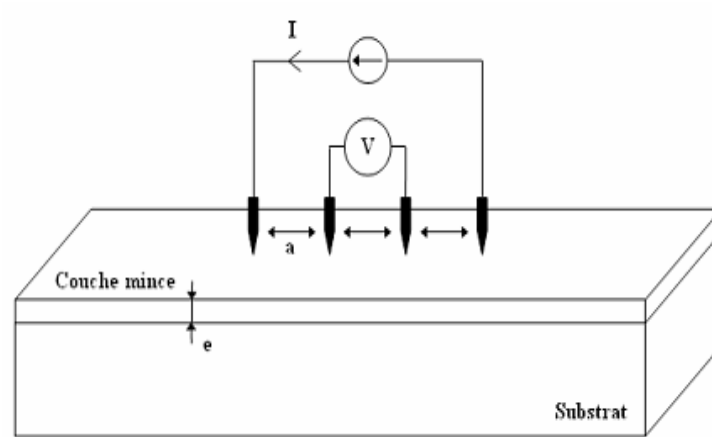


Figure II.12: Principe de la technique des quatre pointes.

En considérant une propagation cylindrique des lignes de champs dans la couche mince, le coefficient  $k$  vaut  $\frac{\pi}{\ln 2}$  [96]. En remplaçant  $k$  dans la relation II.13, l'expression de la résistivité électrique (en  $\Omega \text{ cm}$ ) devient :

$$\rho = \frac{\pi}{\ln 2} e \frac{V}{I} = 4.53e \frac{V}{I} \quad (\text{II.14})$$

Pour la détermination de la résistivité électrique  $\rho$ , nous avons utilisé un dispositif à quatre pointes de marque Jandel relié à un sourcemètre de marque Keithley 2400 (Figure II.13). Les mesures de la résistivité électrique ont été effectuées dans le Laboratoire de Recherche sur la Physico-Chimie des Surfaces et Interfaces (LRPCSI) de l'Université 20 août 1955- Skikda.



Figure II.13 : Photographie du dispositif à quatre points.

### II.2.6. Profilométrie de surface

La profilométrie de surface est une technique précise et facile pour mesurer l'épaisseur des couches minces. Pour pouvoir mesurer l'épaisseur des couches déposées, on masque une partie de notre substrat pendant le dépôt pour créer une différence de marche entre le substrat et la couche à mesurer. La différence de marche ainsi réalisée correspond à l'épaisseur d'une couche. Pour la mesurer, on utilise une technique qui consiste à effectuer le balayage entre deux points fixés de l'échantillon par un palpeur à pointe diamant en contact avec celui-ci. L'enregistrement des variations de hauteur de la pointe permet d'obtenir le profil de l'échantillon dans le plan vertical considéré [97]. Ainsi, lorsqu'une marche est créée sur un substrat revêtu d'une couche mince, c'est-à-dire lorsqu'il existe sur celui-ci une transition abrupte entre une zone de substrat nue et une zone recouverte du film (Figure II.14). L'enregistrement du profil de la marche permet alors d'évaluer l'épaisseur de la couche (Figure II.15). Dans ce travail, le profilomètre utilisé pour mesurer l'épaisseur des couches minces déposées est de marque Dektak 8 disponible au niveau de l'IPCMS-France.

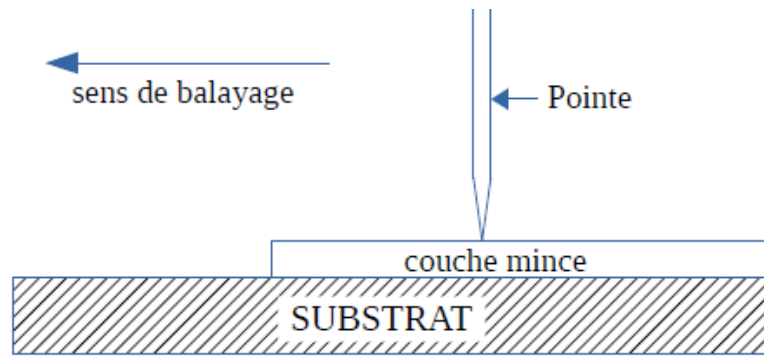


Figure II.14 : Mesure de l'épaisseur par un profilomètre.

Les bandes verticales vertes et rouges permettent de mettre à niveau le profil sachant que les deux extrémités sont au même niveau. Après cette mise à niveau, il suffit de placer une bande sur le niveau du substrat et de faire la différence entre ces niveaux sélectionnés pour obtenir l'épaisseur de la couche mince.

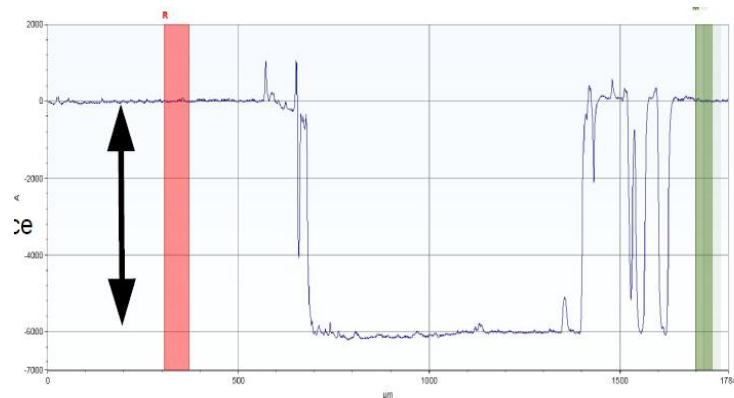


Figure II.15 : Profil d'un échantillon avec une marche au milieu après remise à niveau.

# **Chapitre III**

## **Résultats et discussion**

---

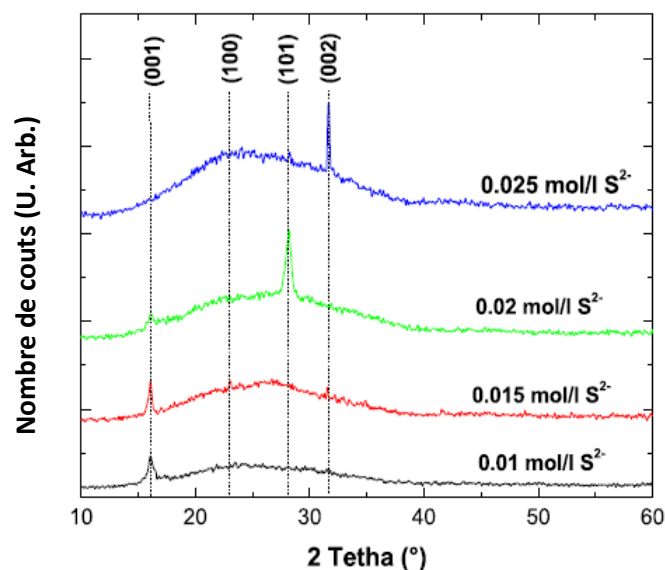
Dans ce chapitre, nous allons, dans la première partie, exposer et interpréter les principaux résultats expérimentaux concernant l'influence de la concentration du soufre dans le mélange précurseur utilisé pour déposer les couches minces du CdZnS par la méthode spray sur les propriétés structurales, optiques et électriques. La deuxième partie de ce chapitre est consacrée à l'étude de l'influence d'ajout du nickel sur les propriétés des couches minces CdZnS. A la fin de ce chapitre, une application des couches mince CdZnS dans le domaine de la détection des rayonnements UV-Visible sera présentée.

### III.1. Effet de la concentration du soufre sur les propriétés du CdZnS

#### III.1.1. Caractérisation par DRX

Nous rappelons que la caractérisation structurale par diffraction des rayons x (DRX) a été réalisée à l'aide d'un diffractomètre de marque Rigaku-SmartLab. La radiation X utilisée est la raie du cuivre de longueur d'onde égale à 1.54056 Å. La figure III.1 regroupe les diffractogrammes des couches minces CdZnS déposées par spray pyrolyse avec de différentes concentrations de soufre.

Les diffractogrammes sur la figure III.1 montrent que toutes les couches déposées présentent le même matériau  $Cd_{0.5}Zn_{0.5}S$  avec une structure tétragonale et une faible polycristallinité selon la fiche JCPDS N° 01-079-7041. On peut remarquer aussi, sur la figure III.1, que l'orientation des grains de  $Cd_{0.5}Zn_{0.5}S$  change en fonction de la concentration du soufre utilisée dans la solution précurseur. L'orientation cristallographique est (001) pour les concentrations du soufre 0.01 et 0.015 mol/l, (101) pour la concentration 0.02mol/l et (002) pour la concentration 0.025mol/l.



**Figure III.1** : Diffractogrammes des films CdZnS pour diffèrent concentration de soufre.

#### a. Taille des grains

La détermination de la taille des grains des couches minces de  $\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}$  a été effectuée par la relation II.3. La Figure III.2 présente la variation de la taille des grains orientés (001), (101) et (002) et l'intensité des pics de la DRX correspondants en fonction de la concentration du soufre. On peut voir que la taille des grains orientés (001), qui est d'environ 16 nm, reste invariante en fonction de la concentration du soufre avant de disparaître complètement lorsque la concentration du soufre est 0.025 mol/l (Figure III.2.a).

Etant donné la relation entre l'intensité des pics de diffraction est le nombre des cristallites, nous remarquons que le nombre des cristallites orientés (001) commence à diminuer lorsque la concentration du soufre est entre 0.015 et 0.02 mol/l (Figure III.2.b). Pour la concentration du soufre de 0.02 mol/l, le nombre de cristallites orientés (101) diminue (Figure III.2.b) et pas la taille (Figure III.2.a). Cette diminution est accompagnée par l'apparition de cristallites orientés (002) de 32 nm de taille lorsque la concentration on est 0.025 mol/l (Figure III.2.a).

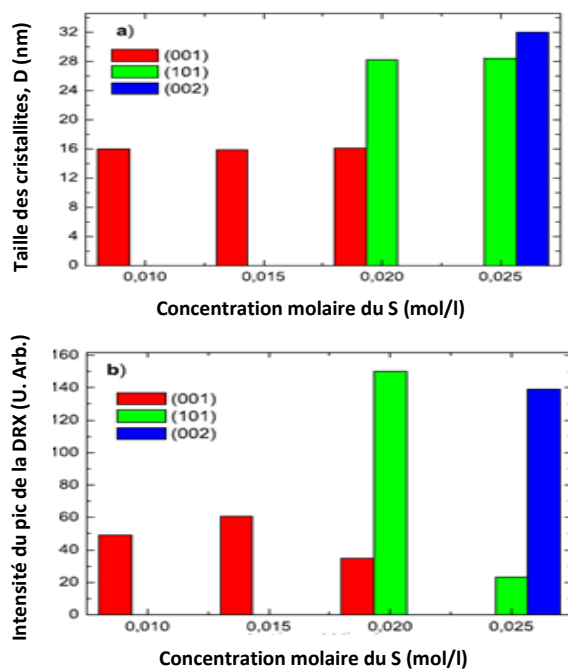


Figure III.2: Variation en fonction de la concentration du soufre de : a) la taille des grains.

b) l'intensité des pics correspondants.

### b. Contraintes internes

Les contraintes internes sont calculées à partir de la relation II.4. La figure III.3 présente la variation de la déformation en fonction de la concentration du soufre. Nous pouvons voir que la concentration du soufre dans la solution précurseur influence considérablement l'état de contrainte dans les couches minces  $\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}$  déposées. Pour la concentration du soufre de 0.01 mol/l, les couches de  $\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}$  sont soumises à une contrainte de compression qui induit une déformation de 0.9 % et pour les concentrations entre 0.01 et 0.015 mol/l, une relaxation des contraintes peut être observée, dans les couches avec une variation de déformation de  $\pm 0.02\%$ .

