

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université A. MIRA - Béjaïa -
Faculté des Sciences Exactes
Département de Chimie

Mémoire de Master

Présenté par :

ISSAD Kahina

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

Spécialité : Chimie des matériaux

Thème :

Synthèse et caractérisation des couches minces
de ZnS dopées par la méthode Sol-Gel

Soutenu le : 30/06/2015

Devant le jury composé de :

| Nom | Prénom | Département d'affiliation | Qualité |
|-------------------|------------|---------------------------|-----------|
| Souici | Abdelhafid | Physique | Président |
| Ait-Ahmed | Nadia | Chimie | Examineur |
| Tounsi | Amel | Chimie | Examineur |
| Talantikit-Touati | Djahida | Chimie | Encadreur |

2014-2015

Remerciements

Ce travail a été réalisé au laboratoire de génie d'environnement (LGE) de l'Université A.Mira Bejaia.

Je tiens à remercier particulièrement madame D. Talantikite-Touati, maître de conférences de rang A à l'Université A. Mira, pour m'avoir proposé ce thème de fin d'études en master. Je lui adresse mes sincères remerciements pour sa disponibilité et sa patience.

J'adresse mes vifs remerciements à monsieur A.Souici, maître de conférences de rang A à l'Université A. Mira, a bien voulu de présider le jury.

Je remercie madame N. AIT Ahmed, maître de conférences de rang B à l'Université A. Mira, de m'avoir fait l'honneur d'accepter d'examiner ce modeste travail.

Sans oublier M^{elle} A. Tounsi et H. Haddad pour m'avoir guidé dans ce travail d'initiation à la recherche.

Enfin, nombreuses sont les personnes que je n'avais pas cité et que je voudrais remercier pour leur contribution à la réalisation de ce travail. Notamment, Les techniciens des laboratoires de LGE, du département de chimie et de génie des procédés, sans qui les caractérisations de nos matériaux n'auraient pas été possible (DRX, MEB, IR, UV-Visible). Nos remerciements vont aussi au Professeur Azizi de l'université de Sétif pour les microscopies AFM.

*A mes chers parents, à mes sœurs
et à tous mes amis*

Table des matières

Table des matières

Liste des figures.

Liste des tableaux.

Introduction générale..... 1

Etude bibliographique

Chapitre I :

Etude bibliographique

| | |
|---|----|
| I-1- Généralités sur les semi-conducteurs | 3 |
| I 2- Les différents matériaux semi-conducteurs | 4 |
| I-3- Gap direct et gap indirect | 4 |
| I-4- Notion des couches minces | 5 |
| I-5- Applications des couches minces | 5 |
| I-6- Dopage des semi-conducteurs | 6 |
| I-7- Modification de la structure en bandes d'énergie | 6 |
| I-8- Les semi-conducteurs II-VI..... | 7 |
| I-9- Propriétés structurales des semi-conducteurs II-VI | 8 |
| I-9-1- Structure blende..... | 8 |
| I-9-2- Structure wurtzite | 8 |
| I-10- Le sulfure de zinc (ZnS)..... | 9 |
| I-10-1- Les propriétés générales de ZnS..... | 9 |
| I-10-2- Différent type de défauts dans le ZnS | 10 |
| I-10-3- Les principaux avantages de ZnS | 10 |
| I-11- Techniques d'élaborations des couches minces..... | 10 |
| I-11-1- Méthodes physiques | 12 |
| I-11-2- Méthodes chimiques | 13 |
| I-11-3- Méthode sol-gel..... | 14 |
| I-12- Les terres rares (TR)..... | 18 |

| | |
|------------------------------------|----|
| I-12-1- Généralités..... | 18 |
| I-12-2 Structure électronique..... | 19 |

Etude expérimentale

Chapitre II : Protocole d'élaboration et les techniques de caractérisation des couches minces

| | |
|--|----|
| II-1- Préparation des solutions et élaboration des couches minces..... | 20 |
| II-1-1- Produits utilisés..... | 20 |
| II-1-2- Préparation de la solution de ZnS pur..... | 20 |
| II-1-3- Dopage des solutions..... | 22 |
| II-1-4- Elaboration des couches minces..... | 22 |
| II-1-5- Préparation des substrats..... | 23 |
| II-2- Techniques d'analyses et de caractérisations..... | 25 |
| II-2-1- Diffraction des rayons X (DRX)..... | 25 |
| II-2-2- Microscopie électronique à balayage (MEB)..... | 27 |
| II-2-3- Microscopie à Force Atomique (AFM)..... | 28 |
| II-2-4- Spectrophotométrie UV-Visible..... | 29 |
| II-2-5- Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)..... | 30 |

Chapitre III :

Résultats et discussions

| | |
|---|----|
| III-1- Caractérisations structurales..... | 31 |
| III-1-1- Analyses DRX..... | 31 |
| III-1-2- Analyses AFM..... | 33 |
| III-1-3- Analyse MEB..... | 35 |
| III-2- Caractérisations optiques..... | 36 |
| III-2-1- Analyses UV-Visible..... | 36 |

| | |
|-------------------------------------|-----------|
| III-2-2- Analyses FT-IR..... | 43 |
| Conclusion générale | 45 |
| Références bibliographiques. | |

Liste des figures

| | |
|---|----|
| Figure: I-1: Structure en bandes d'énergie des matériaux ; isolants, semi-conducteurs et métaux | 3 |
| Figure I-2: Transition inter bande (a) direct et (b) indirect. | 4 |
| Figure I-3: Applications des couches minces..... | 5 |
| Figure I-4: Représentation du niveau énergétique de l'élément dopant (a) Dopage de type n,.. | 6 |
| Figure I-5: Structures cristallographiques du composé ZnS (a) sphalérite, (b) wurtzite | 9 |
| Figure I-6: Les méthodes de dépôt des couches minces. | 11 |
| Figure I-7: Schéma conventionnel d'un pulvérisateur cathodique | 12 |
| Figure I-8: Schéma de principe d'ablation laser | 13 |
| Figure I-9: Schéma d'un équipement de dépôt par spray pyrolyse..... | 14 |
| Figure I-10: Les différents types de mise en forme de matériaux obtenus par voie sol - gel .. | 15 |
| Figure I-11: Principe de la méthode "spin coating" ou "centrifugation" | 15 |
| Figure I-12: Les différentes étapes de la technique dip-coating (trempage-retrait)..... | 16 |
| Figure I-13: Schéma de la formation de la couche par la méthode du dip-coating (trempage-tirage) | 16 |
| Figure I-14: influence du traitement thermique sur la porosité des couches minces. | 17 |
| Figure I-15: Abondance relative des éléments dans la croûte terrestre..... | 19 |
| Figure II-1: Principe de la synthèse..... | 21 |
| Figure II-2: Etuve utilisée pour séchage | 24 |
| Figure II-3: Ultrasons.H utilisé. | 24 |
| Figure II-4: Dip-coater utilisé..... | 24 |
| Figure II-5: Four utilisé pour le recuit..... | 24 |
| Figure II-6: a) principe de la diffraction des RX, b) représentation des conditions de Bragg dans un cristal. (pdf élaboration et caractérisation physico-chimie des couches minces | 26 |
| Figure II-7: Diffractomètre XPert PRO PANalytical (Université A/Mira, Bejaia , Algérie).... | 26 |
| Figure II-8: a) Principe de fonctionnement de la microscopie électronique à balayage (MEB), b) interaction entre l'échantillon et le faisceau d'électrons..... | 27 |

| | |
|--|----|
| Figure II-9: Schéma de principe de la microscopie à force atomique (AFM). | 28 |
| Figure II-10: Schéma de principe d'un spectrophotomètre UV-visible à double faisceau. | 29 |
| Figure II-11: Principe de la spectroscopie IR..... | 30 |
| Figure III-1: Les diffractomètres des RX des couches minces de ZnS dopées en cérium (0-10%) a) avant recuit , b) après recuit(500°C,1h)..... | 32 |
| Figure III-2: Les diffractomètre des RX des couches minces de ZnS dopées en terbium (0-10%), a) avant recuit, b) après recuit (500°C, 1h)..... | 32 |
| Figure III-3: Image AFM 2D et 3D de la surface des couches minces déposées sur des substrats en verre, (a) ZnS pur, (b) ZnS:Ce 5% avant recuit,(c) ZnS:Ce 5% après recuit à 500°C,1h ,(d) ZnS:Tb 4% avant recuit ,(e)ZnS:Tb 4% après recuit à 500°C,1h. | 34 |
| Figure III-4: L'images du MEB de ZnS dopé en 4% terbium (a,b) avant traitement thermique (c,d) après traitement thermique (500°C,1h)..... | 35 |
| Figure III-5: Les spectre de transmittance des couches minces de ZnS dopées en Cérium (1-10%) a) avant recuit , b) après recuit (500°C)..... | 37 |
| Figure III-6: Les spectre de transmittance des couches minces de ZnS dopées en terbium (2-10%) a) avant recuit, b) après recuit (500°C,1h)..... | 37 |
| Figure III-7: Gap optique des couches minces de ZnS dopées en cérium (1-10%) a) avant recuit, b) après recuit (500°C,1h). | 39 |
| Figure III-8: Gap optique des couches minces de ZnS dopées en terbium (2-10 %) a) avant recuit, b) après recuit (500°C ,1h). | 39 |
| Figure III-9: les courbes de transmittance et du gap optique des couches minces de ZnS dopées 5% de cérium a) avant recuit b) après recuit (500°C). | 42 |
| Figure III-10: les courbes de transmittance et le gap optique des couches minces de ZnS dopées à 4% de terbium a) avant recuit b) après recuit (500°C, 1h)..... | 42 |
| Figure III-11: les spectres IR des poudres de ZnS dopées en terbium. | 44 |
| Figure III-12: Les spectres IR des poudres de ZnS dopées en cérium. | 44 |

Liste des tableaux

| | |
|--|----|
| Tableau I-1: Partie du tableau périodique des éléments pouvant entrer dans la composition des matériaux semi-conducteurs | 7 |
| Tableau III-1: les valeurs de la RMS (la rugosité de la surface) de nos échantillons. | 3 |
| Tableau III-2: Les valeurs du gap et de transmittance maximale des couches minces de ZnS dopées en cérium (1-10%)..... | 40 |
| Tableau III-3: Les valeurs du gap et de transmittance maximale des couches minces de ZnS dopées en terbium (2-10%). | 40 |
| Tableau III-4: Les valeurs du gap et de transmittance maximale des couches minces de ZnS dopées en 5% cérium..... | 43 |
| Tableau III-5: Les valeurs du gap et de transmittance maximale des couches minces de ZnS dopées en 4% terbium. | 43 |

Introduction

Introduction

Au cours des dernières années, les méthodes de préparation et de caractérisation de chalcogénures de différents groupes ont beaucoup progressés en raison de leurs propriétés très performantes [1]. Parmi ces matériaux, le sulfure de zinc du groupe II-VI, a été énormément étudié. C'est un semi-conducteur optique, avec une large bande interdite 3,7eV [2] à température ambiante. ZnS possède des caractéristiques physiques uniques, tels un indice de réfraction élevé 2,35 à 632nm [3], une transmittance élevée dans le domaine du visible et basse absorption dans le domaine infrarouge [2].

Son champ d'applications est très vaste, on le retrouve dans des domaines divers tels que l'optique, l'électronique [4,5], sensors de gaz [6], dans les applications en photovoltaïque (cellules solaires) [7] et aussi comme photocatalyseurs [8].

La miniaturisation des systèmes a conduit à l'élaboration de ZnS sous forme de couches minces et au développement de plusieurs méthodes de dépôt. Des méthodes (physique et chimique) ont été utilisées pour préparer des couches minces de ZnS, telles que le dépôt de bain chimique (CBD) [9,10], l'adsorption de la couche ionique successive et réaction SILAR[11], ablation laser PLD [12], hydrothermal [13], spray pyrolyse [14] et Sol-Gel [15].

Parmi ces techniques, la méthode sol-gel a beaucoup évolué ces dernières années. C'est une des méthodes préférée des chercheurs à cause de la facilité de sa mise en route. Elle présente, en outre, l'avantage d'utiliser une chimie douce et de pouvoir conduire à des matériaux très purs et stœchiométriques.

Le travail effectuée dans ce mémoire fait suite à des travaux de recherche sur ZnS qui ont été entamé y a deux ans par l'équipe de Mme Talantikite et Mr Marzouk [16,17].

Dans ce travail, on s'est intéressé à l'élaboration des couches minces d'un semi-conducteur de type II-VI, le sulfure de zinc (ZnS), et à l'étude des propriétés optiques et structurales qui ont été préparées par la méthode sol-gel déposées sur des substrats en verre par la technique trempage-retrait "dip coater" en utilisant des solutions d'acétate de zinc comme source de zinc, la thio-urée comme source de soufre, sulfate de cérium III et nitrate de terbium III en tant que précurseurs dissous dans le propanol-1-.

Au cours de ce travail on a étudié l'influence des concentrations des dopants, du pH ainsi que celle du traitement thermique des dépôt sur les propriétés physiques et structurales des couches.

Ce mémoire est constitué de quatre chapitres:

- Chapitre I : il est consacré à des généralités sur les semi-conducteurs; les propriétés de sulfure de zinc, quelques différentes méthodes de dépôt des couches minces et des généralistes sur les terres rares.

- Chapitre II: il décrit les différentes étapes qui ont conduit à l'élaboration de nos couches minces (pur et dopées) ainsi que les différentes méthodes de caractérisations structurales et optiques :

- (a) diffraction des rayons X(DRX),
- (b) microscopie électronique à balayage (MEB),
- (c) microscopie à force atomique (AFM)
- (d) spectroscopie Uv-visible,
- (e) spectroscopie infrarouge à transformé de fourrier FTIR.

- Chapitre III: il est consacré aux résultats obtenus et aux discussions.
- Enfin, ce mémoire s'achève par une conclusion sur les résultats obtenus .

Etude bibliographique

I-1- Généralités sur les semi-conducteurs

Un semi-conducteur est un solide cristallin dont les propriétés de conduction électrique sont déterminées par deux bandes d'énergie particulières. La bande de valence, qui correspond aux électrons impliqués dans les liaisons covalentes et la bande de conduction, comprenant les électrons dans un état excité, qui peuvent se déplacer dans le cristal.

Ces deux bandes sont séparées par un gap, une bande interdite que les électrons ne peuvent franchir que grâce à une excitation extérieure telle que, l'absorption d'un photon. La bande interdite correspond à une barrière d'énergie, dont l'ordre de grandeur est l'électron-volt. Les électrons présents dans la bande de conduction permettent la conduction du courant. La conduction du courant peut être considérée de façon tout à fait équivalente en termes de trous d'électron se déplaçant dans la bande de valence. La densité d'électrons (concentration par unité de volume) est notée n , celle des trous p .

Dans un semi-conducteur intrinsèque, ou pur, il n'y a aucun atome dopant. Tous les électrons présents dans la bande de conduction proviennent donc de la bande de valence. Il y a donc autant d'électrons que de trous : $n = p = n_i$; n_i est la concentration intrinsèque. Tout dopage sert à modifier cet équilibre entre les électrons et les trous, pour favoriser la conduction électrique par l'un des deux types de porteurs [18].

La figure I-1 donne le diagramme d'énergie dans la théorie des bandes d'un isolant, semi-conducteur et métal.

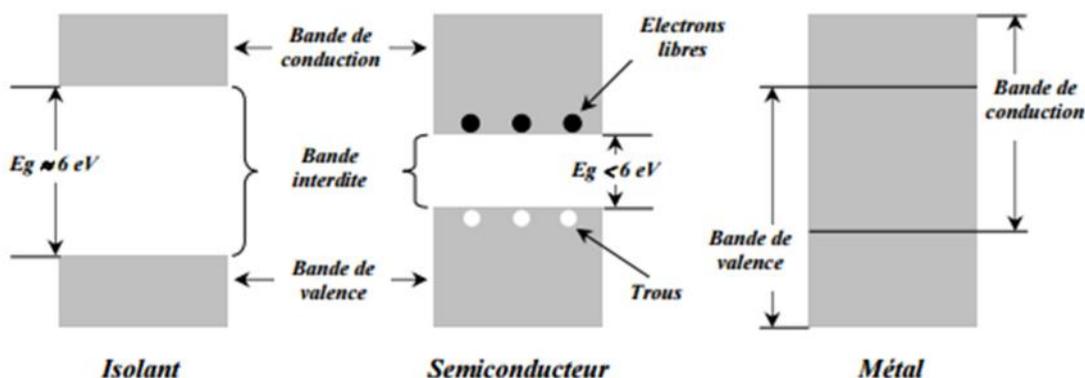


Figure-I-1: Structure en bandes d'énergie des matériaux ; isolants, semi-conducteurs et métaux [19].

