

Mémoire de Master

Présenté par :

M^{lle} DJAOUD Nadjoua

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

Spécialité : Chimie des matériaux

Thème :

Déposition par la méthode de bain chimique
(CBD) des couches minces de ZnS et ZnS : Mn
sur différents substrats

Soutenu le :13/07/2022

Devant le jury composé de :

| Nom&Prénom | Département d'affiliation | Qualité |
|--|---------------------------|--------------|
| M ^{me} Belaid Sabrina | Chimie | Président |
| M ^{me} Imloul Tayakout | Chimie | Examineur |
| M ^{me} Talantikite-Touati Djahida | Chimie | Encadrant |
| M ^{me} Zellag Saliha | Physique | Co-Encadrant |

Remerciements

Ce travail de mémoire a été effectué au laboratoire de génie de l'environnement de l'université de Bejaia (UMB). Les caractérisations structurelles et optiques (UV- vis et IR) ont été effectuées au laboratoire de génie des procédés (UMB) et dans les laboratoires du département de chimie.

D'abord un remerciement tout particulier à M^{me} TOUATI.TALANTIKITE djahida, professeur à l'université de Bejaia, de m'avoir fait l'honneur de m'encadrer, et pour sa disponibilité, sa gentillesse et sa Contribution générale à l'élaboration de ce modeste travail, sans elle ce dernier N'aurait jamais vu le jour.

*Un grand merci pour la confiance qu'elle m'a confié.
J'adresse mes remerciements les plus sincères à M^r DRIS farid pour m'avoir aidé dans la partie expérimentale.*

Je remercie vivement M^{lle} TOUNSI Amel, M^{lle} HAMDY Dounia et M^{lle} KHALFI Romaisa doctorantes à l'université A.MIRA de Bejaïa, Pour leur disponibilité et leur aide.

Mes remerciements vont aussi aux membres de jury d'avoir accepté de présider et d'examiner ce travail.

Je tiens également à remercier toute l'équipe du laboratoire de génie de l'environnement.

Mes chaleureux remerciements vont aussi aux techniciens pour leur aide et leur gentillesse.

Dédicaces

*Mon premier remerciement va à **ALLAH** le tout puissant de m'avoir donné le courage et la volonté pour achever ce travail.*

Je dédie ce modeste travail, à la mémoire de mon cher grand père.

Ma grand mère que dieu me la garde.

Aux êtres les plus chers dans ma vie, ma mère et mon père qui m'ont encouragée et soutenue tout au long de ma vie.

A mes sœurs qui m'ont soutenue et aidée.

Une dédicace très spéciale A mes deux chers oncles.

A ma famille et mes ami(e)s.

Et enfin à tous ceux qui me sont proches et chers.

Sommaire

| | |
|---|----|
| Remerciement | |
| Liste des figures | |
| Liste des tableaux | |
| Introduction Générale..... | 1 |
| Chapitre I : Etude Bibliographique | 4 |
| I.1. Définition d'une couche mince..... | 5 |
| I.2. Intérêt des couches minces | 5 |
| I.3. Différentes techniques de dépôt des couches minces | 5 |
| I.4. La technique de dépôt par bain chimique (CBD) | 5 |
| I.4.1. Historique..... | 5 |
| I.4.2. Principe de la méthode CBD | 6 |
| I.4.3. Avantages de la méthode CBD | 7 |
| I.5. Les semi-conducteurs | 7 |
| I.5.1. Généralités | 7 |
| I.5.2. Les différents types de Semi-conducteurs | 9 |
| I.6. Les semi-conducteur II-VI..... | 12 |
| I.7. Structure de sulfure de zinc (ZnS) | 12 |
| I.7.1. Propriétés général de Sulfure de Zinc (ZnS) | 13 |
| I.7.2. Application du sulfure de Zinc (ZnS) | 15 |
| I.7.3. Les avantages principaux de sulfure de zinc (ZnS) | 15 |
| I.8. Les métaux de transition | 15 |
| Chapitre II : Procédure Expérimentale..... | 17 |
| II.1. Méthode de déposition par bain chimique (CBD)..... | 18 |
| II.1.1. Préparation des substrats | 18 |
| a. Choix des substrats | 18 |
| b. Nettoyage des substrats | 18 |
| II.1.2. Montages utilisés | 19 |
| II.2. Préparation des solutions et protocole expérimental | 20 |
| II.3. Techniques de caractérisations des films déposés de ZnS | 24 |
| II.3.1. Analyse par diffraction des rayons x (DRX) | 24 |
| II.3.2. La spectroscopie UV-Visible | 27 |
| II.3.3. Spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)..... | 30 |
| Chapitre III : Résultats et Discussions | 32 |
| III. 1. Diffraction des rayons X (DRX) | 33 |
| III.1.1 Analyse DRX des couches minces..... | 33 |
| III.1.2. Analyse DRX des poudres | 36 |
| III.2. Infrarouge à transformé de fourrier (IFTR) | 39 |

| | |
|---|----|
| III.3. Résultats de la spectroscopie UV-visible | 40 |
| Conclusion Générale | 47 |
| Références bibliographiques | 50 |
| Résumé..... | 53 |

Liste des figures

| | |
|---|----|
| Figure I.1. Schéma de classification de la technique de dépôt de couche mince..... | 6 |
| Figure I. 2. Dépôt des films de ZnS par bain chimique..... | 7 |
| Figure I.3. Schématisme du diagramme de bande d'un conducteur, semi-conducteur, isolant. | 8 |
| Figure I.4. (a) Semi-conducteur intrinsèque, (b) structure de bande de semi-conducteur intrinsèque | 9 |
| Figure I.5. (a) Dopage type, (b) structure de bande pour un semi-conducteur type n | 10 |
| Figure I.6. (a) Dopage type p, (b) structure de bande pour un semi-conducteur type p..... | 11 |
| Figure I.7. Structure blende du composé ZnS..... | 13 |
| Figure I.8. Structure wurtzite du composé ZnS..... | 14 |
| Figure I.9. Tableau des métaux de transition..... | 16 |
| Figure II.1. les lames de verre, de FTO et de quartz utilisées..... | 18 |
| Figure II.2. Les différentes étapes de la préparation de nos échantillons..... | 23 |
| Figure II.3. Schéma de diffraction de rayons X par une famille de plan (h k l), θ angle de bragg..... | 25 |
| Figure II.4. Schéma de principe d'un diffractomètre..... | 25 |
| Figure II.5. Diffractomètre utilisé pour la diffraction des rayons X..... | 25 |
| Figure II.6. Schéma représentant le principe d'un spectrophotomètre..... | 27 |
| Figure II.7. Appareil UV-visible utilisé pour la caractérisation des couches minces | 28 |
| Figure II.8. Méthode d'extrapolation à partir de la variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $(h\nu)$ pour la détermination du Gap..... | 29 |
| Figure II.9. Schéma de principe d'un spectrophotomètre infrarouge (IR)..... | 30 |
| Figure II.10. Appareil IR Affinity-1 utilisé pour la caractérisation des poudres récupérées par (CBD)..... | 31 |
| Figure III.1. Diffractogrammes des couches minces de ZnS pur déposées sur différents Substrats..... | 33 |
| Figure III.2. Diffractogrammes des couches minces ZnS :Mn déposées sur différents substrats | 34 |
| Figure III.3. Diffractogrammes de FTO vierge et des couches minces de ZnS pur et ZnS : Mn Déposées sur FTO..... | 35 |
| Figure III.4. Diffractogrammes des poudres ZnS pur..... | 37 |
| Figure III.5. Diffractogrammes des poudres ZnS : Mn..... | 38 |
| Figure III.6. Spectre IR des poudres de composition ZnS pur et ZnS : Mn..... | 40 |

| | |
|--|----|
| Figure III.7. Spectres de la transmittance en fonction de longueur d'onde pour ZnS pur dopée sur verre, quartz et FTO..... | 41 |
| Figure III.8. Spectres de la transmittance en fonction de longueur d'onde pour ZnS : Mn dopées sur verre, quartz et FTO..... | 41 |
| Figure III.9. Couches minces des composé ZnS pur (en bas) et ZnS dopé Mn (en haut), déposées sur verre (V), quartz (Q), et FTO..... | 42 |
| Figure III.10. Spectres de la transmittance en fonction de longueurs d'onde pour ZnS pur et ZnS : Mn de chaque substrat..... | 43 |
| Figure III.11. Spectres de l'absorbance en fonction de longueur d'onde pour ZnS pur et ZnS : Mn de chaque substart..... | 44 |
| Figure III.12. Courbes d'absorption en fonction de l'énergie $h\nu$ | 45 |

Liste des tableaux

| | |
|---|----|
| Tableau. II.1. différents masses pour les deux pourcentages..... | 22 |
| Tableau. II.2. Les Produits chimiques utilisés..... | 23 |
| Tableau. II.3. Conditions d'analyses utilisées sur l'appareil DRX pour notre échantillon... | 26 |
| Tableau. II.4. Les paramètres cristallographiques..... | 26 |
| Tableau. III.1. Paramètre (a), taille des cristallites (D), le volume (v) et la contrainte (ϵ) pour les couches minces ZnS pur et dopée Mn sur FTO..... | 36 |
| Tableau. III.2. Les paramètres de maille (a), la taille des grains (cristallites) (D), le volume (V) et les contraintes (ϵ) des poudres récupéré CBD ZnS pur sur les substrats..... | 38 |
| Tableau. III.3. Les paramètres de maille (a) et (c), la taille des cristallites (D), le volume (V) et les contraintes des poudres récupéré CBD ZnS pur sur les substrats..... | 39 |
| Tableau. III.4. Les longueurs d'ondes (λ) et l'énergie de gap (E_g) des couches minces par CBD ZnS pur et ZnS : Mn sur les différents substrats..... | 42 |
| Tableau. III.5. Valeurs du gap et des seuils d'absorptions..... | 46 |

Introduction Générale

Dans le domaine de la science des matériaux, les nanomatériaux semi-conducteurs II-VI manifestent un changement important et inhabituel de leurs propriétés lorsque leur taille se rapproche de celle des molécules (échelle nanométrique) [1, 2] ce qui les classe en catégorie intéressante de matériaux pour les applications optoélectroniques [3].

L'élaboration de couches minces a été le sujet d'intenses études durant près d'un siècle. A partir du XX^{ème} siècle, le domaine d'applications des couches minces s'est diversifié et a suscité beaucoup d'intérêt en microélectronique (écrans de télévision), en optique (les appareils de vision nocturne), en mécanique (réduire l'usure), en chimie, en thermique, en biologie, en micro et nanotechnologie, en magnétique et en décoration (revêtement) [4,5].

La modification de la surface d'un substrat est l'une des caractéristiques intéressantes des couches minces. Elle permet le couplage des propriétés du matériau de substrat aux propriétés du matériau de surface [6].

Plusieurs méthodes (chimiques et physique) ont été développées et perfectionnées. Le dépôt par bain chimique (CBD) est la technique qui fait l'objet de notre étude, en raison de sa facilité, son utilisation dans tous les domaines (recherche, industrie) et la bonne qualité des films obtenues par cette méthode [7,8].

Le sulfure de zinc (ZnS) est l'un des premiers semi-conducteurs II-VI de type n découverts avec des propriétés fondamentales intéressantes pour de nouvelles applications qui sont nombreuses et variées grâce à son large gap et une transmittance élevée dans le domaine du visible [9]. ZnS est utilisé dans plusieurs dispositifs d'optiques et de photonique [10] comme les diodes émettrices de lumière UV [11] et les dispositifs luminescents [12].

Dans ce travail, nous avons élaboré deux matériaux, ZnS pur et ZnS dopé Mn par la méthode CBD. Les couches minces ont été déposées sur trois substrats différents (le verre, le quartz et le FTO) et nous avons étudié les propriétés structurales et optiques des couches minces. Notre travail est réparti en trois chapitres :

- Le premier chapitre : En premier temps, nous avons défini la couche mince et son intérêt, et présenté quelques notions de base sur les semi-conducteurs ainsi que

des généralités et différentes propriétés du sulfure de Zinc, ses avantages et applications. Aussi, nous avons parlé des métaux de transition et leurs caractéristiques générales puisque le dopage de notre matériau s'est fait par du manganèse qui est un métal de transition.

- Le deuxième chapitre : est consacré aux préparations des substrats et du mode opératoire qu'on a utilisé pour la méthode de synthèse (CBD), et nous avons exploré les différentes techniques de caractérisation structurelles et optiques dont : la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie UV-Visible, la spectroscopie infrarouge (IR).
- Le troisième chapitre : regroupé les résultats de caractérisation des couches et des poudres du ZnS pur et ZnS dopé Mn obtenus par les méthodes citées dans le deuxième chapitre, ainsi que leurs discussions.
- Et pour terminer, nous présentons une conclusion générale résumant l'ensemble des résultats obtenus.

Chapitre I : Etude Bibliographique

I.1. Définition d'une couche mince

Une couche mince d'un matériau massif est une fine pellicule obtenue lorsqu'une matière est étalée sur une surface d'un support que l'on appelle « substrat ». L'épaisseur du matériau déposé est fortement réduite et s'exprime à l'échelle nanométrique [13].

Cette faible distance entre les deux surfaces limites (bidimensionnel) entraîne des modifications des propriétés physiques du matériau avec l'avantage de garder les propriétés massives des substrats. L'effet de bi dimensionnalité est inversement proportionnel à l'épaisseur de la couche. En revanche, cet effet perd son importance et le matériau retrouve les propriétés de l'état massif si l'épaisseur de la couche mince dépasse un certain seuil [6].

I.2. Intérêt des couches minces

On peut utiliser une couche mince pour ses propriétés spécifiques ou pour changer les propriétés d'un matériau massif.

Lorsqu'on fabrique une couche mince, on vise généralement à réaliser un ou plusieurs des points suivants :

- Retrouver les propriétés d'un matériau massif mais à une échelle beaucoup plus réduite.
- Changer les propriétés d'un substrat par l'intermédiaire du matériau déposé. Cette couche mince peut être composée du même matériau que celui du substrat ou d'un matériau complètement différent.
- Déposer sur des grandes surfaces.

I.3. Différentes techniques de dépôt des couches minces

Pour le dépôt des couches minces les méthodes utilisées peuvent être divisées en deux catégories basées sur la nature du processus, qui sont la voie chimique et la voie physique. La figure I.1. résume les méthodes de déposition les plus courantes [14].

I.4. La technique de dépôt par bain chimique (CBD)

I.4.1. Historique

La technique de dépôt par bain chimique (Chemical Bath Deposition ou CBD) est l'une des plus anciennes méthodes de dépositions. Elle a été utilisée dès 1835 pour le

dépôt de l'argent. En 1884, par la réaction entre la thiourée et le tartrate de plomb alcalin, des films de PbS ont été déposés sur une large série de substrats tels que la porcelaine, l'ébonite ou le fer. 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 des matériaux déposés par CBD a été progressivement étendue aux sulfures et séléniures de nombreux métaux, aux oxydes, et aussi à de nombreux composés ternaires.

Les premiers films semi-conducteurs de PbS, de CuS ou de SbS ont été obtenus par CBD à partir de solution contenant l'acétate de plomb $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb}$, Le sulfate de cuivre (CuSO_4) ou le tartrate d'antimoine $(\text{K}_2\text{Sb}_2\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_{12} \cdot 3\text{H}_2\text{O})$, déposés sur divers substrat[14].

