

Titre: Effet de l'acide silicotungstique sur les propriétés des couches minces de sulfure de cadmium déposé par bain chimique sur substrat de silicium
Title:

Auteur: Éric Nguwoo Petuenju
Author:

Date: 2004

Type: Mémoire ou thèse / Dissertation or Thesis

Référence: Nguwoo Petuenju, É. (2004). Effet de l'acide silicotungstique sur les propriétés des couches minces de sulfure de cadmium déposé par bain chimique sur substrat de silicium [Mémoire de maîtrise, École Polytechnique de Montréal].
Citation: PolyPublie. <https://publications.polymtl.ca/7423/>

Document en libre accès dans PolyPublie

Open Access document in PolyPublie

URL de PolyPublie: <https://publications.polymtl.ca/7423/>
PolyPublie URL:

Directeurs de recherche: Oumarou Savadogo
Advisors:

Programme: Génie métallurgique
Program:

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

EFFET DE L'ACIDE SILICOTUNGSTIQUE SUR LES PROPRIÉTÉS DES
COUCHES MINCES DE SULFURE DE CADMIUM DÉPOSÉ PAR BAIN
CHIMIQUE SUR SUBSTRAT DE SILICIUM

ÉRIC NGUWUO PETUENJU
PROGRAMME DE GÉNIE MÉTALLURGIQUE
ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

MÉMOIRE PRÉSENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION
DU DIPLÔME DE MAÎTRISE ÈS SCIENCES APPLIQUÉES
(GÉNIE MÉTALLURGIQUE)

NOVEMBRE 2004



Library and
Archives Canada

Published Heritage
Branch

395 Wellington Street
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

Bibliothèque et
Archives Canada

Direction du
Patrimoine de l'édition

395, rue Wellington
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

Your file Votre référence

ISBN: 0-494-01373-7

Our file Notre référence

ISBN: 0-494-01373-7

NOTICE:

The author has granted a non-exclusive license allowing Library and Archives Canada to reproduce, publish, archive, preserve, conserve, communicate to the public by telecommunication or on the Internet, loan, distribute and sell theses worldwide, for commercial or non-commercial purposes, in microform, paper, electronic and/or any other formats.

The author retains copyright ownership and moral rights in this thesis. Neither the thesis nor substantial extracts from it may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

AVIS:

L'auteur a accordé une licence non exclusive permettant à la Bibliothèque et Archives Canada de reproduire, publier, archiver, sauvegarder, conserver, transmettre au public par télécommunication ou par l'Internet, prêter, distribuer et vendre des thèses partout dans le monde, à des fins commerciales ou autres, sur support microforme, papier, électronique et/ou autres formats.

L'auteur conserve la propriété du droit d'auteur et des droits moraux qui protège cette thèse. Ni la thèse ni des extraits substantiels de celle-ci ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans son autorisation.

In compliance with the Canadian Privacy Act some supporting forms may have been removed from this thesis.

While these forms may be included in the document page count, their removal does not represent any loss of content from the thesis.

Conformément à la loi canadienne sur la protection de la vie privée, quelques formulaires secondaires ont été enlevés de cette thèse.

Bien que ces formulaires aient inclus dans la pagination, il n'y aura aucun contenu manquant.

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Ce mémoire intitulé:

EFFET DE L'ACIDE SILICOTUNGSTIQUE SUR LES PROPRIÉTÉS DES
COUCHES MINCES DE SULFURE DE CADMIUM DÉPOSÉ PAR BAIN
CHIMIQUE SUR SUBSTRAT DE SILICIUM

présenté par: PETUENJU ÉRIC NGUWUO

en vue de l'obtention du diplôme de: Maîtrise ès sciences appliquées
a été dûment accepté par le jury d'examen constitué de:

M. YELON Arthur, Ph.D., président

M. SAVADOGO Oumarou, Dr. Es. Sc., membre et directeur de recherche

M. LEONELLI Richard, Ph.D., membre

À mon épouse Laurentine, mon fils Laurick, mon frère Sylvain, ma sœur Corinne,
Feue ma mère Louise, mon père Daniel et tous les membres de ma famille, au sens
africain du terme.

REMERCIEMENTS

Je tiens à exprimer mes profonds et sincères remerciements à mon directeur de recherche, le professeur Oumarou Savadogo, pour son support moral, technique et financier, pour la pertinence de sa direction et pour la confiance qu'il a bien voulu me témoigner en m'acceptant comme étudiant et en me consacrant une période importante de son temps et de son attention.

Ma profonde gratitude va à l'encontre du professeur Arthur Yelon pour sa patience, ses conseils, son enseignement et pour avoir accepté de présider le jury devant délibérer sur mon mémoire de maîtrise.

Je remercie profondément le professeur Richard Leonelli, membre du jury, pour sa sollicitude et sa disponibilité à mon égard et tout particulièrement pour son tutorat, ainsi que les membres de son laboratoire, à savoir Bentoumi Ghaouti et Colin-Nadeau Brosseau.

Ma reconnaissance va à l'endroit des membres de la section matériaux (E. Campeau, E. Duchesne, B. Julien, J. Laviolette, C. Massicotte, D. Tremblay), du département de physique (A. Amassian, L. Denommé et S. Poulin) ainsi qu'aux amis et collègues (Y. Cyr, M. Guo, R. Hernandez, K. Oishi, feu J. Ling, T.W. Napporn, A. Mokrini, M. Ocampo Moreno, A. Shanian, H. Tian, J. R. Varela), membres du laboratoire LECMEN, aujourd'hui LaNoMat, pour leur soutien technique et moral, leur aide académique et leur sollicitude à mon égard.

Je tiens à remercier spécialement Mr Stéphane Barral, et sa famille, pour leur amitié, leur confiance, leurs encouragements et leur support tant moral que financier. Leur implication a été l'amorce et le vecteur de mes études en programme de maîtrise recherche à l'École Polytechnique.

Ma reconnaissance et l'expression de mon amour vont à l'endroit des membres de ma famille pour leur soutien moral et leur encouragement concernant mon choix de formation et plus particulièrement à mon père Mr Daniel Potouonjou Taponzie pour sa confiance et son aide financière et à mon épouse Laurentine Mefire Mouchingam pour sa patience, son amour et sa compréhension.

Je remercie mes amis H.-P Balogue, D. Beaudin, E. Bouiti, L. Étoundi, P.V. Jipnang Njamen, E. Mbock, A.C. Sielinou, H.T Youté et F. Messaoud pour leurs encouragements et leur disponibilité, leur promptitude à m'apporter un soutien dès la nécessité présentée.

J'aimerai préciser que c'est grâce aux concours de toutes ces personnes que j'ai pu mener à terme mes études en Génie Métallurgique pour obtenir le grade de Maître ès Sciences Appliquées.

RÉSUMÉ

Ce travail porte sur le développement et la caractérisation de couches minces de semi-conducteurs de sulfure de cadmium (CdS) sur un substrat de silicium. Le développement de telles couches permet des applications intéressantes et importantes pour la conversion de l'énergie solaire en énergie électrique et des dispositifs photoniques. Le sulfure de cadmium (CdS), de par la largeur de sa bande interdite (2.42 eV), absorbe une bonne partie de la radiation lumineuse dans la gamme allant du visible à l'ultraviolet ; ce qui en fait un matériau très utilisé comme couche fenêtre dans les structures photovoltaïques et les dispositifs photoniques. La technologie du silicium (Si), très avancée, en fait un matériau très prisé et très utilisé en optoélectronique. Ceci montre l'importance d'étudier les propriétés physico-chimiques de CdS-Si.

Le premier chapitre porte sur la revue de la littérature sur les techniques d'élaboration, les propriétés ainsi que les performances des matériaux photovoltaïques. Il a été montré que les cellules photovoltaïques basées sur des hétérojonctions de CdS/CdTe fabriquées avec des couches minces de CdS déposé avec de l'acide silicotungstique (STA) ont montré un meilleur rendement (6%) de conversion de l'énergie lumineuse en énergie électrique que celles fabriquées avec des couches minces de CdS déposé sans STA (3.3%). C'est la raison pour laquelle il serait intéressant de voir quel effet le STA pourrait avoir sur des couches minces de CdS déposé sur des substrats de silicium.

Le deuxième chapitre porte les méthodes de préparation et de caractérisation des couches minces de CdS sur Si. La préparation des échantillons s'est faite par la méthode de dépôt par bain chimique dans un système d'ammoniaque – thiourée sur des plaquettes de silicium, de conduction de type p, ayant au préalable subi des traitements au peroxyde d'hydrogène et à l'acide fluorhydrique, ceci afin de se débarrasser de différentes impuretés pouvant se trouver à leur surface.

Les mesures faites par la spectroscopie Auger et la spectroscopie des photoélectrons (XPS) ont montré la présence de soufre et de cadmium dans les couches minces obtenues, mais aussi celle d'oxygène. Cependant d'autres impuretés, telles le chlore, le sodium et le carbone, ont aussi été détectées à la surface des échantillons, provenant sûrement des manipulations ou du milieu ambiant. Les mesures effectuées par XPS ont donné un rapport de la quantité de cadmium par rapport à celle de soufre égal à 1.10 dans le cas des échantillons de CdS déposé sans insertion du STA dans le bain, rapport égal à 1.04 après insertion du STA dans le bain de dépôt. Dans ces couches, le tungstène a été détecté par les mesures d'XPS sous forme d'oxydes de tungstène.

La diffraction par rayon X a montré que le matériau déposé a une nature polycristalline et serait du CdS de structure cubique. La taille des grains des couches, déterminée à partir des spectres XRD, a été trouvée égale à 348 Å avant traitement thermique. Après avoir subi un traitement thermique à une température de 360 °C pendant 12h, la taille des grains est égale à 130 Å. Les couches minces de CdS déposé en présence du STA présentent les mêmes caractéristiques. Cette diminution inhabituelle de la taille des grains, après traitement thermique, peut être due à une transformation de phase réversible des couches minces de CdS. En effet il a été démontré que le CdS existe sous deux phases : la phase cubique et la phase hexagonale. La transition de la phase cubique vers la phase hexagonale a lieu lors du recuit à des températures supérieures à 350 °C.

Les mesures faites par ellipsométrie, sur les échantillons préparés sans STA, ont montré un coefficient d'absorption très faible dans le proche infrarouge, mais qui augmente fortement du visible à l'ultraviolet. Dans le cas d'échantillons préparés avec du STA, la variation du coefficient d'absorption dans le proche infrarouge et le visible présente des valeurs similaires. Dans l'ultraviolet, le coefficient d'absorption des échantillons préparés avec STA est supérieur à celui des échantillons préparés sans STA et cette

différence augmente au fur et à mesure qu'on se déplace vers l'UV lointain. Ceci peut être dû à la présence du WO_3 dans les couches de CdS déposé. En effet avec une bande interdite 3.20 eV, la présence de WO_3 pourrait augmenter l'absorption des couches dans l'ultraviolet vu que le CdS et le WO_3 sont deux matériaux très actifs dans l'ultraviolet. Ceci est en accord avec la présence d'oxyde de tungstène dans les couches qui a été détectée par analyse spectroscopique des rayons X.

Les mesures de photoluminescence, effectuées à très basse température, ont montré deux pics de luminescence situés aux positions énergétiques de 2.25 eV et 1.87 eV. Le premier pic de photoluminescence (2.25 eV) serait causé par des interstitiels de soufre tandis que le deuxième pourrait être causé soit par le complexe formé des lacunes et des interstitiels de cadmium, soit par des lacunes de soufre, ou alors par les deux ensembles. On constate le déplacement du premier pic de luminescence de 2.25 eV vers 2.15 eV dans le cas des échantillons préparés avec du STA. Ceci pourrait être dû à la création de niveaux donneurs dans la bande interdite du CdS par les oxydes de tungstène. Ces oxydes de tungstène proviendraient de l'ajout du STA.

Il ressort de cette étude que des hétérojonctions à base de CdS/Si, préparés en présence de STA, ont un coefficient d'absorption supérieur à celui des hétérojonctions de CdS/Si préparées sans STA dans l'ultraviolet. Ceci présente de l'intérêt pour des applications optoélectroniques telles l'élaboration de nouveaux photodéTECTEURS opérant dans l'ultraviolet.

ABSTRACT

This work treats the development and the characterization of chemically deposited cadmium sulphide thin films on a silicon substrate.

The first chapter is a historical literature review on photovoltaic and optoelectronic materials based on CdS thin films. The main results which have been obtained and their limitations for practical applications are described. In particular, it has been shown that solar cells based on CdS/CdTe heterojunctions with CdS chemically deposited with silicotungstic acid (STA) on thin oxide (SnO_2), or indium tin oxide (ITO), conducting glass showed better efficiency of light conversion (6%) to electricity than those made with thin films of CdS deposited without STA (3.3%).

This interesting result prompted us to investigate the effect of the support on the behaviour of CdS deposited with and without STA. Silicon (Si) is used as the substrate because the CdS/Si heterojunction is interesting for optoelectronics.

The second chapter describes the methods of preparation and characterization of the deposited CdS films on the Si substrates. The different steps of the substrate cleaning, the effect of chemical composition of the deposition bath, the effect of the deposition parameters, etc., are indicated. The various techniques used to characterize the films (Auger spectroscopy, x-ray photoelectron spectroscopy, x-ray diffraction, scanning electron microscopy, ellipsometry and photoluminescence method) are also described. The importances of each of these methods, or techniques, on the preparation or characterization of the films are well indicated.

Results obtained from Auger spectroscopy (AES) and x-ray photoelectron spectroscopy (XPS) measurements have shown the presence of sulphur and cadmium in the prepared thin films with and without STA. From XPS data, it was shown that the ratio of the concentration of cadmium/sulphur is 1.10 in the case of CdS films deposited

without STA and 1.04 for CdS deposited with STA. Tungsten oxide was also detected by XPS in the CdS films deposited with STA. In both deposited CdS films (with and without STA), oxygen, chlorine, sodium and carbon impurities were detected on the surface of the samples. These impurities might come from the preparation and the handling conditions of the samples.

X-ray diffraction (XRD) characterization of the films has shown that non-annealed and annealed films deposited with or without STA are polycrystalline. From the comparison of the XRD patterns of the films obtained in this work and those of the standards of the literature, it was concluded that our samples are of cubic phase of CdS.

The annealing and the presence of STA in the deposition bath have no effect on the mixture nature of the CdS phase. The grain size determined from XRD pattern was 348 Å before annealing and 130 Å after annealing. It was shown that the presence of the STA in the deposition bath has no effect in this behaviour. The unusual decrease of the grain size after annealing could be due to a reversible phase transformation of the film at this heat treatment temperature (360°C). This is in agreement with the increase of the grain size of the films when they were annealed at 300°C.

The results obtained from ellipsometry measurements can be summarized as : i) the films prepared with and without STA exhibited the similar very low absorption coefficient in the near infrared region ; ii) the variation of the absorption coefficient with the incident light increases significantly from the visible to the ultraviolet (UV) energy region, and iii) the increase is more important for CdS prepared with STA than CdS prepared without STA in the UV region. The very important increase of the absorption coefficient in the UV region for CdS deposited with STA can be attributed to the presence of WO_3 in these films. Indeed, the value of the band gap of WO_3 (3.20 eV) is an indication that its presence in the CdS films could increase their absorption

coefficient in the UV region. This is in agreement with the presence of WO_3 detected by XPS in CdS films deposited with STA.

Photoluminescence studies carried out at very low temperature (14° K) showed two peaks of luminescence located at 2.25 eV and 1.87 eV. These peaks were respectively attributed to the photoluminescence due to the sulphur interstitial and, to the sulphur vacancy or the complex formed by cadmium interstitial and vacancy. For the films deposited with STA, the photoluminescence peaks are observed at 2.15 eV and 1.87 eV. Accordingly, the peak observed at 2.25 eV on CdS deposited without STA was displaced to 2.15 eV for CdS deposited with STA. This peak observed with CdS deposited with STA might be attributed to the WO_3 introduced in the film.

From the results obtained here, it was concluded that CdS deposited with STA on Si provides a junction which have a higher absorption coefficient in the UV region than those prepared without STA. This opens some interesting application for new photodetector in the UV region.

TABLE DES MATIÈRES

| | |
|---|-------|
| DÉDICACE | iv |
| REMERCIEMENTS | v |
| RÉSUMÉ | vii |
| ABSTRACT | x |
| TABLE DES MATIÈRES | xiii |
| LISTE DES FIGURES | xvii |
| LISTE DES TABLEAUX | xxiii |
| LISTE DES ANNEXES | xxiv |
| INTRODUCTION | 1 |
| CHAPITRE 1 REVUE DE LITTÉRATURE | 5 |
| 1.1 Conversion de l'énergie lumineuse en énergie électrique : historique de l'effet photovoltaïque | 5 |
| 1.2 Le CdS et l'optoélectronique | 7 |
| 1.3 Techniques d'élaboration des couches minces de CdS | 9 |
| 1.3.1 Pulvérisation – pyrolyse | 10 |

| | | |
|--|---|----|
| 1.3.2 | Ablation laser | 12 |
| 1.3.3 | Bain chimique | 14 |
| 1.4 | Caractérisations optiques et structurales des couches minces de CdS . | 17 |
| 1.4.1 | Caractérisation structurale | 17 |
| 1.4.2 | Caractérisation optique par photoluminescence | 21 |
| 1.4.2.1 | Premières études | 21 |
| 1.4.2.2 | Résumé des 15 dernières années | 23 |
| 1.4.2.3 | Conclusion | 33 |
| CHAPITRE 2 TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES | | 35 |
| 2.1 | Introduction | 35 |
| 2.2 | Procédure expérimentale | 35 |
| 2.2.1 | Méthodes de nettoyage du silicium | 35 |
| 2.2.1.1 | Première étape : élimination des films organiques . | 36 |
| 2.2.1.2 | Deuxième étape : élimination des ions alcalins et des cations | 36 |
| 2.2.1.3 | Troisième étape : élimination de la couche d'oxyde . | 37 |
| 2.2.2 | Technique de dépôt du CdS sur le silicium et cristallisation . | 37 |
| 2.2.3 | L'acide silicotungstique | 39 |
| 2.2.4 | Recyclage du sulfure de cadmium | 40 |
| 2.2.5 | Méthodes d'analyse utilisées | 43 |
| 2.2.5.1 | Spectroscopie des électrons Auger | 43 |

| | | |
|---|---|----|
| 2.2.5.2 | Spectroscopie des photoélectrons | 44 |
| 2.2.5.3 | Diffraction par rayons X | 47 |
| 2.2.5.4 | Microscope électronique à balayage | 49 |
| 2.2.5.5 | Ellipsométrie | 51 |
| 2.2.5.6 | Photoluminescence | 53 |
| CHAPITRE 3 RÉSULTATS ET DISCUSSIONS | | 55 |
| 3.1 | Croissance de la couche mince de CdS | 55 |
| 3.2 | Détermination de l'épaisseur de la couche | 59 |
| 3.3 | Analyse de la composition | 61 |
| 3.4 | Analyse structurale | 79 |
| 3.4.1 | Étude de la cristallinité des couches de CdS déposé sur Si | 79 |
| 3.4.1.1 | Analyse des échantillons non recuits de CdS/Si | 80 |
| 3.4.1.2 | Analyse des échantillons recuits | 84 |
| 3.4.2 | Étude de la morphologie de surface des couches de CdS déposé sur Si | 87 |
| 3.5 | Propriétés optiques | 89 |
| 3.5.1 | Détermination du coefficient d'absorption | 89 |
| 3.5.2 | Émissions de photoluminescence | 91 |
| 3.5.2.1 | Interprétation | 95 |
| 3.6 | Test d'adhérence | 96 |
| CONCLUSION | | 98 |

| | |
|----------------------|-----|
| RÉFÉRENCES | 101 |
| ANNEXES | 112 |

LISTE DES FIGURES

| | | |
|-----------|--|----|
| FIG. 1.1 | Diagramme de rendement de conversion théorique en fonction de l'énergie de la bande interdite des semiconducteurs composés II-VI. | 7 |
| FIG. 1.2 | Diagramme comparatif des rendements de conversion de cellules à homojonctions et à hétérojonctions avec ZnSe, CdS ou CdSe comme couche fenêtre. | 8 |
| FIG. 1.3 | Diagramme schématique de la structure typique d'une pile solaire avec du CdS comme fenêtre. | 9 |
| FIG. 1.4 | Schéma d'un montage expérimental pour dépôt par pulvérisation – pyrolyse. | 11 |
| FIG. 1.5 | Schéma d'un montage expérimental pour dépôt par ablation laser. | 12 |
| FIG. 1.6 | Schéma d'un montage expérimental pour le dépôt par bain chimique. H : réchauffeur, R : bécher de réaction, S : substrat, O : bain-marie, T : thermomètre. M : moteur synchrone de l'agitateur. | 15 |
| FIG. 1.7 | Représentation schématique du CdS à structure de type blende | 18 |
| FIG. 1.8 | Représentation schématique du CdS à structure de type wurtzite | 19 |
| FIG. 1.9 | Schéma de niveaux d'énergie montrant deux niveaux distants de $h\nu$ | 22 |
| FIG. 1.10 | Luminescence de Ewles-Kröger d'un monocristal de CdS selon C. Klick : (a) à 77°K et (b) à 4°K | 23 |
| FIG. 1.11 | Spectres de photoluminescence vs température de CdS déposé par évaporation en phase gazeuse. | 24 |

| | | |
|-----------|---|----|
| FIG. 1.12 | Spectres de photoluminescence d'échantillon de CdS tel que déposés et recuits sous atmosphère (a) d'argon + soufre et (b) d'argon. | 25 |
| FIG. 1.13 | Spectre de photoluminescence de CdS (as-grown) et de couches recuites à différentes températures dans la gamme de 178-423°C. | 26 |
| FIG. 1.14 | Diagramme énergie - moment de l'InSb basé sur $m_n = 0.03m$ et $m_p = 0.2m$ indiquant la position du niveau de Fermi et la niveau vide le plus bas dans la bande de conduction d'un échantillon de type n contenant 5×10^{18} électrons/cm ³ . Les courbes d'énergie-moment pour un semiconducteur avec $m_n = m_p = m$ sont présentées en pointillées. | 29 |
| FIG. 1.15 | Spectres de PL de CdS déposées sur du Si (111) mesurées à différentes températures | 30 |
| FIG. 1.16 | Spectres de transmission des couches minces de CdS; (a) telles que déposées et (b) recuites. | 31 |
| FIG. 1.17 | Variation de la bande interdite avec le ratio de composition du soufre par rapport au cadmium pour des couches minces de CdS | 32 |
| FIG. 2.1 | Schéma du montage expérimental pour le dépôt de couches de CdS | 38 |
| FIG. 2.2 | Diagramme schématique du modèle de l'anion $\beta-[SiW_{12}O_{40}]^{4-}$ (b) locations des centres dans un octaèdre WO ₆ | 40 |
| FIG. 2.3 | Influence du pH sur la solubilité du cadmium, à 25 °C. a) Cd(OH) ₂ «inactif»; b) Cd(OH) ₂ «actif»; CdO anhydre. | 42 |

| | | |
|-----------|--|----|
| FIG. 2.4 | Processus d'émission Auger pour le magnésium : (a) excitation de l'atome par un électron incident, (b) relaxation de l'atome excité accompagnée de l'éjection d'un électron, l'électron Auger : la transition $KL_2L'_2$ | 43 |
| FIG. 2.5 | Émission d'un photoélectron d'un atome de magnésium : (a) excitation de l'atome par un rayon X incident, (b) relaxation de l'atome excité accompagnée d'une émission de rayon X. | 45 |
| FIG. 2.6 | Schéma du principe d'un ensemble de spectrométrie de photoélectrons. (1) Tube à rayons X (avec monochromateur). (2) Échantillon. (3) Système de focalisation électronique. (4) Spectromètre focalisant à secteur électrostatique (secteur sphérique pour une focalisation ponctuelle) ou condensateur cylindrique coaxial. (5) Détecteur à électron. (6) Système d'acquisition et de traitement des données de mesure. | 46 |
| FIG. 2.7 | Géométrie Bragg Brentano : boîtier (système électro-optique) avec fentes de divergence (DS), d'antidiffusion (SS) et de réception (RS). | 48 |
| FIG. 2.8 | Représentation schématique d'un microscope électronique à balayage. (1) la colonne à électrons optiques avec l'électronique appropriée, (2) le système de vide avec chambre à échantillon et support inclus et (3) le système de détection et d'affichage des signaux. | 50 |
| FIG. 2.9 | Schéma d'un ellipsomètre VASE de J.A. Woolam Co. | 53 |
| FIG. 2.10 | Schéma d'un montage pour mesures de photoluminescence. | 54 |
| FIG. 3.1 | Schéma du modèle optique utilisé pour les analyses par ellipsométrie. | 59 |

| | | |
|-----------|---|----|
| FIG. 3.2 | Variation de ψ en fonction de l'énergie des photons sur CdS/Si : – Modèle d'ajustement. Résultats expérimentaux aux angles d'incidence de : $\blacktriangle 65^\circ$, $\bullet 70^\circ$ et $\blacklozenge 75^\circ$ | 62 |
| FIG. 3.3 | Variation de Δ en fonction de l'énergie des photons sur CdS/Si : – Modèle d'ajustement. Résultats expérimentaux aux angles d'incidence de : $\blacktriangle 65^\circ$, $\bullet 70^\circ$ et $\blacklozenge 75^\circ$ | 62 |
| FIG. 3.4 | Variation de l'indice de réfraction avec l'énergie des photons. . | 63 |
| FIG. 3.5 | Spectre XPS du survol de l'échantillon de CdS/Si non recuit.. | 64 |
| FIG. 3.6 | Spectres XPS du survol des échantillons recuits de (a) CdS/Si et (b) CdS(STA)/Si | 66 |
| FIG. 3.7 | Courbe de l'énergie de liaison du Carbone dans l'échantillon : (a) CdS/Si et (b) CdS(STA)/Si | 69 |
| FIG. 3.8 | Courbe de l'énergie de liaison de l'oxygène dans l'échantillon : (a) CdS/Si et (b) CdS(STA)/Si | 70 |
| FIG. 3.9 | Courbe de l'énergie de liaison du cadmium dans l'échantillon : (a) CdS/Si et (b) CdS(STA)/Si | 71 |
| FIG. 3.10 | Courbe de l'énergie de liaison du soufre dans l'échantillon : (a) CdS/Si et (b) CdS(STA)/Si | 72 |
| FIG. 3.11 | Courbe de l'énergie de liaison du silicium dans l'échantillon : (a) CdS/Si et (b) CdS(STA)/Si | 73 |
| FIG. 3.12 | Courbe de l'énergie de liaison du tungstène | 74 |
| FIG. 3.13 | Spectres Auger déterminant les éléments présents dans l'échan- tillon de (a) CdS/Si et (b) CdS(STA)/Si | 77 |
| FIG. 3.14 | Profils Auger de l'échantillon de (a) CdS/Si et (b) CdS(STA)/Si. | 78 |

| | | |
|-----------|---|----|
| FIG. 3.15 | Spectre XRD standard du CdS hexagonal | 79 |
| FIG. 3.16 | Spectres XRD standard du CdS cubique | 80 |
| FIG. 3.17 | Spectre XRD de CdS avant recuit | 81 |
| FIG. 3.18 | Spectre XRD de l'échantillon de (a) CdS/Si et (b) CdS(STA)/Si après recuit | 85 |
| FIG. 3.19 | Photographie MEB de la surface de CdS/Si a) non recuit et (b) recuit CdS/Si | 88 |
| FIG. 3.20 | Photographie MEB de la surface des échantillons recuits de (a) CdS/Si et (b) CdS(STA)/Si. | 88 |
| FIG. 3.21 | Variation du coefficient d'absorption en fonction de l'énergie des photons pour des échantillons de CdS(STA)/Si et CdS/Si. | 89 |
| FIG. 3.22 | Coefficient d'absorption correspondant aux régions du visible au proche ultraviolet. | 90 |
| FIG. 3.23 | Coefficient d'absorption correspondant à la région de l'ultraviolet. | 91 |
| FIG. 3.24 | Spectre de PL des échantillons de CdS/Si recuits pris à tempé- rature ambiante. | 93 |
| FIG. 3.25 | Spectre de PL des échantillons recuits de CdS/Si pris à T=14°K | 93 |
| FIG. 3.26 | Représentation des niveaux d'énergie dans les couches minces de CdS d'après Vigil et al. | 94 |
| FIG. 3.27 | Superposition des spectre de PL d'échantillons recuits de CdS/SI et CdS(STA)/Si. | 95 |
| FIG. 3.28 | Diagramme énergétique montrant l'émission de photolumines- cence et d'absorption dans un échantillon de CdS déposé sans STA | 96 |

| | | |
|-----------|---|----|
| FIG. 3.29 | Diagramme énergétique montrant l'émission de photoluminescence et d'absorption dans un échantillon de CdS déposé avec STA | 97 |
|-----------|---|----|

LISTE DES TABLEAUX

| | | |
|----------|---|-----|
| TAB. 3.1 | Constante de vitesse d'hydrolyse de CS(NH ₂) ₂ | 58 |
| TAB. 3.2 | Pourcentage atomique relatif des échantillons de CdS/Si non recuits. | 65 |
| TAB. 3.3 | Pourcentage atomique relatif des échantillon recuits de CdS/Si et CdS(STA)/Si. | 67 |
| TAB. 3.4 | Interprétations des courbes XPS en hautes résolutions | 75 |
| TAB. 3.5 | Comparaison des données expérimentales des échantillons non recuits de CdS/Si aux données standard de diffraction de CdS de structure hexagonale ou cubique | 82 |
| TAB. 3.6 | Comparaison des données expérimentales des échantillons recuits de CdS/Si et CdS(STA)/Si aux données de diffraction de poudres de CdS de structures hexagonale et cubique | 86 |
| TAB. 3.7 | Comparaison des valeurs du coefficient d'absorption de CdS/Si et CdS(STA)/Si dans l'ultraviolet | 92 |
| I.1 | Données standard des paramètres de mailles (d) et indices cristallographiques hkl associés aux différents pics de diffraction de la structure hexagonale. | 112 |
| II.1 | Données standard des paramètres de mailles (d) et indices cristallographiques hkl associés aux différents pics de diffraction de la structure hexagonale. | 114 |

LISTE DES ANNEXES

| | |
|-----------|-----|
| ANNEXE I | 112 |
| ANNEXE II | 114 |

INTRODUCTION

Le silicium (Si) est un des matériaux les plus utilisés pour élaborer des composants optoélectroniques pour des applications dans la région du visible. Les cellules solaires à base de silicium, pour la conversion de l'énergie lumineuse en énergie électrique, sont aussi les systèmes les plus développés pour les applications terrestres.. Cependant, la largeur de la bande interdite du silicium (1.1eV) limite la gamme du spectre lumineux absorbable par les dispositifs à base de silicium (photodétecteurs, cellules solaires, etc...).¹ Il est donc important de disposer de dispositifs qui permettent d'augmenter le spectre d'absorption du silicium, des dispositifs utilisant le silicium comme substrat et un autre semi-conducteur à largeur de bande interdite plus élevé que celle du silicium. Le sulfure de cadmium (CdS), avec une largeur de bande interdite de 2.42 eV² à la température ambiante, est un bon candidat pour de tels dispositifs.³

L'importance des couches minces de sulfure de cadmium dans les cellules photovoltaïques est bien établie.⁴ Cette importance est liée à la valeur de sa bande interdite qui lui permet de couvrir une gamme importante du spectre lumineux. Cette caractéristique du CdS lui permet de faire partie des matériaux intéressants à utiliser dans l'élaboration des composants optoélectroniques utilisables dans la plage de longueurs d'onde compris entre l'ultraviolet et le visible.

Ainsi, la valeur élevée de la largeur de bande interdite du CdS par rapport à celle du Si laisse supposer que des dispositifs photoélectriques à base d'hétérojonctions de CdS/Si pourraient avoir de meilleurs rendements, comparativement à ceux à base de silicium uniquement, étant donné que la couche de CdS élargirait la gamme de radiation lumineuse absorbable du visible à l'ultraviolet.^{5,6}

Le développement de dispositifs à base de CdS/Si est lié à la mise au point de méthodes appropriées de dépôt de CdS sur le substrat de Si. Les performances de tels dispositifs dépendent de la qualité du dépôt et de l'interface CdS/Si. Un avantage d'un tel dispositif est qu'il permet le développement de photodéTECTEURS électro-optiques intégrés.^{7,8}

Les couches minces de CdS ont été préparées par une grande variété de techniques telles que le dépôt par bain chimique, l'évaporation sous vide,⁹ l'électrodéposition,¹⁰ l'évaporation par laser¹¹ et la “pulvérisation – pyrolyse” (spray pyrolysis).¹²⁻¹⁴ Parmi celles-ci, le dépôt par bain chimique (DBC) s'est avéré le plus simple, peu onéreux et sécuritaire. Il a été utilisé pour obtenir de larges surfaces de couches homogènes.¹⁵ Les paramètres de dépôt tels que la température et la composition du bain^{16,17} contrôlent la stoechiométrie et la structure des films. Il est donc important de caractériser les couches déposées afin d'en contrôler la qualité et d'optimiser les paramètres de dépôt. La diffraction par rayons X, la spectroscopie des photoélectrons, l'absorption et la photoluminescence sont généralement utilisées pour les caractériser.¹⁸⁻²³ En particulier, la photoluminescence (PL) permet la mise en évidence de défauts actifs dans la bande interdite. Malheureusement il n'est pas évident d'effectuer des mesures de PL à température ambiante sur CdS. En effet, à cause de la difficulté à faire croître un cristal de CdS de haute qualité, la largeur de la bande interdite à température ambiante du CdS n'a pu être déterminée en utilisant les mesures de photoluminescence et de photocourant, bien que les propriétés optiques des cristaux^{24,25} et des couches minces de CdS^{26,27} ont été étudiées.

