



Mémoire de Master

Présenté par :

-OUKACI Thinhinane

-YAGOUNI Hakima

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

Spécialité : chimie des matériaux

Thème :

Elaboration de couche mince de Mn-ZnS en milieu acide par la méthode CBD

Soutenu le : 30 juin 2016

Devant le jury composé de :

Nom & Prénom	Département d'affiliation	Qualité
M ^{me} AIT AHMED Nadia	Chimie	Présidente
M ^{me} BARKA Fatiha	Chimie	Examinatrice
M ^{me} TOUATI-TALANTIKITE Djahida	Chimie	Encadreur
M ^f MARZOUK Hamid	Chimie	Co-encadreur

2015-2016

Remerciements

Tout d'abord, nous remercions le «BON DIEU» le tout puissant de nous avoir donné le courage et la volonté pour achever ce travail.

Nous tenons à remercier M^{me} D.TOUATI. TALANTIKIT maître de conférences à l'université A Mira de Bejaia, d'avoir proposé ce sujet et nous a fait l'honneur de nous encadrer. Nous la remercions aussi pour la confiance à nos égards, pour son aide, son soutien et ses orientations.

Nos vifs remerciements à M^r MERZOUK.H notre Co-encadreur

Nous tenons aussi à remercier M^{me} AIT-AHMED. N, d'avoir accepté de présider le jury, ainsi que M^{me} BARKA. F d'avoir accepté d'examiner notre travail.

Un grand merci pour M^r TACHOUAFT .C, M^{lle} HEDDAD. H et M^{lle} TOUNSI. A

Nos remerciements aussi au personnel du laboratoire de recherche ainsi que celui du laboratoire de génie des procédés

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

Dédicaces

Je dédie ce travail

A la mémoire de mon père

*A ma mère, pour son soutien, patience et son sacrifice durant mes études et
durant ce projet.*

*A tous mes enseignants, pour leurs bienveillances et pour leurs contributions à
ma formation.*

A mes frères et sœurs qui m'ont beaucoup aidé

A mon mari pour son amour, soutien et encouragements.

A ma famille et ma belle famille.

A mes amis pour leurs conseils et leurs encouragements.

A tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

**** Hakima ****

Dédicaces

Je dédie ce travail :

Chaleureusement à mes très chers parents pour leur soutien, leurs encouragements et leurs sacrifices.

A mon mari.

A mes frères : Koceila, Abdelghani et à ma sœur

Yamina.

A ma famille ainsi qu'à ma belle famille.

A mon binôme et à sa famille .

A mes ami(e)s particulièrement roza .

Thinhinane

Sommaire

Sommaire

Liste des figures

Liste des tableaux

Introduction.....1

Chapitre. I. Etude bibliographique

I.1. Les nanomatériaux	3
I.1.1. Définition.....	3
I.1.2. Applications des nanomatériaux	3
I.2. Couches minces.....	3
I.2.1. Définition d'une couche mince.....	3
I.2.2. Principe de dépôt des couches minces	5
I.2.3. Mécanisme de formation d'une couche mince	5
I.2.4. Différentes techniques de dépôt des couches minces.....	6
a. Méthodes physiques.....	7
a.1. Dépôt physique en phase vapeur (PVD).....	7
a.2 .Pulvérisation cathodique	7
a.3. Ablation laser (PLD).....	8
b. Méthodes chimiques	9
b.1. Dépôt chimique en phase vapeur (CVD).....	9
b.2. Méthode de sol gel	9
b.3. La méthode de dépôt par bain chimique (CBD).....	11

b.3.1.Principe de dépôt par bain chimique	11
b.3.2. Les avantages de la technique CBD.....	12
I.2.5.Applications des couches minces	13
I.3.Les semi- conducteurs.....	13
I.3.1. Généralités sur les semi-conducteurs	13
I.3.2. Le semi- conducteur ZnS	15
a. Structure électrique de bandes de ZnS.....	15
b.Structure cristalline de ZnS.....	15
I.3.3. Propriétés optiques et électriques de ZnS.....	17
I.3.4. Différent type de défauts dans le ZnS.....	17
I.3.5. Les applications de ZnS.....	18

Chapitre .II . Procédure de dépôt et méthodes de caractérisation

II.1.Préparation des substrats	19
II.1.1.Le choix du substrat	19
II.1.2.Le nettoyage du substrat.....	19
II.2.Préparations des solutions	19
II.2.1. Préparation de ZnS pur.....	20
II.2.2. Préparation de ZnS dopé	20

II.2.3.Mécanisme réactionnel	21
II.3.Technique de caractérisation de ZnS	22
II.3.1.La diffraction des rayons X (DRX).....	22
a. Détermination des paramètres de maille	23
b.La Taille des cristallites.....	24
II.3.2.La microscopie électronique à balayage (MEB)	24
II.3.3.La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).....	26
II.3.4.La spectroscopie UV-visible.....	27
II.4.Mesure des propriétés optiques	28
II.4.1.Limite de l'absorption fondamentale (seuil d'absorption)	28
II.4.2.L'indice de réfraction	28
II.4.3.Calcul de l'épaisseur	28
II.4.4.Calcul du coefficient d'absorption	29
II.4.5.Détermination de gap optique.....	29

Chapitre III : Résultats et discussion

III.1. Variation de la composition	31
III.1.1. Analyse par la DRX	31
III.1.2. Analyse par le MEB	31
III.1.3. Analyse par FTIR	33

III.1.4. Analyse par UV-visible	33
III.2. Variation du temps	34
III.2.1. Analyse par la DRX.....	34
III.2.2. Analyse par le MEB.....	35
III.2.3. Analyse par l'FTIR	36
III.2.4. Analyse par UV-visible.....	36
III.3. variation de pH	38
III.3.1. Analyse par la DRX.....	38
III.3.2. Analyse par le MEB.....	40
III.3.3. Analyse par IR.....	40
III.3.4. Analyse par UV-visible.....	41
III.4. variation de la température	43
III.4.1. Analyse par le MEB	43
III.4.2. Analyse UV-visible	44
Conclusion générale	45

LISTE DES FIGURES

Fig. I.1: Diagramme des étapes de formation d'une couche mince.....	5
Fig. I.2 : Diagramme représentant les différentes techniques de dépôt des couches minces....	6
Fig. I.3 : Schéma du principe de la pulvérisation.....	7
Fig. I.4 : Schéma du principe de PLD.....	8
Fig. I.5 : Schéma du principe de la CVD.....	9
Fig. I.6 : Schéma du principe de procédé sol-gel.....	10
Fig. I.7 : Dispositif expérimental de la technique CBD.....	12
Fig. I.8 Schéma présentant le principe d'un semi-conducteur pur.....	14
Fig. I.9 : structures de bande d'énergie de ZnS.....	16
Fig. I.10 : Structure blende de ZnS.....	16
Fig. I.11 : Structure wurtzite de ZnS.....	17
Fig. I.12 : Défauts ponctuels et déplacements atomiques associés.....	18
Fig. II.1 : Schéma de principe de rayon X.....	23
Fig. II.2 : Schéma représentant le dispositif du MEB.....	25
Fig. II.3 : Schéma représentant le dispositif de la FTIR	26
Fig. II.4 : Schéma de principe d'un spectromètre UV-visible à double faisceau.....	27
Fig.III.1: Diagramme DRX du ZnS : Mn de différentes compositions à pH=4, T=80°C ; (a)2h et (b) 4h.....	31
Fig. III.2: Images MEB des couches minces ZnS : Mn pendant 4h à pH4, T80 pour différentes composition : (a) 0%, (b) 2%, (c) 4%, (d) 6%, (e) 8% et (f) 10%.....	32
Fig.III.3 Spectre IR de ZnS dopé Mn pendant 2h à pH=4.....	33
Fig.III.4 : Spectre de transmittance en fonction de la longueur d'onde ainsi que le gap optique de ZnS:Mn déposé à 80°C, pH4 : (a) 2h et (b) 4h.....	34

Fig.III.5 : Diffractogrammes de ZnS : Mn en fonction de 2θ en variant le temps de déposition, pH=4, T=80°C ; (a)2% et (b)10%.....	35
Fig.III.6 Images MEB des couches minces ZnS : Mn 2% à pH2 et T=80°C : (a) 2h et (b) 4h.....	36
Fig.III.7: Spectre IR de ZnS dopé Mn 10% pendant 2, 4, 6 et 8h.....	37
Fig.III.8 Spectre de transmittance optique des couches mince ZnS : Mn 2%(a) et 10% (b) en fonction de la longueur d'onde on variant le temps.....	37
Fig.III.9 Diffractogrammes de ZnS : Mn en fonction de 2θ en variant le pH, T80°C ; 2%(a)2h, (b) 4h et 10%(c)2h, (d) 4h.....	39
Fig.III.10 : Images MEB des couches minces ZnS : Mn 10% pendant 2h, T=80°C : (a) pH=2 et (b) pH=6.....	40
Fig.III.11: Spectre IR de ZnS dopé Mn 2% pendant 2h avec pH=2 ,4 et 6.....	41
Fig.III.12: Spectre de transmittance ainsi que le gap optique des couches mince ZnS : Mn 2%à des différents pH ;(a) 2h et (b) 4h.....	42
Fig.III.13: Spectre de transmittance ainsi que le gap optique des couches mince ZnS : Mn 10% des différents pH ;(a) 2h et (b) 4h.....	42
Fig.III.14: Images MEB des couches minces ZnS : Mn à pH4 pendant 4h et à différentes températures. 2% : (a)80°C,(b)90°C et 10% : (c)80°C et (d)90°C.....	43
Fig.III.15: Spectre de transmittance ainsi que le gap optique des couches mince ZnS : Mn 2% et 10% à pH4 et à des différents température à 2%;(a) 2h et (b) 4h et 10% ;(c)2h et(d)4h.....	44

Liste des tableaux

Tableau. I.1 : Exemples d'applications des nanoparticules	4
Tableau. I.2 : Domaines d'applications des couches minces.	13
Tableau. I.3 : Les éléments constituant des semi-conducteurs	14
Tableau.III.1: Taille des cristallites (D), largeur à mi hauteur (WFHM), distance interréticulaire (d) et paramètres de maille (a) des compositions ZnS : Mn 2% et 10% pour 2h et 4h à pH=2 et T=80°C.....	38

Introduction

Les couches minces semi-conductrices à nano structure représentent une nouvelle classe de matériaux, fortement explorée et étudiée depuis le début des années 80 par la communauté scientifique. Ceci grâce à leurs propriétés physiques qui diffèrent de celles de l'état massif [1].

Le large domaine de recherche et de développement qu'ils ont atteint à l'heure actuelle est du en premier lieu au développement de différentes méthodes de synthèses et de dépôt des matériaux, ce qui a conduit à des multiples applications [4]

Plusieurs techniques ont permis le dépôt des couches minces semi-conductrices, ces méthodes sont subdivisées en deux grandes familles :

- Méthodes physiques : (dépôt physique en phase vapeur, pulvérisation cathodique et l'ablation laser ...)
- Méthodes chimiques (dépôt chimique en phase vapeur, sol-gel [1] et la CBD [2]).

Dans ce travail, on s'est intéressés à l'élaboration des couches minces d'un semi-conducteur de type II-VI, le sulfure de zinc (ZnS) pur et de ZnS dopé Mn préparées par la technique de croissance par bain chimique CBD (Chemical Bath Déposition) [2], sur des substrats en verre. Plusieurs paramètres de dépôt ont été étudiés, tels que la composition x, la température du bain, le temps de dépôt, ainsi que le pH. Tous les films élaborés ont été caractérisés par des analyses structurales (DRX) et d'autre morphologique (MEB) et des analyses optiques (IR et UV-visible).

Notre travail est divisé en deux parties :

- La première partie, est la partie théorique composée d'un seul chapitre.

Dans ce dernier nous avons rappelé les notions de base concernant les nanomatériaux et leur applications, les couches minces ainsi que les techniques de dépôt et enfin des généralités sur les semi-conducteurs particulièrement le ZnS et ces propriétés.

- La seconde partie, est la partie expérimentale composée de deux chapitres.

Dans le premier chapitre nous avons caractérisé les couches minces de ZnS et de ZnS dopé Mn par des techniques de caractérisations structurales : la diffraction des rayons X (DRX) et la microscopie électronique à balayage (MEB) afin de vérifier la cristallinité des

Introduction

échantillons, déterminer les phases en présence et la taille des grains et aussi par les techniques de caractérisation optique : spectroscopie UV-Visible pour déterminer la transmittance et le gap. Tandis que la spectroscopie infrarouge nous a permis de déterminer les groupements fonctionnels présents dans les échantillons.

Dans le deuxième chapitre nous sommes intéressés aux résultats expérimentaux obtenus et à la discussion de ces résultats.

Nous finalisons notre travail par une conclusion générale.

Chapitre I

Etude bibliographique

I.1. Les nanomatériaux

I.1.1. Définition

Les nanomatériaux sont considérés comme un assemblage de nano-objets plus ou moins compacts et denses [5], dont la dimension est comprise entre 1 et 100 nm. Le préfixe «nano » se réfère au nanomètre (nm), soit le millième de micromètre (ou 10^{-9} m) [6].

Les nano-objets sont des matériaux présentant une, deux ou trois dimensions dans le domaine nanométrique. Parmi ces nano-objets, les nanoparticules comprennent leurs trois dimensions dans le domaine nanométrique, les nano-plaques ont une seule dimension nanométrique, alors que les nano-fibres sont des nano-objets présentant deux dimensions nanométriques, la troisième dimension étant plus longue de façon significative [5].

I.1.2. Applications des nanomatériaux

Les nanomatériaux possèdent plusieurs applications, dans des domaines d'activités divers, le tableau I.1 donne quelques exemples des applications [1].

I.2. Couches minces

I.2.1. Définition d'une couche mince

Une couche mince est une fine pellicule d'un matériau déposé sur un autre matériau, appelé « substrat ». L'épaisseur a été fortement réduite jusqu'à l'échelle nanométrique ; ce qui entraîne une perturbation de la majorité des propriétés physiques [7].

A l'état massif, on néglige généralement le rôle des limites dans les propriétés du matériau, par contre à l'état des couches minces ce rôle est dominant. C'est l'effet de bidimensionnalité. Cet effet différencie essentiellement les deux états du matériau. L'effet de bidimensionnalité devient plus exacerbé en rendant l'épaisseur plus faible. Inversement, lorsque l'épaisseur de la couche mince franchit un certain seuil, cet effet est minimisé et le matériau retrouve ses propriétés de l'état massif.

Tableau. I.1 : Exemples d'applications des nanoparticules

Domaines d'activité	Exemples d'applications
Transport terrestre, aéronautique et spatial	Accroissement de : performance des moteurs, résistance mécanique et thermique des matériaux, efficacité énergétique, sécurité; Réduction : de la corrosion et du poids des composantes, pollution, coûts, consommation de carburant.
Industrie chimique et Matériaux	Développement de : céramiques, pigments, poudres et catalyseurs multifonctionnels, fils plus légers et plus résistants, peintures, vitres autonettoyants.
Électronique et Communication	Développement de : mémoires à haute densité, processeurs miniaturisés, écrans plats à éclairage brillant et à très haute définition.
Santé et industries pharmaceutique, et cosmétiques	Nouvelles approches pour : diagnostic médical plus précis et traitement mieux ciblé. En cosmétique, amélioration de propriétés optiques (protection contre l'UV), de la tenue (crèmes solaires résistantes à l'eau), de la brillance et de la transparence des produits et développement de nouveaux produits antirides et anti-âge.
Agriculture	Développement des modes de solubilisation sur demande, meilleure absorption de pesticides. Optimisation de la production animale par libération d'hormones de croissance et de vaccins sur demande, détection de pathogènes chez les animaux ou les plantes
Énergie	Amélioration des performances des systèmes de production et d'utilisation de l'énergie; stockage de l'hydrogène; nouvelle génération de cellules photovoltaïques; production de batteries et cellules de combustion
Environnement et écologie	Capteur pour détection de multi-substances ; réduction des émissions de polluants, dépollution de sites contaminés, diminution des émissions de CO ₂ ; production d'eau ultra-pure,
Métallurgie	Amélioration des propriétés des métaux, diminution du frottement et de l'utilisation de lubrifiants lors de la fabrication des pièces et amélioration des performances d'usinage

I.2.2. Principe de dépôt des couches minces

Il existe toujours quatre (parfois cinq) étapes successives dans la formation d'un dépôt en couche mince, comme le montre la figure ci-dessus (FigI.1.)

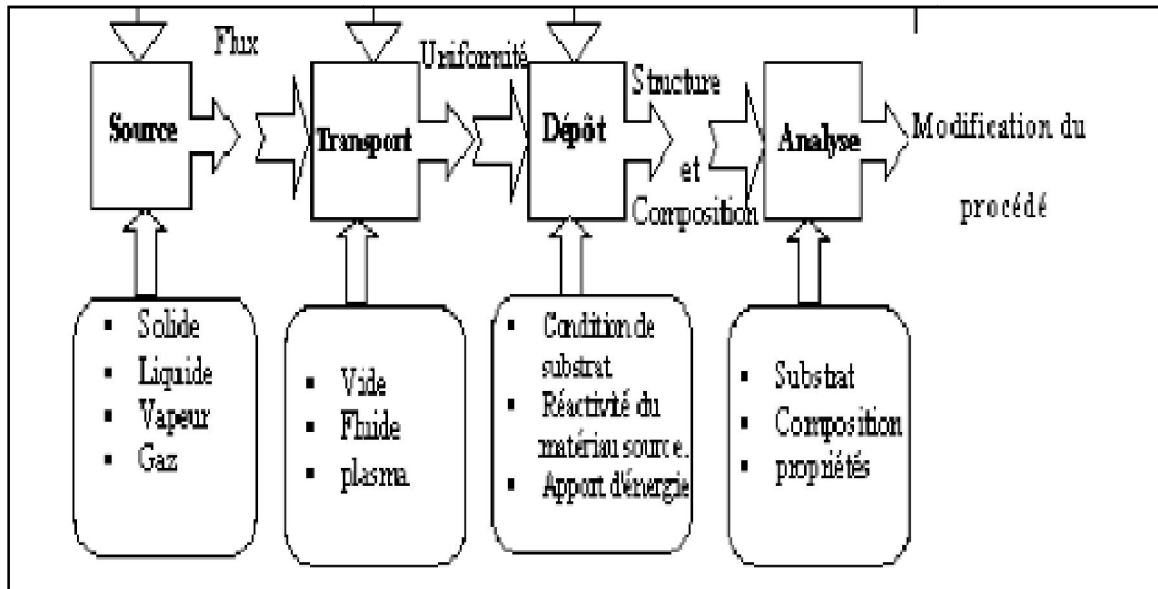


Fig.I.1: Diagramme des étapes de formation d'une couche mince [8]

1. La source qui constitue le matériau de base du film mince à élaborer
2. Transport de ces espèces de la source vers le substrat
3. Dépôt et croissance de la couche sur le substrat
4. L'analyse du film obtenu.