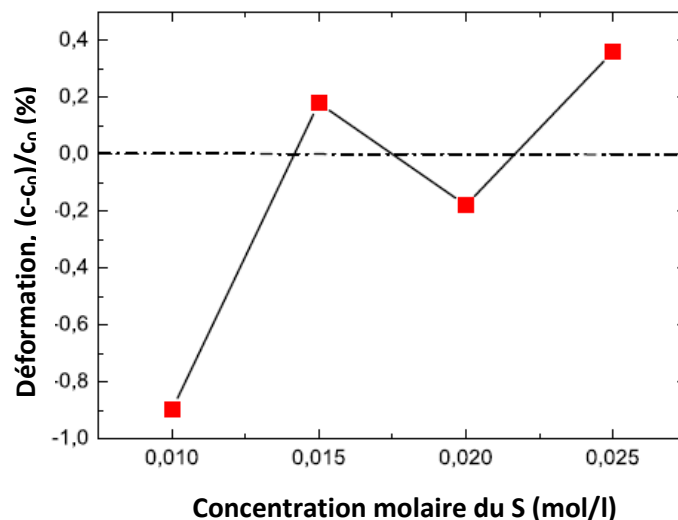


Figure III.3: Variation de la déformation en fonction de la concentration du soufre.

### c. Morphologie des couches

La figure III.4 présente une image du MEB d'une couche CdZnS déposée par spray pyrolyse. On remarque que les couches minces déposées sont formées de nanostructures de différentes dimensions. Cette non-uniformité de ces nanostructures est causée par la présence des contraintes locales dans ces couches minces [98]. Les images MEB sont en bon accord avec ceux de Bakhsh et al. [99].

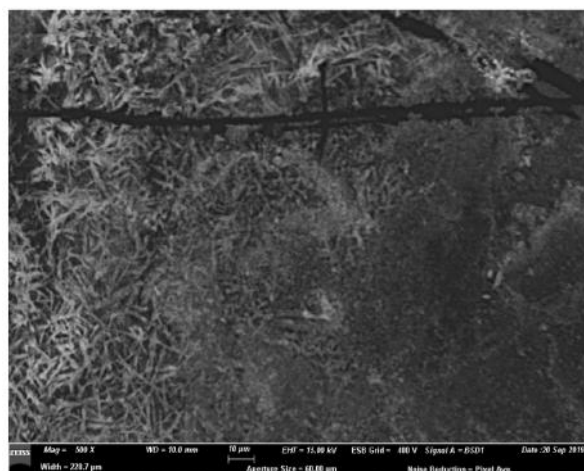


Figure III.4 : Image MEB d'une couche mince Cd<sub>0.5</sub>Zn<sub>0.5</sub>S.

### III.1.2. Caractérisation par spectroscopie UV-visible

Les spectres de la transmission et la réflexion optique des couches minces  $\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}$ , déposées par spray pyrolyse avec des différentes concentrations du soufre dans la solution précurseur, sont présentés sur la figure III.5. On remarque que la transmission varie entre 65% et 80% dans la région visible du spectre, c'est-à-dire entre 400 et 800 nm tandis que la réflexion reste inférieure à 10%. Plusieurs facteurs qui affectent sur la transmission optique des couches minces tels que l'épaisseur et les défauts.

D' autre part on observe une forte absorption autour de 345 nm correspondant au bord de l'absorption. Cette diminution rapide de la transmission pourrait être interprétée par la haute qualité cristalline des couches minces déposées.

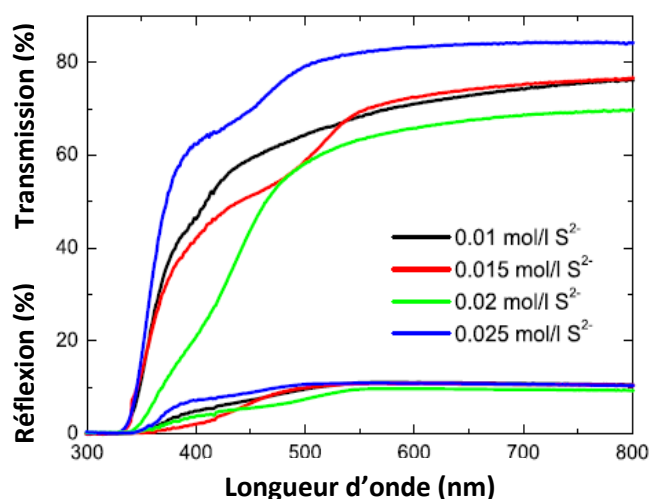
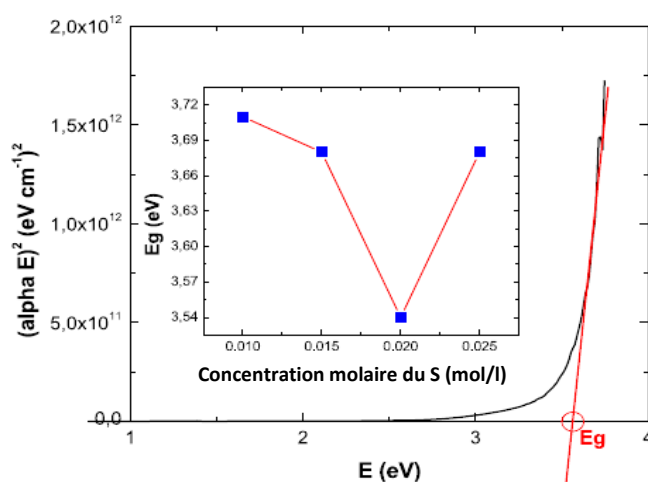


Figure III.5 : Spectres de transmission et de réflexion des couches minces déposées.

#### a. Energie de la bande interdite

L'énergie de la bande interdite (ou gap optique) des couches minces  $\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}$  a été estimée en utilisant la formule II.10 en extrapolant la partie linéaire du graphe  $(\alpha h\nu)^2$  et en déterminant l'intersection avec l'axe  $h\nu$  (Figure III.6). Il est à noter que l'épaisseur des couches déposées, utilisée pour la détermination du coefficient d'absorption  $\alpha$ , varie

alternativement autour de 350 nm. La variation du gap optique des couches minces  $\text{Cd}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{S}$  en fonction de la concentration du soufre dans la solution précurseur est insérée dans la figure III.6. On observe une diminution de l'énergie du gap optique de 3.71 jusqu'à 3.53 eV pour les concentrations du soufre de 0.01 mol/l et de 0.02 mol/l respectivement, puis augmente à 3.68 eV pour la concentration du soufre de 0.025 mol/l. Les valeurs du gap optique obtenues sont appropriées aux applications photovoltaïques et optoélectroniques. Les valeurs du gap optique de nos couches minces  $\text{Cd}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{S}$  sont en accord étroit avec celles rapportées dans [99].



**Figure III.6:** Tracé de  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de  $h\nu$ . (Insérée : Variation du gap optique en fonction de la concentration de soufre)

### b. Indice de réfraction

La figure III.7 présente la variation de l'indice de réfraction en fonction de longueur d'onde. Comme on peut le remarquer, l'indice de réfraction à la longueur d'onde 600 nm (Inséré de la figure III.7) augmente de 2.52 à 2.55 lorsque la concentration du soufre varie entre 0.01 et 0.02 mol/l puis, diminue pour atteindre 2.53 correspondant à la concentration du

soufre de 0.025 mol/l. Les valeurs de l'indice de réfraction sont en bon accord avec les résultats des travaux cités dans les références [100, 101].

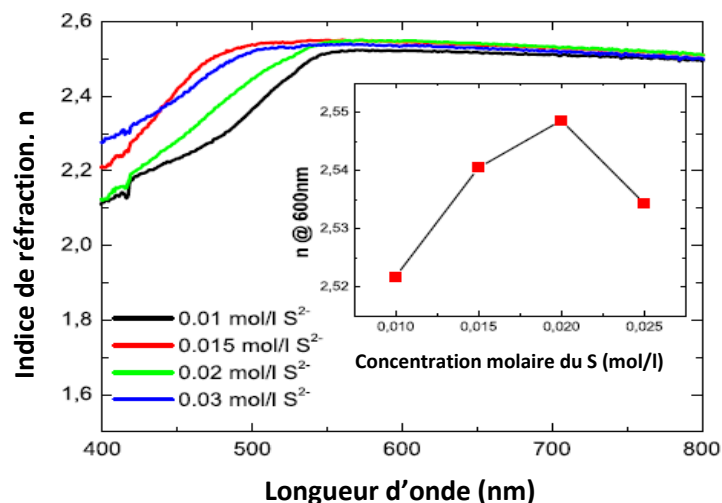


Figure III.7 : Indice de réfraction  $n(\lambda)$  des couches minces CdZnS (Inséré: Variation de l'indice de réfraction à  $\lambda=600$  nm en fonction de la concentration du soufre).

### III.1.3. Caractérisation par spectroscopie de photoluminescence

Les spectres de photoluminescence (PL) des couches minces  $\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}$  déposées en utilisant différentes concentrations du soufre, enregistrés à température ambiante en utilisant une longueur d'onde d'excitation de 355 nm, sont présentés sur la figure III.8.

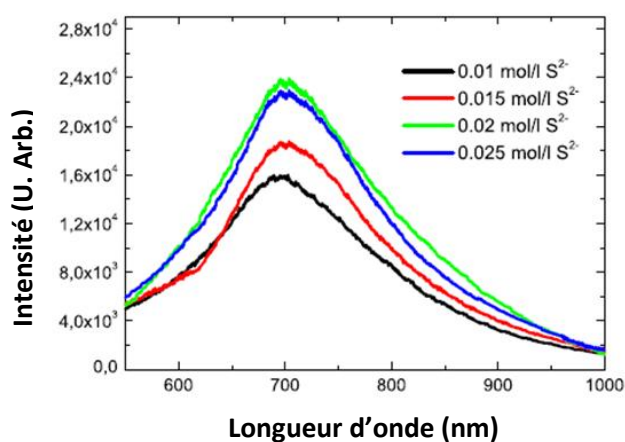


Figure III.8 : Spectres PL des couches minces  $\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}$  déposées.

Les spectres PL des couches minces déposées montrent un fort pic d'émission visible observés autour de 690 nm (1.8 eV) pour tous les films  $\text{Cd}_{0.5}\text{ZnS}_{0.5}$ . On peut voir aussi que l'intensité de ce pic de photoluminescence augmente en fonction de la concentration du soufre se stabilise à partir de 0.02 mol/l (Figure III.9). Le pic d'émission autour de 690 nm (1.8 eV) peut être attribué aux lacunes du soufre  $V_S$  du fait ce type de défaut doublement donneur se trouve à 720 nm (1.72 eV) pour le CdS et à 601 nm (2.06 eV) pour le ZnS [102]. Selon la formule de Smakula (Eq. II.12), l'intensité du pic de photoluminescence est proportionnelles à la densité des défauts  $V_S$ .

### III.1.4. Caractérisation par la technique des quatre pointes

La variation de la résistivité électrique, déterminée en utilisant la relation II.14, est tracée, sur la figure III.9, avec celle de l'intensité du pic correspondant aux  $V_S$  en fonction de la concentration du soufre.