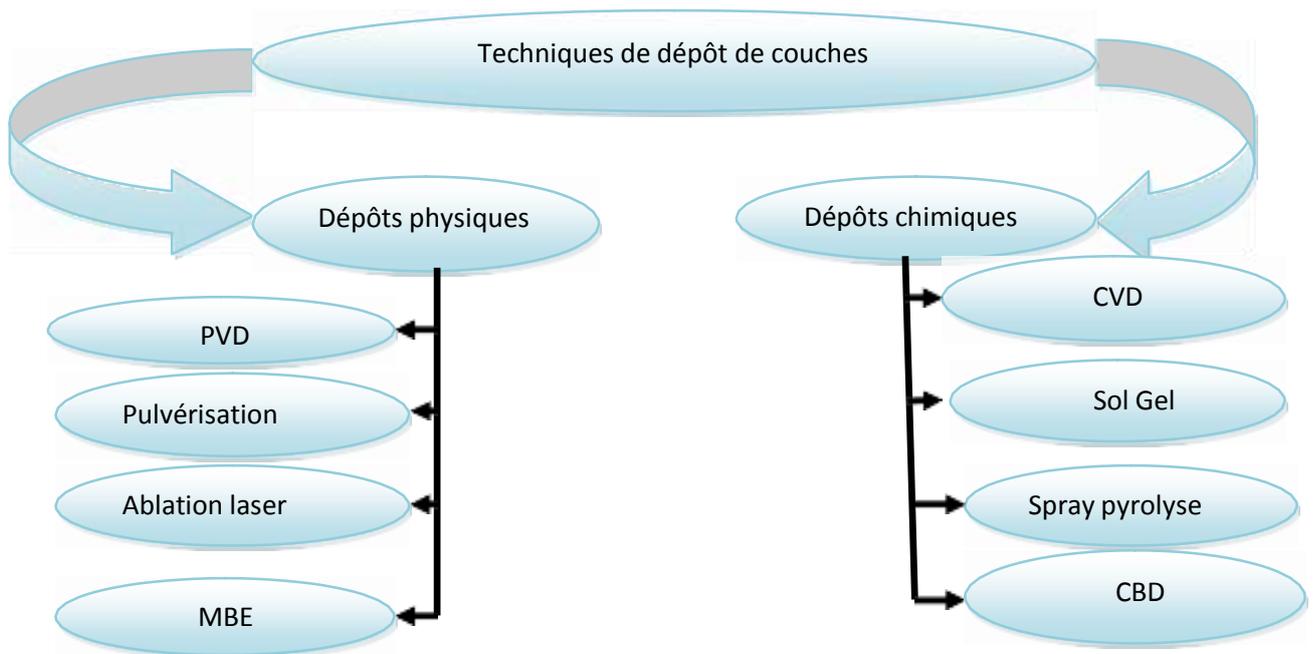


Figure I.1. Schéma de classification de la technique de dépôt de couche mince [14].

I.4.2. Principe de la méthode CBD

Cette technique est basée sur la précipitation du composé que l'on souhaite obtenir sur un substrat plongé dans la solution chimique contenant les précurseurs de la réaction de précipitation. Les réactions chimiques mettant en jeu les précurseurs dissous (solution aqueuse) ont généralement lieu à température modérée ($T < 100^\circ\text{C}$) [15].

Plusieurs travaux ont montré que le taux de réaction, le taux de dépôt, l'épaisseur de la couche et la vitesse de croissance des films déposés dans la CBD sont contrôlés par plusieurs paramètres tels que : la concentration des réactifs [16], le pH de la solution [9], la température et le temps de dépôt [7,8], la nature du substrat [17], la nature des réactifs [18] et la vitesse d'agitation [19]. Pour empêcher la précipitation des hydroxydes

métalliques dans la solution de dépôt, l'ion métallique doit être complexé. Le complexant ne doit pas être trop faible afin d'empêcher la précipitation en solution de l'hydroxyde, et pas trop fort pour ne pas empêcher le dépôt du film [20].



Figure I.2. Déposition des films de ZnS par bain chimique.

I.4.3. Avantages de la méthode CBD

- Une mise en œuvre facile.
- La méthode est peu coûteuse.
- Facile à utiliser à l'échelle industrielle.
- Permet d'obtenir un bon dépôt en termes d'homogénéité, d'adhérence et même de transparence.
- Obtention de matériaux stœchiométriques.
- Les faibles températures de dépôt (<100°C) donne un large choix pour le substrat, ainsi ca permet d'éviter l'oxydation et/ou la corrosion des substrats métalliques.
- La lenteur des réactions de la CBD qui prend jusqu'à plusieurs heures permet une meilleure orientation des cristallites [9].

I.5. Les semi-conducteurs

I.5.1. Généralités

Selon leurs propriétés électriques, les matériaux semi-conducteurs ont été classés en trois catégories : les conducteurs (métal), les semi-conducteurs et les isolants. Chaque matériau est caractérisé par la largeur de sa bande interdite appelé « Energie du Gap (Eg) » voir figure ci-dessous :

Avec : E_g : énergie de la bande interdite ; $E_g = E_c - E_v$.
 E_c, E_v : énergie de la bande de conduction et de valence respectivement.
 BC : bande de conduction.
 BV : bande de valence.

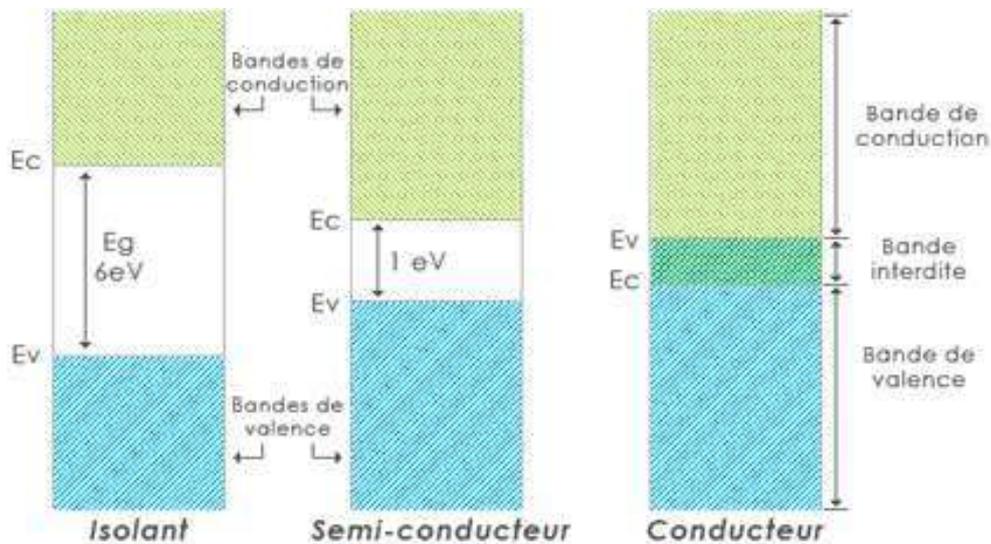


Figure I.3. Schématisation du diagramme de bande d'un Conducteur, Semi-conducteur, isolant.

- **Les conducteurs (métaux) :** sont des matériaux qui conduisent facilement le courant électrique. Leurs conductivités est importante et varient de 10^6 à 10^{12} Sm^{-1} [21]. La conduction dans ces matériaux est due aux électrons libres.
- **Les isolants :** sont composés d'une bande interdite très importante. Cette large bande rend le passage des électrons dans la bande de conduction très difficile, voir impossible [21]. Ces matériaux ne peuvent pas conduire l'électricité, la résistivité est très élevée. À $T=0 \text{ K}$, ce sont des isolants parfaits.
- **Les Semi-conducteurs :** sont caractérisés par une conductivité limitée et une bande interdite moyenne, leurs conductivités varie de 10^{-6} à 10^{+5} Sm^{-1} [21]. À haute température ($T > 0 \text{ K}$), l'élément devient semi-conducteur.

I.5.2. Les différents types de Semi-conducteurs

a. Semi-conducteurs intrinsèque (n=p)

On-dit qu'un matériau est semi-conducteur intrinsèque s'il est pur et très bien cristallisé, c'est-à-dire que ce matériau ne contient aucune impureté ou aucun défaut structurel [22].

Dans ce type de semi-conducteur, chaque atome est lié à ses quatre voisins par liaison covalente, et la couche externe semble comme saturé à huit électrons, tous les électrons participent aux liaisons ; le semi-conducteur se comporte comme un isolant. Si on augmente la température, on va apporter de l'énergie aux électrons, une partie de cette énergie va pouvoir être utilisée pour faire passer un certain nombre d'électrons depuis la bande de valence jusqu'à la bande de conduction laissant derrière eux des trous, qui à leurs tours captent des électrons de proches voisins formant une suite de recombinaisons de paire électrons- trous [21].

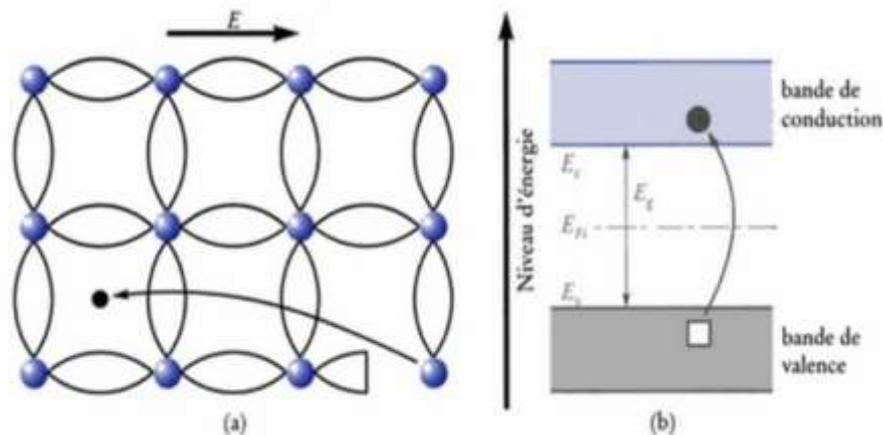


Figure I.4. (a) semi-conducteur intrinsèque, (b) structure de bande du semi-conducteur intrinsèque [23].

Dans les semi-conducteurs intrinsèques, la conductivité est assurée par le déplacement des électrons libres dans la bande de conduction et les trous dans la bande de valence.

La concentration des électrons ou des trous (porteurs de charges) [23] est donnée par :

$$n \cdot p = K_e \cdot e^{\frac{-\Delta H}{kT}} \quad (1)$$

$$n^2 = K_e * e^{\frac{-\Delta H}{KT}} \quad (2)$$

$$n = p = N^* e^{\frac{-\Delta H}{2KT}} \quad (3)$$

Avec :

n : nombre d'électrons libres.

N : nombre de niveaux occupés dans la bande de conduction.

K : constante de Boltzmann ($k=1,380510^{-23}JK^{-1}$).

T : la température (°C).

ΔH : enthalpie libre de formation.

p : le nombre de trous par unité de volume dans la bande de valence.

b. Semi-conducteur extrinsèque (n ≠ p)

Un semi-conducteur est dit extrinsèque s'il comporte un taux d'impuretés très grand par rapport à celui du semi-conducteur intrinsèque qui conduit à une modification de ses propriétés électriques [23,24].

Selon la nature du dopant introduit dans le réseau cristallin, on distingue deux modes de dopage. L'un qui favorise la création d'électrons (semi-conducteurs type n), l'autre qui crée un trou et on parle alors de semi-conducteurs type p [23].

- **Semi-conducteur de type n (donneur)**

On obtient ce type de semi-conducteur en introduisant un défaut de type donneur dans la structure du matériau, ce qui conduit à un excès d'électrons dans la bande de conduction. Les électrons sont alors les porteurs majoritaires. Le niveau de fermi est dans ce cas là proche de la bande de conduction [24].

La densité d'électrons dans la bande de conduction dans un matériau de ce type est donnée par l'expression suivante :

$$N = \sqrt{\frac{N_c - N_b}{2}} \exp - \frac{E_c - E_d}{2K_b T} \quad (4)$$

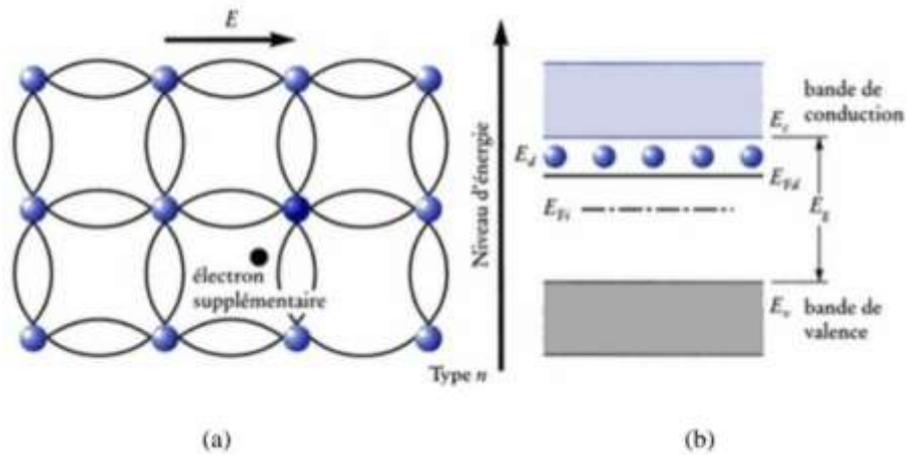


Figure I.5. (a) dopage type n, (b) structure de bande pour un semi-conducteur type n [23].

- **Semi-conducteur de type p (accepteur)**

Ce type de semi-conducteur est obtenu en introduisant un dopant de type accepteur dans la structure du matériau, ce qui conduit à un excès de trous dans la bande de valence. Les trous sont alors les porteurs majoritaires. Le niveau de Fermi est dans ce cas proche de la bande de valence [25].

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

$$P = \sqrt{\frac{N_v - N_e}{2}} \exp \left(-\frac{E_a - E_v}{2K_b T} \right) \quad (5)$$

Avec :

N_c : nombre d'état occupé dans la bande de conduction.

N_d : nombre d'état donneur dans la bande interdite.

N_v : nombre d'état receveur dans la bande de valence.

E_c : énergie la plus basse dans la bande de conduction (BC).

E_d : énergie de l'état donneur.

E_a : énergie de l'état accepteur.

E_v : énergie la plus haute dans la bande de valence (BC).

K_d : constante de Boltzmann.

T : Température absolue (K).

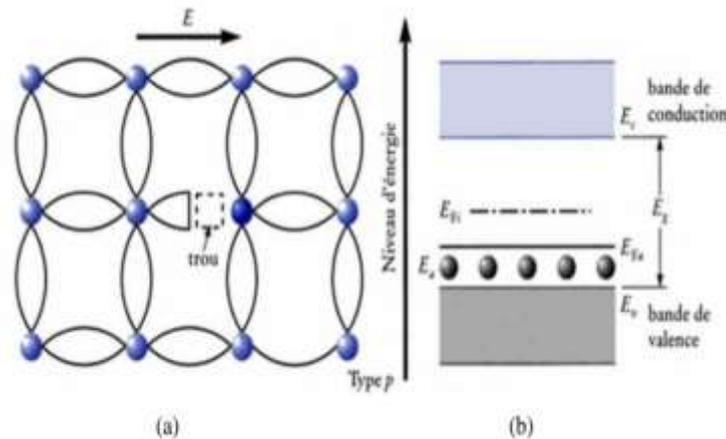


Figure I.6. (a) dopage type p, (b) structure de bande pour un semi-conducteur type p [23].

I.6. Les semi-conducteur II-VI

Les composés II-VI sont des semi conducteurs à gap direct avec une bande interdite assez large, en général, supérieure à 2eV [26].

Ils ont des propriétés électroniques et optoélectronique très importantes, avec une stabilité chimique élevée, des coefficients d'absorption, une énergie de liaison significative et des applications respectueuses de l'environnement [26].

Les semi-conducteurs II-VI sont constitués par l'association d'un élément de la colonne II avec un élément de la colonne VI de la classification périodique de Mendeleïev.

Un matériau II-VI comportera donc des liaisons hybrides de type sp^3 ou chaque cation (élément II) se trouve dans un environnement tétraédrique d'anions (élément VI) et inversement. Ces liaisons sont polaires, avec un caractère intermédiaire entre la liaison ionique et la liaison covalente [25].

