



Mémoire de Master

Présenté par :

- Khalfi Roumaïssa
- Meradi Samir

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

Spécialité : Chimie des matériaux

Thème :

Déposition de couches minces de Ni-ZnS en milieu acide par la
méthode de croissance en bain chimique (CBD)

Soutenu le : 28/06/2016

Devant le jury composé de :

Nom & Prénom	Département d'affiliation	Qualité
Souici Abdelhafid	Physique	Président
Ait-Braham Leila	Chimie	Examinatrice
Talantikite Djahida	Chimie	Encadreur
Haddad Hadjira	Chimie	Co-encadreur

2015-2016

Remerciements

Ce travail a été effectué au laboratoire de Génie de l'environnement de l'université A.Mira de Bejaia.

Nous exprimons toute notre gratitude à M^{me} D.Talantikite, maitre de conférence à l'université A.Mira–Bejaia, car elle a été une excellente promotrice et elle a été toujours disponible et ouverte à toute discussion.

Nous adressons nos sincères remerciements à M^r A.Souici de nous avoir fait l'honneur de présider le jury.

Nous tenons aussi à remercier M^{me} L.Ait-Braham de nous avoir fait l'honneur d'accepter d'être examinatrice de ce travail.

Nos remerciements chaleureux s'adressent à M^{elle} Haddad qui nous a beaucoup aidé durant le long de notre pratique, à M^{elle} Tounsi, et à toute l'équipe du laboratoire, à M^{me} Bradai et M^{me} Benamor responsables du MEB, aux techniciennes du laboratoire de génie de l'environnement Katia et Kahina et les techniciennes du laboratoire des génies de procédés M^{me} Sifaoui et M^{me} Soualah.

Dédicaces

Je dédie ce travail en signe de respect et de reconnaissance :

A mes très chers parents qui m'ont donné de l'affection, de l'amour et un magnifique model de labeur et de persévérance, que Dieu les garde et les protège.

A mon cher frère Mohamed Anes.

A mes adorables tantes et cousines, qui m'ont beaucoup soutenu

A toutes mes amies, sans oublier toute la section de Chimie promotion 2016

Et à toute personne ayant contribué de loin ou de près à la réalisation de ce travail.

Romaïssa

Dédicaces

Je dédie ce travail en signe de respect et de reconnaissance :

A mes très chers parents qui m'ont tous donné, que Dieu les garde et les protège.

A mes frères et sœurs Abdelaziz, Larbi Abdeslem, Salima, Sabrina.

A mes meilleurs amis Amar, Ahmed (Bouftiss), Jugo (Jubooo), Massi, Karim, Hocine, Lyes, sihem pl, Lydia, Sonia, Khoukha.

Sans oublier toute la section de Chimie promotion 2016 A tous ce que je n'ai pas citer.

Et à toute personne ayant contribué de loin ou de près à la réalisation de ce travail.

Samir

Sommaire

Liste des figures	
Liste des tableaux	
Introduction	1

Chapitre I Généralités

I. Généralités sur les couches minces	2
I.1. Principe de dépôt des couches minces	2
I.2. Méthodes d'élaboration des couches minces	2
a. Processus physiques	2
b. Processus chimiques.....	5
I.3. Les semi-conducteurs	9
I.3.1. Types de semi-conducteurs	10
I.3.2. Phénomène de conduction dans un semi-conducteur.....	10
I.3.3. Le sulfure de Zinc (ZnS)	13
a. Propriétés du sulfure de zinc.....	13
b. Type de défauts existant dans le sulfure de zinc	16
c. Applications de ZnS.....	17

Chapitre II Matériels et Méthode

II. PROCEDURE DE DEPOT.....	18
II.1. Lavage des substrats.....	18
II.2. Préparation des solutions et protocole expérimental.....	18
c. Le dopage de ZnS par le Nickel.....	20
II.3. Mécanisme de dépôt chimique.....	21
II.4. Méthode de caractérisation des couches minces déposées	23

a.	La diffraction des rayons X (DRX).....	23
b.	La spectroscopie UV-Visible	25
c.	La microscopie électronique à balayage (MEB)	26
d.	Spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF).....	27

Chapitre.III.Résultats et discussion

III.	Analyse structurale	29
III.1.	Diffraction des rayons X	29
	Influence de la composition du dopant.....	29
III.2.	Microscopie électronique à balayage (MEB)	30
a.	Influence de la composition du dopant.....	30
b.	Influence de la température	31
c.	influence du pH.....	32
III.3.	Propriétés optiques.....	34
III.3.1.	Mesure de la transmittance	34
a.	Influence de la composition du dopant.....	34
b.	Influence de la température	36
c.	Influence du pH.....	37
d.	Influence du temps de dépôt.....	38
e.	Influence de la concentration d'acétate de zinc	39
f.	Influence de la concentration de l'EDTA.....	41
g.	Influence de la concentration du TAA.....	42
III.4.	Analyse Infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).....	43
	Conclusion	46

Liste des figures

Fig.1 : Schéma illustrant le principe de la pulvérisation cathodique.....	3
Fig.2 : Schéma de dépôt par évaporation thermique.....	4
Fig.3 : Schéma de principe d'ablation laser.....	5
Fig.4 : Schéma illustrant le principe du dépôt en phase vapeur.....	6
Fig.5 : Schéma de principe de la méthode Sol-Gel et ses différentes étapes.....	7
Fig.6 : Schéma illustrant le phénomène de conduction.....	10
Fig.7 : Type de semi-conduction du silicium pur et dopé n et p.....	12
Fig.8 : Réseau cristallin de la structure Zinc-blende : (a) empilement CFC, (b) projection de côté du plan (110), (c) maille CFC.....	14
Fig.9 : Schéma de la structure hexagonale compact, (a) empilement CC, (b) maille HC.....	15
Fig.10 : Défauts ponctuels et déplacements atomiques associés.....	17
Fig.11 : Dispositif expérimental de la technique CBD.....	19
Fig.12 : Les différentes étapes du mécanisme ionique du sulfure de zinc.....	23
Fig.13 : Représentation schématique du principe d'un spectrophotomètre UV-Visible.....	23
Fig.14 : Méthode d'extrapolation à partir de la variation de $((\alpha h\nu)^{1/2})$ en fonction de $(h\nu)$ pour la détermination du gap d'une couche mince de ZnS.....	24
Fig.15 : Schéma de principe d'un diffractogramme.....	25
Fig.16 : schéma expliquant la détermination de l'ordre de réflexion.....	26
Fig.17 : Principe de fonctionnement d'un microscope électronique à balayage (MEB).....	27
Fig.18 : Principe de fonctionnement d'un spectromètre IR-FT mono faisceau.....	28
Fig.19 : Courbes DRX des échantillons ZnS :Ni (2-10%) avant (a) et après (b) traitement à pH4, pendant 2h.....	29

Fig.20: Image MEB des couches ZnS-Ni (2 et 10%) déposé à pH=4, pendant 4 H a 80°C...	30
Fig.21: Image des couches ZnS-Ni (2 et 10%) déposé à pH=4, pendant 4 H 0 80 ET 90°C..	31
Fig.22 : Micrographie des échantillons ZnS : Ni 2% déposés à pH 2, 4 et 6, pendant 2h et à T= 80° C.....	32
Fig.23 : Micrographie des échantillons ZnS : Ni 10 % déposés à pH 2, 4 et 6, pendant 4h et à T= 80° C.....	33
Fig.24 : spectres de transmission en fonction de la longueur d'onde des différentes compositions préparées à pH=4 pendant 2h et à 80°C.....	34
Fig.25 : Spectres de transmission en fonction de la longueur d'onde des différentes compositions déposées à pH=4 pendant 4h et à 80°C.....	35
Fig.26 : Spectres de transmission en fonction de la longueur d'onde de ZnS :Ni 2% déposée à pH=4 pendant 2h (a) et 4h (b) à 80°C.....	36
Fig.27 : Spectres de transmission de ZnS :Ni 2% déposée à pH 2, 4 et 6 pendant 2h (a) et 4h (b) à 80°C.....	38
Fig.28 : Spectre de transmittance en fonction de la longueur d'onde de ZnS :Ni 2% déposé à pH=4, pendant 2, 4, 6 et 8H à 80°C.....	39
Fig.29 : Spectre de transmission de ZnS :Ni 2% déposé à pH=4, pendant 2 et 4h à 80°C, avec respectivement 0,2M ; 0,4M et 0,6M de concentration d'acétate de zinc.....	40
Fig.30 : Spectre de transmission de ZnS :Ni 2% déposé à pH=4, pendant 2 et 4H à 80°C, avec respectivement 0,055M ; 0,1M et 0,15M de concentration d'EDTA.....	41
Fig.31 : Spectre de transmission de ZnS :Ni 2% déposé à pH=4, pendant 2 et 4H à 80°C, avec respectivement 0,4M et 0,6M de concentration du TAA.....	43
Fig.32 : Spectre IR de ZnS dopé Ni (2-10%) avec pH 4, pendant 2H à 80°C.....	45
Fig.33: Spectre IR de ZnS dopé nickel 2% avec pH 4, pendant 2H à 80, 85, 90 et 95°C.....	45

Liste des tableaux

Tableau 1 : Produits utilisé pour la préparation des différentes solutions.....	18
Tableau2 : Tableau présentant les différentes masses pour les différents pourcentages.....	21

Introduction

Au cours de ces dernières années les études des semi-conducteurs ont repris surface de forte manière et cela pour leurs larges domaines d'application, car ils offrent la possibilité d'élaborer des couches minces à des tailles allant jusqu'au nanomètre, cependant les nano cristaux de sulfure de zinc (ZnS) ont attiré beaucoup d'attention, ainsi de considérables efforts ont été fait pour contrôler la taille, la morphologie et la cristallinité des films minces de ZnS.

Le sulfure de zinc est un composé semi-conducteur du groupe II-VI, présentant d'excellentes propriétés optiques, électriques et physiques, et qui a fait l'objet de plusieurs études en présentant une large gamme d'applications notamment dans l'optoélectronique [1,2], la conversion photovoltaïque [3,4], les produits phosphorescents [5], capteurs et biocapteurs [6]. Le cristal de ZnS est transparent et présente un large gap direct variant entre 3,4 à 3,70 eV [7]. Le ZnS a un indice de réfraction élevé, il est donc un matériau prometteur pour le revêtement antireflet [8,6], aux dispositifs optoélectroniques tels que la lumière bleue des diodes électroluminescentes [9,15] et cellules photovoltaïques [1,10].

Plusieurs techniques telles que l'évaporation thermique [11], le dépôt chimique en phase vapeur [12], la pulvérisation cathodique (sputtering) [1 13], la méthode sol gel [14] ainsi le dépôt par bain chimique (CBD) [3, 7, 15, 16, 17] ont été utilisées pour préparer des films minces de ZnS. La CBD est la méthode la plus utilisé grâce à sa simplicité, fiabilité, elle est peu coûteuse et utilisée à basses températures [18-21].

La vitesse de croissance des films minces de ZnS peuvent dépendre de plusieurs paramètres telles que le pH de la solution [22], la température du bain [23, 15], le temps de dépôt [24] ainsi la concentration des réactifs et des agents complexant [25, 26], qui peuvent influencer sur les propriétés optiques et électriques des couches.

Dans le présent travail, nous avons préparé des couches minces de ZnS pur et dopé par le nickel (Ni) à différentes compositions (2-10%), déposées sur des substrats en verre par la technique du dépôt par bain chimique. Nous avons ensuite caractérisé nos couches par les différentes techniques d'analyse telle que la diffraction des rayons X(DRX), la spectroscopie UV-Visible, la microscopie électronique à balayage (MEB) et la spectroscopie IR, afin d'étudier l'influence des différents facteurs sur les propriétés des films minces de ZnS, et d'optimiser les conditions de dépôt.