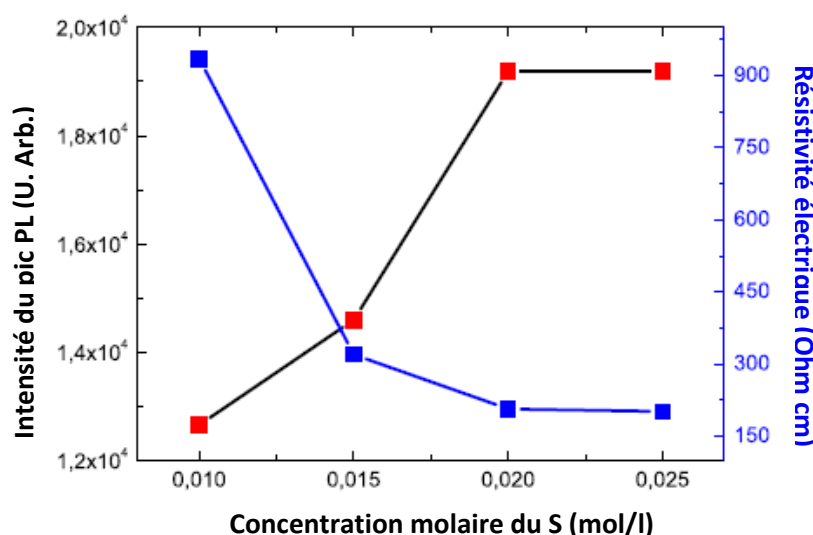


Figure III.9 : Variation de la résistivité électrique et de l'intensité du pic PL en fonction de la concentration du soufre.

Nous remarquons que la diminution de la résistivité électrique est accompagnée par une augmentation de la densité des  $V_S$ . Cette corrélation entre la densité des défauts  $V_S$  et la résistivité électrique mise en évidence le rôle de défauts donneurs du S dans la conduction électrique dans les couches minces ainsi déposées. A partir de 0.02 mol/l, la résistivité électrique se stabilise à une valeur de 200  $\Omega$  cm.

## III.2. Effet de d'ajout du nickel sur les propriétés du CdZnS

### III.2.1. Caractérisation structurale

Les diffractogrammes des rayons x obtenus après l'ajout du nickel dans la solution précurseur contenant le  $ZnCl_2$ , le  $CdCl_2$  et la thiourée (source du soufre) du même volume  $V$  et de la même concentration 0.02 mol/l sont présentés sur la figure III.10. Nous rappelons que le même volume  $V$  à base du nickel a été ajouté à la solution précurseur avec les concentrations 0.01, 0.02, 0.03 et 0.04 mol/l. Comme on peut le remarquer, l'ajout du nickel avec une concentration de 0.01 mol/l induit la formation d'autres phases avec celle du CdZnS.

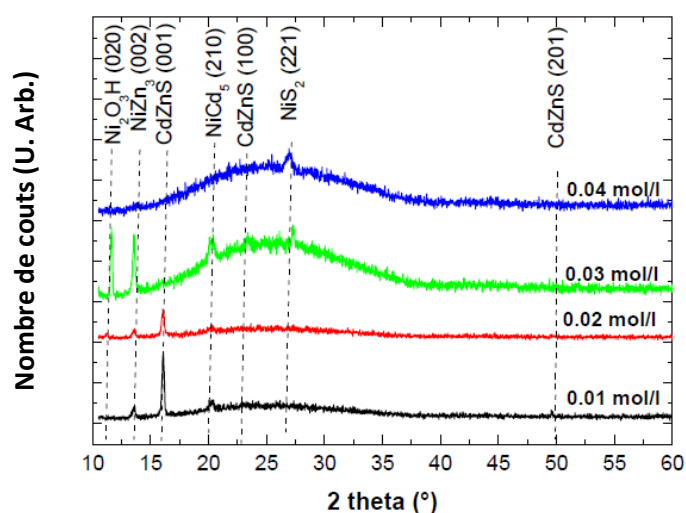


Figure III.10 : Diffractogrammes des couches minces CdZnS après l'ajout de différentes concentrations du nickel.

---

D'après les fiches JCPDS N° 01-079-7041, la phase de CdZnS est présente dans les couches déposées avec des orientations (001) et (201). Les deux autres pics de diffraction correspondent au NiZn<sub>3</sub> (002), d'après la fiche JCPDS N°47-1019 et au NiCd<sub>5</sub> (210), d'après la fiche JCPDS N°28-0191. L'ajout du nickel avec une concentration de 0.02 mol/l induit, en plus du NiZn<sub>3</sub> et NiCd<sub>5</sub>, la disparition du CdZnS (201) et la formation du Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub>H (020) selon la fiche JCPDS N°40-1179. Pour la concentration du nickel de 0.03 mol/l, le CdZnS (001) disparaît à son tour laissant la place au CdZnS (100) en plus de l'apparition du NiS<sub>2</sub> (221) selon la fiche JCPDS N°11-0099. Après l'ajout du nickel avec une concentration de 0.04 mol/l, toutes les phases disparaissent sauf le NiS<sub>2</sub> (221). Le phénomène de décomposition des matériaux par ajout d'un matériau a été prévu sur le CZTS car, d'après les calculs du premier principe, ce matériau devient instable lors de l'ajout du Mg, du Ca et du Ba [102].

#### a. Taille des grains

La figure III.11 présente la variation de la taille des grains et l'intensité des pics correspondants aux différentes phases obtenues en fonction de la concentration du nickel. Comme on peut le remarquer sur la figure III.11-a, la taille des grains des différentes phases ne dépasse pas 60 nm et elle change, fonction de la concentration du nickel ajouté, d'une phase à une autre. On peut constater que la concentration du nickel ajouté favorise la formation d'une phase sur une autre et cela induira la création de contraintes retissant la croissance des grains. Le mécanisme de réaction de formation de toutes ces phases reste compliqué et nécessite d'autres expériences pour l'éclaircir. La figure III.11-b présente l'évolution de l'intensité des pics correspondants aux phases formées en fonction de la concentration du nickel ajouté. Cette figure nous permet de suivre la formation des différentes phases si on considère la corrélation entre l'intensité d'un pic et le nombre de grain correspondants. Pour 0.01 mol/l, la phase dominante est le CdZnS (001) comparée avec celles du NiZn<sub>3</sub> et du NiCd<sub>5</sub>. Pour 0.02 mol/l, la phase CdZnS (001) commence à disparaître lorsque la phase Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub>H apparaît. Pour 0.03 mol/l, la phase CdZnS (001) disparaît

complètement laissant la place à la phase  $\text{NiS}_2$ . Pour 0.04 mol/l, seule la phase  $\text{NiS}_2$  reste. Les autres phases sont toutes disparues.

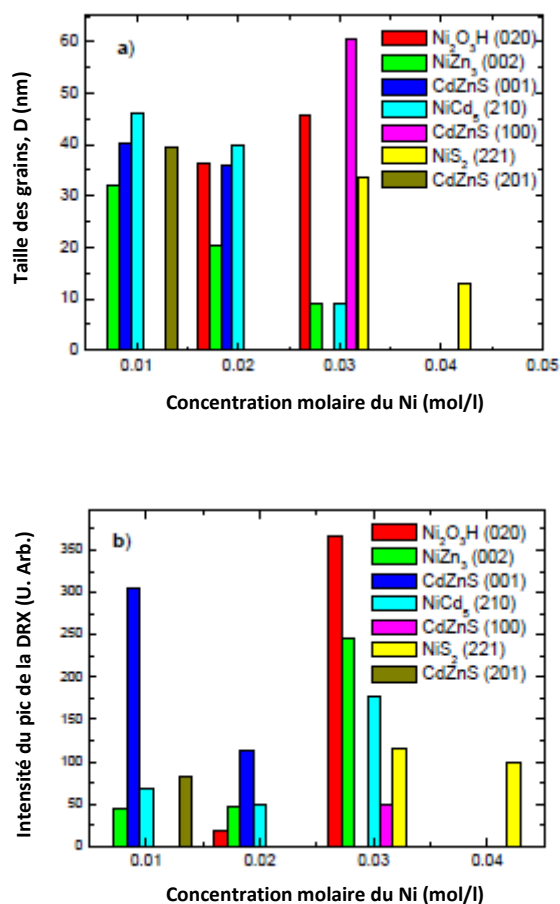


Figure III.11 : Evolution en fonction de la concentration du nickel ajouté de : a) la taille des grains et b) l'intensité des pics de diffraction correspondants.

### III.2.2. Caractérisation optique

La figure III.12 présente les spectres de la transmission optique enregistrés dans la gamme spectrale entre 300 et 800 nm. On peut remarquer que la forme des spectres de transmission varie en fonction de la concentration du nickel ajouté à la solution précurseur et aussi, en fonction des phases formées pour chaque concentration dans la zone de forte absorption. En fonction de la transmission.

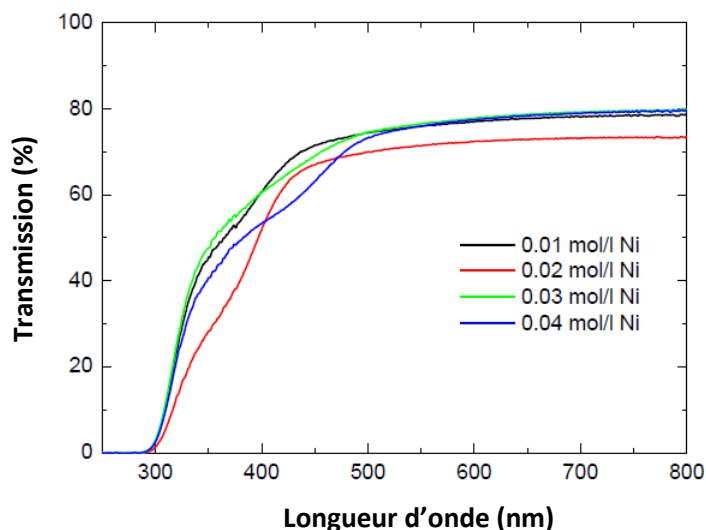


Figure III.12 : Spectres de transmission optique du CdZnS après l'ajout du nickel.

#### a. Transmission moyenne dans le visible

La transmission moyenne dans le domaine spectral entre 400 et 800 nm est présentée, en fonction de la concentration du nickel, dans la figure III.13. Cette figure montre que la transmission moyenne varie entre 72 et 80% selon les phases formées dans chaque échantillon.

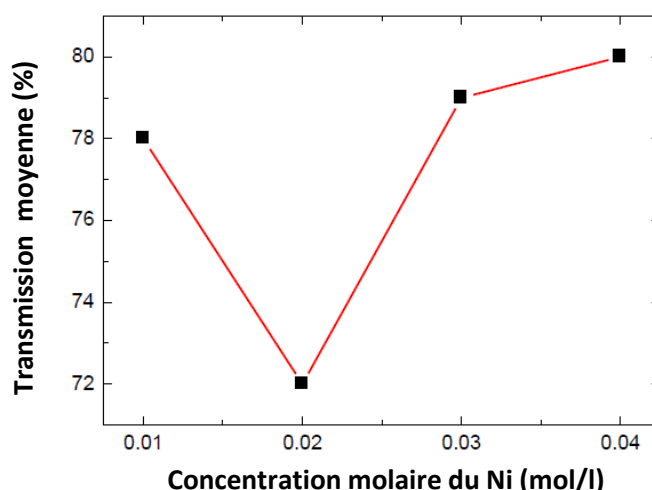


Figure III.13 : Variation de la transmission moyenne dans le visible en fonction de la concentration du nickel ajouté.

Pour la concentration du nickel 0.01 mol/l, la transmission moyenne de 78% est due principalement à la présence de la phase CdZnS car la diminution de la transmission à 72% pour la concentration du nickel 0.02 mol/l coïncide avec la diminution du pic correspondant à cette phase (Figure III.11). L'augmentation de la transmission jusqu'à 80% pour les concentrations du nickel de 0.03 et 0.04 mol/l corrèle avec l'apparition de la phase NiS<sub>2</sub> dans les couches minces déposées.

### b. Energie de la bande interdite

Du fait de la différence dans la forme des spectres dans la zone de forte absorption (Figure III.12), nous avons calculé l'énergie des transitions directes et indirectes pour chaque concentration du nickel ajouté. Un exemple du tracé de  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  et  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de  $h\nu$  est présenté sur la figure III.14.