I 2- Les différents matériaux semi-conducteurs

Il y'a des semi-conducteurs de composés binaires qui sont constitués de deux éléments inorganiques distincts. Ils peuvent être composés de différents éléments comme :

- deux éléments de la même colonne IV (SiC et SiGe).
- éléments des colonnes III et V notes composés III-V tels que GaAs, GaN, GaP.
- éléments des colonnes II et VI notes composés II-VI tels que ZnS et CdS.
- éléments des colonnes IV et VI notes composé IV-VI comme PbS.

Il existe aussi des semi-conducteurs :

- Ternaire: AlGaAs, quaternaire: GaInAsP; ces composés sont employés dans la fabrication de diodes lasers.
- organiques: comme l'anthracène ($C_{14}H_{10}$), le naphthalène ($C_{10}H_8$) et le coronene ($C_{24}H_{12}$),
- Les verres : type $GeAs_2Se_{4-x}Te_x$, avec $x=0.1$).

Le caractère semi-conducteur dans ces matériaux ne dépend pas uniquement du caractère périodique mais aussi des liaisons entre atomes proche voisins et de l'ordre à courte distance [20].

I-3- Gap direct et gap indirect

En (a) le point le plus bas de la bande de conduction est la même valeur de k que le plus haut point de la bande de valence, une transition optique directe a lieu sans changement significatif de k . La transition indirecte en (b) fait intervenir un photon et phonon car les extrema des bandes de valence et de conduction sont extrêmes éloignés dans l'espace k .

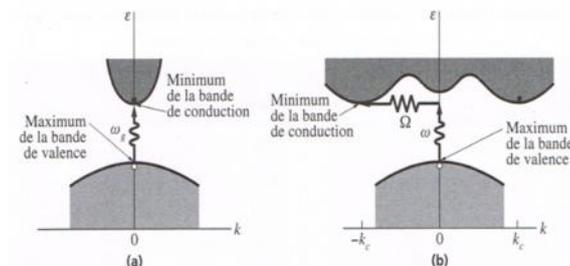


Figure I-2: Transition inter bande (a) direct et (b) indirect [21].

I-4- Notion des couches minces

Par principe, une couche mince (C.M.) d'un matériau donné est un élément de ce matériau dont l'une des dimensions qu'on appelle l'épaisseur, a été fortement réduite, de telle sorte qu'elle varie de 1-100 nm. Cette quasi bidimensionnalité entraîne une perturbation de la majorité des propriétés physiques. La différence essentielle entre le matériau à l'état massif et à l'état de couches minces est liée au fait que dans l'état massif on néglige le rôle des limites (les surfaces) dans les propriétés, tandis que dans une couche mince ce sont au contraire les effets liés aux surfaces limites qui sont prépondérants. Plus l'épaisseur est faible et plus cet effet de bidimensionnalité est prononcé, inversement lorsque l'épaisseur d'une couche mince dépasse un certain seuil l'effet d'épaisseur deviendra minime et le matériau retrouvera les propriétés du matériau massif [22].

I-5- Applications des couches minces

La mise en œuvre des technologies de fabrication de couches minces a conduit à de nombreuses applications dans des domaines très divers.

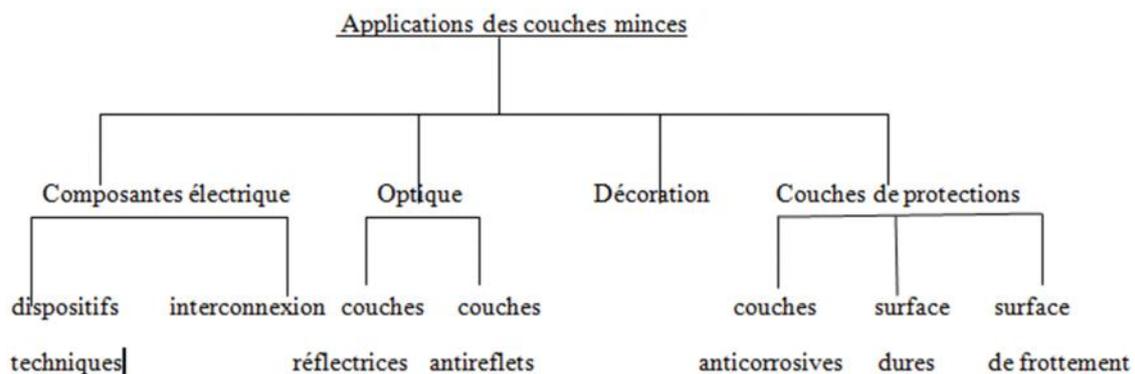


Figure I-3: Applications des couches minces [23].

I-6- Dopage des semi-conducteurs

Le dopage (ajout contrôlé d'impuretés dans le matériau) permet de modifier et de contrôler les propriétés du matériau pur, les semi-conducteurs dopés (extrinsèques) présentent une meilleure conductivité électrique que les semi-conducteurs intrinsèques [21].

- ❖ S'il y a bien plus de donneurs que d'accepteurs, l'ionisation thermique des donneurs libérera des électrons dans la bande de conduction. La conductivité de l'échantillon sera déterminée par les électrons (charges négatives); et on dit que le matériau est du type n.
- ❖ Si les accepteurs dominent, des trous seront produits dans la bande de valence et la conductivité sera contrôlée par les trous (charges positives): le matériau est de type p.

I-7- Modification de la structure en bandes d'énergie

Le dopage provoque l'apparition de nouveaux niveaux accepteurs et donneurs d'électrons dans la structure de bande du matériau dopé. Ces niveaux apparaissent dans le gap, entre la bande de conduction et la bande de valence.

Lors d'un dopage N (Figure I-4-a), l'introduction d'atomes donneurs d'électrons entraîne l'apparition d'un pseudo niveau d'énergie situé juste sous la bande de conduction. Ainsi, l'énergie nécessaire pour que les électrons passent dans la bande de conduction est bien plus facilement atteinte que dans un semi-conducteur intrinsèque.

Lors d'un dopage P (Figure I-4-b), l'introduction d'atomes accepteurs d'électrons entraîne, de manière analogue, l'apparition d'un pseudo niveau situé au-dessus de la bande de valence.

L'énergie à fournir aux électrons de valence pour passer sur ce niveau accepteur est faible, et le départ des électrons entraîne l'apparition de trous dans la bande de valence [24].



Figure I-4: Représentation du niveau énergétique de l'élément dopant (a) Dopage de type n,

(b) Dopage de type p.

I-8- Les semi-conducteurs II-VI

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 (Tableau I-1). Dont fait partie ZnS qui fait l'objet du présent travail et le tellure de cadmium (CdTe).

| | III A | IV A | V A | VI A |
|------|--|---|--|---|
| | 5 B [He] 2s ² 2p ¹ Bore 10.81 | 6 C [He] 2s ² 2p ² Carbone 12.01 | 7 N [He] 2s ² 2p ³ Azote 14.01 | 8 O [He] 2s ² 2p ⁴ Oxygène 16.00 |
| | 13 Al [Ne] 3s ² 3p ¹ Aluminium 26.98 | 14 Si [Ne] 3s ² 2p ² Silicium 28.09 | 15 P [Ne] 3s ² 3p ³ Phosphore 30.97 | 16 S [Ne] 3s ² 3p ⁴ Soufre 32.07 |
| II B | 30 Zn [Ar] 4s ² 3d ¹⁰ Zinc 65.39 | 31 Ga [Ar] 4s ² 3d ¹⁰ 4p ¹ Gallium 69.72 | 32 Ge [Ar] 4s ² 3d ¹⁰ 4p ² Germanium 72.58 | 33 As [Ar] 4s ² 3d ¹⁰ 4p ³ Arsenic 74.92 |
| | 48 Cd [Kr] 5s ² 4d ¹⁰ Cadmium 112.40 | 49 In [Kr]5s ² 4d ¹⁰ 5p ¹ Indium 114.80 | 50 Su [Kr]5s ² 4d ¹⁰ 5p ² Etain 118.70 | 51 Sb [Kr]5s ² 4d ¹⁰ 5p ³ Antimoine 121.80 |
| | 80 Hg [Xe] 6s ² 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ Mercure 200.50 | 81 Tl [Xe] 6s ² 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6p ¹ Thallium 204.40 | 82 Pb [Xe] 6s ² 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6p ² Plomb 207.20 | 83 Bi [Xe] 6s ² 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6p ³ Bismuth 208.90 |
| | | | | 84 Po [Xe] 6s ² 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6p ⁴ Polonium 209.00 |

Tableau I-1: Partie du tableau périodique des éléments pouvant entrer dans la composition des matériaux semi-conducteurs [19].

La dernière orbitale s des atomes du groupe II ne possède que deux électrons; tandis que la couche électronique périphérique des atomes du groupe VI renferme six électrons de valence dont deux sur l'orbitale s et quatre sur l'orbitale p.

Un matériau II-VI comportera donc des liaisons hybrides de type sp³ où chaque cation (élément II) se retrouve dans un environnement tétraédrique d'anions (élément VI) et inversement [25].

Ces liaisons sont polaires, avec un caractère intermédiaire entre la liaison ionique et la liaison covalente.

I-9- Propriétés structurales des semi-conducteurs II-VI

Les semi-conducteurs II-VI peuvent avoir des structures cristallines de deux types : la structure cubique du type sphalérite (phase bêta) et la structure hexagonale du type wurtzite (phase alpha), qui toutes les deux se caractérisent par une disposition tétraédrique des atomes. Les deux structures sont stables à température ambiante. Dans ces composés on peut assister, sous certaines conditions, à des transitions d'une structure à l'autre ou bien à la coexistence des deux structures [21].

I-9-1- Structure blende

Tous les composés II-VI peuvent former de cristaux à structure blende (Cubique faces centrés, sphalérite). Le groupe spatial de ces composés est $Fm\bar{3}m$. Chaque maille élémentaire ($a=5,469 \text{ \AA}$) comporte quatre molécules, dont les atomes occupent des positions bien déterminées, définies par les coordonnées suivantes [21,26].

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

$$\text{S}^{2-}: (1/4,1/4,1/4) ; (1/4,3/4,3/4) ; (3/4,1/4,3/4) ; (3/4,3/4,1/4).$$

La distance d'équilibre $d(\text{Zn}^{2+}-\text{S}^{2-}) = \sqrt{3}/4a$.

Une caractéristique importante de la structure de la blende est qu'elle est dépourvue d'un centre d'inversion.

I-9-2- Structure wurtzite

Les composés II-VI peuvent former des cristaux ayant la structure de la wurtzite (Hexagonale). Chaque maille élémentaire comporte deux molécules du ZnS, de groupe spatial $P6_3mc$.

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

$$\text{S}^{2-} : (0, 0, u) \text{ et } (1/2, 2/3, 1/2+u) \text{ avec } u = 3/8.$$

Les paramètres de maille: $a=b= 3,811 \text{ \AA}$; $c=6.23 \text{ \AA}$

Chaque atome de Zn est lié à quatre atomes de S disposés aux sommets d'un tétraèdre [27].

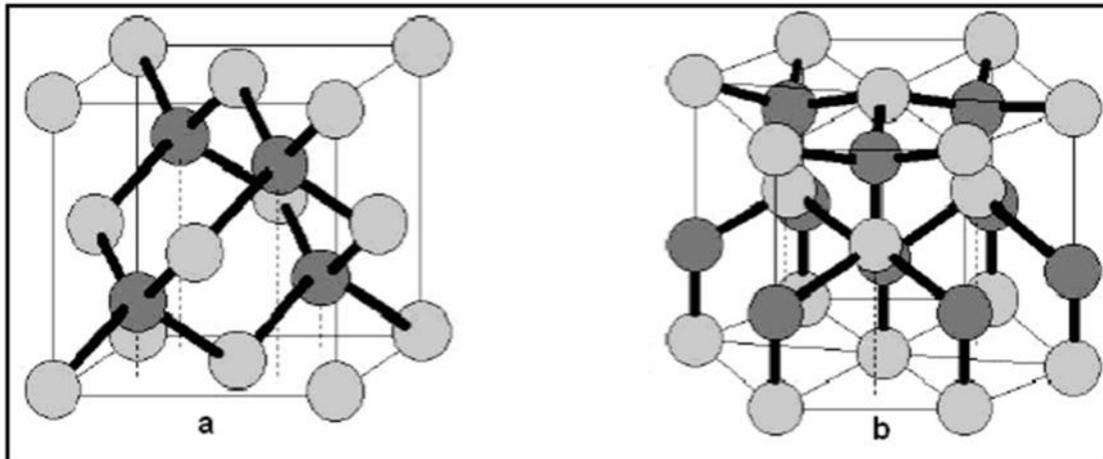


Figure I-5: Structures cristallographiques du composé ZnS (a) sphalérite, (b) wurtzite. [26]

I-10- Le sulfure de zinc (ZnS)

Sulfure de Zinc (ZnS) est un semiconducteur de large gap par conséquent, transparent. ZnS présente un ensemble de propriétés qui permettent son utilisation dans un certain nombre d'applications.

I-10-1- Les propriétés générales de ZnS

a) Propriétés optiques

La transparence optique du ZnS dans les régions visibles du spectre solaire est une conséquence de son large gap ($E_g = 3.7 \text{ eV}$) [7], le seuil fondamental d'absorption de ZnS se situant 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 ceci est dû aux déviations de la stœchiométrie [27].

b) Propriétés électriques

En général, le ZnS est un semi-conducteur de type n, l'origine de ce comportement n'est pas définitivement établie jusqu'à ce jour. Beaucoup de chercheurs l'attribuent aux atomes interstitiels de zinc et à la non stœchiométrie de la composition. Le dopage des cristaux ZnS est possible avec des atomes comme : Al, In, Mn, ...etc., donne un comportement de type n [28,29].

La grande conductivité des couches de sulfure pures est due à la forte concentration en porteurs (électrons). Etant donné que la mobilité dans ces couches est considérablement plus faible que celle en volume du matériau correspondant. La forte concentration en électrons est attribuée à la déviation par rapport à la stœchiométrie (ou défauts dans la structure). La déviation à la stœchiométrie peut être due aux vacances d'anions ou à un excès de cations en position interstitielle. La nature exacte des défauts de structure dans la plupart des cas est encore incertaine [27].

I-10-2- Différent type de défauts dans le ZnS

Les défauts présents dans le ZnS dépendent de la méthode de croissance et des conditions d'élaboration de ce matériau. On pourra énumérer les défauts suivants [36]:

- défauts électriques (électrons et trous)
- défauts ponctuels (interstitiels, lacunes, atomes étranger).
- défauts linéaires (dislocations et sous joints de grains).
- défauts plans (macles, joints de grains).
- défauts thermiques.

I-10-3- Les principaux avantages de ZnS

- Non toxique pour l'environnement [30].
- Le gap du ZnS est plus large ce qui permet au photon d'énergie plus élevés d'être transmis et augmente l'absorption de la lumière au niveau de la couche absorbante
- Une énergie de liaison relativement élevée (34 meV).
- Module de cisaillement très grand ~ 45.5 Gpa (indique la stabilité de cristal), par exemples : 18.35 pour ZnSe, 32.60 pour la GaAs, 51.37 pour le silicium.
- Indice de réfraction élevée (2.35) [3].

I-11- Techniques d'élaborations des couches minces

Les techniques permettant de produire des matériaux en couches minces sont très nombreuses. L'histoire des machines et de la technologie de dépôt de matériaux en couches minces a beaucoup évolué depuis les années soixante. Ce la peut s'expliquer par la croissance de la demande industrielle de matériaux en couches minces.

Parallèlement à la variété des méthodes de dépôt, la nature des matériaux produits en couches minces ne fait que se multiplier: isolants, semi-conducteurs, carbures, polymères, supraconducteurs ..., leurs applications s'étendant sur plusieurs disciplines: microélectronique, optique, mécanique, chimie biomédical.

En plus, le développement d'un grand nombre de techniques d'analyse des surfaces, le contrôle de plus en plus précis des paramètres intervenant sur le dépôt et une meilleure compréhension des processus de croissance des matériaux en couches minces ont favorisé le développement industriel de ces matériaux.