I. Généralités sur les couches minces

Une couche mince d'un matériau est obtenue par la réduction de son épaisseur à l'échelle nanométrique. Cette faible distance entre les deux surfaces limites mène à une perturbation de la majorité des propriétés physiques et celles-ci sont aussi sensiblement différentes selon la nature du substrat : amorphe comme le verre, ou monocristallin comme le silicium, pouvant donc influencer sur les propriétés structurales.

I.1. Principe de dépôt des couches minces

La formation de la couche mince peut se faire en trois étapes principales selon le procédé suivant :

- Production des espèces à déposer
- Transport des espèces sur le substrat
- Dépôt sur le substrat et croissance de la couche

Les particules peuvent être des atomes, des molécules, des ions ou des fragments de molécules ionisées. Le milieu de transport peut être solide, liquide ou gaz.

La préparation des substrats est souvent une étape importante pour les dépôts de couches minces afin d'avoir une bonne adhésion.

I.2. Méthodes d'élaboration des couches minces

Selon la nature du processus, les techniques utilisées pour la synthèse des couches minces peuvent être divisées en deux groupes : les processus physiques et les processus chimiques :

a. Processus physiques

Dans les méthodes physiques, le matériau est élaboré par extraction de la matière.

L'avantage de ce processus est qu'il peut non seulement être utilisé pour déposer des films métalliques, des composés, mais aussi des alliages, des céramiques, des semi-conducteurs ou encore des polymères.

a.1. Pulvérisation cathodique (sputtering)

Cette technique se base sur l'interaction entre les ions issus du plasma et une surface polarisée négativement par rapport au plasma. Ils ont été observés et étudiés en premier lieu sur des systèmes diode.

Le principe de cette méthode (Fig.1) consiste à injecter le matériau à la surface d'un solide (cathode) par bombardement des particules ionisées et énergétiques d'un gaz neutre (ion Ar^+). Les ions transfèrent une partie de leur énergie à un ou plusieurs atomes de la surface de la cible, rompent les liaisons et impriment une quantité de mouvement aux atomes arrachés qui se condensent ensuite sur le substrat (anode), et tout cela est réalisé par simple choc élastique.

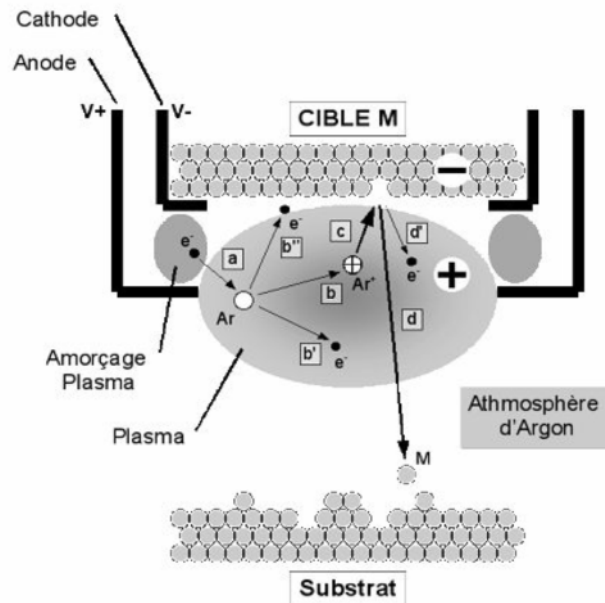


Fig.1 : Schéma illustrant le principe de la pulvérisation cathodique. [27]

a.2. Evaporation thermique

Ce processus consiste simplement à évaporer le matériau à déposer sous vide en le chauffant à haute température, par effet Joule, par faisceau d'électrons ou par ablation laser.

Dès que la température d'évaporation ou sublimation est atteinte, la pression de vapeur du matériau est alors sensiblement supérieure à la pression résiduelle dans l'enceinte. Les atomes du matériau s'échappent et se propagent en formant une ligne droite. En se déplaçant, ces atomes rencontrent une surface solide (substrat, paroi de l'enceinte), et ils s'y déposent, avec un échange d'énergie. La figure 2 ci-dessous représente le principe de cette méthode.

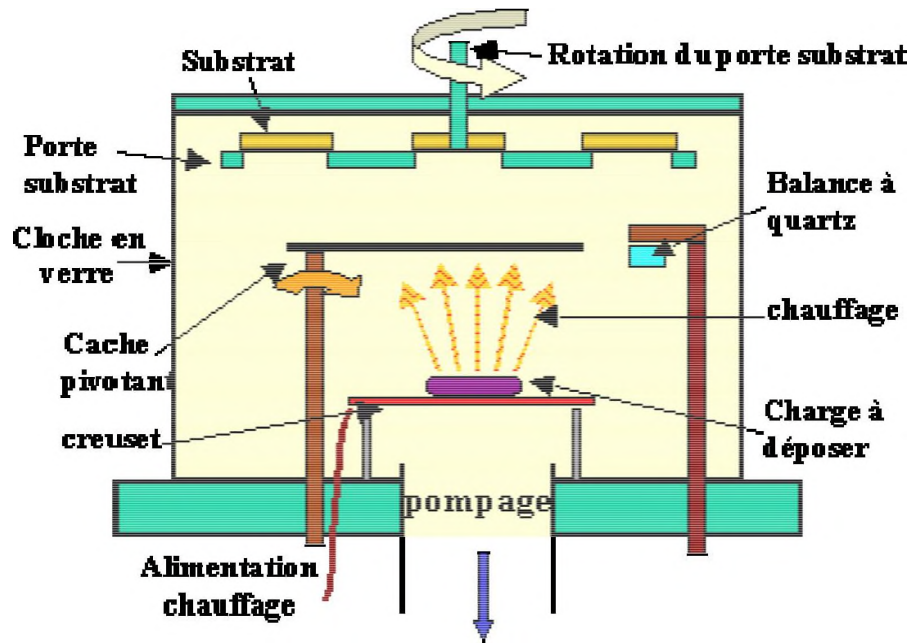


Fig.2 : Schéma de dépôt par évaporation thermique. [28]

Comme toutes autres techniques, l'évaporation thermique présente des avantages et des inconvénients :

- Avantages

- Une vitesse du dépôt élevée ;
- Le matériau déposé est d'une bonne pureté.

- Inconvénients

- faible adhésion des couches ;
- élaboration des films avec des compositions non-stœchiométriques.

a.3. Ablation Laser

L'ablation laser ou Pulsed Laser Deposition (PLD), consiste à focaliser un faisceau laser à impulsion brèves (nano, pico, femto-secondes) sur une cible massive du matériau à déposer, et de placer un substrat chauffé ou non en vis-à-vis. L'ensemble est placé dans une enceinte sous atmosphère contrôlée.

Une certaine quantité de matière de la cible va passer de l'état solide vers un état de vapeur, sous l'impact du faisceau laser, ce qui va conduire à une éjection de matière sous la forme d'un panache plasma. Cette dernière matière se déplace avec une grande vitesse (de l'ordre de 10 km.s^{-1}) avec une direction perpendiculaire à la surface de la cible, et se dépose sur le substrat en produisant un film mince. Le principe de cette méthode est illustré dans la figure qui suit.

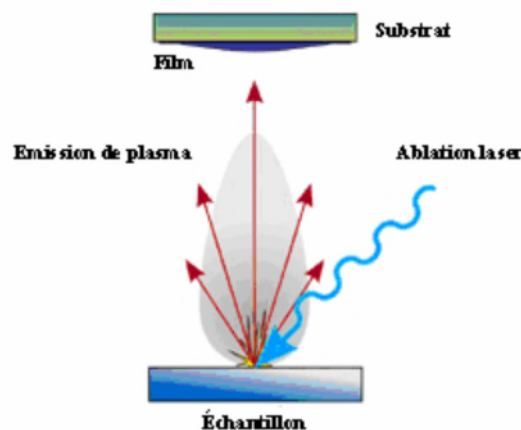


Fig.3 : Schéma de principe d'ablation laser.

Les avantages présentés par l'ablation laser [29]

- Une mise en œuvre simple ;
- la capacité de travailler à des pressions élevées ce qui permet d'obtenir des structures multicouches ;
- La grande mobilité et la vitesse d'éjection des espèces favorisent une très bonne adhérence sur le substrat.

b. Processus chimiques

Les méthodes chimiques consistent à élaborer la matière par réaction chimique, ou par décomposition de molécules. On peut distinguer :

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

La CVD est un procédé utilisé pour produire les matériaux solides de hautes performances, et de grande pureté. Cette technique est souvent utilisée dans l'industrie du

semi-conducteur pour produire les couches minces. Le procédé consiste à exposer le substrat à un ou plusieurs précurseurs en phase gazeuse, qui réagissent et/ou se décomposent à la surface du substrat pour générer le dépôt désiré.

Dans la méthode CVD, les matériaux de départ sont volatils tels les hydrures, halogénures et les composés organométalliques sont mélangés à température convenable et les produits solides se séparent par cristallisation. Les réactifs, parfois entraînés avec un gaz porteur, passent dans le réacteur, ce dernier peut être chauffé mais dans ce cas, le produit s'y dépose partout [30,31]. La figure 4 montre un schéma du dispositif utilisé :

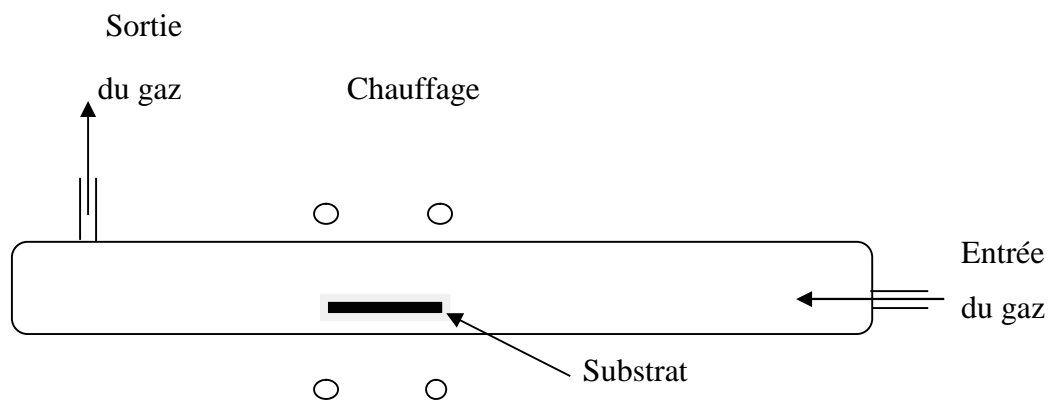


Fig.4 : Schéma illustrant le principe du dépôt en phase vapeur.

Plusieurs paramètres peuvent influencer sur cette méthode, à titre d'exemple, la température, la pression, la présence d'un plasma, la nature des produits volatils.

Avantages

- Vitesse de dépôt élevée ;
- Dépôt sur des matériaux réfractaires.

Inconvénients

- Complexité et coût élevé de l'installation du dispositif ;
- Toxicité des précurseurs organométalliques ;
- Difficulté de maîtrise des précurseurs au cours du temps ;
- Utilisation de températures assez élevées de l'ordre de 400 °C pour des vitesses de dépôts de l'ordre de 1µm par heure.

b.2. Méthode sol -Gel

L'originalité du procédé sol-gel réside dans l'obtention, à basse température d'un matériau ou d'une poudre de structure généralement amorphe qui fournit un verre ou une céramique par traitement chimique. Le nom sol-gel, correspondant à l'abréviation « solution-gélification » ; où le sol est défini comme étant une dispersion stable dans un liquide de particules colloïdales (d'ordre 1 à 100nm), tandis que le gel est défini comme un système biphasé dans lequel les molécules du solvant sont emprisonnées dans un réseau solide [30].