La photoluminescence est un processus par lequel un matériau, sous l'action d'une excitation par la lumière, émet une radiation lumineuse. Si la PL a lieu par une ou plusieurs transitions spontanées, on parle de fluorescence ; mais si elle se fait avec passage par un état intermédiaire, suivi d'un retour à l'état initial par apport d'énergie

provenant du milieu, on parle de phosphorescence. La durée de la phosphorescence, contrairement à celle de la fluorescence, dépend fortement de la température. Les matériaux cristallins impliqués dans les dispositifs photoconducteurs sont des matériaux phosphorescents.²⁸

L'importance de la PL réside dans le fait qu'elle permet en principe de déterminer la valeur de la bande interdite à température ambiante par extrapolations des mesures faites à basse température. Généralement, le spectre d'absorption est utilisé pour mesurer l'énergie de la bande interdite du CdS mais cette méthode n'est pas adaptée à cause de la difficulté de définir la position du seuil d'absorption. Ainsi des études ont montré que la variation de l'énergie de la bande interdite en fonction de la température peut être déterminée en utilisant la photoluminescence et la mesure du photocourant.²⁹⁻³² Aussi, selon la valeur de la largeur de bande interdite obtenue et par comparaison à la valeur théorique, il est possible de déduire la présence ou non d'impuretés actives dans le matériau.

L'ensemble de ces considérations (augmentation de la plage d'absorption par rapport au Si, difficulté à faire croître un cristal de CdS de haute qualité, performances de dispositifs à base de CdS/Si dépendant de la qualité du dépôt et de l'interface CdS/Si, etc.) montre qu'il est important de développer des méthodes de dépôt de couches minces de CdS sur le Si et de caractériser ces couches afin d'optimiser leurs propriétés. Nous nous proposons dans ce travail de développer une nouvelle approche de dépôt de CdS sur Si et d'étudier les propriétés structurales et optiques des couches minces déposées sur des substrats de silicium de type P. La croissance des couches minces s'est faite par l'utilisation de la méthode de dépôt par bain chimique dans un système ammoniaque – thiourée.

Un autre aspect intéressant de ce travail porte sur l'introduction de l'acide silicotungstique (STA) dans le bain de dépôt afin de déterminer son influence sur les propriétés des couches minces de CdS obtenues. Des dispositifs photovoltaïques à base de CdS/CdTe (sulfure de cadmium/tellure de cadmium) préparés en présence de l'acide tungstique ont présenté des meilleurs rendements de conversion d'énergie lumineuse en énergie électrique que ceux préparés sans STA.³³

Ce travail s'inscrit dans une perspective de la recherche de méthodes d'élaboration d'hétérostructures de CdS/Si qui, tout en étant simple et peu onéreuse, conduirait à l'obtention des dispositifs optoélectroniques ayant des propriétés adaptées aux besoins d'utilisation.

CHAPITRE 1

REVUE DE LITTÉRATURE

Les analyses sur l'évolution des cellules photovoltaïques montrent que la «première génération» des cellules solaires à base de silicium sera à terme remplacée par une «seconde génération» de cellules solaires à base de couches minces impliquant une technologie de moindre coût avec des semi-conducteurs différents.⁶ De plus, les cellules photovoltaïques à base de nouveaux matériaux sont supposées être plus résistantes aux radiations que les précédentes à base de silicium cristallin uniquement. La résistance aux radiations a son importance du fait que les particules d'énergie élevée endommagent continuellement le réseau cristallin du semi-conducteur, diminuant ainsi les performances de la cellule solaire et limitant sa période d'utilisation.³⁴

Le développement d'une nouvelle génération de cellules photovoltaïques à haut rendement (GaAs, AlGaAs-GaAs, InP, CdS-Si, GaInP-GaAs, InP-Si et autres) et plus résistantes aux radiations présente un grand intérêt pour des applications spatiales futures.^{5,35-37}

1.1 Conversion de l'énergie lumineuse en énergie électrique : historique de l'effet photovoltaïque³

L'effet photovoltaïque consiste à la conversion directe de la lumière qui illumine la surface d'une cellule solaire en énergie électrique. Cet effet est dû à l'apparition d'un effet photoélectrique interne caractérisé par l'apparition d'une force électromotrice dans la

jonction de la cellule. Les travaux de recherches effectués sur le développement des cellules photovoltaïques performantes sont un reflet des progrès technologiques que connaît l'optoélectronique. Depuis la première observation de l'effet photovoltaïque par Becquerel,³⁸ il a été mis en évidence de différentes façons. Adams et Day³⁹ ont été les premiers à l'observer avec le sélénium. Plus d'une centaine d'années après Becquerel, Chaplin *et al.*⁴⁰ ont obtenu un rendement de conversion de l'ordre de 6% avec une pile solaire à base de monocristal de silicium. La même année Reynolds *et al.*⁴¹ montrent la première observation de cet effet sur du sulfure de cadmium avec un contact de cuivre. Ce fut la première fois qu'une pile était fabriquée à base d'un semiconducteur II-VI. Depuis, des piles solaires à base de semi-conducteurs ont été fabriquées avec des rendements de 24% (monocristal de Silicium), 26% (monocristal d'arséniure de gallium) et 17% (silicium polycristallin).³ L'étude de l'application potentielle des composantes photovoltaïques a démontré que certains composés II-VI ont une bande d'énergie interdite proche de la valeur optimum pour la conversion de l'énergie solaire pour les applications terrestres. La valeur de cette énergie optimum, égale à 1.5 eV, a été déterminée par Loferski⁴² lors du calcul, en fonction de la largeur de la bande interdite des semi-conducteurs, des rendements de cellules solaires à homojonction idéale. La figure 1.1³ montre le diagramme de rendement théorique de conversion de l'énergie lumineuse en énergie électrique de piles photovoltaïques à homojonction en fonction de la largeur de la bande interdite pour des semi-conducteurs composés II-VI d'après la classification de Wagner.⁴³

On constate que les homojonctions de tellure de cadmium (CdTe) et de sélénium de cadmium (CdSe) permettent d'obtenir des rendements supérieurs à 20%. Le CdTe permettrait d'avoir le meilleur rendement, parce qu'il possède une largeur de bande interdite (1.45 eV), proche du l'énergie optimum requise pour l'application terrestre. Cependant les propriétés électriques du CdSe et du CdTe sont influencées par l'ab-

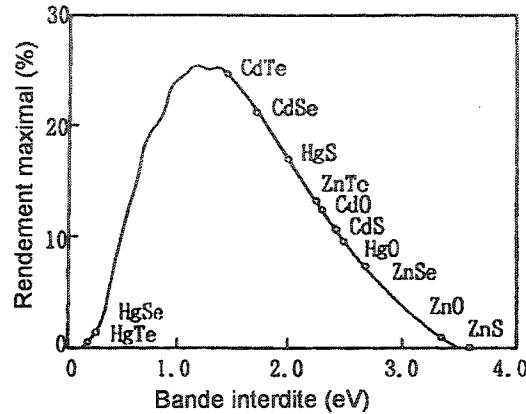


FIG. 1.1 Diagramme de rendement de conversion théorique en fonction de l'énergie de la bande interdite des semiconducteurs composés II-VI.

sorption d'impuretés à la surface, particulièrement l'oxygène et la vapeur d'eau. Ceci cause des instabilités dans le matériau, instabilités non désirées pour les applications des piles solaires. Les problèmes de dopage et de stabilité ajoutés à la difficulté de fabriquer un bon contact ohmique sur le CdTe ont détourné l'attention vers la conception de dispositifs à base d'hétérostructures.⁴⁴ Ces hétérojonctions sont composées d'un semi-conducteur (SM1) à grande largeur de bande interdite (E_{G1}) reposant sur un autre (SM2) de largeur de bande interdite inférieure (E_{G2}). Ainsi, une radiation lumineuse d'énergie inférieure à E_{G1} mais supérieure à E_{G2} traversera SM1, qui se comporte comme une fenêtre (d'où le nom de couche fenêtre), et sera absorbée par SM2.

1.2 Le CdS et l'optoélectronique³

Le sulfure de cadmium a une valeur de bande d'énergie (2.4 eV) supérieure à cette valeur optimum (~1.5 eV). Ainsi son rendement en conversion électrique de l'énergie

lumineuse est faible comme le montre la figure 1.1.³ Cependant, étant donné que sa bande interdite est assez large, elle lui permet d'absorber une bonne partie de la radiation lumineuse de la gamme du visible à l'ultraviolet. La figure 1.2³ montre les diagrammes comparatifs de rendement de conversion de cellules à homojonctions (voir figure 1.1) et à hétérojonctions composées par les semi-conducteurs II-VI de la figure 1.1 avec CdSe, CdS ou ZnSe comme couche fenêtre.

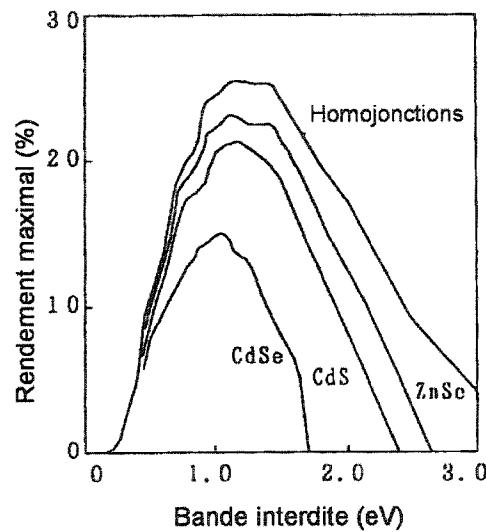


FIG. 1.2 Diagramme comparatif des rendements de conversion de cellules à homojonctions et à hétérojonctions avec ZnSe, CdS ou CdSe comme couche fenêtre.

L'utilisation de CdS ou de ZnSe comme couche fenêtre permet d'obtenir un rendement supérieure à 20% à l'énergie optimum (1.5 eV). Pourtant, comme le montre la figure 1.2, les cellules à homojonctions ont des rendements supérieurs à ceux des cellules à hétérojonctions. L'intérêt des dispositifs à hétérojonctions provient du fait qu'ils présentent plusieurs avantages. Premièrement, dans ces dispositifs, la plupart des porteurs sont «photogénérés» à la base grâce à «l'effet fenêtre». Cela rend le contrôle de l'épaisseur et du dopage de la région émettrice moins critique. De plus,

les hétérojonctions peuvent être préparées par des procédés à basse température tels l'évaporation et la pulvérisation. Ceci permet d'éviter une dégradation dans le temps et les effets dus aux migrations d'impuretés, spécialement dans les dispositifs polycristallins. Enfin l'effet de recombinaison de surface observé dans les homojonctions peut être négligé.^{45,46}

Il a été démontré que les cellules photovoltaïques à base des hétérojonctions de CuInSe₂/CdS ou de CdTe/CdS ont un rendement théorique de conversion de l'énergie solaire de 28%⁴⁷ et de rendements pratiques de 17-18%.⁴⁸ La figure 1.3³ montre une représentation typique d'une structure photovoltaïque à base d'hétérojonction de CuInSe₂/CdS où le molybdène (Mo) permet d'assurer le contact arrière.

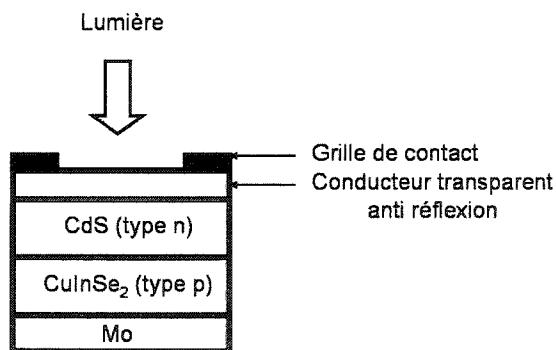


FIG. 1.3 Diagramme schématique de la structure typique d'une pile solaire avec du CdS comme fenêtre.

1.3 Techniques d'élaboration des couches minces de CdS

Il existe plusieurs techniques de croissance des couches minces de semiconducteurs II-VI sur des substrats pour des applications photovoltaïques à hétérojonctions. Ces techniques se distinguent par leur coût, la facilité d'utilisation et la qualité des couches

obtenues pour ne citer que ces paramètres là. Parmi celles assez faciles d'accessibilité, on distingue, entre autres, la pulvérisation – pyrolyse, le dépôt par bain chimique et le dépôt par laser ablation. Cette dernière nécessite cependant d'avoir le matériau de base (CdS, CdTe) en poudre.

1.3.1 Pulvérisation – pyrolyse^{12,49}

La technique de pulvérisation – pyrolyse consiste en la pulvérisation d'une solution contenant un sel soluble du cation concerné sur un substrat chauffé. La température du substrat permet, à sa surface, la formation par pyrolyse du composé voulu. La solution à pulvérer comprend tous les éléments nécessaires, destinés à composer la couche résultante. Cette couche est produite par pyrolyse. Une composition typique pour l'obtention du CdS est une solution aqueuse de chlorure de cadmium et de la thiourée de concentration 0.001-0.05M et un rapport d'ions cadmium sur ions soufre égal à 1. Les ions cadmium peuvent être obtenus à partir de différents composés tels que le propionate de cadmium, l'acétate de cadmium, le formiate de cadmium, le chlorure de cadmium ou le nitrate de cadmium ; tandis que les sources d'ions soufre peuvent être de la thiourée, du N,N,diméthyle thiourée, allylthiourée, acide thiolocétique, 2-thiazoline-2-thiol, thiocyanate d'ammonium.

L'appareil de pulvérisation est enfermé dans une chambre hermétique confectionnée pour fonctionner avec des atmosphères contrôlées. L'appareillage nécessaire au processus de pulvérisation chimique consiste en un dispositif à atomiser la solution à pulvérer (unité de pulvérisation) et un système de chauffage (réchauffeur) du substrat. Ce système doit avoir une capacité thermique suffisante pour maintenir une température minimale de 400 °C pendant la pulvérisation, ceci afin de favoriser le processus de pyrolyse. Étant donné que ni le gaz ambiant (air ou azote), ni le gaz

utilisé (air ou azote) pour l'atomisation de la solution ne contribue à la composition de la couche du matériau à déposer, un gicleur unique, dans laquelle l'atomisation est réalisée en pressurisant le liquide, peut-être utilisée. Des gicleurs en aciers inoxydables 316 sont utilisés généralement ; ce qui engendre une faible contamination métallique. Ces gicleurs ont des têtes de pulvérisation en téflon.

Le chauffage du substrat se fait à l'aide d'un bain d'étain fondu avec une température étroitement contrôlée, conservée constante même sous des changements drastiques des conditions de pulvérisation. Une couche de carbone située entre l'échantillon et le bain le protège de toute contamination par l'étain. La capacité thermique nécessaire dépend des paramètres de pulvérisation tel le taux de pulvérisation et le volume de gaz utilisé pour atomiser la solution et propulser la solution atomisée sur le substrat.

La figure 1.4¹² montre une représentation schématique simplifiée du montage expérimental utilisé pour faire le dépôt par pulvérisation – pyrolyse.

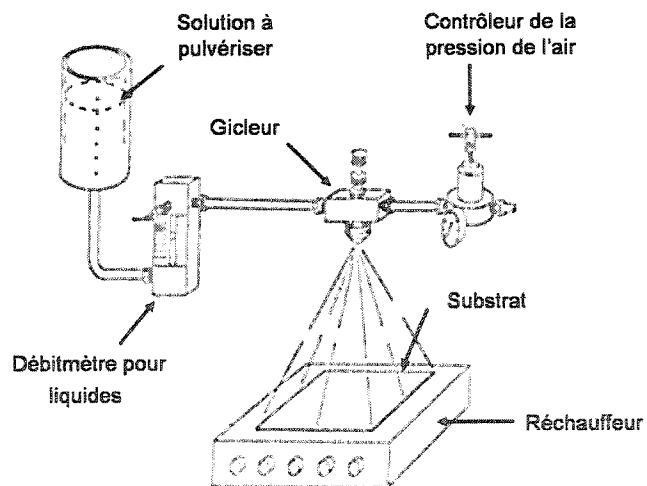


FIG. 1.4 Schéma d'un montage expérimental pour dépôt par pulvérisation – pyrolyse.

1.3.2 Ablation laser⁵⁰⁻⁵²

Le principe du dépôt par ablation laser est le suivant⁵² : le faisceau d'un laser pulsé est dirigé vers une cible composée du matériau que l'on veut déposer sur un substrat donné. La cible est mise en rotation pour empêcher une élévation de sa température qui doit demeurer constante. Le substrat, placé en face de la cible, est chauffé. La très forte densité d'énergie incidente sur la cible produit une explosion évaporative qui entraîne l'éjection de matière dans la direction normale au plan de la cible. Le nuage, très directionnel, de plasma et de matière émergeant de la cible est appelé plume. La matière ainsi éjectée va se déposer sous la forme d'une couche mince sur le substrat. Le dépôt se fait sous vide à une pression inférieure à 10^{-3} Torr. Il est donc nécessaire de synthétiser le matériau de départ (cible) par une autre technique. Un montage expérimental pour dépôt par ablation laser est schématisé à la figure 1.5.⁵²

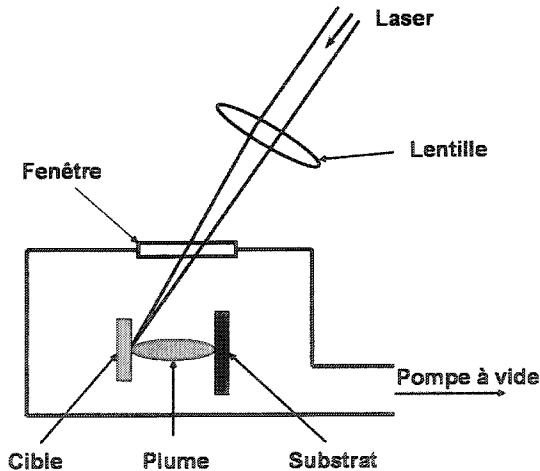


FIG. 1.5 Schéma d'un montage expérimental pour dépôt par ablation laser.

Le processus du dépôt se passe en trois étapes : 1) interaction laser-matière et émission, 2) transport de la matière vers la cible et 3) germination et croissance.⁵² Dans la

première étape, l'énergie du faisceau laser est absorbée par la cible ce qui entraîne soit une élévation de température jusqu'au point d'évaporation du matériau (mécanisme thermique) soit une activation énergétique des atomes leur permettant de surpasser l'énergie de liaison de surface (mécanisme électronique).

Il existe donc deux classes de mécanisme d'ablation laser : thermique et électronique.⁵⁰ Les processus thermiques s'appuient sur l'utilisation d'une intense impulsion laser pour chauffer rapidement la surface à un taux de l'ordre de 10^{10} K/sec. Ils peuvent produire une expansion et une vaporisation à partir de régions solides et fondues. Parmi les différents processus électroniques (non thermiques), il en existe deux qui ont été étudiés largement : dans le premier, l'éjection du matériau est causée grâce à l'excitation par un laser afin de briser les liaisons dans le solide. Dans le deuxième par contre, l'excitation lumineuse crée des paires électron-trou dont l'énergie potentielle peut être couplée directement à l'énergie cinétique des atomes via un chemin non radiatif. Les atomes ainsi activés deviennent donc capables de surpasser l'énergie de liaison de surface entraînant l'éjection du matériau.

Le choix du mécanisme d'ablation laser dépend des propriétés thermiques, optiques et quanto-mécaniques du solide. Aussi, il est possible que les deux mécanismes aient lieu. Dans le cas du mécanisme thermique, le transport du matériau à croître (deuxième étape) vers le substrat se fait grâce à un flux directionnel, composé de plasma et de ce matériau.⁵² Ce flux est appelé plume. Le plasma provient de la re-absorption de l'énergie du laser par la matière émise ainsi que de la collision (taux élevé) au voisinage de la cible. Le matériau évaporé est de composition identique à celle de la cible car tous les éléments atteignent leur point d'évaporation au même moment. L'utilisation du laser excimère est justifiée par le fait que la composition du restant de la cible n'est pas modifiée, ceci parce que tout le matériau chauffé est évaporé par la combinaison d'impulsion de courte durée et de radiation ultraviolette. Ce genre

de radiation est fortement absorbée par la plupart des matériaux ce qui entraîne une pénétration très faible du laser dans le matériau. La troisième étape est celle de la condensation des différents constituants de la plume à la surface du substrat, ce qui aboutit à la croissance d'une couche. Cette croissance peut se faire à des taux de dépôt très élevés vu que l'évaporation peut se faire à des taux atteignant les 10^{22} at/(cm².s).

Si la technique de dépôt par ablation laser permet d'obtenir des couches denses ayant une bonne morphologie et une bonne adhérence à des basses températures de substrat, elle présente comme inconvénients l'inhomogénéité en épaisseur des couches déposées et une faible surface recouverte, effets liés à la grande directionnalité de l'émission. De plus le chauffage rapide de la cible présente des inconvénients⁵⁰ : le transfert inverse de matière à la surface fondue à partir de particules s'échappant rapidement peut causer l'éclaboussure du matériau dans un phénomène connu sous le nom d'effet « piston ». Une autre éventualité serait que la surface transitoirement fondue devienne plus froide que des régions inférieures fondues à cause de l'évaporation, entraînant par là l'explosion du matériau pendant que la région inférieure la plus chaude s'étend rapidement contre la surface la plus froide. De plus le chauffage rapide peut aussi causer une ablation liée à la desquamation ou à la spallation. La desquamation peut provenir du choc thermique qui peut avoir lieu lors de la croissance rapide de la chaleur d'une couche vers une autre dans le cas d'un solide composé de couches de matériaux ayant des propriétés thermique différentes ; tandis que la spallation peut intervenir s'il existe un décalage des propriétés mécaniques.

1.3.3 Bain chimique⁵³

Le dépôt par bain chimique (DBC) se fait dans une solution de thiourée – ammoniaque où le cadmium est fourni par différentes sources. Selon le choix de l'expéri-

mentateur la source peut être l'acétate de cadmium, le tétraammonium de sulfate de cadmium, etc. La procédure expérimentale consiste en un bain-marie (O) dont la température peut être contrôlée par un thermomètre (T). Dans ce bain est plongé un bécher (R) contenant la solution de dépôt et où trempe un agitateur contrôlé électriquement par l'action d'un moteur synchrone (M) qui permet de maintenir une vitesse constante. Les substrats (S), préalablement nettoyés, sont suspendus parallèlement à l'axe de l'agitateur et plongés dans la solution de dépôt. Ensuite, grâce à un système de chauffage (H) le bain est porté à une température de 100°-110° C permettant ainsi de maintenir la température de la solution de dépôt à environ 80°-90° C. Il a été montré que ce genre de conditions permet d'obtenir des couches uniformes et homogènes.

La figure 1.6 montre le schéma d'un montage expérimental pour DBC.⁵³

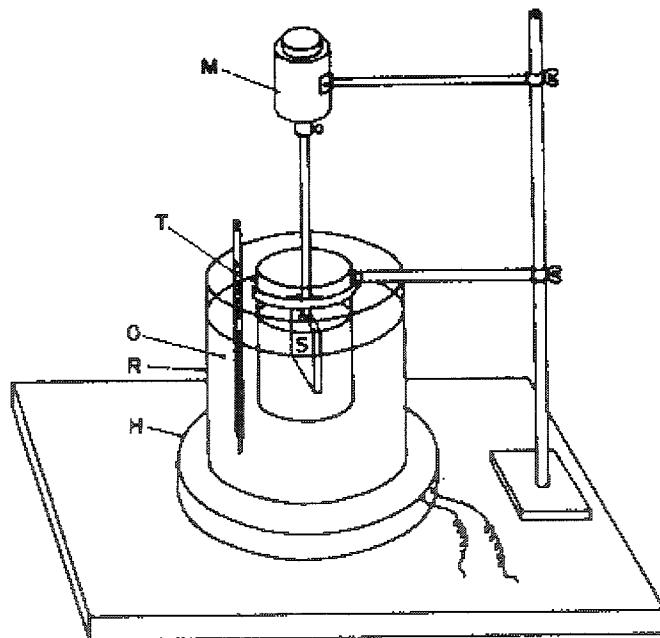
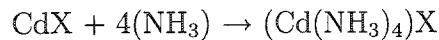


FIG. 1.6 Schéma d'un montage expérimental pour le dépôt par bain chimique. H : réchauffeur, R : bécher de réaction, S : substrat, O : bain-marie, T : thermomètre. M : moteur synchrone de l'agitateur.

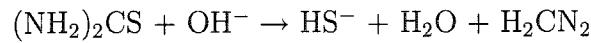
Les différentes étapes suggérées du mécanisme qui conduit à la formation du CdS sont les suivantes :

1. Réaction du sel de cadmium avec l'ammoniaque, conduisant à la formation d'un composé complexe :

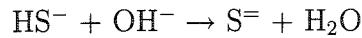


avec X pouvant être du SO_4^{2-} , Cl_2 , $(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ou $(\text{NO}_3)_2$

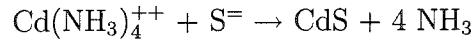
2. Diffusion de l'ion complexe, OH^- , et de la thiourée vers la surface catalytique du dépôt de CdS.
3. Dissociation de la thiourée sur la surface catalytique du dépôt de CdS dans un milieu alcalin :



4. Formation de l'ion sulfure bivalent :



5. Formation du CdS à la surface catalytique :



La durée de dépôt généralement conseillée est de 45 minutes car au-delà le CdS commence à précipiter. Après dépôt, les échantillons sont rincés à l'eau distillée, séchés et conservés dans un dessiccateur.

Le mécanisme conduisant au dépôt du CdS peut s'effectuer soit par une formation hétérogène qui aboutit à la croissance d'une couche mince de CdS, soit par une formation homogène qui aboutit à la formation d'un précipité (poudre et couches non adhérentes). De plus on peut avoir la formation de phases secondaires telles que les oxydes de cadmium (CdO) ou les hydroxydes de cadmium ($\text{Cd}(\text{OH})_2$). Les facteurs qui favorisent un dépôt hétérogène sont i) une faible teneur en ions Cd^{2+} , ii) une

faible teneur en ions S^{2-} , iii) des fortes concentrations d'ammoniac et d'acétate d'ammonium, iv) une faible température, v) une agitation vigoureuse et constante de la solution de dépôt, etc... Il est donc important de s'assurer que l'addition d'une espèce comme l'acide silicotungstique ne favorisera pas de manière significative le dépôt homogène au détriment du dépôt hétérogène. Un des objectifs de l'étude est de vérifier que le STA pourra permettre un bon dépôt d'une couche mince de CdS tout en modifiant les propriétés optoélectroniques de cette couche.

1.4 Caractérisations optiques et structurales des couches minces de CdS

Différents groupes ont étudié les caractéristiques optiques et structurales de couches minces de CdS déposées de différentes manières sur des substrats de verre. Il s'est avéré que les couches minces de CdS obtenues présentaient une structure polycristalline. Le CdS étant un cristal phosphorescent courant, la caractérisation optique s'est faite par l'étude des spectres d'absorption et/ou des pics de photoluminescence, entre autres, tandis que la caractérisation structurale a été effectuée, quant à elle, à l'aide des méthodes de diffraction par rayons X, de microscopie électronique à balayage, etc...

1.4.1 Caractérisation structurale

La diffraction par rayons X a montré que les couches de CdS déposé, quelques soient les substrats et quelques soient les méthodes de dépôt, présentaient une structure polycristalline.^{54,55} Cependant, l'orientation dépendait des conditions de dépôt : Zelaya *et al.*²⁹] ont obtenu une structure pouvant correspondre autant à la phase hexagonale qu'à celle cubique lors du dépôt par bain chimique. Ils ont toutefois constaté une

évolution de la phase cubique de la couche après dépôt vers la structure hexagonale sous l'effet de recuit à une température de l'ordre de 250°C.

Le CdS présente en effet deux types de structure : la structure de type blende et la structure de type wurtzite.⁵⁶⁻⁵⁹ Le groupe d'espace de la blende est $F\bar{4}3M$ et le paramètre de maille est égal à 5.8180 Å. Pour chaque type d'atome, la coordinence est égale à 4 (figure 1.7) avec un tétraèdre de coordination régulier. L'observation de la structure de type blende du CdS sur un axe ternaire (figure 1.7a) montre qu'elle correspond à un empilement du type cubique compact (séquence ABCABC...) avec une alternance des plans de soufre et des plans de cadmium. La figure 1.7b représente la projection de la maille hexagonale sur le plan (110). Le CdS à structure de type blende est communément appelé CdS à structure cubique.

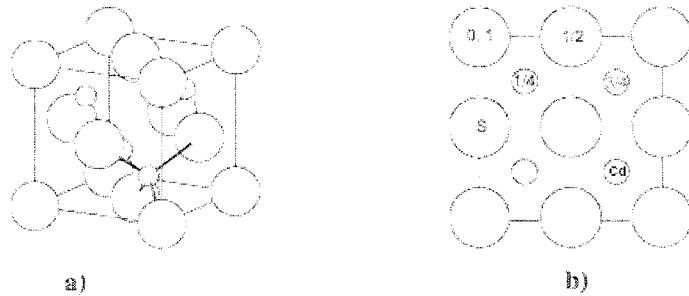


FIG. 1.7 Représentation schématique du CdS à structure de type blende

Le groupe d'espace de la wurtzite est $P6_3mc$ et les paramètres de maille sont : $a = 4.1360 \text{ \AA}$ et $c = 6.7130 \text{ \AA}$. Pour chaque type d'atome, la coordinence est égale à 4 mais le tétraèdre de coordination n'est plus régulier. L'empilement est du type hexagonal compact (séquence ABAB...) avec une alternance des plans de soufre et des plans de cadmium. Le CdS à structure de type wurtzite est communément appelé CdS à structure hexagonale. La figure 1.8a représente un modèle semi-compact obtenu par

l'assemblage de 3 mailles tandis que la figure 1.8b représente la projection de la maille hexagonale sur le plan (001). Les coordonnées réduites des atomes sont :

$$\begin{array}{ll} \text{Cd : } & 0, 0, 0 \quad 1/3, 2/3, 1/2; \\ \text{S : } & 0, 0, 0.375 \quad 1/3, 2/3, 0.875 \end{array}$$

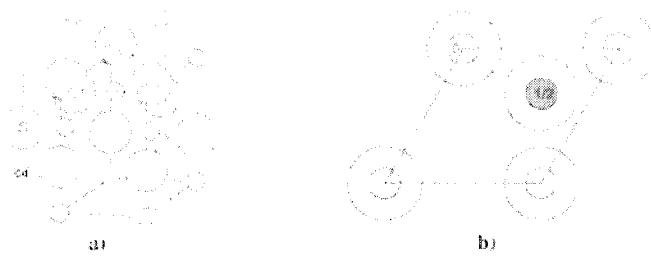


FIG. 1.8 Représentation schématique du CdS à structure de type wurtzite

Dans le cas du dépôt par ablation laser sur des substrats de silicium, Giardini *et al.*³¹ se sont rendus compte que l'orientation du substrat n'avait aucune influence sur la phase du sulfure de cadmium. De leurs études sur les propriétés structurales des couches minces de semiconducteurs composés II – VI déposées sur substrats de silicium par ablation laser, il ressort que les couches minces croissent en phase hexagonale et que leur orientation change en fonction de la température du substrat. L'orientation cristalline est de (100) pour $T = 473^{\circ}\text{K}$, (002) pour $T=673^{\circ}\text{K}$ et les deux orientations sont observées à 573°K .

Dans leurs travaux sur la caractérisation optique et structurale des couches minces de CdS déposées par bain chimique sur des substrats de verre, Ramaiah *et al.*⁶⁰ ont constaté que la couche mince déposée a une structure hexagonale et, après recuit, elle présente des phases cubique et hexagonale. De plus, le recuit a pour second effet d'améliorer la cristallinité de la couche de CdS.

Un autre facteur ayant une influence sur la structure de la couche déposée est le rapport S/Cd ; ceci a été démontré par les travaux de Ramaiah *et al*¹⁷ sur l'effet de la concentration en soufre sur les propriétés de couches minces de CdS déposées par bain chimique. Ils se sont rendus compte que les couches déposées avec un rapport S/Cd de 5 présentent une structure hexagonale avec une orientation préférentielle de (002). Pour celles ayant un rapport inférieur ou égal à 2.5, l'orientation préférentielle est (002)/(111) et la couche s'est avérée de nature amorphe lorsque ce rapport est égal à 0.25.