Les méthodes d'élaboration des couches minces peuvent être classées en deux catégories :

- -Méthodes physiques
- -Méthodes chimiques

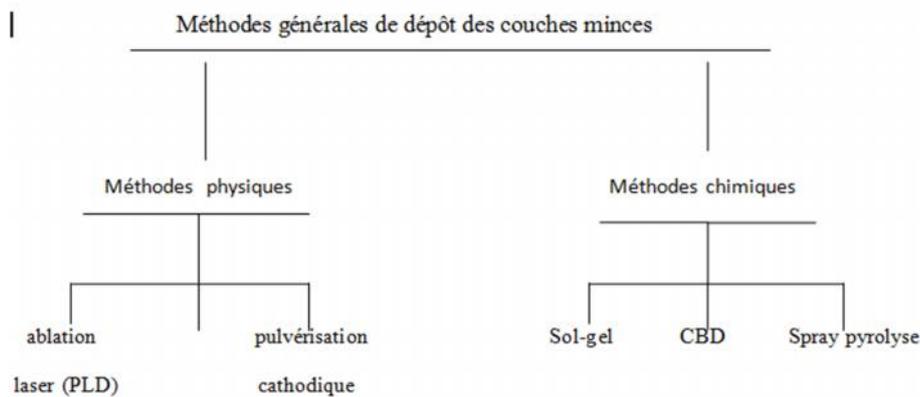


Figure I-6: Les méthodes de dépôt des couches minces

I-11-1- Méthodes physiques

a) La pulvérisation cathodique

Dans cette méthode, le substrat est mis dans une enceinte contenant un gaz (en général de l'Argon) à basse pression, dans lequel on provoque une décharge électrique. Cette décharge a pour rôle d'ioniser les atomes de gaz. Les ions ainsi obtenus sont accélérés par une différence de potentiel et viennent bombarder une cathode constituée du matériau à déposer (cible). Sous l'impact des ions accélérés, des atomes sont arrachés à la cathode et sont déposés sur le substrat [31].

L'avantage de la méthode de pulvérisation cathodique est de pouvoir réaliser des dépôts sous atmosphères contrôlées.

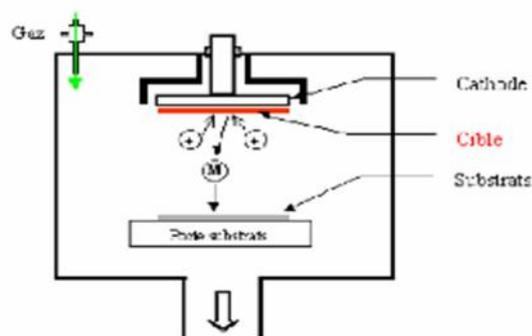


Figure I-7: Schéma conventionnel d'un pulvérisateur cathodique.

b) Ablation laser

Dépôt par la méthode d'ablation laser (PLD) est une méthode de synthèse des films minces basé sur l'irradiation d'une cible de haute énergie par laser pulsé. Elle est considérée comme l'une des meilleures techniques pour obtenir des films minces de haute qualité. Elle a été largement utilisée pour la préparation des films stœchiométriques [32,33].

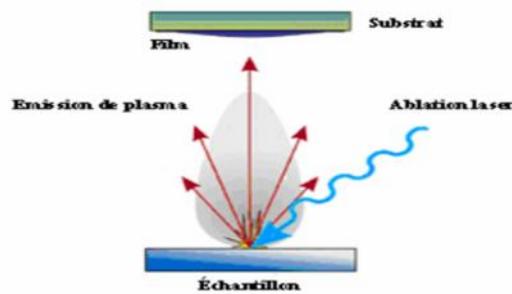


Figure I-8: Schéma de principe d'ablation laser [27].

I-11-2- Méthodes chimiques

a) Dépôt par bain chimique

Le dépôt en bain chimique (Chemical Bath Deposition : CBD) se rapporte au dépôt des films sur un substrat solide par une réaction produite dans une solution aqueuse.

Cette méthode (CBD) est peu coûteuse et économique (elle nécessite un équipement rudimentaire) et de basse température (25-90°C), qui permet de déposer une grande variété de matériaux. Les matériaux synthétisés sont stœchiométriques [10,34].

b) Méthode de spray pyrolyse

Cette méthode repose sur la pulvérisation d'une solution contenant les atomes à déposer.

La solution est pulvérisée sur une surface chaude où il se produit une réaction chimique qui permet d'obtenir un film mince après évaporation des produits volatils de la réaction. La température du substrat permet l'activation de la réaction chimique en surface. L'avantage de cette technique est sa simplicité et le faible coût de l'équipement [35].

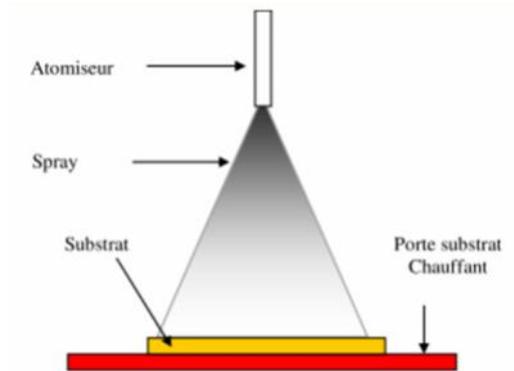


Figure I-9: schéma d'un équipement de dépôt par spray pyrolyse [27].

I-11-3- Méthode sol-gel

La technique sol-gel (abréviation de solution gélification) consiste à élaborer un matériau solide à partir d'une solution liquide, par des réactions chimiques ayant lieu à température ambiante. C'est la polymérisation des précurseurs qui conduit à un réseau solide tridimensionnel stable. Le système est alors à l'état gel, une étape de séchage est ensuite nécessaire pour obtenir des couches minces de xérogel. Enfin, un traitement thermique adéquat faisant intervenir des phénomènes physiques et mécaniques, conduit à une densification des couches donnant ainsi un matériau de bonne qualité [36].

La méthode sol-gel permet l'élaboration d'une grande variété d'oxydes sous différentes configurations (monolithes, films minces, fibres, poudres). Cette grande diversité, tant de matériaux que de mise en forme, a rendu ce procédé très attractif dans des domaines technologiques (recherche et industrie) comme l'optique, l'électronique, les biomatériaux.... Elle présente, en outre, l'avantage d'utiliser une chimie douce et de pouvoir conduire à des matériaux très purs et stœchiométriques [37].

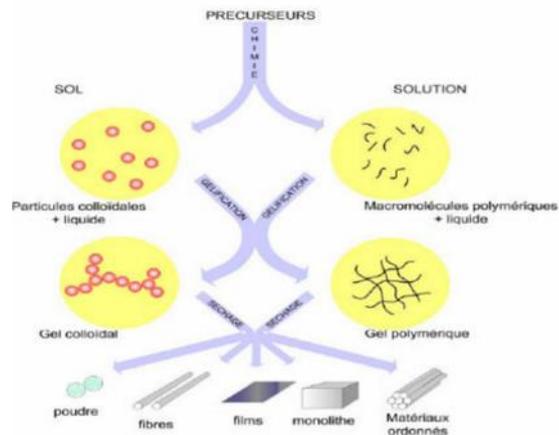


Figure I-10: Les différents types de mise en forme de matériaux obtenus par voie sol - gel [37].

Parmi les nombreuses techniques de dépôt en solution disponibles, seules deux, jusqu'à présent, ont permis de réaliser des couches minces optiques avec un contrôle adéquat de l'épaisseur déposée. Les deux procédés les plus connus sont le trempage-retrait (Dip-coating), et l'enduction-centrifuge (spin-coating). Tous deux sont utilisés à température ambiante et pression ordinaire. Les épaisseurs des films sont contrôlées par variation de la vitesse de dépôt.

a) La technique de centrifugation (spin coating)

Dans le procédé "spin coating" la solution est d'abord déposée sur le substrat, et le substrat est ensuite accéléré rapidement à la vitesse de rotation souhaitée, grâce à l'action de la force centrifuge, et l'excès est éjecté du bord du substrat. Cette technique a l'avantage d'être facilement mise en œuvre, pour la préparation des couches minces [38].



Figure I-11: Principe de la méthode "spin coating" ou "centrifugation" [36].

b) Trempage-retrait « Dip-coating »

Son principe est illustré sur la figure II.13. la technique consiste à immerger le substrat dans le sol et à le retirer dans des conditions très contrôlées et stables, pour obtenir une couche d'épaisseur régulière. En effet, lors du retrait le liquide va s'écouler sur le substrat. A la fin de l'écoulement, le substrat sera recouvert d'une couche uniforme [39].

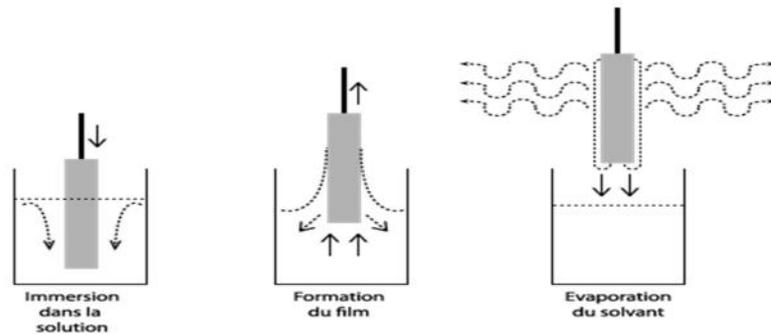


Figure I-12: Les différentes étapes de la technique dip-coating (trempage-retrait) .

La Figure I-13 montre les changements structuraux du film déposé par dip-coating, changements produit par le drainage de la solution, l'évaporation des solvants, la condensation et les forces capillaires. Tous ces phénomènes physico-chimiques sont simultanés.

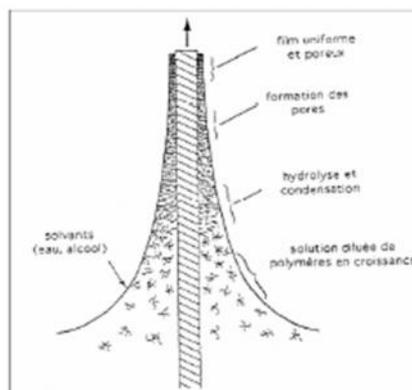


Figure I-13: schéma de la formation de la couche par la méthode du dip-coating (trempage-tirage) [36].

c) Densification des couches minces

Cette étape du dépôt et de la formation des gels est suivie par deux autres opérations : le séchage et le recuit. Le séchage a pour but d'éliminer la quasi-totalité du solvant. Après le séchage, le gel subit un traitement thermique de recuit destiné à le transformer en un film céramique dense.

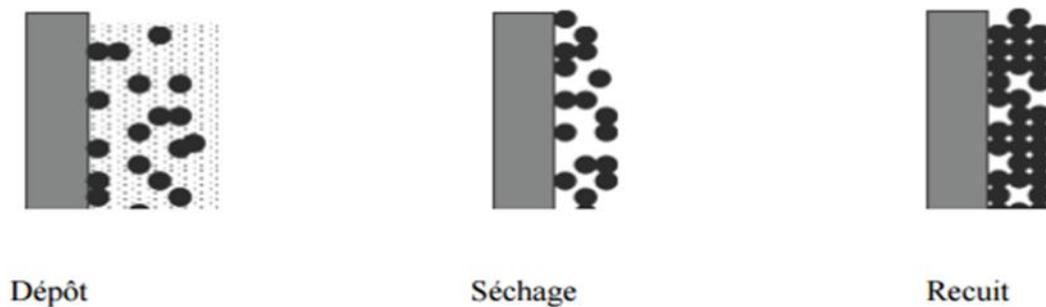


Figure I-14: Influence du traitement thermique sur la porosité des couches minces [40].

✓ Le séchage des couches minces

Le séchage de la couche déposée est une étape très importante dans la réalisation de matériaux de qualité; elle correspond à l'évaporation des solvants résiduels par diffusion à travers les pores. Cette évaporation s'accompagne d'un effondrement de la structure provenant des forces capillaires induites à l'interface liquide-vapeur à l'intérieur des pores.

✓ Le Traitement thermique des couches minces

Le traitement thermique ou recuit, est séparé de la phase de séchage ; cette phase est primordiale dans la formation du matériau. Le recuit a deux fonctions principales : l'élimination des espèces organiques présentes dans la solution de départ et la densification du matériau par cristallisation. C'est uniquement après ce recuit que l'on peut obtenir le matériau désiré. En effet, après le séchage, les groupements organiques de type Alkyles (-OR-) sont toujours présents dans le film déposé. Seul le recuit peut les éliminer. Les recuits sont généralement réalisés à des températures comprises entre 300 °C et 700 °C [41].

d) Les avantages et les inconvénients de la technique sol-gel

➤ Avantages du procédé

- Faible cout de la technique (équipements et condition de travail peu onéreux) [42].
- Grande pureté et meilleure homogénéité du matériau [42].
- Dépôt de couches minces sur les deux faces du support en une seule opération (dip coating).
- La possibilité de former des multicouches.
- Possibilité de réaliser des matériaux hybrides organo-minéraux (véritables nanocomposites dans lesquels les espèces minérales et organiques sont mélangées à l'échelle moléculaire) sous forme de couches minces.
- Il est aussi possible d'optimiser la morphologie des films en fonction des applications recherchées [43].

➤ Inconvénients du procédé sol gel

- Coût des précurseurs alcoxydes élevé.
- Maîtrise délicate du procédé et temps de processus longs.
- Manipulation d'une quantité importante de solvants.
- L'inconvénient majeur est la faible épaisseur des couches, ainsi on doit effectuer plusieurs étapes de dépôt et de séchage afin d'obtenir une épaisseur de plusieurs centaines de nanomètres, ce qui multiplie les risques de craquelures [44].

I-12- Les terres rares (TR)

I-12-1- Généralités

Dans le tableau de classification des éléments périodiques de Mendeleïev, on distingue plusieurs familles d'éléments parmi lesquelles celle des Lanthanides à laquelle sera consacrée cette étude. Les lanthanides correspondent aux 15 éléments de la première période du bloc f qui s'étend du lanthane de masse atomique $Z = 57$ au lutécium ($Z = 71$). La configuration électronique de cette famille est donnée par la relation :



La série des lanthanides peut être étendue et inclure le scandium ($Z = 21$) et l'yttrium ($Z = 39$), de propriétés chimiques similaires aux lanthanides.

Les éléments de cette série élargie sont appelées terres rares. Les terres rares (TR) ne sont pas vraiment rares dans la nature.

Le cérium est le plus abondant dans la croûte terrestre que le plomb et l'étain, et même des éléments plus rares, l'euporium et le lutétium sont plus abondants que les éléments du groupe platine [45,46].

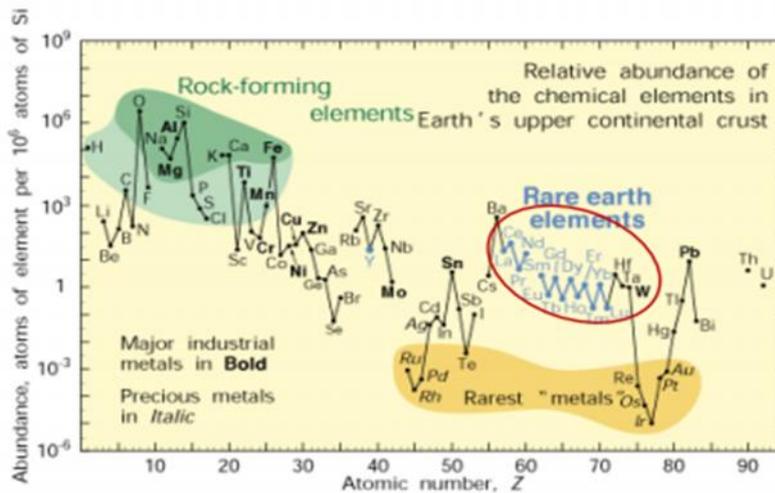


Figure I-15: Abondance relative des éléments dans la croûte terrestre [46].

I-12-2 Structure électronique

Les orbitales 4f sont optiquement actives et ont une faible extension radiale et sont blindées par les couches externes 5s² 5p⁶ qui servent d'écran et qui les protègent des perturbations extérieures. Ainsi, les ions de terres rares sont quasiment insensibles au milieu environnant et se comportent presque comme un ion à l'état libre. La formation d'une liaison chimique par interaction covalente impliquant des électrons 4f est impossible.

Les terres rares sont des éléments très faiblement électro-négatifs. Le degré d'oxydation de ces ions est généralement +3. Certains ions ont la possibilité d'être stabilisés au degré +4 comme le cérium, le praséodyme et le terbium, ou au degré +2 comme l'euporium, l'ytterbium et le samarium [45]

Ces éléments sont caractérisés par de nombreuses transitions allant de l'infrarouge à l'ultraviolet. Ces ions possèdent tous des propriétés optiques remarquables [47].