I.2.3. Mécanisme de formation d'une couche mince

La formation d'une couche mince se réalise par un assemblage de processus de nucléation et de croissance. Les espèces au moment de l'impacte sur le substrat sont absorbées physiquement sur la surface du substrat. Au début les espèces ne sont pas en équilibre thermodynamique avec le substrat c'est pour cela qu'elle se déplace sur la surface ce qui induit à la formations des amas qu'on appelle îlots ou noyau. Ces îlots se développent jusqu'à ce qu'ils atteignent une taille stable c'est ce qu'on appel la nucléation.

L'étape d'après est la coalescence, les îlots commencent à s'agglomérer les uns aux autres en réduisant la surface du substrat non recouverte. Les îlots deviennent des îles qui continuent à croître, ne laissant que des trous de faibles dimensions entre elles. Lorsque les trous se remplissent la couche est formée.

I.2.4. Différentes techniques de dépôt des couches minces

Les méthodes utilisées pour le dépôt des couches minces peuvent être divisées en deux grandes catégories basées sur la nature du processus, à savoir les dépôts par voie chimique ou les dépôts par voie physique.

La classification des techniques de déposition est schématisée sur la figure 2 [9].

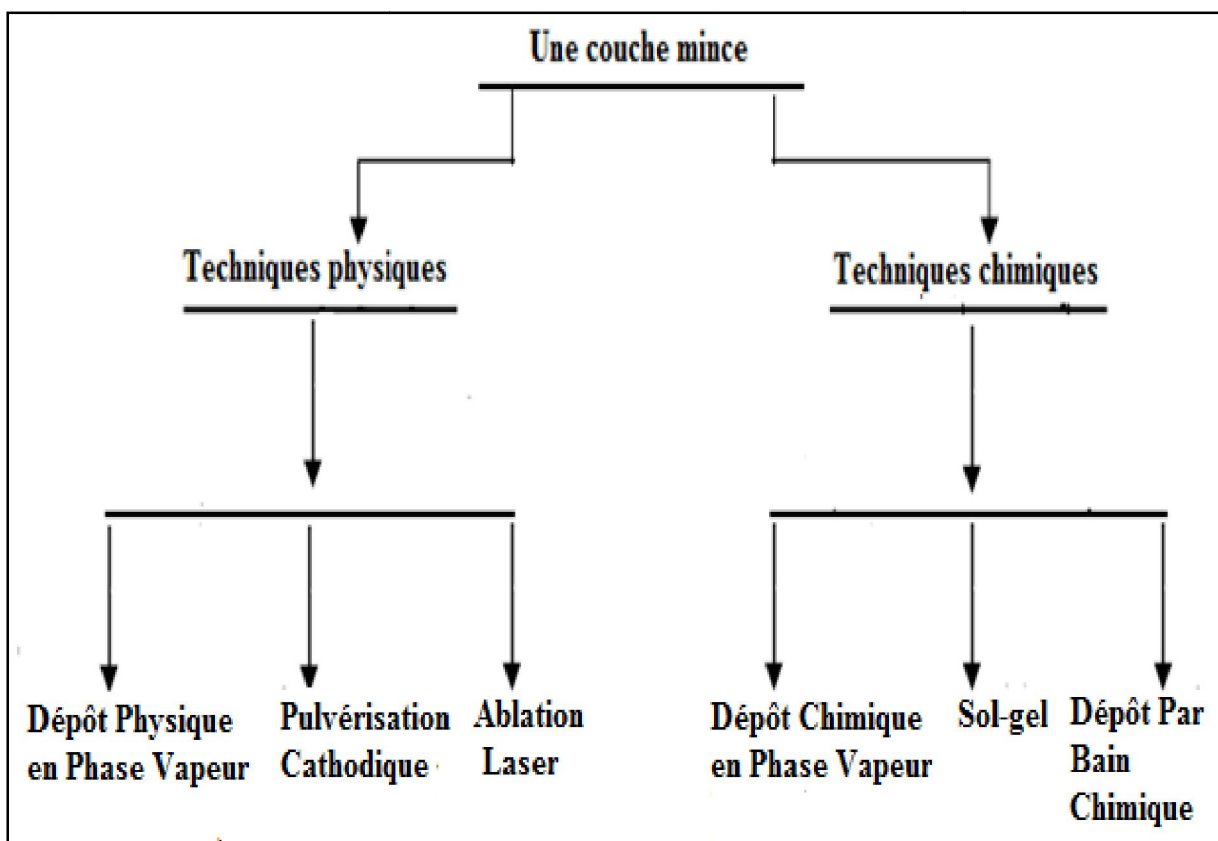


Fig.I.2 : Diagramme représentant les différentes techniques de dépôt des couches minces

a. Méthodes physiques

a.1. Dépôt physique en phase vapeur (PVD)

Les dépôts physiques en phase vapeur consistent à utiliser des vapeurs du matériau à déposer pour réaliser un dépôt sur un substrat. Le matériau est chauffé soit à l'aide d'un filament réfractaire par effet joule qui sert à l'évaporation de matériau facile à fondre ; soit à l'aide d'un faisceau d'électrons intense et énergétique, ce dernier sert à l'évaporation de matériaux réfractaire. Cette méthode permet l'obtention de films denses et un facile contrôle du processus [10].

a.2. Pulvérisation cathodique

Le principe de cette technique de dépôt est la pulvérisation ou éjection sous vide des atomes du matériau à déposer (cible) vers le substrat. Ce processus est produit suite au bombardement ionique (collision) par les ions produits par une décharge lumineuse (qui est appelée plasma) de gaz rares ; les ions Ar^+ sont les plus utilisés.

Cette méthode permet d'obtenir des couches très minces de monocristaux avec une bonne qualité cristalline [10]. Elle est largement utilisée dans le domaine de l'optique parce qu'elle conduit à une meilleure adhérence de dépôt [11].

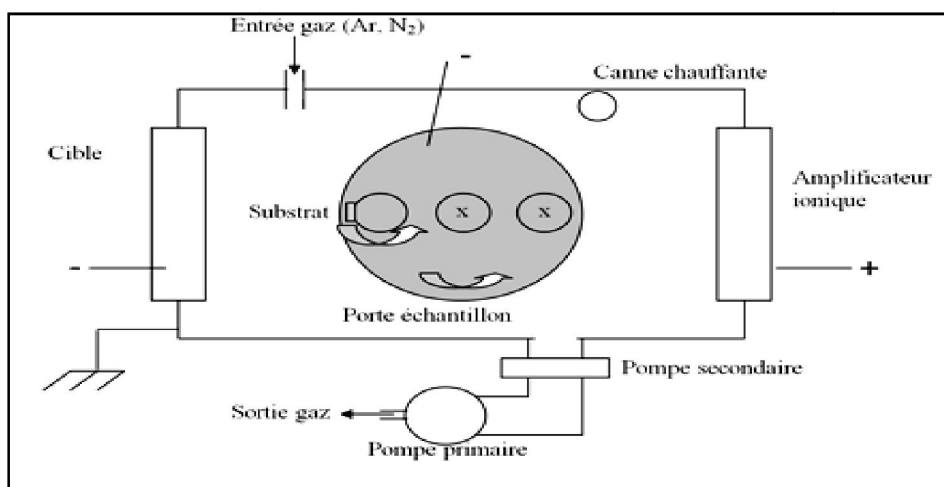


Fig.I.3 : Schéma du principe de la pulvérisation [12].

a.3.Ablation laser (PLD)

C'est une technique de dépôt qui s'est développée depuis quelques années. La PLD est basée sur la focalisation d'un faisceau laser pulsé de forte puissance sur la surface d'une cible du matériau à déposer pour permettre à ces constituants d'être ablatés sous forme d'une vapeur dense et lumineuse. Le plasma en forme d'une plume est dirigé vers le substrat pour s'adsorber sur celui-ci.

L'ablation laser est une méthode qui permet d'élaborer une multitude de composés en couches minces comme les matériaux polymères, les composés de haute pureté et les supraconducteurs à haute température.

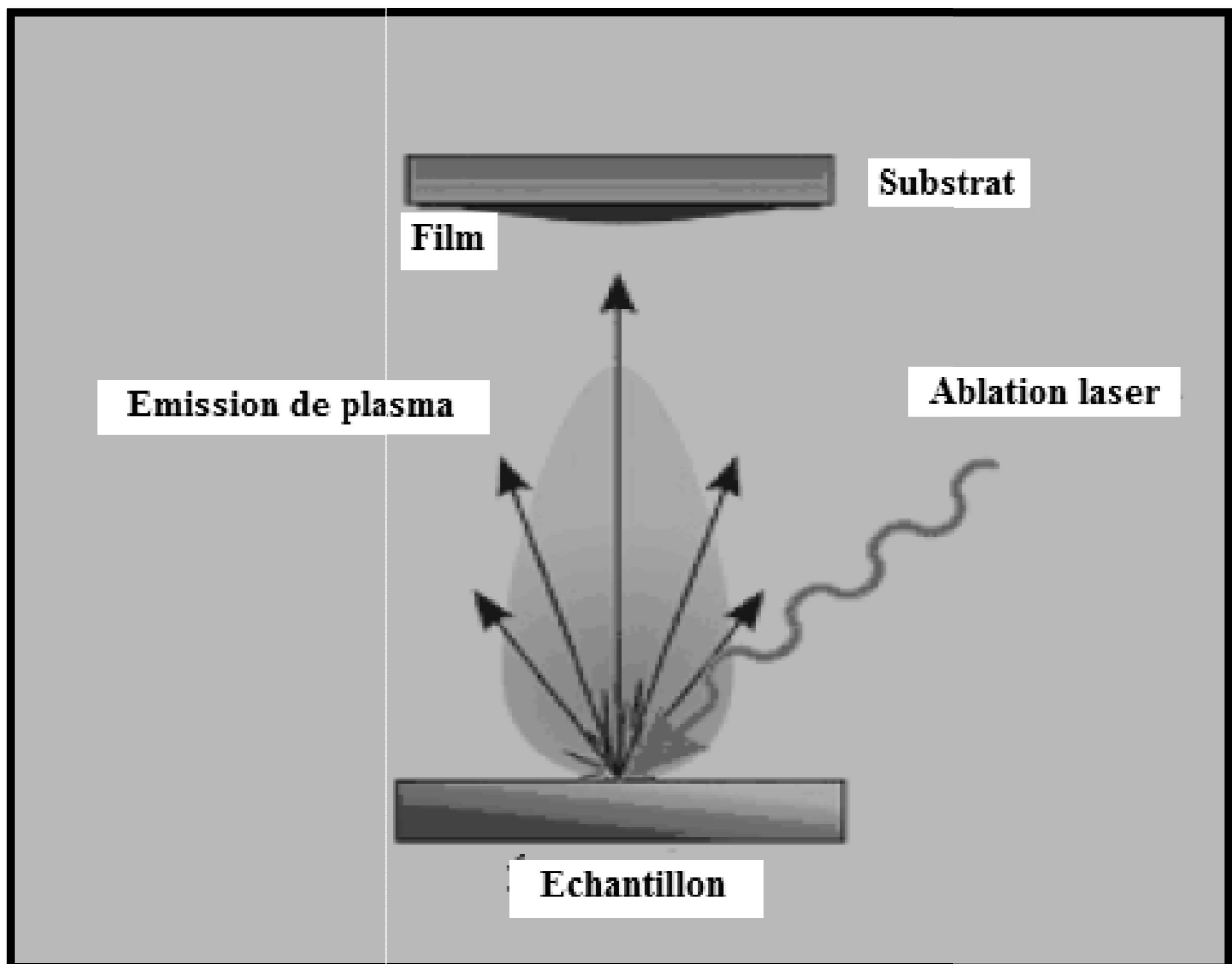


Fig.I.4 : Schéma du principe de PLD [13]

b. Méthodes chimiques

b.1. Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)

La CVD est une méthode dans laquelle les constituants d'une phase gazeuse réagissent pour former un film solide déposé sur un substrat chauffé. Les composés volatils du matériau à déposer sont dilués dans un gaz porteur et introduit dans une enceinte où sont placés les substrats. Le film est obtenu par une réaction chimique entre la phase vapeur et le substrat chauffé. Cette réaction chimique demande un apport de chaleur du substrat réalisé par effet joule, par induction, par radiation thermique ou par laser.

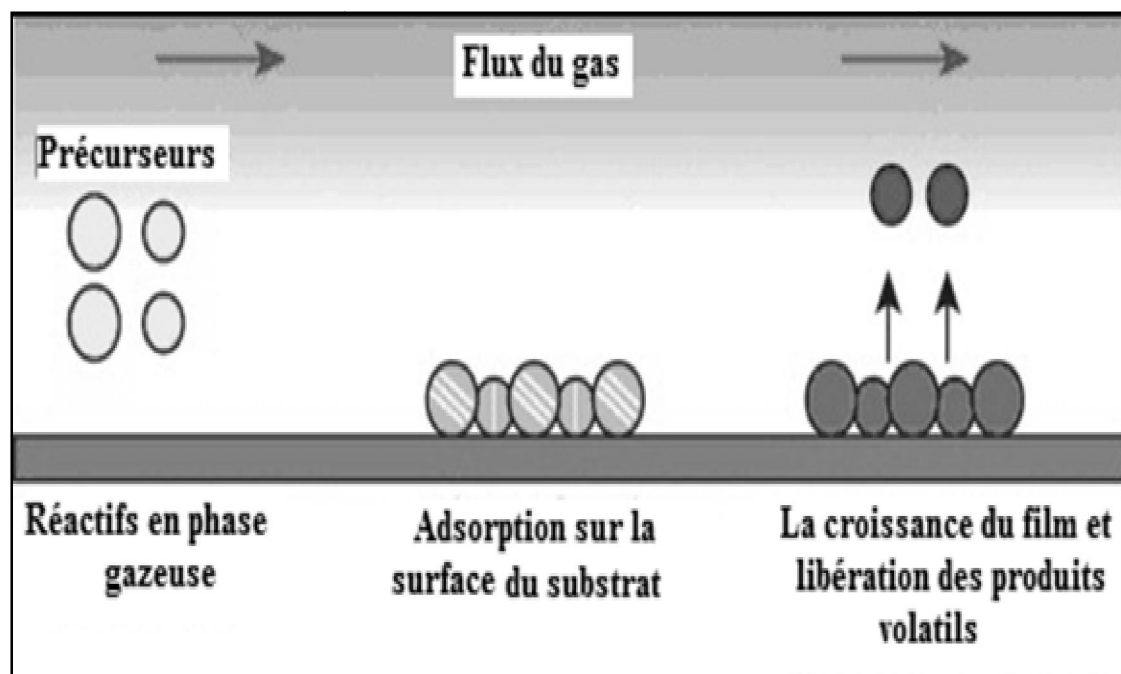


Fig.I.5 : Schéma du principe de la CVD [14]

b.2. Méthode de sol gel

Le terme sol-gel correspond à l'abréviation « solution-gélification ». C'est une méthode dans laquelle une solution à base de précurseur en phase liquide, se transforme en solide par un ensemble de réactions chimiques de type polymérisation à température ambiante. Cette méthode est bien adaptée à la fabrication des matériaux homogènes comme les poudres, films, et fibres.

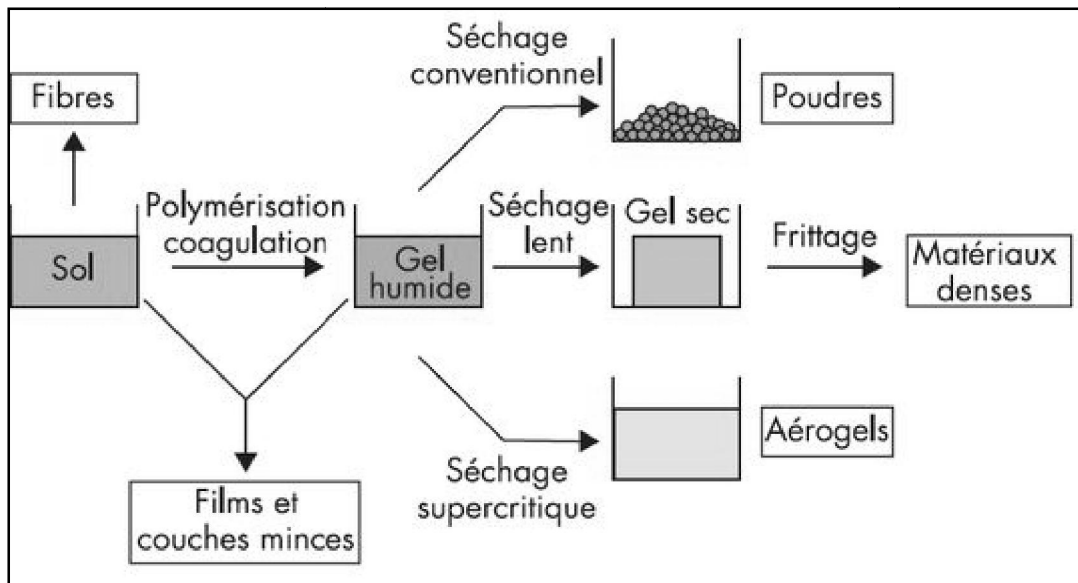
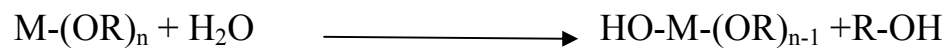


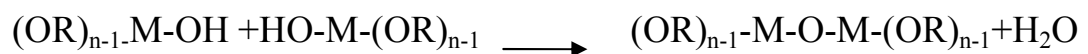
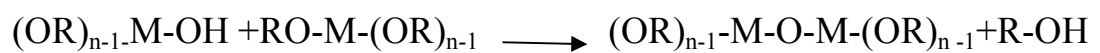
Fig.I.6 : Schéma du principe de procédé sol-gel [14].

Le mécanisme chimique de cette méthode se décompose en deux étapes [15] :

- L'hydrolyse :



- La condensation :



M : Zn

Le dépôt par cette méthode peut être réalisé par deux manières :

- Le spin-coating ou centrifugation consiste à verser le sol ou le gel sur un substrat mis en rotation par une tournette à grande vitesse.
- Le dip-coating ou trempé consiste à tremper le substrat dans une solution à déposer et le retirer avec une vitesse constante.

b.3.La méthode de dépôt par bain chimique (CBD)

Le dépôt chimique des films est une technique très ancienne, nommée, également, technique de croissance en solution. Dès 1835, Liebig a présenté le premier dépôt de l'argent en utilisant une technique chimique en solution.