I.7. Structure de sulfure de zinc (ZnS)

Le sulfure de zinc, de formule chimique ZnS, contient des cations de zinc et des anions de sulfure en proportion stœchiométrique. Le ZnS est modérément dur cassant et lourd. ZnS est un semi-conducteur optique binaire de type II-VI qui se présente à l'état solide sous la forme de deux variétés allotropiques : structure blende (ZB) (Cubique) et wurtzite (WZ) (hexagonale) [25].

Le ZnS est un semi conducteur à large gap, 3,68 eV .Son indice de réfraction et sa transmittance dans la gamme visible sont élevés [27].

I.7.1. Propriétés général de Sulfure de Zinc (ZnS)

➤ Propriétés cristallographiques

Les semi-conducteurs de la famille II-VI cristallisent dans deux structures possibles. A température ambiante, la structure est cubique. Elle est appelée structure blende ou sphalérite. Le mot blende provient du mot allemand blenden, alors que le mot de sphalérite vient du grec sphaleros. A haute température, le ZnS cristallise dans une structure hexagonale, que l'on appelle wurtzite. La transition de phase Blende-wurtzite se fait à 1290K.

• La structure blende (cubique)

Le réseau de ZnS blende ou sphalérite est cubique, de paramètre de maille $a=b=c=5,409 \text{ \AA}$. Cette structure est stable au-dessous de 1290K et elle est formée par deux sous réseaux cubiques à faces centrées, l'un de Zn^{2+} l'autre de S^{2-} , décalés l'un par rapport à l'autre d'un quart le long de la diagonale principale de la maille élémentaire. Le sulfure de zinc appartient au Groupe spatial F43m et comporte quatre molécules ZnS [25].

La distance d'équilibre cation-anion est donnée par :

$$R_c + R_a = \frac{\sqrt{3}}{4} * a = 2,343 \text{ \AA} \quad (6)$$

Les atomes occupent des positions définies par les cordonnées :

$\text{Zn}^{2+} (\text{S}^{2-})$: $(0, 0, 0)$; $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$; $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$; $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$. (positions CFC).

$\text{S}^{2-} (\text{Zn}^{2+})$: $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$; $(\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4})$; $(\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4})$; $(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4})$. (positions sites tétraédriques).

Le réseau cristallin de la structure Zinc-blende est présenté dans la figure I.7.

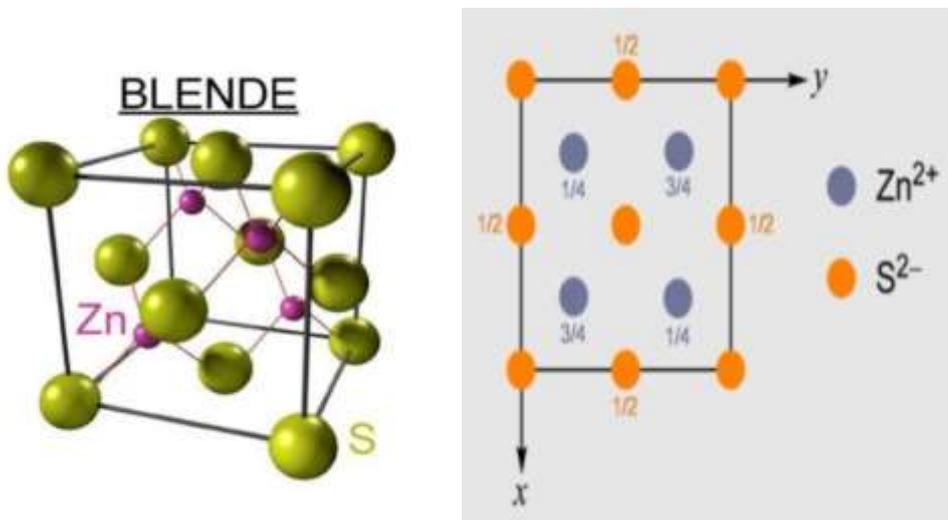


Figure I.7. Structure blende du composé ZnS [28].

• **La structure wurtzite (hexagonale)**

Le réseau de ZnS wurtzite est hexagonal, de paramètres de maille $a = b = 3,812 \text{ \AA}$ et $c = 18,69 \text{ \AA}$. La structure est obtenue par la combinaison entre deux mailles hexagonales l'une par rapport à Zn^{2+} l'autre par rapport à S^{2-} décalée par rapport à l'autre de $3/8$ de c . La wurtzite appartient au Groupe spatial $P6_3mc$ [25]. La distance d'équilibre cation-anion est donnée par :

$$R_c + R_a = \frac{3}{8} c \quad (7)$$

Avec : $\frac{c}{a} = 4,90 \quad (8)$

Les ions sont aux positions :

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

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

Le réseau cristallin de la structure Zinc-wurtzite est présenté dans la figure I.8.

➤ **Propriétés électriques**

En général, le ZnS est classé dans la famille des semi-conducteurs de type n, cette classification a pour raison la déviation par rapport à la stœchiométrie (ou défauts dans la structure) qui peut être due aux lacunes d'anions ou à l'excès de cations en positions interstitielles. Ce type de semi-conducteur a une conductivité non négligeable qui est due à la forte concentration en porteurs de charge (électrons) [24].

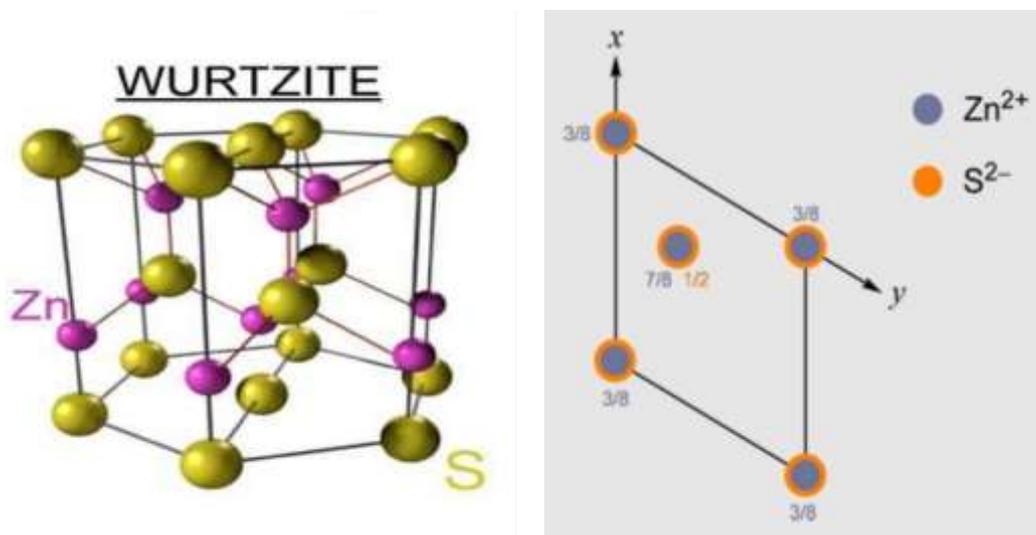


Figure I.8. Structure wurtzite du composé ZnS [28].

➤ Propriétés optiques

Le sulfure de zinc (ZnS) est un semi-conducteur à gap direct, la transparence optique de ce matériau constitue dans les régions visibles et proche de l'infrarouge du spectre solaire (visible) est une conséquence de son large gap ($E_g = 3,65\text{eV}$) [27], le seuil fondamental d'absorption de ZnS se situe dans l'ultraviolet. ZnS est transparent au-dessous du niveau de l'absorption à presque 340 nm, bien qu'il soit possible de trouver quelques absorptions qui commencent entre 400 et 440 nm. Ces indices s'étalent avec sa transparence élevée, ce qui rend proche de l'idéal comme un antireflet [24].

I.7.2. Application du sulfure de Zinc (ZnS)

Le sulfure de zinc présente un ensemble de propriétés physico-chimiques susceptibles d'avoir un grand nombre d'applications notamment :

- Cellules solaires [5].
- Détecteurs de métaux lourds [29].
- Afficheur industriel [30].
- Applications Optoélectroniques [31].
- Des dispositifs électroluminescents et photo-luminescents [32].
- Photo catalyse [33].
- Application magnétique et luminescente [10].

I.7.3. Les avantages principaux de sulfure de zinc (ZnS)

- Bonne stabilité thermique.
- Haute mobilité électronique.
- Haute constante diélectrique.
- Indice de réfraction élevé.
- Non toxique pour l'environnement, bas coût et abondance [9].

I.8. Les métaux de transition

Les métaux de transition ont été appelés ainsi parce qu'ils semblent assumer la transition entre les éléments à caractères métalliques très prononcés (groupes IA et IIA) et les non-métaux (groupes IIIA-VIIA). Dans le tableau de Mendeleïev, ils constituent un pont entre les deux classes d'éléments.

Classification des éléments chimiques. Le tableau périodique est divisé en groupes et périodes, avec des étiquettes pour les principales familles d'éléments.

| IA | IIA | IIIB | IVB | VB | VIB | VII B | VIII | VIIIB | IX | X | XIA | IIA | VA | VIA | VIIA | VIIIA |
|-------------|-----|------|-----|----|-----|-------|------|-------|----|-----|-----|-----|----|-----|------|-------|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 |
| Li | Be | Sc | Ti | V | Cr | Mn | Fe | Co | Ni | Cu | Zn | Al | Ga | In | Sn | Pb |
| Na | Mg | Y | Zr | Nb | Mo | Tc | Ru | Rh | Pd | Ag | Cd | Tl | Pb | Bi | | |
| K | Ca | Hf | Ta | W | Re | Os | Ir | Pt | Au | Hg | | | | | | |
| Rb | Sr | Rf | Db | Sg | Bh | Hs | Mt | Ds | Rg | Uub | | | | | | |
| Cs | Ba | * | | | | | | | | | | | | | | |
| Fr | Ra | ** | | | | | | | | | | | | | | |
| lanthanides | | La | Ce | Pr | Nd | Pm | Sm | Eu | Gd | Tb | Dy | Ho | Er | Tm | Yb | Lu |
| actinides | | Ac | Th | Pa | U | Np | Pu | Am | Cm | Bk | Cf | Es | Fm | Md | No | Lr |

Figure I.9. Classification des éléments chimiques.

La caractéristique principale des métaux de transition est de présenter des orbitales d insaturées en électrons. Les 5 orbitales d se remplissent progressivement par acquisition de 1 à 10 électrons, selon la règle de Hund.

I.8.1. Caractéristiques générales

Les métaux de transition possèdent des propriétés intéressantes pour l'industrie, la construction et la vie quotidienne :

- Ils sont beaucoup plus rigides que les métaux du groupe I et II.
- Ce sont de bons conducteurs thermiques et électriques.
- Ils peuvent former des alliages entre eux.
- On utilise rarement ces métaux sous forme pure.
- Ils ont une vitesse d'oxydation modérée à l'air libre.

On distingue deux familles parmi les métaux de transition :

- **Les métaux nobles** : leur énergie de première ionisation est inférieure à celle de l'hydrogène. Cela signifie qu'ils s'oxydent difficilement et se lient rarement à d'autres éléments. Ces éléments sont souvent rares, et donc chers (or, argent, platine et le palladium).

- **Les métaux non-nobles** : leur énergie de première ionisation est inférieure à celle de l'hydrogène. Ils s'oxydent à l'air libre plus facilement que les métaux nobles. ;

Chapitre II : Procédure Expérimentale

II.1. Méthode de dépôt par bain chimique (CBD)

II.1.1. Préparation des substrats

a. Choix des substrats

Avant d'effectuer le dépôt de films de ZnS, une étape assez importante est recommandée, qui réside dans le choix des substrats et qui est basée sur:

- La bonne adhérence couche-substrat.
- L'adoption aux caractérisations optiques des substrats.
- Les propriétés des substrats.
- La transparence des substrats.
- Dans le cadre de ce travail, La réalisation des couches de sulfure de zinc (ZnS) purs et dopées a été effectuée sur différents substrats (Verre, Quartz, FTO), afin d'étudier l'influence de la nature du substrat sur la couche mince.

Pour tout les surfaces des substrats, on a utilisé des lames de format (40*10*1) mm.

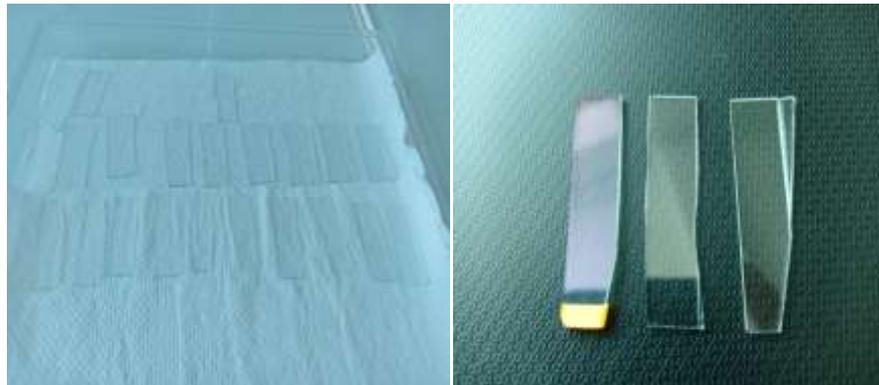


Figure II.1. Les lames de verre, de fto et de quartz utilisées.

b. Nettoyage des substrats

Le nettoyage de ces substrats est aussi une étape cruciale pour assurer un bon dépôt et une bonne qualité de film. Pour cela nos substrats ont subi un protocole de nettoyage afin d'éliminer toute trace de graisse et de poussière susceptible de contaminer le dépôt et vérifier à l'œil que la surface du substrat ne comporte ni rayures ni défaut de planéité afin d'obtenir une bonne adhérence du dépôt sur le substrat. Notre procédé de nettoyage comporte :

- Immersion des substrats dans un bain d'acide dilué (HCl) pendant (T = 24h).
- Nettoyage des substrats avec du savon liquide (détergeant).

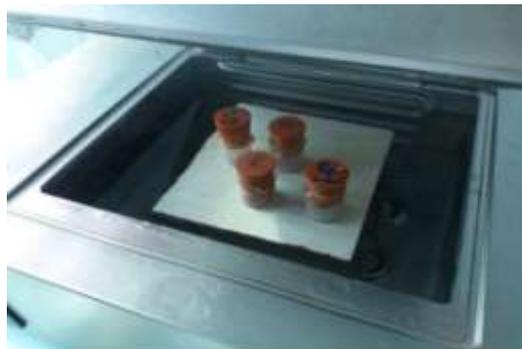
- Rinçage des substrats avec l'eau distillée.
- Nettoyage des substrats avec l'éthanol dans un bain ultrason pendant 10 min.
- Rinçage des substrats avec l'eau distillée.
- Lavage des substrats dans l'acétone dans un bain ultrason pour éliminer les traces de graisse et d'impuretés accrochées à la surface.
- Et enfin, séchage à l'air sec. On évite de toucher la surface des substrats, pour éviter toute contamination.

II.1.2. Montages utilisés

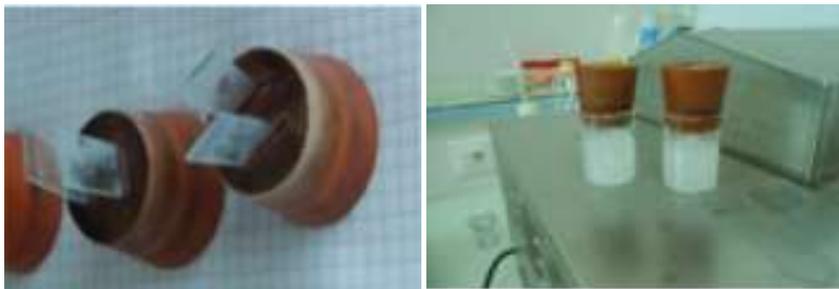
- **Bain à ultrasons :** la propreté des substrats est une étape cruciale pour un bon dépôt de l'échantillon. Pour cela, on immerge ces substrats dans des tubes en plastiques remplis d'éthanol puis de l'acétone et qui sont mis dans le bain à ultrason afin d'éliminer toute trace de graisse et d'impuretés accrochés à la surface des substrats.



