



Mémoire de Master

Présenté par :

- CHEMACHE Souad
- SLIMANI Radia

En vue de l'obtention du diplôme de Master en Chimie

Spécialité : Chimie des matériaux

Thème :

Elaboration par CBD en milieu basique de couches minces de ZnS dopés avec le Lanthane et l'Erbium

Soutenu le : 03/07/2017

Devant le jury composé de :

| Nom & Prénom | Département d'affiliation | Qualité |
|------------------------------------|---------------------------|--------------|
| M ^r BOUKERROUI Alhamid | chimie | Président |
| M ^r ZIDANE Youcef | chimie | Examineur |
| M ^{me} TOUNSI Amel | chimie | Co-encadreur |
| M ^{me} TALANTIKIT Djahida | chimie | Encadreur |

Remerciements

Nous tenons à remercier vivement notre encadreur madame TALANTIKIT pour son suivi et ses précieux conseils, ainsi que notre Co-promotrice madame TOUNSI.

Nous remercions vivement M^r ZIDANE, et M^r BOUKERROUI d'avoir accepté d'examiner notre travail.

Nous remercions également à toute l'équipe du laboratoire de recherche pour disponibilité et leurs explications, et pour tous l'aide qui nous porté durant ce travail.

Nous tenons également à remercier toute l'équipe du laboratoire JP surtout M^{me}

Sifawi, pour leur conseil, leur aide, et leur disponibilité durant cette période.

Grande merci pour mes enseignants.

Et enfin merci à toutes les personnes qui ont, de près ou de loin, contribués à la réalisation de ce mémoire.

Dédicaces

-Je dédie vivement toute ma famille : mes Parents, ma grande mère, mes Sœurs, et tous mes frères.

-Je dédie chaleureusement mon futur marie Toufik d'avoir été tout le temps à mes côtés là où j'ai été et quoi que je réalisais, et de faire en sorte que mon parcours existe. Ainsi que sa famille ; ma belle-famille OUZANE.

-Une dédicace très spéciale à mes copines de chambres B103, Celia, Yamina, Serina, Nadjah, Hassou, Fazou, bihouche et pou, pour les moments agréables passés ensemble.

A toute la promo chimie des matériaux 2016/2017.

-Je n'oublie pas de dédier tous les enseignants et travailleur du département chimie sans exception.

Enfin, je dédie ardemment tous ce qui a contribué de prêt ou de loin directement ou indirectement à la réalisation de ce travail et faire en sorte que cette arrivée existe ...

Souad CHEMACHE

Dédicaces

*Je dédie ce modeste travail qui n'aurait pu aboutir et voir la lumière
Qu'avec l'aide de dieu le tout puissant à mes très chers parents
Qui ont toujours été à mes cotés
A mes chères sœurs, Kamilia, souad, Sinaya, Fadia et Lilia
A mes chers frères, Fahem et Imad
et à toutes ma famille, du petit au grand, mes cousins et mes cousines
Je n'oublie pas mon cher fiancé B.Chabane qui m'a soutenu toujours, pour
tous ses conseils et encouragements*

Radia SLIMANI

Sommaire

LISTE DES FIGURES

LISTE DES TABLEAUX

| | |
|---------------------|-----------|
| Introduction | 01 |
|---------------------|-----------|

CHAPIRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

| | |
|--|-----------|
| I.1. Définition d'une couche mince | 03 |
| I.2. Principe de dépôt de couches minces | 03 |
| I.3. Techniques de dépôt de couches minces | 03 |
| I.4. Les terres rares | 04 |
| I.4.1. Les propriétés optiques | 04 |
| I.4.2. Utilisation des terres rares | 04 |
| I.5. Les semi-conducteurs | 05 |
| I.5.1. Différents types des semi-conducteurs | 06 |
| I.6. Le sulfure de zinc : propriétés et application | 08 |
| I.6.1. Propriétés cristallographiques | 08 |
| I.6.2. Les avantages de sulfure de zinc (ZnS) | 10 |
| I.6.3. Les défauts dans ZnS | 10 |
| I.7. Technique de caractérisations des couches minces | 11 |
| a. Diffraction de rayons X (DRX) | 11 |
| b. La microscopie électronique à balayage (MEB) | 12 |
| c. Microscopie électronique à force atomique (AFM) | 13 |
| d. Spectroscopie UV-Visible | 14 |
| e. Spectroscopie Infra Rouge IR | 15 |

CHAPITRE II : Procédures expérimentales

| | |
|--|-----------|
| II.1. La technique de dépôt par bain chimique (CBD) | 17 |
| II.1.1. Historique | 17 |
| II.1.2. Principe du dépôt chimique | 17 |
| II.1.3. Mécanisme réactionnel du processus CBD | 18 |
| II.1.4. Avantages de la méthode CBD | 20 |
| II.2. Réalisation expérimentale de dépôts | 21 |
| II.2.1. Choix du substrat de verre | 21 |
| II.2.2. Lavage des lames | 21 |
| II.3. Produits utilisés | 23 |
| II.3.1. Préparation des solutions | 24 |
| II.3.2. Préparation de ZnS pur | 25 |
| II.3.3. Le dopage des solutions | 26 |

| | |
|--|-----------|
| CHAPITRE III : Résultats et discussion | |
| III.1. Spectroscopie UV-Visible | 27 |
| III.1.1. Influence de la composition sur les propriétés optiques des couches minces de ZnS | 27 |
| III.1.2. Influence de la température sur les propriétés optiques des couches minces de ZnS | 31 |
| III.1.3. Influence du temps de déposition sur les propriétés optiques des couches minces de ZnS | 34 |
| III.1.4. Influence du pH de la solution sur les propriétés des couches minces de ZnS | 36 |
| III.2. Infrarouge à transformée de fourrier (FTIR) | 37 |
| III.3. Microscopie à force atomique (AFM) | 38 |
| Conclusion | 42 |
| REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES | |

Liste des figures

| | |
|--|-----------|
| Fig. I.1 : Schéma de la classification des procédés de dépôt de couche minces | 04 |
| Fig. I.2 : Structure en bandes d'énergie des matériaux | 06 |
| Fig. I.3 : Présentation des deux types de dopage | 07 |
| Fig. I.4 : Structure de blende de ZnS | 09 |
| Fig. I.5 : Structure de wurtzite ZnS | 10 |
| Fig. I.6 : Schéma de diffraction de rayons X par une famille de plan (hkl), θ angle de bragg | 12 |
| Fig. I.7 : Principe de la microscopie électronique à balayage | 13 |
| Fig. I.8 : Représentation schématique de la structure d'un microscope à force atomique | 14 |
| Fig.I.10 :Représentation schématique du principe d'un spectrophotomètre UV-visible | 15 |
| Fig. I.11 : Schéma du principe du spectromètre Infra-Roug | 16 |
| Fig. II.1 : Les différentes étapes du mécanisme ionique de ZnS | 19 |
| Fig. II.2 : Schéma des étapes du mécanisme agrégat simple de ZnS | 20 |
| Fig. II.3 : Présentation d'un ultrason | 22 |
| Fig. II.4 : Présentation d'un bain chimique | 22 |
| Fig. II.5 : Montage expérimental | 22 |
| Fig.III.1 : Spectres de transmittance en fonction de la longueur d'onde de ZnS : La (a) et ZnS : Er (c) déposé à 80°C, 2h et à pH= 12 | 29 |
| Fig.III.1 : Spectres de transmittance en fonction de la longueur d'onde de ZnS : La (a) et ZnS : Er (c) déposé à 80°C, 2h et à pH= 12 | 30 |
| Fig.III.3 : Spectre de transmittance optique(a) et d'absorbance (b) des couches minces ZnS : La à T=80, 85,90°C et pH=12 | 33 |
| Fig.III.4 : Spectre de transmittance optique(a) et d'absorbance (b) des couches minces ZnS : Er à T=80°C et pH=12 | 35 |
| Fig.III.5 : Spectre de transmittance (a) et de l'absorbance (b) en fonction de la longueur d'onde de la composition 10%, déposés à 90°C à différent pH 8,10, 12de ZnS: La | 37 |
| Fig.III.6 : Spectres IR de ZnS dopé avec l'Erbium 10% à pH=12et à 80°C | 38 |
| Fig.III.7 : Image AFM en 2D des couches minces de ZnS : La à 80°C pendant 2h | 40 |
| Fig.III.8 : Image AFM en 3D des couches minces de ZnS : La à 80°C pendant2h | 42 |

Références bibliographiques

Liste des tableaux

| | |
|---|-----------|
| Tableau. II.1 : Produits utilisés pour préparer les différentes solutions | 25 |
| Tableau.II.2 : Tableau présentant les différentes masses pour les différents pourcentages | 26 |
| Tableau.III.1 : valeurs des Transmittance, de l'énergie de gap et de la longueur d'onde des différentes compositions de 0% à10% à pH=12, T=80°C Pour le système ZnS : La | 31 |
| Tableau.III.2 : valeurs des Transmittance, de l'énergie de gap et de la longueur d'onde des différentes compositions de 0% à10% à pH=12, T=80°C Pour le système ZnS : Er | 31 |
| Tableau.III.3 : valeurs des Transmittance, de l'énergie de gap et de la longueur d'onde des différentes températures à pH=12, Pour le système ZnS : La | 32 |
| Tableau.III.4 : Transmittance et l'énergie de gap et la longueur d'onde de la composition de10% Pour ZnS : Er à T=80°C | 35 |
| Tableau.III.5 : Transmittance et l'énergie de gap et la longueur d'onde de la composition de10% Pour ZnS : La à T=90°C | 36 |
| Tableau.III.6 : Les valeurs du RMS pour les différentes compositions | 40 |

Conclusion

Chapitre I

Etude bibliographique

Chapitre II

Procédure expérimentales

Chapitre III

Résultats et discussions

Introduction

Le développement technologique et industriel de la société moderne d'aujourd'hui dans plusieurs domaines exprime un besoin croissant en matériaux élaborés sous forme de couches minces avec différentes propriétés physico-chimiques pour une multitude d'applications. Ceci est justifié par les efforts consentis ces dernières années dans des industries diverses à savoir ; la microélectronique [1], l'industrie pétrolière [2], l'optoélectronique [3], le photovoltaïque [4,5].

A l'heure actuelle, les semi-conducteurs jouent un rôle capital dans cette industrie vu leurs propriétés physico-chimiques très remarquables. Parmi ces matériaux, le Sulfure de Zinc est classé à leur tête grâce à son large gap [6].

Les propriétés que présente le ZnS favorisent son utilisation dans plusieurs domaines. En optique, ou il est utilisé comme réflecteur à cause de son indice de réfraction élevé [1,3] et comme filtre diélectrique en raison de sa transmittance élevée dans la gamme visible [7].

L'application du ZnS peut s'avérer aussi utile en optoélectronique en tant que matériel principal pour les diodes luminescentes [4, 8, 9], les rayons cathodiques [5,8] et d'autres dispositifs de photoluminescence [2].

Afin de déposer des couches minces pour différents matériaux, on fait appel à plusieurs techniques qu'on peut classer en deux grandes familles [10] :

- **Les méthodes physiques** ; tel que le dépôt physique en phase vapeur (PVD), et la pulvérisation cathodique.
- **Les méthodes chimiques** ; tel que le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) et le dépôt par bain chimique (CBD), cette dernière technique fait l'objet de notre étude.

Dans ce travail, nous avons procédé à la déposition des couches minces de ZnS par la méthode CBD sur des substrats en verre, cette méthode est la plus utilisée dans tous les domaines que ce soit dans la recherche ou dans l'industrie. Son intérêt est dû au fait que la plupart des films déposés produisent des cristaux de taille nanométrique puisque l'augmentation du gap optique est provoquée par la diminution de la taille des particules du matériau [11,12].

Pour se faire, notre travail est reparti en deux parties :

Introduction

-L'étude bibliographique : comporte un seul chapitre qui porte sur les notions de base concernant les couches minces, les techniques de dépôt, les terres rares et enfin des généralités sur les propriétés diélectriques, les semis conducteurs ainsi que le Sulfure de Zinc.

-L'étude expérimentale : comporte deux chapitres. Le premier est consacré à la méthode CBD, aux modes opératoires et aux différentes techniques de caractérisation à savoir l'AFM, la spectroscopie UV-visibles et la spectroscopie infrarouge.

Le dernier chapitre englobe l'ensemble des résultats obtenus lors de l'étude ainsi que leur interprétation pour terminer enfin par une conclusion qui résume notre démarche de travail ainsi que les principaux résultats obtenus.

I.1.Définition d'une couche mince

Une couche mince d'un matériau est obtenue lorsqu'une des dimensions (épaisseurs), est faible. et s'exprime à l'échelle nanométrique. Cette faible distance entre les deux surfaces et la nature du substrat influencent les propriétés physiques et structurales de la couche. Dans l'état massif on néglige le rôle des limites (les surfaces) dans les propriétés par contre pour les couche mince, La surface limite a des effets sur les propriétés. Par conséquent, une couche mince est anisotrope par construction [13].

I.2.Principe de dépôt de couches minces

La formation d'une couche mince sur un substrat (surface solide) peut se faire en trois étapes principales :

- production des espèces à déposer sur le substrat.
- Transport des particules sur le substrat. Le milieu de transport peut être solide, liquide, gaz ou vide.
- Dépôt Des couche minces sur les substrats lorsque les particules réagissent uniquement avec les substrats. les espèces peuvent être des atomes, des molécules ou des ions.

Le dépôt des couches minces est relié au milieu de transport. Dans le milieu solide, seules les particules qui diffusent du solide vers le substrat forment une couche. Dans ce cas, il est très difficile d'obtenir des films minces. Par contre dans le milieu liquide il est facilement utilisable car le matériau est plus versatile.

La préparation de substrat est souvent une étape très importante pour les dépôts des couches minces afin d'obtenir une bonne adhésion

I.3.Techniques de dépôt de couches minces

Il existe différentes techniques de dépôt de couches minces sur des différents substrats pour des applications diverses (photo catalyse, l'optique, photovoltaïque) [14-17].L'utilisation d'une technique dépend des propriétés des couches déposées pour des applications données.

La figure I.1. Donne différentes méthodes d'élaboration des couches minces.

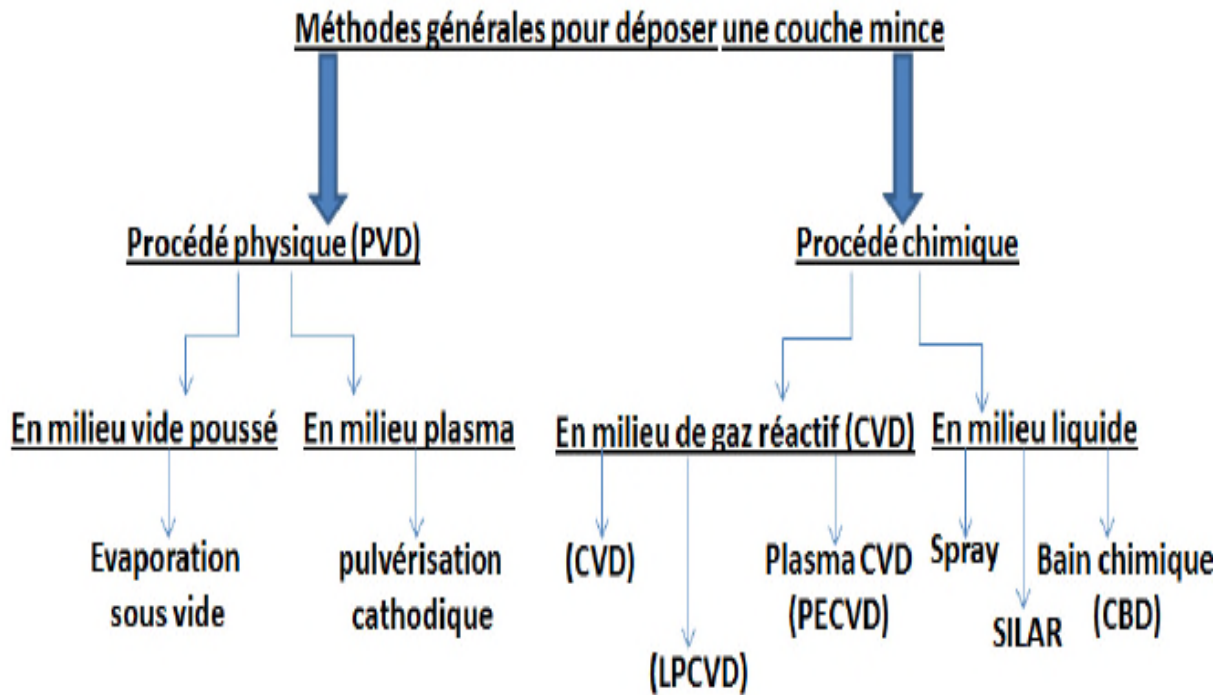


Fig. I.1. Schéma de la classification des procédés de dépôt de couches minces [18].