En 1884, Emerson et Reynolds ont présenté un dépôt des films de PbS avec la thio-urée (thiocarbonate) et le tartrate de plomb alcalin comme précurseur. Une large gamme de substrats, ont été employés avec succès pour ce dépôt, comme la porcelaine, l'ébonite, le fer, l'acier et le laiton.

Les premiers films de composés semi-conducteurs (PbS, CuS ou SbS) déposés par la CBD ont été obtenu à partir de solutions de thiosulfate d'acétate de plomb $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb}$, de sulfate de cuivre (CuSO_4) et de tartrate d'antimoine.

Pendant longtemps, la méthode CBD a été utilisée pour le dépôt de films semi-conducteurs de chalcogénures, essentiellement PbS et PbSe. À partir des années 80, La gamme des matériaux déposés a été graduellement augmentée, pour inclure des sulfures et des séléniures de beaucoup de métaux, des oxydes et également beaucoup de composés ternaires.

b.3.1.Principe de dépôt par bain chimique

La CBD consiste à former à basse température ($<100\text{ }^\circ\text{C}$) un film solide en contrôlant la précipitation d'un composé sur un substrat adapté par simple immersion dans un bain.

La technique de bain chimique est un procédé de dépôt par adsorption sur un substrat solide immergé dans le milieu réactionnel aqueux. Elle met en jeu des phénomènes de transfert de masse, d'adsorption, de diffusion de réactifs, de désorption et de croissance.

En théorie, la technique CBD peut être utilisée pour n'importe quel composé remplissant les critères suivants [16] :

- Le composé être formé par une simple précipitation.
- Le composé doit être de préférence fortement insoluble dans la solution utilisée.

- Le composé doit être chimiquement stable dans la solution

Si la réaction se fait à partir d'un anion libre (type ion sulfure), cet anion doit être généré au fur à mesure, de façon à éviter une précipitation soudaine et homogène du composé. Si elle met en jeu un complexe métallique, la décomposition de ce dernier doit pour les mêmes raisons être lente.



Fig I.7 : Dispositif expérimental de la technique CBD.

b.3.2. Les avantages de la technique CBD

Le dépôt par bain chimique est une méthode très attrayante pour préparer les couches minces, elle possède de nombreux avantages: [17], [18], [19]

- elle est très simple à réaliser
- elle est peu coûteuse puisque elle nécessite pas des équipements coûteux
- elle permet la déposition d'une grande variété de matériaux
- les films peuvent être déposés à de basses températures sur une variété de substrats (le verre, le quartz, silicium , Al, ITO...)
- Elle permet la déposition des films minces homogènes, adhérents et reproductibles sur une grande surface.

I.2.5.Applications des couches minces

Les couches minces trouvent plusieurs applications dans des larges domaines comme l'indique le tableau I.2 suite [20]

Tableau I. 2 : Domaines d'applications des couches minces.

Domaine	Applications
Microélectronique	diode, transistor, matériau piézoélectrique, lampe, LED supraconducteur.
Optique	couches antireflets dans les cellules solaires, tain du miroir, photo -détection, application ophtalmique.
Chimie	résistance à la corrosion, capteur à gaz et d'humidité, revêtements catalytiques
Biologie	micro capteurs biologiques, bio puces, matériaux biocompatibles.
Magnétique	stockage d'information (mémoire d'ordinateur), dispositifs de sécurité.
Décoration	montres, lunettes, bijoux.

I.3.Les semi- conducteurs

I.3.1 .Généralités sur les semi-conducteurs

Un semi-conducteur est un cristal qui se comporte comme un isolant à T=0 Kelvin, et comme un métal quand la température augmente. La valeur de la bande interdite des semi-conducteurs est intermédiaire entre celle des conducteurs et des isolants. [21]

Les semi-conducteurs peuvent être constitués comme il est indiqué dans le tableau [22]

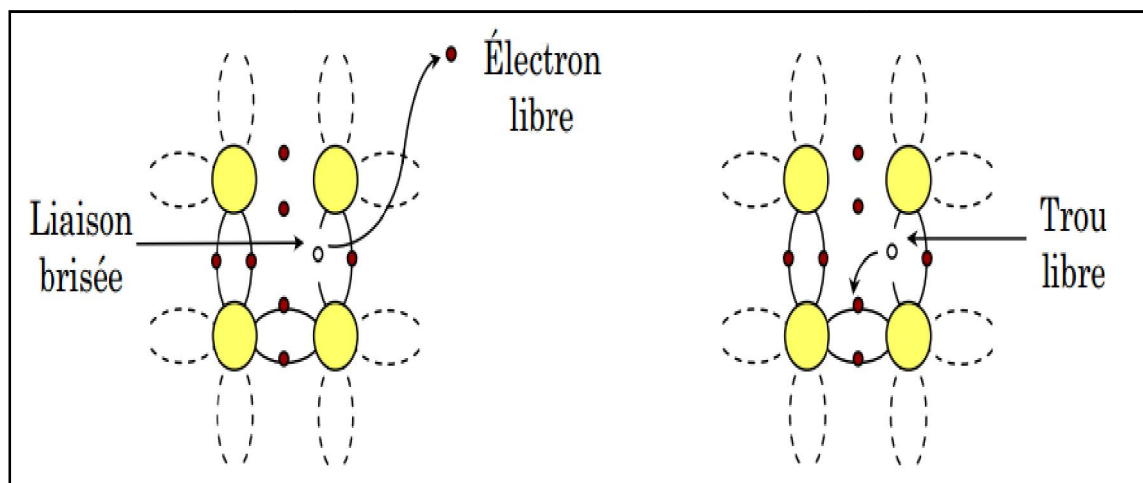
A la différence de leurs éléments constituants, les composés II-VI se caractérise par des points de fusion relativement élevés et des pressions de vapeur plus petites.

Tableau I.3 : les éléments constitutants des semi-conducteurs.

Colonne		Semi-conducteur
IV		Ge, Si
III-V	Binaire	GaAs, GaP, GaSb, InAs, InP, InSb
	Ternaire	$Al_xGa_{1-x}As$, $GaAs_yP_{1-y}$
	Quaternaire	$Al_xGa_{1-x}As_yP_{1-y}$
II-VI	Binaire	CdS, HgTe, ZnS
	Ternaire	$Cd_xHg_{1-x}Te$

Il existe deux types de semi conducteur :

- ❖ Les semi-conducteurs intrinsèques ou purs : la conduction dans ces matériaux est due à une augmentation de température et elle est assurée par un déplacement d'électrons dans la bande de conduction et par un déplacement de trou dans la bande de valence. Le niveau de fermi est alors situé au milieu de la bande interdite.

**Fig.I.8** : schéma présentant le principe d'un semi-conducteur pur [22].

- ❖ Les semi-conducteurs extrinsèques, ils sont obtenus par le dopage et par l'augmentation de la température. ils sont soit de types n ou p, selon la valence du dopant.

I.3.2 Le semi- conducteur ZnS

Le ZnS a été étudié dans les années 70 avant d'être délaissé en microélectronique. L'un des principaux avantages de ZnS est qu'il est non toxique pour l'environnement. L'étude de ce matériau revient en force depuis ces deux dernières décennies en raison de ses propriétés fondamentales attractives [23], des progrès techniques réalisés en matière de synthèse et d'épithaxie de films minces. Des études récentes ont montré la possibilité de convertir la conductivité de ce semi-conducteur du type « n » vers le type « p »[24].

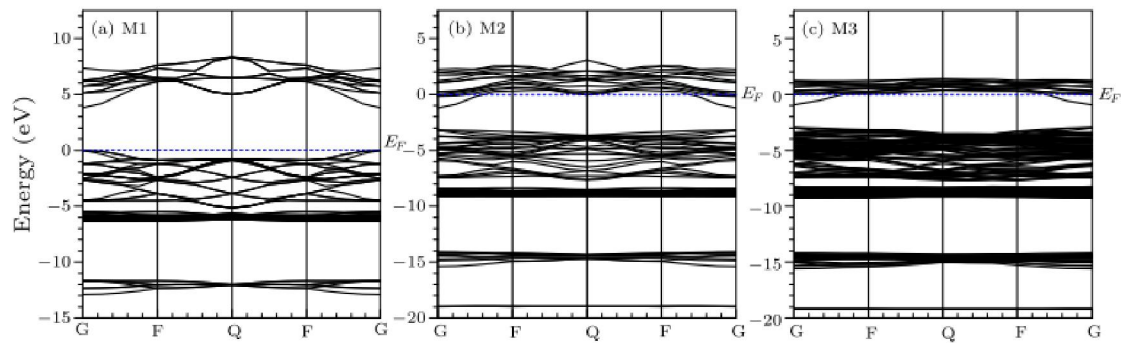
a. Structure électrique de bandes de ZnS

Le Sulfure de Zinc (ZnS) est un semi-conducteur IIB-VIA, à large gap (3,65 eV), par conséquent, transparent. Il possède la plus haute température de fusion parmi tous les autres semi-conducteurs II-VI. ZnS est caractérisée par une liaison intermédiaire entre la liaison ionique et la liaison covalente. Sa bande de conduction est constituée des orbitales 4s, 4d et 4p de l'ion Zn^{2+} , et une bande de valence qui est due à l'orbitale 3p de S^{2-} . On rappelle que les structures électriques de soufre et du zinc sont :

Zinc (Zn): $[Ar] 3d^{10} 4s^2$.

Soufre (S) : $[Ne] 3s^2 3p^4$.

Le ZnS est un semi conducteur à gap direct. Le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction correspondent le même vecteur d'onde k. dans le cas où les bandes de conduction et de valence sont décalées l'une par rapport à l'autre, on parle de gap indirect. L'intérêt d'un gap direct est que les matériaux qui ont cette caractéristique sont plus utilisés dans des dispositifs optiques, les transitions sont directes. Ce qui n'est pas le cas pour le gap indirect. Les matériaux ayant un gap indirect ne sont pas bien adaptés pour les dispositifs optiques (exemple silicium) [25].



FigI.9 structures de bande d'énergie de ZnS [21]

b. Structure cristalline de ZnS

Le sulfure de zinc cristallise dans deux types principaux : structure cubique du type sphalérite (blende) et structure hexagonale du type wurtzite. Les deux structures se caractérisent par un enchainement de tétraèdres de coordination ZnS_4 reliés par les sommets (indice de coordination =4).

❖ Structure blende

La maille de ZnS blende ou sphalérite est cubique de paramètre $a=5,41 \text{ \AA}$ et de groupe d'espace $F43m$. Le réseau est un empilement cubique à faces centrées, comme la montre la figure 8 chaque maille élémentaire comporte quatre molécules de ZnS, dont les atomes occupent des positions bien déterminées, définies par les coordonnées suivantes [25] :

- Les atomes de S dans les positions : $(0, 0, 0)$; $(0, 1/2, 1/2)$; $(1/2, 0, 1/2)$; $(1/2, 1/2, 0)$
- Les atomes de Zn dans les positions : $(1/4, 1/4, 1/4)$; $(1/4, 3/4, 3/4)$; $(3/4, 1/4, 3/4)$; $(3/4, 3/4, 1/4)$.

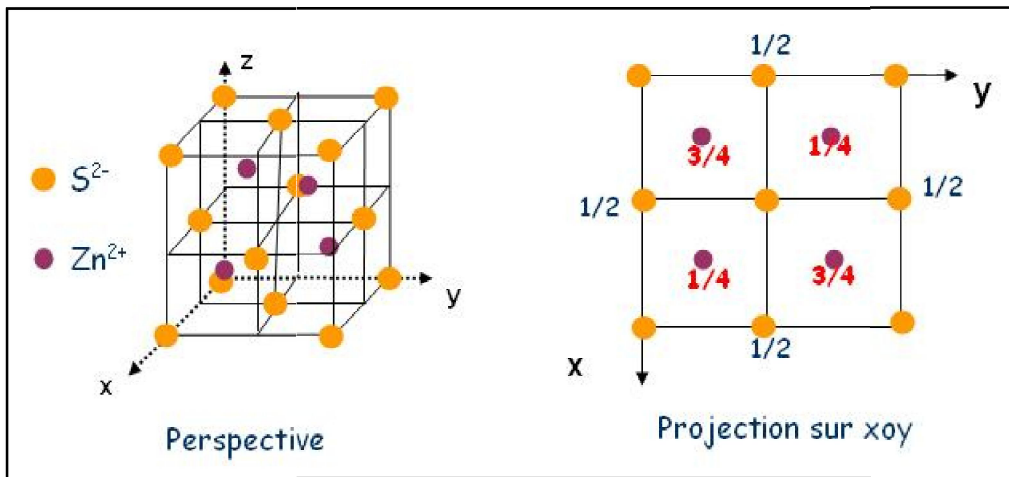


Fig.I.10 : Structure blende de ZnS [26].

❖ Structure wurtzite

La structure hexagonale de la wurtzite, de paramètres de maille $a=3,82 \text{ \AA}$, $c=6,25 \text{ \AA}$ et de groupe d'espace $P6_3mc$, est basée sur un empilement hexagonal compact. comme la montre la figure 9, Elle 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 , avec deux groupements formulaire par maille. Les atomes occupent des positions définies par les coordonnées suivantes [27] :

- Les atomes de S dans les positions: $(0, 0, 0)$; $(1/3, 2/3, 1/2)$.
- Les atomes de Zn dans les positions: $(0, 0, 3/8)$; $(1/3, 3/8, 7/8)$.

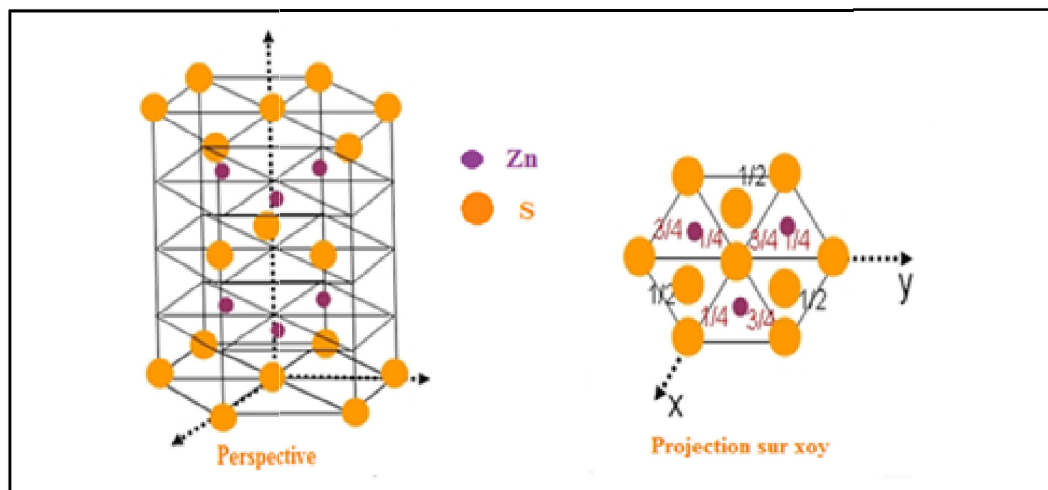


Fig.I.11 : Structure wurtzite de ZnS [26].

I.3.3 Propriétés optiques et électriques de ZnS

La transparence optique du ZnS dans les régions visibles du spectre solaire est une conséquence de son large gap ($E_g = 3,65$ eV). 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 ceci est dû aux déviations de la stœchiométrie. La forme du spectre d'absorption intrinsèque peut être observée seulement sur les couches minces à cause de leur grand coefficient d'absorption. De plus ZnS possède un indice de réfraction élevé (2.35) [28].

En général, le ZnS est un semi conducteurs de type « n », l'origine de ce comportement n'est pas définitivement établi jusqu'à ce jour. Beaucoup de chercheurs l'attribuent aux atomes interstitiels de zinc et au non stœchiométrie de la composition.

I.3.4 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 :

- défauts ponctuels (interstitiels, lacunes, atomes étranger).
- défauts linéaires (dislocations et sous joints de grains).
- défauts plans (macles, joints de grains).
- Les défauts d'ordre thermique (phonon)
- Les défauts électrique (électrons, trou, excitons).

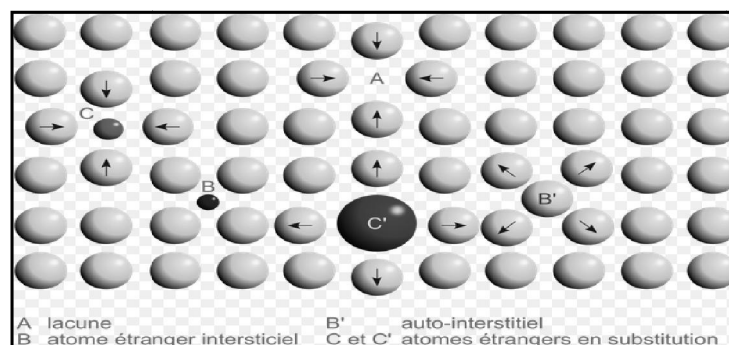


Fig.I.12 : Défauts ponctuels et déplacements atomiques associés [29].

I.3.5. Les applications de ZnS

ZnS présente un ensemble de propriétés qui permettent son utilisation dans un certain nombre d'applications :

- En catalyse et photocatalyse [30].
- En optoélectroniques et photovoltaïque [30], [32], [33], [34].
- En dispositifs électroluminescents et photoluminescents [35] [36].
- Dans le domaine optique [37].
- Comme matériaux principaux pour les diodes luminescentes [38].
- Capteurs à cristal photonique [4].
- Comme réflecteur [36].
- Produits phosphorescents [39].
- Antimicrobienne [40].

Chapitre II

Procédures expérimentales

II.1.Préparation des substrats

II.1.1.Le choix du substrat

L'élaboration des couches minces de sulfure de zinc pur et dopé est effectuée sur les substrats en verre. Ce choix a été fait en raison du bon accord de dilatation thermique qu'il présente avec le ZnS. On minimise ainsi les contraintes à l'interface couche-substrat. De plus, le substrat en verre a une très bonne transparence dans le domaine UV-Visible, ce qui nous permet d'effectuer une bonne caractérisation optique de nos films.

II.1.2.Le nettoyage du substrat

Pour avoir une bonne adhérence du matériau déposé sur le substrat, sa surface ne doit comporter ni rayures ni défaut de planéité. Il faut éliminer toute trace de graisse et de poussière. Le nettoyage est minutieux et il nécessite les étapes suivantes :

- Immersion dans un bain acide (HCl) dilué pendant 24h,
- Nettoyage avec du savon liquide,
- Rinçage avec de l'eau distillée,
- Nettoyage avec de l'éthanol puis de l'acétone dans un bain ultrason pendant 10 min,
- Rinçage avec de l'eau bidistillé et enfin séchage à l'air libre.