Etude expérimentale

Protocole expérimentale et techniques de caractérisation

Dans ce chapitre, nous allons décrire les différentes techniques expérimentales utilisées dans le cadre de cette étude.

Nous décrirons dans un premier temps le protocole expérimental permettant l'élaboration des couches minces de ZnS pur et dopées par voie Sol-Gel. Nous présenterons ensuite les différentes techniques que nous avons utilisées pour la caractérisation de ces couches minces.

II-1- Préparation des solutions et élaboration des couches minces

II-1-1- Produits utilisés

- Acétate de zinc dihydrate ($\text{CH}_3\text{COOZn}, 2\text{H}_2\text{O}$): source d'ions de zinc (Zn^{2+}). [BIOCHEM Chemopharma]
- Thio-urée ($\text{SC}(\text{NH}_2)_2$): source d'ions de soufre (S^{2-}). [Sigma-Aldrich]
- Triéthanolamine (TEA) ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)₃N : complexant. [Sigma-Aldrich]
- La soude (NaOH): pour ajuster le pH de la solution (pH basique). [Sigma-Aldrich]
- Sulfate de cérium III octahydraté ($\text{Ce III SO}_4, 8\text{H}_2\text{O}$): utilisé pour amener les ions du dopant (Cérium Ce^{3+}). [BIOCHEM Chemopharma]
- Nitrate de terbium III hexa hydraté ($\text{Tb III (NO}_3)_3, 6\text{H}_2\text{O}$) : utilisé pour amener les ions du dopant (Terbium Tb^{3+}). [Sigma- Aldrich]
- Propanol-1- $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (alcool primaire) : solvant [Sigma-Aldrich]

II-1-2- Préparation de la solution de ZnS pur

Pour préparer la solution de ZnS pur; dans un bécher de 50ml on fait dissoudre 0,349g de l'acétate de zinc dans 20ml de propanol-1- (0,1M). Après 30 min d'agitation (solution blanchâtre) on ajoute 10 gouttes de TEA puis on ajuste le pH de la solution à l'aide d'une solution de soude (NaOH 3M) jusqu'à pH =12 toujours sous agitation magnétique, dans le but d'homogénéiser la solution. Ensuite on ajoute une solution de 20ml de la thio-urée 0,3M (préparée par la dissolution d'une masse $m=0.4567\text{g}$ de thio-urée dans 20ml de propanol-1-). La solution est alors claire et transparente, on la met sous agitation pendant 2 heures et on laisse reposer 24h avant le dépôt des couches minces.

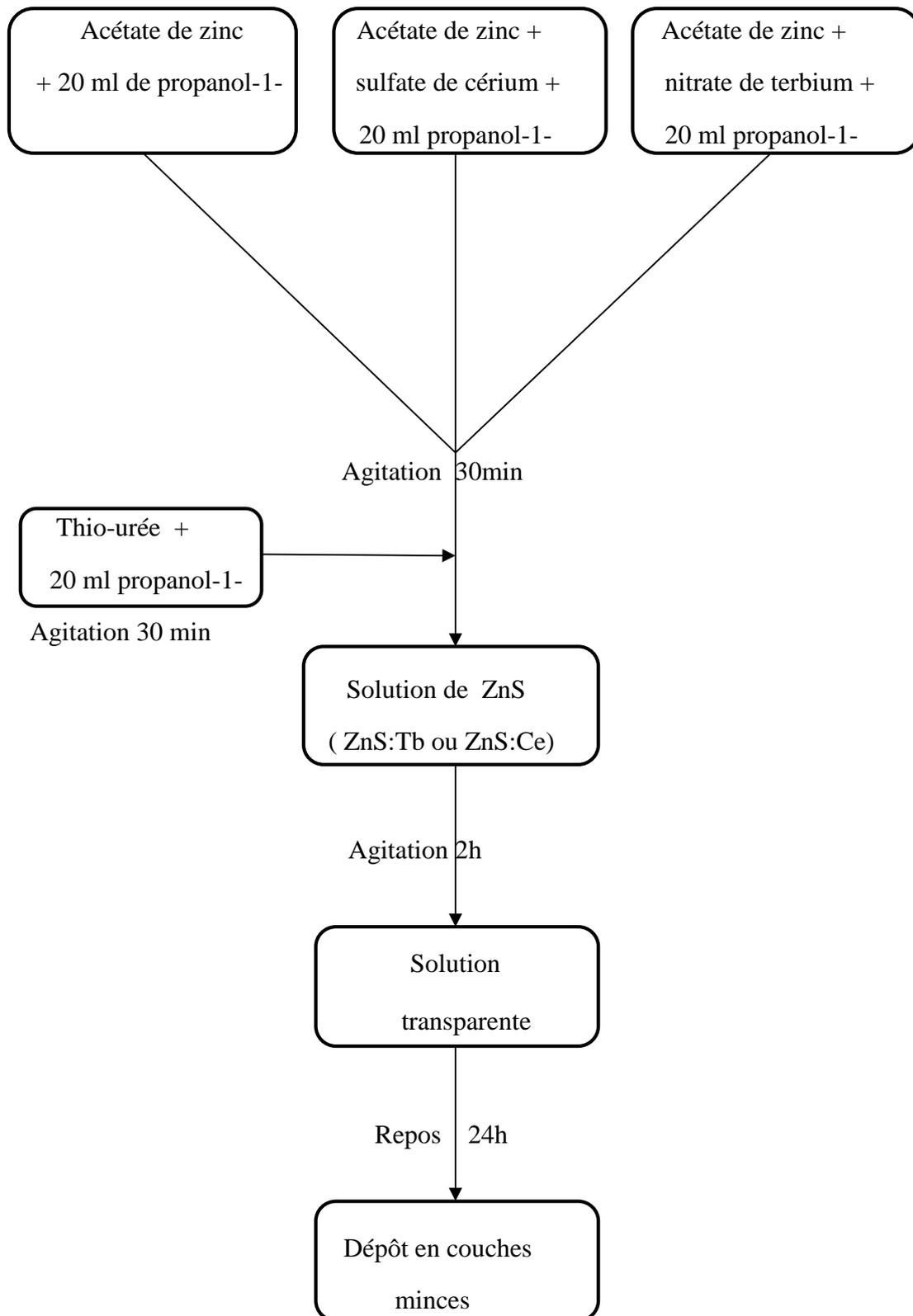


Figure II-1: Principe de la synthèse.

II-1-3- Dopage des solutions

On a utilisé deux types de dopants le cérium et le terbium (terres rares). Le choix du dopant est motivé par l'amélioration des propriétés optiques des couches minces de ZnS.

Pour préparer les solutions de ZnS dopées en Cérium et terbium avec les différentes concentrations (1-10%), on a calculé les masses de l'acétates de zinc dihydrate, de sulfate de cérium III octahydrate et de nitrate de terbium III hexahydraté pour les différents coefficients stœchiométrique ($x=0-10%$):



II-1-4- Elaboration des couches minces

Les couches minces de sulfure de zinc dopée ou non dopée, ont été élaborées par le processus du trempage-tirage ou dip coating.

Après 24h de repos de la solution, le substrat en verre, est immergé dans la solution préparée à la température ambiante. Après quelques secondes de trempage, le substrat est retiré dans des conditions contrôlées grâce à un programme de contrôle par un micro-ordinateur, d'ou le substrat recouvert d'une couche mince. La vitesse de trempage et de retrait est de 170mm/min.

Pour permettre l'évaporation des solvants les plus volatils, après chaque trempage, le substrat imprégné est séché à une température $T_s = 150^\circ\text{C}$ pendant 30 min. En effet le dépôt brut est gorgé de solvant et d'autres impuretés organiques, le soumettre à une température d'une centaine de degré l'expurgerait en grande partie de ceux-ci. Dix couches ont ainsi été déposées.

Après le dépôt des 10 couches, nos échantillons ont été recuits à 500°C sous air pendant une durée d'une heure dans un four de type Vecstar ltd.

II-1-5- Préparation des substrats

➤ Choix du substrat de dépôt

Les substrats utilisés dans le cadre de ce travail sont des lames de verre, d'indice de réfraction $n = 1,517$ pour une longueur d'onde incidente $\lambda = 632,8nm$, et de température de transition vitreuse $T_g = 650^\circ C$.

Les couches de ZnS étudiées sont déposées sur des substrats en verre ordinaire, le choix du verre comme substrat de dépôt a été adopté en raison de la bonne dilatation thermique et de manière à minimiser les contraintes à l'interface couche -substrat, et pour des raisons économiques, pour leur transparence qui s'adapte bien pour la caractérisation optique des films dans le visible. Pour effectuer une étude optique des couches minces de ZnS, nous avons utilisé des substrats en verre dans le but d'arriver à un dépôt de couches minces de ZnS propres (les caractéristiques optiques sont très sensibles aux techniques de préparation de la surface).

➤ Nettoyage des substrats

La qualité de dépôt dépend de la propreté et de l'état de la surface du substrat. Son nettoyage est donc une étape très importante: il faut éliminer toute trace de graisse et de poussière et vérifier que la surface du substrat ne comporte, ni rayures, ni défaut de planéité.

Ces conditions sont indispensables à la bonne adhérence du dépôt sur le substrat et son uniformité.

Les substrats subissent un nettoyage de décontamination de la surface qui se fait selon les étapes suivantes:

- Les lames sont immergées dans un bain d'acide (HCl) pendant 24h.
- Laver au détergent.
- Rincer à l'eau distillée.
- Immerger dans un bain d'acétone active à l'ultrason pendant 15 min.
- Rincer à l'eau distillée.
- Immerger dans un bain d'éthanol activé à l'ultrason pendant 15 min.
- Rincer à l'eau distillée.
- Les lames du verre sont ensuite sécher à l'étuve avant l'utilisation.

Chapitre II | Protocole d'élaboration et les techniques de caractérisations des couches minces

Les lames du verre ne doivent pas être touchées avec les mains après ce traitement pour éviter toute contamination.



Figure II-2: Etuve utilisée pour séchage.



Figure II-3: Ultrasons.H utilisé.

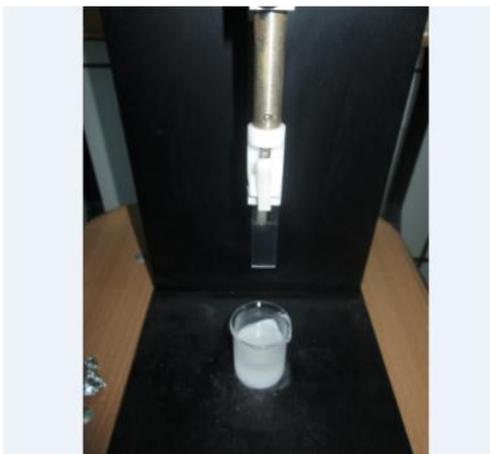


Figure II-4: Dip-coater utilisé.



Figure II-5: Four utilisé pour le recuit.

II-2- Techniques d'analyses et de caractérisations

Dans cette partie on présente les principales techniques mises en œuvre pour caractériser nos couches minces de ZnS pur et dopées.

II-2-1- Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est une méthode très utilisée pour caractériser la structure d'un matériau. Elle s'applique à des milieux cristallins possédant un arrangement périodique ordonné. Les rayons X sont des radiations électromagnétiques de très courtes longueurs d'onde (entre 0,01 nm et 5 nm environ). Ils sont capables de donner des informations sur les structures des cristaux. Le principe d'analyse par diffraction des rayons X consiste en une interaction corpusculaire (photon-électron) de ces derniers avec la matière à analyser [48,49].

Si l'échantillon présente une structure cristalline il peut y avoir un phénomène de diffraction, lorsque les ondes associées aux rayons X sont en phase, ce qui arrive lorsque la condition de Bragg est satisfaite.

➤ Loi de Bragg

Dans un réseau cristallin l'arrangement des atomes est régulier et périodique, la distance entre les plans atomiques d'une famille de plans (hkl) est dite distance inter réticulaire. Lorsqu'on irradie une espèce cristalline par un rayonnement X de longueur d'onde λ sous une incidence θ le rayonnement est diffracté si la loi de Bragg est vérifiée :[50]

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

Où :

n : est l'ordre de réflexion,

λ : longueur d'onde,

θ : l'angle d'incidence

d_{hkl} : la distance entre deux plans réticulaires, caractéristique du matériau.

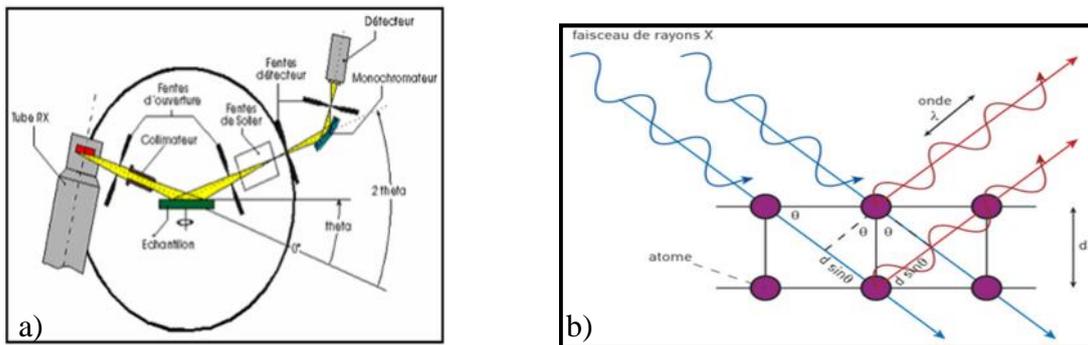


Figure II-6: a) principe de la diffraction des RX, b) représentation des conditions de Bragg dans un cristal [26].



Figure II-7: Diffractomètre XPert PRO PANalytical (Université A/Mira, Bejaia , Algerie).

II-2-2- Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) a le grand avantage de pouvoir donner une image topographique réelle de la surface. L'étude d'une image permet de visualiser la forme, les dimensions des particules et permet d'accéder à une description morphologique et structurale de la surface. Les résultats obtenus par cette technique semblent bien performants, notamment dans la gamme des cristallites dont la taille varie du nano jusqu'au micromètre.

Les microscopes à balayage utilisent un faisceau d'électrons très fin qui balaye point par point la surface de l'échantillon. L'interaction du faisceau avec l'objet crée différentes émissions de particules qui sont analysées à l'aide de détecteur approprié : électrons secondaire, électrons rétrodiffusés, électrons transmis, émission de rayons X [51].

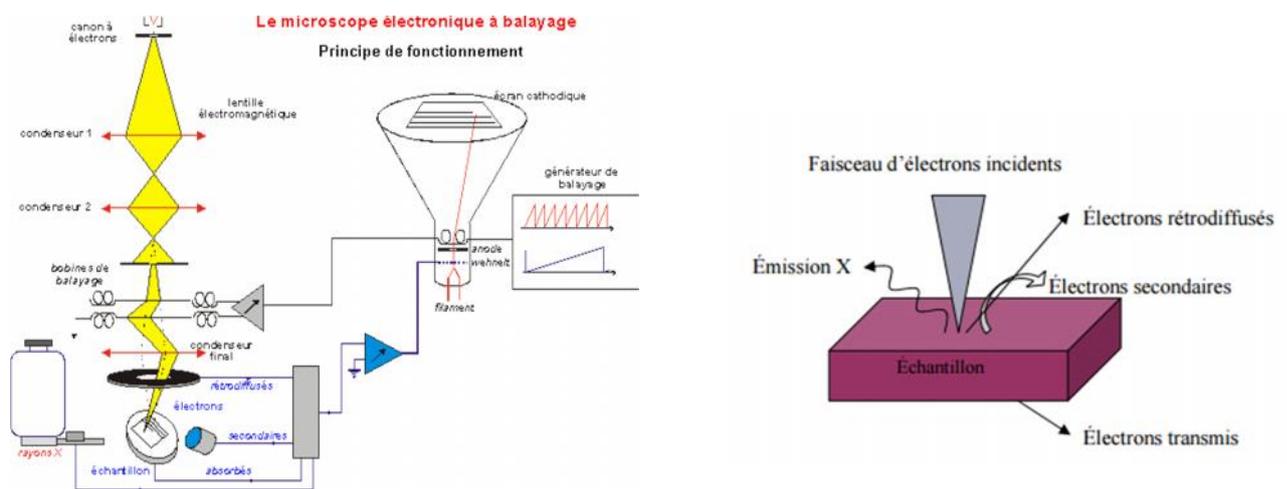


Figure II-8 : a) Principe de fonctionnement de la microscopie électronique à balayage (MEB), b) interaction entre l'échantillon et le faisceau d'électrons.