I.4. Les terres rares

Les ions de terres rares (TR) sont des éléments chimiques uniques. Ce sont les quinze lanthanides du tableau périodique, du lanthane ($Z=57$) au lutécium ($Z=71$), plus le scandium ($Z=21$) et l'yttrium ($Z=39$), de configuration électronique $[\text{Xe}] 6s^2 5d^{0-1} 4f^{1-14}$. Les éléments de terres rares sont utilisés comme dopants dans diverses applications, dans le domaine optique. Pour améliorer les propriétés des matériaux [19].

I.4.1. Les propriétés optiques

Les propriétés optiques des ions de terres rares découlent de leur configuration électronique. Les transitions électroniques pour les terres rares se situent entre niveaux discrets. Ceci se traduit par un caractère fortement monochromatique. Ainsi, de nombreux niveaux d'énergies, se succèdent à intervalles rapprochés entre le proche infrarouge et l'ultraviolet [20,21].

I.4.2. Utilisation des terres rares

Les ions de terres rares sont des éléments chimiques, couvrant un très large éventail d'applications [20]:

- Elles sont employées comme catalyseur dans l'industrie pétrolière.
- La fabrication de verres de céramique.
- Dans des amplificateurs optiques et des lasers.
- L'éclairage et d'éoliennes.
- La fabrication d'aimants permanents notamment ceux utilisés dans les moteurs électriques.

I.5. Les semi-conducteurs

Dans le modèle classique, un cristal est isolant s'il ne contient pas de charge libre. Mais dans un conducteur (cristal métallique), les charges libres qui sont les électrons de valence, se déplacent dans le cristal et autour des ions positifs (les noyaux des atomes plus les électrons internes). La conduction électrique est ainsi assurée.

Le modèle classique à été remplacé par le modèle quantique des bandes d'énergie. Dans l'atome isolé, les électrons occupent des niveaux d'énergie discrets, dans un cristal les électrons occupent des bandes d'énergies permises séparées par des bandes interdites.

La répartition des électrons sur les différents niveaux suivant la statistique fermis-Dirac est :

$$f(E) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E - E_F}{K_B T}\right)}$$

K_B : constante de Boltzmann ($K_B = 1,38 \cdot 10^{-23}$ J/k).

T : température absolue (K).

E_F : niveau de fermi.

La valeur de l'énergie de gap (E_g) permet de classer les solides en métal, semi-conducteur et isolant.

Dans les isolants les bandes d'énergies les plus faibles sont entièrement pleines. La hauteur de la bande interdite est très importante (E_g diamant = 5,4 eV). Il n'y a pas de conduction, si on essaie de faire passer l'électron de la bande de valence (Bv) à la bande de conduction (Bc), le cristal peut être détruit (phénomène de claquage).

Dans les conducteurs, il n'y a pas de bande interdite ($E_g=0$ eV), la conduction est grande.

Pour les semi-conducteurs, le taux de remplissage de la dernière bande occupée est soit très faible soit très important, la hauteur de la bande interdite est faible, la conduction est faible et varie avec l'évolution de la température et le dopage.

La figure donne des différentes positions de la bande de valence et de la bande de conduction

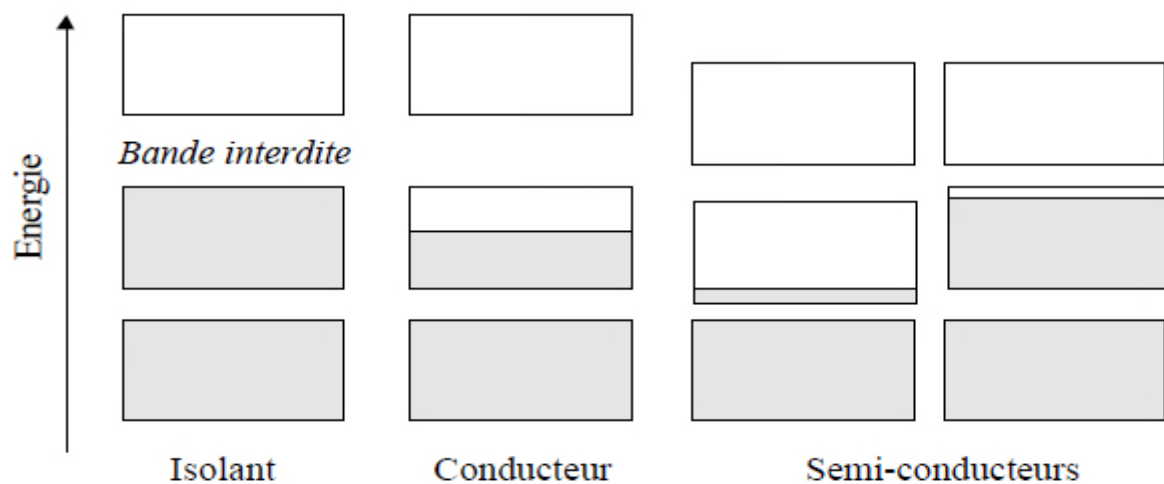


Fig. I.2. Structure en bandes d'énergie des matériaux

I.5.1. Différents types des semi-conducteurs

Un semi-conducteur est un matériau qui se situe entre le conducteur et l'isolant, Cette conduction augmente avec la température.

Les semi-conducteurs les plus utilisés sont les éléments de groupe IV (Si et Ge), III-V (GaP, GaAs, InP) et le groupe II.VI (ZnO, ZnS, CdS, ZnSe). Il existe deux types de semi-conducteurs [22] :

Les semi-conducteurs intrinsèques, sont des semi-conducteurs très purs. Ils se comportent comme des isolants à $T=0K$ et leur conductivité augmente avec la température (conducteur). Ils possèdent des défauts électroniques.

Lorsqu'on dope un semi-conducteur avec des atomes d'impuretés, on obtient des semi-conducteurs extrinsèques de type n ou p, possédant des défauts électroniques. Ces défauts sont dus à la présence d'un excès d'électrons dans la bande de conduction et des trous électroniques dans la bande de valence.

Un semi-conducteur type n est obtenu par le remplacement d'un atome du réseau par un atome étranger de valence supérieure. La densité d'électrons dans la bande de conduction dans un matériau de ce type est donnée par l'expression suivante :

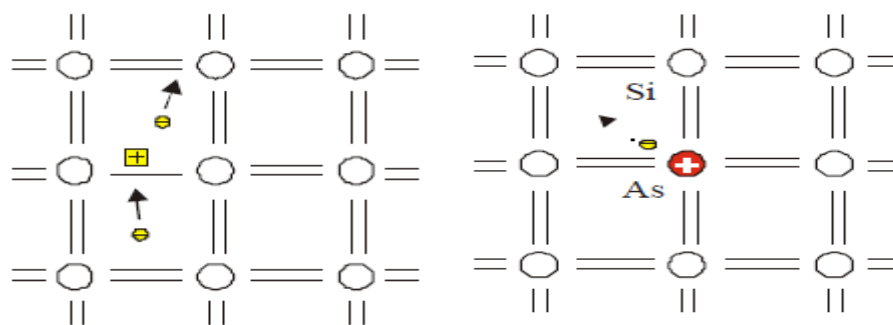
$$n = \sqrt{\frac{N_C N_D}{2}} \cdot \exp\left(-\frac{E_C - E_D}{2k_B T}\right)$$

Un semi-conducteur type p est obtenu par le remplacement d'un atome du réseau par un atome étranger de valence inférieure.

La densité de trous dans la bande de valence dans un matériau de ce type est donnée par la relation suivante :

$$p = \sqrt{\frac{N_V N_A}{2}} \cdot \exp\left(\frac{E_V - E_A}{2k_B T}\right)$$

La figure résume les différents types de dopage :



Dopage de type P

Dopage de type N

Fig. I.3. Présentation des deux types de dopage.

I.6. Le sulfure de zinc : propriétés et application

Dans les années précédentes, beaucoup d'attention a été concentrée sur la synthèse des semi-conducteurs II-VI, tels que, ZnS, CdS, ZnO et CdTe. Ces matériaux trouvent leurs applications en optoélectroniques comme dans la fabrication des diodes émettrices de lumière UV et les dispositifs photovoltaïques ou comme phosphore dans les écrans plats [23- 25].

Le sulfure de zinc(ZnS) est un semi- conducteur otique important du groupe II-VI, il possède des propriétés physiques excellentes et à large bande interdite de l'ordre de 3,68 eV à T=300K. Par conséquent, il est transparent dans le domaine du visible et peut être employé comme réflecteur, en raison de son indice de réfraction élevé $n=2,35$ [7].

I.6.1. Propriétés cristallographiques

Le sulfure de zinc cristallise selon deux configurations principales, l'une est cubique et l'autre est hexagonale, cette différence est due à l'arrangement des atomes

a. Structure Blende

La maille cubique de ZnS est définie par l'arête $a=5,4102\text{\AA}$ [26] et le groupe spatial F43m. C'est une structure voisine de celle du diamant. Les anions S^{2-} occupent les nœuds du réseau CFC et les cations Zn^{2+} La moitié des sites tétraédriques du réseau, décalés l'un par rapport à l'autre de $(1/4,1/4,1/4)$ le long de la diagonale du cube.

La distance d'équilibre est donnée par : $R_c+R_a=\frac{\sqrt{3}}{4}$

Les atomes occupent des positions définies par les coordonnées :

Zn^{2+} (S^{2-}) : (0, 0,0); (0,1/2,1/2); (1/2, 0,1/2); (1/2,1/2,0).

S^{2-} (Zn^{2+}) : (1/4,1/4,1/4); (1/4,3/4,3/4); (3/4,1/4,3/4); (3/4,3/4,1/4).

Le réseau de la blende de ZnS (structure cubique) est une variante du réseau du silicium, puisqu'il est constitué de deux réseaux cubiques faces centrés, l'un de ZnS et l'autre de S, décalés du quart de la diagonale principale comme c'est schématisé sur la figure :

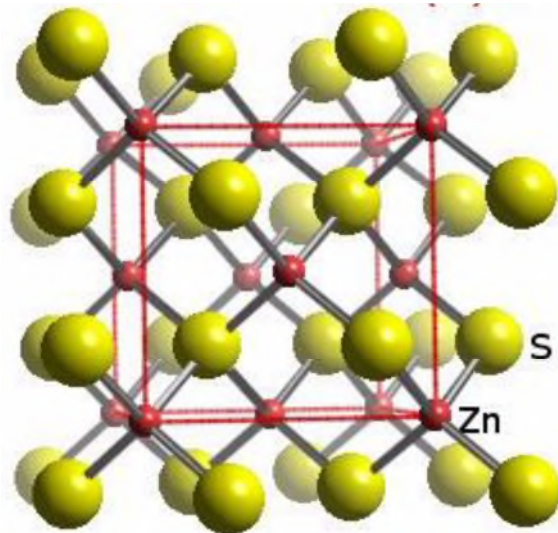


Fig. I.4. Structure de blende de ZnS [27].

b. Structure wurtzite

La maille hexagonale est définie par les paramètres : $a=3,8230\text{\AA}$ et $c=6,2605\text{\AA}$ [28].

La structure ZnS wurtzite est formée à partir de deux réseaux de type hexagonale compacte décalés l'un par rapport à l'autre de $3/8$ de c . Les atomes occupent des positions définies par les coordonnées :

$$\text{S}^{2-} : (0, 0, 0) ; (2/3, 1/3, 1/2).$$

$$\text{Zn}^{2+} : (0, 0, 3/8) ; (1/3, 3/8, 7/8).$$

Le groupe spatiale de la structure ZnS wurtzite est $P63mc$ et le nombre de groupements formulaires par maille $Z=2$ ZnS, la distance d'équilibre est donnée par :

$$R_c + R_a = \frac{3}{8}c \quad \text{et le rapport} \quad \frac{c}{a} = 1,6378$$

Le réseau de la wurtzite de ZnS (structure hexagonale) est constitué de l'alternance de plans de Zn et S, chacun présentant un arrangement hexagonal des atomes correspondants comme on peut le voir sur la figure :

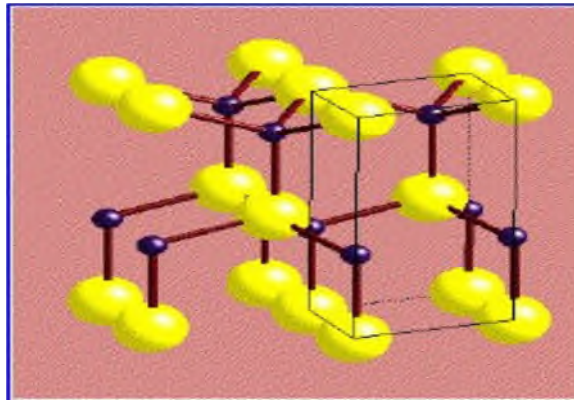


Fig. I.5. Structure de wurtzite de ZnS [13].

I.6.2. Les avantages de sulfure de zinc (ZnS)

- Bonne stabilité thermique [22].
- Haute mobilité électronique [22].
- Bande de gap large [29].
- Indice de réfraction élevé [7].
- Il est non toxique [30].
- Haute constante diélectrique [7].
- Bas cout [30].

I.6.3. Les défauts dans ZnS

Dans un cristal parfait, tous les atomes doivent occuper leurs positions idéales dans le réseau à la température 0 K. Au dessus, la structure cristalline comporte des défauts, qui ont souvent des effets significatifs sur les propriétés chimiques et physiques des solides. Dans ZnS, les défauts présents dans la maille sont [31,32] :

- Défauts ponctuels : ils peuvent être des sites vides dans un emplacement qui devait être normalement occupé par un atome, ou interstitiels qui sont des atomes en plus disposés dans un emplacement qui doit être normalement vide.
- Défauts linéaires : qui peuvent être des dislocations, c'est des fautes d'empilement des atomes le long d'une ligne à travers le réseau cristallin.
- Défauts plans : la majorité des solides cristallins sont constitués d'agglomérats de cristaux ou de grains dont la taille de quelques microns à quelques millimètres ces derniers sont accolés avec des orientations différentes si ces cristaux sont de même nature on parle de joint de grains s'ils sont de nature

différentes on parle de joint de phases. On peut citer aussi dans ce cas les fautes d'empilement qui s'agissent d'une erreur dans la séquence d'empilement des plans atomiques de certaines familles

I.6.3. Application de ZnS

- Optoélectronique [33-35].
- Photonique [2,10].
- D'iodes lumière, émettant et lasers de l'injection [36, 34, 37].
- Optique [38,39].
- Photo catalyseur [40, 33, 35].
- Tube cathodique [36,37].
- Optical filtres [2].
- Photo luminescence [39].
- Appareils cellulaires solaires [39,40, 41].
- Photovoltaïque [34, 42, 41].
- Electro luminescent [43, 34,30].