Une fois lavées, les lames de verre sont conservées dans une boîte à l'abri de la poussière pour éviter toute contamination.

II.2.Préparations des solutions

L'acétate de zinc dihydraté ($Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$), la Thioacétamide (CH_3CSNH_2) l'acétate de manganèse tétrahydraté ($C_4H_6Mn \cdot 4H_2O$) sont utilisés respectivement, comme sources des ions Zn^{2+} , S^{2-} et Mn^{2+} . Ethylène Diamine Tétra Acétate disodique dihydraté (Na_2EDTA) est utilisé comme complexant. Il est aussi employé pour limiter l'hydrolyse de l'ion métallique et donner une certaine stabilité à la solution. Le NaOH et le HCl sont ajoutés pour ajuster le pH de la solution.

II.2.1.Préparation de ZnS pur

Pour préparer la solution de ZnS pur, La masse de l'acétate de Zinc est calculée par la relation suivante :

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

m (g) : masse de l'acétate de zinc.

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

V(l) :volume le de l'acétate de zinc.

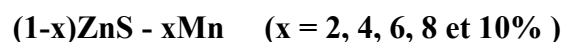
M (g/mol) : la masse molaire de l'acétate de zinc.

Les étapes de préparations sont les suivantes :

- En premier lieu, 0.4375g de l'acétate de Zinc (0.2 M) et 10 ml de l'eau bidistillé sont mis dans un bêcher
- Le bêcher couvert est mis sur une plaque chauffante munie d'un agitateur magnétique,
- Ensuite, 10 ml de Na₂EDTA (0.055M) est ajouté pendant l'agitation, quelque minute après, on ajoute 20 ml de TAA (0.4M),
- On rajoute 10 ml de l'eau bidistillé. Le pH à été ajusté à 4.
- Deux lames de verre ont été placées verticalement dans un bouchon en caoutchouc.
- On verse la solution préparée dans un bêcher de 25ml et on ferme avec le bouchon,
- le bêcher ainsi préparé est mis dans un bain marie pendant 2h et 4h à une température T=80°C.

II.2.2.Préparation de ZnS dopé :

Le même mode opératoire est utilisé pour la synthèse des couches minces de composition



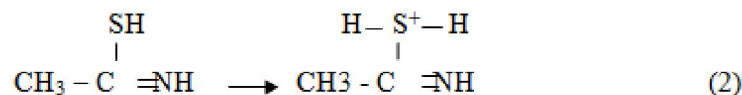
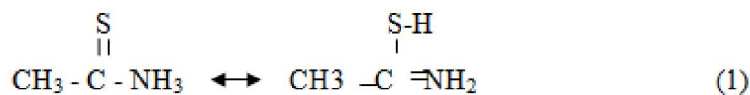
les masses d'acétate et de dopant sont calculées à partir de :

$$(1-x)m \text{ acétate de zinc, } xm \text{ acétate de manganèse}$$

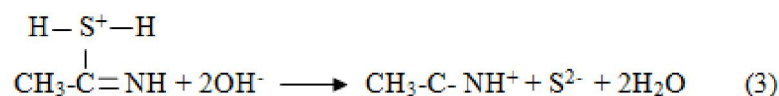
Dans notre travail, Plusieurs paramètres ont été variés pour étudier l'influence de ces derniers sur la qualité des couches minces de ZnS dopé Mn :

1. Variation du pourcentage de dopant : (0, 2, 4, 6, 8 et 10%) de Mn.
2. Variation du temps de dépôt : (2, 4, 6 et 8h).
3. Variation de pH de la solution : (2, 4 et 6). Le pH est ajusté par l'ajout de HCl (1N) ou par l'ajout de NaOH (3N)
4. Variation de la température de dépôt : (80, 85, 90 et 95°C).

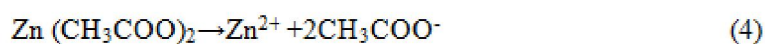
II.2.3.Mécanisme réactionnel [41]

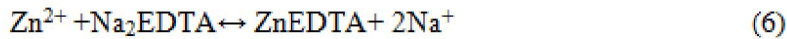


Ce composé intermédiaire se dissocie pour donner S²⁻



Pour le dépôt des films minces de ZnS par la CDB, l'ion de zinc se combine facilement avec de l'EDTA pour former un complexe comme suit :





La combinaison des réactions (3) et (6) donne :



II.3. Technique de caractérisation de ZnS

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

II.3.1. La diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est une méthode qualitative qui permet d'accéder à de nombreuses informations contenues dans l'arrangement des atomes (paramètre de la maille, distances inter réticulaires, taille des grains, orientation cristalline) au sein d'un matériau cristallisé. La figure (II.1) donne le schéma de principe d'un diffractomètre de poudre. Un faisceau de rayons X monochromatique incident est diffracté par l'échantillon à certains angles spécifiques θ , suivant la loi de Bragg :

$$2d \sin \theta = n \lambda \quad [25]$$

d : distance interréticulaire (la distance entre deux plans cristallographiques),

θ : Angle de diffraction des rayons X.

n : ordre de réflexion (nombre entier),

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

L'enregistrement du signal par un détecteur adapté permet de visualiser les angles et intensités des pics de diffraction obtenus. L'indexation de ces pics est réalisée à l'aide de bases de données spécifiques permettant l'identification des composés en présence.

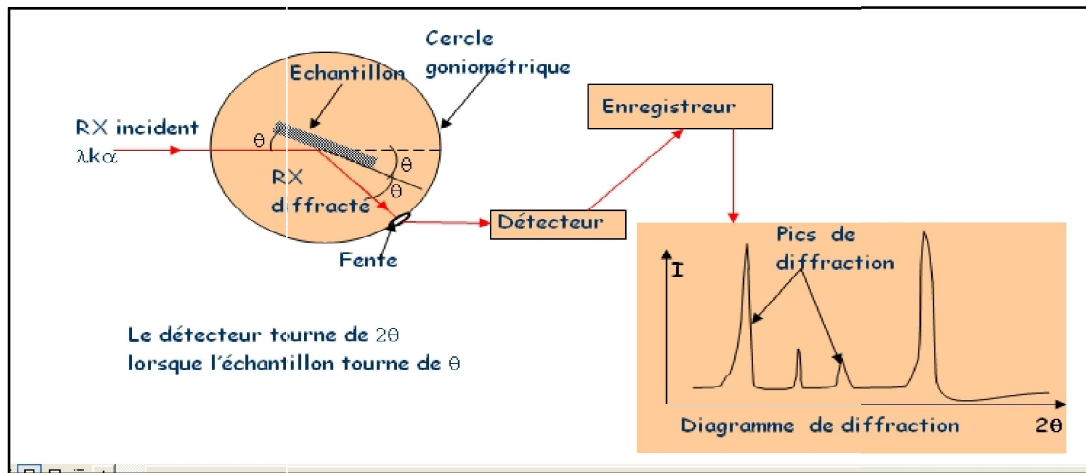


Fig. II.1 : Schéma de principe de rayon X [27].

L'analyse radio cristallographique a été effectuée à température ambiante sur un diffractomètre de poudre de marque Bruker AXS ; D8 ADVANCE, fonctionnant avec une tension de 40 KV et une intensité de 40 mA. L'analyse est effectuée grâce aux rayonnements $K\alpha$ d'une anti cathode de cuivre ($\lambda K\alpha=1,5406$). Du silicium de très haute pureté est utilisé comme étalon interne. Les spectres RX ont été enregistrés en 2θ entre 20 et 80°.

a. Détermination des paramètres de maille

Ceci implique la connaissance du système cristallin et ensuite définir les indices de Miller hkl Correspondants à chaque pic de diffraction Cette recherche est réalisée, le plus souvent, à l'aide de programmes de calcul et d'algorithmes adaptés.

La distance réticulaire d_{hkl} d'une famille de plans réticulaire (hkl) est déterminée par cette relation :

$$d_{hkl} = \frac{1}{\|h^*\|} \quad [42]$$

Où $h^* = ha^* + kb^* + lc^*$.

Dont on déduit [38] :

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = (ha^* + kb^* + lc^*)^2$$

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = h^2 a^{*2} + k^2 b^{*2} + l^2 c^{*2} + 2hka^* \times b^* + 2klb^* \times c^* + 2lhc^* \times a^*$$

Dans le cas d'un système cubique ($a = b = c$; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$), et d'un système hexagonal ($a = b \neq c$; $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$) la distance interréticulaire s'écrit en fonction des indices (h, k, l) et du paramètre de maille a , selon l'expression :

- Structure cubique :

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

- Structure hexagonal

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\frac{4(h^2 + k^2 + hk)}{3a^2} + \frac{l^2}{c^2}}}$$

b. La Taille des cristallites

Il est possible d'approximer la taille des grains à partir du diagramme de diffraction (intensité en fonction de 2θ), On utilise la formule de Scherrer qui relie la largeur des pics de diffraction à la taille des grains selon :

$$D = \frac{A\lambda}{\beta \cos \theta} \quad [43]$$

Où

A : Constante est égale à 0.9

D : Désigne la taille des cristallites en Å.

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

θ : La position du pic de diffraction considéré.

II.3.2. La microscopie électronique à balayage (MEB)

Le microscope électronique à balayage est un outil d'observation qualitatif de la morphologie d'un échantillon. Il apporte des informations sur la structure et la texture d'un

échantillon analysé. Mais aussi sur la taille et la forme des grains élémentaires ou agglomérats selon le grossissement choisi.

La figure (II.2) donne le schéma de principe du MEB. Un faisceau très fin d'électrons, monocinétique, balaie la surface de l'échantillon où se produisent des interactions détectées par un capteur qui contrôle la brillance d'un oscilloscope cathodique dont le balayage est synchronisé avec celui du faisceau d'électrons.

Les signaux produits par les principales interactions électron-matière sont les suivants :

- Les électrons rétrodiffusés, une partie des électrons sont réfléchit à la surface de l'objet à observer.
- Les électrons secondaires, les arrachés à des atomes de l'échantillon par les électrons incidents ou rétrodiffusés.
- Les photons X, due à des émissions par les atomes ionisés, donnant accès à l'analyse.

Le microscope électronique à balayage 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.

L'analyse des différents échantillons a été effectuée sur un appareil de marque EDAX VEGA, utilisant une tension de 15 kV.

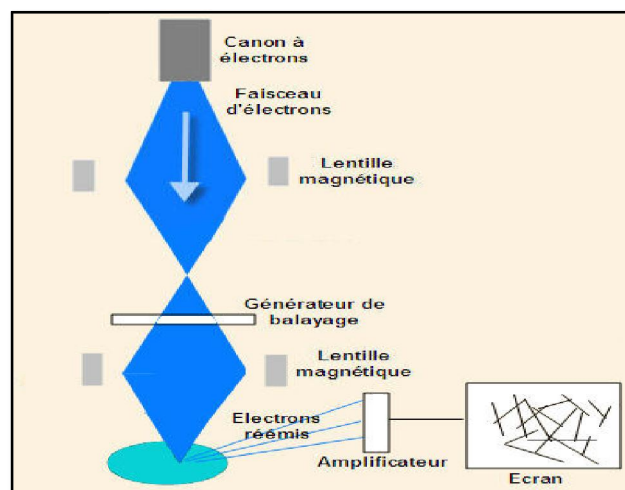


Fig. II.2 : Schéma représentant le dispositif du MEB [44] .

II.3.3. La 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 des composés. Cette technique est sensible aux vibrations des liaisons, présentant un moment dipolaire. La FTIR produit des spectres comportant des bandes d'absorption dont la position est caractéristique des liaisons mises en jeu, car elle dépend 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 à 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 l'intensité 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. La position de ces bandes d'absorption dépend de la différence d'électronégativité des atomes (force de la liaison) et de leur masse. Par conséquent, un matériau donné présentera un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques permettant de l'identifier.

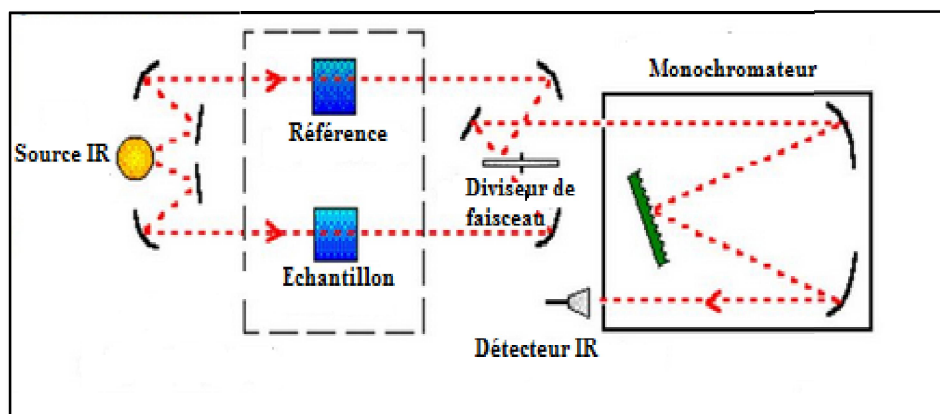


Fig .II.3 : Schéma représentant le dispositif de la FTIR .

Dans ce travail nous avons utilisé un spectrophotomètre IR affinité de marque Shimadzu M 850, dont la gamme spectrale est dans l'intervalle $[400 \text{ cm}^{-1} - 4000 \text{ cm}^{-1}]$ et le traitement des spectres est réalisé à l'aide du logiciel IR résolution.

II.3.4. La spectroscopie UV-visible

La spectroscopie UV-visible est une méthode quantitative par laquelle est possible d'estimer l'épaisseur du film, et de déterminer ses caractéristiques optiques : le seuil d'absorption optique, le coefficient d'absorption, la largeur de la bande interdite, et l'indice de réfraction.

La figure (II.4) donne le schéma de principe d'un spectrophotomètre UV-visible. L'absorption d'un photon dans le domaine de longueur d'onde de l'ultra-violet et du visible, provoque une augmentation de l'énergie de la molécule et conduit à un changement des états électronique de la molécule. Lorsque la lumière arrive sur un milieu homogène, une partie de cette lumière incidente est absorbée par le milieu et le reste est transmis. Le phénomène obéit à la loi de Beer-Lambert :

$$A = -\log T = -\log (I/I_0) = \epsilon l C \quad [45].$$

A: est absorbance

T (%) : est la transmission,

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 $L.mol^{-1}.cm^{-1}$.

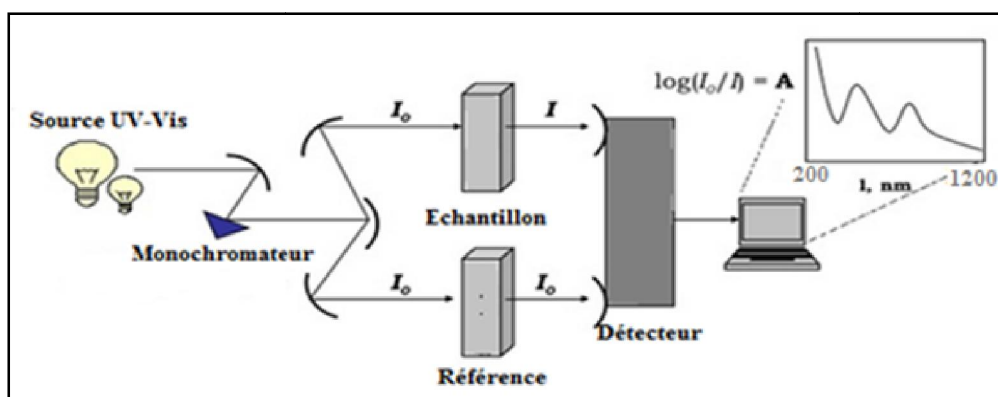


Fig. II.4 : Schéma de principe d'un spectromètre UV-visible à double faisceau [46]

Nous avons utilisé un spectrophotomètre enregistreur à doubles faisceaux, de marque schumadzu UV 1800 PC dont le principe de fonctionnement est représenté sur la (figure.b.1). Les spectres ont été enregistrés à température ambiante dans le domaine spectral 200-1200 nm.

II.4.Mesure des propriétés optiques

L'aspect le plus important d'une caractérisation de couche mince est l'étude de ses propriétés optiques. Pour cela, les propriétés optiques de ZnS ont été mesurées à l'aide d'un spectromètre de transmission.

II.4.1.Limite de l'absorption fondamentale (seuil d'absorption) :

Quand le semi-conducteur est illuminé, les électrons absorbent les photons et subissent des transitions vers les niveaux élevés. Si l'énergie de la lumière incidente ($h\nu$) est supérieure à celle du gap optique du semi-conducteur ($h\nu > E_g$), alors les électrons de la bande de valence sont excités dans la bande de conduction. L'absorption optique résultante à partir de telles transitions bande-à-bande est connue sous le nom de absorption fondamentale, et l'énergie minimum à laquelle de telle absorption prend place est appelée la limite de l'absorption fondamentale. Cette dernière est déterminée par le gap optique du semi-conducteur.

II.4.2.l'indice de réfraction :

L'indice de réfraction (n) est une grandeur sans unité, caractéristique d'un milieu.la définition la plus répandue est qu'il est le rapport de la vitesse de la lumière (C) dans le vide à sa vitesse (v) dans un milieu considéré, où $n = C / v$.

II.4.3.Calcul de l'épaisseur :

La méthode des franges d'interférence nous a permis de déterminer l'épaisseur de la couche (d) qui est donnée par la formule :

$$d = \frac{1}{4n} (2m + 1) \lambda \quad [47]$$

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

n : l'indice de réfraction qui est donnée par :

$$n = \sqrt{n_0 n_2} \left(\frac{1 + \sqrt{1 - T_{\min}}}{\sqrt{T_{\min}}} \right) \quad [47]$$

Les valeurs de n_0 et n_2 représente respectivement les indices de réfraction de l'air (égale à 1) et l'indice de réfraction du verre (égale à 1.5).

T_{\min} : La transmittance minimale dans le domaine des longueurs d'ondes élevées.

II.4.4. Calcul du coefficient d'absorption :

Pour déterminer le coefficient d'absorption (α), nous avons utilisé la relation de Bouguer-Lambert-Beer ou souvent appelée tout simplement ; la loi de Beer:

$$T = e^{-\alpha d} \quad [48]$$

T : Transmittance (%).