Lorsque le solvant est l'eau, on parle d'un aquagel ou hydrogel, s'il s'agit de l'alcool on parle d'alcolgel. Le principe du dépôt de cette méthode est basé sur la gélification d'une solution contenant les précurseurs moléculaires (sous forme de sels métalliques ou alcoxydes). Cette réaction se poursuit par une polymérisation à température ambiante conduisant à la formation d'un réseau tridimensionnel solide d'oxyde, ainsi à la formation d'un gel humide, Celui-ci sera séché afin d'éliminer tout composé indésirable, tout en formant un matériau d'oxyde inorganique. Le principe de la méthode Sol-Gel est schématisé sur la figure 5 suivante.

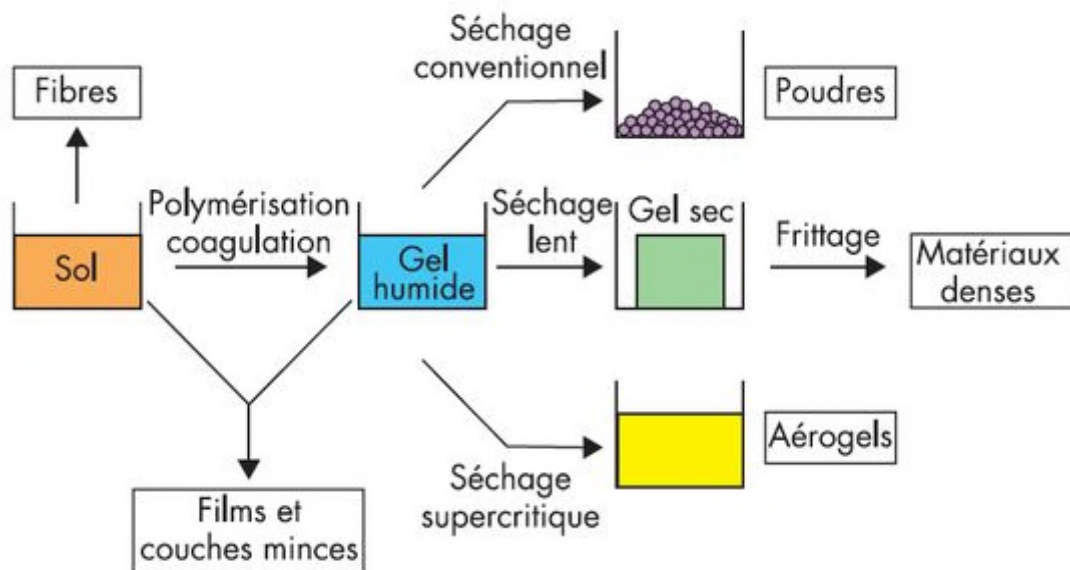


Fig.5 : Schéma de principe de la méthode Sol-Gel et ses différentes étapes.

La technique Sol-Gel permet de contrôler la taille et l'homogénéité de la distribution des particules. Elle présente cependant des avantages et des inconvénients :

Avantages

- Faible coût énergétique ;
- Mise en œuvre simplifiée ;
- Grande pureté et homogénéité du matériau.

Inconvénients

- Coût élevé des précurseurs de base ;
- Faible rendement (l'épaisseur du dépôt est de quelques dizaines nm) ;
- Produits de faible densité.

b.3. Dépôt par bain chimique ou chemical bath deposition (CBD)**b.3.1. Principe de la méthode CBD**

La CBD consiste à former une couche mince solide en contrôlant la précipitation d'un composé sur un substrat adapté par une simple immersion dans un bain où, tous les précurseurs chimiques sont dissous en solution aqueuse en même temps, comme dans la CVD. Les températures utilisées dans la CBD sont relativement basses, généralement inférieures à 100°C. Pour limiter l'hydrolyse de l'ion métallique et donner une certaine stabilité au bain, un agent complexant est utilisé. Dans ces conditions, la technique est basée sur la libération des anions d'une manière lente dans la solution dans laquelle l'ion métallique libre est complexé à basse concentration [32].

Dans la CBD, il est important de contrôler la vitesse des réactions pour produire lentement des anions dans la solution par les paramètres de déposition. Il a été montré que le taux de réaction et le taux de déposition du sulfure de zinc (ZnS) sont déterminés par les paramètres tels que la proportion des réactifs, la température [23,15] et le temps de déposition [24]. Pour avoir un bon dépôt et éviter la précipitation des hydroxydes métalliques dans la solution, l'ion métallique doit être complexé. Il existe une large série de complexant, les plus utilisés sont : l'ammoniaque [33,34], la triethanolamine [35], l'éthylenediamine [36] et l'éthylène-diamine-tetra-acetic acid [37,16].

L'épaisseur de la couche à déposer ainsi que la vitesse de croissance des films dépendent de certains paramètres telles que la température du bain [23,15], le pH de la solution [22], le temps de dépôt [24] ainsi la concentration des réactifs et des agents

complexant [25,26], qui, peuvent influencer sur l'homogénéité et les propriétés structurales, optiques et électriques des couches.

b.3.2. Les avantages de la CBD [38, 39, 18, 19, 20, 21].

- Une mise en œuvre facile ;
- La méthode est peu couteuse ;
- La possibilité de réaliser des films à une épaisseur très faible (<50nm) ;
- Un bon dépôt (homogénéité, adhérence, transparence) ;
- Obtention de matériaux stœchiométriques ;
- Le travail à des températures basses (<100°C) donne un large choix pour le substrat ;
- La lenteur des réactions de la CBD qui prend jusqu'à plusieurs heures, permet une meilleure orientation des cristallites.

I.3. Les semi-conducteurs

Un semi-conducteur est un isolant parfait au 0 absolu et conducteur à haute température. Il occupe alors un état intermédiaire entre ces deux derniers.

Dans le modèle classique, un corps est isolant s'il ne contient pas d'électrons libres. Dans un conducteur, des électrons sont peu liés aux noyaux et peuvent se déplacer dans le réseau cristallin. Le modèle classique a été remplacé par le modèle quantique des bandes d'énergie. Les électrons dans le cristal occupent des niveaux d'énergie discrets.

Dans un cristal, par suite des interactions entre les atomes, ces niveaux discrets s'élargissent et les électrons occupent des bandes d'énergie permises séparées par des bandes interdites. La répartition des électrons dans les niveaux obéit aux lois de la thermodynamique statistique. Au zéro absolu, seuls les niveaux de plus basse énergie sont peuplés.

Dans les isolants, les bandes d'énergie les plus faibles sont entièrement pleines, la grande hauteur de la bande interdite est E_g (diamant) = 5,4 eV. Il n'y a pas de niveaux d'énergie accessibles et pas de conduction.

I.3.1. Types de semi-conducteurs

Il existe des semi-conducteurs : pur ou intrinsèques, ces derniers contiennent des défauts électroniques, ainsi pour modifier leurs propriétés et leurs comportements, des impuretés peuvent être rajoutées à leurs compositions.

Les semi-conducteurs extrinsèques sont obtenus après dopage et il en existe le type **n** et le type **p** selon la concentration en électron du dopant, si cette dernière est supérieure à celle du dopé il y'aura apparition d'un électron libre, on parle alors de semi-conducteur type **n**. Par contre si la concentration du dopant est inférieure à celle du dopé, il y'aura apparition d'un trou, il s'agira de semi-conducteur type **p**.

Les semi-conducteurs peuvent être constitués d'un seul élément de la IV^{ème} colonne de la classification du tableau périodique (Ge, Si). Ils peuvent être composés d'éléments de deux colonnes **II** et **VI**, dont fait partie le sulfure de zinc (semi-conducteurs **II-VI**). Ils peuvent aussi être composés de trois éléments (composés ternaires) [40].

I.3.2. Phénomène de conduction dans un semi-conducteur

La différence entre un conducteur, un isolant et un semi-conducteur réside dans l'écart entre les bandes permises (BC et BV) le principe est présenté dans le schéma suivant :

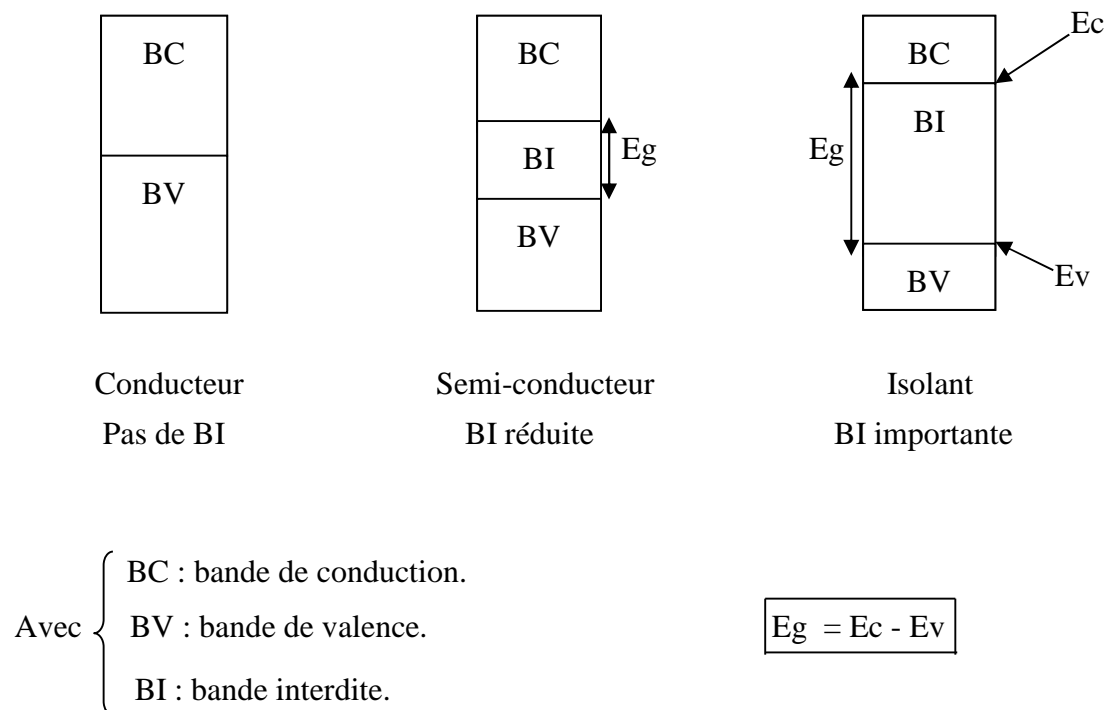


Fig.6 : Schéma illustrant le phénomène de conduction.

a. Semi conducteur pur (intrinsèque)

Dans un semi-conducteur intrinsèque ($n = p$), la conduction est assurée par le déplacement de trou (p) dans la bande de valence (BV), et un électron (n) dans la bande de conduction (BC).

❖ Calcul de la concentration en défauts

Loi d'action de masse dans un semi-conducteur : $e^- + e^+ \longleftrightarrow e^- e^+$

$$K_e = \frac{[e^-][e^+]}{[e^-e^+]} = \frac{n \cdot p}{[e^-e^+]} = \frac{n \cdot p}{K} \quad ; \quad n \cdot p = k \cdot k_e$$

K_e : constante d'équilibre

$$n \cdot p = k \cdot k_e = [\text{défauts}]$$

Pour un cristal : $n \cdot p = N \exp \frac{-\Delta G_f}{kT}$

Pour une mole de cristal : $n \cdot p = N \exp \frac{-\Delta G_f}{RT}$

Avec : n : nombre d'électrons libres

P : nombre de trous

N : constante

ΔG_f : enthalpie libre de formation du défaut

Pour un semi-conducteur intrinsèque $n=p$:

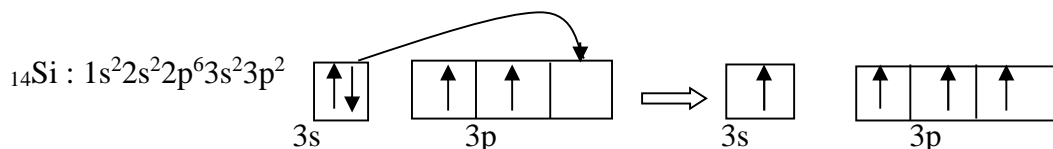
$$n \cdot p = n^2 = N \exp \frac{-\Delta G_f}{kT} \implies n = N^{1/2} \exp \frac{-\Delta G_f}{2kT}$$

b. Semi conducteur extrinsèque

b.1. Semi-conducteur type n

On fait un dopage en préparant une solution solide entre un cristal et un cristal ayant un e^- de valence en plus.