L'analyse au microscope à balayage a montré une variation des dimensions des grains. La taille des grains de couches déposées ayant un rapport de S/Cd = 5 était de 150 nm alors que le rapport S/Cd = 0.25 donnait des couches minces de structure lamellaire et de nature partiellement amorphe avec des grains de taille égale à 10 nm. Les grains ayant le rapport S/Cd = 5.0 présentaient une forme sphérique.

Une étude comparative des couches minces de CdS déposées par les méthodes de bain chimique, électrodéposition en milieu aqueux et non aqueux a été effectuée par Illepuruma *et al*.⁵⁴ D'après cette étude, il ressort que les couches obtenues à 80 °C par bain chimique et électrodéposition en milieux aqueux montrent une cristallinité limitée, qui est ensuite améliorée par le recuit à l'air. Dans le cas de l'électrodéposition en milieu non aqueux à 170 °C, on obtient des couches polycristallines à gros grains. Le recuit n'a aucun impact sur elles vu leur nature déjà recuite acquise durant la procédure de croissance. D'après les données obtenues par XPS, les couches obtenues sont comparables aux matériaux de CdS standard de l'industrie. Les valeurs de leur bande interdite sont proches de 2.4 eV mais le CdS obtenu par électrodéposition à partir de solutions non aqueuses montre une absorption optique supérieure et une plus grande variation de photoréponse. Les couches minces de CdS ont été contaminées

par le silicium et le sodium provenant de l'électrolyte et de la verrerie utilisés pour cette expérience. Leur présence réduirait la conductivité de ces couches.

1.4.2 Caractérisation optique par photoluminescence

1.4.2.1 Premières études

Le spectre d'émission du CdS, apparaissant à basse température, se nomme spectre de Ewles – Kröger.²⁸ Il se caractérise par le fait que le spectre d'émission et le spectre d'excitation sont tous deux situés au voisinage du seuil d'absorption correspondant à la largeur de la bande interdite du matériau. Il se caractérise par des pics d'autant plus définis que la température est plus basse. Le fait que cette émission ne fasse intervenir aucun centre luminogène, impliquant un état donneur et un état accepteur dans la bande interdite, a amené à se poser la question de savoir s'il s'agirait d'une luminescence qui implique des transitions entre bande de conduction et bande de valence.

Un centre luminogène²⁸ est un groupe d'atomes ayant deux niveaux d'énergie (l'un émetteur et l'autre récepteur) séparés par $h\nu$; ν étant le maximum de la fréquence spectrale qui sépare les deux niveaux lorsqu'il y a émission pour produire de la luminescence. Cependant il y a une indétermination selon laquelle le niveau émetteur pourrait être non pas le bas de la bande de conduction, mais plutôt un niveau situé légèrement au-dessous (X^*) tel que montré à la figure 1.9.²⁸ L'étude des rendements lumineux des «phosphores» permet d'évaluer la profondeur ϵ de ce niveau. Cette étude a été effectuée par Williams et Roberts²⁸ ont admis que la fréquence de sortie de ce niveau vers le bas est $A \approx 10^5$ par unité de temps tandis que celle d'en sortir vers le haut est $K = s e^{-\epsilon/kT}$. Cette fréquence s'appuie sur l'idée selon laquelle

l'électron séjournerait dans ce niveau environ 10^{-5} s (durée de fluorescence dans les sulfures cristallins). Le rapport K/A permet de déterminer ϵ en donnant une valeur à s permettant d'être en accord avec l'expérience permettant de placer les centres luminogènes sur le schéma de niveaux d'énergie.

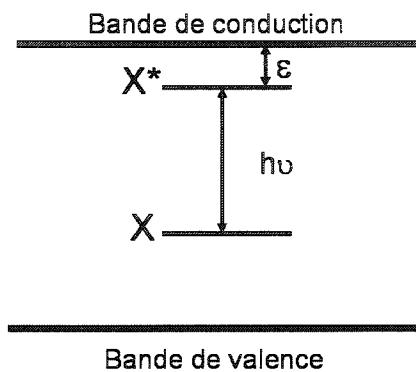


FIG. 1.9 Schéma de niveaux d'énergie montrant deux niveaux distants de $h\nu$

L'hypothèse d'une luminescence de bande à bande s'appuie sur la supposition que l'espacement des lignes d'émission est uniforme et correspond à un quantum dû à la vibration du réseau cristallin. La figure 1.10²⁸ présente des spectres d'Ewles – Kröger obtenus à 77° K et 4° K par C. Klick (1951). La courbe en trait plein représente le spectre d'émission (indépendant de la longueur d'onde excitatrice) et la courbe en pointillé l'absorption du réseau. En abscisse $h\nu$ en eV.

Selon Klick, l'espacement correspondrait plutôt à une interaction avec un système vibrationnel tel un défaut du réseau, un centre ou un piège. Kröger et Meyer (1954)²⁸ reviennent sur cette hypothèse en supposant que cet espacement correspondrait plutôt à l'interaction des électrons avec les phonons LO. En se basant sur la répartition de l'intensité dans le spectre d'émission, ils ont envisagé la recombinaison par l'intermédiaire d'un niveau d'exciton localisé. Schön (1951)²⁸ suppose, quant à lui, que

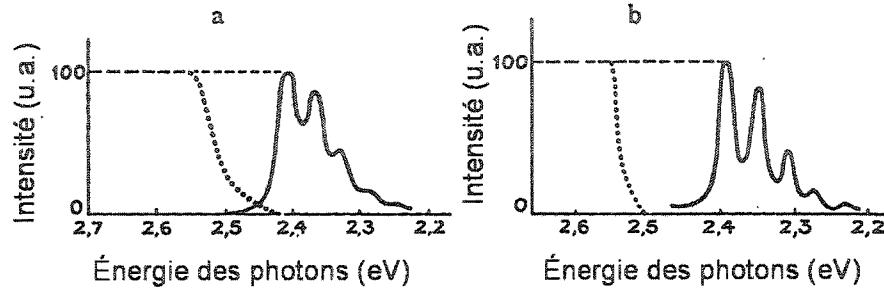


FIG. 1.10 Luminescence de Ewles-Kröger d'un monocristal de CdS selon C. Klick : (a) à 77°K et (b) à 4°K

l'émission de Ewles – Kröger serait due à une transition du piége vers la bande pleine, étant donné que cette bande renfermerait de nombreux trous créés par l'excitation.

1.4.2.2 Résumé des 15 dernières années

Agata *et al.*⁶¹ ont étudié le spectre de photoluminescence de microcristaux de CdS évaporé en phase gazeuse. Leurs travaux portaient sur la variation de la photoluminescence en fonction de la température. La première constatation fut le fait que les particules obtenues, de diamètre 200 à 1500 Å, étaient trop grosses pour l'observation éventuelle d'effets quantiques reliés à la taille.

Comparativement à Arai *et al.*⁶² qui n'ont rapporté que les spectres de photoluminescence à température de la pièce, ils ont étudié et détecté une forte variation de la luminescence avec la température. Ainsi ils ont montré qu'à température ambiante, le spectre présentait deux larges bandes d'émission à 2.4 eV (verte) et 1.7 eV (rouge) tel que reporté par Arai *et al.*⁶² Mais lors de la décroissance de la température de 270° à 10° K, le spectre de luminescence change de manière significative. Ainsi aux

alentours de 160K apparaît un nouveau pic à 2.2 eV (jaune). En outre, la bande verte se scinde en 2. À plus basses températures 4 bandes d'émission sont obtenues à la figure 1.11.⁶¹

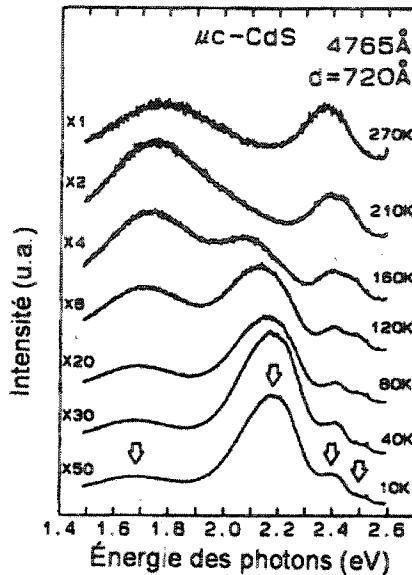


FIG. 1.11 Spectres de photoluminescence vs température de CdS déposé par évaporation en phase gazeuse.

Selon eux, la bande jaune (2.2 eV) et la bande verte située à 2.5 eV seraient causées par une transition du niveau donneur vers la bande de valence. Ils identifient ces niveaux comme étant des lacunes de soufre pour la bande verte et des interstitiels de cadmium pour la bande jaune. Quant à la deuxième bande verte, située à 2.4 eV, elle serait causée par la recombinaison de paires de donneur – accepteur. La bande rouge (1.7 eV) serait la résultante des transitions d'électrons, piégés aux états de surface, vers la bande de valence. Pour cette hypothèse, ils se sont basés sur la croissance de l'intensité absolue avec la décroissance de la taille moyenne des particules. L'impact de la structure cristalline sur la photoluminescence a été étudié par

Zelaya *et al.*²⁹ Leurs travaux portaient sur la variation de la photoluminescence associée aux changements de structure cristalline des couches minces de CdS sous l'action de la température. Pour préparer leurs échantillons, ils ont utilisé la technique de dépôt par bain chimique, technique particulièrement simple et peu coûteuse, suivi d'un recuit sous atmosphère d'argon et d'argon + soufre car cela induit une transition de la phase cubique métastable vers une structure hexagonale plus stable de couches minces déposées par cette technique. Le PL des échantillons non recuit a été observé aux environs de 2.3 eV tel que le montre la figure 1.12.²⁹ Dans le cas du recuit en milieu ambiant argon + soufre (figure 1.12a), ils ont observé un déplacement vers les plus basses énergies du PL à 250°C (2.2 eV environ), un élargissement du pic à 300°C et un retour vers la position initiale à de plus hautes températures. Dans le cas d'un recuit sous argon seul, on observe un phénomène similaire à la seule différence que le déplacement maximal et l'élargissement du pic ont lieu à 250°C (figure 1.12b).

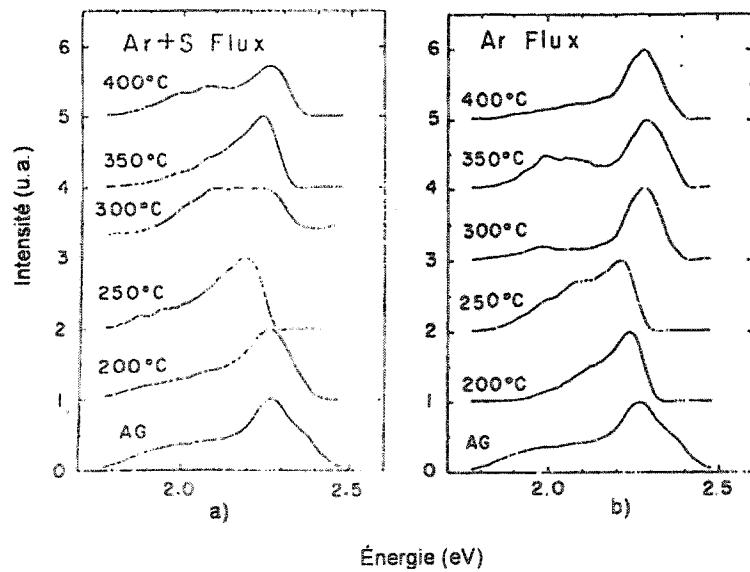


FIG. 1.12 Spectres de photoluminescence d'échantillon de CdS tel que déposés et recuits sous atmosphère (a) d'argon + soufre et (b) d'argon.

Ariza *et al.*³⁰ ont, quant à eux, fait des mesures de photoluminescence sur la région de transition de phase, une année plus tard. Le recuit s'est aussi fait en milieu argon + soufre et ils se sont rendus compte que le changement de phase a lieu aux environs de 370°C. A ce moment, l'émission de bande verte montre un déplacement bleu brusque dans sa position énergétique (figure 1.13³⁰).

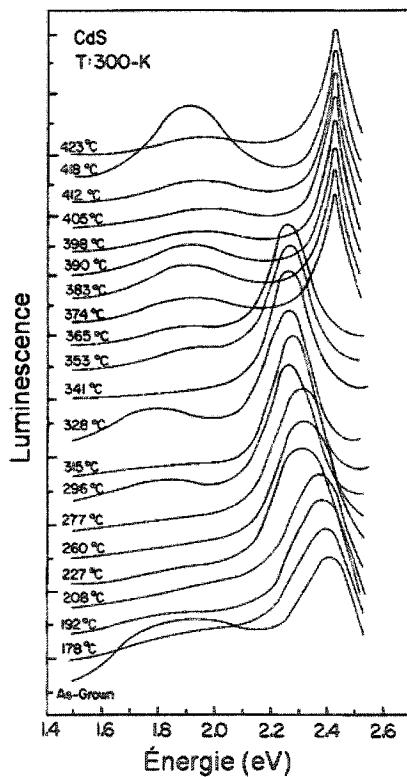


FIG. 1.13 Spectre de photoluminescence de CdS (as-grown) et de couches recuites à différentes températures dans la gamme de 178-423°C.

Le spectre d'émission de l'échantillon non recuit se compose de deux pics, un centré à 2.4 eV correspondant à la bande verte et un autre, assez étendu, composé de deux sous-pics aux alentours de 1.8 et 2.0 eV qui sont causés par les transitions radiatives impliquant les états de défauts de surface. Au fur et à mesure que la température du

recuit augmente, les spectres PL se déplacent vers de plus basses énergies mais de 365° à 374°C, on assiste à un retour brusque à la position de 2.4 eV. Ces travaux confirment donc l'existence de la relation qui existe entre le changement de phase et le déplacement de la bande verte, observée par Zelaya *et al.*²⁹

L'interprétation faite de ces résultats est la suivante : le recuit en milieu argon cause des lacunes de soufre, dues à une diffusion vers l'extérieur des atomes de soufre, ce qui précipite le changement de phase structural causant ainsi une transition abrupte. L'introduction du soufre dans le milieu de recuit ralentit le processus entraînant ainsi une transition plus lente. Lors de cette transition, des atomes de soufre deviennent temporairement interstitiels causant ainsi une émission à 2.15 eV. Quant au retour abrupt à la position initiale du PL (2.4 eV), il est supposé dû aux effets de désordre provoqués par les lacunes de soufre et les interstitiels de cadmium nés pendant le processus de transition de phase.

Plus récemment Ramaiah *et al.*⁶³ ont fait une caractérisation optique et structurale des couches minces de CdS déposées par la méthode de pyrolyse – pulvérisation (spray pyrolysis) sur des substrats de verre. Le choix de cette méthode est relié à l'absence de phases secondaires,¹² qui apparaissent dans le cas de dépôt par bain chimique.^{64,65} La couche de CdS obtenu présentait une structure hexagonale. Dans leur travail, ils font une comparaison des caractéristiques de couches minces de CdS avec celles dopées à l'indium. Il ressort de leur travail l'observation d'une variation de la largeur de la bande interdite dans les couches minces de CdS dopées à l'indium. Ainsi la largeur de la bande interdite passe de 2.35 eV (CdS) à 2.39 eV (CdS :In). De plus, l'absorption est plus pointue dans les films de CdS :In à la région d'absorption correspondant à une transition de bande à bande. Cette variation est causée par un déplacement dénommé «déplacement de Burstein–Moss».^{66,67}

Observé pour la première fois dans l'antimoniure d'indium (InSb), il indique la variation de la limite d'absorption optique en fonction de la concentration en impuretés de ce matériau. Ce déplacement a été observé dans l'InSb dégénéré. InSb devient dégénéré à une densité électronique relativement faible. Ceci découle du fait que les masses effectives des électrons ($m_n = 0.03m$, m – masse de l'électron libre) et des trous ($m_p = 0.2m$) sont très petites et sont associées à une faible densité effective d'états ($N_c = 1.6 \times 10^{17}/\text{cm}^3$). Avec une telle densité d'états, une faible concentration d'impuretés ($n_{imp/deg} = 1.2 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ à 300°K) est suffisante pour occasionner une dégénérescence de ce matériau. La hauteur du niveau de Fermi au-dessus de la bande de conduction dans l'InSb dégénéré augmente rapidement avec la croissance de la densité électronique.

Un échantillon dégénéré de type n est caractérisé par la présence du niveau de Fermi dans la bande de conduction. Dans un échantillon dégénéré de type n, le niveau vide le plus bas (E_m) de la bande de conduction est situé, à une distance de $4kT$ environ, sous le niveau de Fermi (figure 1.14). Le processus d'absorption implique des transitions verticales d'un niveau E_n de la bande pleine vers ce niveau E_m . E_n est situé à une distance de (m_n/m_p) E_m sous le sommet de la bande de valence. La largeur de la bande interdite optique (E_O) est déterminée par la formule $E_O = E_m - E_n$. Lorsque la densité électronique $n_m = 6.5N_c$, $E_m = E_C$ avec E_C – bas de la bande de conduction. Pour $n_m < 6.5N_c$, $E_O = E_G$ (largeur de la bande interdite). Lorsque $n_m > 6.5N_c$, alors $E_0 = E_G + (1+m_n/m_p)(E_F-E_C-4kT)$.

Ullrich *et al.*³² ont étudié la photoluminescence de couches minces de CdS formé par ablation laser sur du verre. Le choix de cette méthode de dépôt est dû au fait qu'ils ont constaté dans des travaux précédents l'évidence de l'émission de bande verte près de 500 nm à 300°K ⁶⁸ alors que certains comme Bouchenaki *et al.*⁶⁹ n'ont pu observer de photoluminescence à cette température. Pour les couches minces préparées par

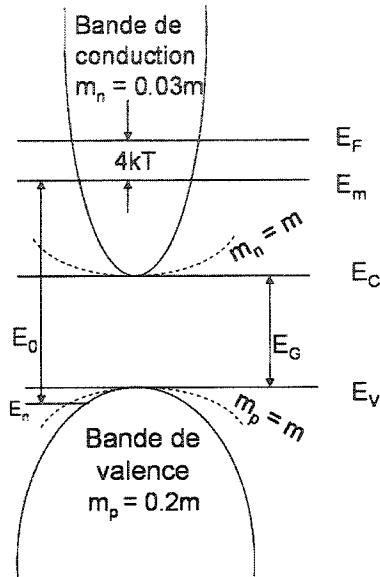


FIG. 1.14 Diagramme énergie - moment de l'InSb basé sur $m_n = 0.03m$ et $m_p = 0.2m$ indiquant la position du niveau de Fermi et la niveau vide le plus bas dans la bande de conduction d'un échantillon de type n contenant 5×10^{18} électrons/cm³. Les courbes d'énergie-moment pour un semiconducteur avec $m_n = m_p = m$ sont présentées en pointillées.

évaporation sous vide et pulvérisation – pyrolyse, les spectres obtenus étaient très larges dans les gammes spectrales du rouge et de l'infrarouge.^{69,70} Concernant le dépôt par bain chimique, le pic apparaît approximativement à 560 nm.²⁹ Ullrich *et al.*³² ont eux aussi étudié l'effet de la température sur la photoluminescence dans la gamme de température allant de 4° à 300° K. D'après leurs observations, la photoluminescence n'est pas aperçue à la position de 531 nm (2.42 eV) à 300° K mais plutôt aux alentours de 510 nm parce que la nature excitonique de la luminescence demeure aux plus hautes températures.

D'une manière similaire, comme le démontrent les travaux de Perna *et al.*,⁷¹ les couches minces de CdS déposé sur du silicium par ablation laser présentent des pics

de luminescence à des températures cryogéniques et un pic centré à 510 nm (2.52 eV) à 300° K. Cette émission de bande verte est dominée par une émission de bande rouge à 600 nm (2.15 eV) comme le montre la figure 1.15.⁷¹

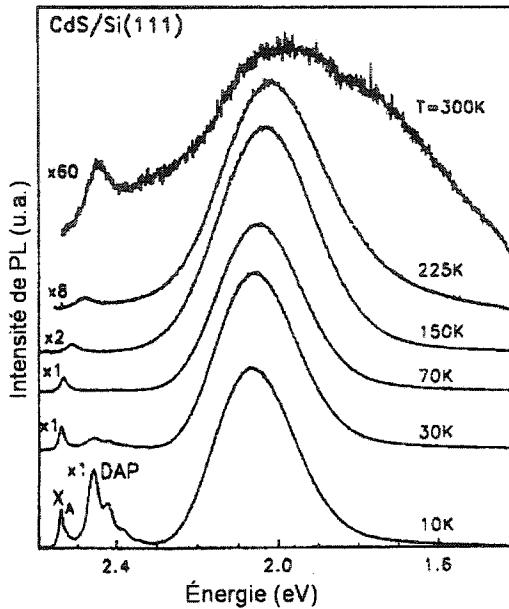


FIG. 1.15 Spectres de PL de CdS déposées sur du Si (111) mesurées à différentes températures

Les travaux de Ramaiah *et al.*⁶⁰ viennent compléter les connaissances des caractéristiques optiques et structurales des couches minces de CdS déposées par bain chimique sur des substrats de verre. Ils font une comparaison entre caractéristiques d'échantillons recuits et non recuits. Les spectres de transmission (figure 1.16⁶⁰) montrent que le seuil de transition pour les échantillons recuits se trouve à une longueur d'onde inférieure à celle où se trouve celui des échantillons non recuits. Cela indique que les couches minces recuites ont une plus grande valeur de bande interdite (2.62 eV) que les non recuites (2.4 eV). D'après eux, l'augmentation de la largeur de la bande interdite peut être due à l'amélioration de la cristallinité constatée par les analyses de

diffraction par rayons X. Ces analyses ont présenté un pic de diffraction à $2\theta = 27.04^\circ$ pour les échantillons non recuits. Concernant les échantillons recuits, l'intensité du pic de diffraction subit une légère augmentation et se trouve à $2\theta = 27.15^\circ$. Selon eux, cette variation de l'intensité et de la position du pic atteste d'une amélioration de la cristallinité.

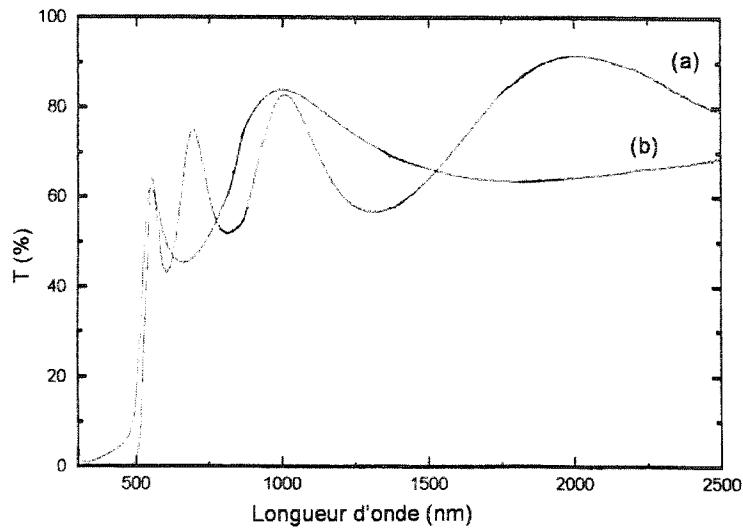


FIG. 1.16 Spectres de transmission des couches minces de CdS ; (a) telles que déposées et (b) recuites.

De plus le fait de recuire les couches minces causerait une déficience en soufre, le soufre étant volatile à haute température, ce qui expliquerait l'accroissement des intensités des différents pics dans la bande verte dans les échantillons recuits. La symétrie et l'acuité montrées par l'émission de bande jaune indiquent que ce pic n'est associé à aucun type de défaut et son déplacement observé par Ariza *et al.*³⁰ est juste dû à la transition de la phase cubique vers l'hexagonale. De plus, l'importance de l'épaisseur de la couche de CdS est étudiée. Ainsi la concentration de niveaux de défauts pour

le pic de la bande verte augmente avec l'épaisseur. Enfin, contrairement aux travaux Kylnner et al.,^{64,65} aucune phase secondaire ou mélangée n'a été observée.

L'influence du soufre sur les propriétés des couches a aussi été démontrée par Ramaiah *et al.*¹⁷ Ils ont étudié l'effet de sa concentration sur les propriétés de couches minces de CdS déposées par bain chimique. Il en ressort que pour un rapport de S/Cd de 2.5 et moins, l'étude de transmission optique ou acoustique a présenté une transition secondaire dans les couches.

Tout aussi important est la variation de la bande interdite qui décroît de 2.85 eV avec l'augmentation du rapport S/Cd jusqu'à saturer à 2.4 eV à partir de S/Cd = 2.5 (figure 1.17¹⁷).

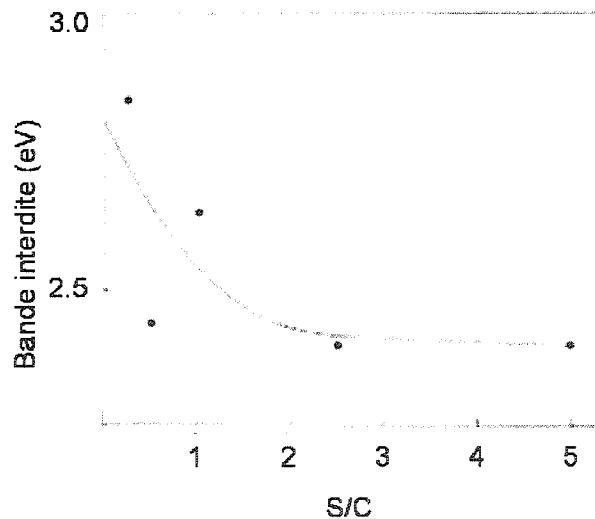


FIG. 1.17 Variation de la bande interdite avec le ratio de composition du soufre par rapport au cadmium pour des couches minces de CdS

1.4.2.3 Conclusion

Bien que les jonctions photovoltaïques à base de semiconducteurs composés II-VI donnent des rendements de détection quantique de l'ordre de 0.80 avec des temps de réponse aussi court que quelques nanosecondes, les détecteurs photovoltaïques basés sur ce genre de structure ne peuvent rentrer en compétition avec ceux technologiquement avancés basés sur le silicium dans la région du visible. Mais une grande partie du spectre solaire reste inutilisé car la largeur de bande interdite du silicium étant égale à 1.1 eV, le surplus énergétique des photons de plus grande énergie est transformé en chaleur. Ainsi on peut supposer que l'addition d'une fenêtre sur une couche absorbante de silicium pourrait étendre son utilisation sur un domaine de radiation lumineuse allant de l'ultraviolet au visible. Des études ont été effectuées sur des structures à base d'hétérojonctions de *p-Si/n-CdS*.^{8,72} Il en ressort que les hétérojonctions nCdS – pSi ont des performances comparables avec les homojonctions p–n du silicium.

Le dépôt du CdS sur du silicium se fait généralement par des techniques physiques telles le dépôt par ablation laser et l'évaporation sous vide. Il a été constaté que le silicium n'est pas un substrat recommandable pour le dépôt du CdS par bain chimique⁵⁵ à cause de la variété des composés pouvant se former à l'interface. De plus, la structure des substrats de silicium subit des changements tout au long du dépôt du CdS. Cela aboutit à l'obtention de films de mauvaises qualités. Cependant le nettoyage des substrats de silicium s'est effectué par un trempage dans du savon anionique et de l'eau déionisée. Ensuite les substrats ont été dégraissés avec du tétrachlorure de carbone (CCl₄), de l'acétone et de l'alcool isopropylique. Il serait possible que cette méthode de nettoyage conduise à l'obtention d'une surface des substrats peu favorable au dépôt de CdS. Le procédé de nettoyage du silicium, utilisé au laboratoire LecMen,⁷³ est à base de traitement au peroxyde et au fluorure d'hydrogène (paragraphe 2.2.1). Ce

procédé s'est avéré donner de très bons résultats dans le processus de décontamination de la surface du silicium.

C'est pourquoi, nonobstant les assertions selon lesquelles des phases secondaires apparaissent dans les couches déposées par bain chimique il serait intéressant de déterminer les propriétés d'une couche mince de CdS formée sur un substrat de silicium par la méthode de dépôt par bain chimique. L'objectif de notre étude est de déterminer les conditions de dépôt de CdS par voie chimique, en présence ou pas d'hétéropolyacides, sur un substrat de silicium

Les cellules photovoltaïques basées sur des hétérojonctions de CdS/CdTe fabriquées avec des couches minces de CdS déposées avec du STA ont montré un meilleur rendement (6%) de conversion de la lumière en électricité que celles fabriquées avec des couches minces de CdS déposées sans STA (3.3%).³³ C'est la raison pour laquelle il serait intéressant de voir quel effet le STA pourrait avoir sur des couches minces de CdS déposées sur des substrats de silicium.

CHAPITRE 2

TECHNIQUES EXPÉIMENTALES

2.1 Introduction

Dans ce qui suit, nous décrivons brièvement le processus de nettoyage des substrats de silicium et la méthode de dépôt utilisée pour croître des couches minces de CdS dessus, suivi de leur cristallisation.

La présence de différents éléments chimiques dans les couches minces a été déterminée par la spectroscopie Auger et la spectroscopie à rayon X photoélectrons, la structure par la diffraction rayons X et le microscope à balayage, l'épaisseur de la couche a été estimée par la spectroscopie Auger et confirmée par l'ellipsométrie. La morphologie de surface et l'uniformité du dépôt ont été vérifiées par le microscope électronique à balayage. Les spectres de photoluminescence ont été obtenus grâce une excitation de longueur d'onde de 400 nm.

2.2 Procédure expérimentale

2.2.1 Méthodes de nettoyage du silicium⁷³

Il est bien connu qu la présences de traces d'impuretés métalliques ou autres à la surface du substrat de silicium peut avoir des effets néfastes sur les performances des dispositifs ainsi que sur le rendement du procédé.

Le nettoyage des plaquettes de silicium se fait en trois étapes, les deux premières étant basées sur un traitement par le peroxyde d'hydrogène [H_2O_2] et la troisième sur l'utilisation de fluorure d'hydrogène.

2.2.1.1 Première étape : élimination des films organiques

Les plaquettes de Si sont débarrassées de films organiques par la méthode RCA standard cleaning 1 ou SC-1 qui consiste en un nettoyage par atomisation pendant 10 min à 70-75°C en utilisant une solution de composition : 5 H_2O :1 H_2O_2 :1 NH_4OH , avec H_2O_2 ultrapure et H_2O déionisée et ultrafiltrée, qui se charge d'enlever les films organiques et de les dissoudre.

Cette étape a pour objectif d'exposer le Si aux réactions de décontamination. Les plaquettes doivent être rincées à l'eau déionisée et ultrafiltrée avant et après le nettoyage.

L'enlèvement et la dissolution des métaux tels l'Au, l'Ag ou le Cu se fait sous l'action de NH_4OH . En effet, le NH_4OH stimule la gravure de la surface des plaquettes de silicium, permettant ainsi aux groupes hydroxydes de charger négativement la surface du silicium et des particules s'y trouvant ce qui entraîne l'expulsion de ces particules d'après le principe coulombien selon lequel deux particules chargées de même signe se repoussent.

2.2.1.2 Deuxième étape : élimination des ions alcalins et des cations

Les plaquettes de Si sont débarrassées des ions alcalins tels que Na^+ et K^+ ainsi que des cations tels que Al^+ , Fe^+ , Mg^{2+} ; qui forment des hydroxydes insolubles dans les

solutions basiques ; par la méthode RCA standard cleaning 2 ou SC-2 qui consiste au nettoyage par atomisation pendant 10 min à 70-75°C en utilisant une solution de composition : 5 H₂O : 1 H₂O₂ : 1 HCl. Ensuite les plaquettes sont rincées à l'eau déionisée et ultrafiltrée et ensuite séchées à l'azote. Cette étape permet d'éliminer aussi les contaminants métalliques qui n'ont pu être enlevés au cours de l'étape précédente.

Le choix de la conservation de la température de la solution de nettoyage entre 70 et 75 °C est relié au fait que cela s'avère le meilleur compromis entre l'activité chimique et la décomposition du peroxyde d'hydrogène. Cette décomposition est d'autant plus rapide que la température est élevée. Une autre option aurait été l'utilisation de stabilisants mais cela aurait entraîné l'introduction de contaminants de surface.

2.2.1.3 Troisième étape : élimination de la couche d'oxyde

Le traitement des plaquettes au SC-1 entraîne une formation de film d'oxydes hydratés pouvant capter des traces d'impuretés. Pour s'en débarrasser, les plaquettes de Si sont immergées pendant une durée de 20 secondes dans une solution de HF à 10%, puis rincées à l'eau déionisée et ultrafiltrée et ensuite séchées à l'azote.