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

d : Epaisseur de la couche (cm). Le coefficient d'absorption peut être calculé par la relation [43] :

$$\alpha = \frac{1}{d} \text{Ln} \left(\frac{100}{T} \right)$$

Connaissant l'épaisseur de la couche, d , il est donc possible de déterminer le

II.4.5. 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 :

$$(\alpha h\nu)^{1/2} = B (h\nu - E_g) \quad [50].$$

B : Constante.

E_g : Gap optique.

La représentation graphique de $(\alpha h\nu)^{1/2}$ en fonction de l'énergie, représente une partie linéaire, dont l'intersection avec l'axe des énergies donne le gap optique E_g .

Chapitre III

Résultats et discussions

III.1. Variation de la composition

III.1.1. Analyse par la DRX

L'analyse des couches minces élaborées à la température de 80 °C pendant 2 h et 4h à pH=4 pour $(1-x)\text{ZnS} : x\text{Mn}$ ($x=0, 2, 4, 6, 8$ et 10%) a montré que les différentes compositions sont amorphes. l'analyse n'a révélé aucun pic de diffraction figure III.1.

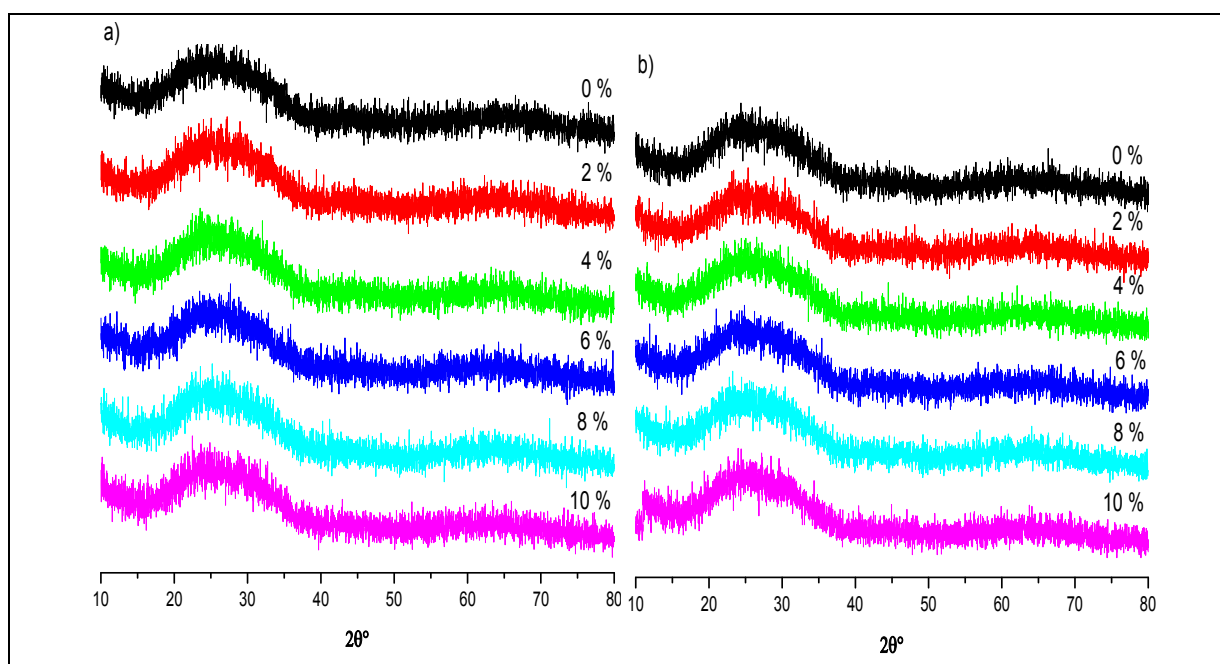


Fig.III.1 : Diagramme DRX du ZnS : Mn de différentes compositions à pH=4, T=80°C ; (a)2h et (b) 4h.

III.1.2. Analyse par le MEB

La figure III.2 donne les micrographies des compositions $(1-x)\text{ZnS} : x\text{Mn}$ ($x=0, 2, 4, 6, 8$ et 10%). Les images montrent des grains de tailles différentes mais de formes sphériques et homogènes plus ou moins lumineux .la surface des grains n'est pas lisse.[51]

La taille des grains est de 173 ; 178 ; 198 ; 204 ; 173 et 150 nm pour les compositions respectivement de 0, 2, 4, 6, 8 et 10%. L'augmentation de la taille des grains est probablement due à l'insertion de Mn^{2+} dans le réseau de ZnS. Le rayon de Mn^{2+} (80 pm) est plus important que celui de Zn^{2+} (74 pm) en coordination 4 (SHANNON). L'augmentation de la taille des grains peut aussi être expliquée par le stress engendré par la substitution de Zn^{2+} par Mn^{2+} .

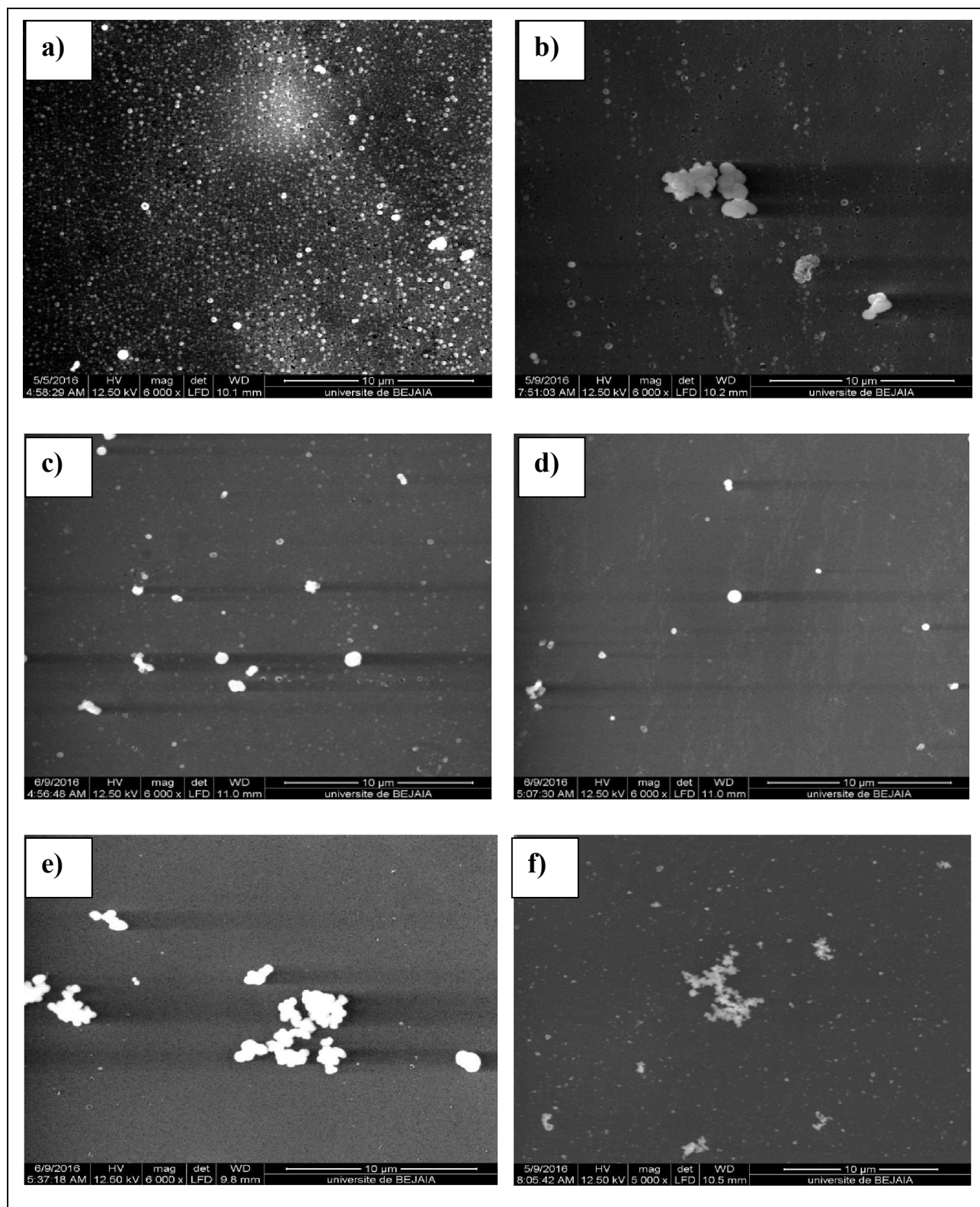


Fig. III.2: Images MEB des couches minces ZnS : Mn pendant 4h à pH4, T80 pour différentes composition : **(a)** 0%, **(b)** 2%, **(c)** 4%, **(d)** 6%, **(e)** 8% et **(f)** 10%

III.1.3. Analyse par FTIR

La figure .III.3 représente les spectres FTIR des couches minces de ZnS dopé Mn de 0-10% avec un pas de 2%.les spectres montrent les bandes d'absorption suivante 1370, 925, 750, et l'intervalle de 665- 620 cm^{-1} , attribuées respectivement à la vibration de liaison C-O [52] c-c [53], vibration de liaison C-S [54], l'élongation de ZnS [53].

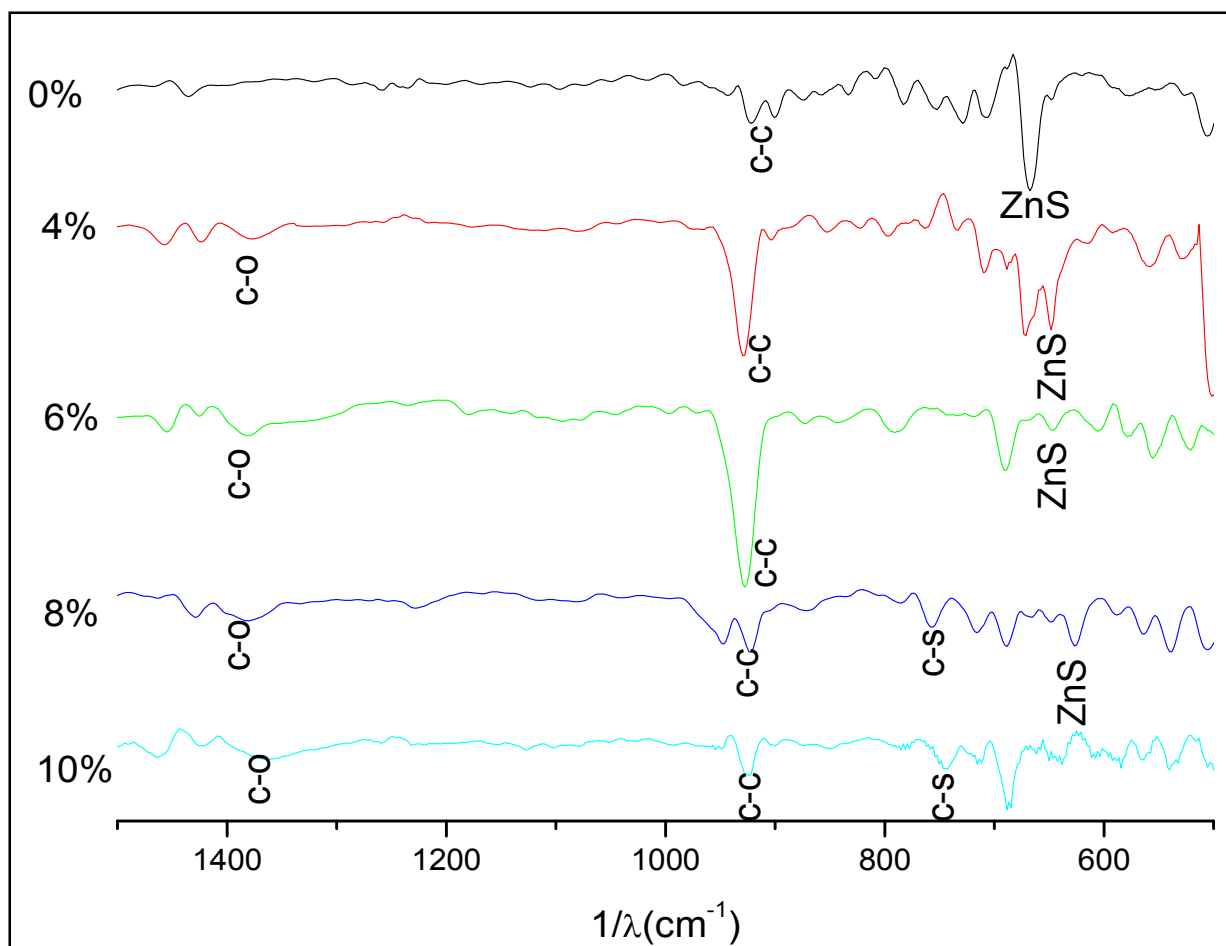


Fig.III.3. Spectre IR de ZnS dopé Mn pendant 2h à pH=4.

III.1.4. Analyse par UV-visible

Les propriétés optiques des films de $(1-x) \text{ZnS} : x\text{Mn}$ ($x= 0, 2, 4, 6, 8$ et 10%) ont été déterminées à partir de la mesure de la transmittance dans la gamme de 250-1200 nm. La figure.III.4 représente les transmittance en fonction de la longueur d'ondes de différentes compositions élaborées à pH4 et à une température de $T80^{\circ}\text{C}$, à 2 et 4h respectivement. Les films montrent un dépôt homogène et irisé. L'allure générale des spectres et l'augmentation

brusque de la transmittance de 300 à 364 nm montre que les dépôts sont de bonne qualité et le cristal n'a pas beaucoup de défauts.

Tous les films montrent une bonne transparence dans la région UV-visible, la transmittance pour tous les échantillons varie de 68% à 85%. Elle diminue de 10% environ en fonction du temps de dépôt. Après 4h de déposition, la couche est plus épaisse. le seuil d'absorption est observé sur les courbes sous forme d'épaulement, il apparait pratiquement à la même longueur d'onde (378 nm) pour toutes les compositions. La valeur du gap est déterminé en traçons le coefficient d'absorbance α (cm^{-1}) en fonction de l'énergie $h\nu$. L'intersection de la tangente avec l'axe des énergies nous donne la valeur du gap optique E_g (eV). Les valeurs trouvées sont 3,70 eV et 3,62 eV pour les dépôts effectués pendant 2h et 4h respectivement. Cette diminution de gap en fonction du temps de dépôt a été déjà observé dans un précédent travail [41].

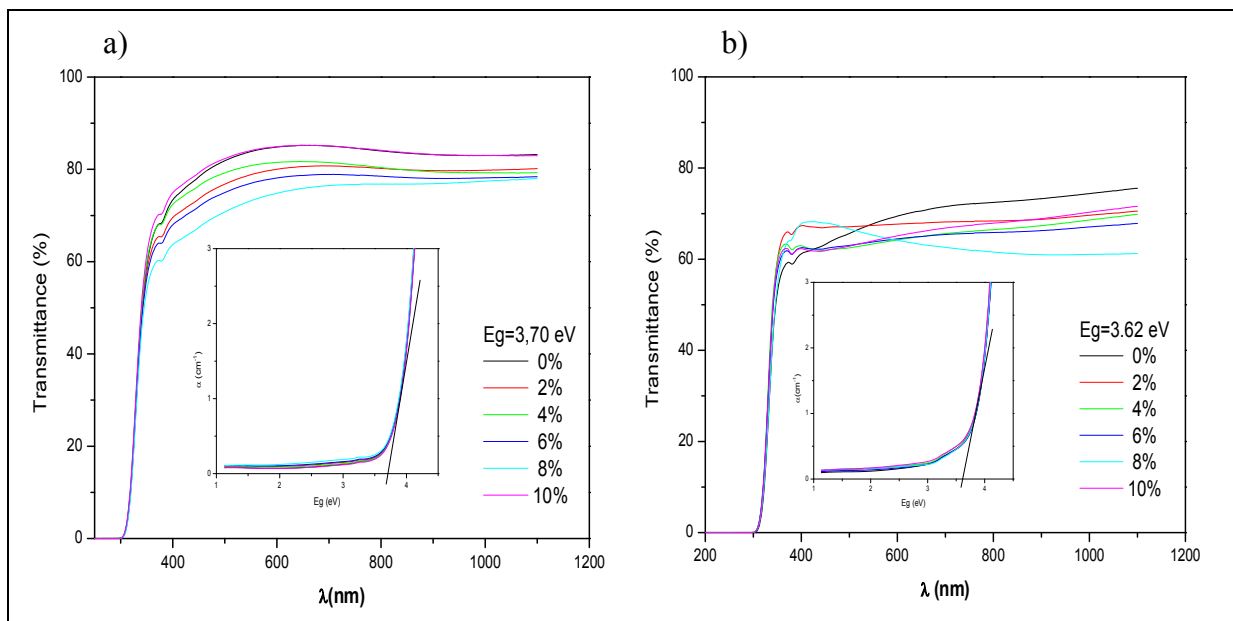


Fig.III.4 : Spectre de transmittance en fonction de la longueur d'onde ainsi que le gap optique de ZnS:Mn déposé à 80°C, pH4 : (a) 2h et (b) 4h.

III.2. Variation du temps

III.2.1. Analyse par la DRX

Afin d'étudier l'influence de temps de dépôt sur la structure cristalline de nos échantillons, on a réalisé des dépôts de 2h, 4h, 6h et 8 heures pour les compositions 2% et 10% Mn. Ces dernières ont été choisies parce qu'elles ont donné les meilleurs

transmittance. La figure III.5 donne les diffractogrammes en fonction du temps de déposition des couches minces de $(1-x)\text{ZnS} : x\text{Mn}$ ($x= 2$ et 10%). L'analyse par le logiciel highscore a déterminé par isotypie avec nos échantillons des raies appartenant à la phase ZnS wurtzite [fiche ASTM N° 00-010-0434].