Prenons comme exemple le silicium (Si) et le phosphore (P) :



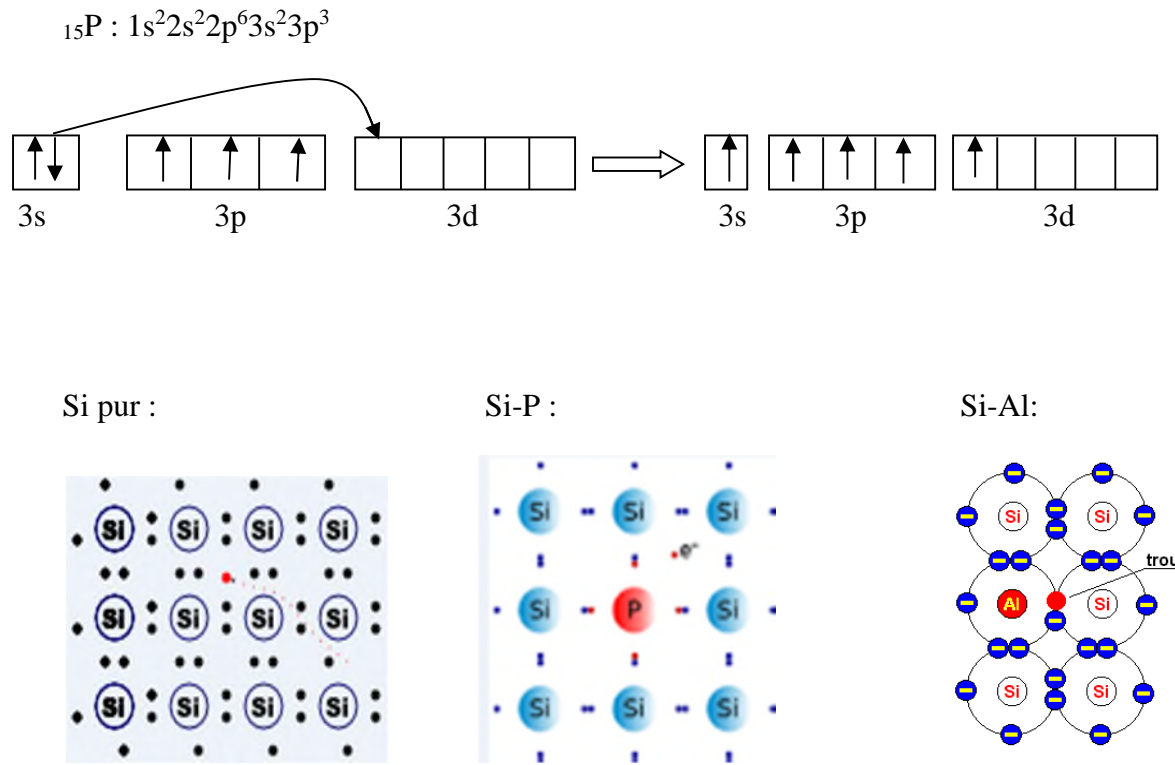
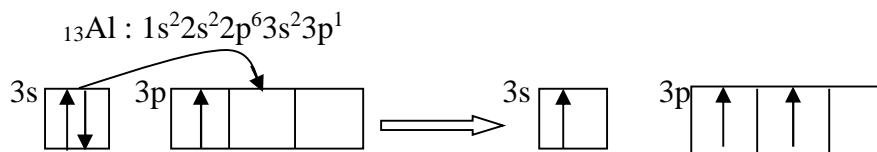


Fig.7 : Type de semi-conduction du silicium pur et dopé n et p. [59]

Dans le réseau Si-P, chaque atome est entouré de $8e^-$, donc la BV est saturée. L' e^- supplémentaire introduit par le phosphore va aller sur la BC, tout en assurant la conduction. Il s'agit donc d'un dopage type **n**.

b.2. Semi-conducteur type p



La substitution d'un atome de Si par un atome d'aluminium (Al) implique l'apparition d'un trou, qui, en se déplaçant dans la bande BV assure la conduction.

B. La conduction électronique Γ

En absence d'un champ électrique extérieur, $E_{ext} = 0$, les e^- d'un cristal ont leurs propre mouvement. Lorsqu'on établie un champ $E_{ext} \neq 0$, les e^- auront une vitesse d'entraînement par unité de champs : il s'agit de la mobilité μ , ($\mu = \frac{v}{E}$).

La conductivité : $\Gamma = e (n \mu_- + p \mu_+)$

Avec

$$\left\{ \begin{array}{l} \Gamma : \text{conductivité} \\ e : \text{Charge de l'électron} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C} \\ n : \text{Nombre d'e}^- \text{ libre dans le cristal} \\ p : \text{Nombre de trous dans le cristal} \\ \mu_- : \text{Mobilité des e}^- \text{ dans le cristal} \\ \mu_+ : \text{Mobilité des trous dans le cristal} \end{array} \right.$$

○ Pour un semi-conducteur intrinsèque :

$$n = p \quad \Longrightarrow \quad \Gamma = e (n \mu_- + p \mu_+) \quad \Longrightarrow \quad \Gamma = e (\mu_- + \mu_+) n$$

$$n^2 = N \exp^{-DGf/KT} \quad \Longrightarrow \quad \Gamma = CN^{1/2} \exp^{-DGf/2KT} ; C = e(\mu_- + \mu_+) = \text{Constante à } T^\circ \text{ donnée}$$

Ainsi, l'expression de la conductivité devient : $\Gamma = \Gamma_0 \exp^{-DGf/2KT}$.

I.3.3. Le sulfure de Zinc (ZnS)

Le sulfure de zinc est un composé important des semi-conducteurs du groupe **II-VI**, dans ces dernières années l'étude de ce matériau revient en force, cela grâce aux propriétés fondamentales attractives et surtout la possibilité qu'offre ce semi-conducteur pour le convertir du type n vers le type p. Le ZnS est transparent à cause de son large gap, à l'état massif, la largeur de la bande interdite est respectivement de 3,68 et 3,77 eV pour les structures zinc Blende et Wurtzite [41-43].

Les diverses propriétés de ZnS permettent son utilisation dans un large domaine d'application [4, 20, 6, 1, 44, 5], Il peut être utilisé dans le domaine optique comme réflecteur, pour son indice de réfraction élevé (2,35) [8]. Il peut aussi être utilisé comme filtre diélectrique, cela pour sa transmittance élevée dans le domaine du visible [6].

a. Propriétés du sulfure de zinc

a.1. Propriétés cristallographiques

Le sulfure de zinc à l'état naturel se présente le plus souvent cristallisé dans le système cubique ; il est connu sous le nom de blende ou sphalérite. Le mot blende provient du mot

allemand blenden, alors que le mot de sphalérite vient du grec sphaleros. On rencontre également une autre variété de sulfure de zinc, cristallisant dans le système hexagonal, que l'on appelle wurtzite ; cette forme est plus rare.

Le ZnS est moyennement dur, fragile et lourd. Dans les structures blende et wurtzite, chaque atome de zinc est entouré par quatre atomes de soufre disposés aux sommets d'un tétraèdre, de même chaque atome de soufre est entouré de quatre atomes de zinc. (indice de coordination =4) [44].

- **La structure blende**

Le réseau de la blende ZnS est cubique, de paramètre de maille $a=5,41 \text{ \AA}$ [20]. Cette structure est formée par deux sous réseaux cubiques à faces centrées, et elle ressemble à la structure du diamant. Les deux sous réseaux cubiques sont formés l'un par Zn^{2+} , l'autre par S^{2-} . Les deux sont décalés d'un quart le long de la diagonale principale du cube élémentaire l'un par rapport à l'autre. La maille élémentaire de groupe d'espace $F43m (T_d)$, comporte quatre molécules ZnS. La distance d'équilibre est donnée par : $R_c + R_a = \frac{\sqrt{3}}{4} a = 2,343 \text{ \AA}$.

- Les atomes occupent des positions définies par les coordonnées :

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

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

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

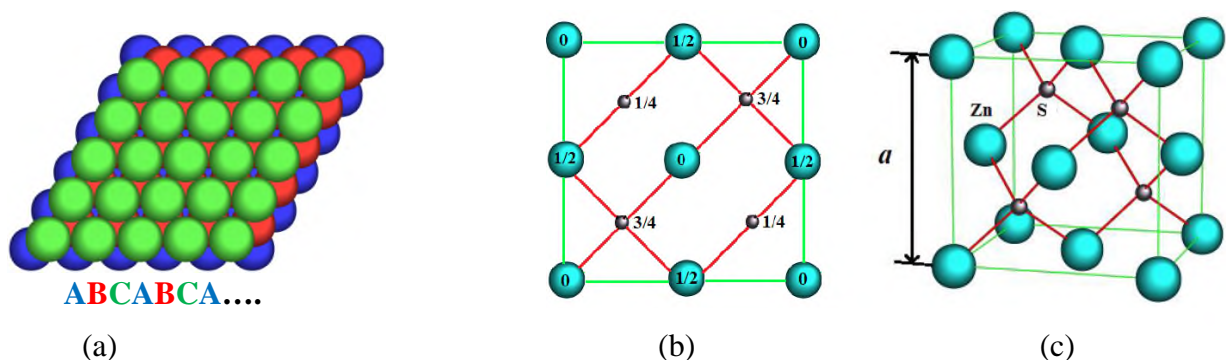


Fig.8 : Réseau cristallin de la structure Zinc-blende : (a) empilement CFC, (b) projection de côté du plan (110), (c) maille CFC.

- **La structure Wurtzite**

Elle est obtenue par la combinaison entre deux mailles hexagonales dont l'une est décalée par rapport à l'autre de $3/8$ de c , avec deux groupements formulaires par maille. Les atomes occupent les positions définies par les coordonnées suivantes :

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

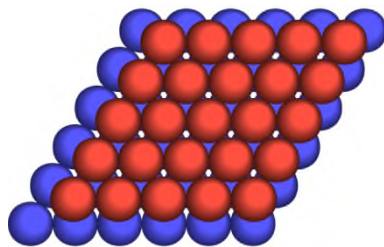
$$(\text{S}^{-2}) \text{Zn}^{+2} : (0, 0, 3/8) ; (1/3, 3/8, 7/8).$$

Le groupe spatial de ces composés est $P6_3mc$ (C_{6v}), et les paramètres de maille élémentaire : $a = 3,82 \text{ \AA}$, $c = 6,26 \text{ \AA}$, la distance d'équilibre est donnée par :

$$R_c + R_a = \frac{3}{8} c = 2,348 \text{ \AA}, \text{ et on a le rapport } \frac{c}{a} = 1,639 \text{ [44,45].}$$

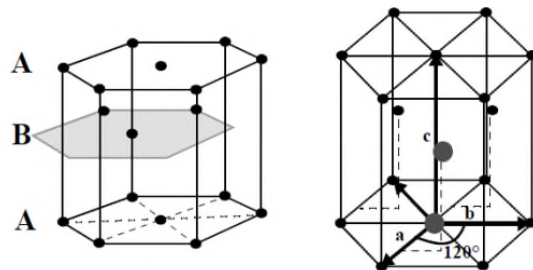
La structure de ZnS wurtzite est pratiquement ionique, puisque le rapport expérimental c/a est très proche du rapport théorique ($c/a = 1,633$).