2.2.2 Technique de dépôt du CdS sur le silicium et cristallisation

Le dépôt de CdS a lieu dans un bain chimique composé : d'acétate de cadmium (Cd(CH₃COO)₂) de molarité égale à 3.5×10^{-5} , d'hydroxyde d'ammonium (NH₃) de concentration 30% qui confère au bain un pH égale à 11, acétate d'ammonium (NH₄CH₃COO) de molarité égale à 10^{-2} et de thiourée ((NH₂)₂CS) de molarité valant 3×10^{-3} pendant une durée de 50 minutes. Les substrats de silicium, après nettoyage, y sont placés verticalement. Le bêcher, dans lequel se trouvent le bain chimique et

les substrats, est inséré dans un bain-marie qui est porté à une température 100°-110°C permettant d'obtenir une température de 80°-90° C dans la solution de dépôt. Cette température est régulée par un système de contrôle dont les senseurs trempent dans le bain-marie et dans le bain chimique. Le bain est constamment remué et sa température est maintenue à 85°C pendant toute la durée du dépôt. Le schéma du montage pour la préparation des couches est montré à la figure 2.1.

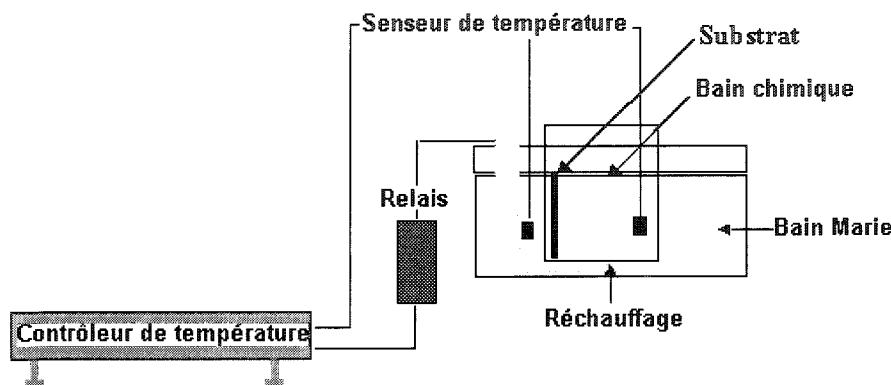


FIG. 2.1 Schéma du montage expérimental pour le dépôt de couches de CdS

L'insertion d'impuretés s'est faite par l'ajout au bain d'une solution d'acide silico-tungstique (STA) de molarité égale à 10^{-4} .

Au terme des 50 minutes du processus de dépôt, on obtient des couches minces avec de la poudre à la surface, poudre qui disparaît après rinçage à l'eau distillée. Ensuite les plaquettes sont séchées à l'azote puis recuites à une température de 360°C pendant 12 heures sous une atmosphère d'azote.

2.2.3 L'acide silicotungstique⁷⁴

Les hétéopolyacides sont la forme acide des hétéopolyanions, ayant une très bonne conductivité pouvant aller jusqu'à $0.2 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ à 25°C . Ces dernières années les électrolytes, conducteurs de proton, à base d'hétéopolyacides ont eu un regain d'intérêt considérable pour leur activité protonique. Parmi les différents hétéopolyacides connus, les acides phosphotungstique, phosphomolubdique et silicotungstique, sous leur forme hydratée ($H_3PW_{12}O_{40} \cdot 29H_2O$, $H_3PMo_{12}O_{40} \cdot 29H_2O$ et $H_4SiW_{12}O_{40} \cdot 28H_2O$ respectivement), sont caractérisés par une forte conductivité protonique, égale à 0.17, 0.18 et $0.027\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ respectivement.

Le STA est un hétéopolyacide solide de formule générale $H_4SiW_{12}O_{40} \cdot 28H_2O$, ce qui correspond à une masse atomique de 3384. Il est remarquablement soluble dans l'eau (jusqu'à 85% en poids de solution), les acides dilués, les alcools et l'éther. La densité d'une solution aqueuse saturée à 18°C est de 2.84 g.ml^{-1} .

L'analyse par rayons X de la solution saturée montre que la structure de l'anion de l'acide silicotungstique ($[SiW_{12}O_{40}]^{4-}$) est maintenue lorsque ce dernier est dissous dans de l'eau. Ceci est corroboré par les similarités avec les spectres UV des solutions de l'isostructural $H_4[SiW_{12}O_{40}]$.

L'anion du STA $[SiW_{12}O_{40}]^{4-}$ a une structure dite de Keggin. La figure 2.2a montre le diagramme schématique du modèle de l'anion $\beta-[SiW_{12}O_{40}]^{4-}$. La manière la plus simple de représenter cette structure d'anion est par les polyèdres qui partagent des coins, des bords ou des faces entre eux. Chaque W est le centre d'un octaèdre, et un atome d'oxygène est situé à chaque sommet de l'octaèdre (figure 2.2b). Le rayon ionique du W^{6+} (0.65 Å) est plus petit que celui de O^{2-} (1.40 Å) et un octaèdre peut partager des coins ou des bords ou tous les deux avec un autre octaèdre WO_6 .

Les atomes d'oxygène peuvent faire partie de chacun des deux octaèdres partageant un bord. Le silicium, qui est l'atome central, est pareillement placé au centre d'un tétraèdre SiO_4 ou d'un octaèdre SiO_6 . Chaque polyèdre est entouré par l'octaèdre WO_6 , qui partage des coins et/ou des bords avec lui et avec d'autres. Ceci fait que tout le nombre de l'oxygène est utilisé et chaque WO_6 est directement attaché à un atome central par un atome d'oxygène partagé.

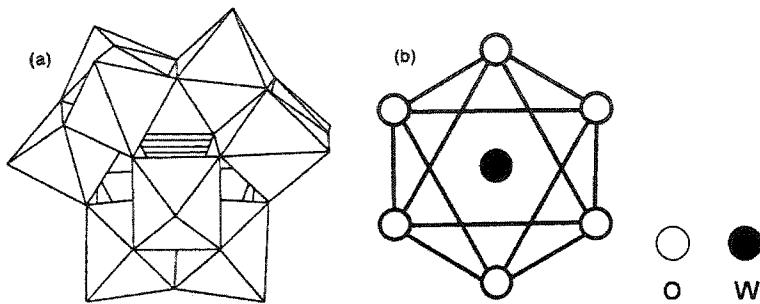


FIG. 2.2 Diagramme schématique du modèle de l'anion $\beta-\text{[SiW}_{12}\text{O}_{40}\text{]}^{4-}$ (b) locations des centres dans un octaèdre WO_6

Compte tenu de leurs propriétés, les hétéropolyacides, et en particulier l'acide silicotungstique, ont été beaucoup utilisés pour modifier les propriétés des matériaux.

2.2.4 Recyclage du sulfure de cadmium⁷⁵

Le cadmium est un des métaux les plus toxiques qui soient. Il cause, entre autres, des dommages rénaux, l'hypertension ou l'atrophie testiculaire pour ne citer que ceux là. Il est même soupçonné d'avoir une nature cancérogène chez l'homme. Au Québec, les concentrations permisibles de cadmium se situent à 2.7 ppm dans l'environnement et 0.25 ppm pour le traitement des eaux municipales. À Montréal, des concentrations de 0.1 ppm au traitement des eaux domestiques et de 0.05 ppm pour le réseau pluvial

sont imposées. Ainsi une exploitation à l'échelle industrielle nécessite une méthode de recyclage appropriée.

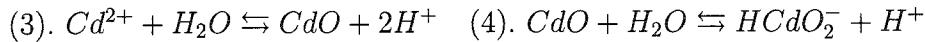
La technique de recyclage développée au laboratoire LecMen par Marc Lacroix se base sur le diagramme de Pourbaix⁷⁶ présenté à la figure 2.3. Cette figure montre l'influence du PH sur la solubilité des oxydes de cadmium anhydre et hydratés, à 25°C. Cette figure est établie à l'aide des formules suivantes :

- Limite des domaines de prédominance relative des corps dissous :



- Solubilité des corps solides :

$$Z = 2+$$



| | |
|--|---------------------------------------|
| a). $\log(Cd^{2+}) = 13.81 - 2\text{pH}$ | $\log(HCdO_2^-) = -19.54 + \text{pH}$ |
| b). $\log(Cd^{2+}) = 14.39 - 2\text{pH}$ | $\log(HCdO_2^-) = -18.96 + \text{pH}$ |
| c). $\log(Cd^{2+}) = 15.76 - 2\text{pH}$ | $\log(HCdO_2^-) = -17.59 + \text{pH}$ |

L'oxydation du cadmium en milieu acide ou neutre provoque la formation de l'ion bivalent Cd^{2+} incolore, lequel se transforme en $Cd(OH)_2$ blanc par augmentation du pH de la solution. Pour des pH élevés, l'hydroxyde de cadmium se solubilise en formant l'ion bicadmite $HCdO_2^-$ incolore qui devient la forme dissoute de cadmium prédominante pour des pH supérieur à 11.1 ; c'est pour un pH voisin de cette valeur que le $Cd(OH)_2$ présente une solubilité minimale.

Le recyclage s'effectue selon les étapes suivantes :

- Ajout d'hydroxyde d'ammonium pour amener le pH à 11.1 (pH auquel le concentration de cadmium 2+ est à son minimum qui équivaut à une plus grande quantité

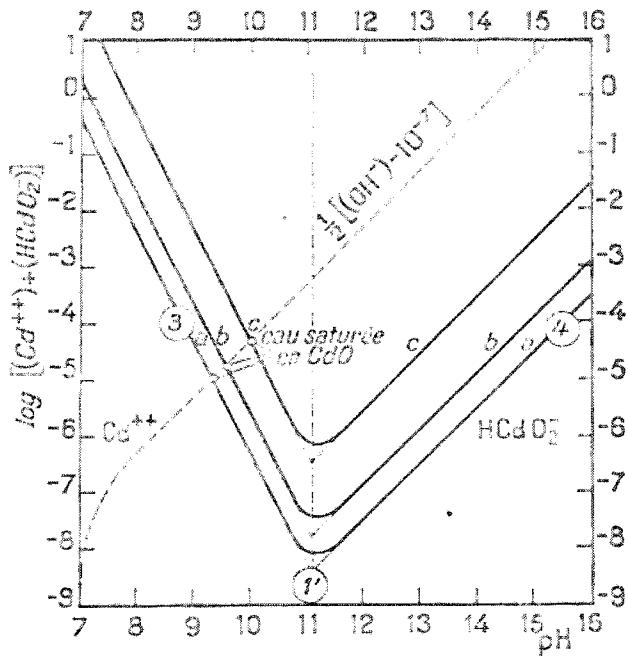


FIG. 2.3 Influence du pH sur la solubilité du cadmium, à 25 °C. a) $\text{Cd}(\text{OH})_2$ «inactif» ; b) $\text{Cd}(\text{OH})_2$ «actif» ; CdO anhydre.

de cadmium en phase solide). De plus l'hydroxyde d'ammonium favorise aussi la formation de CdS .

- Filtrage de la solution obtenue pour se débarrasser des particules solides. Cette solution peut être jetée dans les eaux usées.
- Stocker la boue restante et ensuite l'envoyer à une société spécialisée dans le stockage des déchets industriels.

2.2.5 Méthodes d'analyse utilisées^{18,19,21–23,77–79}

2.2.5.1 Spectroscopie des électrons Auger

La spectroscopie Auger (AES) se base sur le principe de processus Auger. Ce processus non radiatif consiste au transfert d'énergie d'un processus de recombinaison vers un électron, nommé électron secondaire, qui dissipe cette énergie de diverses manières sans émission de photon.. La création des électrons secondaires se fait grâce au bombardement de la surface de la cible par un faisceau d'électrons orienté comme le montre la figure 2.4.⁷⁷

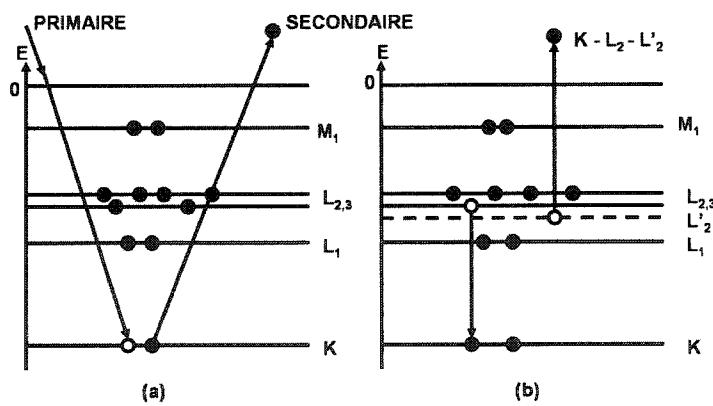


FIG. 2.4 Processus d'émission Auger pour le magnésium : (a) excitation de l'atome par un électron incident, (b) relaxation de l'atome excité accompagnée de l'éjection d'un électron, l'électron Auger : la transition KL₂L'₂.

Les électrons secondaires ainsi générés présentent les énergies caractéristiques des éléments et, dans plusieurs cas, l'énergie des liaisons chimiques des atomes d'où ils proviennent. La caractérisation par l'AES est fonction juste des atomes se trouvant à, ou très proches de, la surface ; raison pour laquelle la caractérisation en détail et en profondeur d'un échantillon nécessite une pulvérisation d'ions, de manière synchrone,

pour un décapage graduel de la surface de l'échantillon. L'AES est une méthode non destructive. Elle permet la détection de tous les éléments du tableau périodique, exceptés l'hydrogène et l'hélium. Les résultats des mesures sont représentés sous la forme d'un profil de distribution des éléments en fonction de l'épaisseur, ce qui permet d'avoir une estimation de l'épaisseur de l'échantillon. L'AES est une méthode semi-quantitative sans standard.

2.2.5.2 Spectroscopie des photoélectrons

Aussi connue sous le nom de Spectroscopie Électron pour Analyse Chimique (ESCA), la spectroscopie des photoélectrons (XPS) a un principe d'application similaire à celui de l'AES. Cependant, la différence se situe au niveau de la source d'excitation. Si dans l'AES la cible est bombardée par un faisceau d'électrons ; dans le cas de l'XPS, le bombardement se fait par un faisceau de rayons X intense, comme le montre la figure 2.5,⁷⁷ et les photoélectrons émis sont analysés par un spectromètre à électrons à haute résolution.

Tout comme l'AES elle permet la détermination de toute la gamme d'éléments à l'exception de l'hydrogène et de l'hélium. La détection de l'état chimique des éléments est possible et se fait à partir des petites variations des énergies cinétiques. Le XPS est une méthode non destructive, semi-quantitative sans standard et quantitative avec. Elle permet d'avoir des informations sur la nature des liaisons chimiques. Bien que la sensibilité du XPS soit moindre que celle de l'AES, ceci dû au flux relativement bas des sources de rayons X et de la petite section efficace d'éjection de photoélectrons, l'élimination de la source d'électron réduit considérablement la production des électrons secondaires et rétrodiffusés comme source de bruit de fond. Le schéma de principe courant d'un appareillage XPS est représenté à la figure 2.6.²³

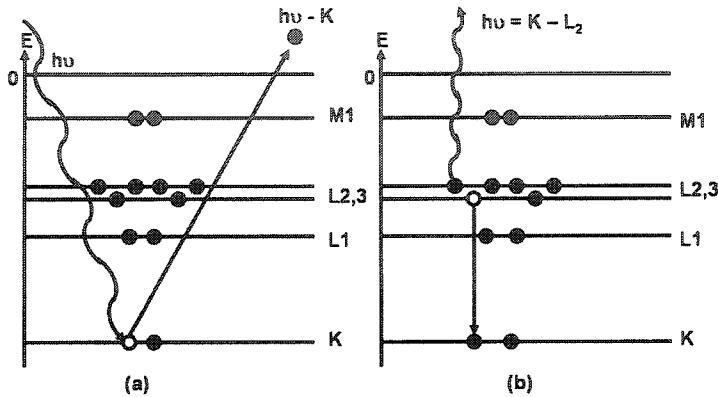


FIG. 2.5 Émission d'un photoélectron d'un atome de magnésium : (a) excitation de l'atome par un rayon X incident, (b) relaxation de l'atome excité accompagnée d'une émission de rayon X.

Le tube à rayons X fourni le rayonnement primaire sous la forme de la raie $K\alpha$ émise par l'élément de l'anticathode. La raie est sélectionnée par filtrage ou par monochromateur (élément indispensable pour la spectrométrie de haute résolution). Le choix de l'anticathode (petit disque d'un métal à haut point de fusion encastré dans la face utile de l'anode) dépend de l'énergie du niveau à exciter. Généralement, comme anticathode, on utilise du Mg ou de l'Al.

L'utilisation du rayonnement X d'une source synchrotron et d'un monochromateur focalisant la source sur l'échantillon permet d'abaisser la concentration limite détectable et de faire de la véritable microanalyse de surface par photoélectrons.

La profondeur d'échappement des photoélectrons étant de l'ordre de la dizaine d'angstroms, l'information spectrométrique ne provient que d'une couche superficielle d'épaisseur correspondante. Ainsi pour analyser la surface intrinsèque d'un solide, il faut éviter toute couche de contamination qui se forme rapidement à l'atmosphère ou dans un vide insuffisant ; raison pour laquelle l'ensemble objet-spectromètre doit

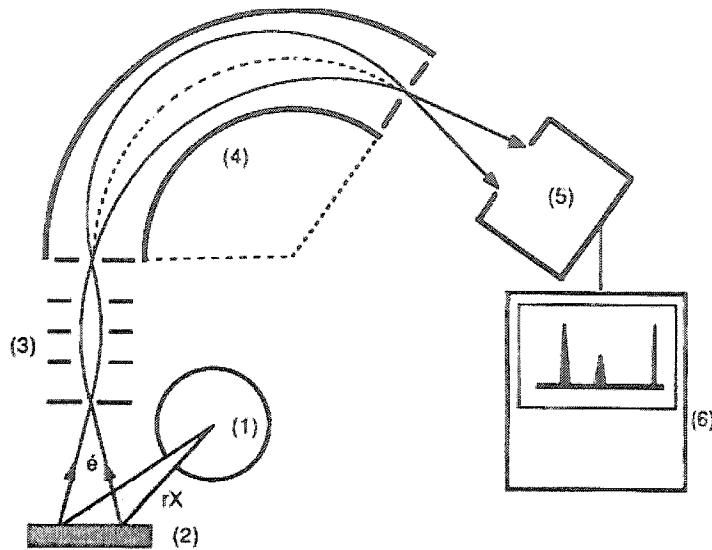


FIG. 2.6 Schéma du principe d'un ensemble de spectrométrie de photoélectrons. (1) Tube à rayons X (avec monochromateur). (2) Échantillon. (3) Système de focalisation électronique. (4) Spectromètre focalisant à secteur électrostatique (secteur sphérique pour une focalisation ponctuelle) ou condensateur cylindrique coaxial. (5) Détecteur à électron. (6) Système d'acquisition et de traitement des données de mesure.

se trouver sous un vide propre de l'ordre de 10^{-9} torr. En plus la surface peut être soumise à un nettoyage préliminaire, dans une chambre de préparation adjacente, par chauffage ou par décapage ionique.

Le spectromètre à condensateur sphérique avec fente de sortie annulaire est généralement préféré au spectromètre à secteur magnétique car il donne une résolution et une efficacité meilleures. Le channeltron (détecteur à électrons) associé est à ouverture conique.

Les électrons passant par le diaphragme de sortie du spectromètre produisent un signal électrique du détecteur qui est amplifié, puis enregistré en fonction du champ dispersif pour fournir le spectre des électrons émis par l'échantillon. Un ensemble de détection

simultanée (ou parallèle) remplaçant la fente de sortie permet l'enregistrement presque instantané du spectre couvrant toute une gamme d'énergie. Cet ensemble peut être de type microchannelplate associé à un système électronique de localisation et un analyseur multicanal.

Le spectre de l'intensité émise en fonction de l'énergie cinétique des électrons est reproduit par un enregistreur ou mis en mémoire dans les canaux respectifs d'un analyseur multicanal. Cette dernière solution facilite le traitement numérique du spectre tel la déconvolution pour séparer des pics voisins ou le lissage du bruit statistique par balayages multiples du spectromètre, ce qui est nécessaire pour permettre une étude fine des pics. La faible interaction rayons X-matière permet des dizaines de balayage, pendant de longue durée, sans endommager l'échantillon.

Le spectre expérimental présente généralement un fond qui augmente vers les faibles énergies cinétiques (énergie de liaison élevées); cela est dû à l'effet cumulatif des queues de pics du côté des faibles énergies. Dans l'ensemble, le fond continu est relativement peu important, en raison de l'excitation par rayons X d'où le rapport signal bruit est assez élevé, de l'ordre de 10 à 100, généralement bien supérieur à celui observé en spectrométrie Auger.

Il est possible d'utiliser un spectromètre ESCA pour faire de la spectrométrie Auger. Il faudrait juste remplacer le tube à rayons X par un pistolet à électrons et changer de mode de détection des photoélectrons en détection d'électrons secondaires.

2.2.5.3 Diffraction par rayons X

Le principe de la technique de diffraction par rayons X (XRD) consiste au bombardement de la surface d'un échantillon par des rayons X et en la mesure de l'intensité

de rayons X diffractés comme fonction de l'angle de diffraction θ et de l'orientation de l'échantillon. Cet angle de diffraction, correspondant à la position angulaire où les rayons X diffractés sont en phase ce qui leur permet de ne pas s'annuler les uns les autres, est obtenu d'après la loi de Bragg ($\lambda = 2d \sin\theta$, où d est la distance séparant les plans atomiques dans la phase cristalline, λ la longueur d'onde et θ l'angle de diffraction). La production de ces rayons X diffractés se fait grâce au bombardement de la surface de l'échantillon par un faisceau orienté de rayons X qui se retrouvent diffractés par les phases cristallines dans l'échantillon. Ces rayons diffractés sont ensuite recueillis et analysés. On obtient ainsi un spectre composé de pics de diffraction permettant l'identification de ces phases. La figure 2.7 montre une représentation schématique d'un diffractomètre Bragg-Brentano.²¹

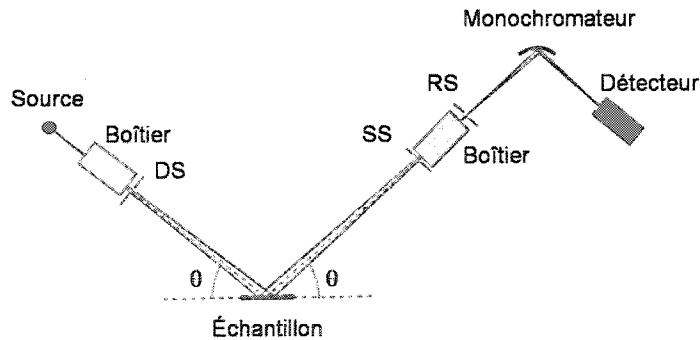


FIG. 2.7 Géométrie Bragg Brentano : boîtier (système électro-optique) avec fentes de divergence (DS), d'antidiffusion (SS) et de réception (RS).

La XRD permet de déterminer les profils de concentration, l'épaisseur des couches et les répartitions atomiques dans des matériaux amorphes et multicouches, de mesurer les propriétés structurales telles la contrainte, l'épitaxie, la taille et l'orientation des cristallites et de caractériser les défauts. L'épaisseur et la texture de la couche étudiée sont des facteurs dont il faut tenir compte en XRD. En effet les couches à forte texture

concentrent toute l'intensité de diffraction dans un ou quelques uns des pics de Bragg, qui peuvent être tout aussi intenses pour des couches très minces.

2.2.5.4 Microscope électronique à balayage

La technique de la microscopie électronique à balayage (MEB) est basée sur l'acquisition et le traitement de signaux générés par l'interaction, dû à son déplacement, d'un faisceau d'électrons orienté vers la surface d'un échantillon. Ces signaux (électrons secondaires, courants internes, émission photonique, etc.) sont utilisés comme une fonction de la position du faisceau pour modéliser la clarté du rayon du tube cathodique, qui est scanné en synchronisme avec le faisceau électronique, ce qui aboutit à la formation d'une image sur un écran. Cette image, hautement magnifiée, a habituellement l'aspect d'une image microscopique traditionnelle mais avec une plus grande profondeur de champ. L'image, ainsi obtenue, nous renseigne sur la topographie de surface, le numéro atomique moyen et sur les champs magnétique et électrique dans ou proche de la surface de l'échantillon.

On peut diviser le microscope électronique à balayage en trois unités : (1) la colonne à électrons optiques avec l'électronique appropriée, (2) le système de vide avec chambre à échantillon et support inclus et (3) le système de détection et d'affichage des signaux. La figure 2.8²³ montre un schéma de la configuration d'un microscope électronique à balayage.

Dans la colonne à électron optique (1), le faisceau électronique est réalisé grâce à un canon à électron. Les deux lentilles condensatrices concentrent les électrons en un faisceau électronique, de diamètre approximativement égal à 50 Å, orienté vers l'échantillon. L'incorporation de deux séries de bobines de balayage à la lentille finale

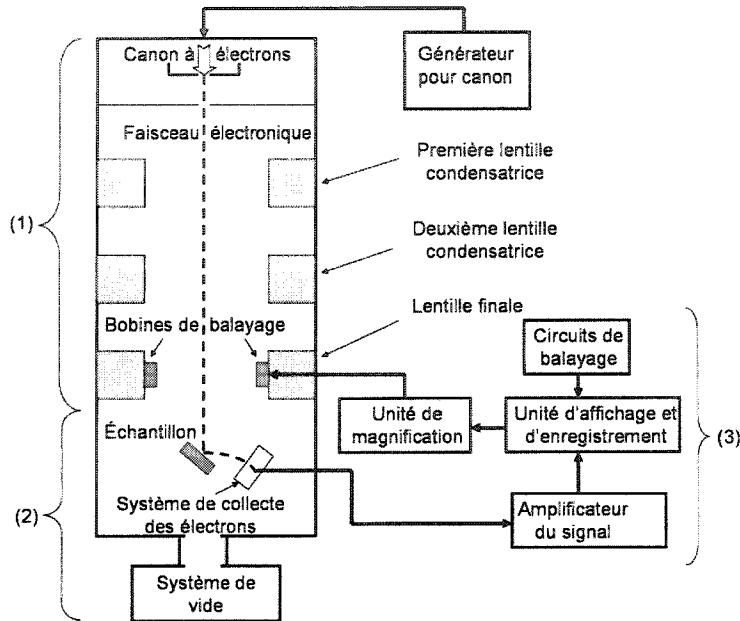


FIG. 2.8 Représentation schématique d'un microscope électronique à balayage. (1) la colonne à électrons optiques avec l'électronique appropriée, (2) le système de vide avec chambre à échantillon et support inclus et (3) le système de détection et d'affichage des signaux.

(objectif) et leur couplage avec un générateur de balayage approprié cause une déflection, de configuration semblable à une trame, du faisceau au dessus de la surface de l'échantillon.

Le système de vide (2) est composé de deux pompes, une pour la colonne électronique, l'autre pour l'évacuation de la chambre à échantillon. La chambre et les supports à échantillons sont incorporés à la section du système de vide pour question de rapidité et de convenance et aussi pour une manipulation des échantillons permettant une observation détaillée. L'échantillon est porté par une platine goniométrique de type eucentrique, permettant les divers mouvements de translation, inclinaison et de rotation.

Selon le système de détection de signaux (3) utilisé, on peut détecter les électrons secondaires, réfléchis ou rétrodiffusés, les rayons X ou des signaux dus à la cathodoluminescence. La déflection du faisceau électronique est contrôlée par le même générateur de balayage qui détermine la position du faisceau sur l'échantillon, ceci afin que le balayage à l'écran d'affichage soit synchrone de celui du faisceau électronique sur l'échantillon.

2.2.5.5 Ellipsométrie

Aussi connue sous le nom de polarimétrie et spectroscopie de polarisation, la technique d'ellipsométrie est utilisée pour obtenir l'épaisseur, la microstructure et les constantes optiques des couches.¹⁸ Cette méthode consiste en la mesure et l'interprétation du changement de l'état de polarisation qui survient lorsqu'un faisceau de lumière polarisée est réfléchi à une incidence non normale depuis la surface d'une couche. Dans le cas d'une surface propre, le degré de polarisation et le changement de phase peuvent être directement associés aux parties réelle et imaginaire de l'indice de réfraction à la surface. Dans le cas d'une couche mince déposée sur un substrat, le comportement optique est relié à l'angle d'incidence, l'épaisseur de la couche ainsi que les constantes optiques du substrat et de la couche. L'obtention des indices de réfraction et de l'épaisseur de la couche mince peut être obtenue à partir des paramètres Δ et $\tan\psi$ définis par l'équation :

$$r^{\parallel}/r^{\perp} = \tan\psi \cdot e^{i\delta}$$

où r^{\parallel} et r^{\perp} sont les composantes parallèle et orthogonale de la réflectivité, Δ – la différence de phase et $\tan\psi$ - le rapport d'amplitude des deux composantes de la lumière

réfléchie à déterminer. Δ et $\tan\psi$ sont déterminés à partir des données d'extinction du faisceau lumineux.

La méthode d'ellipsométrie spectroscopique à angle variable (VASE) est utilisée dans notre étude. On mesure ainsi la variation de l'intensité lumineuse reflétée en fonction de l'angle de polarisation pour chaque angle d'incidence. L'appareil spectroscopique de J.A. Woolam Co est utilisé. C'est un appareil de type RAE (Rotating Analyser Ellipsometer). Les mesures s'effectuent de la manière suivante : la source lumineuse est une lampe à décharge de xénon, qui offre un large spectre d'émission. Le signal est transmis du monochromateur au polariseur par une fibre optique. Cette fibre transmet bien la lumière entre 200 nm et 1700 nm. Le signal aboutit ensuite à la surface de l'échantillon d'où il est réfléchi. Le rayon réfléchi traverse ensuite un analyseur de cheminement pour aboutir ensuite au système de détection. Deux détecteurs superposés permettent la détection efficace du signal sur une large bande spectrale. Le premier détecteur est une photodiode de silicium (185-1100 nm) et le second une photodiode InGaAs (800-1700 nm). Le système de détection est inclus dans l'appareillage électronique servant au contrôle et à l'analyse des données recueillies. La rotation du polariseur et de l'analyseur permet d'obtenir l'extinction du faisceau lumineux et ainsi de déterminer Δ et $\tan\psi$. Le «beam chopper» permet de filtrer le bruit de la lumière ambiante. Au fur et à mesure Δ approche de 0° ou de 180° , il y a une perte de précision de la mesure. L'«autoretarder» permet de contourner cette difficulté et d'optimiser la précision de la mesure. Une représentation schématique d'un ellipsomètre VASE est montrée à la figure 2.9.⁷⁸

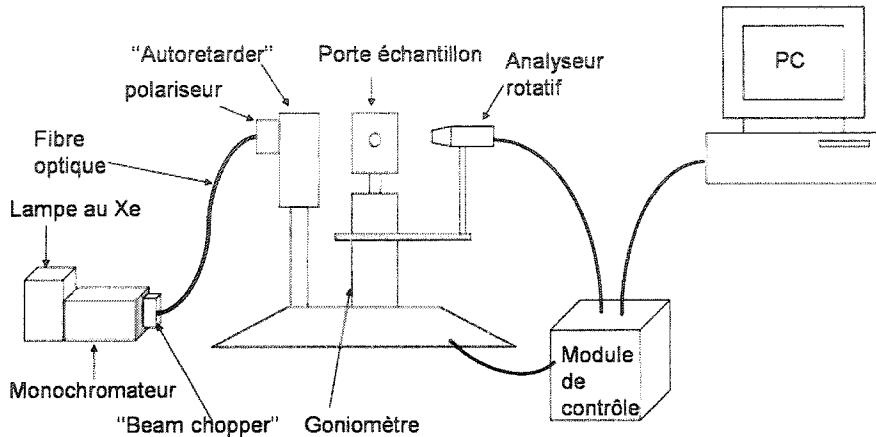


FIG. 2.9 Schéma d'un ellipsomètre VASE de J.A. Woolam Co.

2.2.5.6 Photoluminescence^{20,79}

On parle de photoluminescence (PL) lorsqu'un corps émet de la radiation lumineuse après avoir absorbé de la lumière. Cette luminescence est due à l'émission de photons par les atomes du corps lors de leur retour à l'état fondamental après avoir été excités par l'apport d'énergie. Ainsi, l'utilisation des photons pour induire des états électroniques excités dans le système du matériau et analyser l'émission optique de ces états pendant leur retour à leur état initial permet l'identification des propriétés physiques et chimiques des matériaux. La distribution spectrale et la dépendance de temps de l'émission sont reliées aux probabilités de transition électronique à l'intérieur de l'échantillon et peuvent être utilisées pour donner une information qualitative et, parfois, quantitative sur la composition chimique, la structure (liaisons, défauts, interface, puits quantiques), impuretés, processus cinétiques et transfert d'énergie. D'autres mécanismes tels que la transition excitonique (énergie de photon suffisante juste pour formation d'un complexe électron - trou lié), la transition intrabande (transfert d'énergie des photons à des porteurs de charge libres) et la transition de

phonon (interaction directe du photon avec le réseau) sont aussi des précurseurs de l'absorption.