- **Bain chimique:** le liquide chauffé à basse température dans lequel on met un bécher contenant les précurseurs qu'on veut déposer. Cette faible température permet une libération lente des ions Zn^{2+} et S^{2-} dans la solution qui assure une croissance uniforme du film.



- **Bouchons en caoutchouc** : ils sont utilisés pour fermer les béchers afin d'empêcher l'introduction de l'air à l'intérieur de la solution.



- **barreau magnétique** : permet d'homogénéiser le mélange, et qui est utilisé ainsi de préparer des solutions à partir des composés difficilement solubles. Utile pour les agitations qui durent longtemps.



II.2. Préparation des solutions et protocole expérimental

Pour préparer les solutions, on utilise l'acétate de zinc dihydraté ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) comme source d'ion de zinc (Zn^{2+}), la thiouré ($\text{SC}(\text{NH}_2)_2$) comme source de soufre (S^{2-}), et comme complexant on a utilisé l'ammoniaque (NH_4OH).

- **Préparation de ZnS Pur**

Pour la préparation de ZnS, on introduit dans un bécher de 20 ml sous agitation jusqu'à dissolution complète des précurseurs :

- ($n = 0,006 \text{ mol}$) d'acétate de zinc ($C = 0,5\text{M}$) dans 10ml d'eau distillée.
- ($n = 0,01 \text{ mol}$) de thiourée ($C = 1\text{M}$) dans 10ml d'eau distillée.
- Quelques gouttes d'ammoniaque (NH_4OH).

Les masses utilisées sont calculées par la relation suivante :

$$n = c.v \quad ; \quad n = \frac{m}{M} \quad (9)$$

Avec :

$$m = \frac{C \cdot V \cdot M}{1000} \quad (10)$$

m (g) : la masse d'acétate de zinc.

C (mol/l) : la concentration de la solution l'acétate de zinc.

V(l) : le volume de la solution l'acétate de zinc.

M (g/mol) : la masse molaire de l'acétate de zinc.

- **Mode opératoire**

Au départ, dans un bécher, on met 1,09625g d'acétate de zinc dans 10 ml d'eau distillée, et dans un autre bécher, on met 0,7612g de thiourée dans 10 ml d'eau distillée, on les fait dissoudre à l'aide d'un agitateur jusqu'à dissolution complète.

Ensuite, toujours sous agitation, on rajoute à la solution d'acétate de zinc quelques goutte d'ammoniaque, la solution devient blanchâtre, on mesure le pH de la solution .puis, on verse à la solution 10 ml de thiourée.

Le bécher est fermé à l'aide d'un bouchon en caoutchouc (afin d'éviter l'oxydation de l'air et l'évaporation de la solution lors du chauffage) sur lequel on place deux lames en verre de même démentions qui sont complètement immergées dans la solution. On immerge le bécher dans un bain marie chauffé à 90°C pendant 4h.

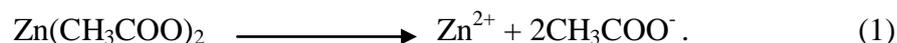
Les substrats sont ensuite rincés à l'eau distillée et séchée à l'air libre.

- le même mode opératoire pour les deux autres substrats (Quartz et FTO).

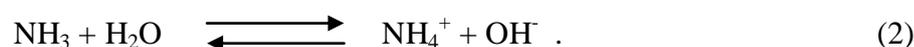
- **Mécanisme réactionnel**

La formation de ZnS se fait à partir de plusieurs réactions intermédiaires [34]:

- L'acétate de zinc se dissocie suivant la réaction:



- La dissociation de l'ammoniac dans l'eau donne la réaction :



- Les ions Zn^{2+} vont réagir avec le complexant NH_3 :



- La thiourée $SC(NH_2)_2$ en milieu alcalin va réagir avec les ions OH^- pour libérer les ions sulfure S^{2-} suivant les réactions :



- La réaction globale pour le processus est :



- **Préparation de ZnS dopé**

Pour la solution ZnS dopé Mn, on suit le même protocole que celui de ZnS pur pour les trois substrats, sauf pour les masses d'acétate de zinc et le manganèse.

Les masses d'acétate et des dopants sont calculées à partir de :

$$\boxed{(1-X) \cdot m_{\text{acétate de zinc}}} \quad \text{Et} \quad \boxed{X \cdot m_{\text{oxyde de manganèse}}}$$

Avec : $X = 0\%$ et $X = 4\%$

Ci-dessous, les masses des différents éléments pour chaque composition :

ZnS et $Zn_{0,96} Mn_{0,04} S$

Tableau II.1 représente les masse de nos échantillon, le tableau II.2 représente les produit utilisée.

Tableau II.1. différents masses pour les deux pourcentages.

| Composition X (%) | (1-X) Zn (g) | (X)Mn (g) | S (g) |
|-------------------|--------------|-----------|--------|
| 0 % | 1,09625 | 0 | 0,7612 |
| 4% | 1,05364 | 0,04901 | 0,7612 |

Tableau II.2. Les produits chimiques utilisés.

| Produits utilisés | Formules Chimiques | M (g/mol) | Concentrations | Fabricant |
|---------------------------|--------------------|-----------|----------------|---------------------|
| Acétate de Zinc dihydraté | $Zn (CH_3COO)_2$ | 219,25 | 0,5M | BIOCHEM-CHEMOPHARMA |
| Thiourée | $SC (NH_2)_2$ | 76,12 | 1M | SIGMA-ALDRICH |
| L'ammoniaque | NH_4OH | 35,04 | Quelque goutte | BIOCHEM-CHEMOPHARMA |

La figure II.2 présente les différentes étapes de la préparation de nos échantillons ZnS pur et ZnS dopé Mn.



Figure II.2. Les différentes étapes de la préparation de nos échantillons.

II .3. Techniques de caractérisations des films déposés de ZnS

Après le dépôt, les couches minces de ZnS ont été caractérisées par les méthodes de caractérisation structurales (DRX) et les méthodes de caractérisation optiques (UV-visible, IR) :

II.3.1. Analyse par diffraction des rayons x (DRX)

C'est une technique de base de la caractérisation des matériaux. La diffraction des rayons X permet la détermination des phases d'un solide. Cette technique offre aussi la possibilité de donner une information sur la cristallinité du matériau analysé, cette dernière est quantifiée par mesure des hauteurs (intensité) des pics. L'analyse par DRX nous donne la possibilité d'accéder aux informations recherchées suivantes :

- Paramètres de maille (a).
- degré de cristallinité.
- taille des cristallites (D).
- contrainte (ϵ).

Un diffractomètre à rayons X est composé de trois éléments principaux :

- Une source de rayons X.
- Un détecteur d'intensité du faisceau diffracté.
- Un goniomètre (porte un substrat) placé au centre.

Cette méthode est basée sur l'envoi d'un faisceau de rayons X de longueur d'onde λ sous un angle θ la surface d'un cristal (qui contient un ensemble de plans (hkl)), suivant la loi de Bragg :

$$n \lambda = 2d_{hkl} \sin \Theta \quad (11)$$

Avec :

n : Ordre de la réflexion.

λ : Longueur d'onde du faisceau de rayons X.

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

θ : Angle de diffraction du RX sur la surface du matériau étudié.

hkl : Indice de Miller.

Les figures II.3 et II.4. Donnent le schéma de diffraction et le schéma de principe d'un diffractomètre.

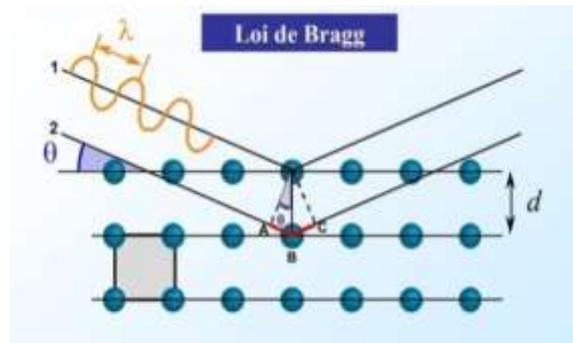


Figure II.3. Schéma de diffraction de rayons X par une famille de plan (h k l), θ angle de Bragg [25].

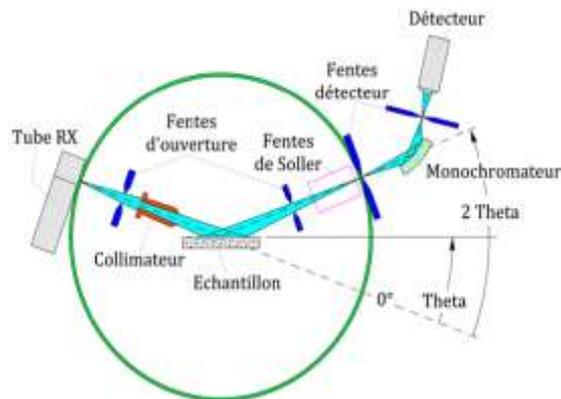


Figure II.4. Schéma de principe d'un diffractomètre [25].

Nos analyses ont été faites par un diffractomètre de type X'pert Pro Panalytical (Fig.II.5), opérant à 45volt, à partir d'une source de radiation CuK_α de longueur d'onde $\lambda = 1,54051\text{Å}$.



Figure II.5. Diffractomètre utilisé pour la diffraction des rayons X.

Le tableau. II.3. donne les conditions expérimentales utilisées pour l'analyse DRX.

Le tableau. II.4. résume les formules utilisés pour le calcul du paramètre du maille, du volume, la taille des cristallites et de la contrainte.

Tableau. II.3. Conditions d'analyses utilisées sur l'appareil DRX pour notre échantillon.

| | Les couches minces | Les poudres |
|-----------------|---|--|
| Le verre | 2θ = 20°-70° Le temps par pas : 0,016 s Mode gonion | 2θ = 10°- 80° Le pas = 0,016 s Mode gonion |
| Le Quartz + FTO | 2θ = 20°-70° Mode rasant : fixé à 2° | 2θ = 20°-70° Mode rasant |

Tableau. II.4. Les paramètres cristallographiques.

| Le type | Structure blende |
|------------------------------------|---|
| Le paramètre de maille a (nm) | $a = d * \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$ |
| La taille de la cristallite D (nm) | $D = \frac{A*\lambda}{\beta*\cos \theta}$ |
| La contrainte ε(%) | $\varepsilon = \frac{\beta \cos \theta}{4}$ |
| Le volume V (nm ³) | $V = a^3$ |

Avec :

A : Constante est égale à 0,9

D : désigne la taille des cristallites.

ε : La contrainte exprime.

β : La largeur à mi-hauteur exprimé en radian.

θ: La position du pic de diffraction considéré en degré.

d (h k l) : distance inter- réticulaire caractérisant la famille de plan.

II.3.2. La spectroscopie UV-Visible

La spectroscopie UV-visible est une méthode d'analyse dont l'intervalle comprise entre 190 nm et 1100 nm avec un domaine qui est divisé en trois plages de longueurs d'onde appelées :

proche UV (190-400 nm), visible (400-700 nm) et proche infrarouge (700-1100 nm), elle permet de déterminer : l'épaisseur des films, le seuil d'absorption optique, le coefficient d'absorption, l'énergie du gap (la largeur de la bande interdite), l'indice de réfraction.

Le principe de cette technique est basé sur l'interaction des radiations lumineuses (UV ou visible) émise avec l'échantillon à analyser. Une partie du faisceau incident sera absorbée par l'échantillon et le reste sera transmis. Lorsqu'une substance absorbe de la lumière dans le domaine de l'ultraviolet et du visible, l'énergie absorbée provoque des perturbations dans la structure électronique des atomes, ions ou molécules à cause de l'énergie absorbée par un ou plusieurs électrons. Ces derniers passent d'un niveau de basse énergie à un niveau de plus haute énergie. Ces transitions électroniques se font dans le domaine du visible, de 350 nm à 800 nm et de l'ultra-violet entre 200 nm et 350 nm. Le principe de fonctionnement d'un spectrophotomètre est représenté sur la (figure II.6).

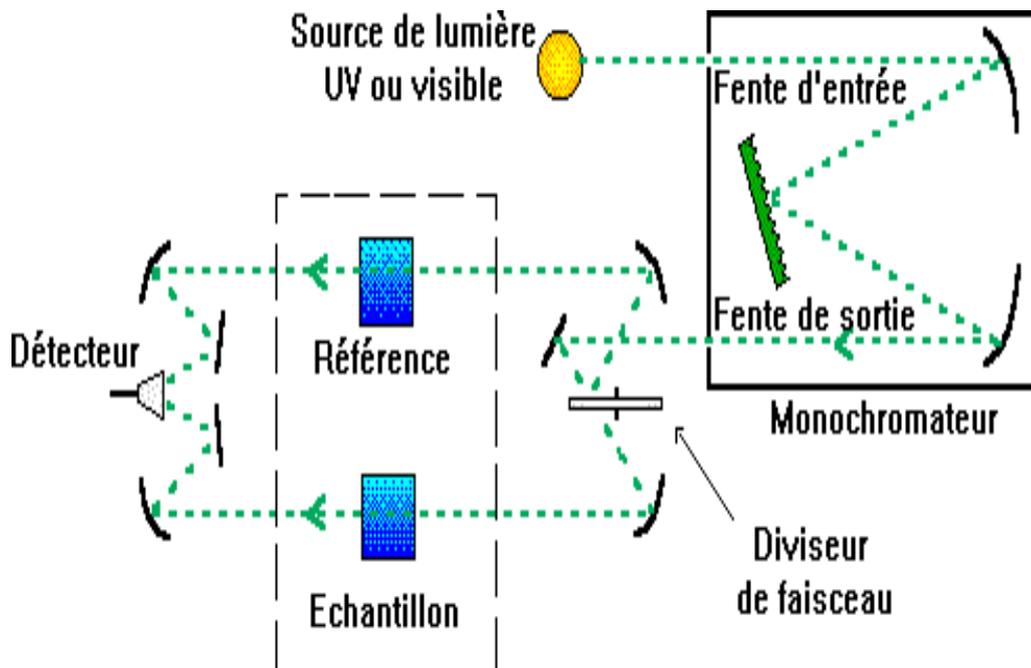


Figure II.6. Schéma représentant le principe d'un spectrophotomètre [35].

Dans notre cas, on a utilisé pour la caractérisation optique des matériaux élaborés (transmittance, absorbance) un spectrophotomètre à double faisceaux d'une marque SHIMADZU UV 1800. La figure ci-dessous (Figure II.7) représente le spectrophotomètre utilisé pour la caractérisation.



Fig. II.7. Appareil UV-visible utilisé pour la caractérisation.

➤ **La loi de l'absorbance de la lumière**

a. La loi de beer-Lambert

$$A = -\log(T) = -\log \frac{I}{I_0} = \epsilon l C \quad (12)$$

Avec :

A : absorbance.

T (%) : est la transmission avec $T = (I/I_0)$.

I: est l'intensité après passage à travers la cuve contenant la solution (intensité, transmise).

I_0 : est l'intensité de la lumière incidente.

ϵ : est le coefficient d'extinction molaire ; c'est une caractéristique de la substance étudiée à une longueur d'onde donnée. Si C est la molarité, ϵ est en $L.mol^{-1}.cm^{-1}$.

b. Le coefficient d'absorption

Pour calculer le coefficient d'absorption, nous avons utilisé la formule de Bouguer-Lambert Beer.

$$T = e^{-\alpha \cdot d} \tag{13}$$

T (%) : La transmission.

α : Coefficient d'absorption molaire (en cm^{-1}).

d : épaisseur de la couche (en nm).

Si l'épaisseur de la couche est connue on peut déterminer le coefficient par cette relation.

$$\alpha = \left(\frac{1}{d}\right) \ln\left(\frac{100}{T}\right) \tag{14}$$

Détermination de gap optique

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

$$(\alpha h\nu)^{1/2} = B (h\nu - E_g) \tag{15}$$

Avec :

B : Constante.

E_g : Gap optique en (eV).