Le réseau cristallin de la structure hexagonale compacte de ZnS est présenté dans la figure 9.



ABABABA....

(a)



(b)

Fig.9 : Schéma de la structure hexagonale compacte, (a) empilement CC, (b) maille HC.

a.2. Propriétés optiques

La transparence optique du ZnS dans les régions visibles du spectre solaire est au dessous du niveau de l'absorption à presque 340 nm en raison de son large gap ($E_g = 3.65 \text{ eV}$), avec une énergie de liaison qui est égale à 36(meV) [46].

Le phénomène d'absorption de la lumière conduit à un phénomène de photo-génération d'une paire d'électron-trou appelé « exciton » : l'absorption d'un photon ($h\nu \geq E_g$) par un électron de la bande de valence permet son éjection vers la bande de conduction en créant une charge positive appelée trou (h^+) [46, 47].

Le sulfure de zinc possède un indice de réfraction élevé, qui est égal à 2,35 [48]. Cet indice s'étale avec la transparence, ce qui rend les films ZnS proche de l'idéal comme couches antireflet [6].

a.3. Propriétés électriques

Le ZnS est un semi conducteur de type n, à l'état pur il présente une résistivité très élevée ($\sim 70000 \text{ cm}^{-1}$). Olsen et al [49] ont trouvé une résistivité plus faible que 0.64 cm^{-1} en couches minces.

Le sulfure de zinc peut être dopé par une grande variété d'ions de métaux de transition [17, 50, 51, 52]. Ces dopants jouent un rôle clé dans l'amélioration de la structure, des propriétés optiques et électriques de ZnS. En outre, des études de photoluminescence de ZnS dopé ont montré que cette dernière est très sensible à la nature des impuretés [17, 44].

b. Type de défauts existant dans le sulfure de zinc

La structure de ZnS n'est pas parfaite, elle présente certains défauts qui sont déterminant par rapport aux propriétés du matériau. Les différents types de défaut (figure 10) dépendent de la méthode et les conditions d'élaboration de ce matériau. Ces défauts sont :

- défauts ponctuels (interstitiels, lacunes, atomes étrangers).
- défauts électroniques (électrons, trous, excitons).
- défauts chimiques (non-stœchiométrie).
- défauts linéaires (dislocations, joints de grains).
- défauts plans (macles, joints de grains).
- défauts thermiques (phonons).

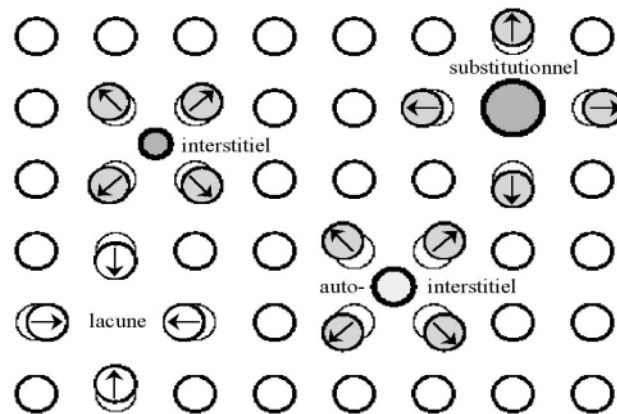


Fig.10 : Défauts ponctuels et déplacements atomiques associés.

c. Applications de ZnS

Les différentes propriétés physico-chimiques du sulfure de zinc font qu'il a un grand nombre d'applications notamment dans le domaine de l'électronique et de l'optoélectronique :

- Applications aux photopiles solaires [20, 49, 47] ;
- Applications Optoélectroniques et photovoltaïques [1, 2, 53, 3] ;
- Capteurs à cristal photonique [6, 54] ;
- Revêtement antireflet et filtres optiques [6, 47] ;
- Des dispositifs électroluminescents et photo-luminescents [8, 44] ;
- Couche tampon alternative pour CdS [9, 58] ;
- tubes cathodiques [10, 55] ;
- produits phosphorescents [5] ;
- Catalyse et photo-catalyse [55] ;
- Capteurs et biocapteurs [6].

II. PROCEDURE DE DEPOT

II.1. Lavage des substrats

Le lavage des substrats est une étape cruciale pour obtenir un bon dépôt. On doit donc éliminer toute trace de poussière ou toute autre espèce parasite susceptible de contaminer le dépôt. Pour cela, on procède à un nettoyage selon les étapes suivantes :

- Les lames de verre sont immergées dans l'HCl pendant 24h ;
- Chacune des lames est ensuite rincée à l'eau bidistillée ;
- On met chaque lame dans un tube à essais rempli de l'éthanol, ensuite on le plonge dans un appareil à ultrason pendant 10min ;
- On lave la lame à l'eau distillé, puis on la plonge à nouveau dans un tube rempli d'acétone, le tube est ensuite mit dans l'ultrason pendant 10min ;
- Enfin les lames sont disposées dans du papier absorbant et séchées à l'air libre.

II.2. Préparation des solutions et protocole expérimental

a. Produits utilisés

Les produits utilisés pour préparer les solutions sont représentés dans le tableau (1) :

Tableau 1 : Produits utilisé pour la préparation des différentes solutions.

Produits Utilisés	Leurs formules	Leurs concentrations
Acétate de zinc dihydraté	$Zn(CH_3COO)_2, 2H_2O$	0,2M ; 0,4M ; 0,6M
Thioacétamide (TAA)	CH_3CSNH_2	0,4M ; 0,6M
Ethylene-diamine-tetra-acetic (EDTA) dihydraté	$Na_2C_{10}H_{14}N_2O_8, 2H_2O$	0,055M ; 0,1M ; 0,15M
Sulfate de nickel	$NiSO_4$	2% ; 4 % ; 6% ; 8% ; 10%
Chlorure d'hydrogène	HCl	3M

➤ Facteurs influençant le processus de dépôt

Les différents facteurs qui peuvent influencer le processus de dépôt par CBD sont :

- Température de la solution, qui ne doit pas être trop élevée pour éviter l'évaporation de la solution et par conséquent l'absence de formation de la couche ;

- pH de la solution, dans la plupart des réactions CBD où la TAA est utilisée comme source de soufre, la solution doit être acide dont la valeur du pH est comprise entre 2 et 6 ;
- Temps de dépôt ;
- Nature et concentrations des réactifs et des agents complexants.

b. Préparation de ZnS pur

La préparation du sulfure de zinc consiste à :

- Prendre 0,4387g d'acétate de zinc dihydraté ((0,2M) et lui ajouter 10ml d'eau bidistillée dans un bécher de 50ml et laisser le mélange sous agitation jusqu'à dissolution complète de l'acétate de zinc.
- Le mélange est maintenu sous agitation, on lui ajoute 10ml de l'EDTA (0,055M).
- On ajoute 20ml de TAA (0.4M), ensuite 10ml de l'eau bidistillée.
- On verse le mélange dans deux béchers de 25ml, on plonge les lames qui sont mises dans des bouchons en caoutchouc dans la solution, ces béchers sont ensuite plongés dans un bain marie chauffé à 80°C pendant 2h et 4h.

Les masses des différents composés sont calculées à partir de cette formule :

$$m = MCV \cdot 10^{-3}$$

Avec :

{	M : masse molaire (g/mol) ;	V : volume (ml).
	C : concentration molaire (mol/l) ;	

Le dispositif expérimental de la CBD qui nous a permis de réaliser les différents dépôts est présenté dans la figure 11 suivante :



Fig.11 : Dispositif expérimental de la technique CBD

c. Le dopage de ZnS par le Nickel

Le nickel fait partie de la triade du « fer, cobalt, nickel », ces éléments sont tous les trois ferromagnétiques, et qu'ils sont susceptibles d'avoir une forte aimantation spontanée [62].

Le nickel est un élément chimique de symbole Ni et de numéro atomique 28. C'est un élément de transition appartenant à la quatrième période du bloc d [Ar]3d⁸4s.

c.1. Propriétés physiques du Nickel

Le nickel est ferromagnétique aux températures ordinaires, sa température de Curie est de 355 °C, ce qui signifie que le nickel solide est non magnétique au-dessus de cette température. La maille du nickel est cubique à face centrée avec un paramètre de maille de 0,352 nm, ce qui correspond à un rayon atomique de 0,124 nm. Cette structure cristalline est stable jusqu'aux pressions d'au moins 70 GPa [63].

c.2. Propriétés chimiques du Nickel

Le nickel est un métal dur, à haute température de fusion (1455°C) et d'ébullition (2913°C), il conduit bien la chaleur et l'électricité. C'est un aimant tel que le fer et le cobalt, il forme de nombreux alliages avec d'autres métaux (Cu-Ni, Cr-Ni, Fe-Ni ..). Le nickel est déterminé par la sous-couche d, ainsi il présente de nombreux degrés d'oxydation (+2 ; +3 ; +4).

Grâce à sa résistance à l'oxydation et à la corrosion, il est utilisé dans les pièces de monnaie, dans certaines combinaisons chimiques et dans certains alliages. Il est fréquemment accompagné de cobalt, et particulièrement apprécié pour les alliages qu'il forme.

Pour doper le ZnS, le mode opératoire est le même que celui du ZnS pur, on utilise la formule Zn_{1-x}Ni_x pour calculer les masses de l'acétate de zinc et le sulfate de nickel, qui sont calculées à différents pourcentages par cette formule, et les résultats sont présentés dans le tableau (2) :

Tableau 2 : tableau présentant les différentes masses pour les différents pourcentages.

X (%)	(1-x)Zn (g)	(x)Ni (g)
2	0,4299	0,0061
4	0,4211	0,0123
6	0,4123	0,0185
8	0,4036	0,0247
10	0,3948	0,0308

On a obtenu plusieurs dépôts en faisant varier certains paramètres qui sont cités ci-dessous :

1. On a réalisé 2 lames pour chaque composition à pH=4 pendant 2h et 4h à 80°C.
2. On a réalisé deux lames pour 2% et 10% à pH=4 pendant 6H et 8H à 80°C.
3. On a réalisé 2 lames de 2% et 10% à pH=2 et pH=6 pendant 2H et 4H à 80°C.
4. On a réalisé 2 lames pour les compositions 2% et 10% à pH=4 pendant 2H et 4H à 85°C.
5. On a réalisé 2 lames pour les compositions 2% et 10% à pH=4 pendant 2H et 4H à 90°C.
6. On a réalisé 2 lames pour les compositions 2% et 10% à pH=4 pendant 2H et 4H à 95°C.
7. On a réalisé deux lames de 2% pour les variations des concentrations du TAA à 0.4M ; 0,6 M, l'acétate de zinc à 0,2M ; 0,4M et 0,6M et l'EDTA à 0,055M ; 0,1 M et 0,15 M à PH=4 et à 80°C.

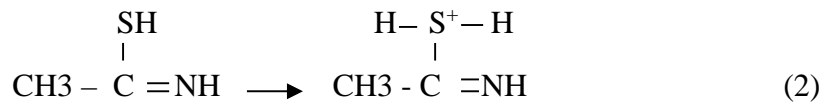
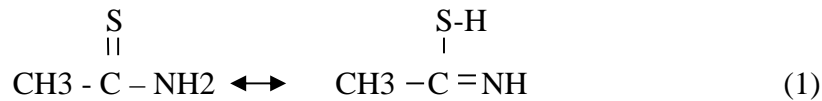
II.3. Mécanisme de dépôt chimique

Le mécanisme du dépôt chimique en solution des couches minces de ZnS est basé sur la précipitation contrôlée de ZnS dans le bain chimique, qui a lieu très rapidement.