Les mesures de photoluminescence s'effectuent selon le principe suivant. La source d'excitation est un laser pulsé (1.3W) de titane saphir doublé en fréquence (2 ps). La longueur d'onde incidente est égale à 400 nm (3.1 eV). Le faisceau du laser pulsé est dirigé sur un échantillon enfermé dans un cryostat. Il s'en suit une émission d'un signal lumineux qui, orienté par une lentille (L), traverse un pulsateur (C) qui se charge de le moduler pour la détection synchrone. Ensuite ce rayon lumineux traverse un monochromateur discordant (MD), dont le rôle est de sélectionner la longueur d'onde à transmettre au détecteur relié à un système électronique de traitements des données. Pour bloquer les rayons lumineux non désirés, on se sert de filtres (F). La longueur focale du monochromateur (MD) et le pas du réseau de discordance sont couplés pour la résolution du système et la largeur de bande. Une représentation schématique du montage expérimental pour effectuer des mesures d'absorption et de photoluminescence est montrée à la figure 2.10.

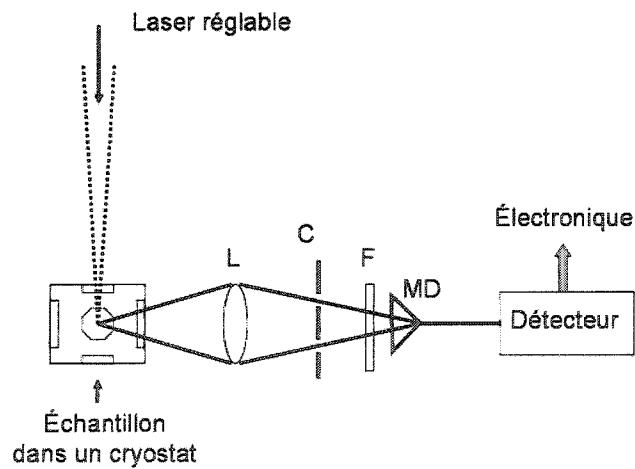


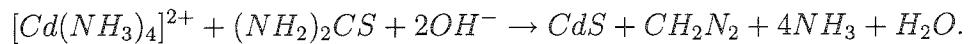
FIG. 2.10 Schéma d'un montage pour mesures de photoluminescence.

CHAPITRE 3

RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

3.1 Croissance de la couche mince de CdS^{16, 80, 81}

L'utilisation des conditions expérimentales indiquées dans le paragraphe 3.2.2. permettent un dépôt hétérogène des couches minces de CdS avec ou sans STA. Les couches obtenues dans cette étude ont été réalisées avec les conditions spécifiques suivantes : acétate de cadmium : $Cd(CH_3COO)_2$ (3.5×10^{-5} M), hydroxyde d'ammonium : NH_3 (30%), acétate d'ammonium : NH_4CH_3COO (10^{-2} M), thiourée : $(NH_2)_2CS$ (3×10^{-3} M), acide silicotungstique : $H_4SiW_{12}O_{40} \cdot 28H_2O$ (3.10^{-4} M), durée de dépôt : 50 min, température de dépôt : 85 °C, agitation : 240tr/min. L'obtention de telles couches peut être expliquée par les différents mécanismes suivants qui font intervenir les espèces chimiques utilisées. Le dépôt chimique des couches minces de CdS consiste en la décomposition de la thiourée dans une solution alcaline contenant un sel de cadmium. Le procédé de dépôt est basé sur le dégagement lent des ions de Cd^{2+} et de S^{2-} dans la solution, ions qui sont ensuite condensés sur une base d'ion-ion sur le substrat. La réaction globale de la formation de sulfure de cadmium est la suivante :



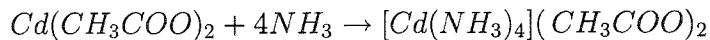
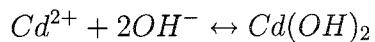
Le processus de réaction de la formation du CdS, débutant 7 minutes environ après le début du chauffage de la solution, se déroule selon les étapes suivantes :

1. Formation d'ion ammonium :

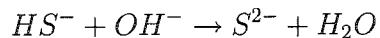
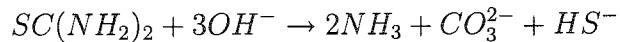


Le pH de la solution d'ammoniac résulte de l'équilibre acide-base entre les ions ammonium et ammoniac. Les concentrations d'ammoniac et acétate d'ammonium utilisées permettent d'avoir un pH égal à 11.

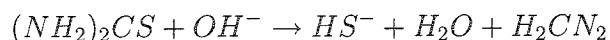
2. Réaction du sel de cadmium avec les anions pour former différents composés :



3. Diffusion de l'ion OH^- et de la thiourée sur la surface catalytique du CdS :



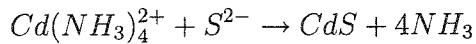
La thiourée est une base faible dans les solutions aqueuses mais elle demeure dans sa forme neutre au pH utilisé. La décomposition de la thiourée conduit à la formation de cyanamide CH_2N_2 selon la réaction globale de formation de CdS. Cette réaction de dissociation est la suivante :



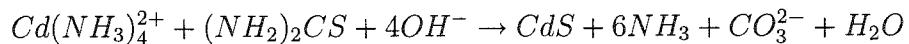
Le cyanamide possède 2 fonctions qui conduisent à la formation de HCN_2^- et CN_2^{2-} pour un pH situé dans la gamme de 11 à 13. Cela veut dire que les

ions hydroxydes sont consommés en excès comme le prédit la réaction globale, tendant à diminuer le pH. De plus il y a risque de précipitation de cyanamide de cadmium (CdCN_2) qui est un composé faiblement soluble. Il peut aussi y avoir formation de l'urée, ammoniac ou de carbonate suite à une éventuelle décomposition du cyanamide ce qui engendre un changement de la chimie du bain.

4. Formation du CdS :



Ainsi, en tenant compte de la décomposition du cyanamide, lors d'un dépôt par bain chimique basé sur la méthode de complexe de tetra-amine où l'ammoniac est l'agent complexant et la source d'hydroxyde et où $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}/\text{NH}_3$ sert de tampon, la réaction globale du processus de formation du CdS est la suivante :



Cette réaction peut aboutir à deux types de formation :

- La formation hétérogène qui aboutit à la croissance d'une couche mince de CdS sur le substrat. Cette couche provient du dépôt ion-ion.
- La formation homogène qui aboutit à la précipitation du CdS sous forme de poudre et/ou de couches non adhérentes. Ces couches non adhérentes résultent de l'adsorption des particules de CdS.

La formation hétérogène, voire la suppression de la formation homogène, sont favorisées si les conditions de dépôt permettent d'avoir un faible taux de formation de CdS.

Ces conditions sont une faible concentration d'acétate de cadmium et de thiourée, des fortes concentrations d'ammoniac et d'acétate d'ammonium, faible température, agitation vigoureuse et constante de la solution de dépôt, etc. Il a été démontré que si à une température de 20 °C, il n'y a aucun dépôt pendant plusieurs heures, une augmentation de la température de 45 ° à 55 °C multiplie le taux de croissance par 2.5.¹⁶ De plus, la durée de la période d'induction diminue fortement avec la croissance de la température (30 min à 40 °C, 2 min à 60 °C et quelques secondes à 75 °C). L'ajout d'ammoniac augmente le pH de la solution. L'augmentation du pH ou de la température augmente la vitesse d'hydrolyse de la thiourée (tableau 3.1), hydrolyse conduisant à la formation des ions S^{2-} , la concentration de $Cd(NH_3)_4^{2+}$ et, ainsi, réduit la concentration de Cd^{2+} et le taux de formation de CdS.

TAB. 3.1 Constante de vitesse d'hydrolyse de $CS(NH_2)_2$.

| | $T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$ | $T = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ |
|-----------|----------------------------------|-----------------------------------|
| pH = 13 | 3.8×10^{-3} | 1×10^{-2} |
| pH = 13.7 | 8.2×10^{-3} | 2.5×10^{-2} |

D'après les équations précédentes, la présence de sel de NH_4 dans la solution augmente la concentration de $Cd(NH_3)_4^{2+}$ et réduit celle de Cd^{2+} et S^{2-} ; ce qui diminue le taux de formation de CdS. Cependant, d'après le diagramme de Pourbaix, la concentration de Cd^{2+} est à son minimum pour un pH égal à 11.1. La formation homogène intervenant après 43 à 45 minutes de dépôt, cela démontre que le compromis entre la concentration des différents éléments du bain et le pH de départ, de valeur égale à 11, de la solution est convenable. Les couches ainsi obtenues sont de couleur jaune tout en présentant une certaine homogénéité et uniformité de dépôt, caractéristiques qui seront confirmées par les différentes analyses physicochimiques.

L'ajout du STA dans le bain a comme premier effet de causer le changement de couleur des couches qui va du jaune bleuâtre au bleu vif au fur et à mesure que la concentration de STA augmente. Une telle variation de couleur est liée à l'insertion des espèces chimiques (W, Si, H, O) du STA dans les couches. Ce changement de couleur a lieu pour des concentrations de STA supérieures à 10^{-4} M d'où le choix de cette molarité pour préserver de prime abord la couleur jaune de la couche déposée.

3.2 Détermination de l'épaisseur de la couche

L'ellipsométrie spectroscopique à angle variable (VASE) a été utilisée en combinaison avec un modèle optique (figure 3.1) approprié pour déterminer à la fois l'épaisseur de la couche (d), de la rugosité de surface (d_r), et les propriétés optiques – l'indice de réfraction (n) et le coefficient d'extinction (k) – des échantillons. Les angles ellipsométriques Ψ et Δ ont été acquises sur une gamme spectrale s'étendant de 4.13 à 0.75 eV par pas de 0.02 eV et aux angles d'incidence 65° , 70° et 75° . Un compensateur rotatif a également été utilisé afin d'accroître la sensibilité et la précision de Δ .

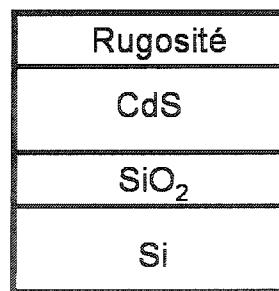


FIG. 3.1 Schéma du modèle optique utilisé pour les analyses par ellipsométrie.

Il s'agit d'un modèle à 4 couches, où les propriétés optiques du silicium monocristallin, de l'oxyde natif sont déjà connues.⁸² Les propriétés optiques de la couche de STA

sont modélisées à l'aide d'oscillateurs Tauc-Lorentz.⁸³ Celui-ci a été proposé pour paramétriser les propriétés optiques de matériaux semi-conducteurs amorphes, tels le Si et la Ge amorphes dans la région de transition interbande. Il a également été utilisé avec succès pour la paramétrisation d'oxydes amorphes⁸⁴ et cristallins.⁸⁵ La couche de rugosité de surface est représentée optiquement comme un mélange hétérogène de la couche et de vide avec une proportion 1:1 dans le cadre du modèle de Bruggeman⁸⁶ des milieux effectifs. Cette rugosité est connue pour être approximativement le double de la rugosité RMS calculée à partir de mesures par microscopie à force atomique (AFM).⁸⁷

La première étape de l'analyse consiste en l'estimation de l'épaisseur et à l'ajustement, point par point à chaque point spectral, de n et k jusqu'à ce qu'il y ait correspondance. Ceci donne la forme approximative des courbes de dispersion. Par la suite, les oscillateurs Tauc-Lorentz sont générés en se basant sur les données de k obtenues précédemment et une transformation Kramers-Kronig⁸⁸ permet de calculer n directement. Ces données sont ensuite utilisées pour générer le spectre ellipsométrique du modèle et sont comparées aux données expérimentales par le biais d'un estimateur d'erreur σ , défini comme suit :

$$\sigma = \frac{1}{2P - M} \chi^2$$

Ici, P est le nombre de paires (Ψ , Δ), M est le nombre de paramètres de fit et χ^2 est le chi-carré (estimateur statistique de l'écart entre une mesure et un modèle). Les paramètres du modèle, y compris d, d_r , et les paramètres de l'oscillateur Tauc-Lorentz sont alors variés dans une procédure de lissage à l'aide de l'algorithme de Levenberg-Marquardt.⁸⁹ Il ne suffit pas de minimiser σ . Aussi faut-il s'assurer de l'unicité du modèle employer. Pour ce faire, le lissage est fait en utilisant plusieurs

solutions initiales et la validité des résultats est vérifiée en calculant la matrice de corrélation.

Les figures 3.2 et 3.3 présentent le modèle d'ajustement (model fit) en traits pleins et les données expérimentales de VASE pour la détermination de ψ et Δ respectivement aux angles d'incidence 65° , 70° et 75° effectuées sur des échantillons de CdS/Si. Les mesures effectuées sur les échantillons de CdS(STA)/Si sont similaires. Cette analyse a été possible grâce au concours d'Aram Amassian, étudiant en doctorat en Génie Physique à l'École Polytechnique de Montréal.

L'épaisseur déterminée est de l'ordre de $112 (\pm 2)$ nm pour les échantillons de CdS déposé sans STA et de l'ordre de $100 (\pm 2)$ nm pour les échantillons de CdS déposé avec STA, la rugosité étant de l'ordre de 7 nm pour tous les types d'échantillons.

L'indice de réfraction et le coefficient d'extinction des couches de CdS déposées sans STA est représentée par les courbes (CdS, n) et (CdS, k). Les courbes associées aux couches de CdS déposées avec STA sont libellées par (CdS(STA), n) et (CdS(STA), k). Ces courbes sont présentées à la figure 3.4.

3.3 Analyse de la composition

Sachant que l'épaisseur de la couche de rugosité de surface, obtenue par la méthode d'ellipsométrie, est égale au double de celle déterminée par la technique du microscope à force atomique (σ_{RMS}),⁸⁷ il a été considéré que $\sigma_{RMS} = 3.5 (\pm 1)$ nm. Il demeure une incertitude quant à savoir si c'est juste de la rugosité ou une couche d'oxyde ou les deux ensembles. D'autres méthodes de caractérisation sont utilisées pour évaluer la composition chimique des échantillons. La caractérisation par la méthode XPS

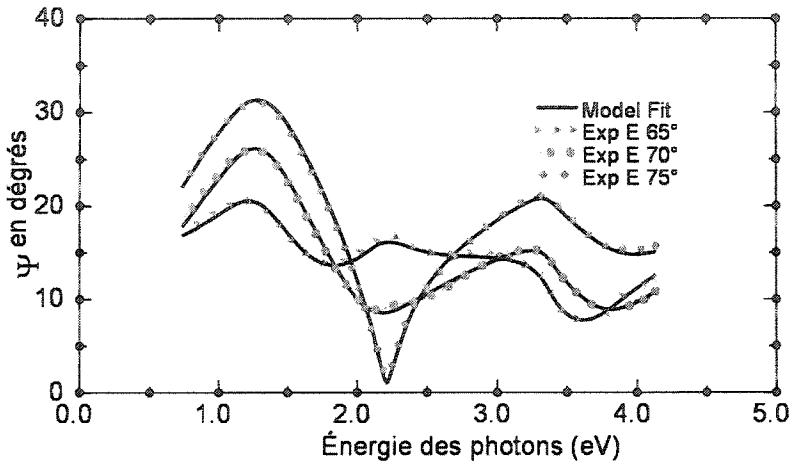


FIG. 3.2 Variation de ψ en fonction de l'énergie des photons sur CdS/Si : – Modèle d'ajustement. Résultats expérimentaux aux angles d'incidence de : $\blacktriangle 65^\circ$, $\bullet 70^\circ$ et $\blacklozenge 75^\circ$.

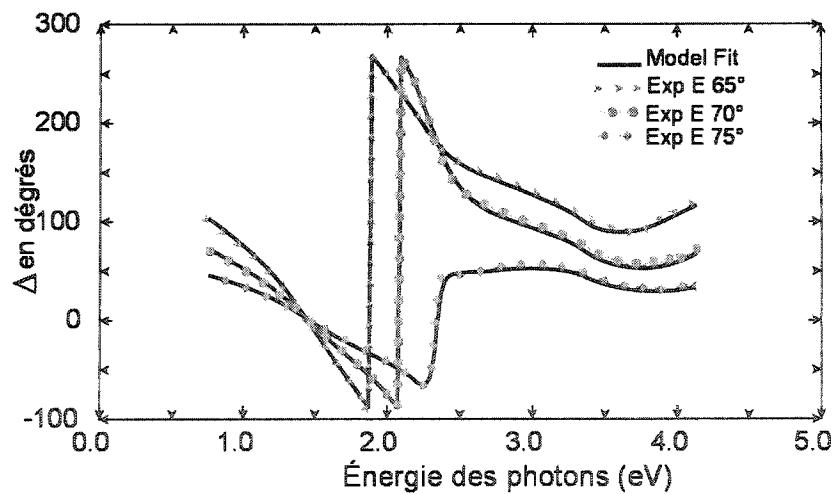


FIG. 3.3 Variation de Δ en fonction de l'énergie des photons sur CdS/Si : – Modèle d'ajustement. Résultats expérimentaux aux angles d'incidence de : $\blacktriangle 65^\circ$, $\bullet 70^\circ$ et $\blacklozenge 75^\circ$.

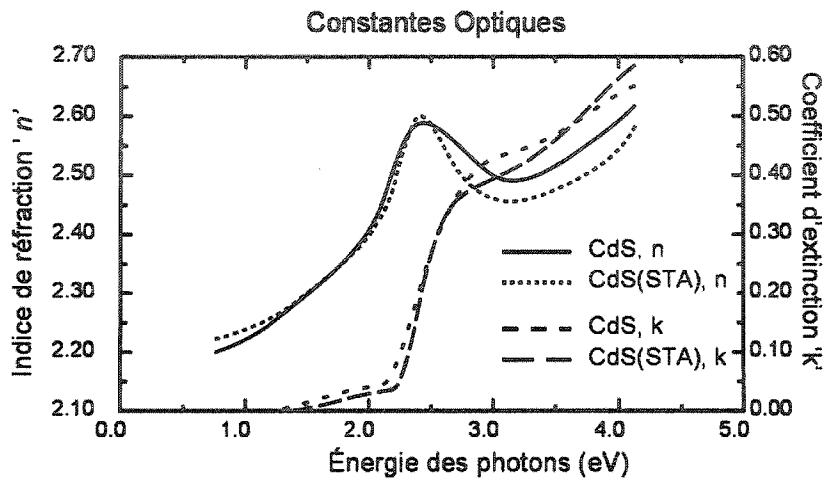


FIG. 3.4 Variation de l'indice de réfraction avec l'énergie des photons.

s'effectue à une profondeur de 5 nm. Ainsi cette méthode permet la caractérisation de la composition de la surface des échantillons. La spectroscopie Auger, quant à elle, permet d'évaluer le profil relatif de concentration de chaque élément de la surface vers le volume de chaque couche.

Les données XPS, caractéristiques d'un échantillon de chaque type, présentées dans ce mémoire à titre d'exemples, sont représentatives des données obtenues sur l'ensemble des échantillons étudiées par la méthode XPS.

Les échantillons ont été caractérisés sur un système Escalab MKII de VG à double anode Mg et Al. Seule, la radiation de Mg d'une énergie de 1253,6 eV a été utilisée puisqu'elle permet une meilleure résolution des pics. La source était réglée à une puissance de 300 watts (courant d'émission de 20 mA et une tension de 15 kV). Une pression inférieure à 8×10^{-9} Torr était maintenue dans la chambre d'analyse. L'utilisation d'une fente de 15 mm x 6 mm à la sortie de l'analyseur hémisphérique permet d'étudier une surface couvrant 3 mm x 2 mm sur l'échantillon. Un angle de

sortie de 0° des photoélectrons permet de sonder une épaisseur d'une cinquantaine d'angströms. Ces conditions expérimentales sont demeurées constantes tout au long de l'analyse.

L'analyse XPS débute généralement par l'identification des différentes espèces présentes sur le spectre de survol. Ce survol est obtenu en balayant l'énergie de l'analyseur de 0 à 1200 eV en énergie de liaison avec un pas de 1.0 eV et une énergie de passage de 50 eV. À chaque pic correspond une énergie de liaison qui est propre à une espèce donnée.

Le survol de l'échantillon de CdS/Si avant recuit, dans le cas des mesures effectuées par XPS, est montré à la figure 3.5. Ce spectre confirme la présence des éléments soufre et cadmium, cependant on note aussi les présences, du zinc, du chlore et du sodium. La présence de Na et de Si peut venir de la contamination de la solution de dépôt par des outils (verrerie) et les mains vue la présence de Cl. La présence du zinc indiquerait que les éléments entrant dans la composition de la solution de dépôt ne seraient sûrement pas d'une grande pureté.

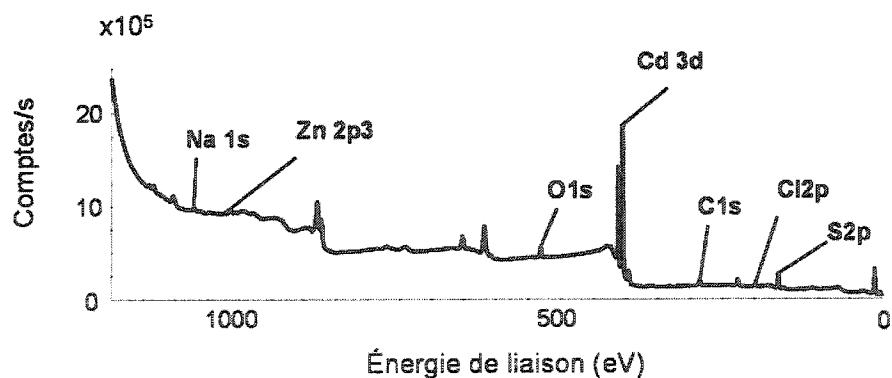


FIG. 3.5 Spectre XPS du survol de l'échantillon de CdS/Si non recuit.

L'utilisation des données de la figure 3.5 permet de déterminer le pourcentage atomique relatif de chaque élément par rapport à tous les éléments. Ce pourcentage atomique relatif se calcule en fonction de la composition de la couche. Il indique donc la proportion d'un élément par rapport aux autres éléments composant cette couche. Ces proportions, étant fonction du degré d'oxydation de la surface, elles varient d'un échantillon à l'autre. Les proportions de carbone et d'oxygène sont plus élevées dans les échantillons de CdS(STA)/Si.

Le tableau 3.2 présente les concentrations relatives des différents éléments. Il en ressort que le rapport Cd:S est égal à 1.43 à la surface de la couche. La proportion en carbone et oxygène indique la présence d'une couche d'oxyde à la surface des échantillons comme l'indique la figure 3.14.

TAB. 3.2 Pourcentage atomique relatif des échantillons de CdS/Si non recuits.

| Élement | C 1s | O 1s | Cd 3d | S 2p | Cl 2p | Na 1s | Zn 2p3 |
|---------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|
| % at. relatif | 26.66 | 17.22 | 30.93 | 21.62 | 2.20 | 7.00 | 0.48 |

Les figures 3.6 montrent les survols des échantillons recuits de CdS/Si et CdS(STA)/Si. On note l'absence du zinc dans le cas de certains échantillons. Ceci peut être attribué à un appauvrissement de la surface des couches sous l'effet du recuit. La présence de tungstène est détectée dans l'échantillon ayant été préparé avec du STA dans la solution de dépôt. Ces survols des spectres XPS montrent la composition relative des couches de CdS déposées avec et sans STA. Le tableau 3.3 résume les résultats obtenus sur l'effet du STA pour les échantillons qui ont été recuits.

Ce tableau montre que les couches de CdS déposées avec STA présentent des concentrations relatives de silicium, cadmium et soufre plus faibles que celles des couches déposées sans STA. Par contre, les concentrations de carbone, d'oxygène et de chlore

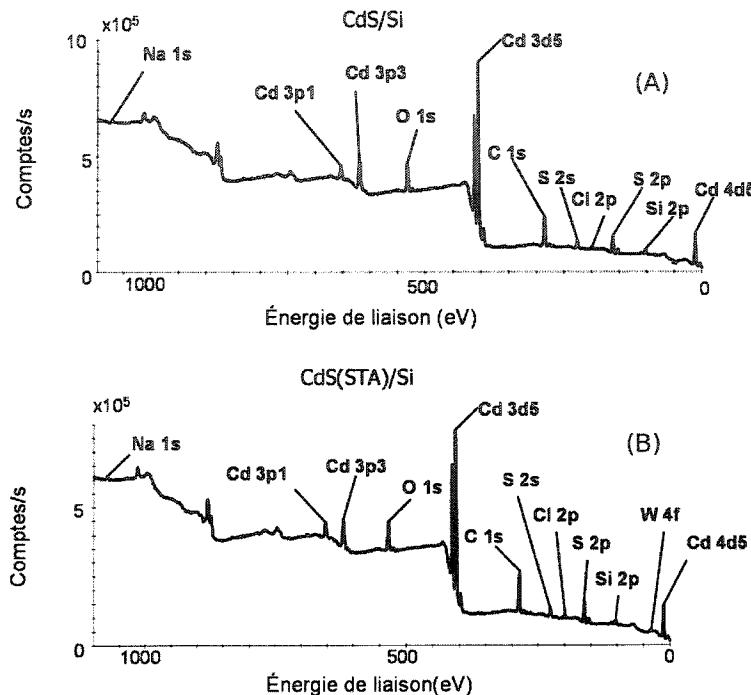


FIG. 3.6 Spectres XPS du survol des échantillons recuits de (a) CdS/Si et (b) CdS(STA)/Si

augmentent dans les couches avec STA comparativement à celles sans STA. Les concentrations des éléments se calculent en fonction de l'ensemble des constituants, il y a une variation des valeurs selon la teneur en carbone d'un échantillon à l'autre, cependant le rapport CdS:S demeure de l'ordre de 1.4.

Les concentrations relatives des différents éléments varient sous l'action du traitement thermique. On note, après traitement thermique des échantillons, une très nette augmentation de la concentration relative du carbone qui passe de 26.66% à 45%, une diminution notable de celles des autres éléments et une diminution considérable de celles du soufre et du cadmium. Ceci est attribuable à une oxydation possible de la surface due au traitement thermique. De plus le rapport Cd:S est égal à 1.38 pour

TAB. 3.3 Pourcentage atomique relatif des échantillon recuits de CdS/Si et CdS(STA)/Si.

| Élément | CdS/Si | | | CdS(STA)/Si | |
|---------|--------|--------|---------------|-------------|---------------|
| | FS | E.L. | % at. Relatif | E.L. | % at. relatif |
| Na 1s | 2.30 | 1072.0 | 2.5 | 1071.0 | 2.0 |
| O 1s | 0.66 | 533.0 | 17.8 | 533.0 | 18.3 |
| Cd 3d5 | 3.50 | 406.0 | 16.2 | 406.0 | 14.9 |
| C1s | 0.25 | 285.0 | 45.4 | 285.0 | 47.6 |
| Cl 2p | 0.73 | 200.0 | 1.4 | 199.0 | 1.6 |
| S 2p | 0.54 | 162.0 | 11.7 | 162.3 | 10.7 |
| Si 2p | 0.27 | 103.0 | 5.0 | 103.0 | 4.5 |
| W 4f | 2.75 | - | - | 36.0 | 0.3 |

CdS/Si et 1.39 pour CdS(STA)/Si. Il a été démontré que le changement de phase du CdS, de la phase cubique vers la phase hexagonale, débute aux environs de 370°C, or nos échantillons subissent un traitement thermique à une température de 360°C, ce qui laisse supposer que la réduction du rapport stoechiométrique CdS:S est due à cette transition de phase.

Les déplacements chimiques en énergie d'un pic nous conduisent à identifier différents groupements chimiques d'un même élément. Ainsi, nous effectuons un spectre de haute résolution, c'est-à-dire un balayage d'environ 20 eV avec un pas de 0.5 eV autour du pic de l'élément désiré. Le temps d'acquisition est augmenté et l'énergie de passage de l'analyseur est diminuée à 20 eV, ceci dans le but d'accroître la résolution en énergie. L'échelle d'énergie est corrigée par rapport au pic du carbone à 285.0 eV pour compenser les effets de charge.

L'obtention d'informations plus approfondies est donc possible grâce aux courbes en hautes résolutions, présentées sur les figures 3.7-3.12, dont l'interprétation est répertoriée au tableau 3.4. L'analyse du spectre XPS détaillé de chaque élément permet de

mieux interpréter les résultats. Les figures 3.7 (a et b) montrent respectivement les spectres XPS détaillés du carbone de CdS déposé sans et avec STA. Les figures 3.8, 3.9, 3.10, 3.11 et 3.12 - (a et b) – montrent respectivement les spectres XPS détaillés de l'oxygène, du cadmium, du soufre, du silicium et du tungstène.

Les valeurs relatives de l'énergie des pics XPS des hautes résolutions des spectres de ces éléments sont indiquées dans le tableau 3.4. Ce tableau montre que les valeurs relatives de l'énergie des pics XPS sont pratiquement les mêmes pour le carbone C1, C2 et C3, l'oxygène O1, le cadmium et le soufre dans les deux types d'échantillons. Le carbone C4 est détecté avec les échantillons fabriqués sans STA. Par contre, le carbone C4 et le silicium à l'état d'oxydation I ne sont pas détectés avec les échantillons fabriqués avec STA. Des composés de types W_xO_y (2.9%) sont détectés dans les échantillons fabriqués avec STA. Ceci peut être lié à la présence des produits du STA qui se seraient insérés dans les couches lors de la déposition chimique. Ces résultats sont en accord avec l'augmentation de la quantité de Si-O (6.6%) dans les échantillons de CdS déposé en présence de STA alors qu'elle est de 5.2% pour l'échantillon de CdS déposé sans STA. Les 5.2% de Si-O de l'échantillon de CdS déposé sans STA proviendraient probablement des impuretés des bains chimiques, qui contiendraient des impuretés de silicium. La forte concentration en surface de Si-O (5.2%), même si les impuretés de silicium se trouvent en quantité très faible de Si en surface, pourrait être due à une ségrégation préférentielle du Si à la surface du CdS. Le Si pourrait tout aussi provenir de la verrerie utilisée.⁵⁴

La valeur de l'énergie du pic de tungstène 4f supporte la présence de W_x-O_y (0.3%) observé à partir de l'énergie du pic de l'oxygène. La différence de concentration de W_x-O_y obtenue à partir du pic de l'oxygène (2.9%) et celui du tungstène (0.3%) pourrait être due à une moindre sensibilité de l'XPS pour le tungstène, même s'il paraît normal que l'échantillon contienne plus d'oxygène que de tungstène en surface.