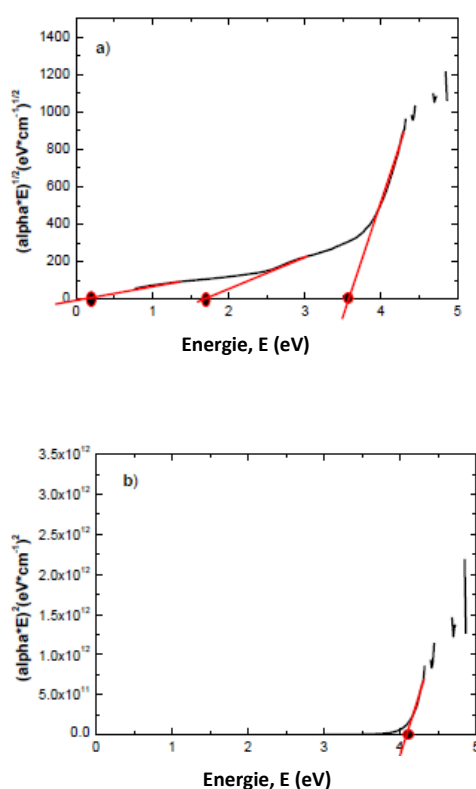


Figure III.14 : Tracé en fonction de  $h\nu$  de : a)  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  et b)  $(\alpha h\nu)^2$ .

On remarque que, contrairement au tracé de  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de  $h\nu$  (Figure III.14-b), trois parties linéaires sur le tracé de  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  en fonction de  $h\nu$  peuvent être distinguées (Figure III.14-a). Nous avons effectué l'extrapolation de ces trois parties et le résultat de cette extrapolation est présenté sur la figure III.15. D'après cette figure, les résultats de l'extrapolation de la première partie varient entre 0.1 et 0.2 eV, ceux de l'extrapolation de la deuxième partie varient entre 1.45 et 2.36 eV et ceux de l'extrapolation de la troisième partie varient autour de 3.68 eV.

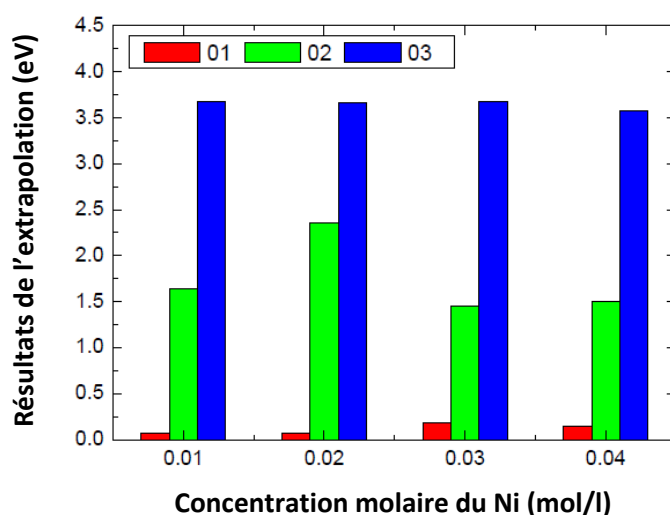


Figure III.15 : Résultat de l'extrapolation des trois parties linéaires du tracé de  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  en fonction de  $h\nu$ .

L'interprétation des résultats de l'extrapolation nécessite d'autres expériences et une série de caractérisation avec une recherche bibliographique approfondie. Par exemple, dans la littérature, Ferrer et al. [103] rapporte un gap indirect du  $\text{NiS}_2$  de 0.33 eV qui est proche du résultat de l'extrapolation de la première partie.

Les résultats inattendus de l'ajout du nickel dans la solution précurseur du CdZnS dans le but d'obtenir un matériau magnétique quaternaire rend impossible de tester l'effet du caractère magnétique dans la détection des rayonnements.

### III.3. Test de détection des rayons UV par le CdZnS

Dans cette partie, nous allons tester la capacité des couches minces CdZnS dans la détection du rayonnement ultra violet (UV). Les couches minces CdZnS utilisées sont déposées dans les mêmes conditions expérimentales décrites dans le chapitre II avec comme concentration du soufre 0.02, 0.04, 0.06 et 0.08 mol/l. Les couches déposées ont été exposées à deux longueurs d'ondes du rayonnement UV : 246 et 356 nm. La résistance a été mesurée sans rayonnement et sous rayonnement en utilisant un impédance-mètre de marque Agilent. La figure III.16 présente la variation de la résistance en fonction de la longueur d'onde de rayonnement UV utilisé pour chaque couche CdZnS.

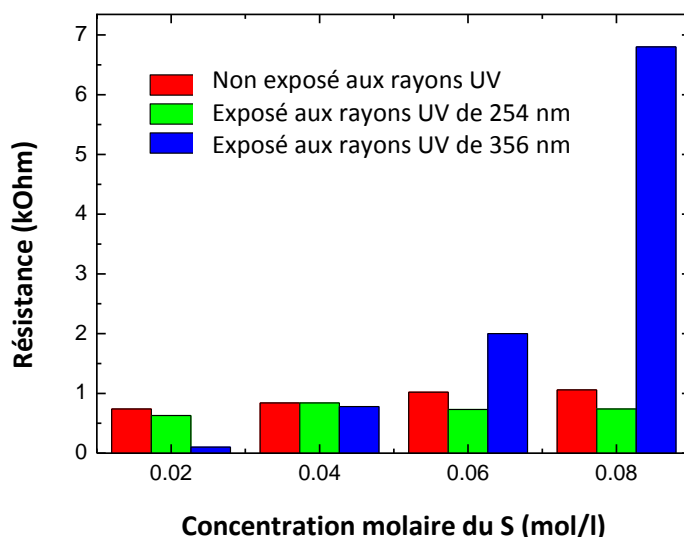


Figure III.16 : Variation de la résistance des couches CdZnS en fonction de la concentration du soufre pour chaque longueur d'onde UV utilisée.

---

Nous remarquons sur cette figure que la résistance des couches avant l'exposition au rayonnement UV reste invariante en fonction de la concentration du soufre et c'est ce qui était attendu. Lors de l'exposition des couches CdZnS au rayonnement UV de longueur d'onde 254 nm, nous remarquons que la résistance des couches reste invariante en fonction de la concentration du soufre. Elle diminue légèrement en la comparant avec celle avant exposition sauf pour la couche déposée avec une concentration du soufre de 0.04 mol/l où les deux valeurs de résistance sont presque identiques. Les résistances mesurées lors de l'exposition des couches au rayonnement UV de longueur d'onde 356 nm varient d'une manière exponentielle en fonction de la concentration du soufre. Elle est très inférieure à celle de référence pour 0.02 mol/l, proche de celle de la référence pour 0.04 mol/l et plus grande que celle de la référence pour des concentrations de 0.06 et 0.08 mol/l.

Ces résultats montrent que l'addition du soufre dans la solution précurseur rend les couches minces CdZnS plus sensible dans la détection du rayonnement UV de longueur d'onde 356 nm. Il est aussi à noter qu'après l'exposition de ces échantillons au rayonnement UV, leur couleur est devenue noire. Pour trouver une explication à ce changement de couleur, d'autres expériences seront envisagées.

# Conclusion générale

## IV. Conclusion

Dans ce travail de thèse, nous avons étudié l'influence de l'ajout du soufre et du nickel sur les propriétés physiques de couches minces CdZnS déposées par la technique spray pyrolyse.

La première série d'échantillons de couches minces CdZnS a été déposée avec des concentrations du soufre allant de 0.01 à 0.025 mol/l. La deuxième série des échantillons a été déposée avec une concentration du soufre de 0.02 mol/l et des concentrations du nickel allant de 0.01 à 0.04 mol/l. Tous les dépôts ont été effectués à 500 °C, température optimale choisie et déterminée par des études antérieures. Les échantillons ont ensuite été caractérisés du point de vue de leurs propriétés structurales par la diffraction des rayons x (DRX), morphologique par microscope électronique à balayage (MEB), optique par la spectrométrie UV-Visible et la spectroscopie de photoluminescence (PL), et électrique par la technique des quatre pointes.

La DRX a montré que toutes les couches de la première série sont du CdZnS avec une structure tétragonale avec une orientation variant en fonction de la concentration de soufre et la taille des grains varie entre 16 et 32 nm. Les couches déposées sont constituées de nanostructures non uniforme, selon le MEB, causées par la présence des contraintes. Les mesures optiques montrent que les couches de CdZnS sont transparentes dans le visible avec de transmission moyenne dans le visible qui varie entre 65% à 80%. L'énergie du gap varie entre 3.53 et 3.71 eV et l'indice de réfraction varie inversement en fonction de la concentration du soufre. Les spectres de la PL montrent que la variation de l'intensité de pics de photoluminescence est en corrélation avec la concentration du soufre dans la solution précurseur. Les mesures électriques montrent que la corrélation entre la résistivité électrique et l'intensité de pics de PL, qui correspond aux lacunes du soufre doublement ionisées, confirme le rôle donneur des lacunes du soufre  $V_S$ .

## *Conclusion générale*

---

L'ajout du nickel dans la solution précurseur a induit la formation d'autres phases outre que le CdZnS dans les couches déposées selon les résultats de la DRX. En fonction de la concentration du nickel dans la solution précurseur, des phases sont formées comme le NiZn<sub>3</sub>, le NiCd<sub>5</sub> et le NiS<sub>2</sub> avec des tailles de grains ne dépassant pas 60 nm. La spectroscopie UV-visible montre que la transmission moyenne dans le visible varie en 72 et 80% en fonction de la concentration du nickel ajouté. La zone de forte absorption suggère la présence de trois phases différentes dans les couches minces obtenues.

Pour tester la capacité à détecter le rayonnement UV des couches CdZnS, une troisième série de couches a été déposées en variant la concentration du soufre entre 0.02 et 0.08 mol/l dans la solution précurseur. Les mesures de la résistance ont montrés que les couches déposées en utilisant une concentration élevée du soufre sont plus efficaces dans la détection du rayonnement UV de longueur d'onde 356 nm en comparant avec la détection du rayonnement UV de longueurs d'onde 254 nm qui vient en deuxième position.