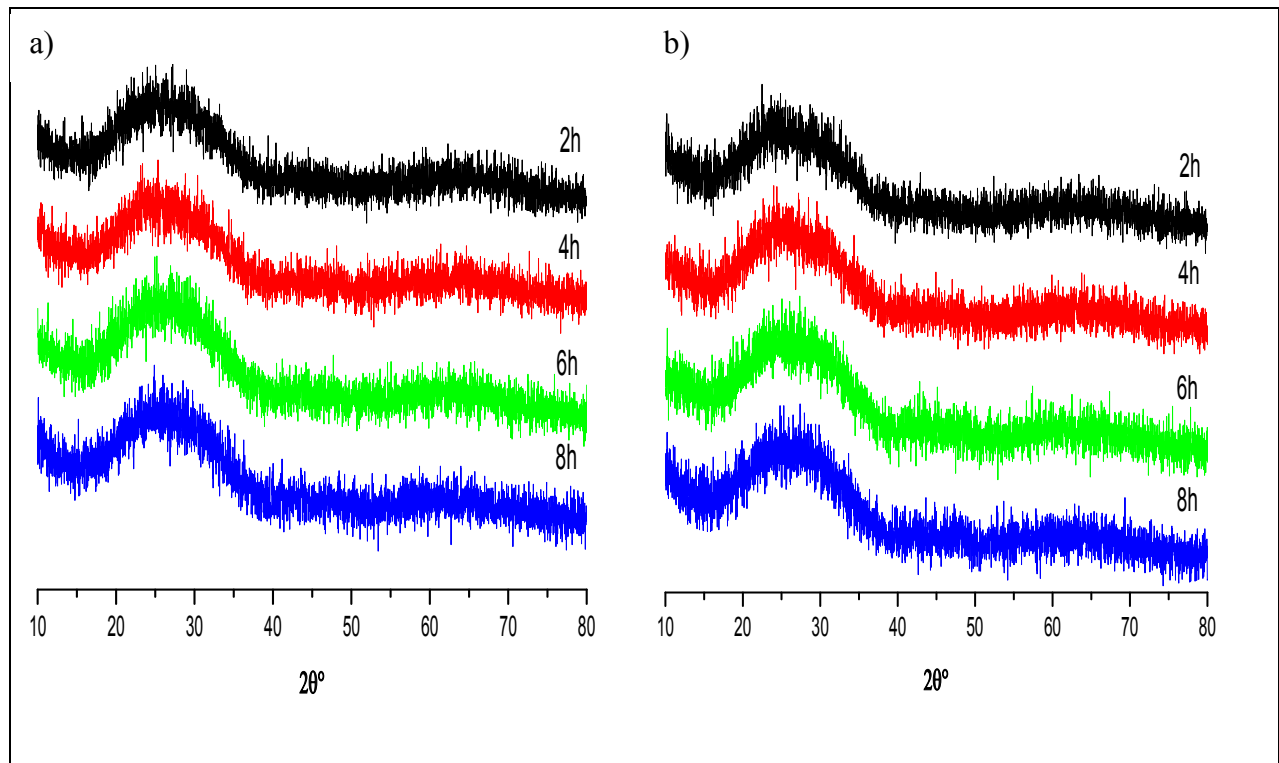


Fig.III.5 : diffractogrammes de ZnS : Mn en fonction de 2θ en variant le temps de déposition, $\text{pH}=4$, $T=80^\circ\text{C}$; (a)2% et (b) 10%.

III.2.2. Analyse par le MEB

La figure III.6 donne La micrographie de l'échantillon ZnS : Mn 2% à $\text{pH} 2$ et à la température de 80°C en fonction du temps. Pour la composition élaborée pendant 2h, le matériau est dense et homogène. La surface du substrat est entièrement recouverte de grains de même forme sphérique et de même taille ($0,5- 0,8\mu\text{m}$). La figure III.6.b donne l'image MEB pour l'échantillon déposé pendant 4h. L'analyse montre des grains de forme sphérique et semi-sphériques. L'augmentation de la taille des grains nous renseigne sur l'augmentation de la cristallisation au sein du matériau ($1,1-3,0\mu\text{m}$).

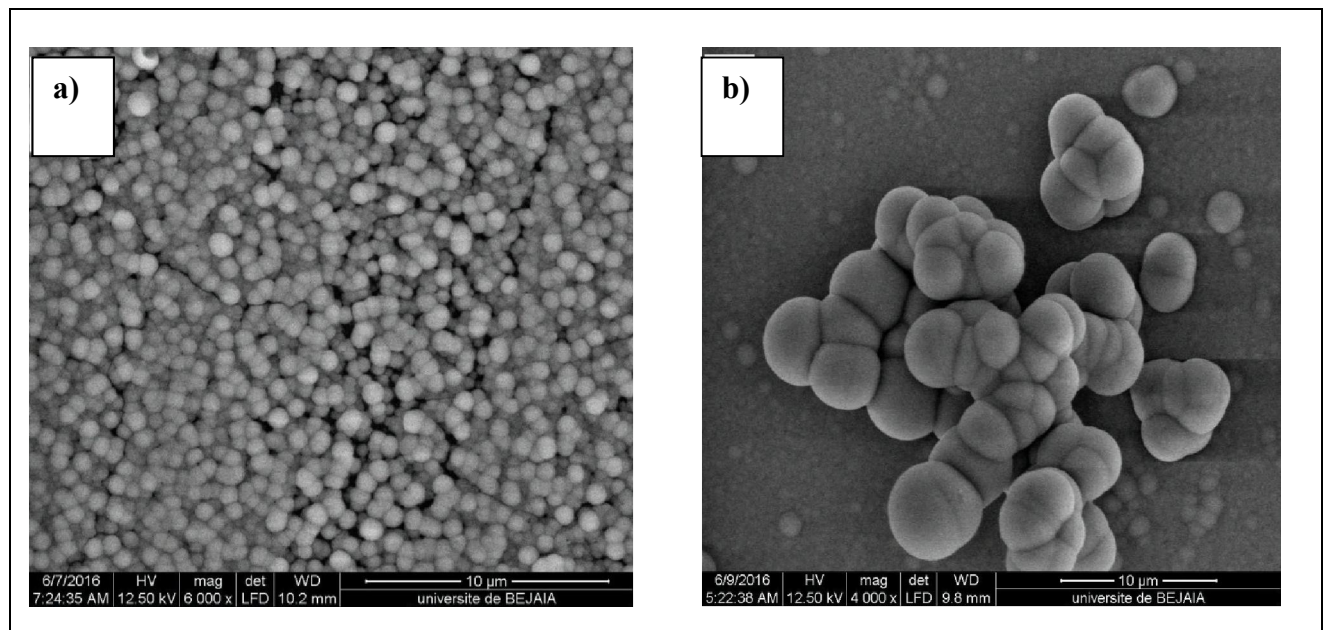


Fig.III.6 : Images MEB des couches minces ZnS : Mn 2% à pH2 et T=80°C : (a) 2h et (b) 4h

III.2.3. Analyse par l'FTIR

La figure.III.7 illustre les spectres FTIR des couches minces de ZnS : Mn (10%) déposées à 80°C avec un pH=4 en variant le temps de dépôts de 2, 4, 6 et 8h. Les bandes d'absorption à 930 et 740 cm^{-1} environ sont accordées respectivement à la vibration de la liaison C-C [53] et celle de la liaison C-S [54]. La bande d'absorption caractéristique à la vibration de la liaison Zn-S apparait aux environ de 612 cm^{-1} . La bande caractéristique d'élongation de ZnS est observée sous forme d'un doublet, l'une intense à 667 cm^{-1} et l'autre faible à 690 cm^{-1} [53]. L'intensité des pics augmente avec le temps de déposition.

III.2.4. Analyse par UV-visible

Les spectres de transmittance obtenus pour des couches minces de ZnS dopées 2% et 10% Mn, préparées à T=80°C, pH=4 à différent temps de dépôt sont présentés sur la figure.III.8 On remarque que plus le temps de dépôt augmente plus la transmittance est faible, ce résultat signifie l'augmentation de l'épaisseur de la couche déposé. A des temps de dépôt élevés les courbes présentent des ondulations indiquant que les couches sont homogènes [55]. Le décalage de seuil d'absorption vers le visible explique la diminution de l'énergie de gap. Les spectres des échantillons déposés à 6h pour x=2 et 10% montrent une

forte bande d'absorption dans le maximum se situ à 642 nm et 462 nm respectivement. Pour un temps de déposition de 8h on a deux bandes d'absorption à λ_{max} 715 nm et 630 nm pour les compositions 2 et 10% respectivement.

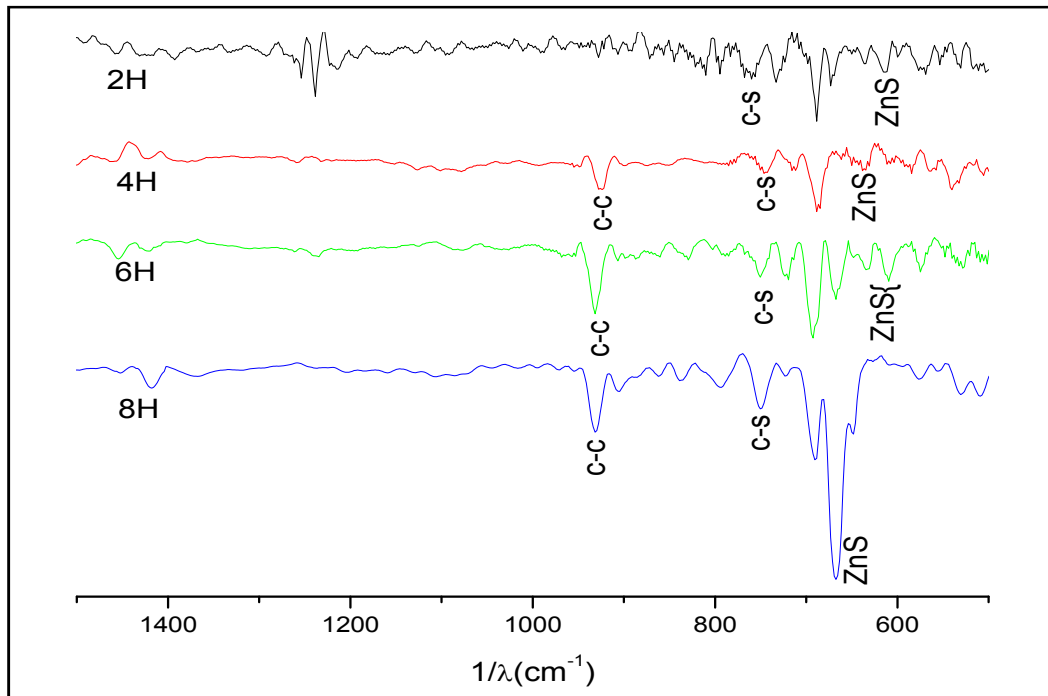


Fig.III.7 : Spectre IR de ZnS dopé Mn 10% pendant 2, 4, 6 et 8h.

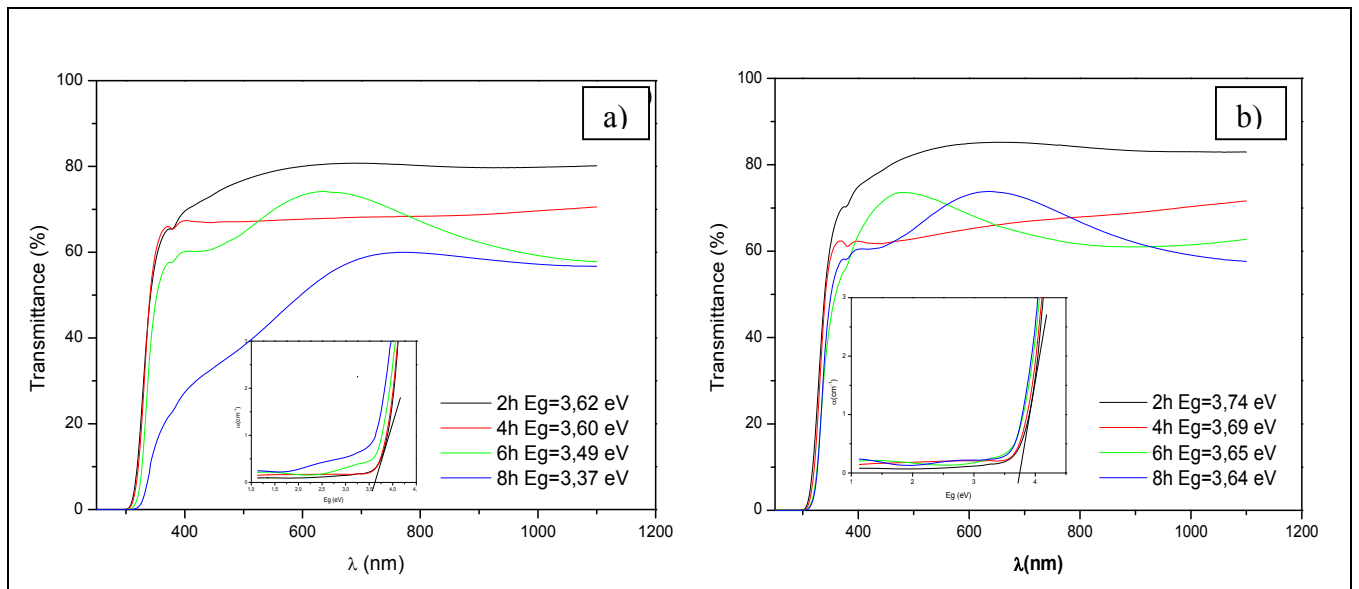


Fig.III.8: Spectre de transmittance optique des couches mince ZnS : Mn 2%(a) et 10% (b)

en fonction de la longueur d'onde on variant le temps.

III.3. Variation de pH

III.3.1. Analyse par la DRX

La figure III.9 représente les spectres DRX des échantillons déposés à pH= 2, 4 et 6. Les couches minces ont été élaborées à une température de 80°C pendant respectivement 2h et 4h pour des compositions ZnS : Mn 2 et 10%. L'analyse DRX montre que les dépôts sont amorphes pour pH=4 et 6. Par contre à pH=2, on remarque une série de pics de diffraction à des angles $2\theta = 28,7 ; 47,8$ et $56,5$ environ. Ces raies sont assignées respectivement aux plans (111), (220) et (311) caractéristiques du système cristallin ZnS blende (structure cubique) [Fiche ASTM N°00-001-0792]. A 27° en 2θ environ apparaît une raie de diffraction qui a été indexée dans le plan (100) appartenant à la structure ZnS hexagonale. L'observation de la forme des raies de diffraction des différents spectres nous donne des informations sur la taille des cristallites du matériau élaboré. Les raies de diffractions des échantillons élaborés pendant 2h sont larges ce qui signifie que les cristallites sont de taille nanométrique. Les spectres DRX des couches minces élaborées pendant 4h montrent par contre un dépôt très bien cristallisé, les raies de diffractions sont très fines.

Le tableau III.1 donne les caractéristiques cristallographiques à pH=2 pour les deux compositions de ZnS : Mn (2 et 10%) structure blende déposées à 80°C. Le paramètre de maille trouvé pour les différents échantillons concorde avec celui de la référence qui est égale à $5,4 \text{ \AA}$ [Fiche ASTM N°00-001-0792]. La constante de maille augmente avec l'augmentation du taux du dopant. Ceci est probablement due à l'insertion de Mn^{2+} dans le réseau de ZnS. Le rayon de Mn^{2+} (80 pm) est plus important que celui de Zn^{2+} (74 pm) en coordinance 4 (SHANNON)

Tableau III.1 : Taille des cristallites (D), largeur à mi hauteur (WFHM), distance interréticulaire (d) et paramètres de maille (a) des compositions ZnS : Mn 2% et 10% pour 2h et 4h à pH=2 et T=80°C

ZnS : Mn		d (Å)	WFHM	D (Å)	a (Å)
2%	2h	3,28322	0,8029	102	5,38527
	4h	3,10165	0,1004	817	5,38046
10%	2h	3,11614	0,6307	130	5,39715
	4h	3,11931	0,6691	123	5,40264

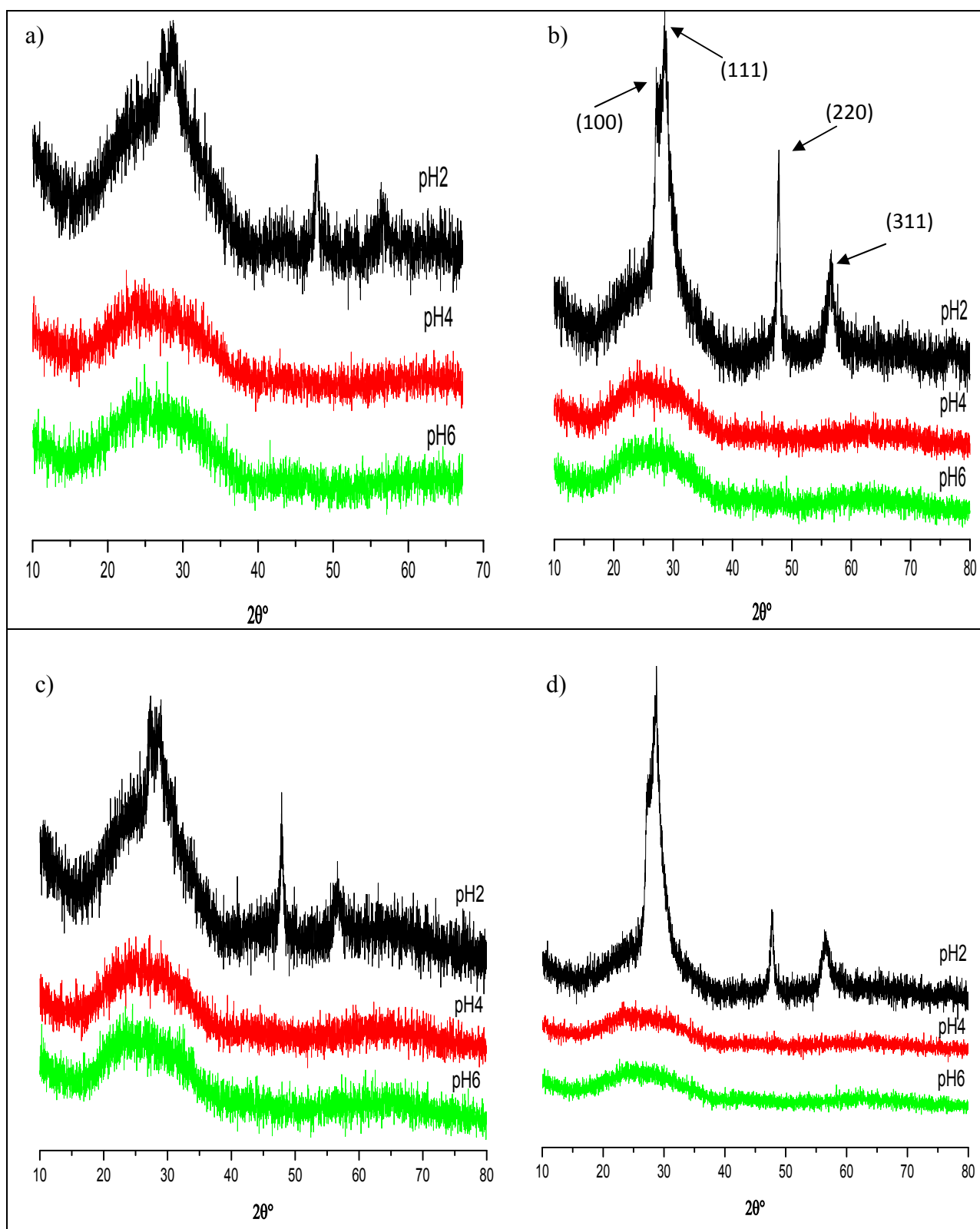


Fig.III.9 : diffractogrammes de ZnS : Mn en fonction de 2θ en variant le pH, $T80^{\circ}\text{C}$; 2%(a)2h, (b) 4h et 10%(c)2h, (d) 4h.