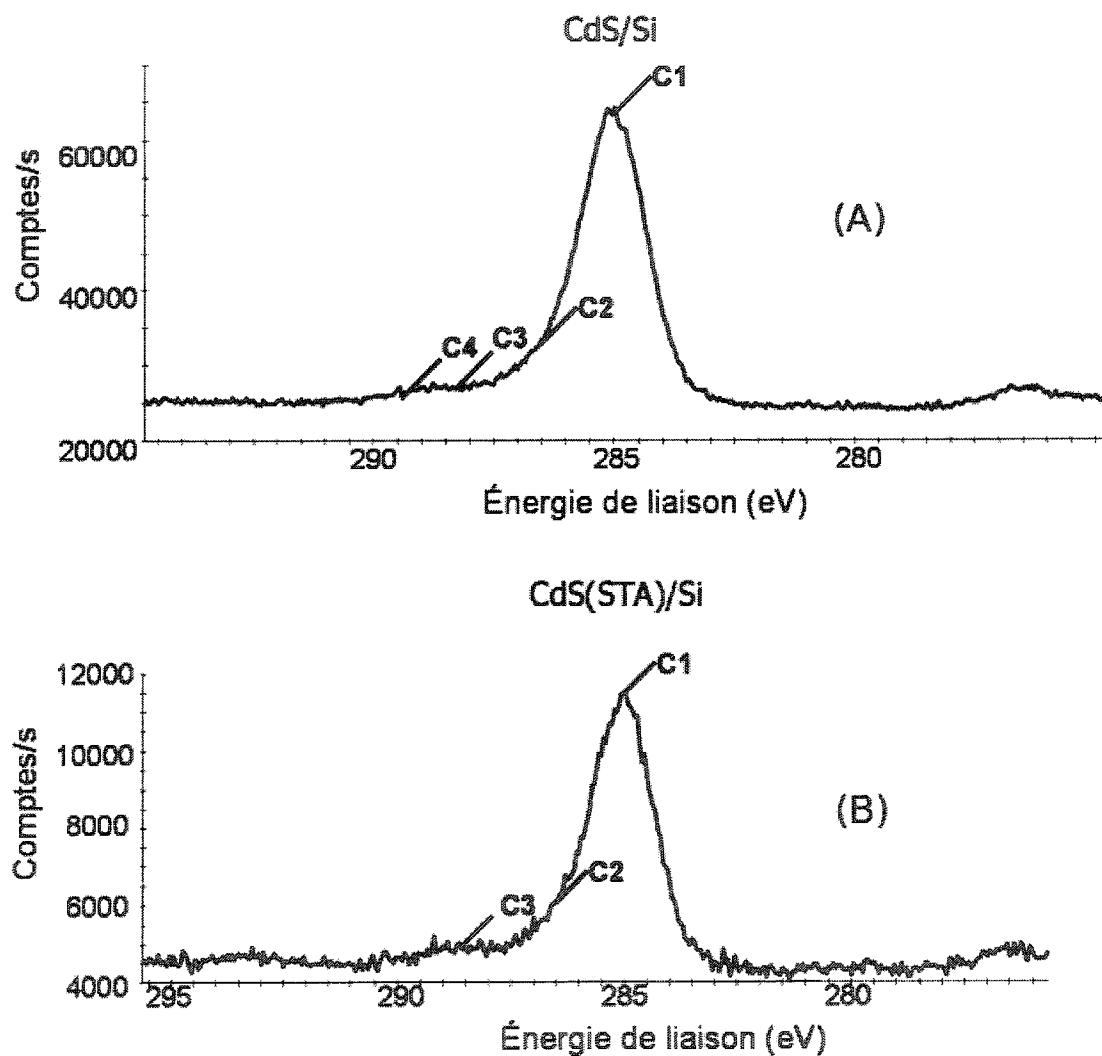


FIG. 3.7 Courbe de l'énergie de liaison du Carbone dans l'échantillon : (a) CdS/Si et (b) CdS(STA)/Si

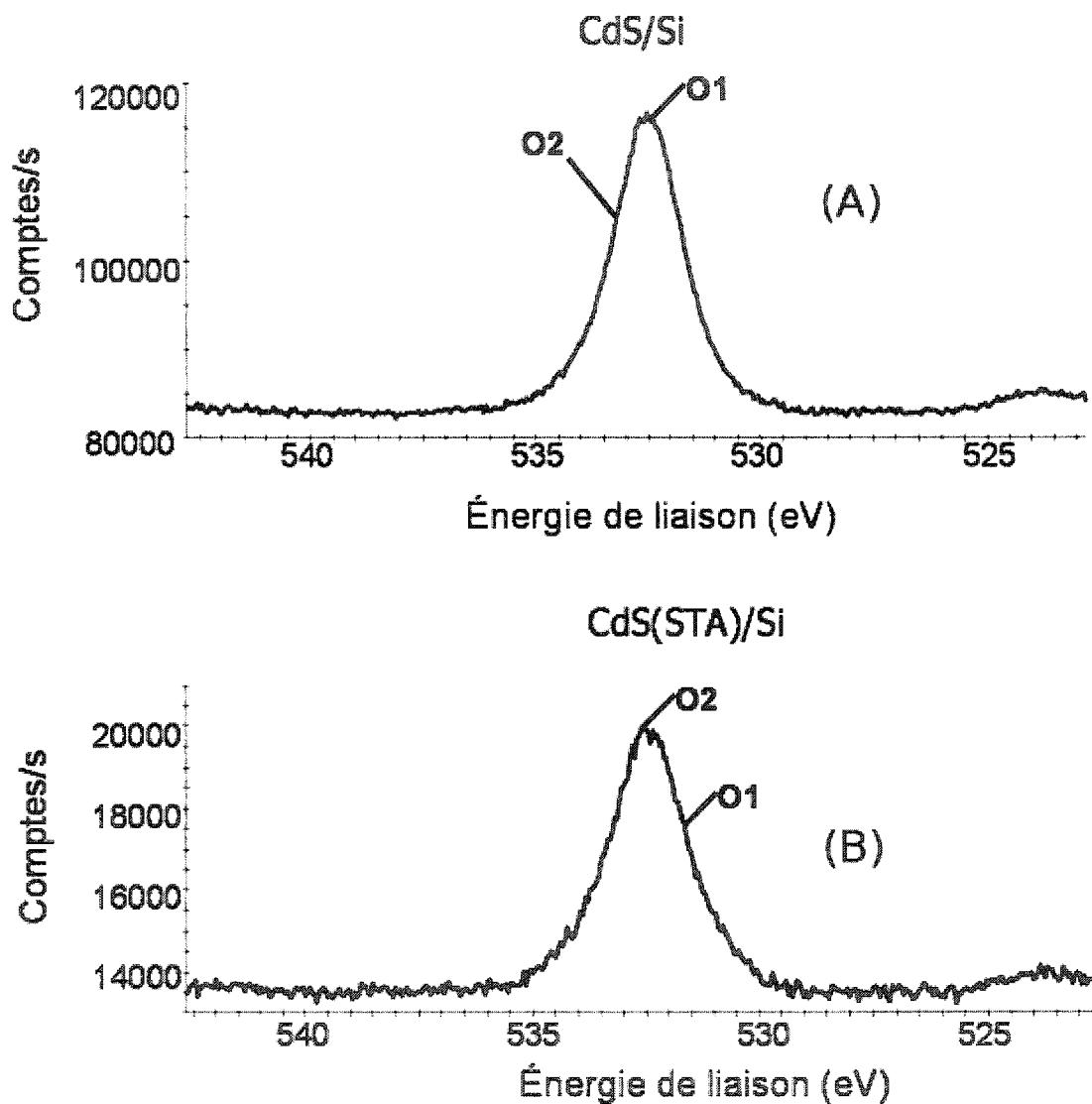


FIG. 3.8 Courbe de l'énergie de liaison de l'oxygène dans l'échantillon : (a) CdS/Si et (b) CdS(STA)/Si

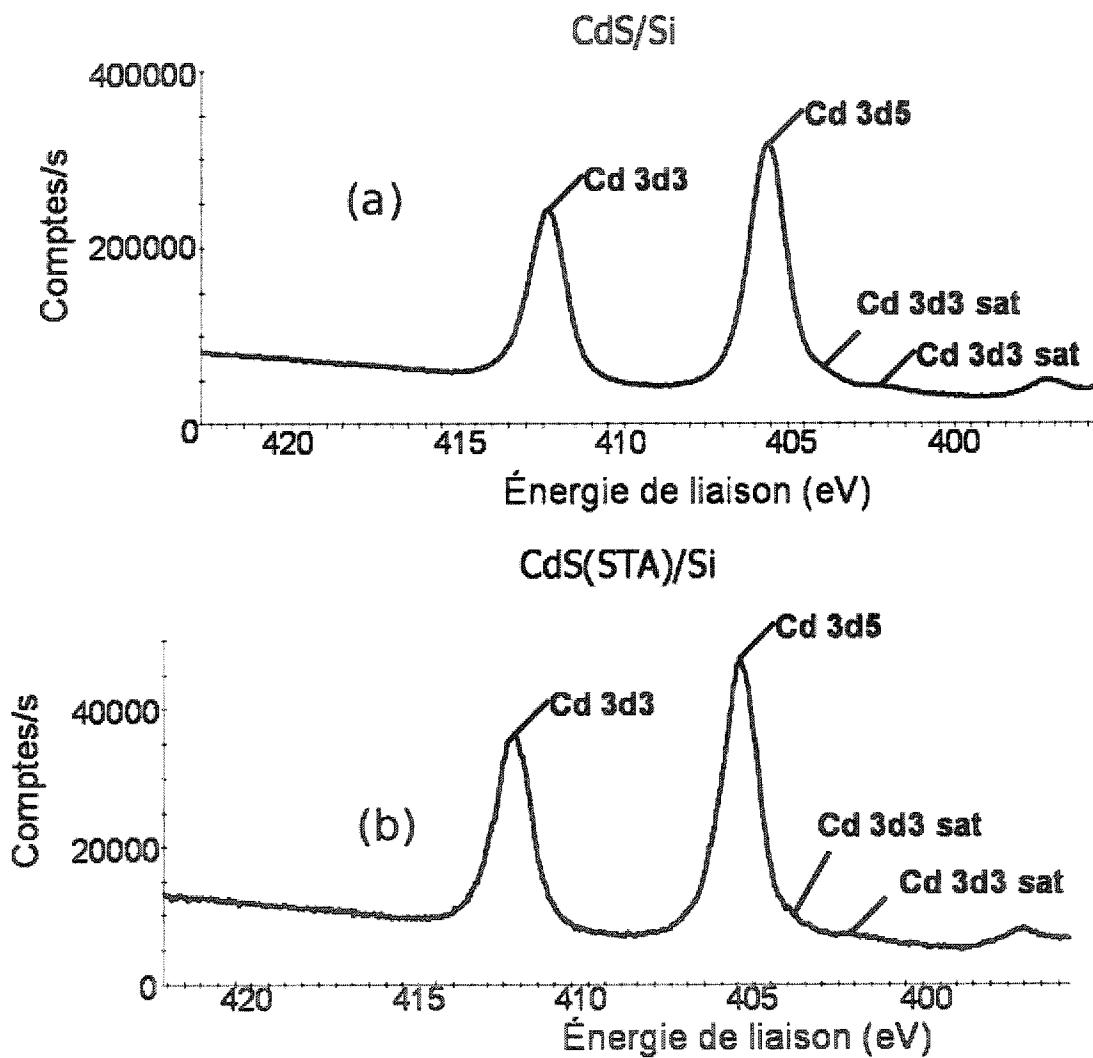


FIG. 3.9 Courbe de l'énergie de liaison du cadmium dans l'échantillon : (a) CdS/Si et (b) CdS(STA)/Si

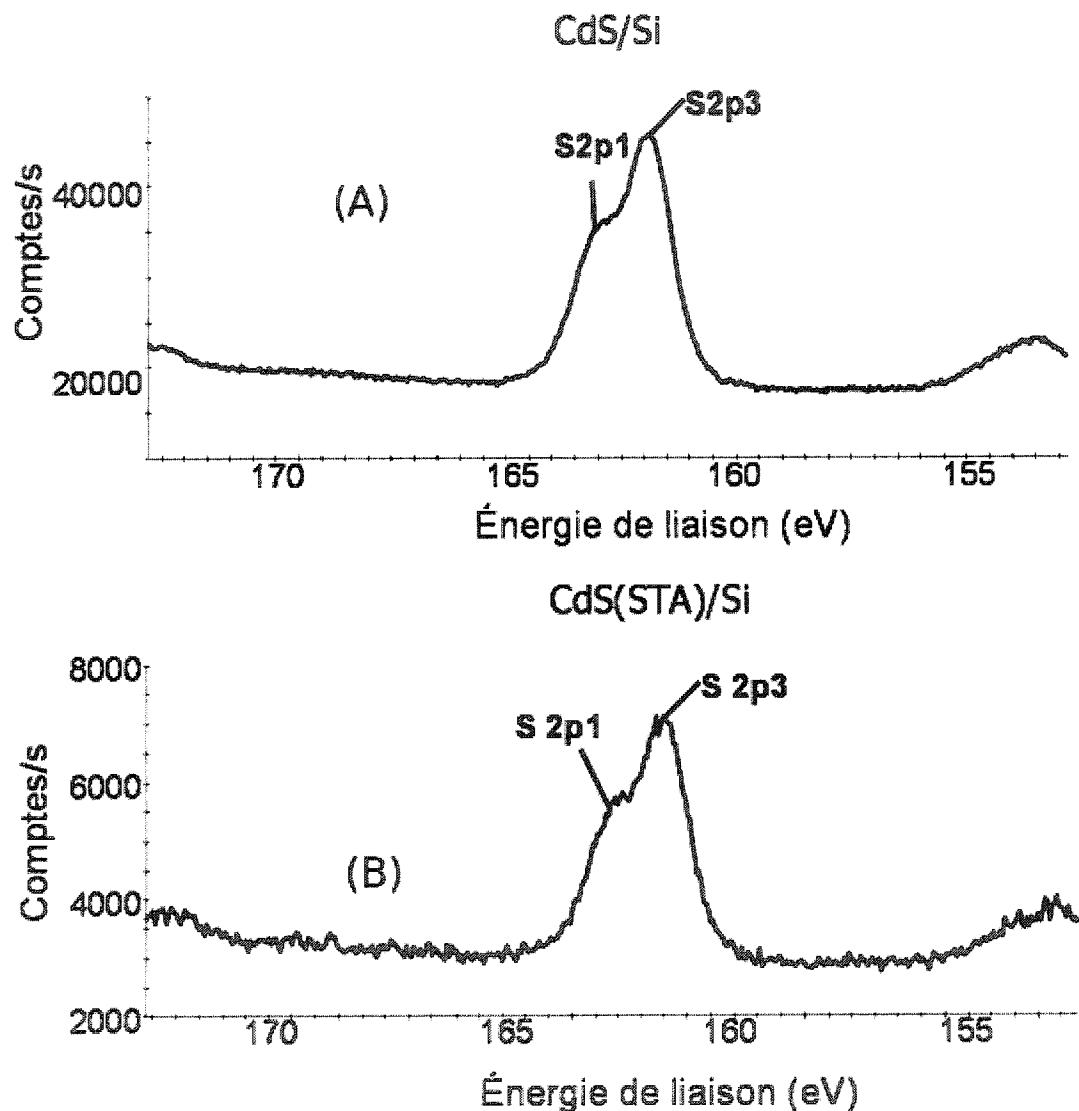


FIG. 3.10 Courbe de l'énergie de liaison du soufre dans l'échantillon : (a) CdS/Si et (b) CdS(STA)/Si

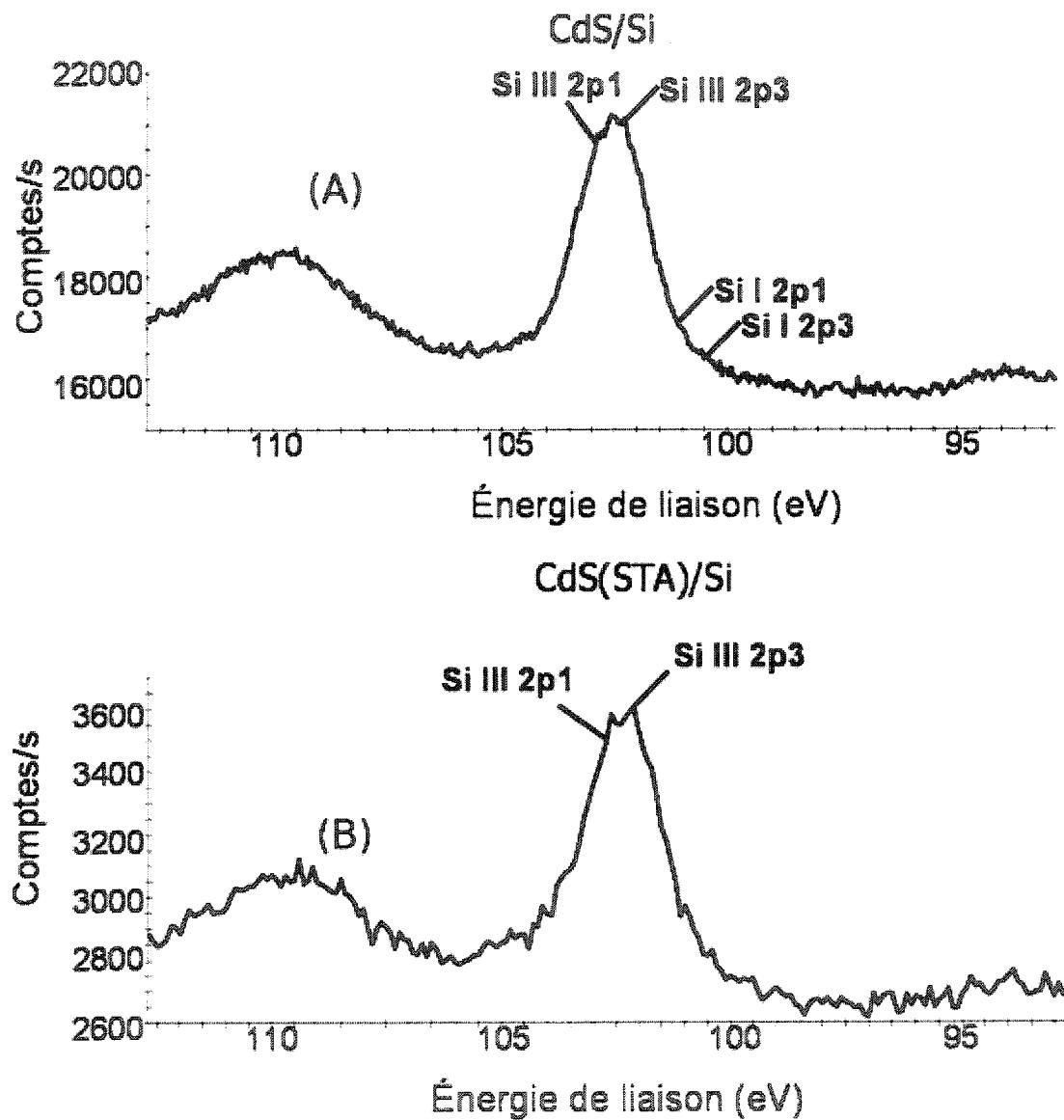


FIG. 3.11 Courbe de l'énergie de liaison du silicium dans l'échantillon : (a) CdS/Si et (b) CdS(STA)/Si

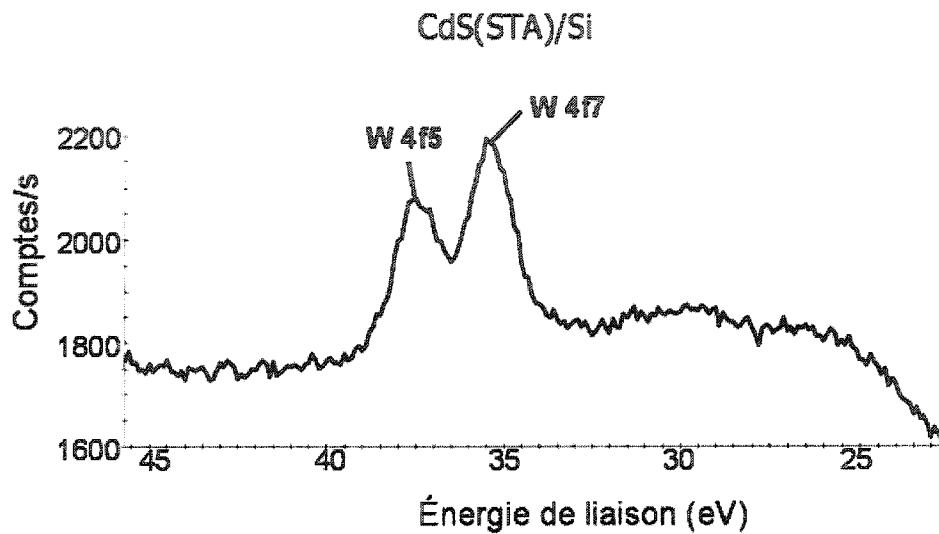


FIG. 3.12 Courbe de l'énergie de liaison du tungstène

Les valeurs des pics de haute résolution de W4f et O1s correspondent à des composés de types Wx-Oy et sont en accord avec les résultats obtenus dans la littérature.⁹⁰

Les positions relatives des valeurs des pics de haute résolution de Cd (405.3 eV) et S (162 eV) sont celles qui correspondent à la présence de CdS, ce qui est en accord avec la littérature.⁹⁰ Comme aucun pic n'a été observé à 529 eV pour l'oxygène, aucun échantillon ne contiendrait du CdO. Ce qui indique que seul le CdS était détecté comme composé de cadmium. La présence de l'acide silicotungstique n'influence pas les valeurs relatives des énergies de Cd et S.

A partir des spectres de haute résolution présentés précédemment, le rapport obtenu de Cd:S est de 1.10 pour l'échantillon de CdS déposé sans STA et de 1.04 pour l'échantillon de CdS déposé avec STA. Les échantillons de CdS/Si étudiés ont présenté un rapport (R) Cd:S de l'ordre de 1.1 ($1.09 < R < 1.12$) et ceux de CdS(STA)/Si de l'ordre de 1.04 ($1.035 < R < 1.05$). La présence de STA favoriserait une formation hétérogène

TAB. 3.4 Interprétations des courbes XPS en hautes résolutions

| Pic | CdS/Si | | | CdS(STA)/Si | | |
|-----------|------------|-------------|---------------------|-------------|-------------|------------------|
| | ID | E.L. | % At. ID relatif | E.L. | | % At. relatif |
| C1 | C-C | 285.0 | 39.5 | C-C | 285.0 | 40.2 |
| C2 | C-O | 286.5 | 4.5 | C-O | 286.5 | 5.5 |
| C3 | C=O | 288.3 | 1.7 | C=O | 288.6 | 2.9 |
| C4 | O-C=O | 289.4 | 0.9 | | | |
| O1 | O=C | 532.4 | 13.7 | Oy-Wx | 531.6 | 2.9 |
| O2 | O-C | 533.2 | 1.8 | O=C | 532.6 | 15.4 |
| Cd 3d5 | Cd-S | 405.6 | 16.9 | Cd-S | 405.4 | 13.3 |
| S 2p | S-Cd | 161.9-163.1 | 15.4 | S-Cd | 161.5-162.7 | 12.8 |
| Si III 2p | Si-O (III) | 102.3-102.9 | 5.2 | Si-O (III) | 102.1-102.7 | 6.6 |
| Si I 2p | Si-O (I) | 100.5-101.1 | 0.4 | | | |
| W 4f | | | | Wx-Oy | 35.4-37.5 | 0.3 |

du CdS, en influant sur les paramètres du dépôt tel la concentration en ions Cd²⁺ et en S²⁻, ceci est du à une catalyse sélective du dépôt de CdS par le STA. L'épaisseur des couches obtenues avec STA (100 ± 2 nm), inférieure à celle des couches de CdS déposé sans STA (112 ± 2 nm), laisse penser que le STA diminuerait le taux de formation du CdS. Le rapport stoechiométrique théorique étant de 1.0, l'utilisation de STA permet de se rapprocher du rapport stoechiométrique.

Le rapport Cd:S est supérieur sur les survols, soit 1.38 au lieu de 1.1 obtenu par les hautes résolutions dans le cas de l'échantillon CdS/Si. Cette différence peut s'expliquer par le fait que la détermination de la surface d'un pic est moins précise sur un spectre de survol (pas : 1 eV, énergie de passage : 50 eV) que sur un spectre de haute résolution (pas : 0.05 eV, énergie de passage : 20 eV) qui a une bien meilleure résolution.

Les positions de W et O pour l'échantillon STA correspondent bien aux positions pour un oxyde de tungstène WO_x où $x > 2$. Ceci est en accord avec les résultats précédents

que notre groupe a observés lors de la déposition de CdSe ou de Sb₂S₃ avec STA.⁸¹

Les positions du pic de Si indique la présence de Si à l'état d'oxydation I et III pour l'échantillon CdS/Si et seulement de Si à l'état d'oxydation III pour l'échantillon avec STA. Le fait que Si-O (I) ne soit pas détecté sur CdS(STA)/Si est une indication qu'il ne provient pas du STA.

Les valeurs relatives des énergies des pics de carbone correspondent majoritairement à celles des pics de composés de carbone provenant probablement de la contamination de l'air. Ces composés pourraient aussi provenir des acétates de cadmium et d'ammonium ou de la thiourée entrant dans la composition du bain, mais en très faible quantité puisque aucun N n'a été détecté sur les survols. Cette interprétation est en accord avec les résultats du spectre Auger (figure 3.14) qui montre une décroissance rapide de la concentration de carbone lorsqu'on pénètre dans le volume de CdS.

La figure 3.13 montre le spectre Auger du CdS déposé sans STA (fig. 3.13a) et avec STA (fig. 3.13b). Elle nous montre la présence de cadmium, carbone, de soufre ou d'oxygène dans la couche mince de CdS déposé sans et avec STA.

La figure 3.14 confirme la présence du soufre et du cadmium dans le volume de la couche déposée sur le silicium. Le carbone détecté semble n'être pas présent dans le volume de couche. D'après les données XPS et d'ellipsométrie, la présence d'une couche d'oxyde à la surface des échantillons est probable. La figure 3.14b montre que les espèces de STA ne sont donc pas détectées dans les couches. L'absence du tungstène (espèce qui proviendrait du STA), pourtant détecté par l'XPS, pourrait être due à la limite de détection de l'Auger pour le tungstène aux faibles concentrations contenues dans les couches.

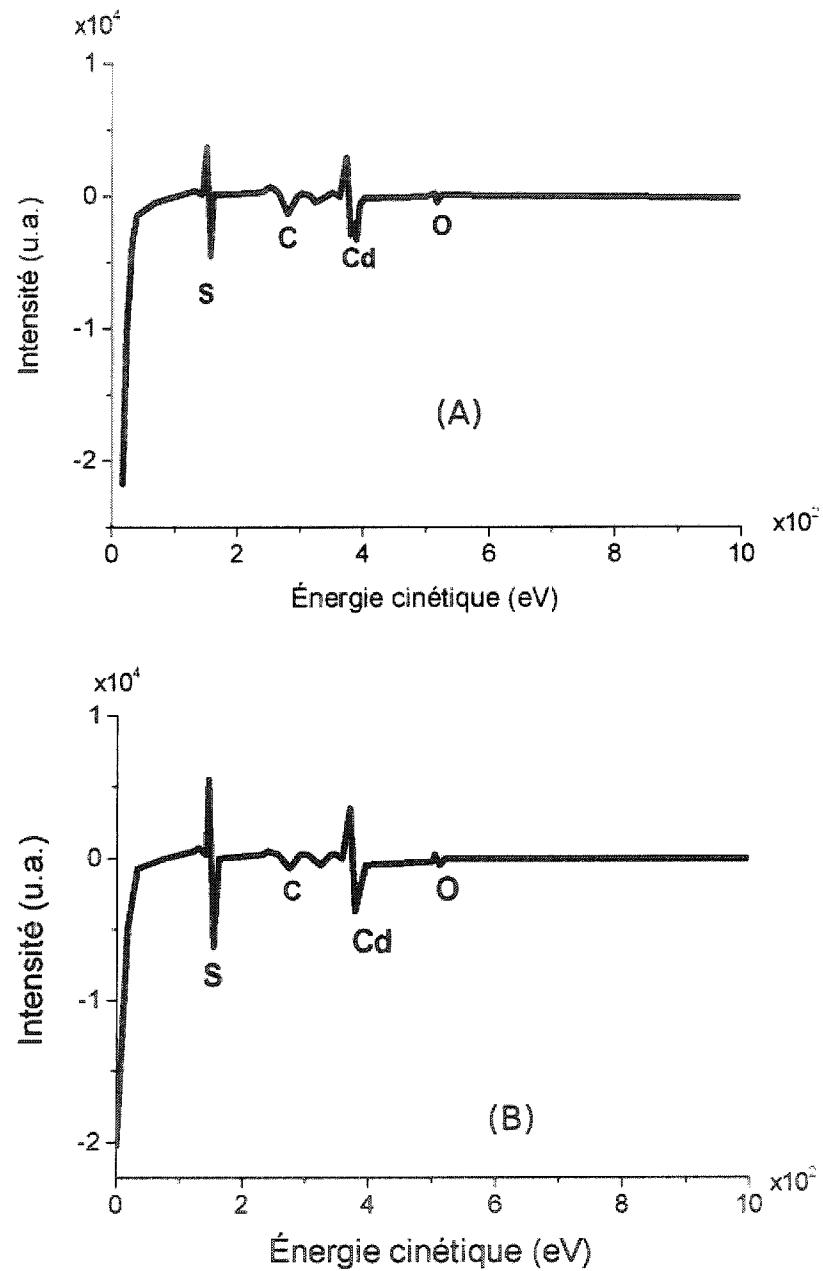


FIG. 3.13 Spectres Auger déterminant les éléments présents dans l'échantillon de (a) CdS/Si et (b) CdS(STA)/Si

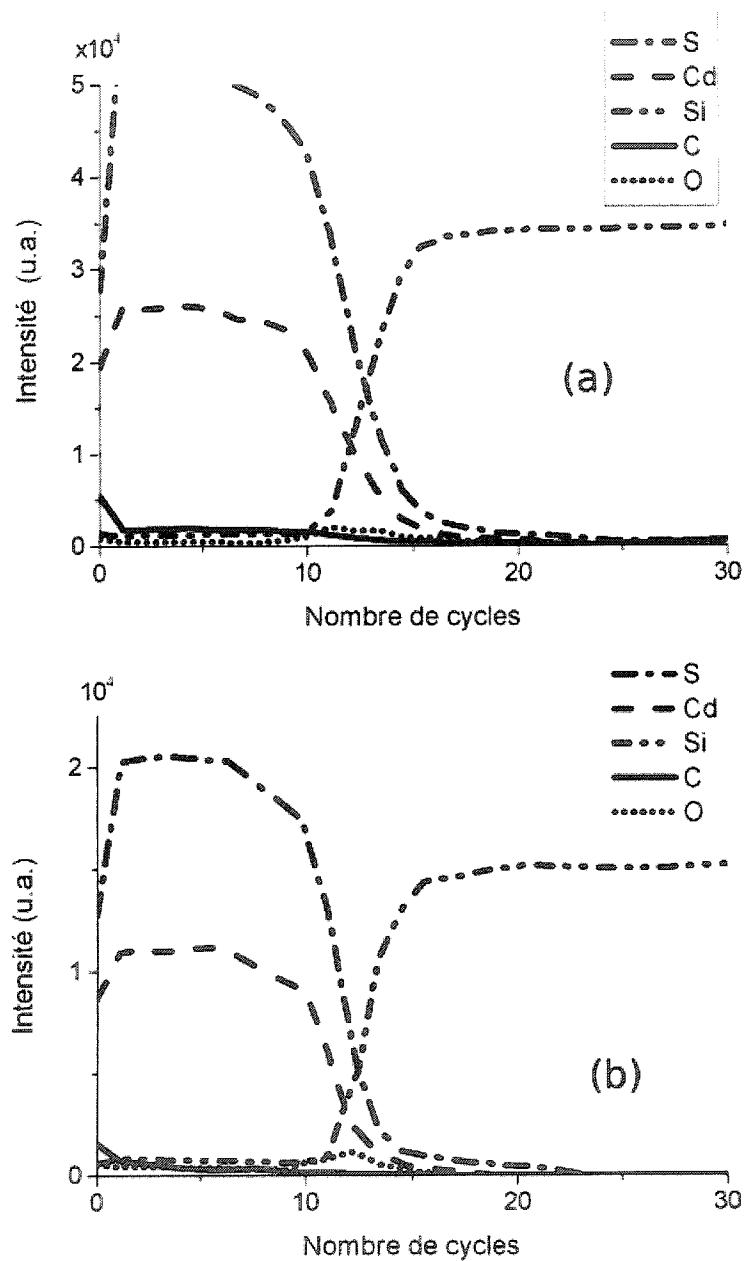


FIG. 3.14 Profils Auger de l'échantillon de (a) CdS/Si et (b) CdS(STA)/Si.

3.4 Analyse structurale

3.4.1 Étude de la cristallinité des couches de CdS déposé sur Si

Les spectres de rayons X ont été obtenus avec un diffractomètre Philips X-pert muni d'une radiation Cu K α (1.54056 Å).

Il existe deux types de phase du CdS : la phase cubique et la phase hexagonale. La figure 3.15^{57,91} et la figure 3.16^{58,92} montrent les spectres standard de diffraction du CdS a) hexagonal (JCPDS 6-314) et b) cubique (JCPDS 10-454). La valeur des paramètres de mailles et les indices cristallographiques hkl sont listés dans les tableaux de l'annexe 1 (structure hexagonale) et l'annexe 2 (structure cubique)

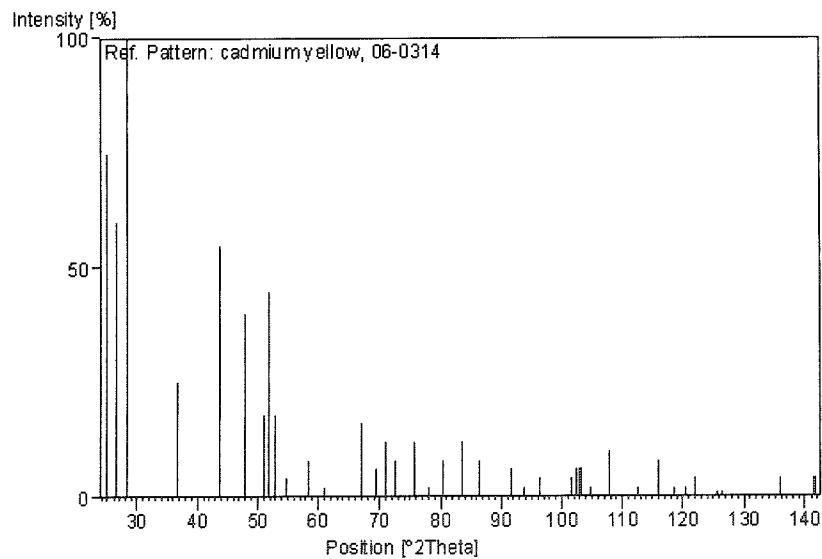


FIG. 3.15 Spectre XRD standard du CdS hexagonal

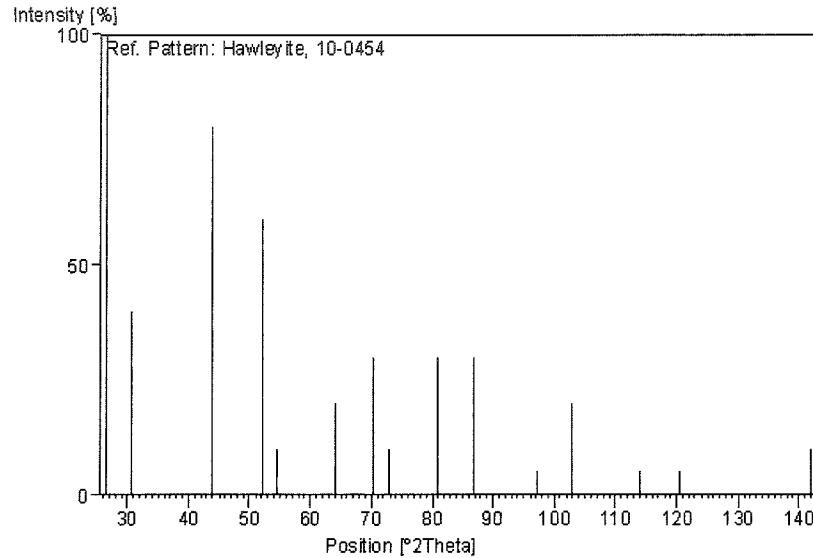


FIG. 3.16 Spectres XRD standard du CdS cubique

3.4.1.1 Analyse des échantillons non recuits de CdS/Si

Le spectre R-X de la figure 3.17 montre le degré de cristallinité des couches de CdS déposé sans STA et non recuit. Il est obtenu en balayant l'angle 2θ sur un domaine compris entre 20 et 80° .