La figure II-8 représente le schéma de principe du microscope électronique à balayage qui compte quatre parties distinctes : un dispositif électronique qui produit un faisceau focalisé sur l'échantillon, un système porte-échantillon, un ensemble de détection de divers signaux qui seront utilisés pour faire l'image et une électronique de visualisation de l'image.

II-2-3- Microscopie à Force Atomique (AFM)

La caractérisation par AFM constitue une méthode non destructive d'analyse de la topographie d'un échantillon donné. Elle permet d'acquérir des images tridimensionnelles de la surface d'un échantillon (rugosité, morphologie).

Le mode de fonctionnement du microscope à force atomique repose essentiellement sur le balayage ou le frottement de la surface de l'échantillon par une pointe fixée sur le bras d'un levier flexible. Le système pointe-levier peut être déplacé suivant les directions X, Y et Z. Sous l'action de forces de types Van der Waals, électrostatique, magnétique, chimique ...etc le levier peut être défléchi. Afin de mesurer la déflexion du levier, une diode laser est utilisée. Le faisceau laser émergent de la diode est focalisé sur l'extrémité du levier puis il est réfléchi vers le photodétecteur. De ce fait, la déflexion du levier provoque un déplacement du faisceau réfléchi [52,53].

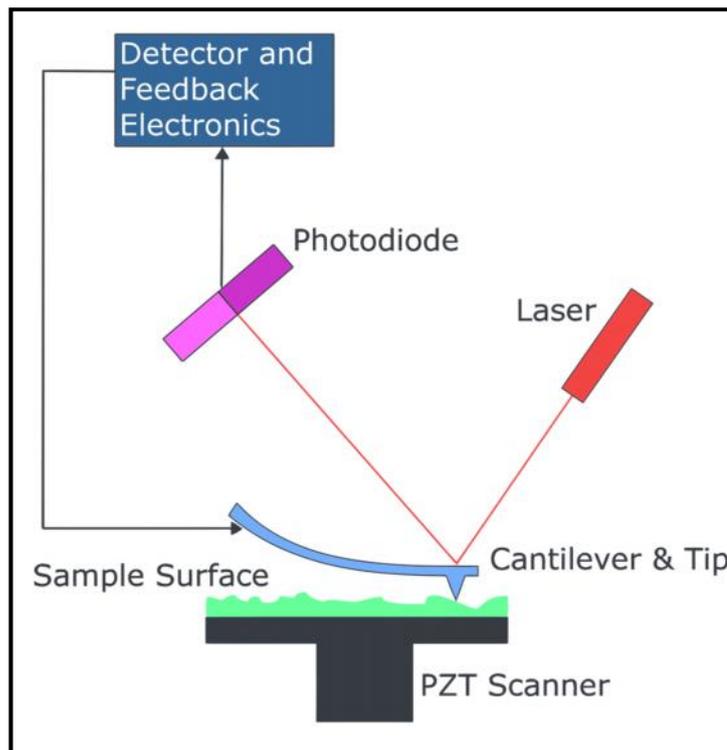


Figure II-9: Schéma de principe de la microscopie à force atomique (AFM).

II-2-4- Spectrophotométrie UV-Visible

La Spectrophotométrie UV-Visible est une technique de caractérisation optique non destructive qui permet de travailler sur de faibles quantités de substances. Elle renseigne sur les propriétés optiques de l'échantillon à analyser comme la transmission et l'absorption de la lumière, l'estimation du gap optique et des tailles des cristallites, elle peut aussi nous renseigner dans certains cas sur l'épaisseur de l'échantillon et même de remonter à ses constantes optiques.

Le principe de cette technique repose sur l'interaction de la lumière émise avec l'échantillon à analyser. Une partie du faisceau incident sera absorbée ou transmise par l'échantillon. 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. Un ou plusieurs électrons absorbent cette énergie pour sauter 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 à 800 nm et de l'ultra-violet entre 200 et 350 nm [24].

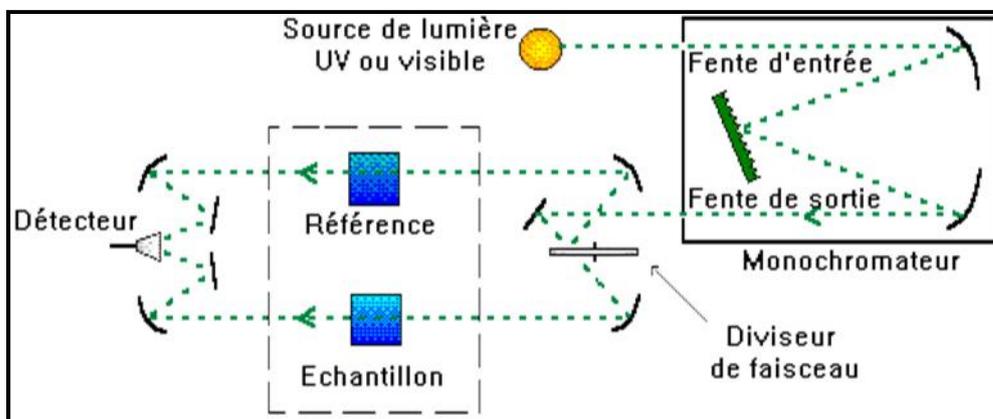


Figure II-10: Schéma de principe d'un spectrophotomètre UV-visible à double faisceau [26].

II-2-5- Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier permet d'obtenir des informations sur la nature des liaisons chimiques et peut être employée pour l'identification de composés. En effet, cette technique, sensible aux vibrations des liaisons présentant un moment dipolaire, produit des spectres comportant des bandes d'absorption dont la position est caractéristique des liaisons de chaque matériau car elles dépendent de la masse des atomes et de la force de la liaison.

Le spectre infrarouge d'un échantillon est établi en faisant passer un faisceau de lumière infrarouge au travers de cet échantillon. Lorsque la longueur d'onde du faisceau émis est proche de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière absorbe le rayonnement et on enregistre une diminution de l'intensité réfléchiée 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.

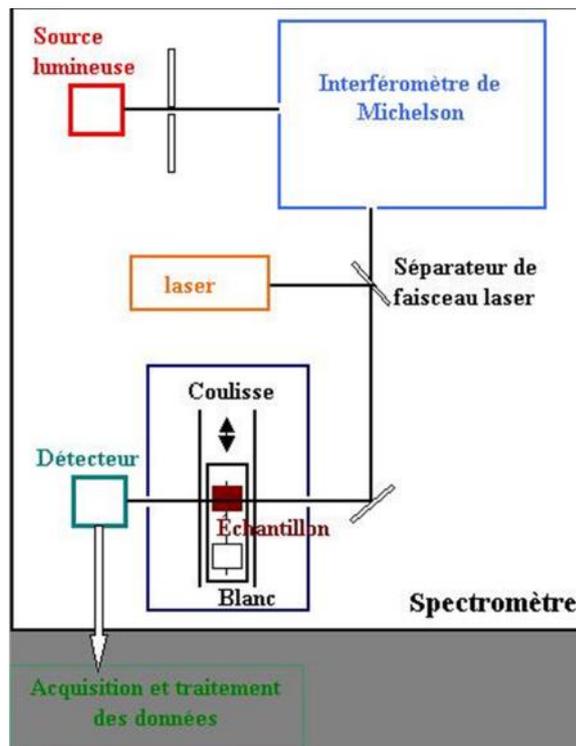


Figure II-11: Principe de la spectroscopie IR [54].

Résultats et discussion

Dans ce chapitre, nous allons présenter et commenter les résultats obtenus après analyses des couches minces de ZnS pur et dopées (terbium, cérium) élaborées par la méthode sol-gel "dip coating".

Les résultats sont obtenus par les différentes méthodes de caractérisation : la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie à force atomique (AFM), la microscopie à balayage (MEB), l'UV-Visible et l'infrarouge à transformé de Fourier (FTIR).

III-1- Caractérisations structurales

III-1-1- Analyses DRX

L'analyse radiocristallographique a été effectuée à température ambiante, sur nos échantillons avec un diffractomètre de poudre de marque XPert PRO PANatycal, fonctionnant avec une tension de 40kV et une intensité de 40mA. L'analyse est effectuée grâce au rayonnement K_{α} d'une anticathode de cuivre ($\lambda_{K_{\alpha}} = 1,54060 \text{ \AA}$). Du silicium de très haute pureté est utilisé comme étalon inerte. Les spectres ont été enregistrés en 2θ entre 20° et 80° .

Les analyses effectuées sur les couches minces montre que les dépôts sont amorphes quelque soit la composition, les dopants et le pH. Après traitement thermique à 500°C pendant 1h, on observe l'apparition de pic caractéristique de ZnO hexagonale ($2\theta = 31,812^{\circ}$ et $36,196^{\circ}$). Cette phase a été indexée par isotypie avec la fiche ASTM (numéro:01-089-1397). La transformation de ZnS en ZnO à partir de 500°C a été rapporté par plusieurs auteurs [56,57].

La taille des grains pour le ZnO a été calculée par la formule de Scherrer [2]:

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta}$$

D: la taille des cristallites en nanomètre.

θ : est l'angle de diffraction de Bragg en degrés.

λ : est la longueur d'onde de rayonnement X K_{α} du Cu ($1,5406 \text{ \AA}$).

k : est la largeur à mi-hauteur (LMH) en radians des pics.

k: constante de Scherrer ($=0,89$).

Les valeurs de D calculées se situent entre 20 et 30 nm, ce qui nous permet de conclure que les grains sont de l'ordre nanométrique.

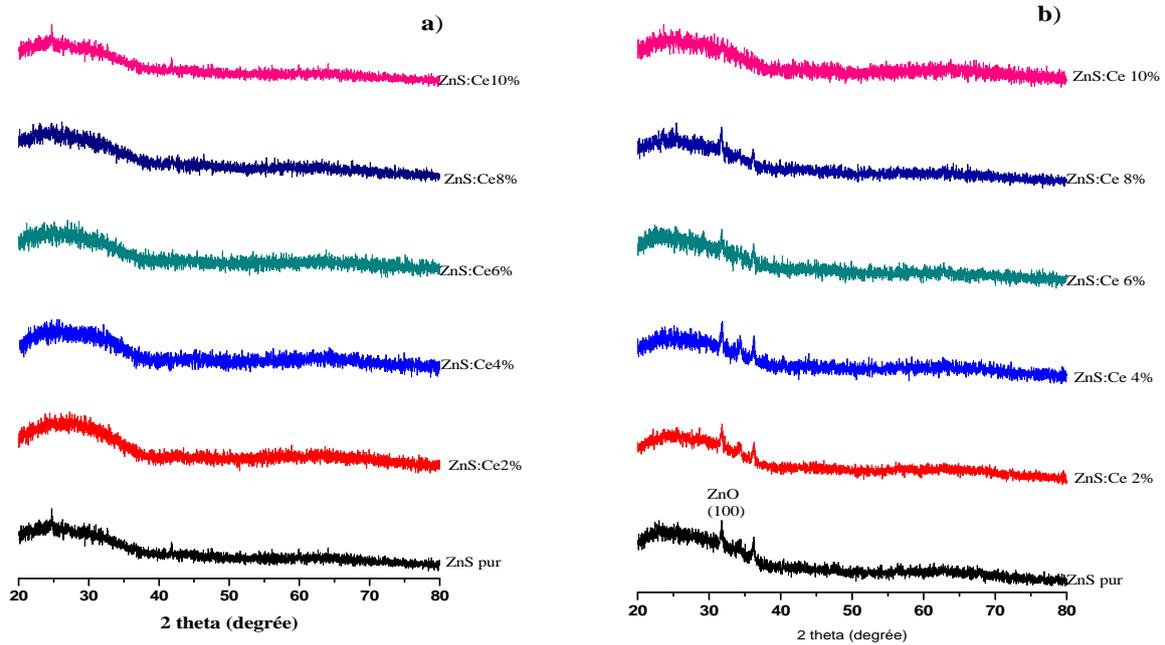


Figure III-1: Les diffractomètres des RX des couches minces de ZnS dopées en cérium (0-10%) a) avant recuit , b) après recuit(500°C,1h).

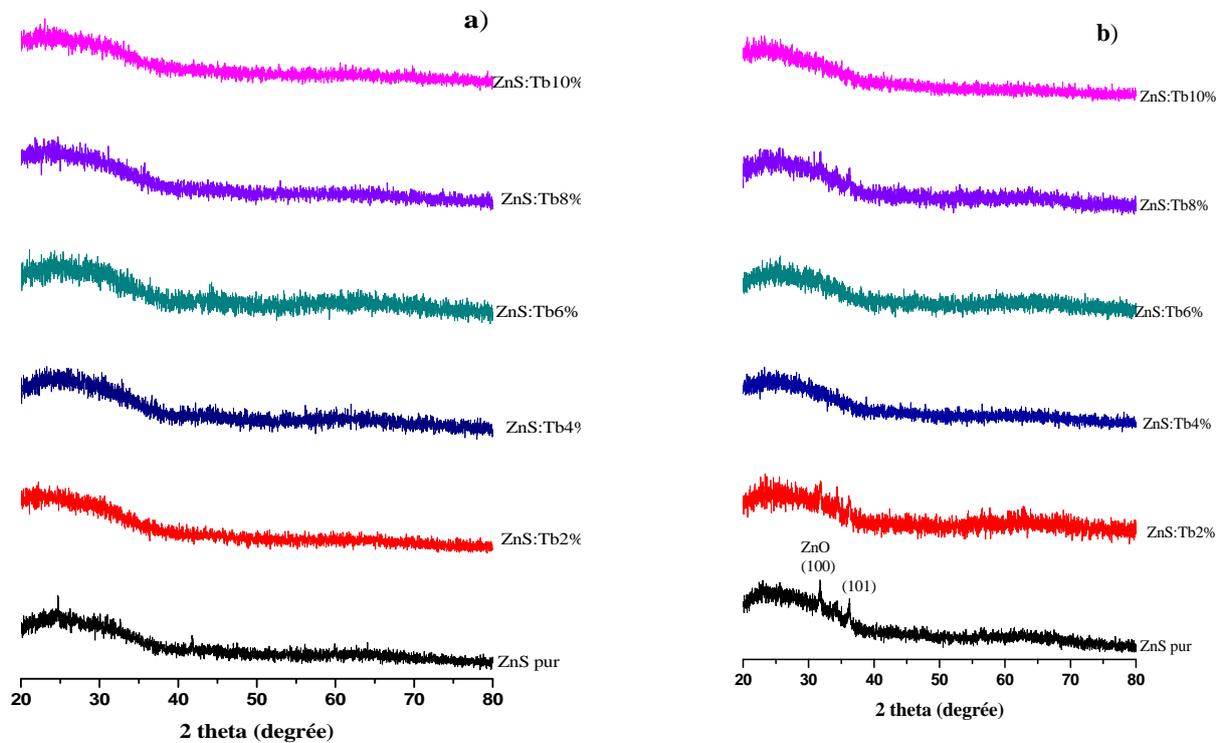


Figure III-2: Les diffractomètre des RX des couches minces de ZnS dopées en terbium (0-10%), a) avant recuit, b) après recuit (500°C, 1h).

III-1-2- Analyses AFM

La figure III-3 donne la morphologie de la surface des couches minces de ZnS pur, ZnS:Ce (5%) et ZnS:Tb (4%), déposées sur substrat en verre caractérisée par le microscope à force atomique (AFM) à trois dimensions (3D) et à deux dimensions (2D). Les valeurs de RMS (rugosité de la surface) des échantillons sont présentées dans le tableau III-1.

ZnS pur a une rugosité très importante. La surface n'est pas plane. Le dopage diminue beaucoup la rugosité (tableau III-1), la surface dans le cas de dopage avec le terbium et le cérium est assez plane. Le traitement thermique augmente la rugosité et fait apparaître des agglomérats de forme assez homogène qui sont repartis de manière uniforme sur la surface. Ceci est dû à la cristallisation. Ils sont plus nombreux dans le cas de terbium que du cérium. Les couches des compositions de ZnS dopé montrent des grains colonnaires le long de l'axe c perpendiculaire à la surface. La taille des grains n'a pas pu être calculée.