$h\nu$: l'énergie d'un photon.

Ainsi, si l'on trace $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie $h\nu$, et en prolongeant la partie linéaire de $(\alpha h\nu)^2$ jusqu'à l'axe des abscisses, l'intersection de la tangente à cette partie linéaire avec l'axe d'énergie ($h\nu$) nous donne graphiquement la valeur de E_g (Figure II.8).

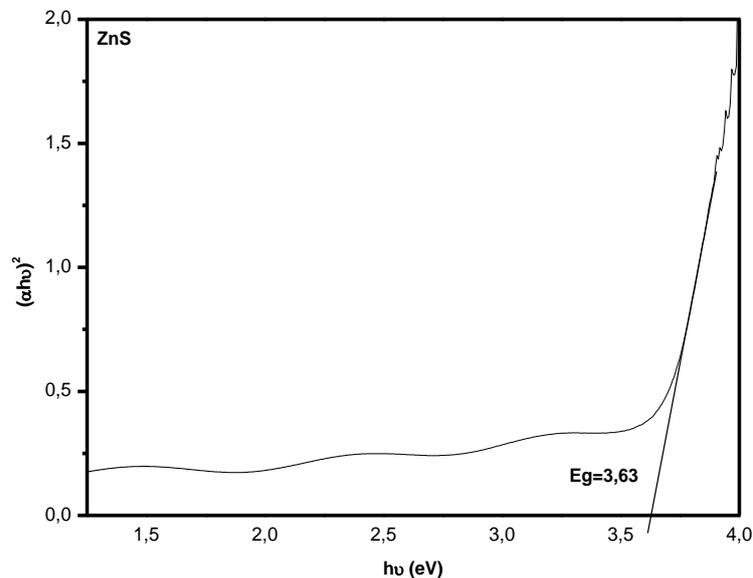


Figure II.8. variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de ($h\nu$) pour la détermination du Gap.

II.3.3. Spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)

La spectroscopie IR donne des informations qualitatives et quantitatives. Elle est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet d'effectuer l'identification des fonctions chimiques présentes dans le matériau à travers la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques. Lorsque la longueur d'onde du faisceau émis est proche de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière absorbe le rayonnement impliquant une diminution de l'intensité réfléchié ou transmise, de ce fait, l'énergie du rayonnement IR se retrouve diminuée après l'interaction conduisant à l'apparition d'une bande d'absorption à cette fréquence. Le schéma de principe d'un spectrophotomètre est représenté sur la figure II.9.

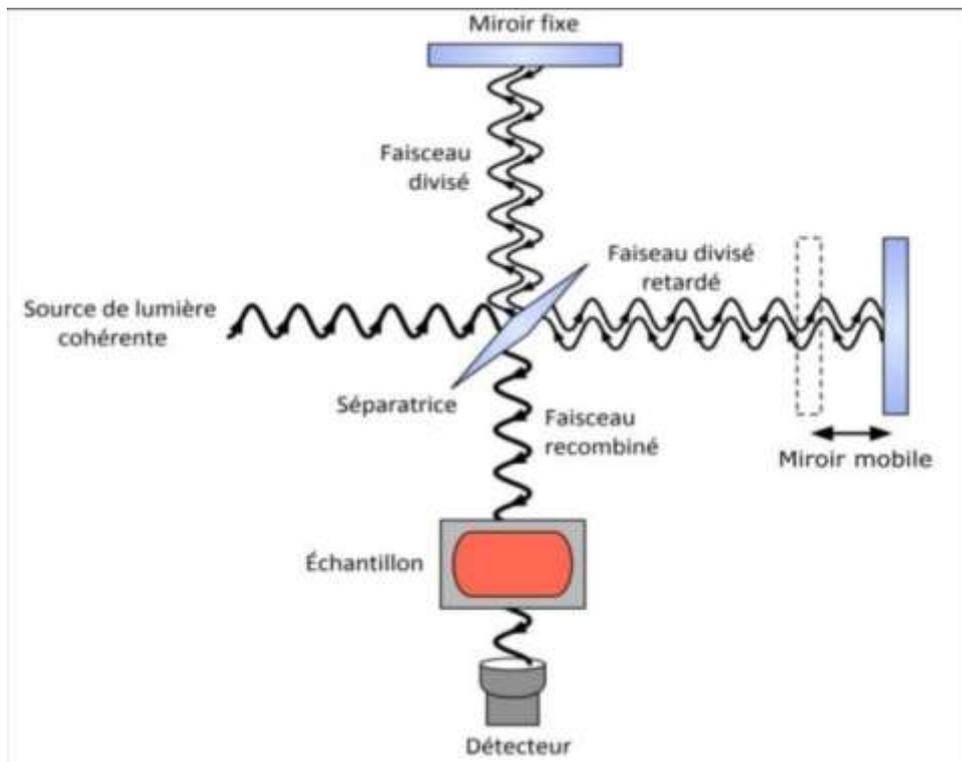


Figure II.9. schéma de principe d'un spectrophotomètre infrarouge (IR).

Dans ce travail, nous avons utilisé un Spectrophotomètre IR Affinity-1 de marque SHIMADZU (figure II.10), dont la gamme spectrale est dans l'intervalle $[400-4000 \text{ cm}^{-1}]$.



Figure II.10. Appareil IR Affinity-1 utilisé pour la caractérisation des poudres récupérées par CBD.

Chapitre III : Résultats et Discussions

III. 1. Diffraction des rayons X (DRX)

III.1.1 Analyse DRX des couches minces

Les figures. III.1 et III. 2. illustrent les diffractogrammes des couches minces de ZnS Pur et ZnS dopé Mn déposées sur les différents substrats (Verre, Quartz, FTO) élaborées par la méthode CBD à $T = 90\text{ }^{\circ}\text{C}$ et déposé pendant 4h. L'analyse effectuée sur les couches minces déposées sur le verre et le quartz montrent des spectres amorphes. Certains auteurs expliquent ce comportement par le fait que les particules sont très petites (taille nanométrique) et le composé déposé est encore très désordonné [27]. Ceci peu être dû aussi à la faible épaisseur du composé déposé sur les deux substrats [27].

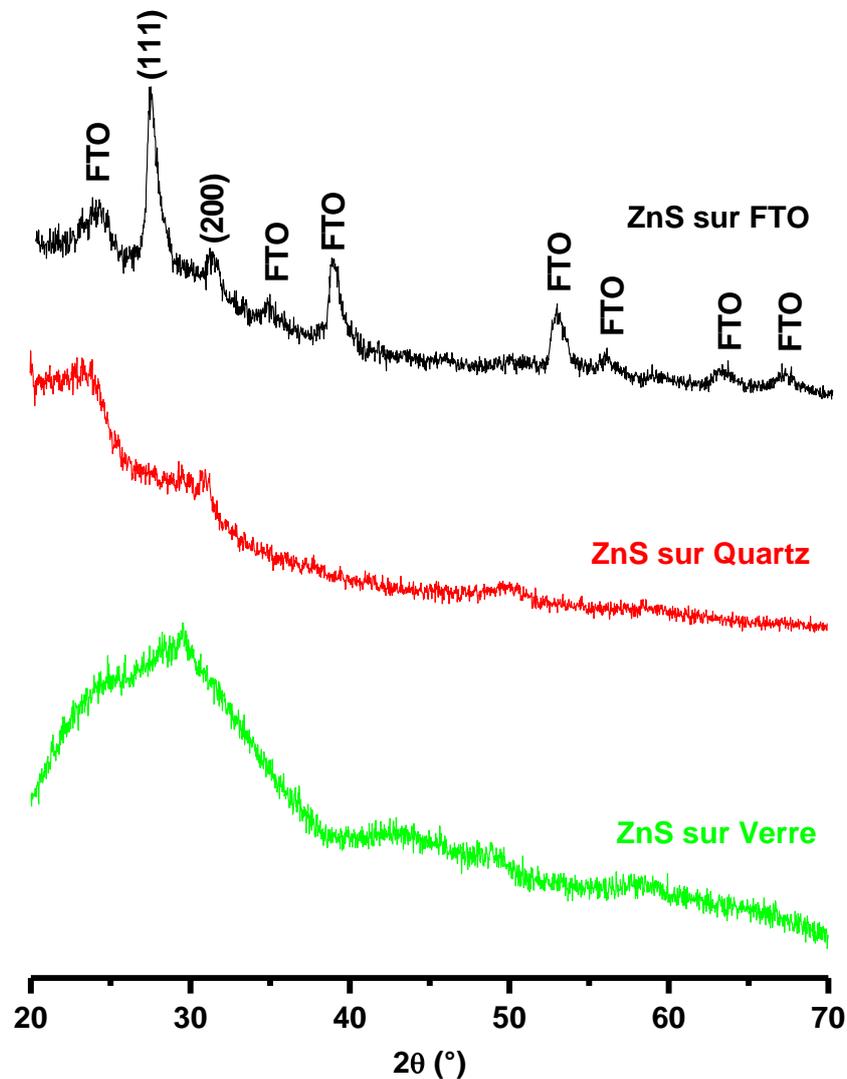


Figure III.1. Diffractogrammes des couches minces de ZnS pur déposées sur différents substrats.

L'analyse des matériaux déposés sur le FTO montre une phase cristallisée. La plupart de ces pics sont relatifs au substrat FTO (JCPDS 00-029-1484).

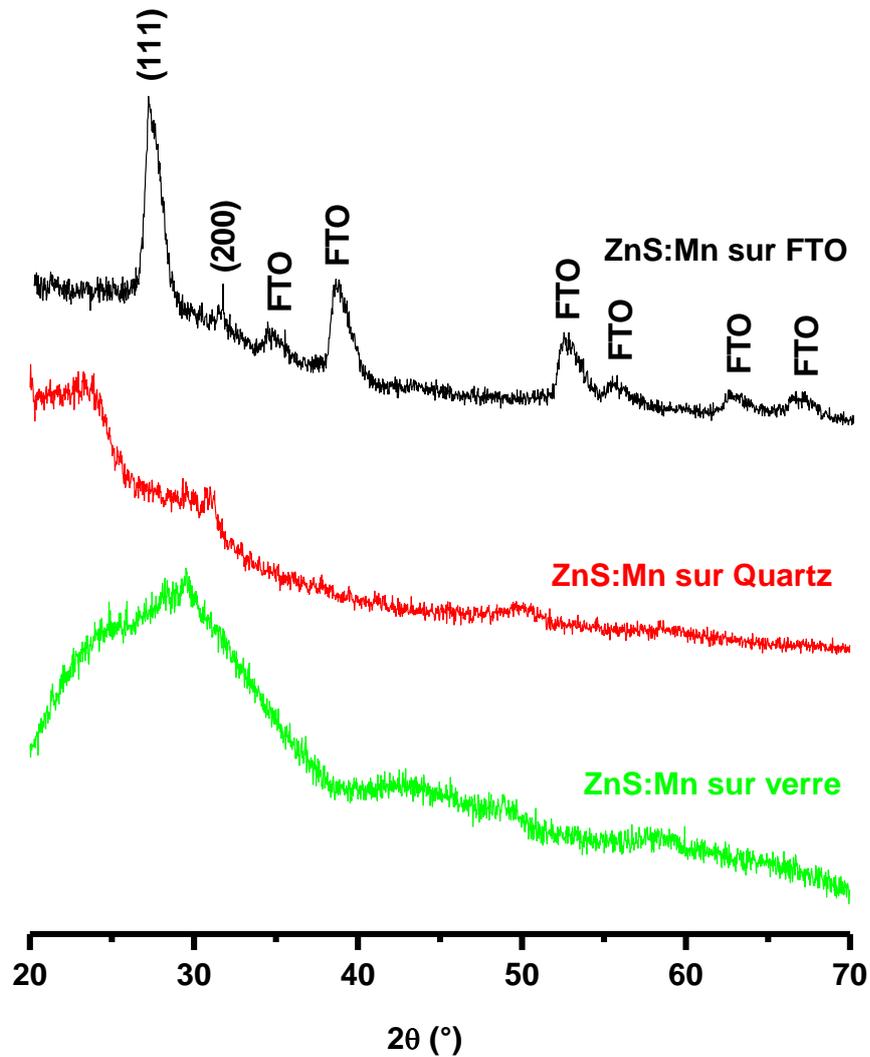


Figure III.2. Diffractogrammes des couches minces ZnS : Mn déposées sur différents substrats.

La figure. III. 3 représente les spectres DRX du substrat FTO vierge et des couches minces ZnS pur et ZnS dopé Mn déposées sur FTO. L'analyse DRX montre que les matériaux déposés correspondent à la phase ZnS cubique (JCPDS01-077-2100). Aucune autre phase n'a été détectée, ce qui montre que le manganèse a bien été introduit dans le réseau ZnS.

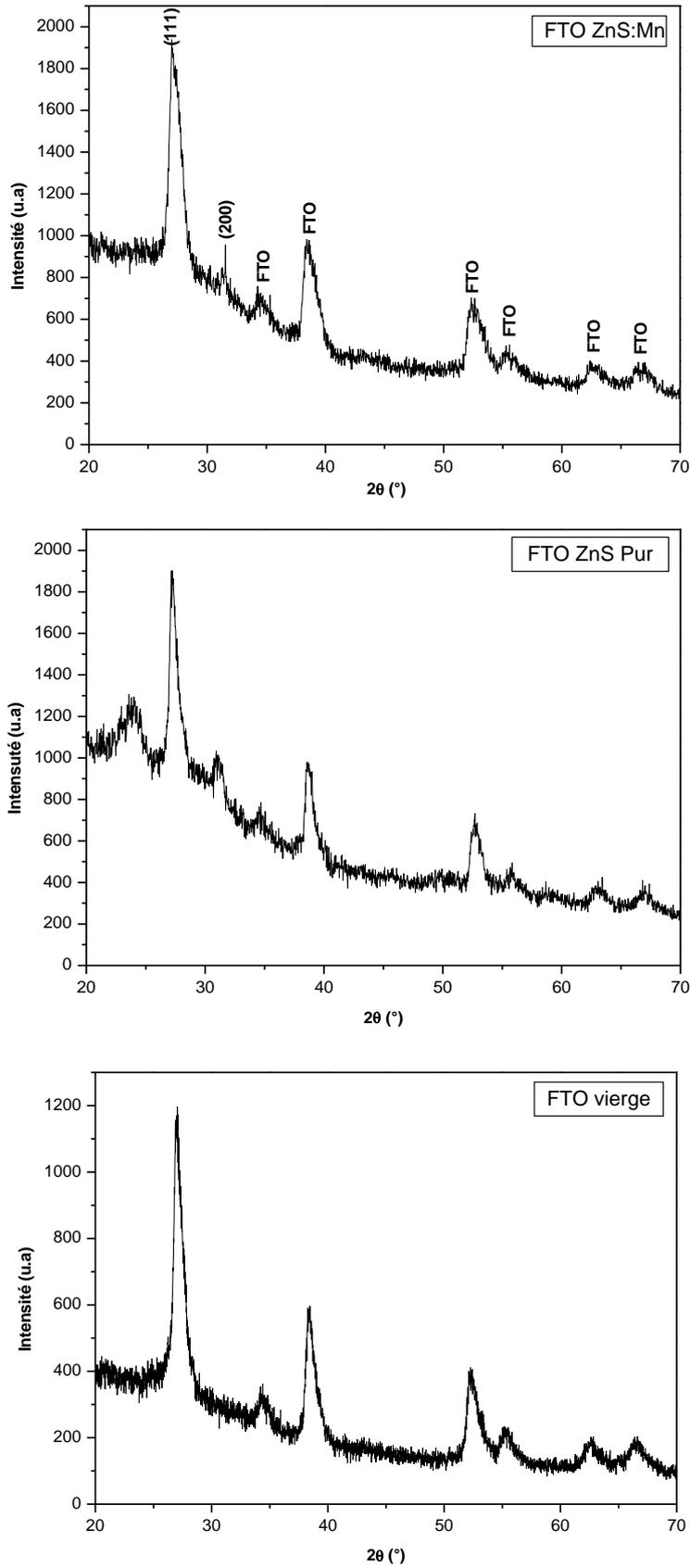


Figure III.3. Diffractogrammes de FTO vierge et des couches minces de ZnS pur et ZnS : Mn déposées sur FTO.