Il est possible d'observer que le premier pic de diffraction apparaît à $2\theta = 26.779^\circ$. La comparaison des pics des figures 3.15, 3.16 et 3.17 ainsi que des tableaux I.1 et II.1 (voir les annexes 1 et 2) et 3.5 amène aux interprétations suivantes :

- La position du pic à $2\theta = 26.779^\circ$ peut être associée à la réflexion (002) du CdS hexagonal ou à la réflexion (111) de la structure cubique (voir fig.3.15, 3.16 et tableaux I.1, II.1 et 3.5).

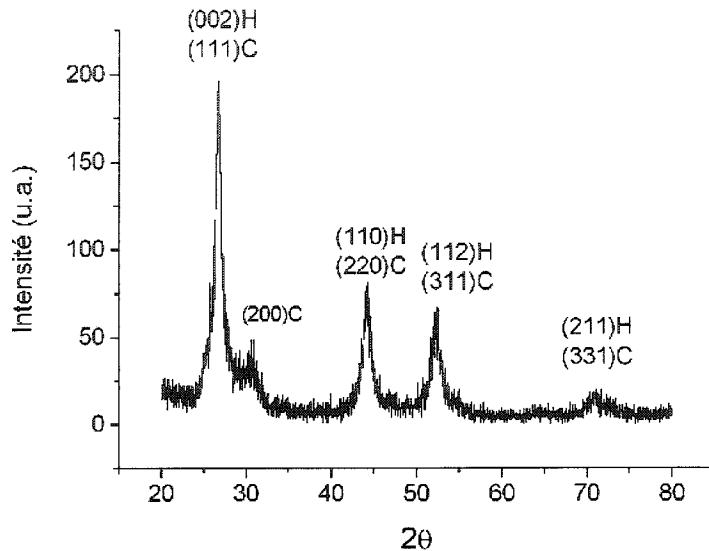


FIG. 3.17 Spectre XRD de CdS avant recuit

- Le pic situé à 30.670° peut être associé avec la réflexion (200) du CdS cubique.
- Les pics situés à 44.350° et 52.615° peuvent respectivement être associés avec les réflexions (110) et (112) de la structure hexagonale ou les réflexions (220) et (311) de la structure cubique.

Ces résultats indiquent donc que le matériau déposé pourrait être soit cubique, soit hexagonal, soit un mélange de structure de la phase hexagonale et de la phase cubique. Les différentes valeurs (tableau 3.5) des paramètres de mailles, obtenues pour les structures hexagonale et cubique standard d'une part et celles de cette étude d'autre part, montrent une différence de structures.

TAB. 3.5 Comparaison des données expérimentales des échantillons non recuits de CdS/Si aux données standard de diffraction de CdS de structure hexagonale ou cubique

| Données standard | | | | | | Données expérimentales | |
|-----------------------------|-----|-------|------------------------------|-----|------|------------------------|--------|
| CdS hexagonal CPDS 6-314 | | | CdS cubique J CPDS 10-454 | | | CdS/Si | |
| d (Å) | hkl | 2θ | d (Å) | hkl | 2θ | d (Å) | 2θ |
| 3.583 | 100 | 24.8 | | | | | |
| 3.36 | 002 | 26.5 | 3.36 | 111 | 26.5 | 3.326 | 26.779 |
| 3.160 | 101 | 28.2 | | | | | |
| | | | 2.90 | 200 | 30.8 | 2.887 | 30.950 |
| 2.450 | 102 | 36.6 | | | | | |
| 2.068 | 110 | 43.7 | | | | 2.0408 | 44.350 |
| | | | 2.058 | 220 | 43.9 | | |
| 1.761 | 112 | 51.9 | | | | 1.738 | 52.615 |
| | | | 1.753 | 311 | 52.1 | | |
| | | | 1.337 | 331 | 70.3 | 1.322 | 71.270 |
| 1.3271 | 211 | 71.02 | | | | | |

A) Première hypothèse

Cette différence de structure mentionnée précédemment indique que les couches obtenues dans ce travail ne seraient ni purement cubiques, ni purement hexagonales mais un mélange des deux. Ceci est en accord avec des résultats trouvés précédemment sur le CdS déposé par voie chimique.^{55,60} De manière classique, il est bien établi que le CdS existe sous la phase hexagonale ou sous la phase cubique.⁵⁶ Il est bien établi que l'obtention de l'une de ces phases dépend des conditions expérimentales de croissance du matériau et du support utilisé. La phase hexagonale est généralement obtenue dans les conditions de dépôt par ablation laser³¹ ou pulvérisation pyrolyse⁶³ ou par bain chimique avec un rapport de S/Cd égal à 5.¹⁷ La phase cubique est obtenue par bain chimique.²⁹ Toutefois, la phase hexagonale reste présente. Le traitement ther-

mique à une température de 400°C pendant une durée de 30 H sous atmosphère de soufre permet d'éliminer la phase cubique.⁵⁷ Nos conditions expérimentales de dépôt, qui sont une combinaison des conditions précédentes sur un support spécifique, le silicium, expliquent l'obtention de ce mélange de structures. En effet le dépôt de CdS dans des conditions semblables sur des lames de verre conducteur sodocalcique donne une phase mixte hexagonale et cubique.⁶⁰

B) Deuxième hypothèse

En tenant compte du rapport des intensités des pics de diffraction des échantillons standard, on constate que le pic de diffraction de plus forte intensité de CdS à structure hexagonale (101) est manquant tandis que celui du CdS à structure cubique (111) correspond bien au pic de plus forte intensité obtenu sur nos échantillons. De plus les 4 premiers pics de diffraction obtenus sur nos échantillons peuvent être assimilés respectivement aux 4 premiers pics de diffraction obtenus sur l'échantillon standard de CdS cubique. Ces observations nous permettent d'affirmer que les couches minces de CdS obtenues sont de structure cubique.

C) Conclusion

Les conditions de dépôt de couches minces de CdS sur substrats de silicium développées dans ce travail permettent d'obtenir des couches minces polycristallines de CdS à structure cubique.

3.4.1.2 Analyse des échantillons recuits de CdS/Si et de CdS(STA)/Si

Les figures 3.18 montrent les spectres R-X des échantillons de CdS/Si et CdS(STA)/Si après recuit.

Les données de la figure 3.18a, comparées aux références standard JCPDS 6-314 (CdS de phase hexagonale) et JCPDS 10-454 (CdS de phase cubique), sont présentées au tableau 3.6. Elles indiquent que le CdS recuit conserve une structure semblable au CdS non recuit c'est-à-dire la structure cubique. Il faut toutefois indiquer que la température de recuit (360°C) est proche du domaine de température, qui se situe aux alentours de 370°C , dans lequel le CdS de structure cubique subit une transition vers la phase hexagonale lors d'un recuit.³⁰ On note un déplacement de la position du premier pic de diffraction qui se retrouve à la position de $2\theta = 26.815^{\circ}\text{C}$.

Le CdS déposé avec STA et recuit montre la même structure que le CdS déposé sans STA et recuit, à savoir une structure de type cubique (figure 3.18b). La position du premier pic de diffraction (26.852°C) du CdS déposé avec STA et recuit diffère de celle (26.815°C) du CdS déposé sans STA et recuit.

Le tableau 3.6 compare les données expérimentales obtenues (2θ et les valeurs du paramètre de maille [d]) aux données standard de diffraction du CdS hexagonal et cubique en utilisant la radiation CuK_{α} . Bien que les tailles des grains de nos deux échantillons restent égales on note, cependant, une légère variation du paramètre d caractérisé par un déplacement à peine remarquable de la position des pics.

La détermination de la valeur moyenne de la taille des grains a été effectuée à l'aide du logiciel, intégré au diffractomètre, qui utilise la relation de Scherrer $L_s = n\lambda/\beta \cos\theta$; β – est la largeur à mi hauteur du pic maximum, n – l'unité, λ – la longueur

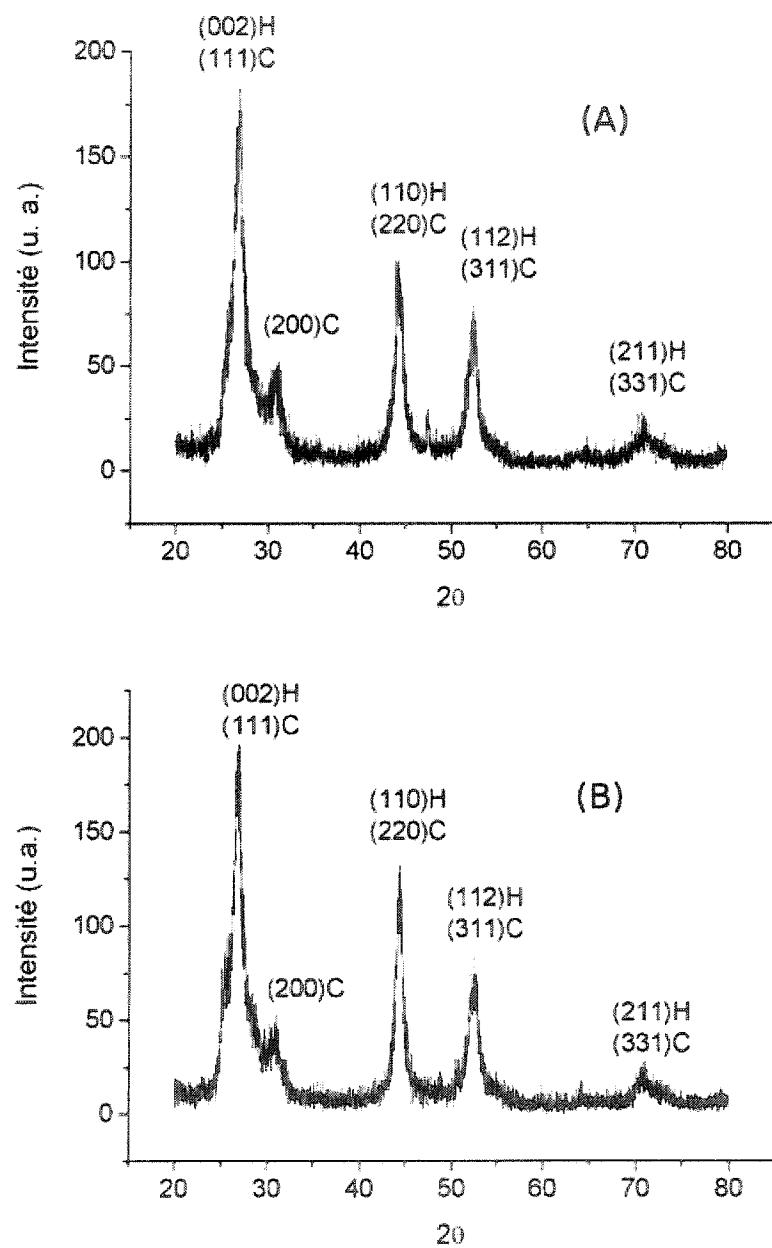


FIG. 3.18 Spectre XRD de l'échantillon de (a) CdS/Si et (b) CdS(STA)/Si après recuit

TAB. 3.6 Comparaison des données expérimentales des échantillons recuits de CdS/Si et CdS(STA)/Si aux données de diffraction de poudres de CdS de structures hexagonale et cubique

| | Données standard | | | | Données expérimentales | | | |
|--------|------------------------------|-----------------------------|------------------|-----------------------|------------------------|--------|-------|--------|
| | CdS hexagonal JCPDS 6-314 | CdS cubique JCPDS 10-454 | CdS/Si recuit | CdS(STA)/Si recuit | | | | |
| d (Å) | hkl | 2θ | hkl | 2θ | d (Å) | 2θ | d (Å) | 2θ |
| 3.583 | 100 | 24.8 | | | | | | |
| 3.36 | 002 | 26.5 | 111 | 26.5 | 3.322 | 26.815 | 3.317 | 26.852 |
| 3.160 | 101 | 28.2 | | | | | | |
| 2.90 | | | 200 | 30.8 | 2.883 | 30.994 | 2.879 | 31.034 |
| 2.450 | 102 | 36.6 | | | | | | |
| 2.068 | 110 | 43.7 | | | 2.042 | 44.325 | 2.041 | 44.328 |
| 2.058 | | | 220 | 43.9 | | | | |
| 1.761 | 112 | 51.9 | | | 1.737 | 52.627 | 1.737 | 52.622 |
| 1.753 | | | 311 | 52.1 | | | | |
| 1.337 | | | 331 | 70.42 | 1.328 | 70.905 | 1.329 | 70.842 |
| 1.3271 | 211 | 71.02 | | | | | | |

d'onde des rayons X incidents et θ – l'angle de diffraction. Il en ressort une valeur de 348 Å pour les échantillons de CdS/Si non recuits ($2\theta = 26.7765^\circ$). La détermination de la taille des grains donne une valeur égale 130 Å pour le pic de CdS/Si ($2\theta = 26.815^\circ$) et celui de CdS(STA)/Si ($2\theta = 26.852^\circ$).

Les travaux d'Ariza *et al.*³⁰ montrent que le changement de phase a lieu aux environs de 370°C. Le CdS hexagonal étant stable à plus hautes températures, il est possible que le processus de transition de phase ait commencé lors du recuit de nos échantillons à 360°C pour aboutir à une phase hexagonale métastable. Ainsi après recuit, lors du refroidissement, le processus inverse (transition de la phase hexagonale vers la phase cubique) se produirait et aboutirait à la formation de cristaux de plus petites dimensions. On peut donc conclure que la diminution de la taille des grains est due

à un processus réversible de transition de phase : du cubique à l'hexagonale lors du recuit et de l'hexagonale au cubique lors du refroidissement.

Cependant ces valeurs correspondent à une bonne approximation parce que la largeur des pics peut être influencée par une contamination des échantillons. Par exemple, l'existence d'un mélange de phases peut engendrer un élargissement des pics, ce qui peut influencer la valeur de taille des grains déterminée par cette méthode. Ceci limite l'utilisation de cette méthode pour évaluer la taille des grains.

3.4.2 Étude de la morphologie de surface des couches de CdS déposé sur Si

Les micrographes pris au MEB (figure 3.19) des échantillons de CdS déposé sans STA avant et après recuit montrent un dépôt assez uniforme. Il est possible d'observer que la taille des grains est inférieure au micron et serait en accord avec les dimensions obtenues avec les R-X. On aperçoit de même des poudres perdues adhérentes dont on peut se débarrasser en soumettant les échantillons à des ultrasons.⁹³

La figure 3.20 montre les micrographes de la surface de CdS déposé sans STA (figure 3.20a) et avec STA (figure 3.20b), recuits tous les deux. On ne dénote pas de différences distinctives entre les surfaces des deux échantillons qui montrent toutes les deux un dépôt assez uniforme.

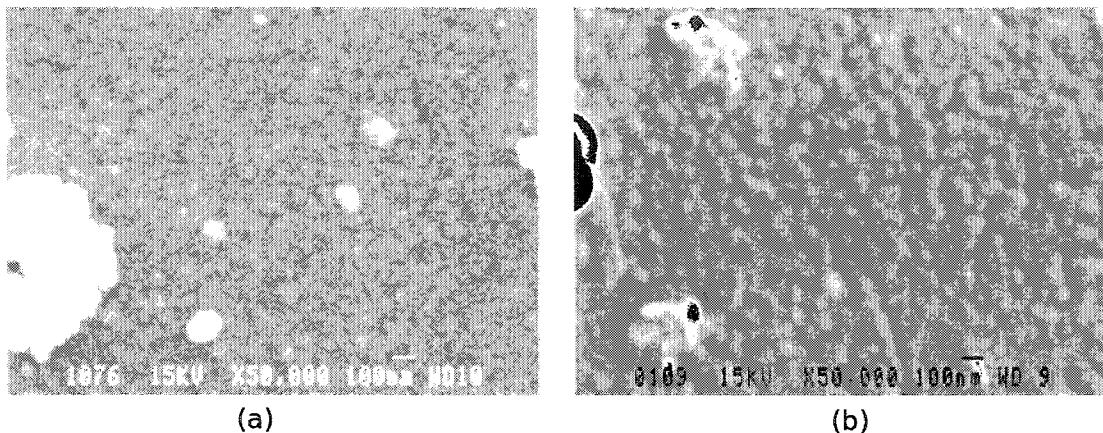


FIG. 3.19 Photographie MEB de la surface de CdS/Si a) non recuit et (b) recuit CdS/Si

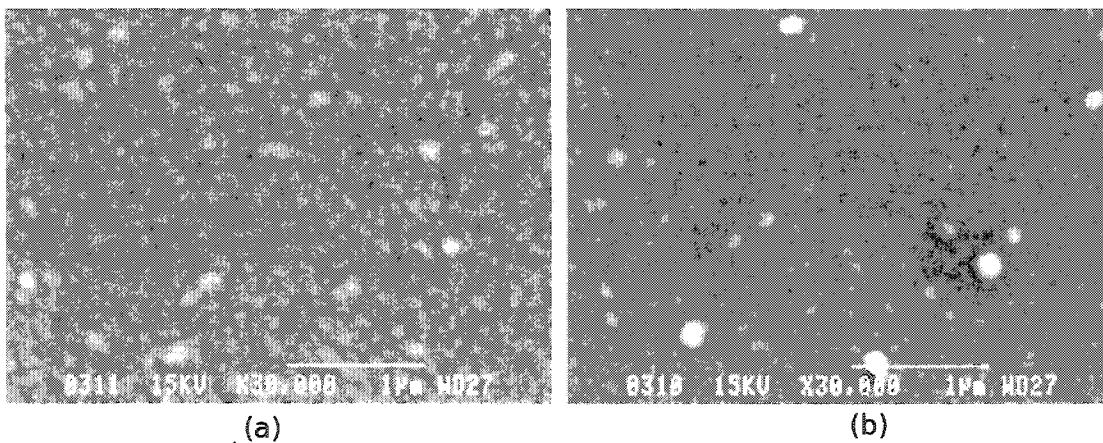


FIG. 3.20 Photographie MEB de la surface des échantillons recuits de (a) CdS/Si et (b) CdS(STA)/Si.

3.5 Propriétés optiques

3.5.1 Détermination du coefficient d'absorption

Le spectre, de la figure 3.21, présente la variation du coefficient d'absorption calculé d'après la formule $\alpha = 4\pi E_p k / ch$, avec α – coefficient d'absorption, E_p – énergie des photons, k – coefficient d'extinction, c – célérité de la lumière et h – constante de Planck. Le coefficient d'extinction k a été déterminé par ellipsométrie (figure 3.4)

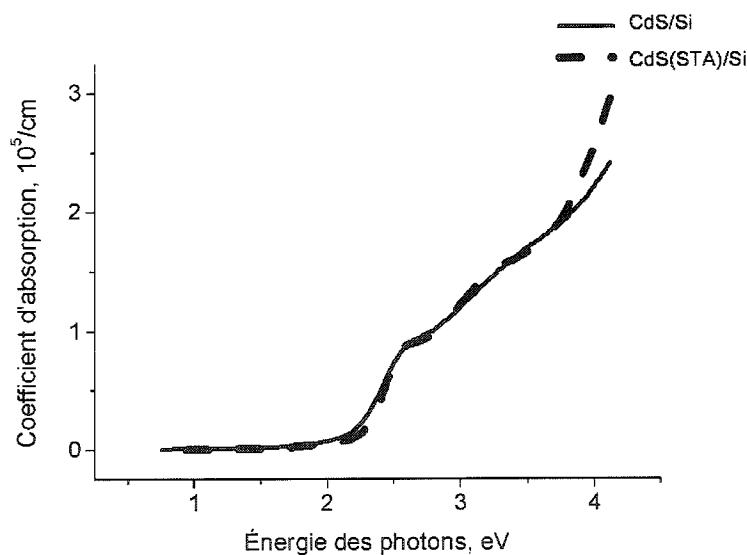


FIG. 3.21 Variation du coefficient d'absorption en fonction de l'énergie des photons pour des échantillons de CdS(STA)/Si et CdS/Si.

Comme le montre la figure 3.21, trois régions distinctes sont observées : i) la première se trouve dans la région allant du rouge au proche infrarouge (0.8 à 2 eV), ii) la seconde dans le visible jusqu'au proche ultraviolet (2.0 à 3.7 eV) et iii) la troisième plus loin dans l'ultraviolet (3.7 à 4.2 eV)

Dans la première région, l'absorption des deux types très faible, presque égale à zéro. Ceci peut s'expliquer par le fait que la largeur de la bande interdite du CdS étant de 2.42 eV, ce matériau est plus actif dans l'ultraviolet.

Dans la région du visible, le coefficient d'absorption augmente linéairement avec l'énergie des photons incidents aussi bien que pour CdS/Si que pour CdS(STA)/Si (figure 3.22). Pour l'échantillon CdS(STA)/Si, cette variation présente un mouvement ondulatoire autour de celle de l'échantillon CdS/Si, cependant il n'y a pas de différence importante entre les valeurs du coefficient d'absorption pour les deux systèmes. Le seuil d'absorption reste sensiblement à la même position.

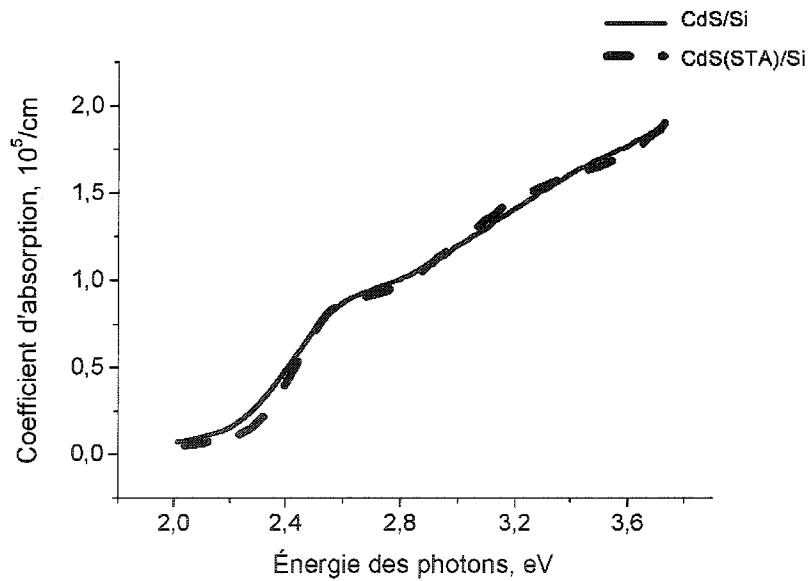


FIG. 3.22 Coefficient d'absorption correspondant aux régions du visible au proche ultraviolet.

Dans le domaine de l'ultraviolet (3.75 à 4.2 eV), une différence importante est observée entre le coefficient d'absorption de CdS/Si et CdS(STA)/Si. Dans ce domaine le coefficient d'absorption de CdS(STA)/Si est plus élevé que celui de CdS/Si. En

particulier, l'augmentation du coefficient d'absorption de CdS(STA)/Si est plus importante que celle de CdS/Si lorsque l'énergie incidente augmente, c'est-à-dire qu'elle se déplace dans l'UV lointain (figure 3.23).

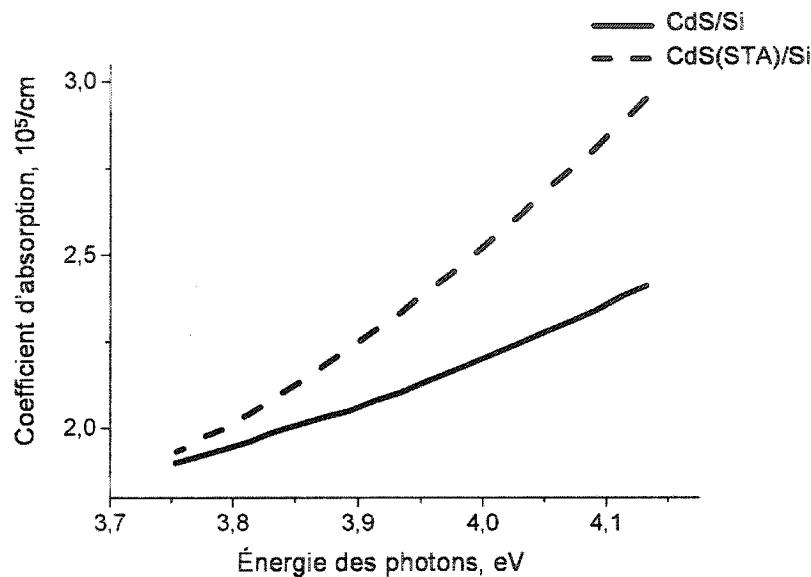


FIG. 3.23 Coefficient d'absorption correspondant à la région de l'ultraviolet.

Le tableau 3.7 montre une comparaison de la différence d'absorption entre celle de l'échantillon CdS/Si et celle de l'échantillon CdS (STA)/Si.

3.5.2 Émissions de photoluminescence

La figure 3.24 montre le spectre de photoluminescence obtenu à température ambiante sur des échantillons de CdS/Si (trait plein) et un échantillon de InGaN/GaN (Indium-Gallium-Azote/ Nitrure de gallium) (tirets) utilisé comme référence. La variation du coefficient d'absorption d'échantillon de CdS/Si (pointillés) y est juxtaposée. On note un pic de luminescence aux alentours de la position de 2.25 eV pouvant correspondre à

TAB. 3.7 Comparaison des valeurs du coefficient d'absorption de CdS/Si et CdS(STA)/Si dans l'ultraviolet

| Énergie des photons, eV | Coefficient d'absorption, 1/cm $\Delta\alpha = \pm 0.03 \times 10^5$ | |
|-------------------------|---|--------------------|
| | CdS/Si | CdS(STA)/Si |
| 3.793 | 1.94×10^5 | 2.00×10^5 |
| 3.893 | 2.05×10^5 | 2.23×10^5 |
| 3.993 | 2.19×10^5 | 2.5×10^5 |
| 4.093 | 2.34×10^5 | 2.81×10^5 |
| 4.133 | 2.41×10^5 | 2.95×10^5 |

l'émission de bande verte du CdS. Le spectre de l'échantillon de référence est analogue à celui obtenu dans la littérature. Ceci indique que l'appareil est bien calibré et que les spectres obtenus sont analogues à ceux obtenus dans la littérature.⁹⁴ Le spectre de PL de l'échantillon de référence a été réduit d'un facteur 0.01 tandis que celui de l'échantillon de CdS/Si a été augmenté d'un facteur 5. La position du pic de luminescence (2.25 eV) diffère de celle du seuil d'absorption (2.43 eV), ce qui indiquerait la présence d'états de surface.

La figure 3.25 montre le spectre de PL de CdS/Si à basse température (T=14°K)

Le spectre obtenu confirme le pic de luminescence aux environs de 2.25 eV, position correspondant à une émission de bande verte. Les intensités des pics du spectre sont nettement plus prononcées, ceci est probablement dû à une augmentation de la sensibilité de la technique à basse température. On constate la présence d'un deuxième pic situé à 1.87 eV, position correspondant à une émission de bande rouge.⁶¹ D'après Zelaya *et al.*²⁹ la position (2.25 eV) du premier pic de luminescence correspond à une largeur de zone interdite de valeur égale à 2.4 eV. L'émission de luminescence à 2.25 eV serait causée par les interstitiels de soufre (2.28 eV) comme l'indique le

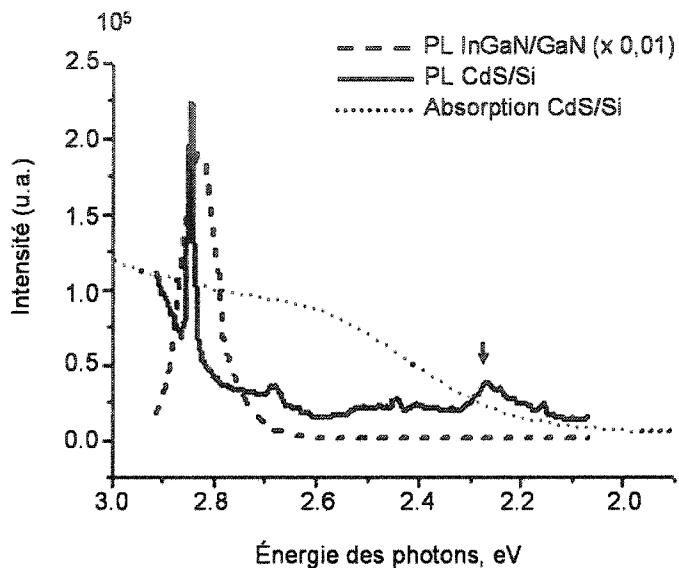


FIG. 3.24 Spectre de PL des échantillons de CdS/Si recuits pris à température ambiante.

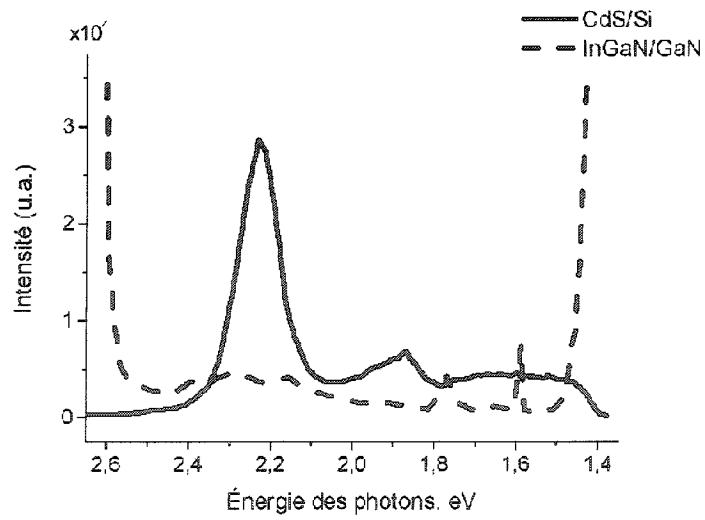


FIG. 3.25 Spectre de PL des échantillons recuits de CdS/Si pris à $T=14^{\circ}\text{K}$

schéma présenté à la figure 3.26.⁹⁵ On peut donc supposer que des atomes de soufre, à leur position normale dans une structure, deviendraient des interstitiels lors de la transition de la structure cubique vers la structure hexagonale pendant le traitement thermique.²⁹

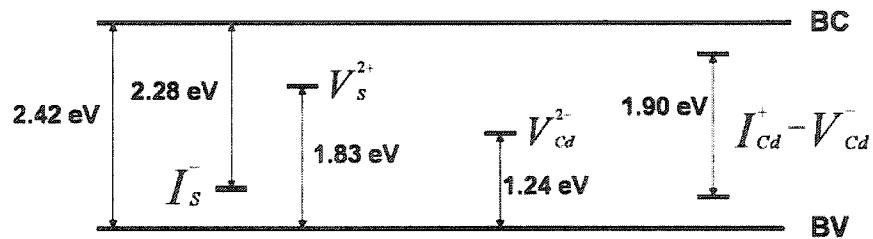


FIG. 3.26 Représentation des niveaux d'énergie dans les couches minces de CdS d'après Vigil et al.

D'après ce même schéma, la seconde émission, l'émission rouge correspondant à la valeur de 1.87 eV, peut être causée soit par le complexe $I_{cd}^+ - V_{cd}^-$ (1.90 eV) où I_{cd} se comporte en niveau donneur et V_{cd} en niveau accepteur (I = interstitiel et V =lacune), soit par les lacunes de soufre (1.83 eV), ou alors les deux ensembles. Ainsi, comme l'indiquaient les mesures effectuées par XPS, les couches de CdS obtenues contiennent des lacunes de soufre, ce qui lui confère une conduction de type n.⁵⁶

La figure 3.27 montre un décalage de la position du premier pic de luminescence de CdS(STA)/Si vers les énergies moins élevées par rapport à celui de CdS/Si.