Tableau III-1: les valeurs de la RMS (la rugosité de la surface) de nos échantillons.

| Compositions | RMS (nm) | |
|-------------------------|--------------|--------------------------|
| | avant recuit | après recuit (500°C, 1h) |
| ZnS pur | 161,610 | - |
| ZnS:Tb ⁺³ 4% | 12,605 | 40,845 |
| ZnS:Ce ⁺³ 5% | 17,246 | 34,661 |

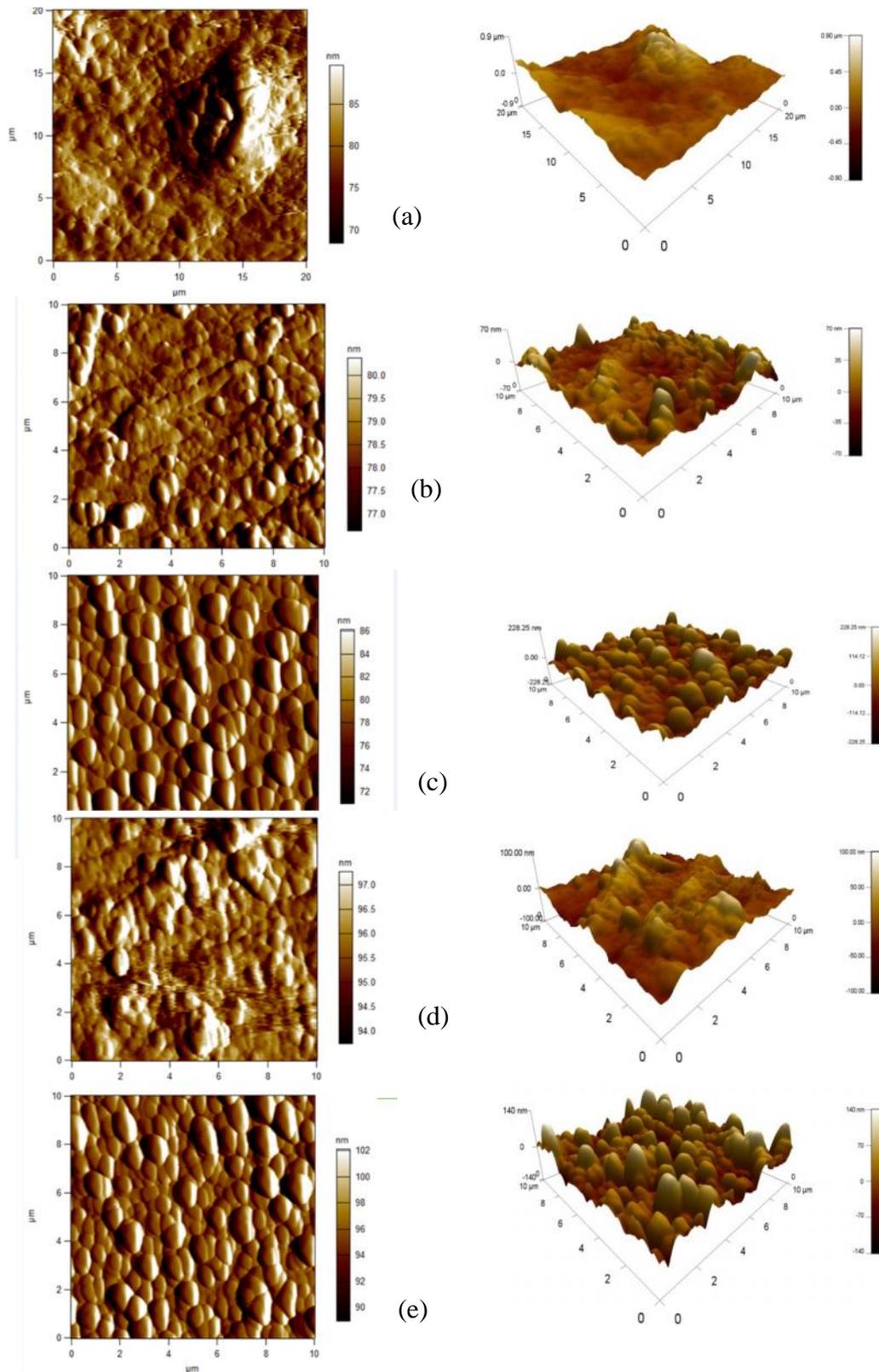


Figure III-3: Image AFM 2D et 3D de la surface des couches minces déposées sur des substrats en verre, (a) ZnS pur, (b) ZnS:Ce 5% avant recuit, (c) ZnS:Ce 5% après recuit à 500°C, 1h, (d) ZnS:Tb 4% avant recuit, (e) ZnS:Tb 4% après recuit à 500°C, 1h.

III-1-3- Analyse MEB Analyse MEB

La figure III-4 montre les micrographies de la composition ZnS:Tb^{+3} 4% avant et après traitement thermique

On remarque que le dépôt effectué à température ambiante est amorphe. Il est assez homogène et uniforme avec des pores plus au moins grand. Après traitement thermique effectué à 500°C pendant 1h, on observe la formation d'agglomérats (clusters) de formes sphériques homogènes [58]. Ces derniers sont formés de grains de petites tailles ($0,1\mu\text{m}$). La taille des clusters varie entre $1-2\mu\text{m}$. Ceci confirme les résultats DRX.

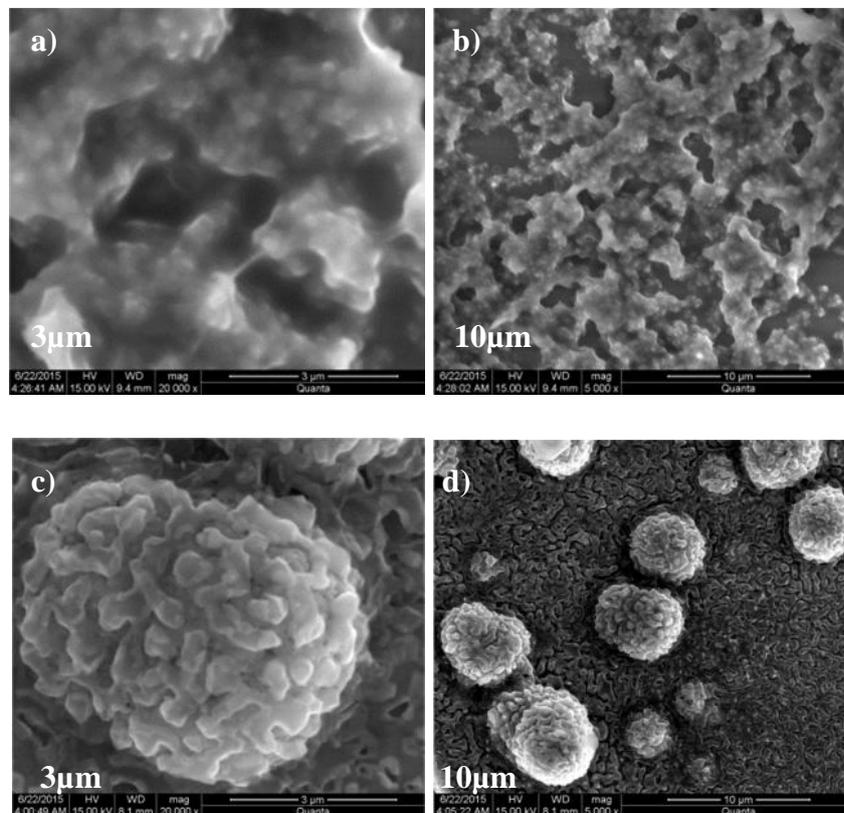


Figure III-4: L'images du MEB de ZnS dopé en 4% terbium (a,b) avant traitement thermique (c,d) après traitement thermique (500°C , 1h).

III-2- Caractérisations optiques

III-2-1- Analyses UV-Visible

Les mesures de la transmittance en fonction de la longueur d'onde ont été effectuées à température ambiante sur nos échantillons (sous forme de couches minces) en utilisant un spectrophotomètre du type SHIMADZU UV 1800 PC à double faisceau dont la gamme spectrale s'étend de 200-1100 nm.

Les figures ci-dessous montrent des spectres typiques de transmittance mesurée en fonction de la longueur d'onde (nm) des couches de ZnS pur et dopées pour les différentes concentrations de dopant (ZnS:Ce³⁺ fig III-5 ,ZnS:Tb³⁺ fig III-6) avant et après recuit (500°C).

🔍 Cas de dopage en cérium Ce⁺³

L'allure des courbes $T=f(\lambda)$ montre clairement que les matériaux déposés en couches minces (1-x)ZnS-xCe sont de bonne qualité, c'est à dire que le cristal ne comporte pas beaucoup de défauts. Après le traitement thermique effectué à 500°C pendant 1h, on observe une augmentation nette de ces défauts.

On voit sur les courbes que le dopage de ZnS avec le cérium améliore beaucoup la transmittance de ZnS. la meilleur valeur est trouvée pour x=8% ($T_{\max} = 81,59\%$). Après le traitement thermique la transmittance est encore augmentée de 1 à 20% ($T_{\max} = 84,804\%$ pour x=5%). Pour ZnS pur le T_{\max} diminue après recuit ($T_{\max} = 57,863\%$ à 51,709 %), ceci est probablement du à l'apparition de défauts dans le cristal.

Le seuil d'absorption de ZnS est situé à 349 nm, ce seuil augmente après dopage et se situe entre 380-385 nm. Cette augmentation est du à la diminution de la taille des grains et à l'effet de confinement quantique [59].

🔍 Cas de dopage en terbium Tb⁺³

La figure III-6 montre les spectres de transmission des couches minces de ZnS dopées en terbium en fonction de la longueur d'onde.

Les courbes avant et après recuit (500°C ,1h) montre que les dépôts sont de bonne qualité et leurs croissances rapides montre que le cristal ne contient pas de défauts, le traitement thermique ne fait pas apparaitre des défauts dans le cristal contrairement aux

compositions dopées avec Ce. Les transmittances des différentes compositions sont améliorées de 20% environ par rapport à celle de ZnS pur. La meilleure valeur est obtenue pour $x=4\%$ ($T_{\max}= 83$ à 86% , avant et après recuit). La transmittance ne varie pas beaucoup en fonction de la composition x et l'écart entre ces valeurs est encore plus réduit après recuit.

Le seuil d'absorption passe de 380 nm avant traitement thermique à environ 362 nm.

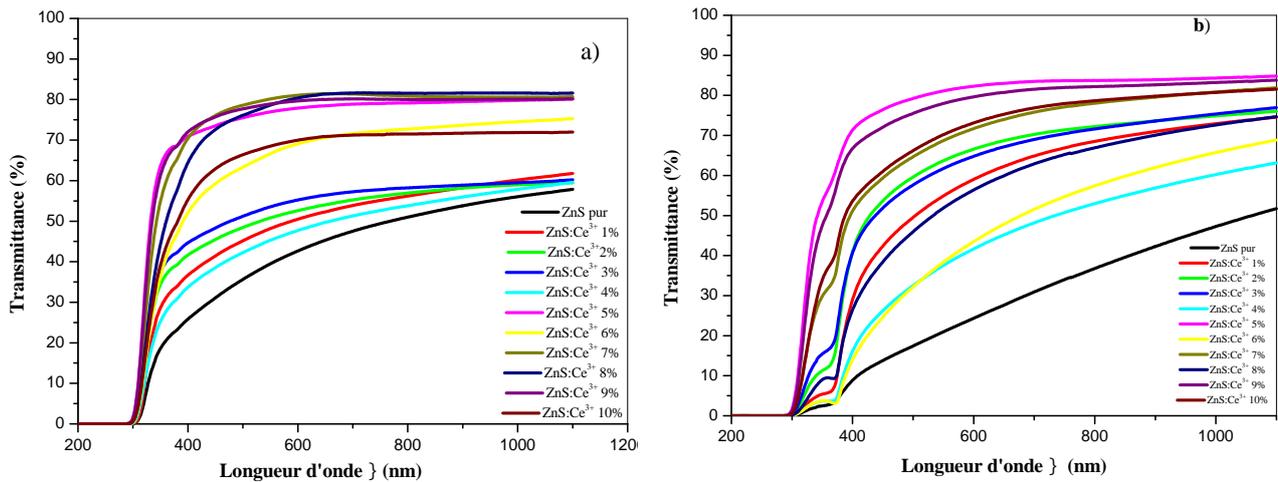


Figure III-5: Les spectres de transmittance des couches minces de ZnS dopées en Cérium (1-10%) a) avant recuit, b) après recuit (500°C).

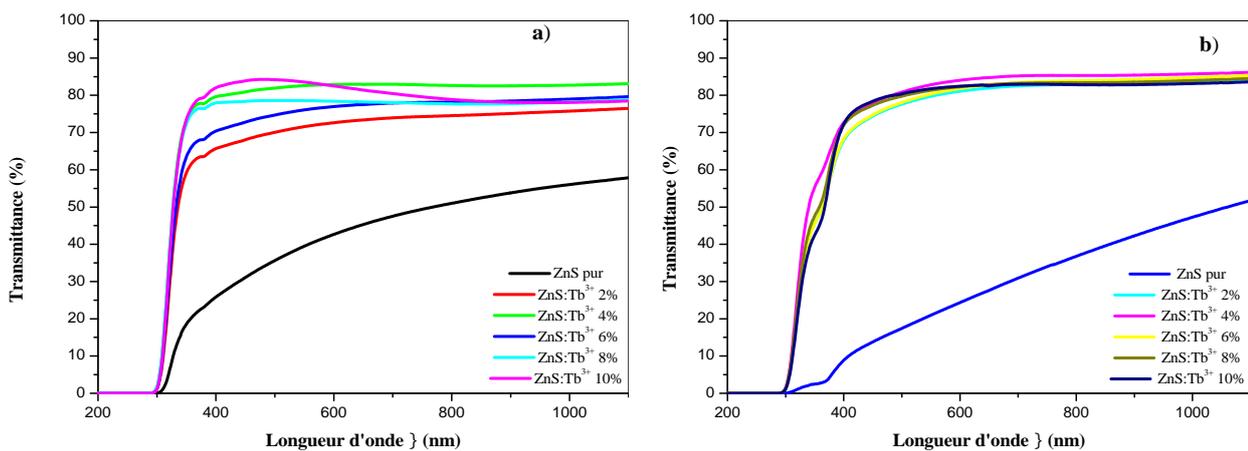


Figure III-6: Les spectres de transmittance des couches minces de ZnS dopées en terbium (2-10%) a) avant recuit, b) après recuit (500°C, 1h).

➤ **Calcul du gap optique E_g**

Les valeurs du gap optique des couches minces de ZnS non dopées et dopées sont calculées par la méthode de la première dérivé en utilisant l'équation suivante :

$$\frac{dT}{d(h\nu)} = f(h\nu)$$

Les figures ci-dessous (fig III-7 et fig III-8) donnent la variation de la première dérivée de la transmittance (T) par rapport à l'énergie (h) en fonction de l'énergie (h). Les courbes montrent un minima avant traitement thermique et deux (2) minima après. La valeur du gap est donnée par les minima de la courbe. Le deuxième correspond au gap de ZnS et le premier est du probablement à ZnO. Pour toutes les compositions, ZnS:Tb et ZnS:Ce la valeur trouvée pour le gap de ZnO est de 3,28 à 3,31 eV. La formation de ZnO après traitement thermique dans ces matériaux est dûe à l'oxydation de Zn en présence de l'oxygène de l'air. Le ZnS s'est transformé en ZnO à partir de 500°C. Ce phénomène a été rapporté par plusieurs auteurs [56,57]. Pour les dopages avec Cérium , le ZnS s'est entièrement transformé en ZnO après recuit à 500°C pour certaine compositions (x=0, 1,2%).

Les tableaux 2 et 3 donnent les valeurs des gaps et les transmittances maximales obtenus pour ZnS.

Les gaps déterminés à partir des courbes nous donne des valeurs entre 3,83 et 3,89 eV pour le cérium. Le traitement thermique améliore légèrement ces valeurs . Les résultats du gap sont meilleur avec le dopage au terbium ou la valeur est situé entre 3,85 et 3,88 eV. Le traitement thermique n'a aucun effet sur le gap qui se stabilise à 3,88 eV. Le dopage effectué avec le cérium et le terbium améliore le gap du ZnS élaboré en couche mince. Les valeurs obtenus sont importante par rapport au gap de ZnS massif, qui est donné dans la littérature à 3,6 eV [60]. Cette augmentation du gap est induite par la diminution de la taille des cristallites (taille nanométrique) qui provoque un effet de confinement quantique. Ce comportement a été rapporté par plusieurs auteur [59].