# Références

## Références

- [1] M. Houshmand, H. Esmaili, M. H. Zandi and N. E. Gorji, *Materials Letters*, 157 (2015) 123.
- [2] K. Ellmer. *J. App. Phys.*, 33 (2000) 17.
- [3] O. Daranfad, *Mémoire de Magister, Université Mentouri-Constantine*
- [4] Achour.Rahal, *Mémoire de magister, Université El Oued*, 2013.
- [5] Noua bouhssira, *Thèse de Doctorat, Université Constantine*, 2013
- [6] Hafri Salim. *Mémoire de Magister, Université d'Oran*, 2015.
- [7] G.B. Williamson, R.C. Smallman, *Philos. Mag.* 1 (1956) 15.
- [8] Y. Liu, C. Li, B. Li, H. Song, Z. Cheng, M. Chen, P. He, H. Zhou, *Adv. Energy Mater.* 8 (2018) 1702374.
- [9] K.R. Reddy, M. Hassan, V.G. Gomes, *Appl. Catal. A Gen.* 489 (2015) 1.
- [10] D. Yan, X. Fu, Z. Shang, J. Liu, H. Luo, *Chem. Eng. J.* 361 (2019) 853.
- [11] C.H. Ravikumar, G.V. Nair, S. Muralikrishna, D.H. Nagaraju, R.G. Balakrishna, *Mater. Lett.* 220 (2018) 133.
- [12] D. Pla, C. Jimenez, M. Burriel, *Adv. Mater. Interfaces.* 4 (2017) 1600974.
- [13] X. Chen, G. Zhang, J. Wan, T. Guo, L. Li, Y. Yang, H. Wu, C. Liu, *Adv. Elec. Mat.* 5 (2019) 1800583
- [14] G. Li, Q. Shen, Z. Yang, S. Kou, F. Zhang, W. Zhang, H. Guo, Y. Du, *Appl. Catal. B Environ.* 248 (2019) 115.
- [15] B. Benrabah, *Thèse Docteur, Université* 2010
- [16] M. K. Bendimerad, *Mémoire de Magister, Université d'U.S.T.O.M.B,*

- [17] N. Attaf, Thèse de Doctorat. Université de Constantine 2000
- [18] L. Kadri. Communication privée 2014.
- [19] A. Chennoufi, Mémoire de magister, Université Med Khider-Biskra, 2012.
- [20] N. Krstulovic, K. Salamon, O. Budimlija, J. Kovac, J. Dasovic, P. Umek and I. Capan, Appl. Surf. Sci. 440 (2018) 916.
- [21] O. Mohamed, Mémoire de Magister, Université Mohamed kheider-Biskra, 2010.
- [22] K. Yoshino, H. Yokoyama, K. Maeda, T. Ikari, J. Appl. Phys. 86 (8) (1999) 4354.
- [23] T. Mise, T. Nakada, J. Appl. Phys. 110 (1) (2011) 014504.
- [24] M. M. Islam, T. Sakurai, S. Ishizuka, A. Yamada, H. Shibata, K. Sakurai, K. Matsubara, S. Niki, K. Akimoto, J. Cryst. Growth, 311 (7) (2009) 2212.
- [25] O. Noura, Thèse de Doctorat, Université Batna 2-Mostefa Ben Boulaïd, (2021).
- [26] J. Tao, J. He, K. Zhang, J. Liu, Y. Dong, L. Sun, P. Yang, J. Chu, Mater. Lett. 135 (2014) 8.
- [27] A. Agasti, S. Mallick, P. Bhargava, J. Mater. Sci. Mater. Electron. 29 (2018) 4065.
- [28] A. Paraye, R. Sani, M. Ramachandran, N.V. Selvam, Appl. Surf. Sci. 435 (2018) 1249.
- [29] J. Tao, K. Zhang, C. Zhang, L. Chen, H. Cao, J. Liu, J. Jiang, L. Sun, P. Yang, J. Chu, Chem. Commun. 51 (2015) 10337.
- [30] H. Moualkia, Thèse de doctorat, Université de Mentouri-Constantine (2010).
- [31] Ashith VK, Gowrish K Rao, Thin Solid Films 626 (2017) 1.
- [32] S. Rahmane, Thèse de Doctorat, Université Mohamed Kheider - Biskra
- [33] M. Mostefa, Thèse de Doctorat, Université Mohamed Khider de Biskra (2014)
- [34] O. Daranféd, Thèse de Doctorat, Université Mentouri de Constantine 1, (2013).
- [35] O. Noura, Thèse de Doctorat, Université Batna 2-Mostefa Ben Boulaïd, (2021)..
- [36] E. Stauffer, Science & Justice, 43 (2003) 29.

- [37] Z. Lu, X. Chen, J. Zhou, Z. Jiang, S. Huang, F. Zhu, X. Piao and Z. Sun, *Organic Electronics*, 17 (2015) 364.
- [38] Luís. F. da Silva, J.-C. M'Peko, Ariadne C. Catto, Sandrine Bernardini, Valmor R. Mastelaro, Khalifa Aguir, Caue Ribeiro and Elson Longo, *Sensors and Actuators B*, 240 (2015) 573.
- [39] P.M. Martin, M. S. Good, Elsevier, *Thin Solid Films*, 379 (2000) 253.
- [40] K.Okuyama, I.Wuled Lenggorro, Preparation of nanoparticles via spray route, *Chemical Engineering Science*, 58 (2003) 537.
- [41] R.Schroeder, These de Doctorat, Polytechnic Institute and State University, Blacksburg VA, (2001)
- [42] S. Zerkout, Thèse de Doctorat, Université de Constantine ()
- [43] B. Corea-Lozano, Ch. Comninellis, A. De battisti, *Journal of applied electrochemistry* (1996) 83.
- [44] H.H. Afify, S.A. Nasser, S.E. Demian, *J. Mater. Sci Mate-rials in Electronics* 2(3) (1991) 152.
- [45] S. Mirzapour, S.M. Rozati, M.G. Takwale, B.R. Marathe, and V.G. Bhide, *J. Mater. Sci.*, 29(3) (1994) 700.
- [46] C.H. Chen, E.M.Kelder, P.J.J.M. van der Put, and J. Schoonman, *J. Mater. Chem.*, 6(5), (1996) 765.
- [47]H. Gourari, M. Lumbreras, R. Van Landschoot, and J. Schoonman, *Sensors and Actuators B*, 47(1–3) (1998) 189.
- [48] H. Gourari, M. Lumbreras, R. Van Landschoot, J. Schoonman, *Sensors and Actuators B*, 58(1–3) (1999) 365.

- [49] A. Djelloul, M. Adnane, Y. Lerbah, T. Sahraoui, S. Hamzaoui, Algerian Journal of Research and Technology, 1 (2016) 1.
- [50] L. Baghriche. Thèse de Doctorat, Université Constantine (2015).
- [51] A. Djelloul, Mémoire de Magister, Université d'Oran (2011).
- [52] S. Andrieu, Introduction aux couche mince et réseaux, Brasov (2003).
- [53] X. Xu, S. Li, J. Chen, S. Cai, Z. Long, X. Fang, Adv. Funct. Mater. 28 (2018) 1802029
- [54] [http://www.unilim.fr/theses/2003/sciences/2003limo0056/these\\_notes.html](http://www.unilim.fr/theses/2003/sciences/2003limo0056/these_notes.html).
- [55] I. N. Orgorodnikov, V. A. Pustovarov, V. S. Chermnykh; Optics and Spectroscopy, 95 (2001) 2413
- [56] V. Albe, Thèse de doctorat, Université Montpellier II (1997).
- [57] S. Mustafa, A. Kurdruj, An-Najah National University (2011).
- [58] J. Hiie, T. Dedova, V. Valdna, K. Muska, Thin Solid Films. 511-512 (2006) 443.
- [59] Li Wenyi, Cai Xun, Chen Qiulong, Zhou Zhibin, Materials Letters. 59 (2005) 1.
- [60] Gary Hodes, Chemical Solution Deposition of Semiconductor Films, New York (2002)
- [61] J.-H. Lee, Thin Solid Films 515 (2007) 6089.
- [62] C. D. Gutierrez, Journal of the Electrochemical Society, 158- D (2008) 162.
- [63] M. L. Ettorche, Thèse de Doctorat, Université Constantine (2014)
- [64] N. Tessler, V. Medvedev, M. Kazes, S. H. Kan and U. U. Banin, Science 295(2002)
- [65] V. L. Colvin, M.C. Schlamp and A. P. Alivisatos, Nature 370 (1994) 354.
- [66] L. Chen, L. Tuo, J. Rao and X. Zhou, Mater. Lett. 124 (2014)161
- [67] T. Xu, F. Zou, Y. Yu and J. Zhi, Mater. Lett. 96 (2013) 8.

- [68] L. P. Deshmukh, C. B. Rotti and K. M. Garadkar, *Mater. Chem. Phys.* 50 (1997) 45.
- [69] W. K. Bae, M. K. Nam, K. Char and S. Lee, *Chem. Mater.*, 20 (2008) 5307.
- [70] Y. Zheng, Z. Yang and J. Y. Ying, *Adv. Mater.*, 19 (2007)1475.
- [71] F. Gao, Y. Liu, Y. Fan and D. Zhao, *Sci. Technol. Adv. Mater.*, 15(2014) 055001.
- [72] VB Sanap, BH Pawar. *Journal of Optoelectronics and Biomedical Materials* 3 (2) (2011) 39.
- [73] E.V. Sokol, S.N. Kokh, Y.V. Seryotkin et al. *Minerals* 10 (2020) 822.
- [74] K. Bashir, A. Ali, M. Ashraf, N. Mehboob, A. Zaman, *Opt. Mater.* 119 (2021) 111353. .
- [75] J.M. Stewart, *solar cells*, 19 (1987) 237
- [76] M. Kim, N. Ahsan, Z. Jehl, Y. SÃ¡nchez, Y. Okada, *Thin Solid Films*, 743 (2022) 139063.
- [77] G. Wang, Y. Quan, K. Yang, Z. Jin, *Journal of Materials Science & Technology*,121 (2022) 28.
- [78] M.-T. Ho, Y. Wang, R. T. Brewer, L. S. Wielunski, Y. J. Chabal, N. Moumen, M. Boleslawski, *Appl. Phys. Lett.* 87 (2005) 133103.
- [79] H.Y. Hwang, S.W. Cheong, N.P. Ong, et B. Batlogg, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 2041.
- [80] EPFL – Travaux pratique de physique. ARx.
- [81] B. Norbert, *Caractérisation de solides cristallisés par diffraction X, Techniques de l'ingénieur Études de structure et caractérisation, base documentaire : TIB386DUO* (1996).
- [82] S. H. Benseghier, *Communication privée* (2019).
- [83] R.Scheer, T.Walter, H. W. Schock, M. L. Fearheiley, and H. J. Lewerenz, *Appl. Phys. Lett.*, 63 (1993) 3294.

- [84] G. Fang, D. Li, B. Yao, *Vacuum*, 68 (2003) 363.
- [85] W. Walter, S. Chu, *Materials Letter*, 55 (2002) 67
- [86] Guillaumin, *La pratique du microscope électronique à balayage en biologie*, Masson (1980)
- [87] J.P. Eberhart, *Analyse structurale et chimique des matériaux*, Dunod (1989)
- [88] U. Platt, D. Perner, G. W. Harris, A. M. Winer, J. N. Pitts, *Nature*, 285 (1980) 312.
- [89] R. Jurgen meyer-Arendt, Fourth edition, Published by Prentice-Hall Inc, (1995)
- [90] C. C. Chen, M.M. Nasrallah, and H.U. Anderson, *J. Electronchem. Soc.*, 12 (2003) 1403555.
- [91] C.J. Brinker, G.C. Frye, A.J. Hurd, and C.S. Ashley, *Thin solid films*, 1 (1991) 97.
- [92] R. Swanepoel, *J. Phys. E: Sci. Instrum.*, 16 (1983) 1214.
- [93] J. Tauc, A. Menthe, *J. Non-Cryst. Sol.*, 569 (1972) 8.
- [94] M. Willander, O. Nur, J. R. Sadaf, M. I. Qadir, S. Zaman, A. Zainelabdin, N. Bano, I. Hussain, *Materials*, 3 (2010) 2643.
- [95] C. Pollok, *J. Lum.* 35 (1986) 65.
- [96] W.E. Beadle, J.C.C. Tsai, R.D. Plummer, "Quick Reference Manual for Silicon Integrated Circuit Technology", John Wiley & Sons, New York (1985)
- [97] ELABORATION ET CARACTERISATION DES COUCHES MINCES D'OXYDE DE ZINC ET SULFURE DE ZINC PREPAREES PAR SPRAY ULTRASONIQUE ., Lilia Baghriche, 2015
- [98] Y. Liu, D. Li, M. de la Mata, C. Magen, J. Arbiol, Y.P. Feng, Q. Xiong, *Nano Res* 8 (2015) 3035.