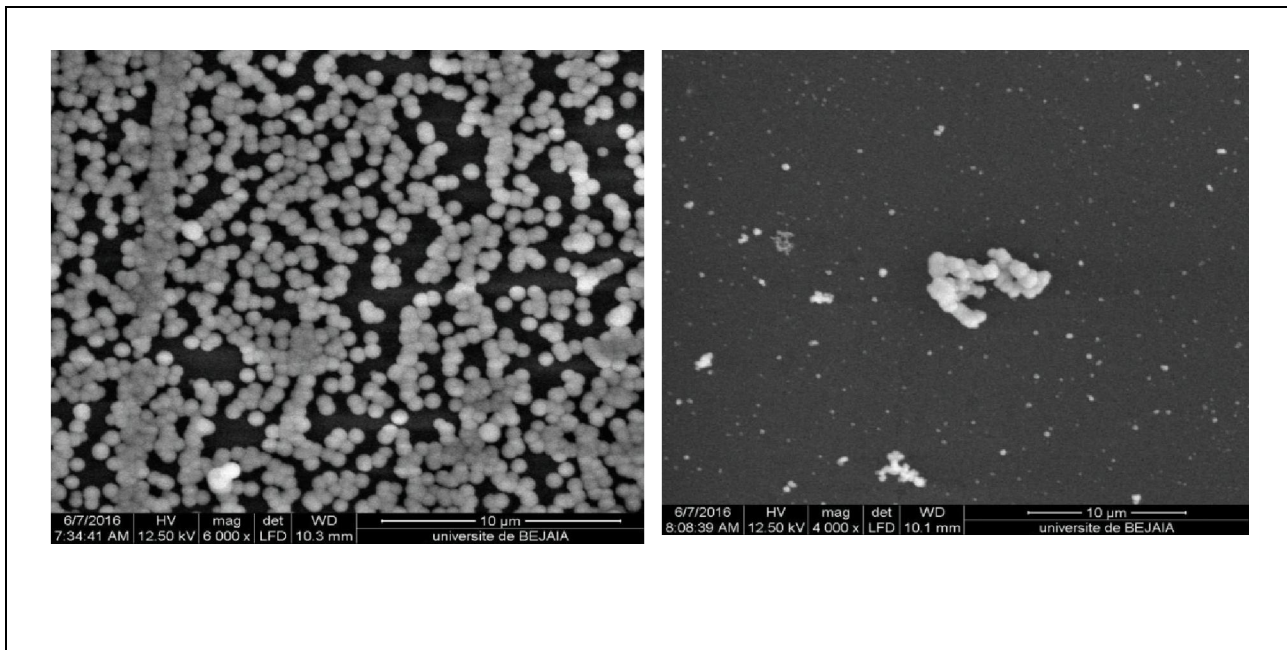


Fig.III.10 : Images MEB des couches minces ZnS : Mn 10% pendant 2h, T=80°C : **(a)** pH=2 et **(b)** pH=6

III.3.2. Analyse par le MEB

La figure III.10 donne La micrographie de l'échantillon ZnS : Mn 10% pendant 2h à la température de 80°C à pH 2 et pH 6. À pH 2 on remarque que la couche est dense et homogène, les grains sont de forme sphériques face taille comprise entre 0,145 et 0,289 µm. à pH6, l'image montre des agglomérats plus au moins importants formés de grains de forme sphérique et régulière déposés sur une premières couche. La taille des grains varies entre 0,150 et 0,301 µm.

III.3.3. Analyse par IR

La figure III.11 représente les spectres IR des couches minces de ZnS : Mn déposées pendant 2h à pH 2, 4 et 6, T80°C. Les bandes d'absorption 940 et 760 cm^{-1} environ sont assignées respectivement aux vibrations de la liaison C-C [53], vibrations de la liaison C-S [54]. Les bandes d'absorption à 660 et 630 cm^{-1} sont attribués aux élongations de ZnS [53]. La bande caractéristique de la vibration de Zn-S apparait à 612 cm^{-1} [53].

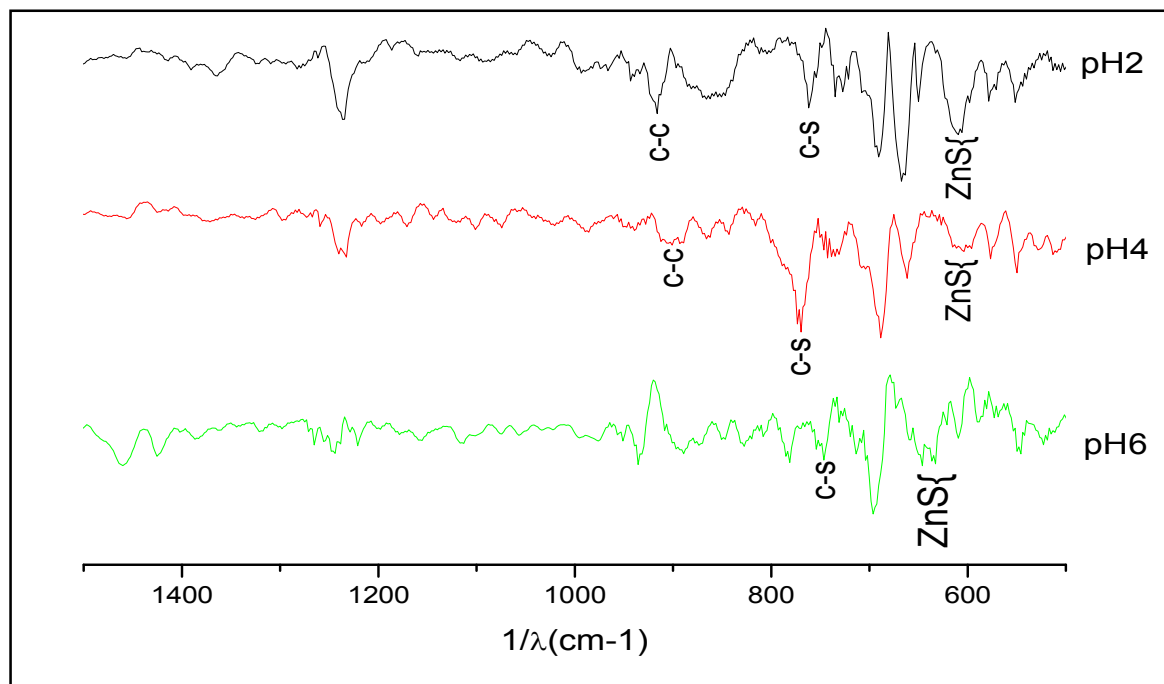


Fig.III.12: Spectre IR de ZnS dopé Mn 2% pendant 2h avec pH=2 ,4 et 6

III.3.4. Analyse par UV-visible

Les figures III.13 et III.3.14 montrent les courbes des transmittance en fonction de la longueur d'onde de la composition ZnS : Mn2% et 10%, déposés pendant 2h et 4h à la température T80°C et à des pH différents. Les spectres ont même allure à pH 4 et 6. La croissance rapide des courbes indique que le cristal n'a pas beaucoup de défauts. Les franges obtenues dans les couches ZnS : Mn, pour pH=2 Fig.b résultent de la réflexion multiple du rayonnement sur les deux interfaces du film ; film/substrat et film/air.

Les meilleures valeurs de transmittance sont obtenues à pH4, elles atteignent des valeurs maximales de 80% à 2h ,68% à 4h pour 0.98ZnS : 0.02 Mn et de 85 % a 2h et 71 % a 4h pour 0.90 ZnS : 0.10 Mn. Pour l'échantillon 10% 2h on remarque qu'à pH2 la transmittance est très faible alors qu'elle est très élevée pour l'échantillon de même pH à 10% 4h.

Les figures montrent que le seuil d'absorption diminue légèrement, ce qui fait que l'énergie de gap augmente.

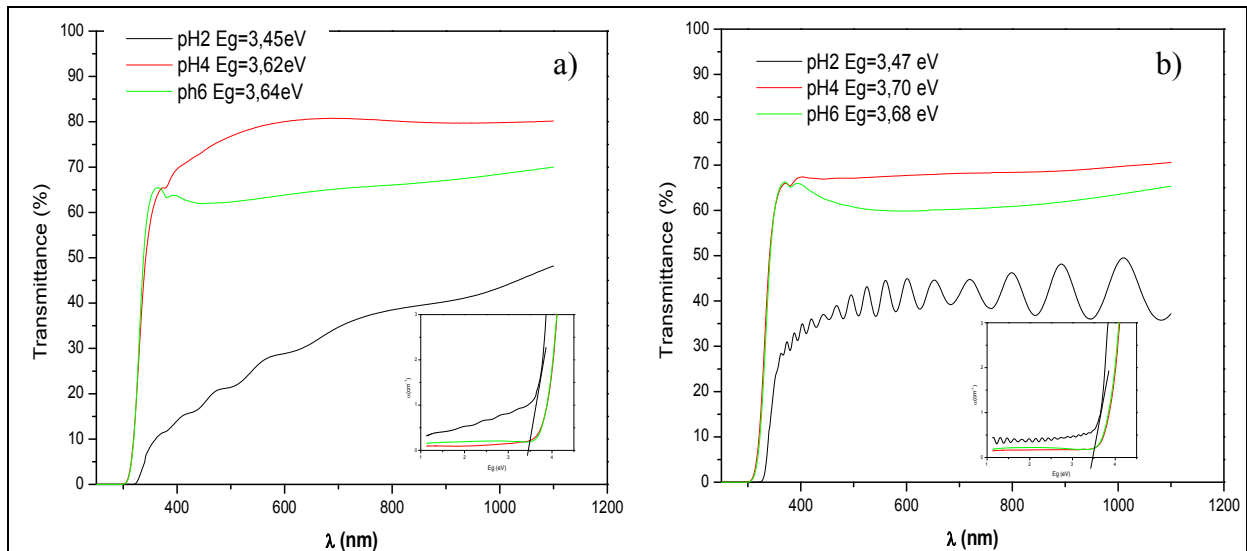


Fig.III.13 : spectre de transmittance ainsi que le gap optique des couches mince ZnS : Mn 2% à des différents pH ;(a) 2h et (b) 4h.

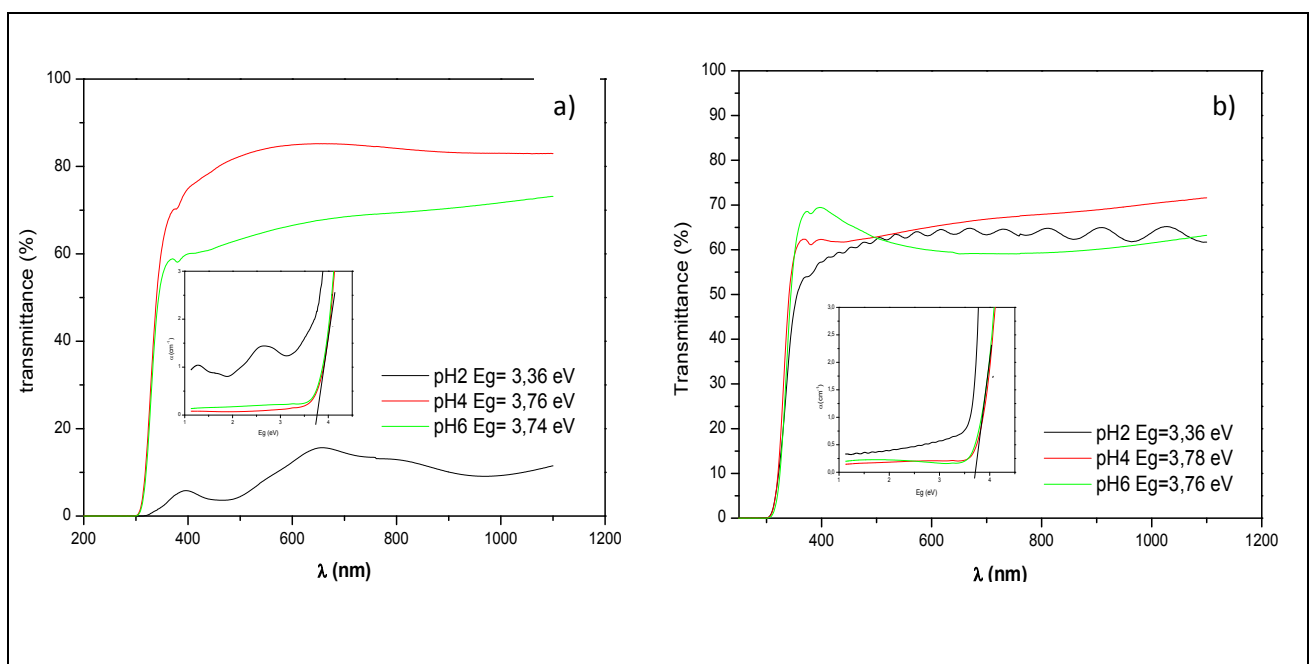


Fig.III.14 : spectre de transmittance ainsi que le gap optique des couches mince ZnS : Mn 10% des différents pH ;(a) 2h et (b) 4h.

III.4 variation de la température

III.4.1. Analyse par le MEB

La figure III.15 donne La micrographie de l'échantillon ZnS : Mn 2% et 10% pendant 4h, pH4 et à la température 80°C et 90°C. On observe des grains lumineux de forme sphérique et de taille différente pour toutes les compositions.

L'analyse montre une augmentation importante avec la température. La taille des nanosphères passe de 0,18 μm (T 80°C) à 0,936 μm (T 90°C) pour la composition 2% par exemple .on observe aussi que la taille des grains diminue par rapport à la composition.

À une température de 80°C, l'échantillon x=10% est formé de grains de 0,102 μm .

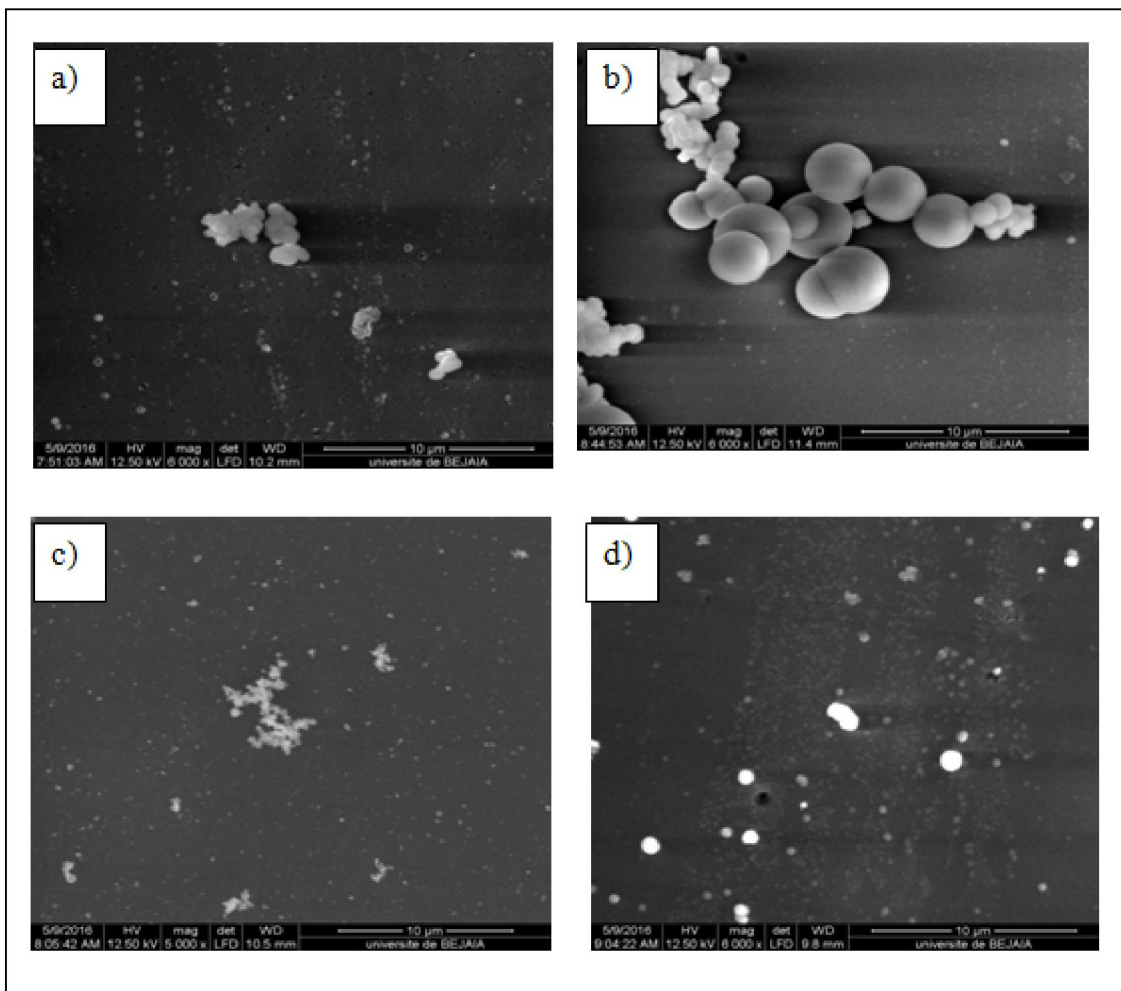


Fig.III.15 : Images MEB des couches minces ZnS : Mn à pH4 pendant 4h et à différentes température.
2% : (a)80°C,(b)90°C et 10% : (c)80°C et (d)90°C.