Ainsi, le premier pic de luminescence se déplace de 2.25 eV (CdS/Si) à 2.15 eV (CdS(STa)/Si). Il a été aussi vérifié expérimentalement que la position énergétique de ces deux pics n'a pas changé après un an de mesures sur les deux types d'échantillons.

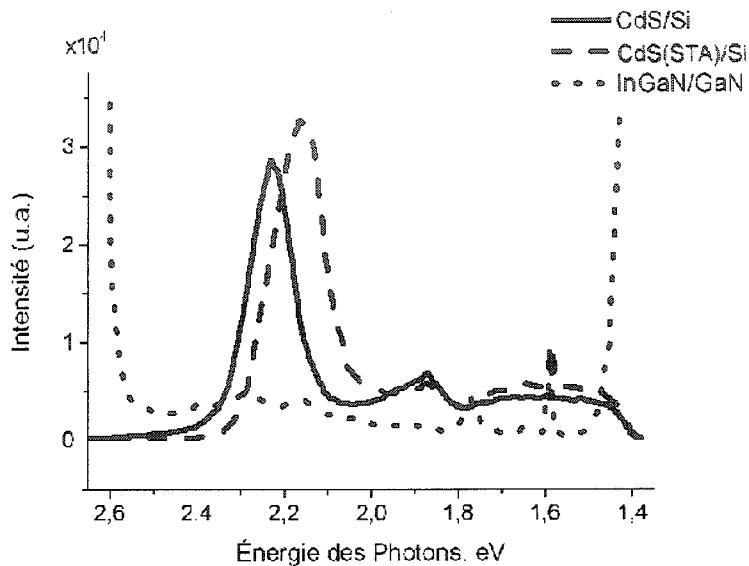


FIG. 3.27 Superposition des spectre de PL d'échantillons recuits de CdS/Si et CdS(STA)/Si.

3.5.2.1 Interprétation

Les processus de photoluminescence et d'absorption ayant lieu dans l'échantillon de CdS/Si sont proposés à la figure 3.28. Ainsi l'émission de PL serait due à une transition du bas de la bande de conduction vers le niveau occupé par les interstitiels de soufre tandis que l'absorption aurait lieu du sommet de la bande pleine vers le bas de la bande de conduction.

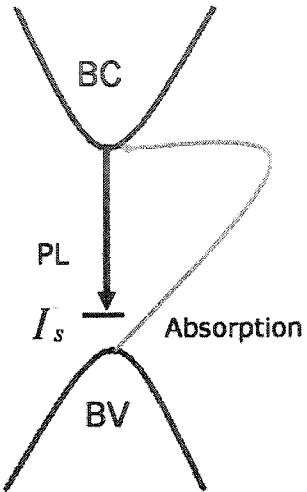


FIG. 3.28 Diagramme énergétique montrant l'émission de photoluminescence et d'absorption dans un échantillon de CdS déposé sans STA

L'ajout de l'acide silicotungstique pourrait conduire à la création de niveaux "donneur" par les oxydes de tungstène dans la bande interdite. L'émission de photoluminescence pourrait ainsi avoir lieu du niveau donneur le plus bas (probablement) vers le niveau occupé par les interstitiels de soufre. Cela expliquerait le décalage rouge du pic de luminescence. Le seuil d'absorption reste sensiblement à la même position. La quantité d'oxyde de tungstène présente dans nos échantillons ne conduirait donc pas à une dégénérescence du matériau d'où l'absorption aurait lieu du sommet de la bande de valence vers le bas de la bande de conduction comme le montre la figure 3.29.

3.6 Test d'adhérence¹⁸

Vu la fragilité des échantillons, ils ont juste été soumis à la méthode de pelage pour tester l'adhérence des couches minces de CdS sur le silicium. Cela s'est fait par l'uti-

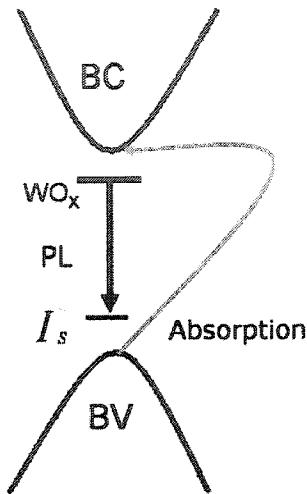


FIG. 3.29 Diagramme énergétique montrant l'émission de photoluminescence et d'absorption dans un échantillon de CdS déposé avec STA

lisation d'une bande adhésive qui n'a pu décoller la couche de la surface du substrat. De plus, si le substrat est brisé en deux, la on ne constate pas de décollement de la couche de CdS d'où on peut affirmer que le dépôt des couches minces de CdS par bain chimique permet d'obtenir des couches ayant une bonne adhérence au substrat de silicium.

CONCLUSION

Les résultats obtenus dans ce travail permettent de conclure que :

- Des couches minces de CdS ont été déposées par bain chimique sur substrat de silicium.
- Les conditions expérimentales de ces dépôts ont été déterminées.
- Le mécanisme du dépôt a été déterminé.

Plusieurs techniques physicochimiques (AES, XPS, XRD, MEB, VASE, PL) ont été utilisées pour analyser les couches déposées. L'analyse des propriétés physicochimiques montre que les couches de CdS présentent les caractéristiques suivantes :

- Une bonne adhérence des couches sur le substrat de silicium.
- Une structure polycristalline et une taille des grains de l'ordre de 348 Å avant traitement thermique et de 130 Å après traitement thermique à une température de 360°C. Cette différence serait due à une transformation de phase réversible à cette température de traitement.
- La méthode de croissance des couches minces utilisées (dépôt par bain chimique dans une solution de thiourée - ammoniaque) permet d'obtenir une couche de CdS à structure cristalline cubique.
- Une émission de photoluminescence stable dans le temps : des études de photoluminescence, effectuées sur des échantillons vieux d'un an, n'ont présenté aucune variation quant à la position du pic de luminescence.
- L'ajout de l'acide silicotungstique causerait un décalage rouge de la position de l'émission de bande verte de 2.25 eV à 2.15 eV.
- Une absorption croissante du visible à l'ultraviolet où la pente s'avère plus abrupte. Cette absorption est plus forte dans la région de l'ultraviolet pour les couches de

CdS déposé en présence de STA par rapport aux couches de CdS déposé sans présence de STA.

Les spectres de photoluminescence ont été attribués à la présence d'interstitiels de soufre pour l'émission de bande verte tandis que l'émission de bande rouge serait causée soit par des lacunes de soufre et/ou par le complexe formé de lacune et d'interstitiel de cadmium.

La présence de l'acide silicotungstique affecte aussi le spectre de photoluminescence par le déplacement du pic d'émission de bande verte vers une position énergétique inférieure.

Les spectres d'absorption sont affectés dans l'ultraviolet (UV) par l'effet du silicotungstique.

Les résultats sur les spectres d'absorption montrent que les photodétecteurs à base d'hétérostructure de CdS/Si pourraient couvrir le domaine du visible à l'ultraviolet, région dont les photodétecteurs au silicium ne peuvent pas couvrir présentement.

En plus l'insertion de l'acide silicotungstique dans la solution de dépôt pourrait améliorer les performances de dispositifs à base de CdS/Si et ainsi leur permettre, peut-être, de dépasser celles de dispositifs à base de Si/Si.

Recommandations sur les travaux futurs

L'ensemble des résultats obtenus dans cette étude permet de recommander les travaux suivants :

- étudier les propriétés physico-chimiques de la jonction pn créée par le dépôt par bain chimique de CdS sur du Si,
- étudier l'effet causé par l'insertion du STA dans la solution de dépôt sur les propriétés de cette jonction,
- déterminer l'influence de la concentration du STA sur la densité de porteurs dans CdS,
- élaborer et caractériser des photodéTECTEURS à base de CdS(STA)/Si et déterminer leur performance.

RÉFÉRENCES

- [1] ANONYME. Photovoltaics : Solar electricity and solar cells in theory and practice
Dans The solarserver : Forum for solar energy. www.solarserver.de/wissen/photovoltaik-e.html (page consultée le 6 septembre 2004).
- [2] RAY, B. *II-VI Compounds*. Pergamon Press, Oxford, 1969.
- [3] UDA, H. *II-VI Semiconductor Compounds*, chapter Solar Cells Based on II-VI Semiconductors, pages 427–460. World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd, 1993.
- [4] FRAAS, L., ET MA, Y. CdS thin films for terrestrial solar cells. *Journal of Crystal Growth*, 39(1) :92–107, 1977.
- [5] MOUSSA, M., FETEHA, M., ET HASSAN, M. Gamma irradiated CdS(in)/p-Si heterojunction solar cell. *Renewable Energy*, 23(3-4) :361–367, 2001.
- [6] GREEN, M. Third generation photovoltaics : solar cells for 2020 and beyond. *Physica E : Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 14(1-2) :65–70, 2002.
- [7] OSTROWSKY, D., POIRIER, R., REIBER, L., ET DEVERDUN, C. Integrated optical photodetector. *Applied Physics Letters*, 22(9) :463–464, 1973.
- [8] DUNCAN, W., ET STANLEY, C. R. A CdS-Si photodetector for integrated optics. *Optics Communications*, 10(4) :371–373, 1974.
- [9] CHU, T., ET CHU, S. S. Thin film II-VI photovoltaics. *Solid-State Electronics*, 38(3) :533–549, 1995.
- [10] EDAMURA, T., ET MUTO, J. Electrodeposition and properties of copper-doped cadmium sulphide. *Thin Solid Films*, 235(1-2) :198–201, 1993.
- [11] WANG, X., SPITULNIK, F., CAMPBELL, B., NOBLE, R., HAPANOWICZ, R., R.A., C. S., FU, L., ET PETROU, A. Continous wave Nd :YAG laser deposition of CdS thin films. *Thin Solid Films*, 218(1-2) :157–160, 1992.

- [12] CHAMBERLIN, R., ET SKARMAN, J. Chemical spray deposition process for inorganic films. *Journal of the Electrochemical Society*, 113(1) :86–89, 1966.
- [13] FEIGELSON, R. *Photoelectronic Properties of Chemically Deposited Cadmium-sulfoselenide Films*. Thèse de Doctorat, Stanford University, 1974.
- [14] RAMAIAH, K., ET RAJA, V. Preparation and characterization of all spray-deposited p-CuIn(S_{0.5}Se_{0.5})₂/n-CdZnS :In thin film solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 32(1) :1–6, 1994.
- [15] NAIR, M., NAIR, P., ZINGARO, R., ET MEYERS, E. Conversion of chemically deposited photosensitive CdS thin films to n-type by air annealing and ion exchange reaction. *Journal of Applied Physics*, 75(3) :1557–1564, 1994.
- [16] ORTEGA-BORGES, R., ET LINCOT, D. Mechanism of chemical bath deposition of cadmium sulfide thin films in the ammonia-thiourea system. *Journal of the Electrochemical Society : Electrochemical Science and Technology*, 140(12) :3464–3473, 1993.
- [17] RAMAIAH, K., BHATNAGAR, A., PILKINGTON, R., HILL, A., ET TOMLINSON, R. The effect of sulfur concentration on the properties of chemical bath deposited CdS thin films. *Journal of Materials Science : Materials in Electronics*, 11(3) :269–277, 2000.
- [18] OHRING, M. *The Materials Science of Thin films*. Academic Press, Boston, 1992.
- [19] LOEHMAN, R. *Characterization of Ceramics*. Butterworth-Heinemann, Boston, 1993.
- [20] PERKOWITZ, S. *Optical Characterization of Semiconductors : Infrared, raman, and Photoluminescence Spectroscopy*. Academic Press, London, 1993.

- [21] SCARDI, P. *Science and Technology of Thin films*, chapter XRD broadening and texture of thin films, pages 214–278. World Scientific Publishing Co. Ke. Ltd., 1995.
- [22] HALEVI, P. *Photonic Probes of Surfaces*, volume 2, chapter Electromagnetic Waves : Recent developments in Research. Elsevier Sciences B. V, Amsterdam, 1995.
- [23] EBERHART, J. *Analyse structurale et chimique des matériaux*. Dunod, Paris, 1997.
- [24] QI, J., XIONG, G., ET XU, X. Correlated study of luminescence with nonlinear absorption in CdS. *Journal of Luminescence*, 45(1-6) :292–294, 1990.
- [25] CHEN, K., ZHANG, Y., EGARIEVWE, S., GEORGE, M., BURGER, A., SU, C., SHA, Y., ET LEHOCZKY, S. Post-growth annealing of CdS crystals grown by physical vapor transport. *Journal of Crystal Growth*, 166(1-4) :731–735, 1996.
- [26] HUMENBERGER, J., LINNERT, G., ET LISCHKA, K. Hot-wall epitaxy of CdS thin films and their photoluminescence. *Thin Solid Films*, 121(1) :75–83, 1984.
- [27] LOVERGINE, N., CINGOLANI, R., ET MANCINI, A. Photoluminescence of CVD grown CdS epilayers on CdTe substrates. *Journal of Crystal Growth*, 118(3-4) :304–308, 1992.
- [28] CURIE, M., ET CURIE, D. *Questions Actuelles en Luminescence Cristalline*. Éditions de la Revue d'Optique Théorique et Instrumentale, 1956.
- [29] ZELAYA-ANGEL, O., ESPARZA-GARCIA, A., FALCONY, C., LOZADA-MORALES, R., ET RAMIREZ BON, R. Photoluminescence effects associated with thermally induced crystalline structure changes in CdS films. *Solid State Communications*, 94(1) :81–85, 1995.
- [30] ARIZA-CALDERON, H., LOZADA-MORALES, R., ZELAYA-ANGEL, O., MENDOZA-ALVAREZ, I., ET BANOS, L. Photoluminescence measurements in

- the phase transition region for CdS thin films. *Journal of Vacuum Science and Technology A*, 14(4) :2480–2482, 1996.
- [31] GIARDINI, A., AMBRICO, M., SMALDONE, D., MARTINO, R., CAPOZZI, V., PERNIA, G., ET LORUSSO, G. Structural and optical properties of II-VI thin films and II-VI multilayered structures grown on silicon by laser ablation. *Materials Science and Engineering B*, 43(1-3) :102–107, 1997.
 - [32] ULLRICH, B., BAGNALL, D., SAKAI, H., ET SEGAWA, Y. Photoluminescence properties of thin CdS films on glass formed by laser ablation solid state communications. *Solid State Communications*, 109(12) :757–760, 1999.
 - [33] LEJMI, N., ET SAVADOGO, O. The effect of heteropolyacids and isopolyacids on the properties of chemically bath deposited CdS thin films. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 70(1) :71–83, 2001.
 - [34] WILLOUGHBY, A. The control of radiation resistance in space solar cells. *International Journal of Electronics*, 76(5) :865–882, 1994.
 - [35] CROSS, T. Photovoltaic for commercial space applications. Dans *Proceedings of the Second World Renewable Energy Congress*, volume 1, page 212, U.K., 1992.
 - [36] KARAM, N. E. A. High efficiency GaInP₂/GaAs/Ge dual and triple junctions solar cells for space applications. Dans *Proceedings of the Second World Conference on Photovoltaic Solar Energy Conversions*, volume 3, Austria, 1998.
 - [37] WALTERS, R. Diffusion length and defects studies in proton irradiated InP/Si solar cells using ebic cathode luminescence and quantum efficiency measurements. Dans *Proceedings of the Second World Conference on Photovoltaic Solar Energy Conversions*, volume 3, page 3550, Austria, 1998.
 - [38] BECQUEREL, A. Recherche sur les effets de la radiation chimique de la lumière solaire au moyen des courants électriques. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences*, 9 :145–149, 1839.

- [39] ADAMS, W. G., ET DAY, R. E. The action of light on selenium. *Proceedings of the Royal Society of London*, A25 :113–117, 1877.
- [40] CHAPLIN, D., FULLER, C., ET PEARSON, G. A new silicon p-n junction photocell for converting solar radiation into electrical power. *Journal of Applied Physics*, 25(5) :676–677, 1954.
- [41] REYNOLDS, D., LEIES, G., ANTES, L., ET MARBURGER, R. Photovoltaic effect in cadmium sulfide. *Physical Review*, 96(2) :533–534, 1954.
- [42] LOFERSKI, J. Theoretical considerations governing the choice of the optimum semiconductor for photovoltaic solar energy conversion. *Journal of Applied Physics*, 27(7) :777–784, 1956.
- [43] WAGNER, S. Prospects of II-VI based solar cells. Dans *Proceedings of the 16th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, pages 658–691, New York, 1982. IEEE.
- [44] MÖLLER, H. *Semiconductor for Solar Cell*. Artech House Inc., Boston, 1993.
- [45] COLUZZA, C., GAROZZO, M., MALETTA, G., MARGADONNA, D., ET TOMACIELLO, R. n-CdS/p-Si heterojunction solar cells. *Applied Physics Letters*, 37(6) :569–572, 1980.
- [46] HAYASHI, T., NISHIKURA, T., NISHIMURA, K., ET EMA, Y. p-Si/n-CdS heterojunction solar cells. *Japanese Journal of Applied Physics*, 28(7) :1174–1177, 1989.
- [47] HENRY, C. H. Limiting efficiencies of ideal single and multiple energy gap terrestrial solar cells. *Journal of Applied Physics*, 51(8) :4494–4500, 1980.
- [48] TURTLE, R., WARD, J., DUDA, A., BERENS, T., CONTRERAS, M., RAMANATHAN, K., TENNANT, A., KEANE, J., EMERY, K., ET NOUFI, R. The performance of Cu(In,Ga)Se₂ based solar cells in conventional and concentrator applications thin films for photovoltaic and related device applications. *Proceedings of the Materials Research Society Meeting*, 426 :143–153, 1996.

- [49] ARANOVICH, J., ORTIZ, A., ET BUBE, R. Optical and electrical properties of ZnO films prepared by spray pyrolysis for solar cell applications. *Journal of Vacuum*, 16(4), 1979.
- [50] BRANNON, J. *Electronic and Photonic Circuits and Devices*, chapter Excimer Laser Ablation and Etching, pages 104–111. IEEE Press, New York, 1999.
- [51] YOSHIDA, A., TANAHASHI, N., TANAKA, T., DEMIZU, Y., YAMAMOTO, Y., ET YAMAGUCHI, T. Preparation of CuInSe₂ thin films with large grain by excimer laser ablation. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 50(1-4) :7–12, 1998.
- [52] IZQUIERDO, R. *Dépôt par ablation laser de couches minces de céramiques conductrices super ioniques de sodium*. Thèse de Doctorat, École Polytechnique de Montréal, 1998.
- [53] PAVASKAR, N., MENEZES, C., ET SINHA, A. Photoconductive CdS films by a chemical bath deposition process. *Journal of the Electrochemical Society : Solid-State Science and Technology*, 124(5) :743–748, 1977.
- [54] ILEPERUMA, O., VITHANA, C., PREMARATNE, K., AKURANTHILAKA, S., McGREGOR, S., ET DHARMADASA, I. Comparison of CdS thin films prepared by different techniques for applications in solar cells as window materials. *Journal of Materials Science : Materials in Electronics*, 9(5) :367–372, 1998.
- [55] OLIVA, A., CASTRO-RODRIGUEZ, R., CEH, O., BARTOLO-PÉREZ, P., CABALLERO-BRIONES, F., ET SOSA, V. First stages of growth of CdS films on different substrates. *Applied Surface Science*, 148(1-2) :42–49, 1999.
- [56] ABRIKOSOV, N., BANKINA, V., PORETSKAYA, L.V. AND SHELIMOVA, L., ET SKUDNOVA, E. *Semiconducting II-VI, IV-VI, and V-VI compounds*. Plenum Press, New York, 1969.

- [57] SWANSON, H. E., FUYAT, R. K., ET UGRINIC, G. M. Standard x-ray diffraction powder patterns. Technical Report 539, United States National Bureau of Standards, 1955.
- [58] TRAIN, R. J., ET BOYLE, R. W. Hawleyite, isometric cadmium sulphide, a new mineral. *American Mineralogist*, 40(7-8) :555, 1955.
- [59] ROUSSEAU, J. *Cristallographie géométrique et radiocrystallographie*. Dunod, Paris, 2000.
- [60] RAMAIAH, K., BHATNAGAR, A., PILKINGTON, R., HILL, A., ET TOMLINSON, R. Structural and optical investigations on CdS thin films grown by chemical bath technique. *Materials Chemistry and Physics*, 68(1-3) :22–30, 2001.
- [61] AGATA, M., KURASE, H., S., H., ET YAMAMOTO, K. Photoluminescence spectra of gas-evaporated CdS microcrystals. *Solid State Communications*, 76(8) :1061–1065, 1990.
- [62] ARAI, T., YOSHIDA, T., ET OGAWA, T. Photoacoustic and luminescence spectra of CdS Fine Particles. *Japanese Journal of Applied Physic*, 26(3) :396–404, 1987.
- [63] RAMIAH, K., RAJA, V., ET SHARON, M. Optical and structural investigations on spray-deposited CdS films. *Journal of Materials Science : Materials in Electronics*, 9(4) :261–65, 1998.
- [64] KYLNER, A., LINDGREN, J., ET STOLT, L. Impurities in chemical bath deposited cds films for Cu(In,Ga)Se₂ solar cells and their stability. *Journal of the Electrochemical Society : Solid-State Science and Technology*, 143(8) :2662–2670, 1996.
- [65] KYLNER, A., ET WIRDE, M. A high-resolution x-ray photoelectron spectroscopy study of carbon-nitrogen impurity in chemical bath deposited CdS thin films. *Japanese Journal of Applied Physics*, 36(4A) :2167–2175, 1997.

- [66] BURSTEIN, E. Anomalous optical absorption limit in InSb. *Physical Review*, 93 :632–33, 1954.
- [67] MOSS, T. The interpretation of the properties of indium antimonide. *Proceedings of the Physical Society*, B67(10) :775–782, 1954.
- [68] ULLRICH, B., SAKAI, H., DUSHKINA, N., EZUMI, H., KEITOKU, S., ET KOBAYASHI, T. The effect of the substrate on the emission features of thin CdS films formed by laser ablation. *Materials Science and Engineering B*, 47(2) :187–189, 1997.
- [69] BOUCHENAKI, C., ULLRICH, B., ET ZIELINGER, J. Luminescence investigations performed on differently prepared thin CdS layers. *Journal of Luminescence*, 48-49 :649–654, 1991.
- [70] FELDMAN, B., ET DUISMAN, J. Room-temperature photoluminescence in spray-pyrolyzed CdS. *Applied Physics Letters*, 37(12) :1092–1093, 1981.
- [71] PERRA, G., AMBRICO, M., CAPOZZI, V., SMALDONE, D., ET MARTINO, R. Photoluminescence analysis of laser-deposited CdS films. *Luminescence and Optical Spectroscopy of Condensed Matter*, 72-74 :90–92, 1997.
- [72] SCAFÉ, E., MALETTA, G., TOMACIELLO, R., ALESSANDRINI, P., CAMANZI, A., DE ANGELIS, L., ET GALLUZZI, F. Indium-doped CdS film on P-type silicon : an efficient heterojunction solar cell. *Solar Cells*, pages 17–32, 1983.
- [73] LEJMI, N. Étude de corrélation entre les caractéristiques des dispositifs au silicium et le nettoyage de leurs contaminants de surface. Mémoire, École Polytechnique de Montréal, 1993.
- [74] TIAN, H. *Development of New Composite Membrane Based on Nafion or Flemion Cast from DMF and Silicotungstic Acid*. Thèse de Doctorat, École Polytechnique de Montréal, (à venir).

- [75] LACROIX, M. Procédé de traitement et recyclage de solutions de dépositions à base de cadmium et de tellure. Projet de fin d'études, École Polytechnique de Montréal, 1996.
- [76] POURBAIX, M., DE ZOUBOV, N., ET MUYLDER, J. *Atlas d'équilibres électro-chimiques*. Gauthier-Villars & Cie, Paris, 1963.
- [77] HENCH, L.L. ET GOULD, R. Characterization of ceramics. Dans *Ceramics and Glass : Science and Technology*, volume 3, page 650. Marcel Dekker, New York, 1971.
- [78] BERGERON, A. Étude ellipsométrique de l'interface entre des substrats polymériques et des couches optiques déposées par plasma. Mémoire, École Polytechnique de Montréal, 1998.
- [79] SIMMONS, J., ET POTTER, K. *Optical Materials*. Academic Press, San Diego, 2000.
- [80] KAUR, I., PANDYA, D., ET CHOPRA, K. Growth kinetics and polymorphism of chemically deposited CdS films. *Journal of the Electrochemical Society : Solid-State Science and Technology*, 127(4) :943–948, 1980.
- [81] SAVADOGO, O. Chemically and electrochemically deposited thin films for solar energy materials. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 52(3-4) :361–388, 1998.
- [82] PALICK, E., éditeur. *Handbook of Optical Constants of Solids*. Academic Press, San Diego, 1985.
- [83] G.E., J. J., ET MODINE, F. Parameterization of the optical functions of amorphous materials in the interband region. *Applied Physics Letters*, 69(3) :371–373, 1996.
- [84] AMASSIAN, A., DESJARDINS, P., ET MARTINU, L. Study of TiO₂ film growth mechanisms in low-pressure plasma by in situ real-time spectroscopic ellipso-

- metry. Dans *Proceedings of the 30th International Conference on Metallurgical Coatings and Thin Films*, volume 447-448 of *Thin Films Solid*, pages 40–45, 2004.
- [85] GAIDI, M., STAFFORD, L., AMASSIAN, A., CHAKER, M., MARGOT, J., MARTINU, L., ET KULISHOV, M. Influence of the microstructure on the optical characteristics of SrTiO₃ thin films. *Journal of the Materials Research Society*, (Publication Acceptée).
- [86] BRUGGEMAN, D. Berechnung verschiedener physikalischer konstanten von heterogenen substanz : I. dielektrizitätskonstanten und leitfähigkeiten des mischkörper aus isotropen substanz. *Annalen der Physik*, 5(24) :636–664, 1935.
- [87] TIKHONRAVOV, A., TRUBETSKOV, M., MASETTI, E., KRASILNIKOVA, A., ET KOCHIKOV, I. V. Sensitivity of the ellipsometric angles psi and delta to the surface inhomogeneity. *Proceedings of SPIE : The International Society for Optical Engineering*, 3738 :173, 1999.
- [88] POOLE, C. P. J. *The physics handbook : fundamentals and key equations*. John Wiley & Sons, Inc., New York, 1998.
- [89] MARQUARDT, D. An algorithm for least-squares estimation of a nonlinear parameters. *Journal of Society of Industrial and Applied Mathematics*, 11 :431, 1963.
- [90] MOULDER, J., STICKLE, W., SOBOL, P., ET K.D., B. *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*. Perkin-Elmer Corp., 1992.
- [91] GAINES, R. V., DANA, J. D., ET DANA, E. S. *Dana's new mineralogy : the system of mineralogy of James Dwight Dana and Edward Salisbury Dana*. J. Wiley & Sons, New York, 8 edition, 1997.
- [92] FLEISCHER, M., WILCOX, R., ET MATZO, J. Microscopic determination of the nonopaque minerals. *United States Geological Survey Bulletin*, 1627 :47, 1984.

- [93] PAINTER, J. Chemical bath deposition of cadmium sulphide. www.rmcs.cranfield.ac.uk/dmms/cmse/chemicalbath/view, (page consultée le 6 septembre 2004).
- [94] NARUKAWA, Y., KAWAKAMI, Y., SHIZUO, F., SHIGEO, F., ET NAKAMURA, S. Recombination dynamics of localized excitons in $\text{In}_{0.20}\text{Ga}_{0.80}\text{N}$ - $\text{In}_{0.05}\text{Ga}_{0.95}\text{N}$ multiple quantum wells. *Physical Review B*, B55(4-15) :R1938–R1941, 1997.
- [95] VIGIL, O., RIECH, I., GARCIA-ROCHA, M., ET ZELAYA-ANGEL, O. Characterization of defect levels in chemically deposited CdS films in the cubic-to-hexagonal phase transition. *Journal of Vacuum Science and Technology A*, 15(4) :2282–2286, 1997.

ANNEXE I

TAB. I.1: Données standard des paramètres de mailles (d) et indices cristallographiques hkl associés aux différents pics de diffraction de la structure hexagonale.

| No. | h | k | l | d [Å] | I [%] |
|-----|---|---|---|---------|-------|
| 1 | 1 | 0 | 0 | 3.58300 | 75.0 |
| 2 | 0 | 0 | 2 | 3.36700 | 60.0 |
| 3 | 1 | 0 | 1 | 3.16000 | 100.0 |
| 4 | 1 | 0 | 2 | 2.45000 | 25.0 |
| 5 | 1 | 1 | 0 | 2.06800 | 55.0 |
| 6 | 1 | 0 | 3 | 1.89800 | 40.0 |
| 7 | 2 | 0 | 0 | 1.79100 | 18.0 |
| 8 | 1 | 1 | 2 | 1.76100 | 45.0 |
| 9 | 2 | 0 | 1 | 1.73100 | 18.0 |
| 10 | 0 | 0 | 4 | 1.67900 | 4.0 |
| 11 | 2 | 0 | 2 | 1.58100 | 8.0 |
| 12 | 1 | 0 | 4 | 1.52000 | 2.0 |
| 13 | 2 | 0 | 3 | 1.39800 | 16.0 |
| 14 | 2 | 1 | 0 | 1.35360 | 6.0 |
| 15 | 2 | 1 | 1 | 1.32710 | 12.0 |
| 16 | 1 | 1 | 4 | 1.30320 | 8.0 |
| 17 | 1 | 0 | 5 | 1.25720 | 12.0 |
| 18 | 2 | 0 | 4 | 1.22470 | 2.0 |
| 19 | 3 | 0 | 0 | 1.19400 | 8.0 |

Suite à la suivante ...

| No. | h | k | l | d [Å] | I [%] |
|-----|---|---|---|---------|-------|
| 20 | 2 | 1 | 3 | 1.15850 | 12.0 |
| 21 | 3 | 0 | 2 | 1.12490 | 8.0 |
| 22 | 2 | 0 | 5 | 1.07430 | 6.0 |
| 23 | 2 | 1 | 4 | 1.05400 | 2.0 |
| 24 | 2 | 2 | 0 | 1.03400 | 4.0 |
| 25 | 3 | 1 | 0 | 0.99340 | 4.0 |
| 26 | 2 | 2 | 2 | 0.98810 | 6.0 |
| 27 | 1 | 1 | 6 | 0.98420 | 6.0 |
| 28 | 3 | 1 | 1 | 0.98270 | 6.0 |
| 29 | 3 | 0 | 4 | 0.97290 | 2.0 |
| 30 | 2 | 1 | 5 | 0.95330 | 10.0 |
| 31 | 1 | 0 | 7 | 0.92650 | 2.0 |
| 32 | 3 | 1 | 3 | 0.90810 | 8.0 |
| 33 | 4 | 0 | 0 | 0.89560 | 2.0 |
| 34 | 4 | 0 | 1 | 0.88780 | 2.0 |
| 35 | 2 | 2 | 4 | 0.88040 | 4.0 |
| 36 | 4 | 0 | 2 | 0.86530 | 1.0 |
| 37 | 2 | 1 | 6 | 0.86240 | 1.0 |
| 38 | 4 | 0 | 3 | 0.83150 | 4.0 |
| 39 | 3 | 0 | 6 | 0.81660 | 4.0 |
| 40 | 3 | 2 | 1 | 0.81580 | 4.0 |

ANNEXE II

TAB. II.1: Données standard des paramètres de mailles (d) et indices cristallographiques hkl associés aux différents pics de diffraction de la structure hexagonale.

| No. | h | k | l | d [Å] | I [%] |
|-----|---|---|---|---------|-------|
| 1 | 1 | 1 | 1 | 3.36000 | 100.0 |
| 2 | 2 | 0 | 0 | 2.90000 | 40.0 |
| 3 | 2 | 2 | 0 | 2.05800 | 80.0 |
| 4 | 3 | 1 | 1 | 1.75300 | 60.0 |
| 5 | 2 | 2 | 2 | 1.68000 | 10.0 |
| 6 | 4 | 0 | 0 | 1.45300 | 20.0 |
| 7 | 3 | 3 | 1 | 1.33700 | 30.0 |
| 8 | 4 | 2 | 0 | 1.29800 | 10.0 |
| 9 | 4 | 2 | 2 | 1.18600 | 30.0 |
| 10 | 5 | 1 | 1 | 1.12000 | 30.0 |
| 11 | 4 | 4 | 0 | 1.02800 | 5.0 |
| 12 | 5 | 3 | 1 | 0.98500 | 20.0 |
| 13 | 6 | 2 | 0 | 0.91850 | 5.0 |
| 14 | 5 | 3 | 3 | 0.88700 | 5.0 |
| 15 | 7 | 1 | 1 | 0.81500 | 10.0 |