- [99] A. Bakhsh, I.H. Gul, A. Maqsood, S.-H. Wu, C.-H. Chan, Y.C. Chang, *J. Lumin.* 179 (2016) 574.
- [100] K. Bashir, A. Ali, M. Ashraf, N. Mehboob, A. Zaman, *Opt. Mater.* 119 (2021) 111353.
- [101] R. Zellagui, H. Dehdouh, M. Adnane, M.S. Akhtar, M.A. Saeed, *Optik* 207 (2020) 164377.
- [102] J.B. Varley, V. Lordi, *Appl. Phys. Lett.* 103 (2013) 102103.
- [103] C. Wong, S. Chen, J.H. Yang, L. Lang, H.J. Xiang, X-G. Gong, A. Walsh, S-H. Wei, Communication privée.
- [104] I.J. Ferrer, C. SaÂnchez, *Journal of Materials Processing Technology* 923 (1999) 239.

**Publication parue**



# Structural, optical and electrical characterization of Cd<sub>0.5</sub>Zn<sub>0.5</sub>S thin films deposited by spray pyrolysis

S. Siouane<sup>a</sup>, A. Kabir<sup>a,\*</sup>, F.Z. Gadouche<sup>a</sup>, C. Sedrati<sup>b,c</sup>, A. Bouabellou<sup>c</sup>, G. Schmerber<sup>d</sup>

<sup>a</sup> LRPCSI, Université 20 Août 1955-Skikda, B.P. 26, Route d'El-Hadaiek, 21000, Skikda, Algeria

<sup>b</sup> Ecole Nationale Polytechnique de Constantine, B.P. 75 A, Nouvelle ville, 25000, Constantine, Algeria

<sup>c</sup> LCMI, Université des frères Mentouri Constantine I, 25000, Constantine, Algeria

<sup>d</sup> IPCMS, UMR 7504 CNRS-UdS, 23 rue du Loess, B.P. 43, 67034, Strasbourg, Cedex 2, France

## ARTICLE INFO

### Keywords:

Cd<sub>0.5</sub>Zn<sub>0.5</sub>S

Spray pyrolysis

S<sup>2-</sup> concentration

Electrical resistivity

Sulfur vacancies defects

## ABSTRACT

In this work, Cd<sub>0.5</sub>Zn<sub>0.5</sub>S thin films were successfully deposited onto glass substrates by spray pyrolysis. Their structural, morphological, optical and electrical properties were investigated as a function of the S<sup>2-</sup> concentration. According to the x-rays diffraction (XRD), the deposition films have less polycrystallinity with crystallite size varied between 16 and 32 nm as a function of S<sup>2-</sup> concentration. The scanning electron microscopy (SEM) revealed that the deposited films were non-uniform nanostructures. The UV-visible spectroscopy showed that the transparency of the films depend on the S<sup>2-</sup> concentration in the precursor solution. The band gap energy and the refractive index vary inversely as a function of the S<sup>2-</sup> concentration. The correlation between the increase of the intensity of the V<sub>S</sub> corresponding PL peak and the decrease of the electrical resistivity confirms the donor role of sulfur vacancies (V<sub>S</sub>).

## 1. Introduction

In recent years, experimental and theoretical studies have been made in order to understand the fundamental properties of II-VI semiconductor materials [1–3]. Nanostructured semiconductors of group II-VI are important materials because of their potential applications in various fields such as gas sensors, solar cells, photoconductors, biological detectors, UV sensors, short-wavelength laser diodes and various luminescence devices [2,3]. These semiconductors based on cadmium (Cd) or zinc (Zn) or mercury (Hg) in combination with sulphur (S) or selenium (Se) or tellurium (Te), can be formed either by co-precipitation or as a composite material [1]. ZnS and CdS chalcogenides are the most popular members of II-VI semiconductor materials. Ternary CdZnS, one of the combination results of CdS and ZnS semiconductors, find great interest in the optoelectronics field. Its optical properties can be modulated from ultraviolet to near infrared region [4]. Various methods are reported for the preparation of CdZnS such as electrodeposition [4], successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR) [5], chemical bath deposition [6], molecular beam epitaxy [7] and spray pyrolysis [8]. N-type CdZnS thin films have an optical band gap located between the optical band gaps of CdS (2.42 eV [9]) and ZnS (3.6 eV [10]). In this

material, the dominant native donors are sulfurs vacancies V<sub>S</sub>, cadmium and zinc interstitials (Cd<sub>i</sub>, Zn<sub>i</sub>) and cadmium and zinc antisite defects (Cd<sub>S</sub>, Zn<sub>S</sub>) [11]. The dominant native acceptors are cadmium and zinc vacancies (V<sub>Cd</sub>, V<sub>Zn</sub>) [11]. The interesting physics-chemical properties of CdZnS films have been widely studied as a function of the Zn<sup>2+</sup> concentration [12–14] and the Cd<sup>2+</sup> concentration [15,16] but not enough as a function of the S<sup>2-</sup> concentration [17].

In this paper, we prepared CdZnS film by a simple spray pyrolysis method using a perfume atomizer. The spray pyrolysis method offers excellent method advantages such as large area coating, low cost, good adherence, simplicity, higher order of reproducibility and good control over the stoichiometry of the resultant films [18]. Also, the use of perfume atomizer has advantages such as minimum loss of the precursor solution and no need of carrier gas [19]. In our precursor solution, the concentrations of both zinc and cadmium were maintained constant while that of sulfur varied from 0.01 to 0.025 mol/l. The influence of S<sup>2-</sup> concentration on the structural, optical, photoluminescence and electrical properties will be presented and discussed.

\* Corresponding author. Laboratoire de Recherche sur la Physico-Chimie des Surfaces et Interfaces (LRPCSI), Faculté des Sciences, Université 20 août 1955-Skikda, Algeria.

E-mail addresses: [a.kabir@univ-skikda.dz](mailto:a.kabir@univ-skikda.dz), [a.nour\\_kabir@yahoo.fr](mailto:a.nour_kabir@yahoo.fr) (A. Kabir).

<https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2021.106735>

Received 31 July 2021; Received in revised form 10 September 2021; Accepted 19 September 2021

Available online 22 September 2021

1293-2558/© 2021 Elsevier Masson SAS. All rights reserved.

## 2. Experimental details

CdZnS thin films were deposited onto glass substrates using spray pyrolysis method. The aqueous solutions of 0.02 M cadmium chloride ( $\text{CdCl}_2$ ), source of  $\text{Cd}^{2+}$ , and 0.02 M of zinc chloride ( $\text{ZnCl}_2$ ), source of  $\text{Zn}^{2+}$ , were mixed in the volume ratio of 1:1 and then 0.01, 0.015, 0.02 and 0.025 M of thiourea ( $\text{NH}_2\text{CSNH}_2$ ), source of  $\text{S}^{2-}$ , was added to it. For all these precursor solutions, distilled water was used as a solvent. The amount of  $\text{Cd}^{2+}$  and  $\text{Zn}^{2+}$  in the precursor solution was kept constant while the amount of  $\text{S}^{2-}$  was varied. The precursor solution was sprayed onto the glass substrates which were kept on a hot metallic plate heated to a temperature of 500 °C. In the spray pyrolysis process, the precursor solution is forced through a perfume nozzle converting the liquid into fine droplets. The substrate-nozzle distance was 20 cm and the spray angle with a respect to the substrate plane was 90°. The spray rate was 140  $\text{mm}^3$  per spray and the time between two successive sprays was 1s.

The structural properties of the deposited CdZnS films were studied using a Rigaku - SmartLab X-ray diffractometer equipped with a monochromatic source delivering a  $\text{CuK}\alpha_1$  incident beam (9 kW, 0.154056 nm) in the symmetric  $\theta$ -2 $\theta$  geometry ranging between 10 and 60°. The surface morphology has been observed using a Gemini 500-ZEISS scanning electron microscope (SEM). The optical properties of CdZnS films were studied by using a Perkin-Elmer Lambda 950 spectrophotometer for transmittance and reflectance experiments, at room temperature, in the wavelength range 300–800 nm. Room temperature photoluminescence (PL) experiments were performed, using 355 nm excitation line, given by a frequency-tripled neodymium-doped yttrium aluminum garnet (Nd-YAG) laser. The PL signal was recorded using a cooled CCD camera with an integration time of 10 s. The measurements of CdZnS films thickness and electrical resistivity were respectively performed using a Dektak 8 profilometer and a Jandel four points probe connected to a Keithley 2400 sourcemeater.

## 3. Results and discussion

X-ray diffraction patterns of the films, prepared by the spray of a mixture of 0.02 M  $\text{ZnCl}_2$  and 0.02 M  $\text{CdCl}_2$  solutions with a volume ratio of 1:1, are presented in Fig. 1 as a function of the  $\text{S}^{2-}$  molar concentration. Miller indices are indicated on each diffraction peak. The XRD analysis reveals that all the deposited films exhibited a  $\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}$  tetragonal structure (according to the standard JCPDS N° 01-079-7041) with less polycrystallinity. One can see that the  $\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}$  crystals

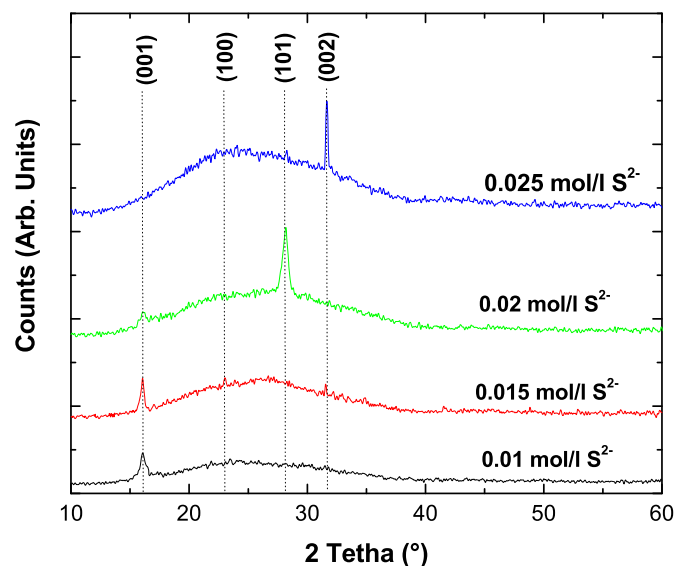


Fig. 1. XRD patterns of CdZnS films deposited using different  $\text{S}^{2-}$  concentrations in the precursor solution.

orientation changes as a function of the  $\text{S}^{2-}$  concentration in the sprayed precursor solution. It is (001) for  $\text{S}^{2-}$  concentration of 0.01 and 0.015 mol/l, (101) for a  $\text{S}^{2-}$  concentration of 0.02 mol/l and (002) for a  $\text{S}^{2-}$  concentration of 0.025 mol/l.