I.7. Technique de caractérisations des couches minces

Plusieurs techniques d'analyses sont utilisées pour caractériser des couches minces :

- Diffraction de rayons X (DRX).
- Microscopie électronique à balayage (MEB).
- Microscopie électronique à force atomique (AFM).
- Spectroscopie UV-Visible.
- Spectroscopie infrarouge (IR).

a. Diffraction de rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est une méthode universellement utilisée pour identifier la nature et la structure des produits cristallisés. En effet, cette méthode ne s'applique qu'à des milieux cristallins (roches, cristaux, minéraux, pigments, argiles...) présentant les caractéristiques de l'état cristallin, c'est-à-dire un arrangement périodique, ordonné et dans des plans réticulaires tridimensionnels des atomes constitutifs. Les

atomes s'organisent donc en plans réticulaires plus ou moins denses qui sont désignés par leurs coordonnées (h, k, l) dans un système de repérage de l'espace.

La méthode permet ainsi de distinguer clairement les produits amorphes comme le verre du produit cristallisé. La diffraction des rayons X sur poudre est une méthode d'analyse non destructive.

La figure donne le Schéma de principe de la DRX. Quand un faisceau de rayon x de longueur d'onde λ frappe sous un angle θ la surface d'un cristal (qui contient un ensemble de plans (hkl)) donc l'inter distance est dite dhkl.

Soit la famille de plans (H K L) tels que H, K, L sont premiers entre eux et la famille (h k l) = (nH nK nL) avec n entier. On a donc : $dhkl = dHKL/n$

La loi de Bragg peut donc être écrite comme suite [44]:

$$2dhkl\sin \theta = n \lambda$$

λ : la longueur d'onde rayonnement incident.

θ : Angle de Bragg.

n : ordre de la diffraction.

d : Distance inter réticulaire, c'est-à-dire distance séparant deux plans consécutifs.

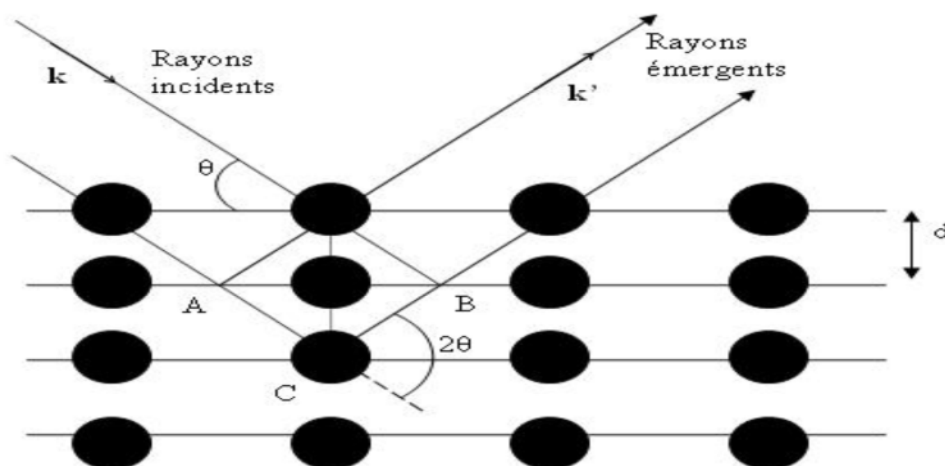


Fig. I.6. Schéma de diffraction de rayons X par une famille de plan (hkl), θ angle de bragg [45].

b-La microscopie électronique à balayage (MEB)

Le principe de cette microscopie consiste à explorer la surface de l'échantillon par lignes successives et à transmettre le signal du détecteur à un écran cathodique dont le balayage est exactement Synchronisé avec celui du faisceau incident. Les microscopes à balayage utilisent un faisceau très fin qui balaie, point par point, la surface de l'échantillon (Fig. I.7.).

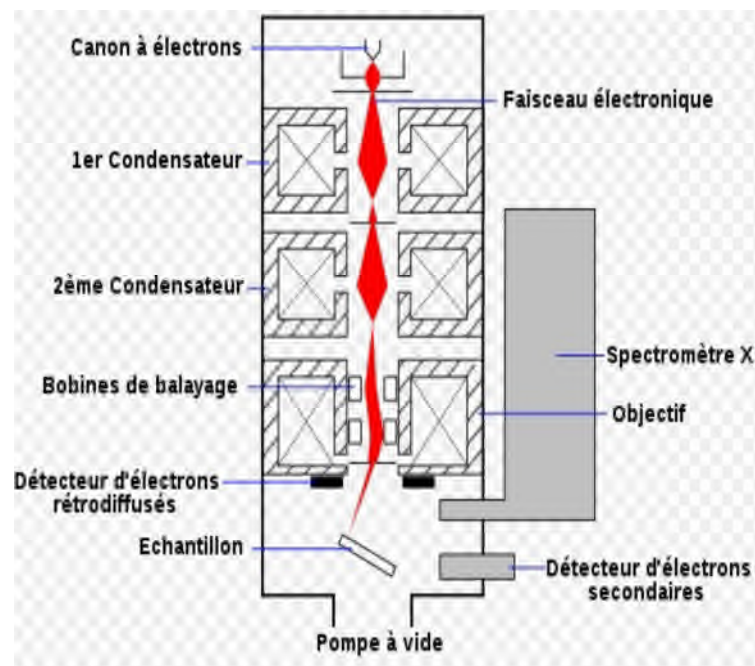


Fig. I.7. Principe de la microscopie électronique à balayage

c. Microscopie électronique à force atomique (AFM)

L'AFM (Atomic force microscopy) est une méthode permettant de balayer la surface d'un échantillon à l'aide d'un levier muni d'une pointe pour avoir une image en trois dimensions avec une résolution de quelques dizaines de nanomètres. La troisième dimension est égale au déplacement vertical (Z) du cristal piézoélectrique (cale).

La microscopie à force atomique est une méthode permettant de réaliser une cartographie tridimensionnelle ou de caractériser les propriétés physiques d'un matériau à l'échelle nanométrique. Son principe repose sur la détection des forces atomiques

s'exerçant entre la surface de l'échantillon et une pointe d'à peine quelques micromètres d'hauteur.

Cette technique permet de travailler sous vide, à l'air ambiant et dans les liquides (eau et solvants). La figure donne le schéma de principe du microscope.

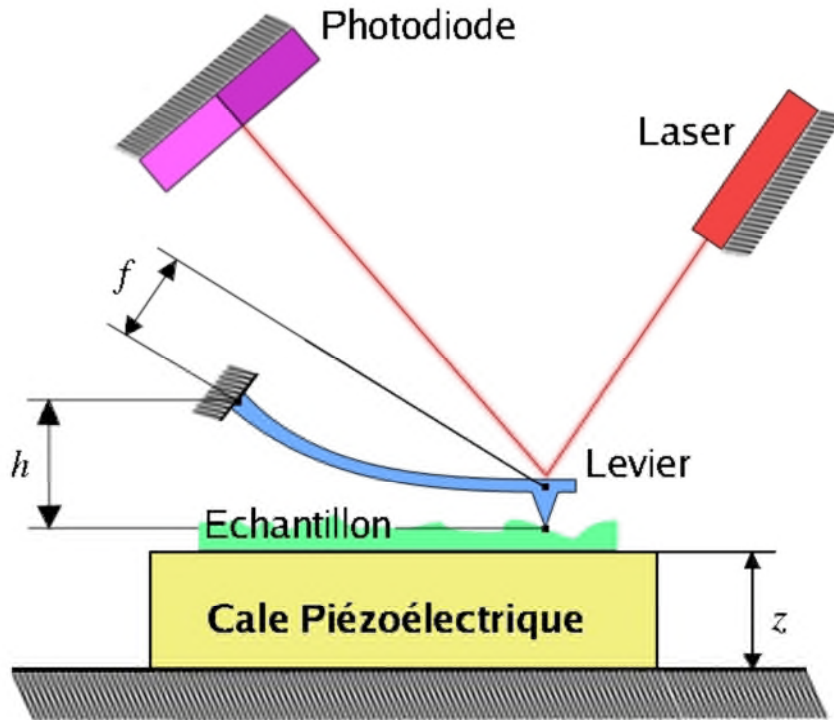


Fig. I.8. Représentation schématique de la structure d'un microscope à force atomique.

La technique d'imagerie par force atomique permet de descendre au plus bas de l'échelle d'observation actuellement réalisable. Cette technique comporte quelques avantages :

- L'AFM permet la visualisation en 3D de l'échantillon.
- Elle permet l'observation d'échantillons conducteurs ou non.
- Les conditions d'utilisation ne nécessitent pas un important temps de préparation.
- Cette technique permet aussi d'observer des échantillons et de suivre leur évolution au cours du temps.

d. Spectroscopie UV-Visible

La spectroscopie d'absorption UV-visible est l'une des méthodes d'analyse de la spectroscopie moléculaire. Elle permet d'identifier une substance chimique et de déterminer la concentration d'un soluté dans une solution par l'interaction des électrons des molécules du soluté avec la lumière.

Les domaines de la spectroscopie sont généralement distingués selon l'intervalle de longueur d'onde, dans notre cas nous avons utilisé un spectrophotomètre enregistreur à double faisceaux dont le principe de fonctionnement est représenté sur la figure ci-dessous (Fig. I.10).

Les spectres ont été enregistrés à température ambiante dans le domaine 190nm-1100nm.

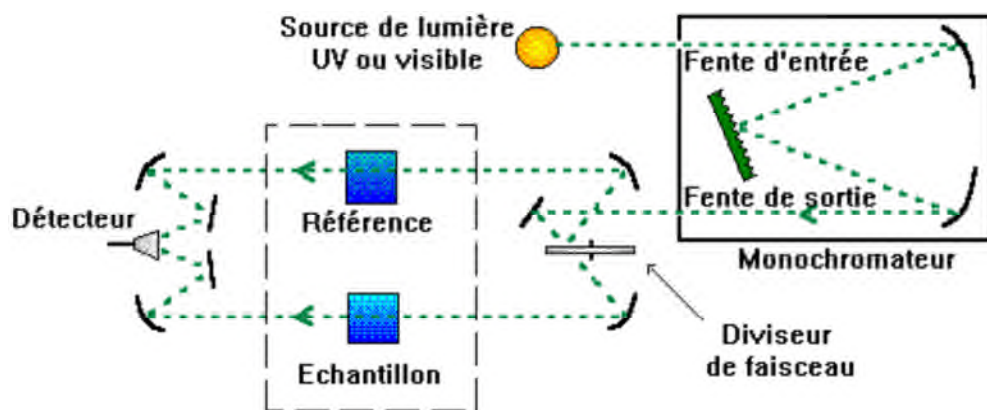


Fig. I.10. Représentation schématique du principe d'un spectrophotomètre UV-visible [13].

La caractéristique optique de la couche mince de ZnS (transmittance, Absorbance et l'énergie du gap) a été mesurée à l'aide d'un spectromètre de transmission.

Le coefficient d'absorption (α) est donné par la loi de Beer-Lambert [46] :

$$T = e^{-\alpha d} \quad \text{et} \quad \alpha = -\frac{1}{d} \ln T$$

T : Transmittance (%).

d : Epaisseur de la couche (cm).

L'épaisseur des couches minces (d) est donnée par [47]:

$$d = \frac{1}{4n} (2m + 1)\lambda$$

$m=0, 1, 2, 3, \dots$ est l'ordre de la première concave de la courbe $T=f(\lambda)$

L'équation ci-dessous donne l'indice de réfraction :

$$n = [\sqrt{n_0 n_2} \left(\frac{1 + \sqrt{1 - T_{\min}}}{\sqrt{T_{\min}}} \right)]$$

n : indice de réfraction de la couche étudiée.

n_0 : indice de réfraction de l'air ($n_0=1$).

n_2 : indice de réfraction du verre ($n_2=1,5$).

T_{\min} : transmittance du minimal.

-Détermination de l'énergie de gap (E_g) :

Dans le domaine de forte absorption, la relation reliant le coefficient d'absorption α à l'énergie des photons $h\nu$ (eV) est :

$$(\alpha h\nu)^{1/2} = B (h\nu - E_g)$$

B : constant.

e. Spectroscopie Infra Rouge IR

La spectroscopie infrarouge est une technique d'analyse qui traite la région infrarouge du spectre électromagnétique. Comme pour toutes les techniques de spectroscopie, elle est employée pour l'identification des composés ou pour déterminer la composition d'un échantillon. Elle permet l'identification des groupements fonctionnels et la détermination des structures moléculaires. Les tables de corrélation de spectroscopie infrarouge sont largement présentées dans la littérature scientifique. Nous avons utilisé pour la caractérisation de nos produits un spectrophotomètre transformé de Fourier Shimadzu FTIR-8400 en utilisant des pastilles en KBr. Les fréquences d'absorption (ν) sont données en cm^{-1} .

Le domaine infra rouge utilisé sur les spectres habituels se situe entre 400 et 4000cm^{-1} , ce qui correspond à des énergies situées autour de $30\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Une telle énergie reste insuffisante pour provoquer les transitions électroniques, comme en UV visibles, elle agit plutôt sur la vibration et la rotation des molécules [48]. La figure donne le Schéma du principe du spectromètre Infra-Rouge.

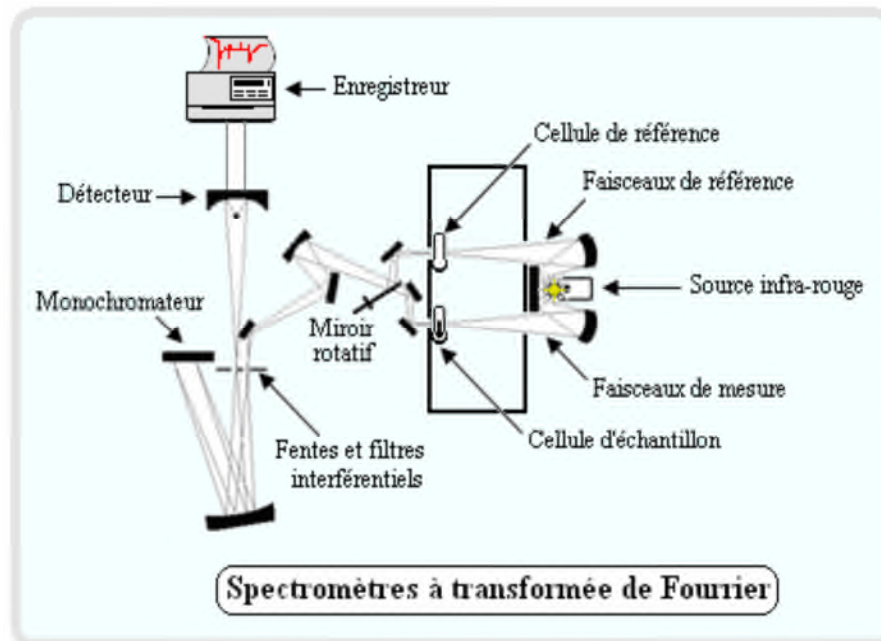


Fig. I.11. Schéma du principe du spectromètre Infrarouge.

II.1. La technique de dépôt par bain chimique (CBD)

II.1.1. Historique

La technique (CD ou CBD) est l'une des plus anciennes méthodes, elle a été utilisée dès 1835. A l'époque, elle était utilisée pour le dépôt de l'argent. Le premier film semi-conducteur a été obtenu par CBD à partir d'une solution contenant le thiosulfate d'acétate de plomb $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb}$, le sulfate de cuivre (CuSO_4) et le tartrate d'antimoine déposée sur divers métaux, donnant les films de PbS, le CuS ou le SbS. En 1884, un dépôt des films de PbS par la réaction entre la thiourée et le tartrate de plomb alcalin a été déposé sur une large série de substrats tels que la porcelaine, l'ébonite, le fer, l'acier ...etc [49].