Le volume de la maille cubique diminue en passant de ZnS pur à ZnS dopé Mn. Ce résultat était prévisible puisque le rayon ionique de Mn^{2+} (0,67Å) est inférieur aux rayons ioniques de Zn^{2+} (0,74 Å) [36] en coordinance 6. Les valeurs calculées de la taille des cristallites (D) montrent que les particules sont de taille nanométrique.

Le tableau. III.1. donne le paramètre de maille (a), le volume (v), la contrainte (ϵ), la taille des cristallites (D) calculés pour les couches minces ZnS Pur et ZnS dopée Mn sur FTO.

Tableau. III.1. Paramètre (a), taille des cristallites (D), le volume (v) et la contrainte (ϵ) pour les couches minces ZnS Pur et dopée Mn sur FTO.

| | X(%) | hkl | a (nm) | V (nm ³) | D (nm) | ϵ (%) |
|----------------|------|-------|--------|----------------------|--------|----------------|
| ZnS Pur (FTO) | 0 % | (111) | 0,5695 | 0,185 | 16,5 | 1,014 |
| ZnS : Mn (FTO) | 4% | (111) | 0,5472 | 0,164 | 8,3 | 1,250 |

III.1.2. Analyse DRX des poudres

Les poudres ont été récupérées après la déposition par CBD sur les différents substrats des couches minces. Les solutions ont été filtrées, rincé à l'éthanol puis à l'eau distillée. L'opération de rinçage (éthanol, eau) a été répété deux fois. Les poudres sont séchées à l'étuve à 80°C pendant 4h. Enfin, les poudres sont broyées en vue de l'analyse DRX.

- ZnS Pur (non dopé)

Les spectres des poudres de ZnS pur sont donnés sur la (figure. III.4). Les spectres montrent trois pics larges qui apparaissent à 2θ (°) = 29,61; 48,97; 57,96 ; ces derniers ont été indexés par isotypie avec du ZnS Cubique (JCPDS 96-500-0089), et correspondent respectivement aux plans (111), (022), (113). Les spectres ne montrent aucun pics appartenant à une impureté ou une phase telle que ZnO. La largeur des pics est due à la taille nanométrique des particules [37].

La valeur du paramètre de maille (a) calculé est la même pour les trois échantillons. Le calcul de scherrer confirme La taille nanométrique de particules élaborées, puisque les valeurs obtenues sont comprises entre 7,3 nm à 13,2 nm.

Le tableau. III.2. Donne les paramètres de maille (a), la taille des cristallites (D), le volume (V), et la contrainte (ϵ) des nanoparticules.

- **ZnS : Mn (dopé)**

La figure .III. 5. montre les spectres de diffraction des solutions solide ZnS : Mn 4%, Les spectres de toutes les compositions montrent des pics à 2θ ($^{\circ}$) = 29,50 ; 33,34 ; 48,90 ; 57,83 ; qui on été indexés par isotypie avec ZnS blende (JCPDS 01-077-2100). Ces derniers correspondent respectivement aux plans : (111), (200), (220), (311). Un pic supplémentaire apparait à 2θ ($^{\circ}$) = 36,53 et qui appartient probablement à la phase wurtzite (JCPDS 96-901-3163). Ces spectres ne montrent aucun pics correspondant à une phase telle que $Mn(CH_3COO)_2$ ou ZnO, ce qui montre que le manganèse a bien été introduit dans le réseau de ZnS pour former la solution solide ZnS : Mn. Confirmé a partir les résultats du tableau III.2.

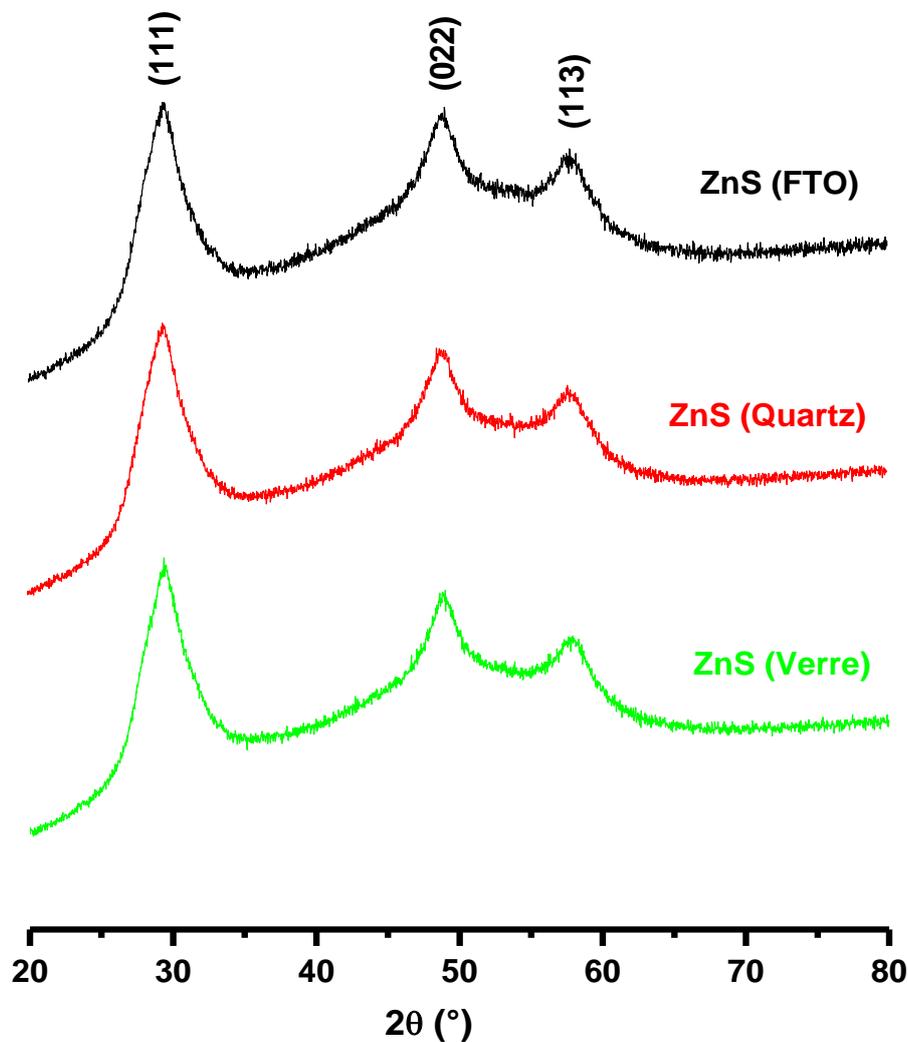


Figure III.4. Diffractogrammes des poudres ZnS pur.

Tableau. III.2. Les paramètres de maille (a), la taille des grains (cristallites) (D), le volume (V) et les contraintes (ϵ) des poudres récupéré CBD ZnS Pur sur les substrats.

| Poudres | $d_{hkl}(\text{nm})$ | hkl | a (nm) | D (nm) | V (nm^3) | $\epsilon(\%)$ |
|--------------|----------------------|-------|--------|--------|---------------------|----------------|
| Verre (ZnS) | 0,3023 | (111) | 0,5237 | 8,2 | 0,1436 | 0,517 |
| Quartz (ZnS) | 0,3023 | (111) | 0,5236 | 7,3 | 0,1435 | 0,974 |
| FTO (ZnS) | 0,3028 | (111) | 0,5245 | 13,2 | 0,1443 | 1,035 |

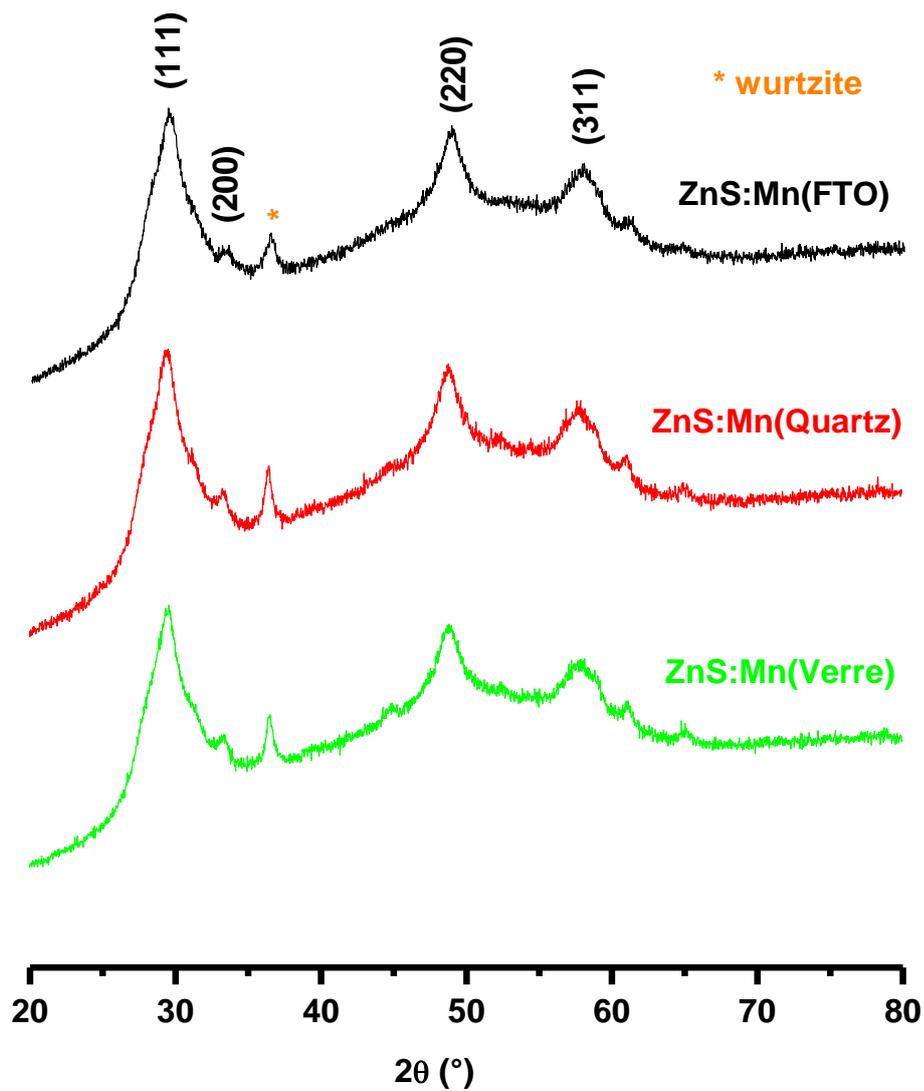


Figure III.5. Diffractogrammes des poudres ZnS : Mn.

Le tableau. III.3. Donne les paramètres de maille (a), la taille des cristallites (D), le volume (V), et la contrainte (ϵ). Les paramètres de maille pour ZnS dopé Mn donne les valeurs très voisines pour les trois échantillons. La taille nanométrique (D) des particules élaborées est confirmée par le calcul de scherrer.

Tableau. III.3. Les paramètres de maille (a) et (c), la taille des cristallites (D), le volume (V) et les contraintes (ϵ) des poudres récupéré CBD ZnS : Mn sur les substrats.

| Poudres | $d_{hkl}(\text{nm})$ | hkl | a (nm) | V (nm^3) | D (nm) | ϵ (%) |
|-------------------|----------------------|-------|--------|---------------------|--------|----------------|
| Verre (ZnS : Mn) | 0,3020 | (111) | 0,5231 | 0,1431 | 26,3 | 0,499 |
| Quartz (ZnS : Mn) | 0,3023 | (111) | 0,5236 | 0,1435 | 18,8 | 0,501 |
| FTO (ZnS : Mn) | 0,3035 | (111) | 0,5257 | 0,1453 | 26,3 | 0,505 |

Les paramètres de maille des matériaux élaborés diminuent avec le dopage (tableau. III.2 et III.3). Ce résultat était attendu par ce que le rayon ionique de Mn^{2+} ($R = 0,67\text{\AA}$) est plus petit que celui de Zn^{2+} ($R = 0,74\text{\AA}$) en coordinance 6 [36].

III.2. Infrarouge à transformé de fourrier (IFTR)

La figure. III.6. représente les spectres FTIR des poudres ZnS Pur et ZnS dopé Mn. Les spectres montrent les bandes d'absorption.

Les bandes d'absorption à 460, 665 (cm^{-1}) sont caractéristique des vibrations de la liaison Zn-S. la faible bande d'absorption qui apparait à 933cm^{-1} est due a l'interaction entre les différents modes de vibrations de l'ion S^{2-} dans ZnS [38]. Le pic de faible intensité à 1036 cm^{-1} est attribué à la liaison C-N [39]. La bande de vibration correspondante à la liaison C=O dans l'acétate apparait à 1560cm^{-1} [32]. Les pics apparus à 2032 et 2369cm^{-1} appartiennent respectivement aux vibrations des liaisons C-O et C=O dans CO_2 et elles sont dues à l'adsorption du gaz sur l'échantillon [40]. Enfin la bande d'absorption, large et peu intense à 3312 cm^{-1} est attribuée à la liaison O-H dans H_2O [32].

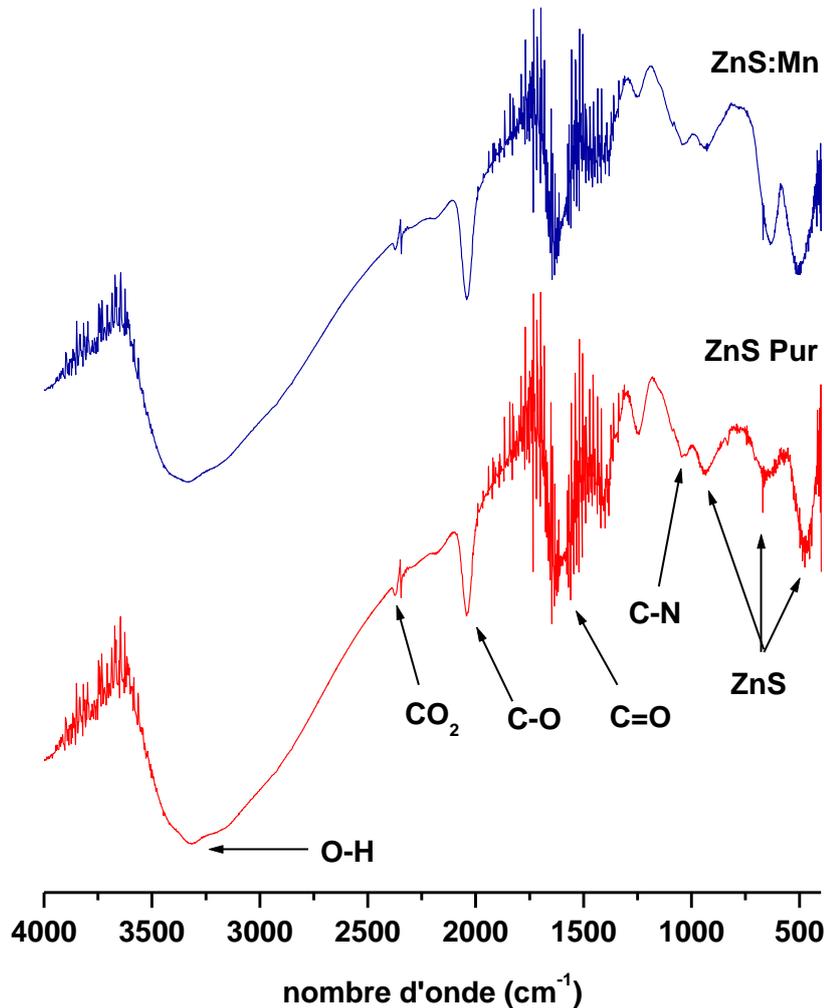


Figure III.6. Spectre IR des poudres de composition ZnS pur et ZnS : Mn.