III.4.2. Analyse UV-visible

Plus la température est élevée plus la couche est épaisse et par conséquent la transparence est faible. Les courbes de la figure III.16 montre une croissance rapide et une apparition d'ondulations pendant 4h pour les deux compositions 2% et 4%, donc le cristal ne comporte pas de défauts et les dépôts sont homogènes [28]. Le seuil d'absorption ne varie pas significativement, alors que le gap diminue, cette diminution est due à l'augmentation de la taille des cristallites

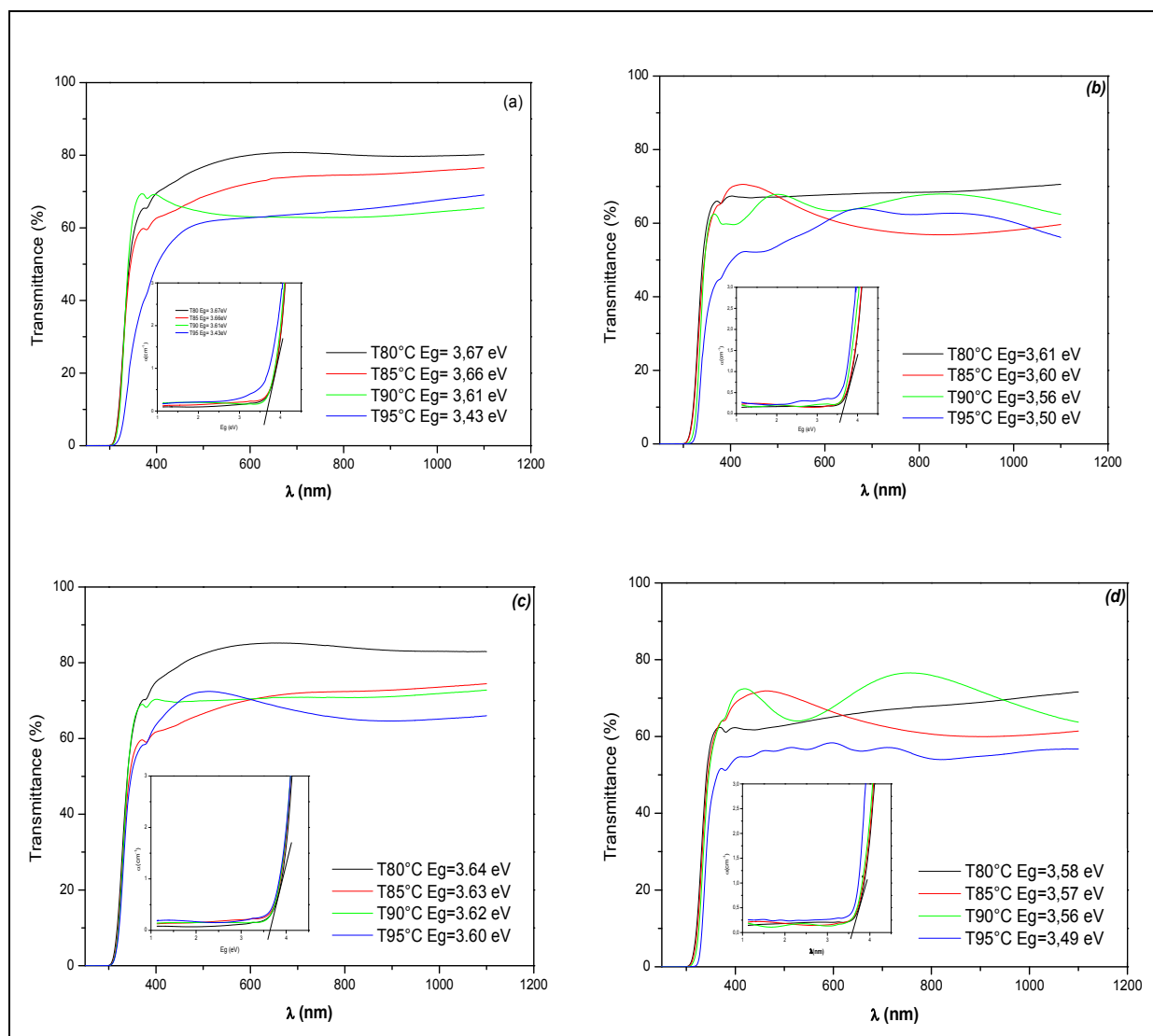


Fig.III.16 : spectre de transmittance ainsi que le gap optique des couches mince ZnS : Mn 2% et 10% à pH4 et à des différents température à 2%;(a) 2h et (b) 4h et 10% ;(c)2h et(d)4h.

Conclusion

Conclusion générale

Notre étude avait pour objectif l'élaboration et la caractérisation des couches minces semi-conductrices de Sulfure de Zinc dopé Mn par la technique de déposition par bain chimique, sur des substrats en verres. Le choix de cette méthode est justifié par sa simplicité, sa facilité de mise en œuvre et parce que elle est considérée comme étant la meilleure technique pour le dépôt des nanomatériaux.

Dans l'intention d'optimiser les paramètres d'élaborations, nous avons élaboré une série de dépôt de films en faisant varier la composition des échantillons dopé $(1-x)\text{ZnS} - x\text{Mn}$ ($x=0 ; 2 ; 4 ; 6 ; 8 ; 10\%$), la température du bain ($t= 80 ; 80 ; 90 ; 95^\circ\text{C}$), le pH de la solution (pH =2, 4 ;6) et le temps du dépôt (2, 4, 6 et 8H). Le choix de variation de ces paramètres est expliqué par l'influence de ces derniers sur le mécanisme de croissance par la technique CBD. Le dopage de ZnS par Mn nous a permis d'améliorer les propriétés optiques des couches minces.

La caractérisation de nos échantillons à été réalisé par, la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB) afin de vérifier la cristallinité des échantillons, les phases en présence et la taille des grains. L'étude des propriétés optiques a été réalisée par la spectroscopie UV-Visible, pour déterminer la transmittance et le gap. L'FTIR nous a permis de confirmer la présence de ZnS

L'analyse par la diffraction des rayons X a montré que les échantillons déposés pendant 2, 4, 6 et 8h sont amorphes pour toutes les compositions de 2 à 10% et aussi pour le pH=4 et 6, par contre l'échantillon déposé a $T=80^\circ\text{C}$, pH=2 a révélé que ces derniers sont cristallisés avec une structure cubique blende. Les plans (100) (111) (220) (311) caractéristiques de ZnS blende ont été détectés.

La caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB) des couches minces de $(1-x)\text{ZnS} - x\text{Mn}$ ($X=2, 4, 6, 8$ et 10%), nous a donnée des grains de tailles différentes mais de formes sphériques et homogènes plus ou moins lumineux, avec une surface des grains qui n'est pas lisse

Conclusion générale

La caractérisation des couches minces élaborées par la spectrophotométrie UV-Visible nous a conduits à remarquer que tous les films sont transparents et présentent une bonne transmittance comprise entre 60% et 85% environ. Le gap calculé après le dopage diminue par rapport à celui de ZnS pur qui égale à 3,70 eV.

Enfin l'analyse par FTIR de nos échantillons nous a montrés la présence d'une bande dans la région comprise entre $665\text{-}620\text{ cm}^{-1}$ qui est attribuée à la vibration de la liaison ZnS pour tous les échantillons.

Références bibliographiques

- [1] C. Ostiguy, B. Roberge, C. Woods, and B. Soucy, *Les Nanoparticules de Synthèse: Connaissances Actuelles sur les Risques et les Mesures de Prévention en SST. R646 IRSST*. 2010.
- [2] E. Gaffet, “Nanomatériaux: Une Revue des Définitions, des Applications, des Effets Sanitaires et des Moyens à Mettre en Oeuvre Pour un Développement Sécurisé,” *Nanomater. Res. Gr.*, pp. 1–20, 2008.
- [3] A. S. and S. C. B BHATTACHARJEE, D GANGULI, K IAKOUBOVSKII, “Synthesis and Characterization of Sol – gel Derived ZnS : Mn²⁺ + Nanocrystallites Embedded in a Silica Matrix,” *Indian Acad. Sci. Synth.*, vol. 25, no. 3, pp. 175–180, 2002.
- [4] R. Sahraei, A. Daneshfar, A. Goudarzi, S. Abbasi, M. H. M. Ara, and F. Rahimi, “Optical Properties of Nanocrystalline ZnS:Mn thin Films Prepared by Chemical Bath Deposition Method,” *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 24, no. 1, pp. 260–266, 2013.
- [5] M. P.-G. G. Lespes, I. Lehecho, “Défis Analytique Liés aux Nanomatériaux,” *Tech. l'ingénieur*, vol. 193, no. 194, pp. 64–99, 2012.
- [6] M. Wautelet, “Les Nanotechnologie du Fondamentale aux Applications,” *Tech. l'ingénieur*, vol. 193, no. 194, 2013.
- [7] S. Hariech, “Elaboration et Caractérisation des Couches Minces de Sulfure de Cadmium (CdS) Préparées par bain Chimique (CBD),” UNIVERSITE MENTOURI-CONSTANTINE, 2009.
- [8] “www.Memoireonline.com/11/10/4089/m-Etude-du-Dopage-des-Couches-Minces-de-ZnO-Elaborees-Par-Spray-Ultrasonique0.html” .
- [9] D. Talantikite, “Synthèse et Caractérisation de Phase Oxyfluorées Dérivées de perovskites ATiO₃ : A=Ca, Sr, Ba,” USTHB, 2008.
- [10] “<https://books.google.dz>” .
- [11] P. Boch, *Matériaux et Processus Céramique*, Hermès Sci. 2001.
- [12] *Engineered Materials Handbook, Ceramics and Glasses*, ASM Intern. 1991.
- [13] F. L. leccabu. et al D. Seuret, A. Diodati, “No Title,” *MASPEC, CNR Intern. Rep.*, vol. 79.
- [14] L. Smart, E. Moore, “Introduction à la Chimie du Solide, Ed. Masson.”
- [15] J. L. Egéa, “Synthèses par Chimie Douce de Fluorures Dopés Terres rares pour application optique,” *Universiré Paris VI (2007)*, 2007.
- [16] M. Buffier, “Synthèse et Caractérisation de Couche Mince Pour Application au Sein des Cellule Solair à Base Cu(In, Ga) Se₂,” la Loire, 2011.
- [17] A. Bayer, D. S. Boyle, and P. O'Brien, “In Situ Kinetic Studies of the Chemical Bath Deposition of Zinc Sulfide From Acidic Solutions,” *J. Mater. Chem.*, vol. 12, no. 10, pp. 2940–2944, 2002.
- [18] H. Ke, S. Duo, T. Liu, Q. Sun, and C. Ruan, “Effect of Temperature on Structural and Optical Properties of ZnS thin Films by Chemical Bath Deposition Without Stirring the Reaction Bath,” *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 18, pp. 28–35, 2014.
- [19] H.-Q. Xie, Y. Chen, W.-Q. Huang, G.-F. Huang, P. Peng, L. Peng, T.-H. Wang, and Y. Zeng, “Optical Characteristics of La-Doped ZnS Thin Films Prepared by Chemical Bath Deposition,” *Chinese Phys. Lett.*, vol. 28, no. 2, p. 027806, 2011.
- [20] F. Ynineb, “Contribution à L'élaboration de Couche Mince d'Oxyde Transparents Conducteurs (TCO),” Université Mentori-Constantine, 2010.
- [21] D. L. et al S. Etienne, *Les Matériaux de A à Z*, Dunod. 2006.
- [22] P. M. A. Chovet, “Cours de Physique et des Semi-Conducteurs,” Marseille.
- [23] H. Lekiket and M. S. Aida, “Chemical Bath Deposition of Nanocrystalline ZnS thin

- Films: Influence of pH on the Reaction Solution,” *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 16, no. 6, pp. 1753–1758, 2013.
- [24] J. P. Borah, J. Barman, and K. C. Sarma, “Structural and Optical Properties of ZnS Nanoparticles,” *Chalcogenide Lett.*, vol. 5, no. 9, pp. 201–208, 2008.
- [25] C. Kittel, *Physique de L'état Solide*. Dunod, Paris, 2007.
- [26] “http://cmcp.uca.ma/solide_cristallin/solide_ionique.htm.”
- [27] A. G. J.J.Rousseau, *Cristallographie Géométrique et Radiocristallographie*, 3eme édit. Paris, 2007.
- [28] Y. J. Hsiao, T. H. Meen, L. W. Ji, J. K. Tsai, Y. S. Wu, and C. J. Huang, “Preparation of ZnS Microdisks Using Chemical Bath Deposition and ZnS / p -Si Heterojunction Solar Cells,” *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 74, pp. 1403–1407, 2013.
- [29] Nathalie Capron-Joubert, *Chimie des Solides du Cristal Parfait au Cristal Réel*. Paris, 2008.
- [30] F. Chen, Y. Cao, and D. Jia, “Facile Synthesis of ZnS Nanoparticles and their Excellent Photocatalytic Performance,” *Ceram. Int.*, vol. 41, no. 5, pp. 6645–6652, 2015.
- [31] K. Deepa, K. C. Preetha, K. V. Murali, A. C. Dhanya, A. J. Ragina, and T. L. Remadevi, “The Effect of Various Complexing Agents on the Morphology and Optoelectronic Properties of Chemically Deposited ZnS thin films: A Comparative Study,” *Opt. - Int. J. Light Electron Opt.*, vol. 125, no. 19, pp. 5727–5732, 2014.
- [32] Z. Y. Zhong, E. S. Cho, and S. J. Kwon, “Characterization of the ZnS thin Film Buffer Layer for Cu(In, Ga)Se 2 Solar Cells Deposited by Chemical Bath Deposition Process with Different Solution Concentrations,” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 135, no. 2–3, pp. 287–292, 2012.
- [33] A. Goudarzi, G. M. Aval, R. Sahraei, and H. Ahmadpoor, “Ammonia-Free Chemical Bath Deposition of Nanocrystalline ZnS thin Film Buffer Layer for Solar Cells,” *Thin Solid Films*, vol. 516, no. 15, pp. 4953–4957, 2008.
- [34] S. W. Shin, S. R. Kang, K. V. Gurav, J. H. Yun, J. H. Moon, J. Y. Lee, and J. H. Kim, “A study on the Improved Growth Rate and Morphology of Chemically Deposited ZnS thin Film Buffer Layer for thin Film Solar Cells in Acidic Medium,” *Sol. Energy*, vol. 85, no. 11, pp. 2903–2911, 2011.
- [35] A. Klausch, H. Althues, C. Schrage, P. Simon, A. Szatkowski, M. Bredol, D. Adam, and S. Kaskel, “Preparation of Luminescent ZnS:Cu Nanoparticles For the Functionalization of Transparent Acrylate Polymers,” *J. Lumin.*, vol. 130, no. 4, pp. 692–697, 2010.
- [36] M. S. Akhtar, M. A. Malik, Y. G. Alghamdi, K. S. Ahmad, S. Riaz, and S. Naseem, “Chemical Bath Deposition of Fe-doped ZnS thin Films: Investigations of their Ferromagnetic and Half-Metallic Properties,” *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 39, pp. 283–291, 2015.
- [37] S. S. Kavar and B. H. Pawar, “Nanocrystalline Grain Size in ZnS thin Films Deposited by Chemical Bath Technique,” *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 21, no. 9, pp. 906–909, 2010.
- [38] G. Turgut, E. F. Keskenler, S. Aydin, S. Dogan, E. Duman, Songul Dumez, B. Esen, and B. Esen, Duzgun, “A study on Characterization of Al/ZnS/p-Si/Al Heterojunction Diode Synthesized By Sol-gel Technique,” *Mater. Lett.*, vol. 102–103, pp. 106–108, 2013.
- [39] P. K. et al M.Chattopadhyay, “Enhanced Three-Photon Absorption and nonlinéar Refraction in ZnS and Mn doped ZnS,” *App. Phys*, vol. 95, p. 163115, 2009.
- [40] B. P. Sharma and B. N. Shukla, “Synthesis and Antimicrobial Activity of Zinc Sulphide Nanoparticles,” *Rechearch J. Recent Sci.*, vol. 55, pp. 331–337, 2000.
- [41] H. Haddad, A. Chelouche, D. Talantikite, H. Merzouk, F. Boudjouan, and D. Djouadi,

- “Effects of Deposition Time in Chemically Deposited ZnS Films in Acidic Solution,” *Thin Solid Films*, vol. 589, pp. 451–456, 2015.
- [42] F. lefauchau, C. Malgrange, C. Ricolleau, *Symétrie et Propriétés physique des Cristaux*, CNRS édit. Paris, 2011.
- [43] K. T. A.- Rasoul, N. K. Abbas, and Z. J. Shanan, “Structural and Optical Characterization of Cu and Ni Doped ZnS Nanoparticles,” *Int. J. Electrochem. Sci.*, vol. 8, pp. 5594–5604, 2013.
- [44] J.P. Eberhart, *Analyse Structurale et Chimique des Matériaux*, Dunod. Paris, 1997.
- [45] F. Long, W.-M. Wang, Z. Cui, L.-Z. Fan, Z. Zou, and T. Jia, “An Improved Method for Chemical Bath Deposition of ZnS thin Films,” *Chem. Phys. Lett.*, vol. 462, no. 1–3, pp. 84–87, 2008.
- [46] P.S. Mbule, “Sol-gel Synthesis of and Luminescent Properties of Pr³⁺ in Different Host Matrices,” University of the Free State, 2009.
- [47] S. S. Dreemany, “A Simple Spectrophotometric Method for Determination of the Optical Constants and Band Energy Multiple Layer TiO₂ thin Films,” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 83, pp. 169–177, 2004.
- [48] O. Savadog, N. Tejmi, “Solar Energy Materials and Solar cells,” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 70, pp. 71–83, 2001.
- [49] S. O. et al. S. Elmas, “Influence of Annealing Temperature on The Electrical and Optical Properties of CdS thin Films,” vol. 121, 2012.
- [50] F. Abdelmalek et al. M.R. Ghezzer, “gliding Arc Plasma Assisted Photocatalytic Degradation of Anthraquinonic Acid Green in Solution with TiO₂,” *Environmental*, vol. 72, pp. 304–313, 2007.
- [51] L. ZHOU, Y. XUE, and J. LI, “Study on ZnS thin Films Prepared By Chemical Bath Deposition,” *J. Environ. Sci.*, vol. 21, no. SUPPL. 1, pp. S76–S79, 2009.
- [52] S. G. A. and all W. Rizwan, “Effect of annealing on the conversion of ZnS TO ZnO nanoparticles synthesized by the sol-gel method using Zinc Acetate and thiourea,” *Met. Mater. Int.*, vol. 15, no. 3, pp. 453–458, 2009.
- [53] D. A. Reddy, G. Murali, B. Poornaprakash, R. P. Vijayalakshmi, and B. K. Reddy, “Structural, optical and magnetic properties of Zn_{0.97-x}Cu_xCr_{0.03}S nanoparticles,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 258, no. 13, pp. 5206–5211, 2012.
- [54] K. Ashwini and C. Pandurangappa, “Solvothermal synthesis, characterization and photoluminescence studies of ZnS : Eu nanocrystals,” *Opt. Mater. (Amst.)*, vol. 37, no. 3, pp. 537–542, 2014.
- [55] F. Gode, C. Gumus, and M. Zor, “Investigations on the Physical Properties of The Polycrystalline ZnS thin Films Deposited by the Chemical Bath Deposition Method,” *J. Cryst. Growth*, vol. 299, no. 1, pp. 136–141, 2007.