Pendant longtemps, la technique CBD s'est limitée essentiellement au dépôt de PbS et PbSe, et c'est à partir de 1961 que la gamme de matériaux déposés par CBD a été progressivement étendue aux sulfures et séléniures de nombreux métaux, aux oxydes, et aussi à de nombreux composés ternaires [50].

II.1.2. Principe du dépôt chimique

Le dépôt chimique des films sur un substrat solide (verre) est dû à des réactions qui se produisent dans une solution aqueuse à basse température de (303-353K). En principe le processus utilise l'effet de déposition par précipitation à partir d'une réaction chimique contrôlée. La CBD est une technique de formation des couches minces, déposées sur des substrats immergés dans des solutions diluées contenant des ions métalliques et une source d'halogénure.

Dans la méthode CBD, on utilise un agent complexant pour contrôler l'hydrolyse de l'ion métallique et aussi la stabilité au bain. La formation des films mince sur le substrat dans la CBD se fait lorsque le produit ionique dépasse le produit de solubilité [51].

Le taux de la décomposition dans CBD peut être contrôlé en ajustant [52]:

- La température du bain.
- pH.
- La concentration relative du réactif dans la solution (source du chalogénure, qualité de l'agent de complexe)

La technique CBD peut être utilisée pour n'importe quel composé remplissant les critères suivants [53]:

- pouvoir être obtenu par simple précipitation.
- être relativement insoluble dans l'eau.
- être thermodynamiquement stable en solution.
- si la réaction se fait à partir d'un anion libre (type ion sulfure), cet anion doit être généré au fur et à mesure, de façon à éviter une précipitation soudaine et homogène du composé ; si elle met en jeu un complexe, la décomposition du complexe métallique doit, pour les mêmes raisons, être lente.

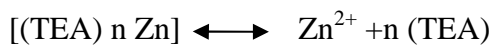
II.1.3. Mécanisme réactionnel du processus CBD

Les mécanismes réactionnels qui conduisent à la croissance de la couche en contrôlant la cinétique de dépôt et la composition du matériau synthétisé, sont donnés par les réactions suivantes [54].

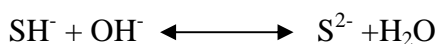
- Dissociation du sulfate de zinc :



- Dissociation du complexe pour donner les ions Zn^{2+} :

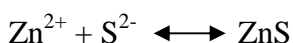


- La thiourée réagit dans un milieu basique selon l'équation:



La dernière étape se fait selon deux mécanismes possible:

a- Mécanisme ion par ion: la formation de ZnS se fait par une réaction ionique



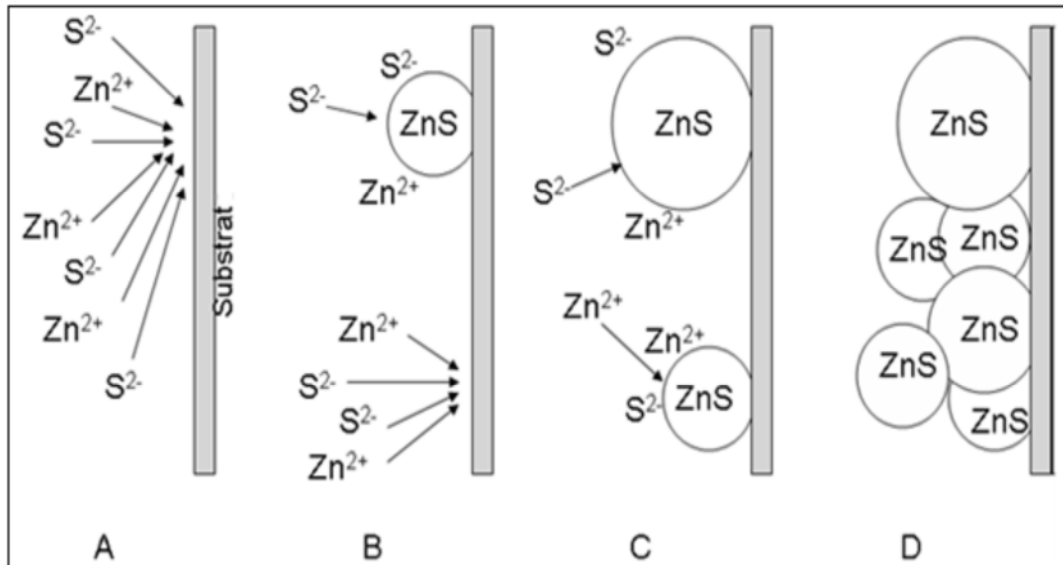


Fig. II.1. Les différentes étapes du mécanisme ionique de ZnS [55].

A : diffusion des ions S et Zn sur le substrat.

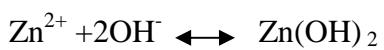
B : formation de noyaux de ZnS sur le substrat.

C : la croissance des noyaux ZnS par adsorption des ions de Zn et S de la solution tandis que les nouveaux ZnS sont nucléés.

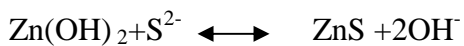
D : la croissance des cristaux de ZnS qui adhèrent les uns aux autres.

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

Formation de $\text{Zn}(\text{OH})_2$



Réaction d'échange



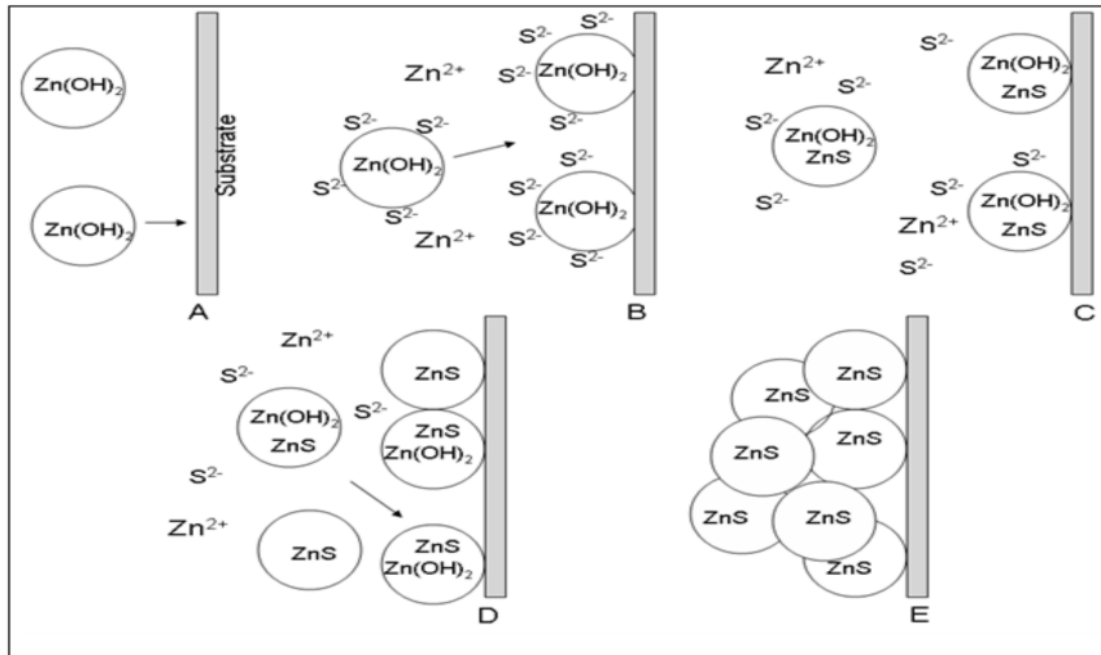


Fig. II.2. Schéma des étapes du mécanisme agrégat simple de ZnS [55].

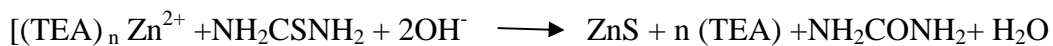
A : Diffusion des colloïdes d'hydroxyde au substrat.

B : l'adhérence au substrat et la réaction avec des ions de soufre.

C : Echange d'hydroxyde de sulfure, en commençant probablement à la surface des colloïdes.

D : la réaction se poursuit jusqu'à ce que la plupart de l'hydroxyde est convertie en surface.

E : les particules de ZnS adhèrent les unes aux autres et forment un film agrégé.



Les figures schématisent les deux mécanismes de formation de ZnS.

II.1.4. Avantages de la méthode CBD

La technique CBD a été efficacement employée pour déposer différents chalcogénures tels que : ZnS, PbS, CdS, CdSe.....etr.

Le ZnS appartenant au groupe II-VI est un semi-conducteur important utilisé dans les cellules solaires photovoltaïques et photo électrochimiques PEC. Cependant, les semi-conducteurs à gap optique direct avec des coefficients élevés d'absorption sont les plus

sollicités pour la fabrication des piles solaires. Des cellules solaires à haute efficacité de CdTe et de CuInGaSe (CIGS) ont été développées avec des couches de ZnS préparées par CBD. La technique CBD semble être relativement [56]:

- Simple, et commode pour la déposition de grande région à basse température.
- Coût bas.
- Couche facile de grande surface.
- La capacité de déposition optiquement lisse, uniforme et couches homogènes.

II.4. Réalisation expérimentale de dépôts

II.4.1. Choix du substrat de verre

Les couches minces de sulfure de zinc sont déposées sur des substrats en verre. Le choix du verre comme substrat de dépôt a été fait en vue de sa caractéristique optique et électrique.

Les lames de verre utilisées sont de format 25x20 mm et d'environ 1mm d'épaisseur. Elles sont obtenues en découpant des lames de microscope avec un stylo à pointe de diamant. Leur utilisation est limitée par la température de ramollissement qui est de l'ordre de 500°C. Il faut éliminer toute trace de graisse et de poussière et vérifier, à œil, que la surface du substrat ne comporte ni rayures ni défaut de planéité.

II.4.2. Lavage des lames :

Avant chaque dépôt, les substrats sont soigneusement nettoyés selon les étapes suivantes :

- Les lames sont plongées dans de l'acide technique (HCl à faible concentration) pendant au moins 24 heures.
- On les rince à l'eau distillée.
- On remplit des tubes à essais avec l'éthanol, on met dans chaque tube une lame, ensuite on le plonge dans un bain à ultrason pendant 10 min.
- Ensuite, on rince des lames à l'eau.
- On les plonge pour la deuxième fois dans des tubes remplis d'acétone, ensuite on le met dans l'ultrason pendant 10 min.
- Enfin, Séchage à l'aide de l'étuve avant l'utilisation.

- On évite de toucher la surface du substrat, pour éviter toute contamination.



Fig. II.3. Présentation d'un ultrason



Fig. II.4. Présentation d'un bain chimique

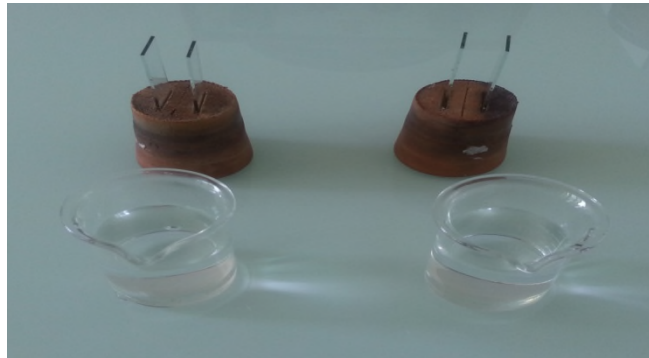


Fig. II.5. Montage expérimental

II.5. Produits utilisés

Pour préparer les solutions on a utilisé plusieurs produits :

- Acétate de zinc dihydraté : comme source d'ions de zinc (Zn^{+2}), de masse molaire 219,5g/mol.
- Thiourée : source d'ions de soufre (S^{-2}), de masse molaire 76,12g/mol
- Nitrates de lanthane hexahydraté : source d'ions de lanthane (La^{+3}) de masse 712,55 g/mol.
- Triéthanolamine (TEA) : complexant de masse 101,19 g/mol.

- Hydroxyde de sodium (NaOH): pour ajuster le pH de la solution (pH basique) sa masse 40g/mol.
- Acétate de l'Erbium(III) hydraté : source d'ions de l'Erbium (Er^{+3}) de masse 344,39 g/mol.
- Chlorure d'hydrogène(HCl) : pour diminuer le pH la solution, de masse 36,453 g/mol

II.5.1. Préparation des solutions

Pour préparer les solutions, on a utilisé plusieurs produits tels que l'acétate de zinc, thiourée et TEA comme un complexant, ainsi que les dopants (La et Er).

On a calculé les masses de ces différents produits par la relation suivante :

$$M=C*M*V/1000$$

- 0.4567g ($\text{SC}(\text{NH}_2)_2$) dans 20ml d'eau bidistillée.
- 0.8660g de $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dans 20ml d'eau bidistillée.
- 0.6887gde $(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3\text{ErXH}_2\text{O}$.

Le tableau (1) résume les produits utilisés pour préparer les différentes solutions.

Tableau. II.1. Produits utilisés pour préparer les différentes solutions.

| Produits utilisés | Formules Chimiques | Concentrations | Fabricant |
|----------------------------------|-----------------------------|----------------|---------------------|
| Acétate de zinc dihydraté | $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ | 0,1M | BIOCHIM-CHEMOPHARMA |
| Nitrates de lanthane hexahydraté | $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ | 0,1M | SIGMA-ALDRICH |
| Thiourée | $SC(NH_2)_2$ | 0,3M | SIGMA-ALDRICH |
| Acétate de l'Erbium(III) hydraté | $Er(CH_3COO)_3 \cdot XH_2O$ | 0,1M | SIGMA-ALDRICH |
| Chlorure d'hydrogène | HCl | / | SIGMA-ALDRICH |
| Hydroxyde de sodium | NaOH | 3M | BIOCHIM-CHEMOPHARMA |
| Triéthanolamine (TEA) | $(C_2H_5OH)_{3n}$ | (20gouttes) | BIOCHIM-CHEMOPHARMA |

II.5.2. Préparation de ZnS pur

La préparation du sulfure de zinc consiste à prendre 0,439 g d'acétate de zinc dihydraté (0,1M), on ajoute 20ml d'eau bidistillée dans un bécher de 50ml. On laisse le mélange sous agitation jusqu'à dissolution complète de l'acétate de Zinc, après on lui ajoute 20 gouttes de triéthanolamine(TEA), la solution devient blanchâtre. Puis on ajuste le pH de la solution à l'aide d'une solution de soude (NaOH) jusqu'à pH=12. Toujours sous agitation magnétique, on ajoute 20ml de la solution de thiourée de masse 0.4567g diluée dans 20ml de l'eau bidistillée.

A la fin, on verse le mélange dans deux béchers de 25ml, on plonge les lames qui sont mises dans des bouchons en caoutchouc dans la solution, ces béchers sont ensuite plongés dans un bain marie chauffé à 80°C, pendant 2h.

II.5.3. Le dopage des solutions

Le dopage de solution consiste à ajouter ou introduire dans le cristal des quantités très faibles d'un atome étranger pour améliorer les propriétés optiques des couches minces de ZnS.

Le même mode opératoire a été suivi que pour la synthèse de ZnS. On a préparé les solutions de ZnS dopées en lanthane et l'erbium avec différentes concentrations (0-2-4-6-8-10%).