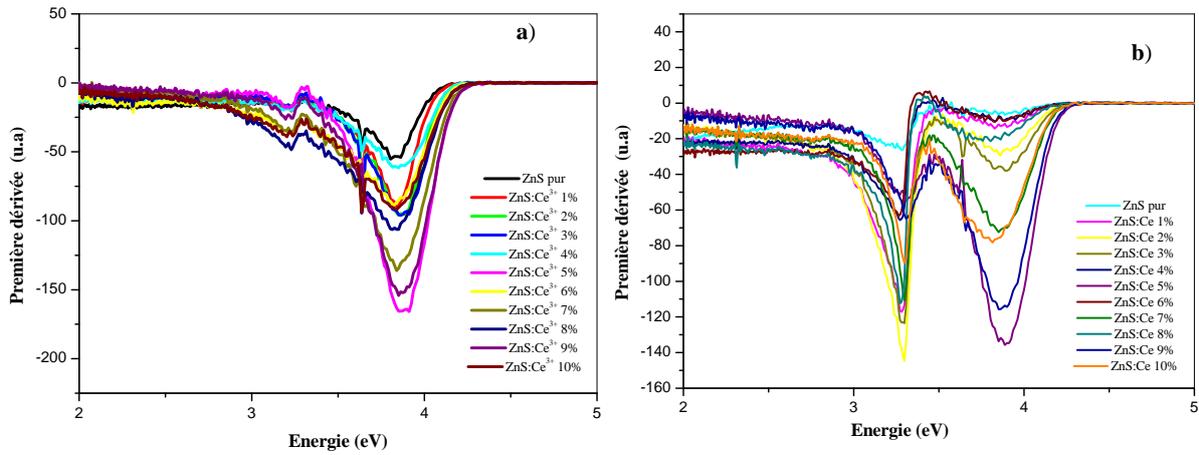


Figure III-7: Gap optique des couches minces de ZnS dopées en cérium (1-10%) a) avant recuit , b) après recuit (500°C,1h).

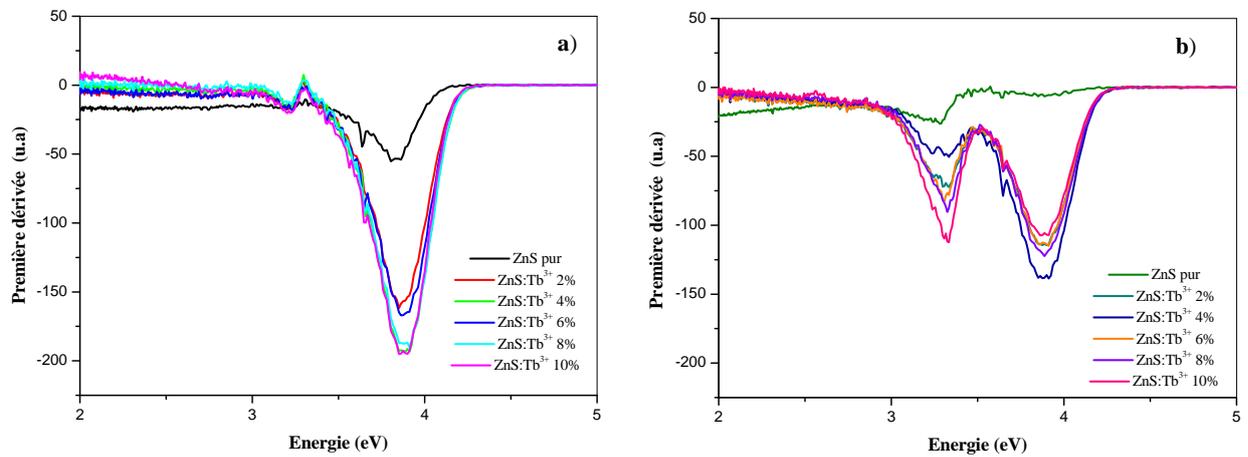


Figure III-8: Gap optique des couches minces de ZnS dopées en terbium (2-10 %)

a) avant recuit, b) après recuit (500°C ,1h).

Tableau III-2 : Les valeurs du gap et de transmittance maximale des couches minces de ZnS dopées en cérium (1-10%)

| Compositions | Gap optique E_g (eV) | | Transmittance maximale T_{max} (%) | |
|--------------|------------------------|--------------|--------------------------------------|--------------|
| | Avant recuit | Après recuit | Avant recuit | Après recuit |
| ZnS pur | 3,63 | - | 57 | 51 |
| ZnS: Ce 1% | 3,85 | - | 61 | 74 |
| ZnS: Ce 2% | 3,86 | - | 59 | 76 |
| ZnS: Ce 3% | 3,86 | 3,88 | 60 | 76 |
| ZnS: Ce 4% | 3,85 | 3,89 | 59 | 63 |
| ZnS:Ce 5% | 3,87 | 3,88 | 80 | 84 |
| ZnS:Ce 6% | 3,83 | 3,87 | 75 | 68 |
| ZnS:Ce 7% | 3,83 | 3,86 | 80 | 81 |
| ZnS:Ce 8% | 3,83 | - | 81 | 74 |
| ZnS:Ce 9% | 3,86 | 3,86 | 80 | 83 |
| ZnS:Ce 10% | 3,84 | 3,82 | 71 | 81 |

Tableau III-3: Les valeurs du gap et de transmittance maximale des couches minces de ZnS dopées en terbium (2-10%)

| Compositions | Gap optique E_g (eV) | | Transmittance maximale T_{max} (%) | |
|--------------|------------------------|--------------|--------------------------------------|--------------|
| | Avant recuit | Après recuit | Avant recuit | Après recuit |
| ZnS: Tb 2% | 3,85 | 3,88 | 76 | 84 |
| ZnS: Tb 4% | 3,87 | 3,88 | 83 | 86 |
| ZnS: Tb 6% | 3,87 | 3,88 | 79 | 85 |
| ZnS: Tb 8% | 3,87 | 3,88 | 78 | 84 |
| ZnS:Tb 10% | 3,88 | 3,88 | 78 | 83 |

Variation du pH

Pour étudier l'influence de la variation du pH sur la transmittance des couches minces de ZnS, on a fait des dépôts à 3 pH différents (pH=8, 10,12). Cette variation de pH a été effectuée sur les compositions qui ont donné les meilleurs transmittance: 4% de Tb et à 5% de Ce. On présente ci-dessous les courbes de transmittance (fig III-9 et fig III -10) de nos échantillons en fonction de la longueur d'onde, avant et après recuit (500°C, 1h) relevés dans l'intervalle de longueur d'onde 200-1100 nm.

Les courbes (fig: III-9 et fig:III-10) ont la même allure. Pour la compositions ZnS:Tb 4% à pH=8 le dépôt est plus uniforme. Le traitement thermique fait apparaître des défauts dans le cristal et le seuil d'absorption diminue. Il passe de 380 nm environ à 363-366 nm quelque soit le dopant. La meilleur transmittance est obtenu pour pH =12.

Les figures ci-dessous, donnent la variation de la première dérivée de la transmittance (T) par rapport à l'énergie (h) en fonction de l'énergie (h). Les valeurs du gap obtenu se situent entre 3,86 et 3,88. Apparemment le pH n'a aucune influence sur le gap. Le traitement thermique non plus. Sauf pour l'apparition de ZnO après chauffage à 500°C.

Les tableaux 4 et 5 donnent les valeurs des gaps et les transmittances maximales obtenus pour ZnS .

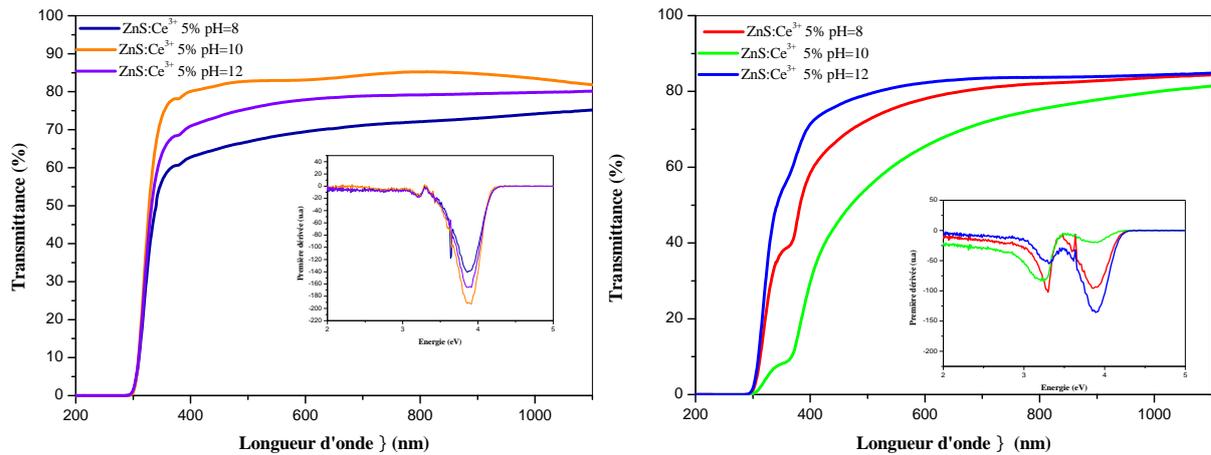


Figure III-9: les courbes de transmittance et du gap optique des couches minces de ZnS dopées 5% de cérium a) avant recuit, b) après recuit (500°C, 1h).

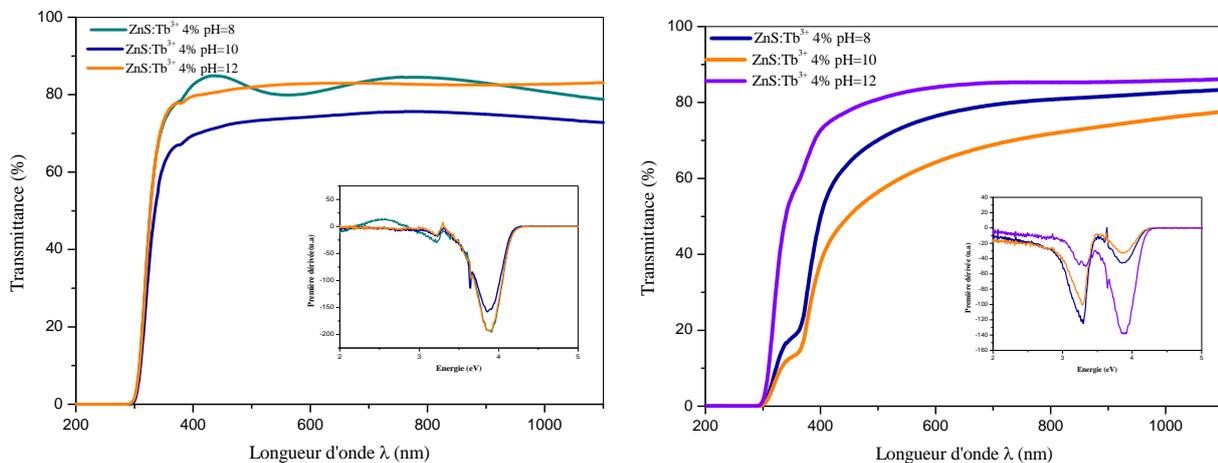


Figure III-10: les courbes de transmittance et du gap optique des couches minces de ZnS dopées à 4% de terbium a) avant recuit b) après recuit (500°C, 1h)

Tableau III-4 : Les valeurs du gap et de transmittance maximale des couches minces de ZnS dopées en 5% cérium

| Compositions | Gap optique E_g (eV) | | Transmittance maximale T_{max} (%) | |
|------------------------------|------------------------|--------------|--------------------------------------|--------------|
| | Avant recuit | Après recuit | Avant recuit | Après recuit |
| ZnS:Ce ⁺³ 4%pH=8 | 3,87 | 3,87 | 75 | 84 |
| ZnS:Ce ⁺³ 4%pH=10 | 3,88 | 3,88 | 81 | 81 |
| ZnS:Ce ⁺³ 4%pH=12 | 3,88 | 3,88 | 80 | 84 |

Tableau III-5 : Les valeurs du gap et de transmittance maximale des couches minces de ZnS dopées en 4% terbium

| Compositions | Gap optique E_g (eV) | | Transmittance maximale T_{max} (%) | |
|------------------------------|------------------------|--------------|--------------------------------------|--------------|
| | Avant recuit | Après recuit | Avant recuit | Après recuit |
| ZnS:Tb ⁺³ 4%pH=8 | 3,88 | 3,88 | 78 | 83 |
| ZnS:Tb ⁺³ 4%pH=10 | 3,87 | 3,88 | 72 | 77 |
| ZnS:Tb ⁺³ 4%pH=12 | 3,88 | 3,88 | 83 | 86 |

III-2-2- Analyse FT-IR

Les mesures de transmittance ont été effectuées à température ambiante sur nos échantillons en utilisant un spectromètre de type IR Affinity-1- SHIMADZU, dont la gamme spectrale s'étend de 400-4000 nm. Les pastilles sont obtenus en mélangeant 2mg de chaque échantillon avec 80mg de KBr.

Les spectres de l'infrarouge obtenus (ZnS pur et dopées) sont représentés sur la figure III-11 et la figure III-12. L'exploitation de ces spectres nous permet d'identifier les groupes fonctionnels ou les espèces adsorbées présents dans nos échantillons.

Les spectres de l'infrarouge montrent des pics à 3393,5 ;3410,37 ;2363,63;1525,4; 1022,52 et 617,187 cm^{-1} .

Les larges pics situés à 3393,5 et 3410,37 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations de la liaison -OH [61] qui indiquent la présence d'ions hydroxyle et/ou de l'eau adsorbé (en raison de la présence d'humidité. la bande à 2363,63 cm^{-1} est dûe à la présence du CO₂ adsorbé [62].

La bande observée à $1525,4\text{cm}^{-1}$ est attribuée à la vibration de la valence C=O [57] présent dans l'acétate. La bande observé à $1369,36\text{cm}^{-1}$ à la vibration du groupe alkyle C-H [45]. La liaison C-OH est observée à $1022,52\text{cm}^{-1}$ [63]. La bande à 617.187cm^{-1} est reliée à la liaison Zn-S [61,63].

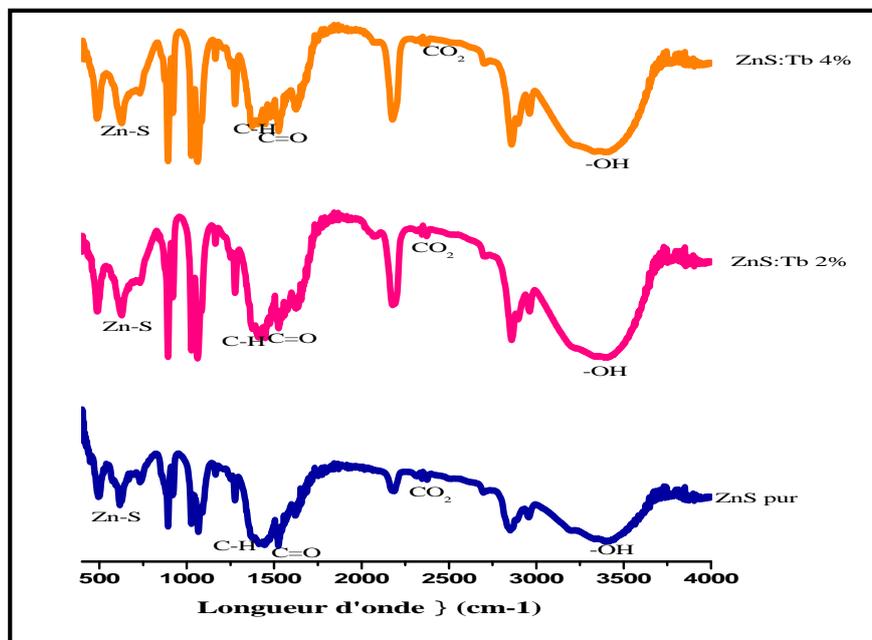


Figure III-11: les spectres IR des poudres de ZnS dopées en terbium

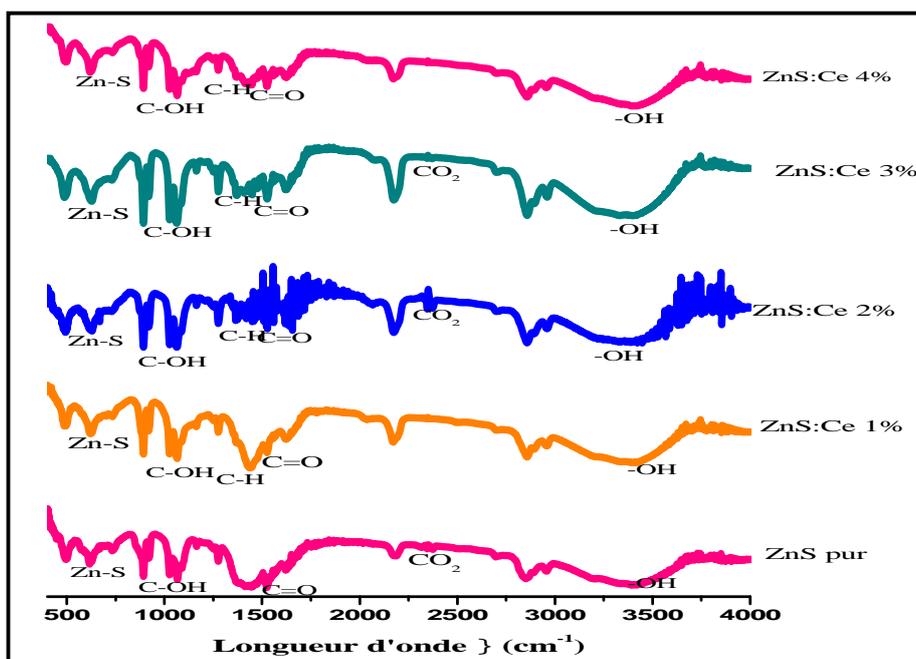


Figure III-12: Les spectres IR des poudres de ZnS dopées en cérium.