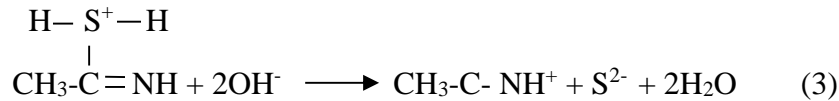
Cependant, il est impératif de contrôler la concentration de l'ion Zn^{2+} libéré en utilisant des agents complexant appropriés. Dans notre cas, on a utilisé le sel d'EDTA (Na_2EDTA) avec des concentrations optimales, libérant les ions Zn^{2+} . Les réactions chimiques mise en jeu sont :

L'acétate de Zinc est utilisé comme source de Zn^{2+} , la thioacétamide (TAA) comme source de soufre S^{2-} et le Na_2EDTA comme agent complexant. Le procédé de dépôt est basé sur la libération lente des ions de Zn^{2+} et S^{2-} dans la solution, ceux qui ensuite vont se condenser avec un mécanisme d'ion par ion sur le substrat (en verre) :

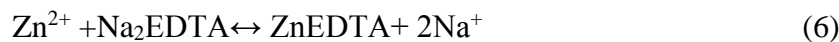
Dans une solution aqueuse, la thioacétamide est connu pour se décomposer selon la réaction suivante [24]:



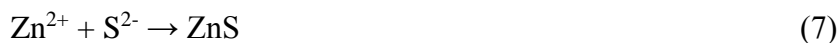
Ce composé intermédiaire se dissocie pour donner S^{2-}



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 :



La figure 12 suivante montre les étapes de formation du sulfure de zinc.

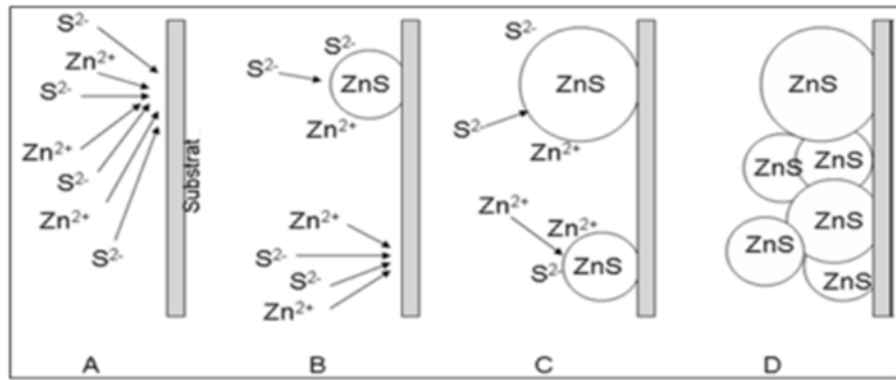


Fig.12 : Les différentes étapes du mécanisme ionique du sulfure de zinc.

A : diffusion des ions Zn^{2+} et S^{2-} vers le substrat.

B : formation des nucléons de ZnS catalysés par le substrat.

C : croissance des nucléons par adsorption des ions Zn^{2+} et S^{2-} de la solution et formation de nouveaux nucléons.

D : croissance des cristaux de ZnS.

II.4. Méthode de caractérisation des couches minces déposées

a. La diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est une technique d'identification et de mesure structurale qui nous permet de connaître la composition chimique et identifier les phases cristallines présentes dans l'échantillon analysé. Cette technique d'analyse nous donne aussi la possibilité d'évaluer la taille des cristallites ainsi que le degré de cristallinité de l'échantillon.

Le principe de fonctionnement d'un diffractomètre à poudre est présenté dans la figure 13 suivante :

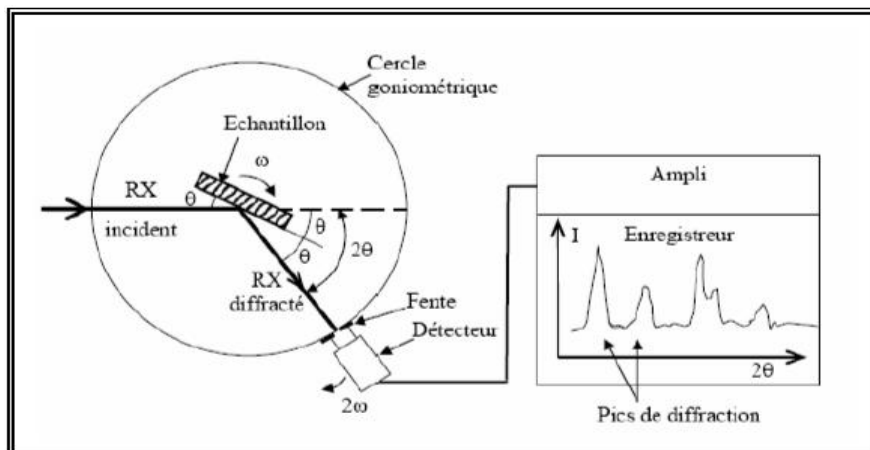


Fig.13 : Schéma de principe d'un diffractogramme.

La condition pour que toutes les ondes diffusées interfèrent de manière constructive est vérifiée suivant la loi de Bragg :

$$\lambda n = 2d_{hkl} \sin \theta$$

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

θ : Angle de diffraction des rayons X sur la surface du matériau étudié.

n : Ordre de la réflexion.

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

Ordre de réflexion

Comme c'est déjà cité dans la loi de Bragg au dessus, l'ordre de réflexion est expliqué dans le schéma suivant :

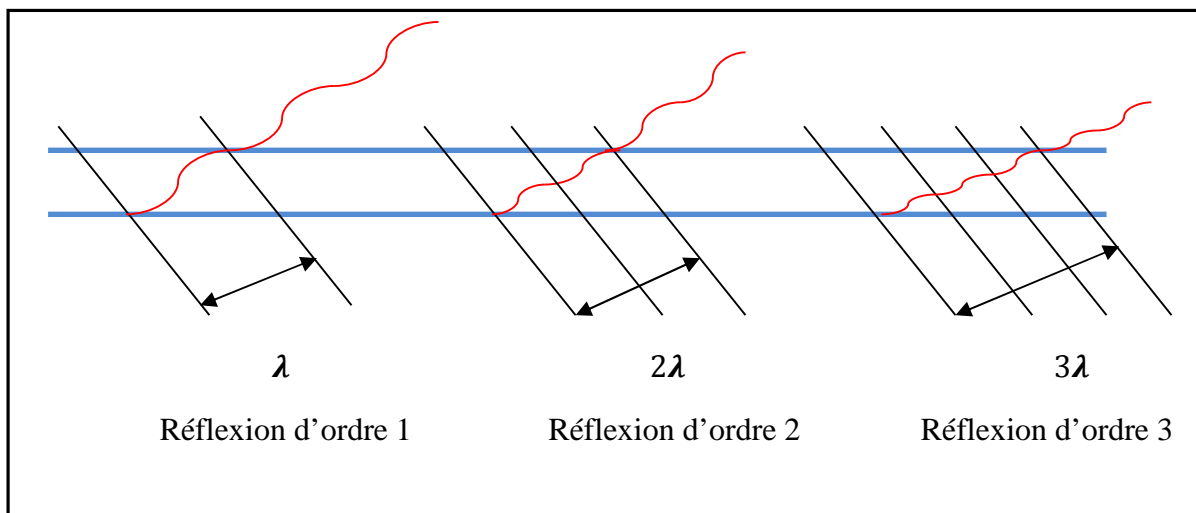


Fig.14: schéma expliquant la détermination de l'ordre de réflexion.

Pour notre étude l'analyse a été réalisée à l'aide d'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 anticathode de cuivre ($\lambda_{K\alpha}=1,54060$), du silicium de très haute pureté est utilisé comme étalon interne. Les spectres RX ont été enregistrés en 2θ entre 20 et 80°.

b. La spectroscopie UV-Visible

Pour déterminer l'absorbance, la transmittance et le gap optique, on a utilisé la spectroscopie UV-Visible. Les analyses ont été réalisées avec un spectrophotomètre enregistreur à doubles faisceaux, de marque Schumadzu UV 1800 PC qui fonctionne selon le principe présenté sur le schéma de la figure 15 :

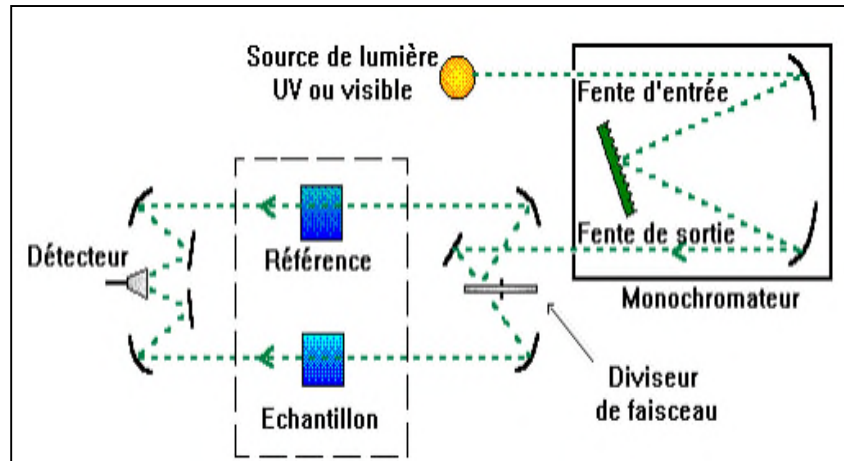


Fig.15 : Représentation schématique du principe d'un spectrophotomètre UV-Visible.

Lorsque la lumière arrive sur un milieu homogène, une partie de cette lumière incidente est réfléchiée, une partie est absorbée par le milieu et le reste est transmis. L'absorption d'un photon correspond au domaine de longueur d'onde de l'UV et du visible, provoque une augmentation de l'énergie de la molécule et conduit à un changement des états électroniques de la molécule.

Le coefficient d'absorption

Pour déterminer le coefficient d'absorption (α), nous avons utilisé la relation de Bouguer-Lambert-Beer :

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

T : Transmittance (%).

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

d : Epaisseur de la couche (cm).

Connaissant l'épaisseur de la couche, le coefficient d'absorption peut être calculé par la relation suivante :

$$\alpha \text{ (cm}^{-1}\text{)} = \frac{1}{d} \ln \frac{100}{T}$$

Détermination de l'énergie de gap

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

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

B : Constante.

E_g : Gap optique

La représentation graphique de $(\alpha h\nu)^{1/2}$ en fonction de l'énergie (figure 16), montre une partie linéaire, dont l'intersection avec l'axe des énergies donne le gap optique E_g .

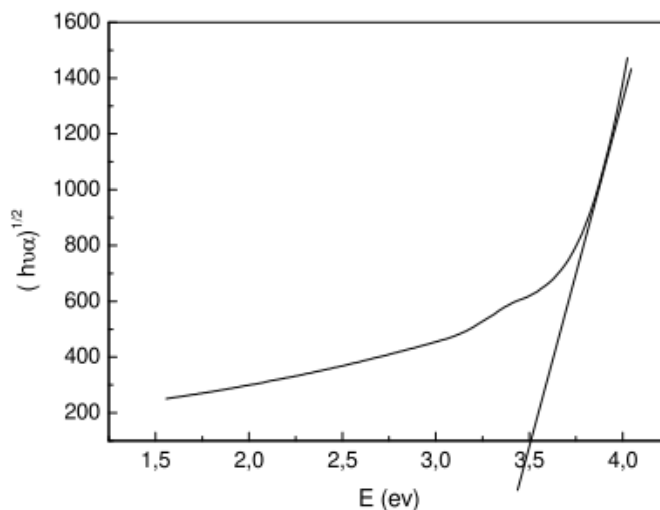


Fig.16 : Méthode d'extrapolation à partir de la variation de $((\alpha h\nu)^{1/2}$ en fonction de $(h\nu)$ pour la détermination du gap d'une couche mince de ZnS. [60]

c. La microscopie électronique à balayage (MEB)

Le MEB ou SEM en anglais (scanning electronic microscopy), fournit des images de la surface en relation avec le mode de diffusion des électrons par l'échantillon. Le nombre d'électrons secondaires et rétrodiffusés émis varie en fonction du point d'impact du faisceau d'électrons sur la surface. Ces électrons sont détectés dans des détecteurs. Une image est obtenue en relation avec l'intensité du courant électrique produit en chaque point de la surface. La topographie de l'échantillon est ainsi obtenue.