Les masses d'acétate de zinc et des dopants (La, Er) sont calculées à partir de ces relations :

$$(1-x) \text{ Zn } (x)\text{La}$$

$$(1-x) \text{ Zn } (x)\text{Er}$$

Tableau. II.2. Tableau présentant les différentes masses pour les différents pourcentages.

| X(%) | (1-X)Zn(g) Acétate | (X)La(g) Nitrate | (X)Er(g) Acétate |
|------|--------------------|------------------|------------------|
| 2 | 0,43022 | 0,01732 | 0,0137756 |
| 4 | 0,42144 | 0,03464 | 0,0275512 |
| 6 | 0,41266 | 0,05196 | 0,0413268 |
| 8 | 0,40388 | 0,06928 | 0,0551024 |
| 10 | 0,3951 | 0,0866 | 0,068878 |

La deuxième partie du travail consiste à étudier les couches mince de ZnS dopées avec (La) et (Er) par la méthode CBD, en variant plusieurs paramètres tel que :

- La température=80, 85,90°C.
- Le pH, pH=8, 10,12.
- Le temps, t=1, 2, 3, 4, 5,6 h.

Dans cette partie nous présentons les résultats d'élaboration et de la caractérisation des couches minces de sulfure de zinc déposées sur substrat de verre, avant et après le dopage (La, Er) avec la méthode CBD.

On a varié plusieurs paramètres tels que la température, le pH et le temps, afin d'étudier l'influence de ces paramètres sur les propriétés optiques de ces matériaux.

III.1.Spectroscopie UV-Visible

Cette méthode permet d'accéder à certaines caractéristiques optiques comme la transmittance, l'énergie du gap, le seuil d'absorption, l'indice de réfraction et l'épaisseur d'un matériau analysé. Les analyses ont été effectuées en utilisant un spectrophotomètre de type SHIMADZU UV 1800PC à double faisceau dans la gamme spectrale, s'étend de 200-1100 nm. Le spectrophotomètre nous donne la transmittance T , qui est définie comme le rapport de l'intensité lumineuse transmise à l'intensité de lumière incidente en fonction de la longueur d'onde λ [57,58].

III.1.1.Influence de la composition sur les propriétés optiques des couches minces de ZnS

Dans le but d'étudier l'influence du dopage sur les propriétés optiques, plusieurs solutions ont été préparées avec différentes compositions ($X=0-10\%$) pour ZnS : La et ZnS : Er. Les dépôts ont été élaborés à température 80°C , pendant 2h. Le pH est maintenu égal à 12.

Les figures.III.1. Donnent les courbes de la transmittance en fonction de la longueur d'onde pour ces compositions. On remarque que les courbes pour toutes les couches minces $(1-x)\text{ZnS}+x\text{La}$ et $(1-x)\text{ZnS}+x\text{Er}$ ont la même allure. On observe une augmentation très rapide entre 300 et 400nm, à partir de 600nm la transmittance est constante. Par conséquent, on peut dire que le cristal n'a pas beaucoup de défaut et que le dépôt est de bonne qualité. Le dopage améliore la transmittance des différentes compositions, on passe de 43% pour ZnS pur à plus de 80% pour certaines compositions. De plus, nos couches minces ont une bonne transparence dans le domaine du visible.

Pour le dopage de ZnS avec le lanthane, la transmittance augmente avec la composition x . Elle passe de 43% pour ZnS pur à 83,46 pour $x=10\%$. On remarque que lorsque on augmente la concentration de la composition, la transmittance croît entre

300 et 400, on passe de $T=43,21(x=0\%)$ à $T=83,46(x=10\%)$. Pour les compositions $(1-x)$ ZnS +x Er, on passe de $T=43,21(x=0\%)$ à $T=54,21(x=10\%)$, puis se stabilise, ce comportement indique que le cristal ne contient pas de défaut mais la couche n'est pas homogène. On conclue que le dopage améliore les propriétés optiques du matériau.

La figure .III.2. Donne la variation de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde (λ) pour le système ZnS : La. On observe sur les courbes un déplacement du seuil d'absorption vers les petites longueurs d'ondes, de ZnS pur à ZnS dopé. Le seuil d'absorption diminue de 329 nm (ZnS pur) à 321nm (10%).Le phénomène est appelé blue shift et il est attribué au confinement quantique, due à la taille nanométrique des particules [53,59].

La variation de l'absorbance en fonction de (λ) pour le système ZnS : Er est représenté sur la figure .III. Un blue shift est observé pour toutes les compositions par rapport à ZnS pur sauf pour la composition 4% ou un léger déplacement vers les grandes longueurs d'ondes (red shift). Ce ci est dû à la diminution à la taille des particules qui est attribué à l'effet de confinement quantique [59].

Le seuil d'absorption pour les deux systèmes diminue de manière importante par rapport à celui donné dans la littérature pour ZnS massif, qui est à 450nm [60].Ce ci est la preuve les couches minces élaborés sont de tailles nanométriques.

La détermination du gap est déterminée par l'intersection de la tangente des courbes d'absorption à leur maximum avec l'axe de λ nous donne la valeur du gap optique, en utilisant la formule $E = hc/\lambda$. E_g augmente avec la composition pour le système ZnS: La et pour le système ZnS : Er, deux systèmes en observe une augmentation du gap par rapport à ZnS pur, la valeur la plus importante (3.94eV) est obtenue pour la composition 8%.

Les tableaux résumant les valeurs de transmittance(T), du gap(E_g) et la longueur d'onde (λ), pour les systèmes ZnS –dopé La et ZnS-dopé Er.

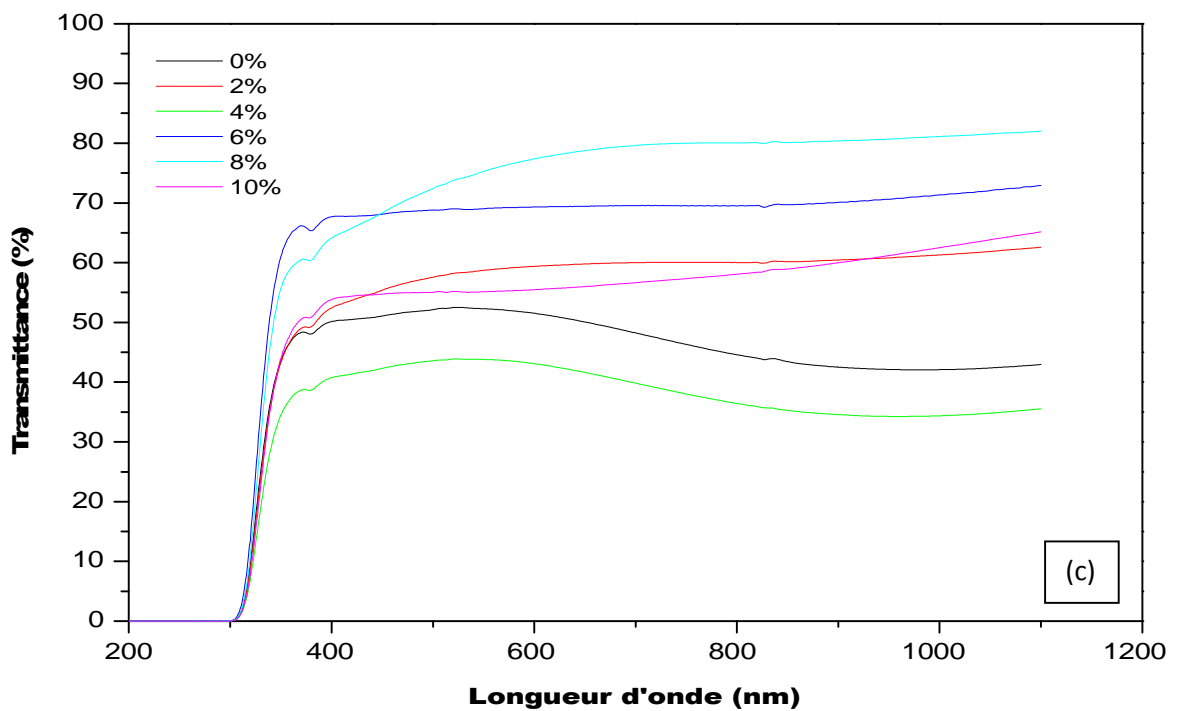
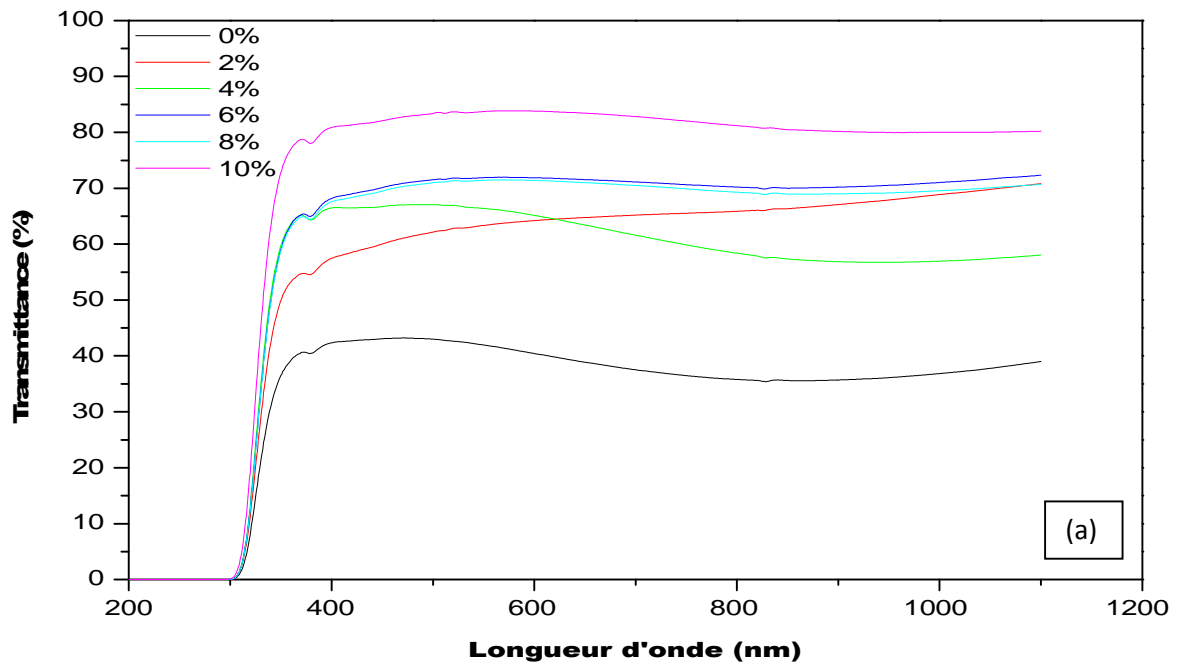


Fig.III.1. Spectres de transmittance en fonction de la longueur d'onde de ZnS : La (a) et ZnS : Er (c) déposé à 80°C, 2h et à pH= 12.

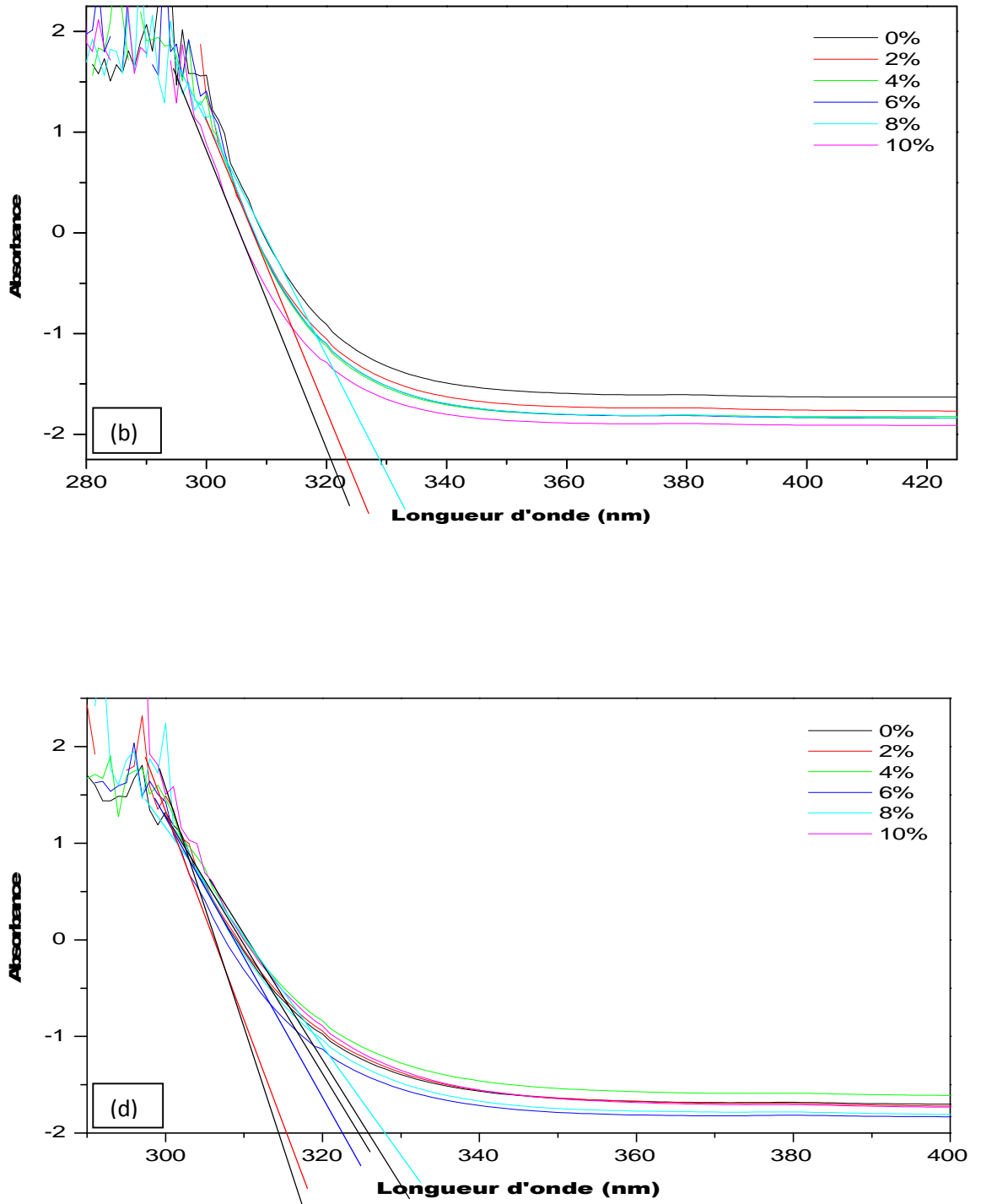


Fig.III.2. Spectres de d'absorbance en fonction de la longueur d'onde de ZnS : La (b) et ZnS : Er (d) déposé à 80°C, 2h et à pH= 12.

| Composition | T(%) | Eg (eV) | λ (nm) |
|-------------|-------|---------|----------------|
| 0% | 43,21 | 3,7665 | 329,2121 |
| 2% | 62,41 | 3,8380 | 323,6969 |
| 4% | 66,70 | 3,8380 | 323,6969 |
| 6% | 71,43 | 3,8380 | 323,6969 |
| 8% | 70,97 | 3,8380 | 323,6969 |
| 10% | 83,46 | 3,868 | 320,5454 |

Tableau.III.1.valeurs des Transmittance, de l'énergie de gap et de la longueur d'onde des différentes compositions de 0% à10% à pH=12, T=80°C Pour le système ZnS : La.

| Composition | T(%) | Eg (eV) | λ (nm) |
|-------------|-------|---------|----------------|
| 0% | 43,21 | 3,7665 | 329,2121 |
| 2% | 58 | 3,8407 | 322,8505 |
| 4% | 43,82 | 3,7807 | 327,9770 |
| 6% | 68,70 | 3,926 | 315,83908 |
| 8% | 79,42 | 3,9409 | 314,6436 |
| 10% | 54,21 | 3,821 | 324,4567 |

Tableau.III.2 .valeurs des Transmittance, de l'énergie de gap et de la longueur d'onde des différentes compositions de 0% à10% à pH=12, T=80°C Pour le système ZnS : Er.