III.3. Résultats de la spectroscopie UV-visible

Nos analyses par UV-visible ont été effectuées sur les couches minces de ZnS pur et ZnS dopé Mn déposées sur les substrats (verre, quartz et FTO).

Les figures. III.7 et III.8. donnent les spectres de la transmittance en fonction de la longueur d'onde (nm) des couches minces de ZnS pur et dopé Mn déposées à 90 °C, pendant 4 h sur les différents substrats. Toutes les courbes ont la même allure, on remarque une augmentation très rapide et brusque de la transmittance entre 300 et 400 nm. Ce phénomène est dû à l'effet de confinement quantique [41].

De plus, les courbes montrent plusieurs maximums de la transmittance situés dans le domaine de l'UV-visible, sauf pour la couche mince ZnS : Mn déposée sur le quartz. Les différentes ondulations observées sur les courbes nous renseignent sur l'épaisseur et l'homogénéité des dépôts. Ainsi sur la photo de la figure. III.9. On voit que les dépôts sont uniformes, homogènes sauf pour celui de ZnS : Mn sur quartz.

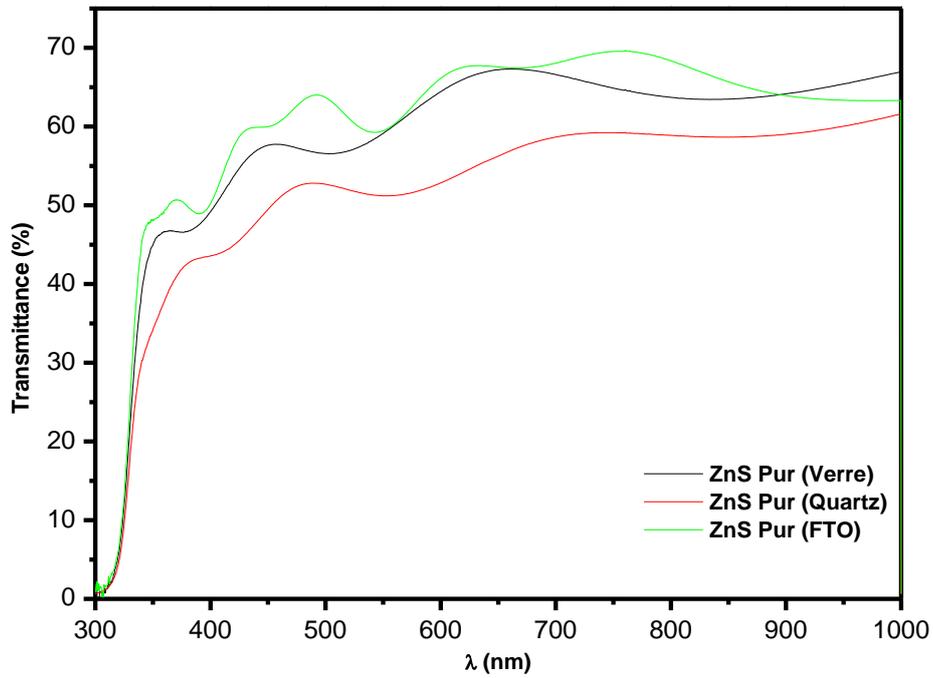


Figure III.7. Spectres de la transmittance en fonction de longueur d'onde pour ZnS pur dopées sur verre, quartz et FTO.

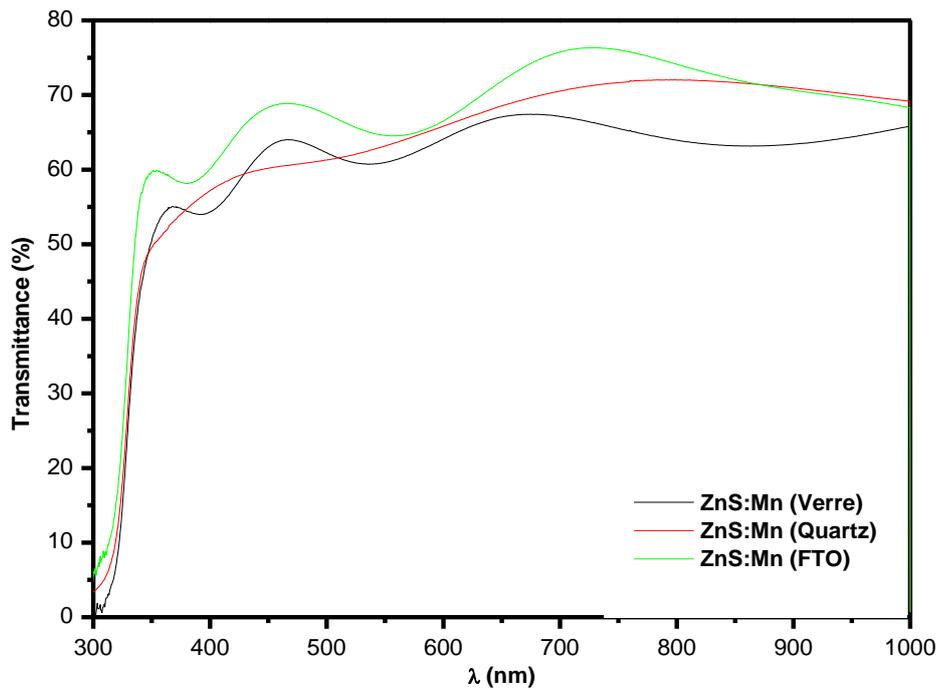


Figure III.8. Spectres de la transmittance en fonction de longueur d'onde pour ZnS : Mn dopées sur verre, quartz et FTO.

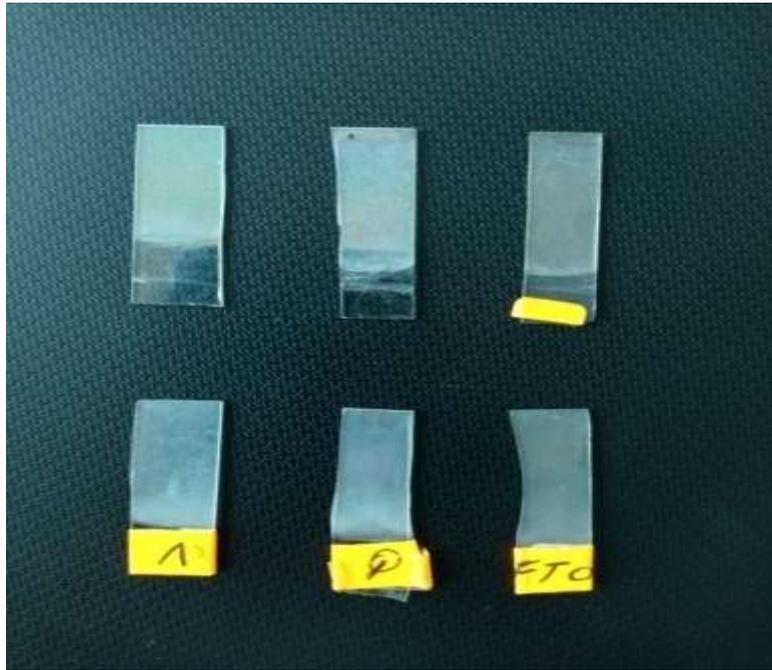


Figure III.9. Couches minces des composé ZnS pur (en bas) et ZnS dopé Mn (en haut), déposées sur le verre (V), sur le quartz (Q), sur FTO.

De façon générale, les transmittances sont meilleures dans le cas des substrats de verre et de FTO. Pour ZnS pur, la transmittance atteint les valeurs de 67 % et 69% pour les couches minces déposés respectivement sur le verre et FTO. Pour ZnS : Mn la meilleure transmittance est obtenue pour le substrat FTO. Le tableau. III.4. résume les valeurs obtenues des transmittances en fonction des longueurs d'ondes. Les résultats obtenus montrent une amélioration notable de la transmittance après le dopage comme on le voit sur la figure III.11.

Tableau. III.4. Les longueurs d'ondes (λ) et l'énergie de gap (E_g) des couches minces par CBD ZnS pur et ZnS : Mn sur les différents substrats.

| Les substrats | | λ_1 (nm) | T_1 (%) | λ_2 (nm) | T_2 (%) | λ_3 (nm) | T_3 (%) |
|---------------|----------|------------------|-----------|------------------|-----------|------------------|-----------|
| Verre | ZnS Pur | 363,782 | 46,771 | 454,921 | 57,658 | 661,483 | 67,327 |
| | ZnS : Mn | 370,073 | 54,907 | 465,161 | 63,73 | 674,796 | 67,425 |
| Quartz | ZnS Pur | | | 381,893 | 43,391 | 585,354 | 52,790 |
| | ZnS : Mn | | | | | 677,053 | 62,598 |
| FTO | ZnS Pur | 371,974 | 50,575 | 493,834 | 63,966 | 760,229 | 69,567 |
| | ZnS : Mn | 354,858 | 59,831 | 464,430 | 68,837 | 728,338 | 76,271 |

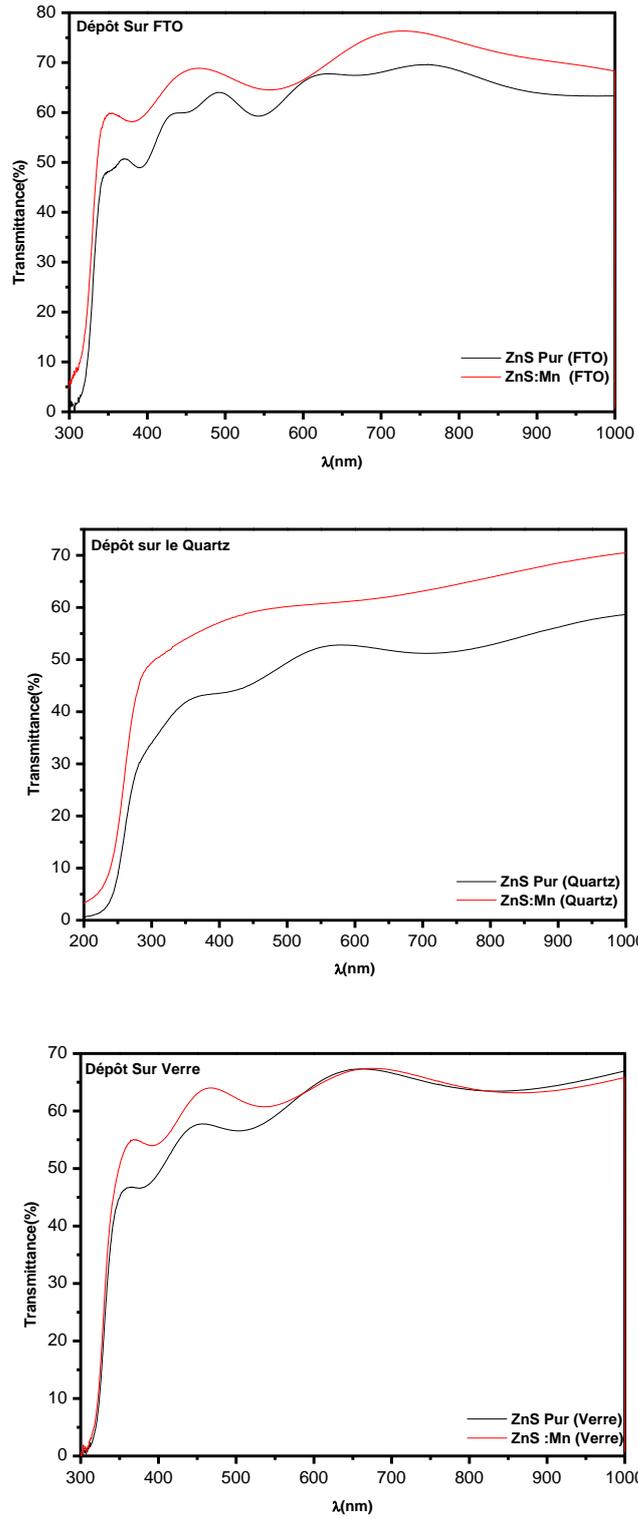


Figure III.10. Spectres de la transmittance en fonction de longueurs d'onde pour ZnS pur et ZnS : Mn de chaque substrat.

Les figures III.11. donnent la variation de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde pour les matériaux déposés sur les différents substrats (verre, quartz et FTO) élaborés par la méthode (CBD). On observe sur toutes les courbes un déplacement du seuil d'absorption vers les petites longueurs d'ondes Blue Shift (déplacement vers le bleu) de ZnS pur à ZnS dopé Mn. Par contre on observe un Red Shift (déplacement vers le rouge) Par rapport à ZnS massif, qui est donnée dans la littérature à environ 339 nm. Ce phénomène est attribué au confinement quantique [37].

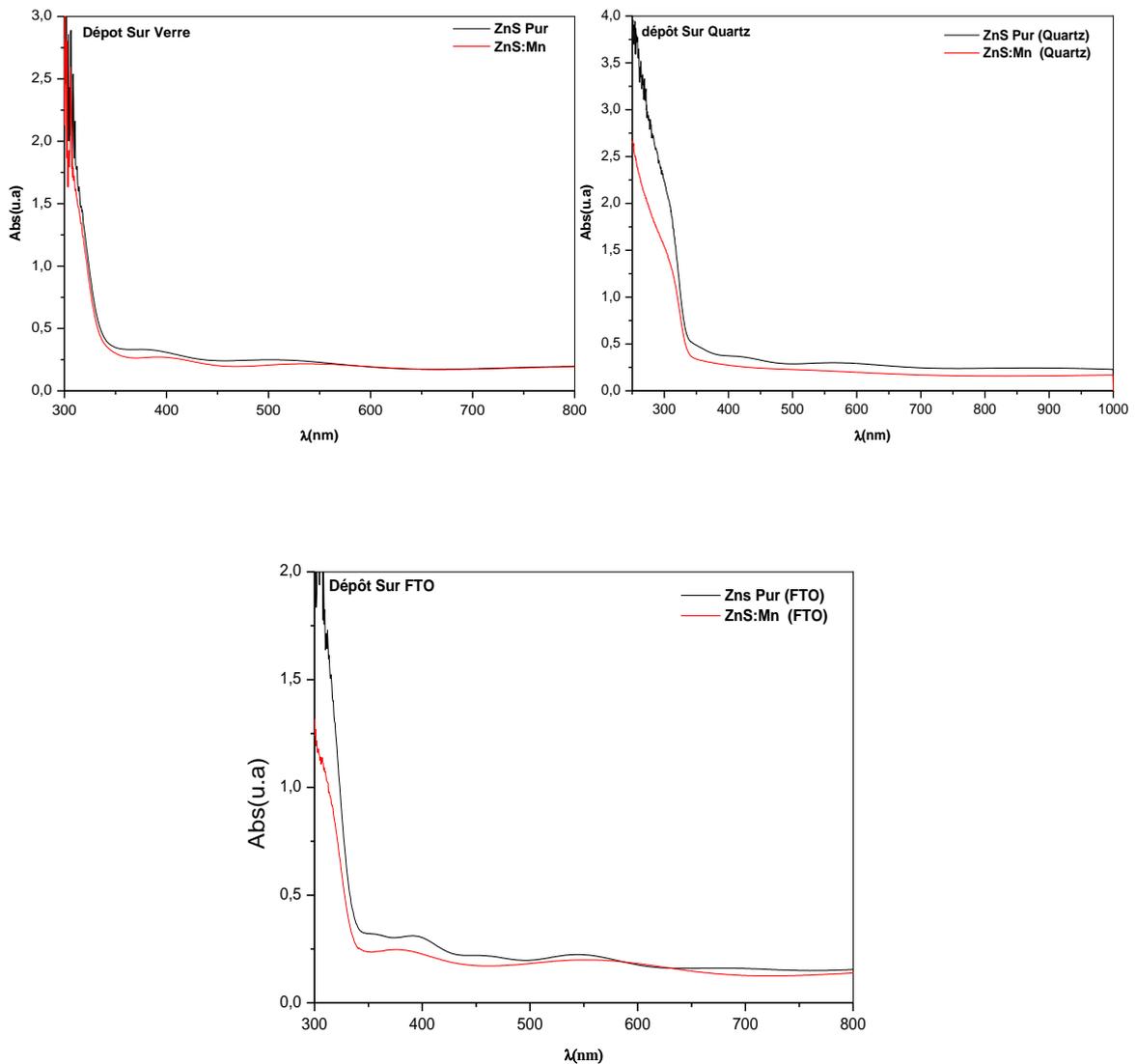


Figure III.11. Spectres de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde pour ZnS pur et ZnS : Mn de chaque substrat.