L'analyse de nos différents échantillons a été effectuée sur un appareil de marque EDAX XL.20, utilisant une tension de 15 kV, l'appareil fonctionne selon le principe suivant :

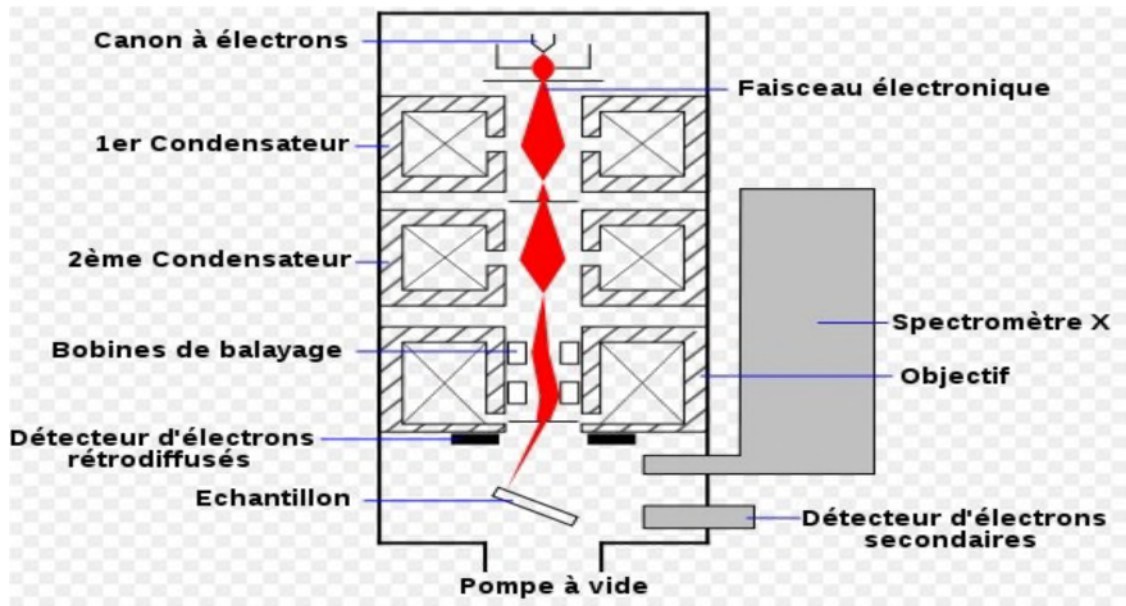


Fig.17 : Principe de fonctionnement d'un microscope électronique à balayage (MEB).

d. Spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IR-FT) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé, elle permet à travers, la détection des vibrations caractéristiques des liaisons et d'effectuer l'identification des fonctions chimiques présentes dans le matériau.

Dans la spectroscopie infrarouge, les spectres moléculaires obtenus en absorption, émission, réflexion occupent une région de fréquences allant de la limite rouge du visible ($\lambda = 0,8\mu\text{m}$) jusqu'à des fréquences radio ($\lambda = 1\text{cm}$). Il existe trois domaines dans la bande infrarouge qui sont :

- L'infrarouge proche ($0,78\text{-}2,5\mu\text{m}$).
- L'infrarouge moyen ($2,5\text{-}50\mu\text{m}$).
- L'infrarouge lointain ($50\text{-}100\mu\text{m}$).

Le domaine le plus utilisé c'est le domaine lointain. L'origine de ces spectres est due à la transition entre les différents niveaux d'énergie moléculaires de vibration et de rotation. La

La spectroscopie infrarouge permet une identification qualitative et quantitative de différents constituants organiques et inorganiques.

Dans notre travail, la caractérisation par infrarouge a été effectuée par un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (FTIR). On a utilisé un domaine spectral compris entre $400\text{--}2200\text{ cm}^{-1}$. L'analyse infrarouge donne des spectres d'absorbance en fonction de nombre d'ondes. Le principe de fonctionnement de cet appareil est présenté dans le schéma ci-dessous.

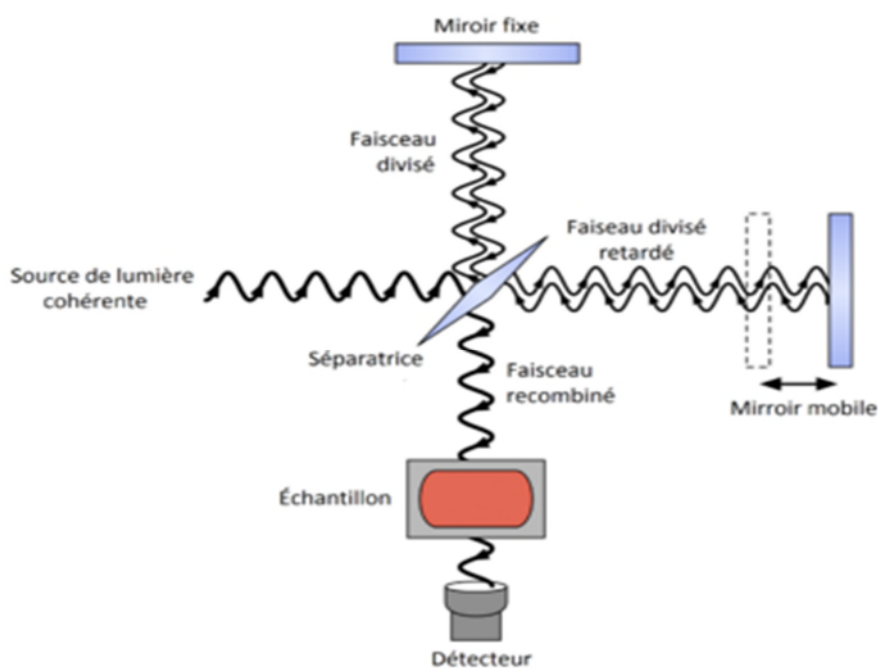


Fig.18 : Principe de fonctionnement d'un spectromètre IR-FT mono faisceau.

Dans cette partie on va présenter nos résultats obtenus, concernant la réalisation et la caractérisation des couches minces déposées par la technique CBD. Plusieurs paramètres influençant les propriétés optiques et structurales tels que la température, le pH de la solution, le temps de dépôt, ainsi que la concentration des solutions ont été variés et étudiés dans le but d'améliorer les propriétés des films minces.

Les couches obtenues ont été caractérisées par des analyses structurales (DRX, MEB), et par des méthodes de caractérisation optiques (UV-Visible, IR).

III. Analyse structurale

Les échantillons réalisés ont été caractérisés par la diffraction des rayons X grâce à un diffractomètre du type Expert Pro Panalytical, suivie d'une analyse de morphologie réalisée par la microscopie électronique à balayage (MEB).

III.1. Diffraction des rayons X

Influence de la composition du dopant

L'analyse des couches minces élaborées à 80°C pendant 2H et 4H, à pH=4 pour les compositions ZnS :Ni ($x=0-10\%$) a montré que les différentes compositions sont pratiquement amorphes. On a effectué un traitement thermique pour toutes les compositions à 400°C pendant 2H. L'analyse n'a révélé aucun pic de diffraction. La figure donne les spectres de diffraction du système $(1-x) \text{ZnS} - x\text{Ni}$ ($x=0-10\%$) avant et après traitement thermique.

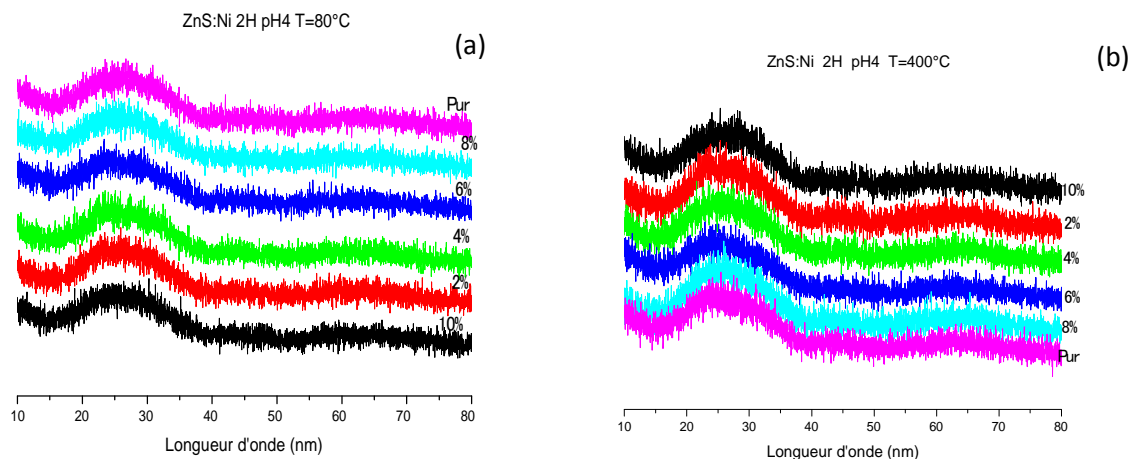


Fig.19 : Courbes DRX des échantillons ZnS :Ni (2-10%) avant (a) et après (b) traitement à pH4, pendant 2h.

III.2. Microscopie électronique à balayage (MEB)

a. Influence de la composition du dopant

La figure 20 montre la micrographie des échantillons ZnS-Ni pour les compositions 2 et 10 % respectivement, déposés à pH=4, pendant 4h et à T=80°C.