III.1.2. Influence de la température sur les propriétés optiques des couches minces de ZnS

Dans le but d'étudier l'influence de la température sur les propriétés optiques, plusieurs solutions ont été préparées la composition ($X=10\%$) pour ZnS : La et ZnS : Er. Les dépôts ont été élaborés à température 80, 85, 90°C, pendant 2h. Le pH est maintenu égal à 12.

Les figures donnent les courbes de la transmittance (a) et d'absorbance (b) en fonction de la longueur d'onde pour la composition 10% à température 80, 85, 90°. On observe une augmentation très rapide entre 300 et 400nm, à partir de 600nm la transmittance est constante. Par conséquent, on peut dire que le cristal n'a pas beaucoup de défaut et que le dépôt est de bonne qualité. La transmittance de la composition 10% passe d'environ 86% à 30%, quand la température augmente de 80 à 90 °C. L'énergie de gap déterminée à partir des courbes d'absorbance donne la valeur de gap de 3,87, 3,90, et 3,67 respectivement pour 80, 85 et 90°C. Ce résultat était prévisible, l'augmentation de la température fait augmenter la cristallisation du matériau et donc la taille des grains, par conséquent l' E_g diminue [61].

| Températures | T(%) | E_g (eV) | λ (nm) |
|--------------|-------|------------|----------------|
| 80°C | 83,46 | 3,87 | 320,30 |
| 85°C | 86,29 | 3,90 | 317,93 |
| 90°C | 30,32 | 3,67 | 337,76 |

Tableau.III.3. valeurs des Transmittance, de l'énergie de gap et de la longueur d'onde des différentes températures à pH=12, Pour le système ZnS : La.

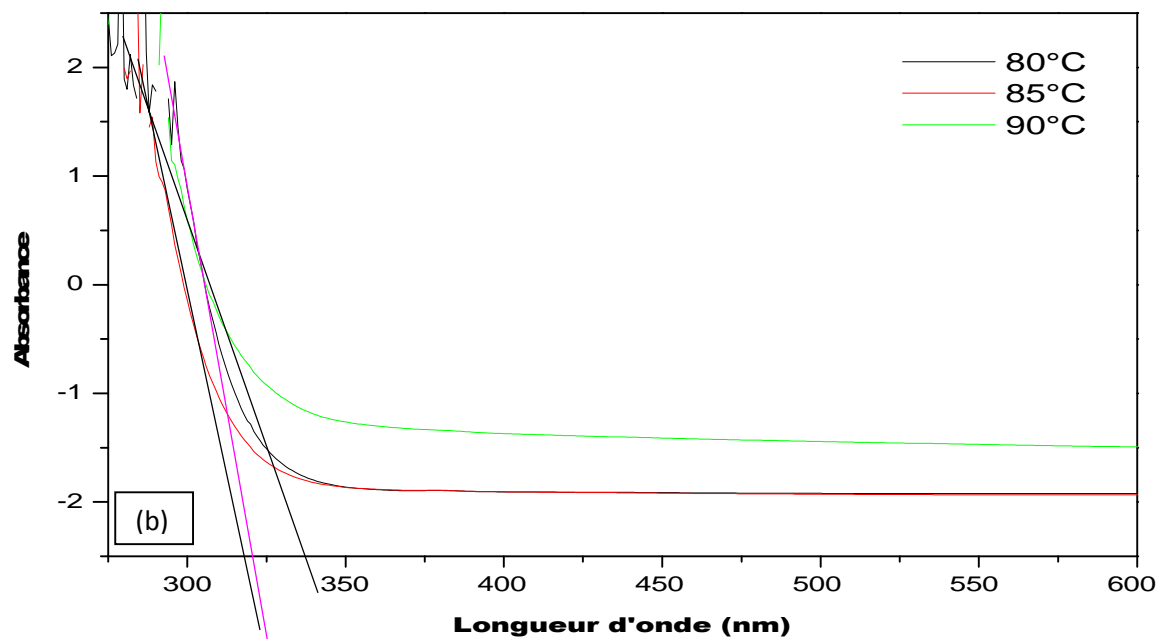
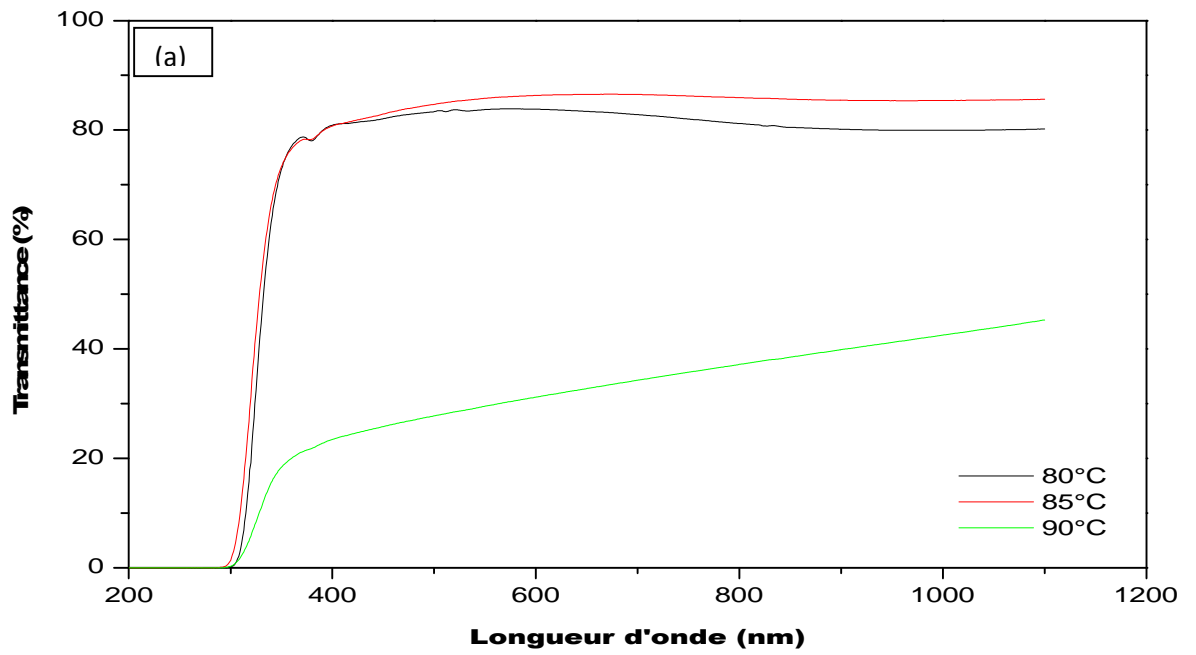


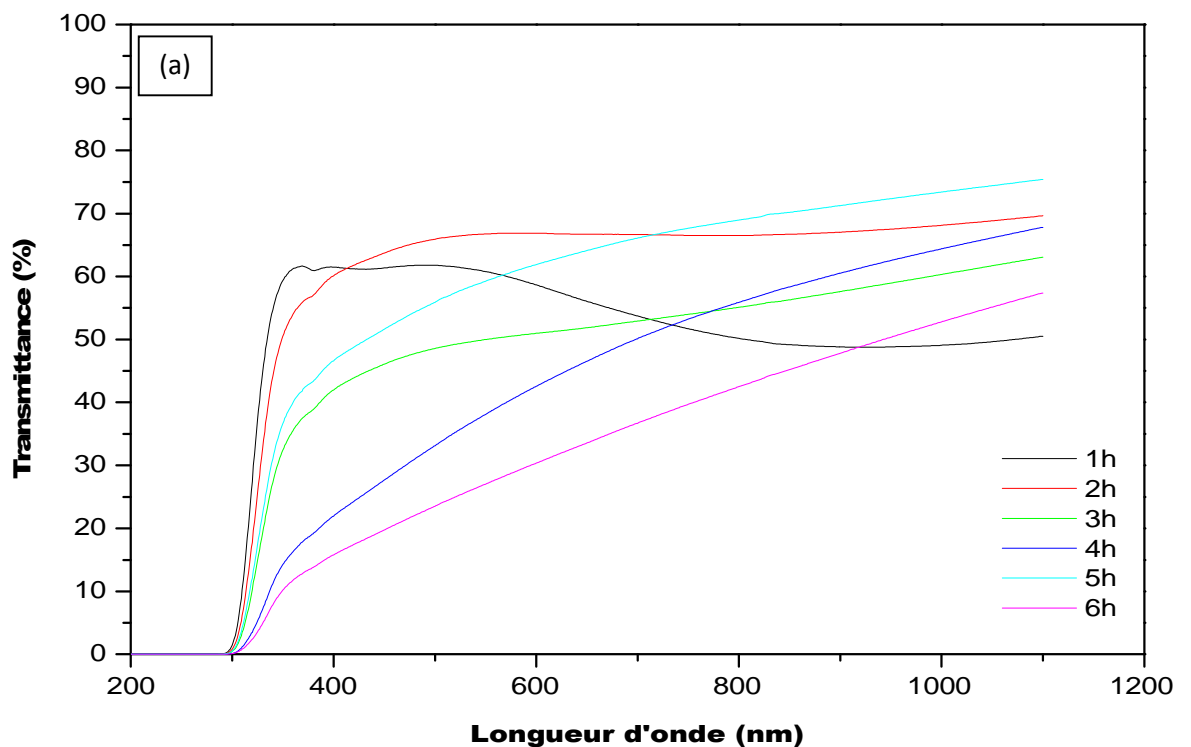
Fig.III.3. Spectre de transmittance optique(a) et d'absorbance (b) des couches minces ZnS : La à T=80, 85,90°C et pH=12.

III.1.3. Influence du temps de déposition sur les propriétés optiques des couches minces de ZnS

Les courbes de la figure .III.4. Représentent les spectres de transmittance (a) et de l'absorbance (b) des couches minces élaborées avec le temps de dépôt, nous avons réalisé des dépôts de ZnS : Er à 85 °C avec pH=12 pendant différents temps de pose.

D'après ces courbes, nous constatons que les couches déposées sur les substrats en verre, une bonne transmittance et sont homogènes. Nous observons une forte absorption entre 300 et 400 nm, qui nous indique que le cristal ne comporte pas de défauts. La transmittance diminue avec l'augmentation du temps de dépôt. Ce résultat a été trouvé par d'autres auteurs [62].

Le tableau résume les résultats obtenus. Eg diminue avec l'augmentation du temps de pose, Ce résultat est expliqué par certain auteurs par l'augmentation de la cristallisation et de la taille des particules avec le temps de déposition [53,63].



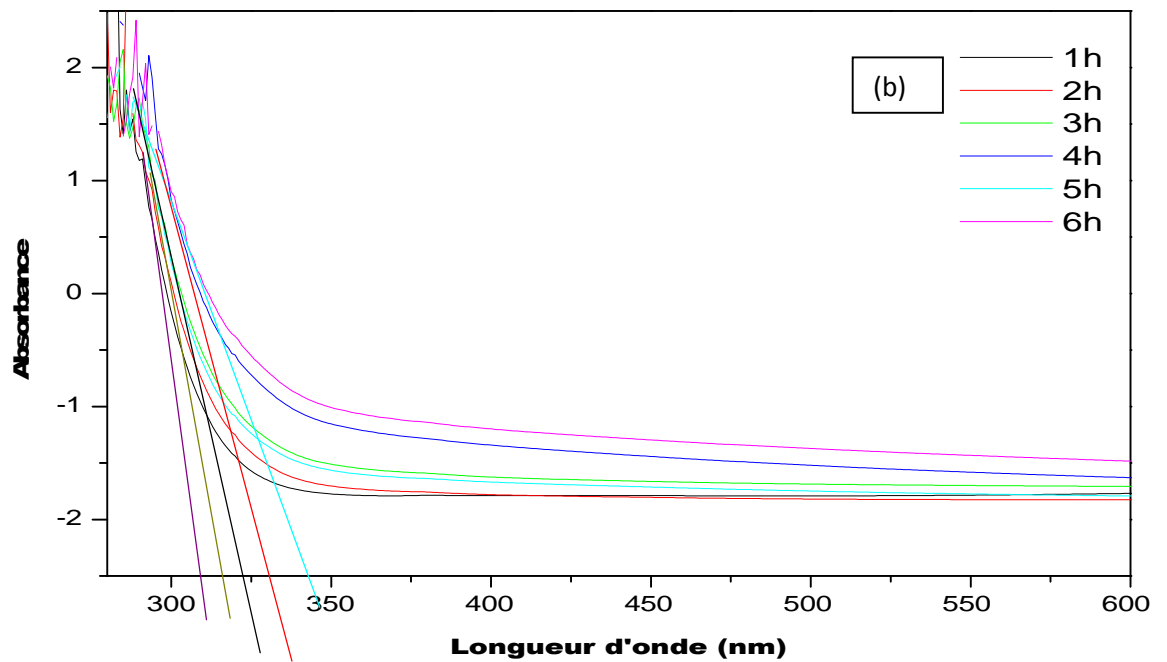


Fig.III.4. Spectre de transmittance (a) et d'absorbance (b) des couches minces ZnS : Er à T=80°C et pH=12.

| Temps | T(%) | Gap (eV) | λ (nm) |
|-------|-------|----------|----------------|
| 1h | 62,04 | 4,004 | 309,6259 |
| 2h | 66,34 | 3,916 | 316,5809 |
| 3h | 49,58 | 3,842 | 322,6666 |
| 4h | 39,53 | 3,742 | 331,3605 |
| 5h | 58,37 | 3,842 | 322,6666 |
| 6h | 29 | 3,618 | 342,6624 |

Tableau.III.4. Transmittance et l'énergie de gap et la longueur d'onde de la composition de 10% Pour ZnS : Er à T=80°C.

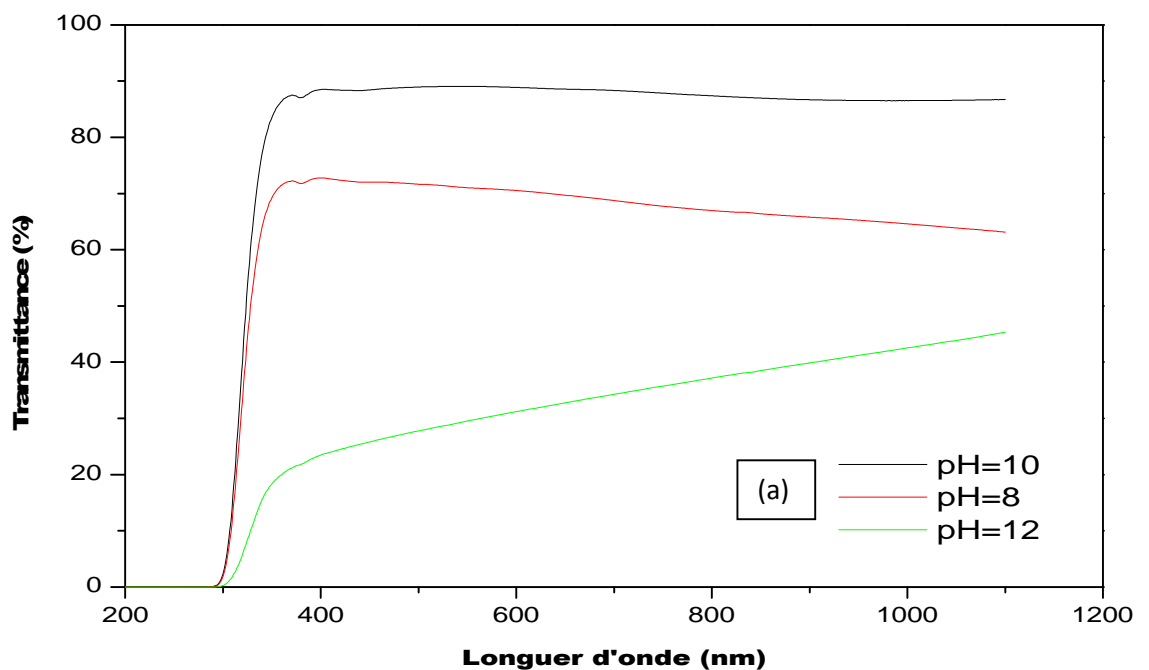
III.1.4. Influence du pH de la solution sur les propriétés des couches minces de ZnS

La figure.III.5. montrent les courbes de transmittance(a) et d'absorbance (c) en fonction de la longueur d'onde des échantillons de la composition 10% déposé pendant 2h à 90°C à des pH différents (8, 10,12) pour lanthane.