The (001), (101) and (002) oriented crystallites size  $D$  and the corresponding peaks intensity are shown, in Fig. 2, as a function of  $\text{S}^{2-}$  concentration. The crystallites size of  $\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}$  thin films was estimated using the Debye-Scherrer's formula given by Ref. [20]:

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

where  $\lambda$  is the wavelength of the applied X-ray ( $\lambda_{\text{Cu-K}\alpha_1} = 0.154056$  nm),  $\theta$  is the Bragg's angle and  $\beta$  is the broadening of diffraction line measured at half its maximum intensity of Gaussian fit (in radians). The different crystallites size, as well as, their corresponding peaks intensity varies as a function of the  $\text{S}^{2-}$  concentration. As can be seen, in Fig. 2-a, the (001)-oriented crystallites size, which is around 16 nm, remains invariant as a function of  $\text{S}^{2-}$  concentration before the complete disappearing when  $\text{S}^{2-}$  concentration is 0.025 mol/l. Given the correlation between the XRD peak intensity and the number of crystallites, the crystallites number start decreasing when the  $\text{S}^{2-}$  concentration is between 0.015 and 0.02 mol/l (Fig. 2-b). For the  $\text{S}^{2-}$  concentration of 0.02 mol/l, the (101)-oriented crystallites appear (Fig. 2-b) with a size

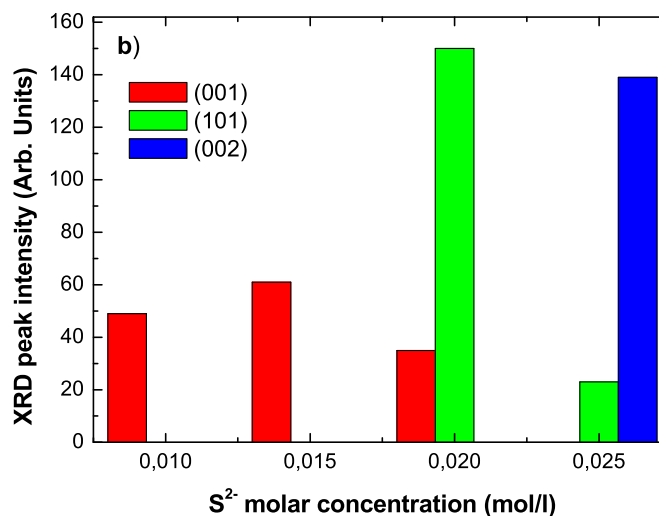
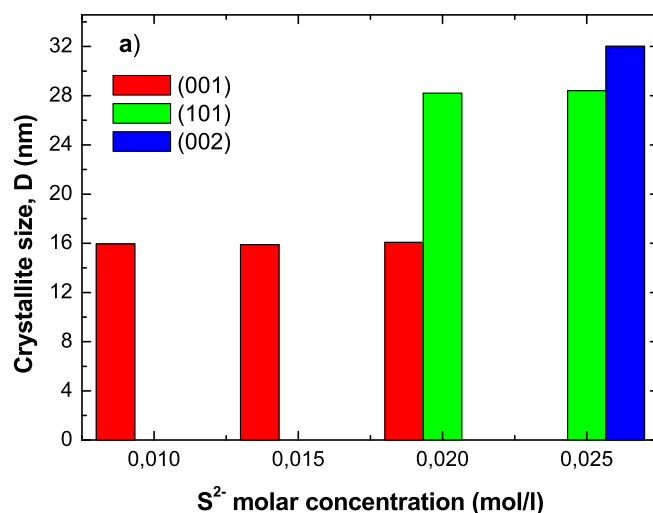


Fig. 2. Variation, as a function of  $\text{S}^{2-}$  concentration, of a) the crystallites size b) the XRD peaks intensity.

around 28 nm (Fig. 2-a). The (101)-oriented crystallites decrease in number (Fig. 2-b) and not in size (Fig. 2-a) when the  $S^{2-}$  concentration is 0.025 mol/l. This decrease is accompanied by the appearing of (002)-oriented crystallites of 32 nm size (Fig. 2-a).

Fig. 3 presents the variation lattice strain as a function of the  $S^{2-}$  concentration. The lattice strain  $\epsilon$  was calculated using the following expression:

$$\epsilon(\%) = \frac{c - c_0}{c_0} \times 100 \quad (2)$$

where  $c$  and  $c_0 = 5.56 \text{ \AA}$  are the  $Cd_{0.5}Zn_{0.5}S$  film and bulk lattice parameters respectively. The lattice parameters  $c$  was calculated from the (001) diffraction peak except for the film deposited using  $S^{2-}$  concentration of 0.025 mol/l where the lattice parameter  $c$  was calculated from the (002) diffraction peak. The following equation was used for the calculus of the  $c$  parameter:

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\frac{h^2+k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}}} \Rightarrow d_{00l} = \frac{c}{l} \quad (3)$$

where  $c$  is the lattice parameter,  $h$ ,  $k$  and  $l$  are the Miller indices and  $d_{hkl}$  is the lattice spacing calculated using the Bragg's equation. We can see, in Fig. 3, that the concentration of  $S^{2-}$  in the sprayed solution influences considerably the stress state in the resulting  $Cd_{0.5}Zn_{0.5}S$  films. For the  $S^{2-}$  concentration of 0.01 mol/l, the  $Cd_{0.5}Zn_{0.5}S$  films are subject to compressive stress which induced a strain of 0.9%. For  $S^{2-}$  concentrations between 0.01 and 0.015 mol/l, a stress relaxation, in the  $Cd_{0.5}Zn_{0.5}S$  films, is observed (Fig. 3) followed by stress stabilization with a strain variation of  $\pm 0.2\%$  beyond 0.015 mol/l.

Fig. 4 shows a typical SEM image of the deposited  $Cd_{0.5}Zn_{0.5}S$  films. One can see the films are composed of nanostructures with different dimensions. This non-uniformity may introduce local strain in the nanostructures [21]. Our SEM results are in good agreement with those of Bakhsh et al. [22] who deduced that the shapes of  $Cd_{0.8}Zn_{0.2}S$  nanostructures were controlled by the seed dependent nucleation.

The optical transmittance and reflection spectra, of the deposited  $Cd_{0.5}Zn_{0.5}S$  thin films as a function of  $S^{2-}$  molar concentration, are presented in Fig. 5. According to this figure, all samples are transparent to the visible light and their mean optical transmittance values vary between 65 and 80% while the reflectance is around 10%. Several factors affect the optical transmittance of thin films such as thickness and defects. The rapid decrease of the transmittance, at the absorption edge, could be interpreted by a high crystalline quality of the  $Cd_{0.5}Zn_{0.5}S$  films. We can see that edge shifted depending on the  $S^{2-}$  concentration. For direct band gap thin films, the variation of the absorption coefficient

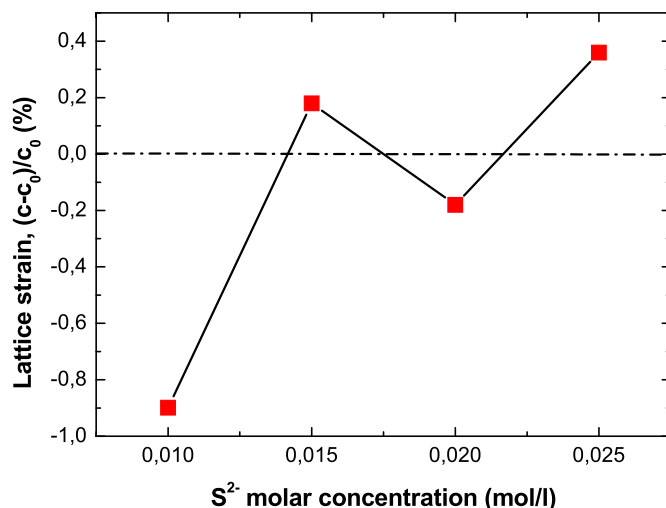


Fig. 3. Variation of the lattice strain as a function of the  $S^{2-}$  concentration.

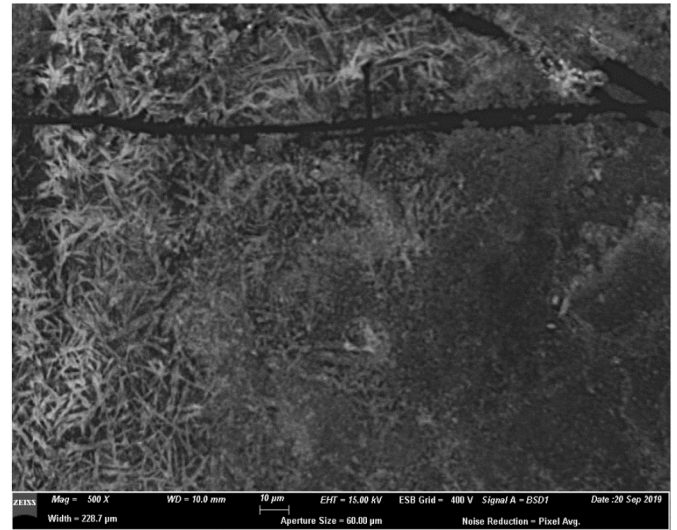


Fig. 4. Typical SEM image of the deposited  $Cd_{0.5}Zn_{0.5}S$  films.

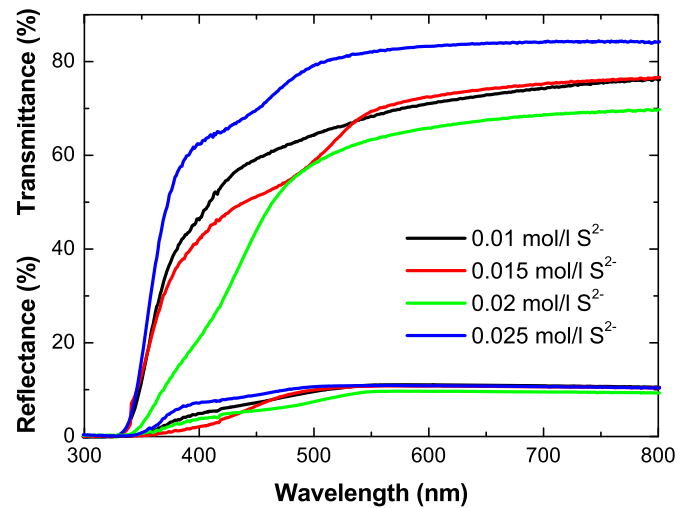


Fig. 5. Optical transmittance and reflectance spectra of  $Cd_{0.5}Zn_{0.5}S$  films deposited using different  $S^{2-}$  concentrations.

with the photon energy is given by the Tauc's equation [23]:

$$\alpha hv = A(hv - E_g)^{1/2} \quad (4)$$

where  $\alpha$  is the absorption coefficient given, as a function of the transmittance  $T$  and the thickness  $d$ , by  $\alpha = -\frac{1}{d} \ln(T)$ ,  $hv$  is the photon energy,  $E_g$  is the optical band gap energy and  $A$  is a characteristic parameter independent of photon energy. The film thickness  $d$  varies alternatively around 350 nm according to Dektak 8 profilometer measurements. The optical band gap energy is calculated by extrapolation of the linear part of  $(\alpha hv)^2$ , as a function of  $E = hv$ , to  $\alpha hv = 0$  (Fig. 6). The variation of the band gap energy as a function of the  $S^{2-}$  concentration is shown in the inset of Fig. 6. Our band gap values are comparable to those in Refs. [24, 25]. As can be seen, in the inset of Fig. 6, the band gap energy decreases from 3.71 to reach the lowest value of 3.53 eV corresponding to a  $S^{2-}$  concentration of 0.02 mol/l. After that, the band gap energy increases to reach 3.68 eV corresponding to a  $S^{2-}$  concentration of 0.025 mol/l.

The variation of the mean refractive index  $n$  in the spectral region between 400 and 800 nm is plotted, in Fig. 7, as a function of  $S^{2-}$  concentration. The refractive index of the investigated films  $n$  was determined from the reflectance spectra (Fig. 5) using the following

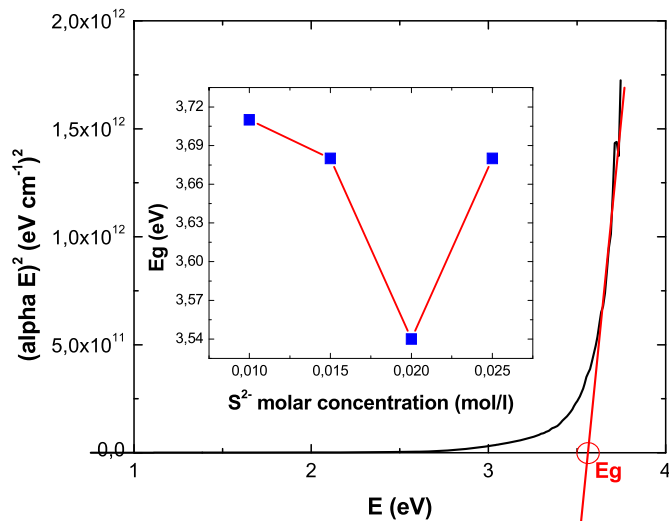


Fig. 6. Plot of  $(\alpha E)^2$  as a function of the energy E (Inset: Variation of the band gap energy as a function of  $S^{2-}$  concentration).