Conclusion

Annexes

Conclusion

Notre étude a eu pour objectif l'élaboration et la caractérisation des couches minces de Sulfure de Zinc pur et dopées par la méthode Sol-Gel déposées sur des substrat de verre par la technique du «dip coating». Notre choix s'est porté sur cette méthode à cause de la facilité de sa mise en route et de son faible coût. De plus, c'est une technique qui nous permet d'obtenir des matériaux de grande pureté et avec une meilleure homogénéité.

Dans ce travail, nous avons estimé la sensibilité des propriétés optiques et structurales des couches minces de ZnS pur et dopées. Un certain nombre de paramètres influents ont été variés tels que les concentrations des dopants (Ce, Tb), variation de pH et le traitement thermique des dépôts.

La caractérisation de nos échantillons a été effectuée par la diffraction aux rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB) et 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 déterminées par spectroscopie UV-visible pour déterminer la transmittance et le gap. L'analyse par spectroscopie Infrarouge nous a permis de déterminer les groupements présents dans les différents composés.

L'analyse par diffraction des rayons X (DRX) a révélé que les couches minces élaborées pour toutes les compositions sont amorphes. Après le traitement thermique effectué à 500°C pendant 1h, seuls trois pics de diffraction de faibles intensités apparaissent aux angles en 2θ : 31,8046 ; 34,1945 et 36,2328. Ces pics ont été indexés par isotypie avec la phase hexagonale wurtzite de ZnO et correspondent aux plans (100), (002), (101) respectivement. La taille des cristallites de ZnO calculée selon la formule de Scherrer varie entre 20 et 30 nm.

Des images AFM prises sur cinq échantillons montrent une structure homogène et granulaire, Les grains sont aléatoirement répartis sur toute la surface des échantillons. Le RMS de ZnS (161,610 nm) est très important. Le dopage améliore beaucoup la rugosité (ZnS:Tb 4% =12,605 et ZnS:Ce 5% =17,246 nm). Le traitement thermique fait augmenter la rugosité (ZnS:Tb 4% =40,845 et ZnS:Ce 5%=34,661 nm) et apparaît des agglomérats de forme assez homogène qui sont répartis de manière uniforme sur la surface. Ceci est dû à la cristallisation.

La micrographie effectuée par microscopie électronique à balayage (MEB) d'une couche mince de ZnS:Tb (4 %) montre que le dépôt est assez uniforme avec des pores plus au moins grands mais la structure est amorphe. Après traitement thermique, on a la formation de clusters sphériques, de formes et de tailles homogènes (1-2 μ m).

La caractérisation des couches minces élaborées par spectrophotométrie UV-Visible nous a conduits à remarquer que tous les films dopés présentent une bonne transmission optique comprise entre 60% et 86% dans le visible. Le dopage améliore la transmission (ZnS pur =57%) ou la meilleure transmittance est atteinte à 84% et 86% pour les compositions 5% de cérium et 4% de terbium respectivement. L'allure des courbes et leurs croissances rapides montrent que le cristal ne contient pas de défauts et que les dépôts sont assez homogènes avec une bonne adhérence du matériau sur le substrat. Les seuils d'absorptions se situent entre 340 et 440 nm. Les valeurs de gap calculées sont comprises entre 3,83 et 3,88 eV. Le dopage améliore donc le gap de nos échantillons puisque celui de ZnS est de 3,63eV.

Enfin l'analyse de spectroscopie infra rouge (FTIR) des poudres montre la présence de la bande de vibration de la liaison Zn-S à 617,187 cm^{-1} ainsi que l'apparition d'autres bandes d'absorption. Les larges pics à 3393,5 et 3410,37 cm^{-1} sont dus aux vibrations de la liaison -OH, la bande à 2363,63 cm^{-1} est caractéristique de la présence de CO_2 adsorbé et les bandes observées à 1525,4; 1369,36 et 1022,52 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations des liaisons C=O, C-H et C-OH respectivement.

Références Bibliographiques

Références

- [1] B. Bhattacharjee, C. H. Lu, *Thin Solid Films* 514 (2006) 132.
- [2] A. Goktas, F. Aslan, E. Yasar, I. H. Mutlu, *J. Mater. Sci.: Mater Electron* 23 (2012) 1361.
- [3] A.H. Eid, S.M. Salim, M.B. Sedik, H. Omar, T. Dahy, H.M. Abou_elkhair, *Journal of Applied Sciences Research* 6(6) (2010) 777.
- [4] W. Sang, Y. Qian, J. Min, D. Li, L. Wang, W. Shi, L. Yinfeng, *Solid State Communication* 121 (2002) 475.
- [5] T. Asahi, H. Yamashita, T. Maekawa, *Ceramics International* 27 (2001) 39.
- [6] S. Park, S. An, H. Ko, S. Lee, C. Lee, *Sensors and Actuators B: Chemical* 188 (2013) 1270.
- [7] P. Chelvanathan, Y. Yusoff, F. Haque, M. Akhtaruzzaman, M.M. Alam, Z.A. Alothman, M.J. Rashid, K. Sopian, N. Amin, *Applied Surface Science* 334 (2015) 138.
- [8] J. S. Jang, E. S. Kim, S. H. Choi, D. H. Kim, H. G. Kim, J. S. Lee, *journal Applied catalysis A, General* 428 (2012) 106.
- [9] Q. Liu, M. Guobing, A. Jianping, *Applied Surface Science* 254 (2008) 5711.
- [10] C. A. Rodríguez, M. G. Sandoval-Paz, G. Cabello, M. Flores, H. Fernández, C. Carrasco, *Materials Research Bulletin*, 60 (2014) e313.
- [11] A. Ates, M. A. Yıldırım, M. Kundakçı, A. Astam, *Materials Science in Semiconductor Processing* 10 (2007) 281.
- [12] S.Y ano, R.Schr oeder, B.Ullrich , H.Sakai, *Thin Solid Films* 423 (2003) 273.
- [13] T. T. Q. Hoa, N. D. The, S. McVitie, N. H. Nam, L. V. Vu, T. D. Canh, N. N. Long, *Optical Materials*, 33 (2011) 308.
- [14] I. Altın, I. Polat, E. Bacaksız, M. Sokmen, *Applied Surface Science* 258 (2012) 4861.
- [15] A. Goktas, I. H. Mutlu, *Sol-Gel Sci Technol* 69 (2014) 120.
- [16] H. Haddad, A. Chelouche, D.Talantikite, H.Merzouk, F. Boudjouan, D. Djouadi, *journal thin solid films* 589 (2015) 451.
- [17] H. Haddad, A. Chelouche, D. Talantikite, H. Merzouk, F. Boudjouan, 1st International Conference on Materials for Energy & Environmental Engineerin Novembre, Alger (2014).
- [18] S. Benramache, Thèse de doctorat, Université Mohamed Khider, Biskra (2012).
- [19] A. Souici, Thèse de doctorat, Université Mentouri, Constantine (2009).
- [20] J. L. Teyssier, H. Brunet, *Introduction à la physique des matériaux conducteurs et semi-conducteurs*, ed. Dunod (1992).

- [21] C. Kittel, Physique de l'état solide, 7^{ème} ed. Dunod (1997).
- [22] S. ABED, Thèse de magister, Université Mentouri, Constantine (2005)
- [23] F. Ynineb, Thèse de magister, Université Mentouri-Constantine (2010).
- [24] S. Benramache, Thèse de doctorat, Université Mohamed khider, Biskra (2012).
- [25] K. Djebli, Thèse de magister, Université Mentouri, Contantine (2011).
- [26] R. Boulkroune, Thèse de magister, Université Mentouri, Constantine (2008).
- [27] O. Daranfad, Thèse de magister, Université Mentouri-Constantine (2007).
- [28] S. W. Lu, B. I. Lee, Z. L. Wang, W. Tong, B. K. Wagner, W. Park, C. J. Summers, Journal of Luminescence 92 (2001) 73.
- [29] G. Turgut, E. F. Keskenler, S. Aydın, S. Do an, S. Duman, E. Sönmez, B. Esen, B. Düzgün, Materials Letters 102-103 (2013) 106.
- [30] I. Y. Y. Bu, Journal of Luminescence 134 (2013) 423.
- [31] H. Murray, A. Tosser, Thin Solid Films 22 (1974) 165.
- [32] I.T. Weber, A. Rousseau, M. Guilloux-Viry, V. Bouquet, A. Perrin, Solid State Sciences 7 (2005) 1317.
- [33] R. Serhane, S. Abdelli-Messaci, S. Lafane, H. Khales, W. Aouimeura, A. Hassein-Bey, T. Boutkedjirt, Applied Surface Science 288 (2014) 572.
- [34] M. Ortega-López, A. Avila-Garcia, M. L. Albor-Aguilera, V. M. Sánchez Resendiz, Materials Research Bulletin 38 (2003) 1241.
- [35] F. Caillaud, A. Smith, J. F. Baumard, Journal of the European Ceramic Society 6 (1990) 313.
- [36] F. Collignon, Cahier technologique Sol-Gel (2008).
- [37] Dossier Technique : Le Procédé Sol-Gel.
- [38] A. Mukherjee, P. Mitra, Journal of Physical sciences 16 (2012) 171.
- [39] A. Goktas, I. H. Mutlu, Sol-Gel Sci Technol 69 (2014) 120.
- [40] M. Benachour, Thèses de magister, Université Mentouri, Constantine (2011).
- [41] M. Attalah, Thèse de magister, Université Mentouri, Constantine (2010).
- [42] P. Chelvanathan, Y. Yusoff, F. Haque, M. Akhtaruzzaman, M. M. Alam, Z. A. Alothman, M. J. Rashid, K. Sopian, N. Amin. Applied Surface Science 334 (2015) 138.
- [43] H. Benyahia, Thèse de magister, Université Mentouri, Constantine (2012).
- [44] S. Chelouche, Thèse de magister, Université Ferhat.Abbas, Setif (2012).
- [45] M. Eldjouad, Thèse de doctorat, Université d'Angers-France (2010).
- [46] J. Weimmerskirch-Aubatin, Thèse de doctorat, Université de Lorraine (2014).
- [47] L. Bodiou, Thèse de doctorat, Université de CAEN, Basse-Normandie (2007).

- [48] L. Smart, A. Moore, Introduction à la chimie du solide, ed. Masson (1997).
- [49] R. Guinebretiere, Diffraction des rayons X sur échantillons polycristallins, ed. Lavoisier (2006).
- [50] J. J. Rousseau, A. Gibaud, Cristallographie géométrique et radiocristallographie, ed. Dunod (2007).
- [51] C. A. Jouenne, Traité des céramiques et matériaux minéraux, ed. Société des matériaux minéraux (2010).
- [52] M. Maache, Thèse de doctorat, Université Mohamed Khider, Biskra (2014).
- [53] H. Benelmadjat, Thèse de doctorat, Université Mentouri, Constantine (2011).
- [54] B. Harieche, Thèse de doctorat, Université Mentouri, Constantine (2012).
- [56] I. Y. Y. Bu, journal of luminescence 134 (2013) 423.
- [57] R. Wahab, S. G. Ansari, Y. S. Mim, M. S. Dhage, H. K. Seo, M. Song, H. S. Shin, journal Met. Mater. Int. 15 (2009) 453.
- [58] M.K. Mekki Berrada, F.Gruy, M.Cournil, Journal of Crystal Growth 311 (2009) 2459.
- [59] R. Sahraei, S. Darafarin, Journal of luminescence 149 (2014) 170.
- [60] S. Ummartyotin, N. Bunnak, J. Juntaro, M. Sain, H. Manuspiya, Solid State Sciences 14 (2012) 299.
- [61] M. Mubashishir, H. Farooqi, R. K. Srivastava, Materials Science in Semiconductor Processing 20 (2014) 61.
- [62] K. Ashwini, Yashaswini, C. Pandurangappa, Journal optical materials, 37 (2014) 537.
- [63] D. A. Reddy, C. Liu, R. P. Vijayalakshmi, Journal of alloys and compounds 582 (2014) 257.

Annexes

Annexe

Tableau 1

| x | m _{acétate de zinc,dihydrate (g)} | m _{sulfate de Ce octahydrate (g)} | formule chimique |
|------|--|--|---|
| 0,01 | 0,43461 | 0,01425 | Zn _{0,99} Ce _{0,01} S |
| 0,02 | 0,43022 | 0,02850 | Zn _{0,98} Ce _{0,02} S |
| 0,03 | 0,42583 | 0,04275 | Zn _{0,97} Ce _{0,03} S |
| 0,04 | 0,42144 | 0,05700 | Zn _{0,96} Ce _{0,04} S |
| 0,05 | 0,41705 | 0,07125 | Zn _{0,95} Ce _{0,05} S |
| 0,06 | 0,41266 | 0,08550 | Zn _{0,94} Ce _{0,06} S |
| 0,07 | 0,40827 | 0,09975 | Zn _{0,93} Ce _{0,07} S |
| 0,08 | 0,40388 | 0,11400 | Zn _{0,92} Ce _{0,08} S |
| 0,09 | 0,39949 | 0,12825 | Zn _{0,91} Ce _{0,09} S |
| 0,10 | 0,39510 | 0,14251 | Zn _{0,90} Ce _{0,10} S |

Tableau 2

| x | m _{acétate de zincdihydrate (g)} | m _{Nitrate de terbium hexahydrate (g)} | formule chimique |
|------|---|---|---|
| 0,02 | 0,43022 | 0,01812 | Zn _{0,98} Tb _{0,02} S |
| 0,04 | 0,42144 | 0,03624 | Zn _{0,96} Tb _{0,04} S |
| 0,06 | 0,41266 | 0,05436 | Zn _{0,94} Tb _{0,06} S |
| 0,08 | 0,40388 | 0,07248 | Zn _{0,92} Tb _{0,08} S |
| 0,10 | 0,39510 | 0,09060 | Zn _{0,90} Tb _{0,10} S |

Résumé

Ce travail consiste à l'élaborer et caractériser des couches minces de sulfure de zinc (ZnS) dopées à différentes concentrations de terbium et de cérium et traitées à une température de 500°C, obtenus par voie sol-gel.

Ces couches minces sont déposées sur des substrats en verre par la technique trempage-retrait "dip coating". Nous avons mis en évidence l'influence du taux du dopant, la variation du pH et de la température de recuit sur les propriétés optiques et structurales des couches minces.

Pour cela, diverses techniques d'investigation ont été utilisées : diffraction des rayons X (DRX), Microscope électronique à balayage (MEB), Microscopie à Force Atomique (AFM), la Spectroscopie UV-visible et la spectroscopie infrarouge à transformé de fourrier (FTIR).

La caractérisation par la diffraction des rayons X montre que les dépôts effectués sont amorphes, après le traitement thermique la présence des pics de faible intensité caractéristique à la phase wurtzite (hexagonal) de ZnO. La taille des cristallites varie entre 20 et 30 nm.

Les images AFM montrent une diminution nette du RMS après le dopage et le traitement thermique.

Les micrographies du MEB montrent un dépôt amorphe avant traitement thermique, après 500°C on a la formation d'agglomérats en forme de fleurs sphériques (1-2µm)

Les propriétés optiques sont améliorées après dopage. La transmittance passe de 57% pour ZnS pur à 84% et 86% pour les compositions à 5%Ce et 4%de Tb respectivement. Le gap augmente, il passe de 3,63eV pour ZnS à une valeur maximale 3,89eV pour ZnS:Ce 4%.

L'analyse infrarouge a mis en évidence la bande de vibration de Zn-S qui apparaît à 617 cm⁻¹.

Mots clés: Semi-conducteur II-VI, couches minces, ZnS, sol-gel, propriétés optiques, propriétés structurales.