La croissance rapide des courbes indique que le cristal n'a pas de défaut, mais le dépôt n'est pas homogène. La meilleure valeur de transmittance est obtenue à pH=10 elle atteint une valeur maximale de 88,97%, et le gap diminue. Le tableau résume les résultats obtenus.

| pH | T(%) | Gap (eV) | λ (nm) |
|----|-------|----------|----------------|
| 8 | 71,08 | 3,9118 | 316,9822 |
| 10 | 88,97 | 3,9628 | 312,9028 |
| 12 | 30,32 | 3,7557 | 330,1567 |

Tableau.III.5. Transmittance et l'énergie de gap et la longueur d'onde de la composition de10% Pour ZnS : La à T=90°C.



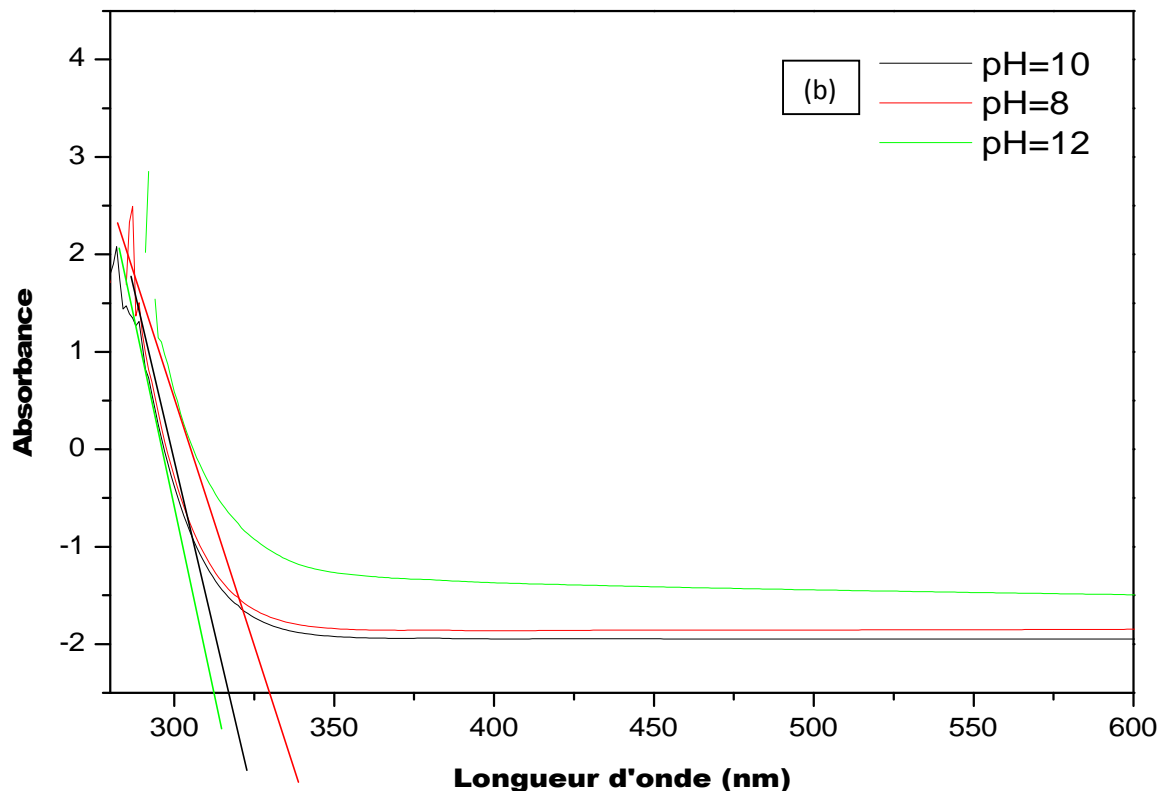


Fig.III.5. spectre de transmittance (a) et de l'absorbance (b) en fonction de la longueur d'onde de la composition 10%, déposés à 90°C à différent pH 8,10, 12 de ZnS: La.

III.2. Infrarouge à transformée de fourrier (FTIR)

L'analyse FTIR est une méthode spectrale qui nous permet d'identifier les groupes fonctionnels absorbants présentés sur les substrats. En utilisant un spectromètre de type IR Affinity-1-SHIMADZU.

La figure III.6. Représente les spectres FTIR des couches minces de ZnS pur et Er-ZnS : 10%, déposé à pH=12 et T= 80°C.

Les spectres montrent une bande large et peu intense à 3349 cm^{-1} , qui correspond à la bande de vibration O-H. Ce groupement est dû à l'humidité absorbée à la surface des couches minces [64]. Les bandes de vibrations attribuées à C=O et C-O, apparaissent respectivement à 1507 et 1658 [54]. À 1394 cm^{-1} , on observe la bande C-H [65]. La

bande d'élongation de ZnS apparaît sous forme d'un pic très fin à 424 cm^{-1} [66]. Entre 850 et 1050 cm^{-1} on a l'apparition de deux doublets ($853-890\text{ cm}^{-1}$ et $1028-1058\text{ cm}^{-1}$). Certains auteurs les attribuent à l'interaction entre les différents modes de vibration des ions sulfure dans le cristal de ZnS [67,68]. On remarque que l'intensité de ces bandes diminue avec l'augmentation du temps de déposition. Les spectres IR obtenus pour les autres compositions ont la même allure.

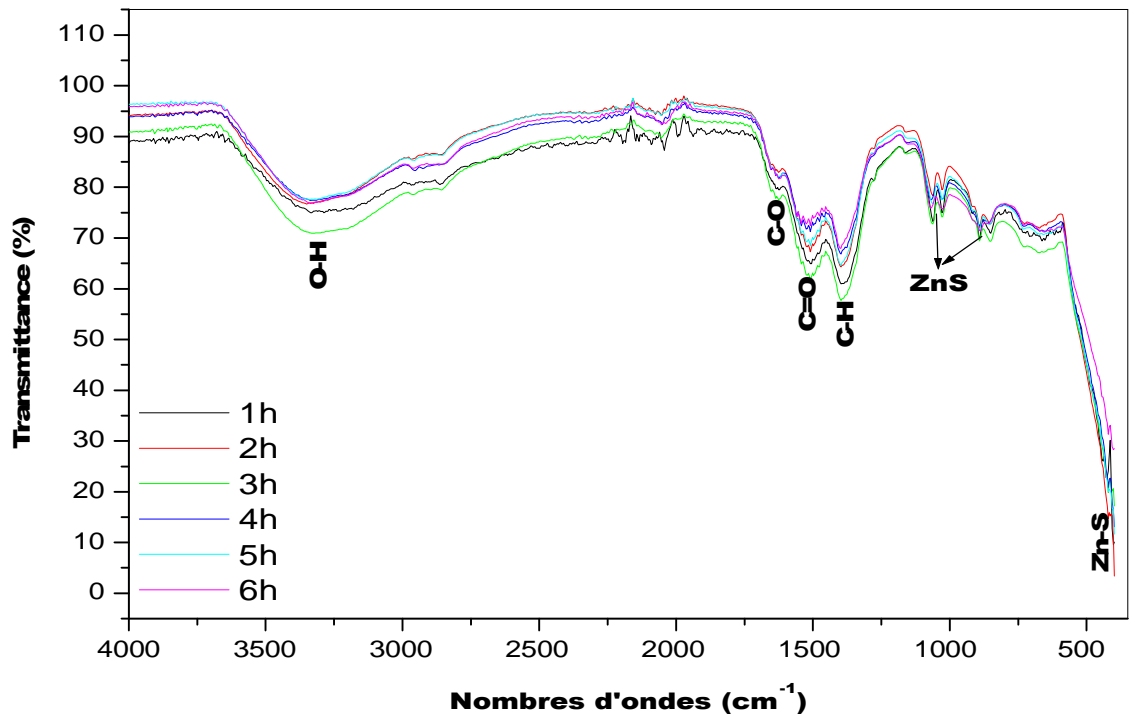


Fig.III.6. Spectres IR de ZnS dopé avec l'Erbium 10% à pH=12 et à 80°C .

III.3. Microscopie à force atomique (AFM)

Cette technique de mesure permet de visualiser de manière quantitative la surface d'un dépôt de couches minces. Elle donne une moyenne de la surface de la couche, c'est ce qu'on appelle le RMS (Root Mean Square) et qui est la moyenne géométrique des hauteurs de tous les points de la surface balayée par le microscope.

Les analyses ont été effectuées en utilisant un microscope de marque Asylum research, MFPBD classic.

Les figures .III.7.et III.8. Montrent des images AFM en 2 dimensions (2D) et 3 dimensions (3D) des couches minces de ZnS pur et de ZnS dopé La, élaborées à 80°C, 2h et pH=12.

Les images en 2D nous révèlent que les couches déposées ont une structure granulaire, de formes plus ou moins allongées et de tailles nanométriques. La distribution de ces grains sur la surface est homogène et dense. Á partir de la composition x=6% de lanthane, on voit l'apparition de grains de plus en gros dont la taille augmente avec l'augmentation du taux de substitution de ZnS par La. Pour la composition 0,90ZnS-0,1La, la taille des clusters varie entre 93 et 311nm. Cette augmentation est du à la substitution de Zn⁺² par La⁺³ dans le réseau cristallin de ZnS. En effet, la taille de La⁺³(1,032 nm) est plus grande que celle de Zn⁺²(0,74 nm).

Le tableau donne les valeurs du RMS pour les différentes compositions (1-x) ZnS-x La.

| Composition x (%) | 0 | 2 | 4 | 6 | 8 | 10 |
|-------------------|--------|--------|--------|-------|-------|--------|
| RMS (nm) | 40,686 | 42,537 | 22,656 | 3,463 | 1,912 | 77,756 |

Tableau.III.6. Les valeurs du RMS pour les différentes compositions

Les microscopies à 3D (Fig.III.8.) montrent que les grains ont une forme en colonne.

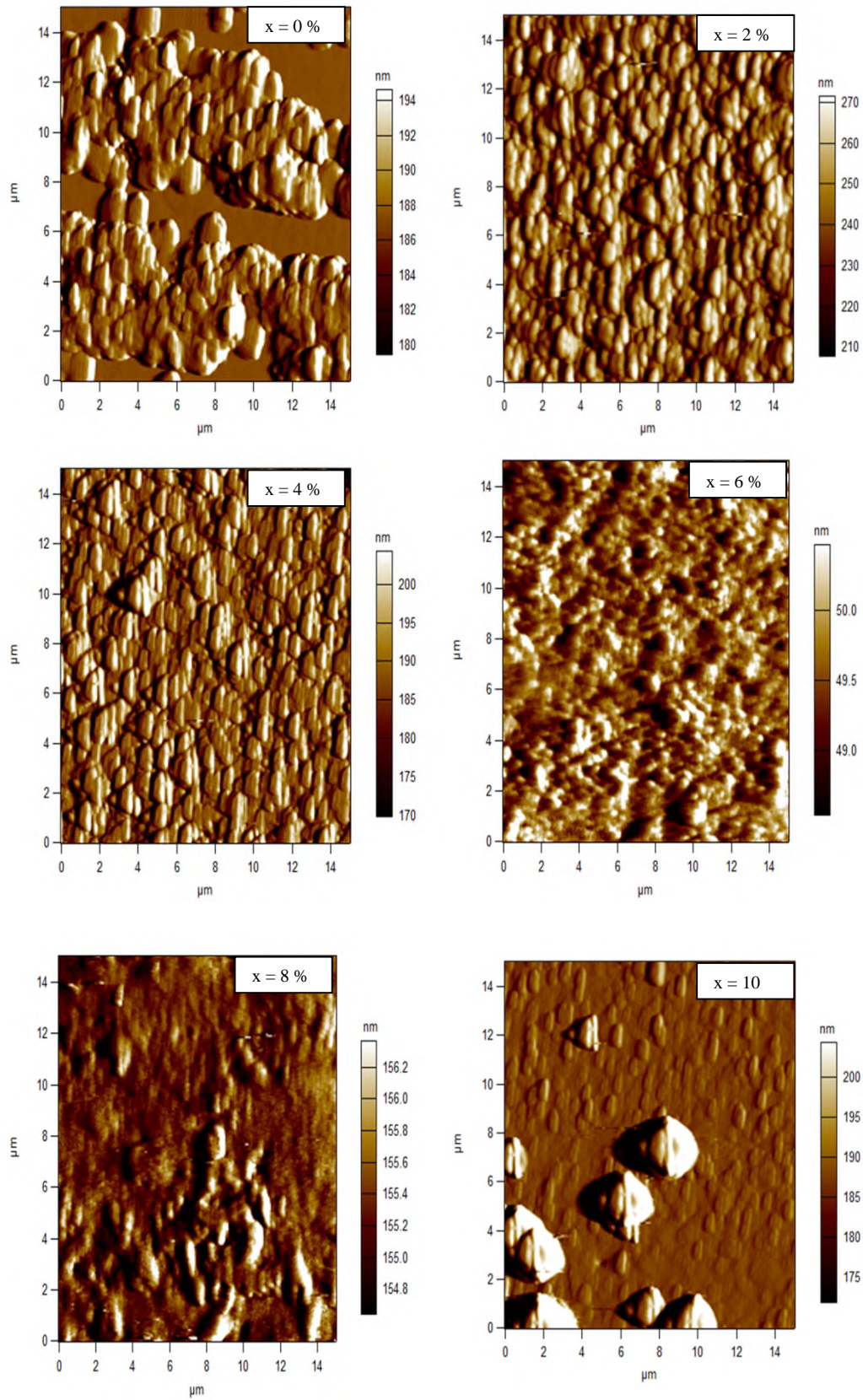


Fig.III.7. Image AFM en 2D des couches minces de ZnS : La à 80°C pendant 2h.