Les figures. III.12. donnent les courbes d'absorption en fonction de l'énergie $h\nu$. La valeur du gap est déterminée par l'intersection de la tangente des courbes d'absorption avec l'axe des énergies.

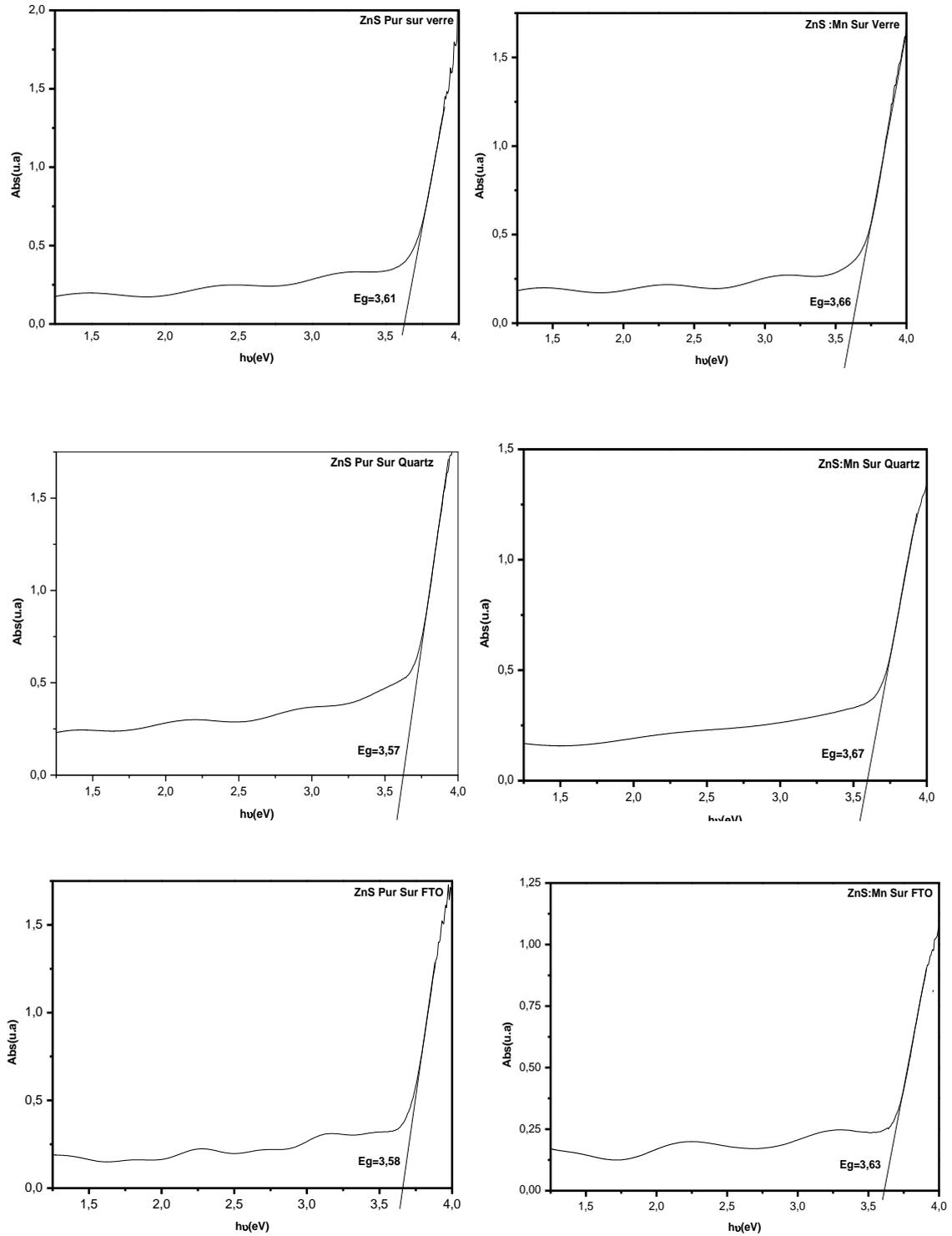


Figure III.12. Courbes d'absorption en fonction de l'énergie $h\nu$.

Le tableau. III.5. donne les valeurs du gap et des seuils d'absorptions obtenues. Quel que soit le substrat, Le gap augmente après l'introduction de Mn et le seuil d'absorption diminue ce qui confirme les observations faite à partir de la figure III.11.

Tableau. III.5. Valeurs du gap et des seuils d'absorptions

| Les substrats | Verre | | Quartz | | FTO | |
|---------------|---------|----------------|---------|----------------|---------|----------------|
| | Eg (eV) | λ (nm) | Eg (eV) | λ (nm) | Eg (eV) | λ (nm) |
| ZnS Pur | 3,614 | 343,11 | 3,586 | 345,79 | 3,584 | 345,98 |
| ZnS : Mn | 3,659 | 338,89 | 3,666 | 338,24 | 3 ,634 | 341,22 |

Conclusion Générale

L'objectif de ce travail était d'étudier et de caractériser des couches minces de sulfure de zinc, ZnS pur et ZnS dopé Mn élaborée par la technique de déposition par bain chimique (CBD) sur différents substrats, le verre, le quartz et le FTO. Notre choix s'est porté sur cette méthode pour la facilité de sa mise en œuvre et parce qu'elle est peu coûteuse. De plus, elle permet d'obtenir des dépôts de bonne qualité et de géométrie variable.

L'analyse de ces couches minces nous ont permis d'étudier l'influence de ces substrats sur la qualité de nos matériaux élaborés. Le dopage nous a permis d'étudier les propriétés de nos couches minces de ZnS pur et ZnS dopé Mn et la bonne qualité de nos dépôts.

Nos couches ont été caractérisées par trois techniques qui sont : la diffraction des rayons X (DRX) pour déterminer la structure de nos échantillons et calculer les paramètres cristallographiques. Les groupements présents dans les différents échantillons ont été détectés par spectroscopie infrarouge. La spectroscopie UV-visible pour déterminer la transmittance, l'absorbance, l'énergie de gap avec la longueur d'onde.

L'analyse par diffraction des rayons X (DRX), effectuée sur les couches minces déposées sur le verre et le quartz par CBD montre des spectres amorphes sauf sur FTO ou l'analyse détecte la phase ZnS blende. La taille des cristallites est nanométrique, elle varie entre 16,5 et 8,3 nm.

L'analyse par DRX des poudres récupérées de ZnS pur et ZnS dopé Mn, déposés sur les trois substrats a montré des pics larges caractéristiques de la taille nanométrique des matériaux synthétisés. Les pics ont été indexés par isotypie avec la phase ZnS Cubique (JCPDS 96-500-0089). Le calcul a confirmé que la taille nanométrique des particules et les paramètres de maille des matériaux élaborés diminuent avec le dopage. L'analyse par Infrarouge (IFTR) de nos échantillons a détecté et confirmé la présence de la bande de vibration de la liaison Zn-S dans la région qui apparaît entre 460 à 933 cm^{-1} pour ZnS pur et ZnS dopé Mn.

La variation de la transmittance en fonction de la longueur d'onde montre que toutes les courbes ont la même allure avec une augmentation très rapide et brusque entre 300 et 400 nm. Pour ZnS pur, la transmittance atteint les valeurs de 67 % et 69% pour les couches minces déposés respectivement sur le verre et FTO. Pour ZnS : Mn la meilleur transmittance et obtenue pour le substrat FTO (76%).

Le déplacement du seuil d'absorption vers les petites longueurs d'ondes ou Blue Shift de ZnS pur à ZnS dopé observé sur les courbes de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde est dû à l'effet de confinement quantique. Le gap obtenu est entre 3,58 et 3,67 eV.

Références bibliographiques

- [1] B. Ferreira, thèse de Doctorat, Université de Bordeaux 1, (2002).
- [2] F. Tinjoux, thèse de Doctorat, Université Joseph Fourier Grenoble I, (2003).
- [3] P. Iranmanesh, S.Saeednia, M. Nourzpoor, Chinese Physics B, 24 (4) (2015), 046104.
- [4] H. Metin, R. Esen, J. Cryst. Growth, 258 (1-2) (2003) 141-148.
- [5] T.Nakada, M. Mizutani, Y. Hagiwara, A. Kunioka, Sol. Energy Mater. Sol. Cells, 67 (2001), 255-260.
- [6] H. Mathieu, E. Bergmann, R. Gras, Analyse et technologie des surfaces : couches minces et tribologie, 2003.
- [7] H. Haddad, A. Chelouche, D. Talantikite, H. Merzouk, F. Boudjouan, D. Djouadi, Thin Solid Films, 589 (2015) 451-456.
- [8] R. Khalfi, D. Talantikite-Touati, A. Tounsi, H. Merzouk, Optical Materials, 106 (2020) 109989.
- [9] H. Lekiket, Thèse de Doctorat, Université Mentouri-Constantine (2016).
- [10] B. Poornaprakash, U.Chalapathi, Maddaka Reddeppa, Si-hyun Park, Superlattices and Microstructures, 97 (2016) 104-109.
- [11] X. Jiang, C. Zheng, C. Mo, X. Wang, J. Zhang, Z. Quan, J. Liu, F. Jiang, Superlattices Microstruct., 126 (2019) 120–124.
- [12] M. Ladar, E. J. Popovici, I. Baldea, R. Grecu, E. Indrea, Journal of Alloys and Compounds, 434–435 (2007) 697–700.
- [13] R. Maity, U.N. Maiti, M.K. Mitra, K.K. Chattopadhyay, Physica E, 33 (2006) 104–109.
- [14] R.S. Pedanekar, S.K. Shaikh, K.Y. Rajpure, Current Applied Physics, 20 (2020) 931–952.
- [15] D. Talantikite-Touati, H. Merzouk, H. Haddad, A. Tounsi, Optik, 136 (2017) 362–367.
- [16] T. E. Manjulavalli, A. G. Kannan, Int.J. ChemTech Res., 8 (11) (2015) 396-402.
- [17] P.A. Luque, M.A. Quevedo-Lopez, A. Olivas, Materials Letters, 106 (2013) 49–51.
- [18] T. Liu, H. Ke, H. Zhang, S. Duo, Q. Sun, X. Fei, G. Zhou, H. Liu, L. Fan, Materials Science in Semiconductor Processing, 26 (2014) 301-311.
- [19] Y. Zhang, X. Yang, N. He, P. Zhang, Y. Ding, D. Liu, Z. Zou, J. Gui, Materials Letters, 228 (2018) 305-308.
- [20] S.M. Pawar, B.S. Pawar, J.H. Kim, Oh-Shim Joo, C.D. Lokhande, Current Applied Physics, 11 (2011) 117-161.

- [21] L. Francis, physique et technologie des semi-conducteurs, CH – 1015 Lausanne, ISBN 2- 88074-272-2.
- [22] F. Roland, propriétés physiques, mécaniques, et électroniques des matériaux solides, 13541- GARDANNE, 2005.
- [23] J.P. Bailon, J.M. Dorlot, Des Matériaux, 3^{ème} éd, Ecole Polytechnique de Montréal (2000).
- [24] C. Kittel, Introduction to solid state physics, 8th ed, John Wiley & Sons, Inc, (2005).
- [25] L. Smart, Elaine Moore, Solide State Chemistry, Taylor & Francis Group, Boca Raton London New York Singapore (2005).
- [26] H. Stocker, F. Jundt, Georges Guillaume, Toute la physique, Dunod, Paris, (1999).
- [27] A. Tounsi· R. Khalf· D. Talantikite-Touati· H. Merzouk· A. Souici, Applied Physics A, (2022) 128:280.
- [28] [http://cmcp.uca.ma/solide – cristallin /solide-ionique.htm](http://cmcp.uca.ma/solide-cristallin-solide-ionique.htm)
- [29] M. Rana, P. Chowdhury, Journal of Luminescence, 206 (2019) 105–112.
- [30] R. Sahraei, A. Dane shfar, A. Goudarzi, S. Abbasi, M. H. Maj les Ara, F. Rahimi, T, Matter Sci, Matter Electron, 24 (2013) 260 -2.
- [31] F. Rahman, M. Zahan, J. Podder, Sens. Transducers, 149 (2013) 54–59.
- [32] N. Shanmugam, S. Cholan, N. Kannadasan, K. Sathishkumar, G. Viruthagiri, Spectrochim. Acta Part A: Mol. Biomol. Spectrosc., 118 (2014) 557–563.
- [33] E. Gómez-Barojas, E. Sánchez-Mora, C. Castillo-Abriz, E. Flores-Rodríguez, R. Silva-González, JSupercond Nov. Magn, 26 (2013) 2337–2340.
- [34] A. U ubale, D.K kulkarni, Bull. Mater. Sci, 28 (1) (2005) 43–47.
- [35] R. K. Shukla, A. Srivastava, K. C. Dubey, J. Cryst.Growth, 294 (2006) 427.
- [36] R. D. Shannon, Acta Cryst., A32 (1976) 751.
- [37] M. Xin, L.M. Liao, F. Han, Journal of Luminescence, 238 (2021) 118074.
- [38] R. Dhir, Chemical Physics Impact, 3 (2021) 100027.
- [39] P. Li, G. Luo, S. Zhu, L. Guo, P. Qu, T. He, Applied Catalysis B: Environmental., 274 (2020) 119115.
- [40] K. Ashwini, Y. Pandurangappa, Optical Materials, 37 (2014) 537-542.
- [41] D. Pourjafari1, S. Saeednia, P. Iranmanesh, M. H. Ardakani, Journal of Cluster Science, (2019).

Résumé

Ce travail de mémoire porte sur la Déposition par la méthode de bain chimique (CBD) des couches minces de ZnS Pur et ZnS dopé Mn sur différents substrats en milieu basique, Ainsi l'effet de dopage sur les propriétés structurales et optique des couches minces de ZnS pur et ZnS : Mn a été étudié sur les différents substrats. Nous avons ajusté le pH à 11,98. La température du bain à $T = 90^{\circ}\text{C}$ et le temps à $t = 4\text{h}$ pendant toute l'expérience.

Pour la préparation des solutions, nous avons utilisé l'acétate de Zinc, la thiourée et l'acétate de manganèse comme dopant. L'ammoniaque est ajouté comme agent complexant et pour ajuster le pH.

Les propriétés structurelles et optiques des couches obtenues sont étudiées à l'aide de la diffraction des rayons X, de la spectrophotométrie UV-vis et de la spectroscopie IR.

Mot clés : ZnS, Semi-conducteur, couche mince, CBD, milieu basique, DRX.

Abstract

This aims work is to prepare thin films of pure and Mn-doped ZnS by Chemical Bath Deposition (CBD) method. The films were deposited onto different substrates in basic medium. Thus the effect of doping and substrates on the structural and optical properties of Pure ZnS and ZnS: Mn thin films was studied. We adjusted the pH at 11,98. The bath temperature is fixed at $T = 90^{\circ}\text{C}$ and the time deposition is at $t = 4\text{h}$.

The solutions were prepared using Zinc acetate, manganese acetate and thiourea. Ammonia is added as complexing agent and to adjust the pH.

The structural and optical properties of the obtained layers are studied using X-ray diffraction, UV-vis spectrophotometry and IR spectroscopy.

Keywords: ZnS, Semi-Conductor, thin films, CBD, basic medium, XRD.