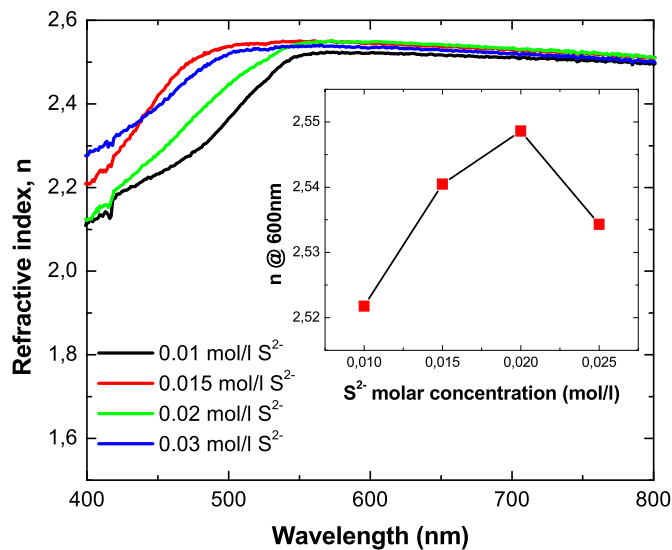


Fig. 7. Variation of the refractive index as a function of the wavelength (Inset: Variation of the refractive index, at 600 nm, as a function of  $S^{2-}$  concentration).

expression [26]:

$$n = \left( \frac{1 + R(\lambda)^{1/2}}{1 - R(\lambda)^{1/2}} \right)^{1/2} \quad (5)$$

The refractive index at 600 nm increases, from 2.52 to 2.55, as a function of the  $S^{2-}$  concentration (Inset of Fig. 6) before decreasing to 2.534 after the  $S^{2-}$  concentration of 0.02 mol/l. The refractive index values are in good agreement with those in Refs. [27,28].

The photoluminescence (PL) spectra of the prepared  $Cd_{0.5}Zn_{0.5}S$  films are presented in Fig. 8, as a function of the  $S^{2-}$  concentration. Only one emission band, around 690 nm, could be observed on each spectrum. This red emission band ( $\sim 1.80$  eV) could be attributed to  $V_S$  defects (sulfur vacancies) because these deep double donors' defects induced emission bands at 720 nm (1.72 eV) and 601 nm (2.06 eV) for CdS and ZnS respectively [11]. The intensity of these red emission bands, which is considered proportional to the  $V_S$  defects density, is traced with the electrical resistivity as a function of the  $S^{2-}$  concentration (Fig. 9). As can be seen, the  $V_S$  defects density increases as a function of  $S^{2-}$  concentration and stabilized beyond 0.02 mol/l  $S^{2-}$  concentration.

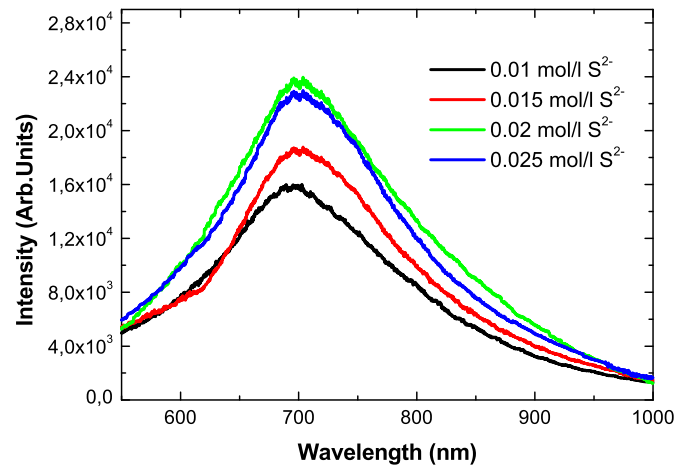


Fig. 8. PL spectra of  $Cd_{0.5}Zn_{0.5}S$  films deposited using different concentrations of  $S^{2-}$ .

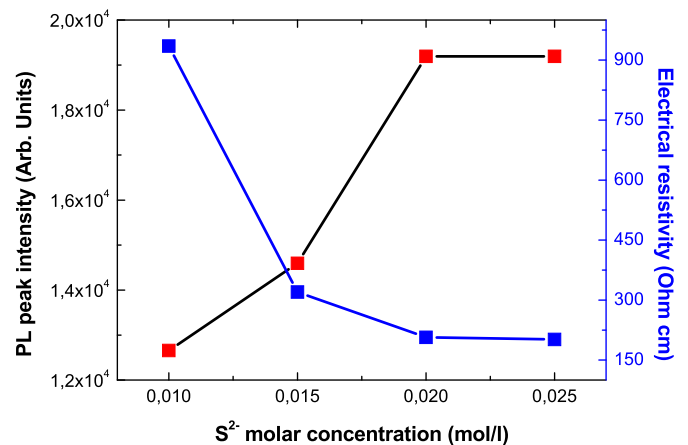


Fig. 9. Variation of both the PL peak intensity and the electrical resistivity as a function of  $S^{2-}$  concentration.

This stabilization of the  $V_S$  defects density is accompanied with a stabilization of the electrical resistivity around 200  $\Omega$  cm after a decrease from 935  $\Omega$  cm corresponding to a  $S^{2-}$  concentration of 0.01 mol/l. The correlation between the electrical resistivity and the  $V_S$  defects density confirms the donor role of sulfur vacancies defects.

#### 4. Conclusion

$Cd_{0.5}Zn_{0.5}S$  thin films were deposited onto glass substrates by spray pyrolysis. The deposited films were characterized by mean of the x-ray diffraction (XRD), the scanning electron microscopy (SEM), the UV-visible spectroscopy and the photoluminescence spectroscopy (PL) in addition to the measurement of the thickness and the electrical resistivity using respectively a surface profilometer and the four point probe method. The XRD method revealed that the deposition films have less polycrystallinity with crystallites size varied between 16 and 32 nm as a function of  $S^{2-}$  concentration. The SEM technique showed that the deposited films were nanostructures with different sizes. The UV-visible spectroscopy showed that the transparency of the films depend on the  $S^{2-}$  concentration in the precursor solution. The band gap energy varied between 3.53 and 3.71 eV while the refractive index, at 600 nm, varied inversely to the band gap energy between 2.52 and 2.55. Their values are in good agreement with those in literature. The increase of the intensity of the PL emission peak, which is attributed to sulfur vacancies, correlated with the decrease of the electrical resistivity.

### Credit author statement

**S. Siouane:** Visualization, Writing – original draft, Investigation, **A. Kabir:** Conceptualization, Visualization, Writing – original draft, Investigation, Validation, Project administration, **F. Z. Gadouche:** Visualization, Writing – original draft, Supervision, **C. Sedrati:** Resources, Investigation, **A. Bouabellou:** Resources, Investigation, **G. Schmerber:** Resources, Investigation.

### Declaration of competing interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

### Acknowledgments

The authors thank Miss N. Abdennouri from the faculty of Science in the University of Skikda for her help during the precursor solutions preparation and Dr. G. Schmerber for the structural and optical measurements and discussion.

### References

- [1] D. Patidra, N.S. Saxena, T.P. Sharma, *J. Mod. Opt.* 55 (2008) 79.
- [2] G. Mandal, T. Ganguly, *Indian J. Phys.* 85 (2011) 1229.
- [3] P. Mallick, C. Rath, R. Biswal, N.C. Mishra, *Indian J. Phys.* 83 (2009) 517.
- [4] A. Yakoubi, T. Ben Chaabane, A. Aboulaich, R. Mahiou, L. Balan, G. Medjahdi, R. Schneider, *J. Lumin.* 175 (2016) 193.
- [5] G. Laukaitish, S. Lindroos, S. Tamulevicius, M. Leskela, M. Rackitis, *Appl. Surf. Sci.* 161 (2000) 396.
- [6] Al Oliva, O. Solis Conto, R. Castro-Radrigrur, P. Quiotuna, *Thin Solid Films* 391 (2005) 28.
- [7] P. Hoffmann, K. Horn, A.M. Bradshaw, R.L. Johnson, D. Fuchs, M. Cardona, *Phys. Rev. B* 47 (1993) 1639.
- [8] M. Oztas, M. Bedir, *Pakistan J. Appl. Sci.* 1 (2001) 534.
- [9] A.A. Khosravi, F.B. Bigdeli, M. Yousefi, M.S. Abdikhani, S.M.T. Otaqsara, *Environ. Prog. Sustain. Energy* 33 (2014) 1194.
- [10] T. Yamamoto, S. Kishimoto, S. Ilida, *Physica* 308 (2001) 916.
- [11] J.B. Varley, V. Lordi, *Appl. Phys. Lett.* 103 (2013) 102103.
- [12] P. Settu, G. Gobi, P. Baskaran, K. Manikandan, *Mater. Res. Express* 6 (2019) 1250.
- [13] F.T. Munna, Vidhya Selvanathan, K. Sobayel, Ghulam Muhammad, Nilofar Asim, Nowshad Amin, Kamaruzzaman Sopian, Md Akhtaruzzaman, *Ceram. Int.* 47 (2021) 11003.
- [14] T.D. Dzhafarov, F. Ongul, I. Karabay, *J. Phys. D Appl. Phys.* 39 (2006) 3221.
- [15] S.U. Offiah, A.C. Nwanya, A.C. Nkele, U. Chime, B.T. Sone, M.M. Duvenhage, S. Botha, A.B.C. Ekwealor, R.U. Osuji, M. Maaza, F.I. Ezema, *Vacuum* 160 (2019) 246.
- [16] R. Sethi, L. Kumar, P.K. Sharma, A.C. Pandey, *Nanoscale Res Lett* 5 (2010) 96.
- [17] A.A. Ibiyemi, O. Olubosede, M.K. Awodele, O. Akinrinola, A.O. Awodugba, *FUDMA J. Sci.* 3 (2019) 398.
- [18] S. Rajathi, N. Sankarasubramanian, K. Ramanathan, M. Senthamizhselvi, *Chalcogenide Lett.* 9 (2012) 495.
- [19] N. Manjula, K. Usharani, A.R. Balu, V.S. Nagarethinam, *Int. J. Chem. Technol. Res.* 6 (2014) 705.
- [20] B. Dennis, *Elements of X-Ray Diffraction*, third ed., Prentice-Hall International, Upper Saddle River, N.J., London, 2000.
- [21] Y. Liu, D. Li, M. de la Mata, C. Magen, J. Arbiol, Y.P. Feng, Q. Xiong, *Nano Res* 8 (2015) 3035.
- [22] A. Bakhsh, I.H. Gul, A. Maqsood, S.-H. Wu, C.-H. Chan, Y.C. Chang, *J. Lumin.* 179 (2016) 574.
- [23] J.I. Pankove, *Optical Processing in Semiconductors*, Dover, New York, 1971.
- [24] T.P. Kumar, S. Saravanakumar, K. Sankaranarayanan, *Appl. Surf. Sci.* 257 (2011) 1923.
- [25] T.P. Sharma, P. Dinesh, N.S. Saxena, K. Sharma, *IJPAP* 44 (2) (2006) 125.
- [26] A.N. Kolmogorov, *I. Akad. S.S.S.R. Nauk, Ser. Fiz.* 1 (1937) 335.
- [27] K. Bashir, A. Ali, M. Ashraf, N. Mehboob, A. Zaman, *Opt. Mater.* 119 (2021) 111353.
- [28] R. Zellagui, H. Dehdouh, M. Adnane, M.S. Akhtar, M.A. Saeed, *Optik* 207 (2020) 164377.