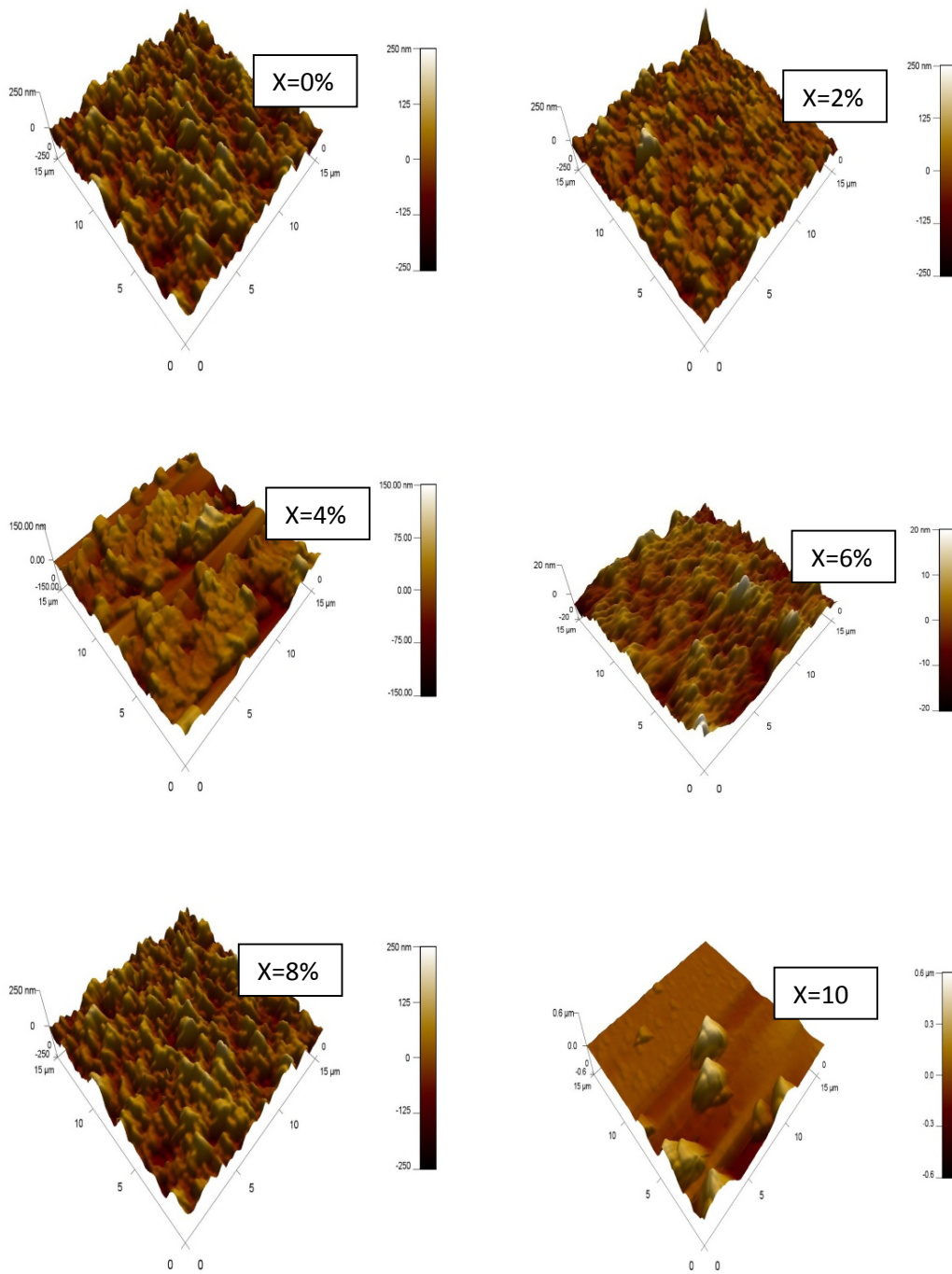


Fig.III.8.Image AFM en 3D des couches minces de ZnS : La à 80°C pendant 2h.

Conclusion

Dans ce travail, on a élaboré et caractérisé des couches minces de Sulfure de Zinc dopé avec des terres rares (Lanthane et Erbium), en faisant appel à la technique de déposition par bain chimique CBD (Chemical Bath Deposition). Un choix justifié par sa simplicité et sa facilité de mise en œuvre.

Les couches minces ont été préparées en faisant varier le taux de La et Er de 0 à 10%. Dans l'objectif d'optimiser les paramètres d'élaboration, nous avons procédé à l'étude de l'influence du pH (8, 10,12), de la température (80, 85,90°C) et du temps de dépôt (1, 2, 3, 4,5 et 6h) et cela en afin d'améliorer la qualité des couches.

La caractérisation des échantillons a été effectuée par la microscopie à force atomique (AFM) afin de vérifier la cristallinité des échantillons, déterminer les phases en présence, la taille des grains et l'homogénéité des surfaces. Les propriétés optiques des échantillons ont été étudiées par spectroscopie UV-visible afin de déterminer la transmittance, l'absorbance et l'énergie de gap. Les groupements présents dans les différents échantillons ont été déterminés par spectroscopie infrarouge.

Les résultats de la caractérisation des couches minces par la spectroscopie UV-visible nous a permis de constater que le cristal ne présente pas beaucoup de défauts et que le dépôt est de bonne qualité. Les films présentent une bonne transmittance optique comprise entre 43,21% et 83,46% pour $t= 2h$, $PH= 12$ et $T= 80^{\circ}C$ dans le visible.

Les valeurs de gap calculées sont comprises entre 3,77 et 3,87 eV pour les compositions avec le lanthane et 3,77 et 3,94 eV pour l'Erbium.

Enfin, l'analyse par spectroscopie infrarouge des échantillons élaborés confirme la présence de ZnS par l'apparition de la bande d'élongation de la liaison Zn-S à 424 cm^{-1} .

L'analyse de surface par spectroscopie AFM des couches minces ZnS : La nous a révélé une surface homogène avec une structure en colonne. La taille des grains augmente avec l'augmentation de taux de substitution.

Références bibliographiques

- [1] T.Liu, H. Ke, H.Zhang, S.Duo,Q. Sun, X. Fei, G. Zhou, H. Liu, L.Fan, *MaterialScience in SemiconductorProcessing* 26(2014)301–311.
- [2] L. QI, B. I. Lee, J. M. Kim, E. Jang, J.Y. Choe, *Journal of Luminescence* 104 (2003) 261–266.
- [3]T. Iwashita, S. Ando,*Thin Solid Films* 520 (2012) 7076–7082.
- [4]G.L. Agawane, S. W. Shin, A.V. Moholkar, K.V. Gurav, J. H. Yun, J. Y. Lee,J. H. Kim,*Journal of Alloys and Compounds* 535 (2012) 53–61.
- [5]P. A. Luque, M. A. Quevedo-Lopez, A. Olivas, *Materials Letters*106(2013)49–51.
- [6]X. Hai-Qing, C.Yuan, H. Wei-Qing, H. Gui-Fang,P. Ping, P. Li, W. Tai-Hong, Z. Yun,*CHIN. PHYS. LETT.*Vol. 28, No. 2 (2011) 027806.
- [7]S. W. Shin, S. R. Kang, K.V. Gurav, J. H. Yun, J.H. Moon, J. Y. Lee, J. H. Kim, *Solar Energy* 85 (2011) 2903–2911.
- [8]C.A. Rodríguez, M.G. Sandoval-Paz, G. Cabello, M. Flores, H. Fernández, C. Carrasco, *Materials Research Bulletin* 60 (2014) e313–e321.
- [9] X. Zhang, M. Zhao, S. Yan, T. H. W. Li, X. Lin, Z. Xi, Z. Wang, X. Liu, and Y. Xia, *Nanotechnology* **19** (2008) 305708 (6pp).
- [10]A. Mennad, *Revue des Energies Renouvelables Vol 18 N°4 (2015) 713 – 719.*
- [11]G. Hodes, Albu-yaron. *Proc. Electrochem.Soc.* 88-14(1988) 298.
- [12]S. Gurer. A. Albu-Yaron, G. Hodes. *J. physi.Chem.* 99(1995) 16 442.
- [13] O. Daranfad, *Elaboration et caractérisation des couches minces de sulfure de zinc préparées par spray ultrasonique, mémoire de magister, université Mentouri Constantine.*
- [14] L. Sujata Devi, K. Nomita Devi, B. Indrajit Sharma, H. NandakumarSarma,*Journal of Applied Physics* Volume 6,issue 2.(2014),PP 06-14.
- [15]W. Cai-feng, H. Bo, Y. Hou-hui, L. Wei-bing, *Optics & Laser Technology* 43 (2011) 1453–1457 .
- [16] I. Altın, I.Polat, E.Bacaksız, M.Sokmen, *Applied Surface Science* 258 (2012) 4861– 4865.
- [17]F. Chen, Y. Cao, D. Jia, *Ceramics International* 41 (2015) 6615-6652.

- [18] www. Phys.polymtl. ca/ Desjardins/ Docs/ Cristallographie/ Chapitre (2015).20/ 20 Partie/ 20B.Pdf.
- [19] Wilfried Blanc. Propriétés de luminescence des ions de terres rares dopés dans des nanoparticules diélectriques incorporées dans une matrice vitreuse. *Matériaux & Techniques*, EDP Sciences, 2015, 103 (4), pp.407-4016.
- [20] G. Liu, B. Jacquier, *Spectroscopic properties of rare earths in optical materials*, Springer Series in Materials Science, Springer (2005).
- [21] M. J. F. Digonnet, *Rare-earth-doped fiber lasers and amplifiers*, CRC Press (2001).
- [22] X. Fang, *Limin Wu and Linfeng Hu*, *Adv. Mater.* 2011, 23, 585–598.
- [23] R. Maity, U.N. Maiti, M.K. Mitra, K.K. Chattopadhyay, *Physica E* 33 (2006) 104–109.
- [24] T. Tzu-Piao, *Ceramics International* 33 (2007) 1251–1254.
- [25] G. VARUGHESE and K. T. USHA, *Chemical Science Transactions* 2014, **3(4)**, 1354-1359.
- [26] G. Nabyouni, R. Sahraei, M. Toghiani, M. H. MajlesAra and K. Hedayati, *Rev. Adv. Mater. Sci.* 27(2011) 52-57.
- [27] Jean-Francois Marucco, *chimie des solides*, mars 2004 en France.
- [28] C-Y. Yeh, Z. W. Lu, S. Froyen, and A. Zunger. (Received 16 July 1992). *Zinc-blende —wurtzite polytypism in semiconductors*. National Renewable Energy Laboratory, Golden, Colorado 80401, Vol. 46, P. 16.
- [29] J. Li, K. Liu, X. Zhu, M. Meng, W. Qin, Q. Liu, C. Xu, *Journal of Alloys and Compounds* 658 (2016) 616-620
- [30] A. Jrad, W. Naffouti, T. B. Nasr, N. Turki-Kamoun, *Journal of Luminescence* 173(2016)135–140.
- [31] M. Dupeux, *Aide mémoire science des matériaux*, ed. Dunod (2004).
- [32] L. Smart, E. Moore, *Introduction à la chimie du solide*, ed. Masson (1997).
- [33] J. Díaz-Reyes, R.S. Castillo-Ojeda, R. Sánchez-Espíndola, M. Galván-Arellano, O. Zaca-Moran, *Current Applied Physics* 15 (2015) 103-109.
- [34] E. M. Nasir, *International Journal of Innovative Research in Science, Engineering and Technology (An ISO 3297: 2007 Certified Organization)* Vol. 3, Issue 1, January 2014.
- [35] S. Cholan, N. Shanmugam, N. Kannadasan, K. Sathishkumar, K. Deivam. *Journal of Materials Research* 2014; **3(3)**:222–227.
- [36] M.Y. NADEEM, W. AHMED, *Turk J Phy* 24 (2000), 651- 659

- [37] W. Cai-feng, H. Bo, Y. Hou-hui, L. Wei-bing, *Optics & Laser Technology* 43 (2011) 1453–1457.
- [38] B. Khamala, L. Franklin, Y. Malozovsky, A. Stewart, H. Saleem, D. Bagayoko, *Computational Condensed Matter* xxx (2016) 1-6.
- [39] I. Altın, I. Polat, E. Bacaksız, M. Sokmen, *Applied Surface Science* 258 (2012) 4861–4865.
- [40] F. Ghribi, L. El Mir, K. Omri, K. Djessas, *Optik* 127 (2016) 3688–3692.
- [41] Q. Pan, D. Yang, Y. Zhao, Z. Ma, G. Dong, J. Qiu, *Journal of Alloys and Compounds* 579 (2013) 300–304.
- [42] Y. J. Hsiao, T. H. Meen, L. W. Ji, J. K. Tsai, Y. S. Wu, C. J. Huang, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 74 (2013) 1403–1407.
- [43] Q. Ma, Y. Wang, J. Kong, H. Jia, *Ceramics International* 42 (2016) 2854–2860.
- [44] A. Ates, M. Ali Yıldırım, M. Kundakci, A. Astam, *Materials Science in Semiconductor Processing* 10 (2007) 281–286.
- [45] J. Jacques Rousseau, *crystallographie géométrique et radiocristallographie*, université du maine, paris, 2000, 2007.
- [46] S. Hariech, *Elaboration et caractérisation des couches minces de sulfure de cadmium (CdS) préparées par bain chimique (CBD)*, mémoire de magister, université Mentouri Constantine (2009).
- [47] Z. Y. Zhong, E. S. Cho, S. J. Kwon, *Materials Chemistry and Physics* 135 (2012) 287-292.
- [48] D. A. Skoog, F. J. Holler, T. A. Nieman, *principe d'analyse instrumentale*, ed. debeck, Espagne (2003).
- [49] E. Bourguet, C. Augé, *les techniques de laboratoire purification et analyse des composés organiques*, université de Reims, juin 2008, en France.
- [50] E. Beutel, A. Kutzelnigg. *Monats.* 58 (1931) 295.
- [51] S. Jana, R. Thapa, R. Maity, K. K. Chattopadhyay *physica E: Low-dimensional systems and nanostructures*, volume 40, Issue 10, September (2008), page 3121-3126.
- [52] T. Ben Nasr, N. Kamoun, M. Kanzari, R. Bennaceur, *Thin Solid Films* 500 (2006) 4 – 8.
- [53] A. Bayer, D. S. Boyle, and P. O'Brien,
- [54] Y. J. Hsiao, T. H. Meen, L. W. Ji, J. K. Tsai, Y. S. Wu, C. J. Huang, *Journal of physics and Chemistry of solids* 74 (2013) 1403-1407.

- [55] N. Shanmugam , S. Cholan , G. Viruthagiri, R. Gobi, N. Kannadasan, *ApplNanosci* (2014) 4:359–365.
- [56] S. Hariech, thèse de magister, Université Mentouri- Constantine (2009).
- [57] F. Rouessac, A. Rouessac, *Analyse chimique*; Dunod, France (2009).
- [58] M. Sreemany, S. Sen, *Materials Chemistry and Physics* 83 (2004) 169-177.
- [59] A.K.Kole, S. Gupta, P. Kumbhakar, P.C. Ramamurthy, *Optics communications* 313 (2014) 231-237.
- [60] G. Hodes, *Chemical Solution Deposition of semiconductor Films*, New York, 2002.
- [61] F. Gode, C. Gumus, M. Zor, *journal of crystal growth* 299 (2007) 136-141.
- [62] A. U. Ubale, V. S. Sangawar and D. K. Kulkarni, *Bull. Mater. Sci. No. 2*, (2007), pp. 147-151.
- [63] Rodrigues. C. A, M. G. Sandoval-Pas, G. Cabello, 60 (2014) e 313, e 321.
- [64] K. Nagamani, P. Prathaps, Y. Lingappa, R. W. Miles and K.T. R. Reddy, *Physics Procedia* 25 (2012) 137 – 142.
- [65] K. Nagamani, N. Revathi, P. Prathap, Y. Lingappa, K. T. Ramakrishna Reddy. *Current applied physics* 12 (2012) 380-384.
- [66] D. Amaranatha Reddy, G. Muradi, B. Poornaprakash, R. P. Vijayalakshmi, B. K. Reddy, *Applied surface science* 258 (2012) 5206 -5211.
- [67] G. Varughese, K. T. Usha, A. S. Kumar, *International Journal of Engineering science and Innovative Technology*, Volume 3, Issue 4, July 2014, Issn: 2319 – 5967.
- [68] R. Ashok. Kumar, K. Geetha and P. Prabukanthan, *International Journal of applied Science and Mathématiques*, Volume 2, Issu5, ISSN (online) :2394 – 2894.