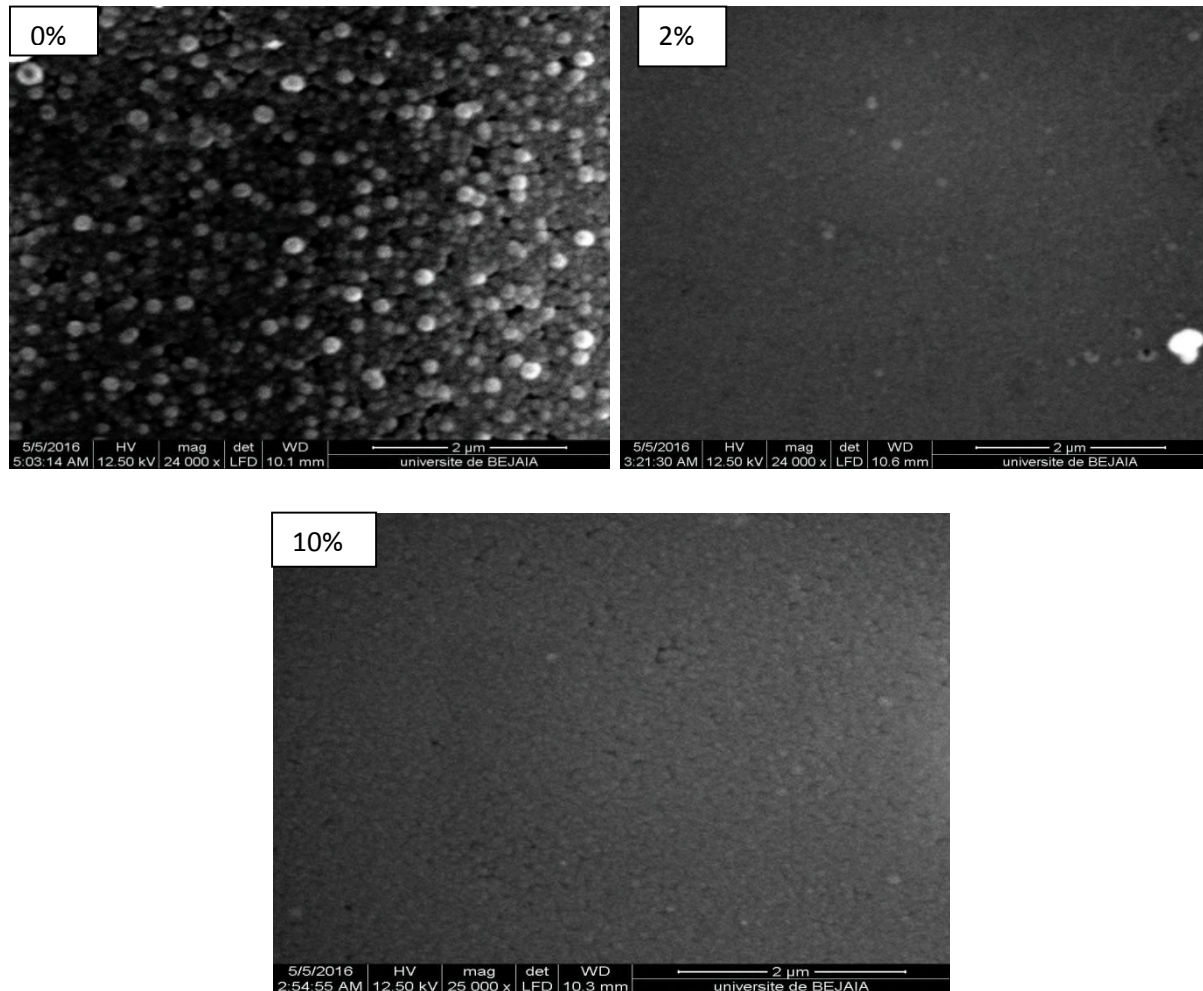


Fig.20: Image MEB des couches ZnS-Ni (2 et 10%) déposé à pH=4, pendant 4 H à 80°C

Les micrographies nous montrent que les dépôts sont denses, uniformes et recouvrent toute la surface du substrat. Les grains sont homogènes, de formes sphériques et de taille assez régulière. On observe une diminution de la taille des grains avec l'augmentation de la composition. Ceci est dû à la diminution de la taille de la maille cristalline de ZnS-Ni en fonction de l'augmentation du taux de substitution puisque le rayon de Zn^{2+} ($R_{Zn^{2+}} = 74$ pm) est supérieur à celui du Ni^{2+} ($R_{Ni^{2+}} = 69$ pm) en coordination 4 [56]. Ce résultat était

prévisible, il est du à l'effet du confinement optique et il a été rapporté par d'autres auteurs [55]. La micrographie de ZnS pur nous montre aussi des grains phosphorescents de forme sphérique et de taille un peu plus importante. Ces grains caractérisent le sulfure de zinc [55].

b. Influence de la température

La figure 21 montre la micrographie des échantillons ZnS : Ni 2 et 10 % respectivement déposés à pH=4, pendant 4h et à T= 80 et 90°C.

Les dépôts sont compacts et toute la surface du substrat est recouverte de grains sphériques et homogènes. L'analyse MEB nous révèle que la cristallisation augmente avec la température, ainsi que la taille des grains des échantillons. Pour la composition 2%, la taille des grains augmente de 0,29 pour les couches minces élaborées à 80° à 0,32µm à 90°C. Pour la composition 10%, la taille des grains augmente de 0,11 à 0,17µm pour les échantillons élaborés à 80 et 90°C respectivement, cette variation est conforme avec celle trouvée dans la littérature [65].

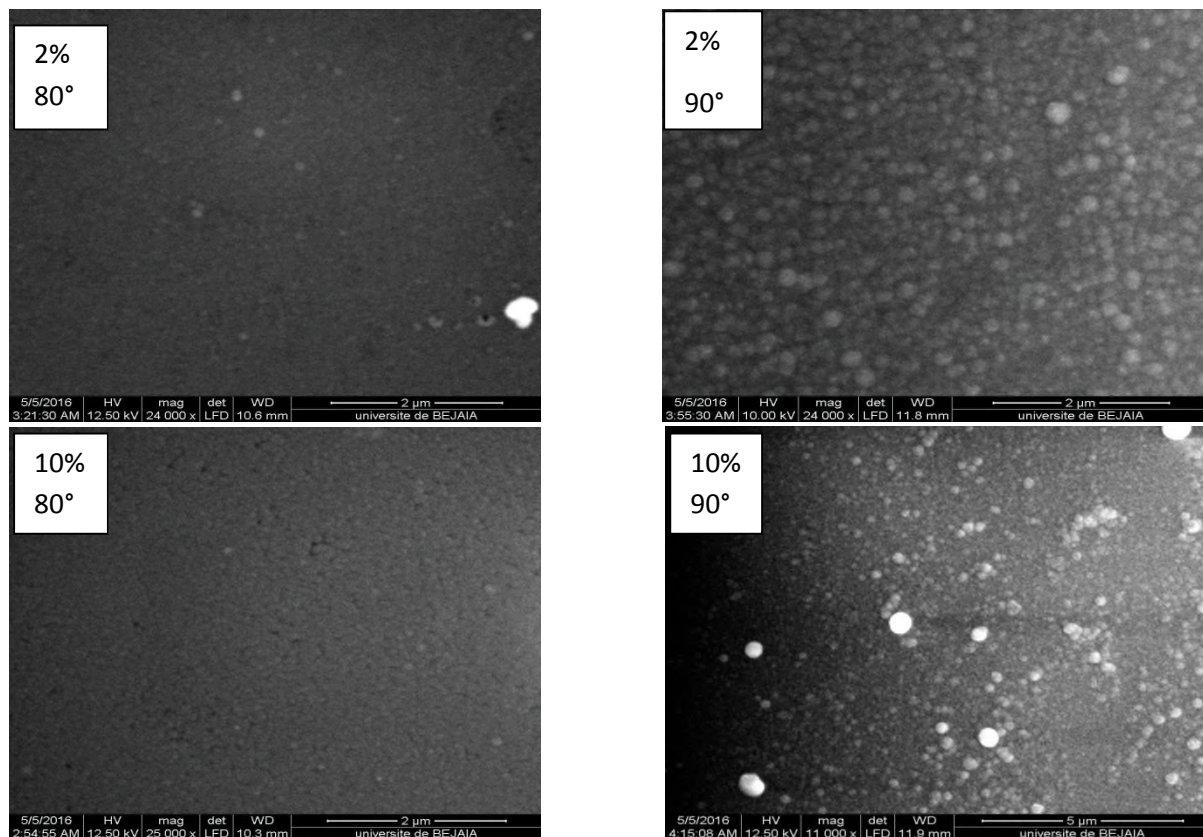


Fig.21: Image des couches ZnS-Ni (2 et 10%) déposé à pH=4, pendant 4 H à 80 ET 90°C

c. Influence du pH

La figure 22 montre la micrographie des échantillons ZnS : Ni 2% déposés à pH= 2, 4 et 6, pendant 4h et à T= 80° C.

L'analyse des micrographies nous montre que la cristallisation augmente d'une manière importante avec la diminution du pH. Les images nous montrent la présence de microsphères, caractéristiques de ZnS nanométrique. La taille des grains a significativement augmenté, pour la composition 2%, la taille des grains augmente de 0,24 à 0,29 à 2,51µm et pour celle de 10% elle augmente de 0,9 à 0,11 à 0,17 µm à pH 6, 4 et 2 respectivement. Les grains sont sphériques et de taille voisine à pH 4 et 6, par contre pour l'échantillon préparé à pH2, les grains sont demi-sphériques, de surface assez rugueuse et forment des clusters. Ce résultat a été trouvé par d'autres auteurs [64].

La figure 23 présente la micrographie des échantillons ZnS : Ni 10% déposés à pH= 2, 4 et 6, pendant 4h et à T=80°C, les mêmes observations sont faites pour l'échantillon ZnS préparé à 10%. On remarque que la taille des grains diminue avec l'augmentation de la composition. Ce résultat est notable à pH=2.

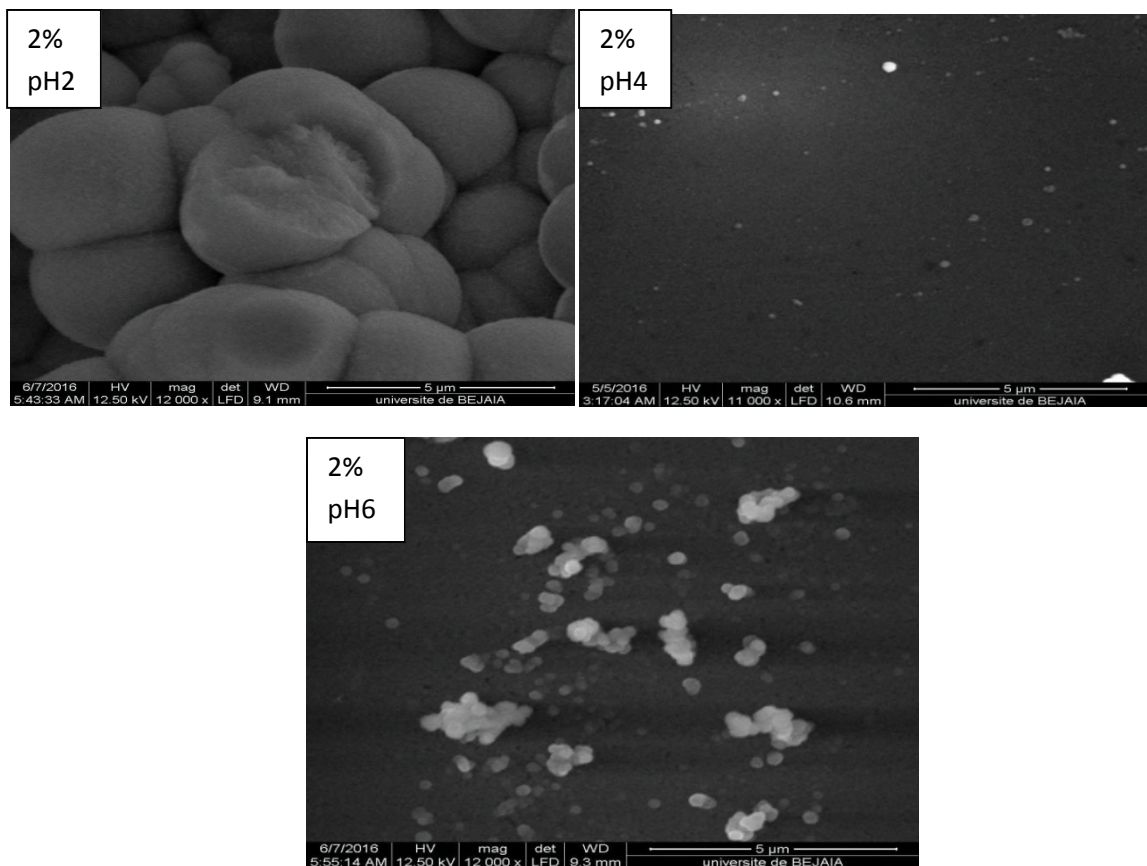


Fig.22 : Micrographie des échantillons ZnS : Ni 2% déposés à pH 2, 4 et 6, pendant 4h et à T= 80° C.

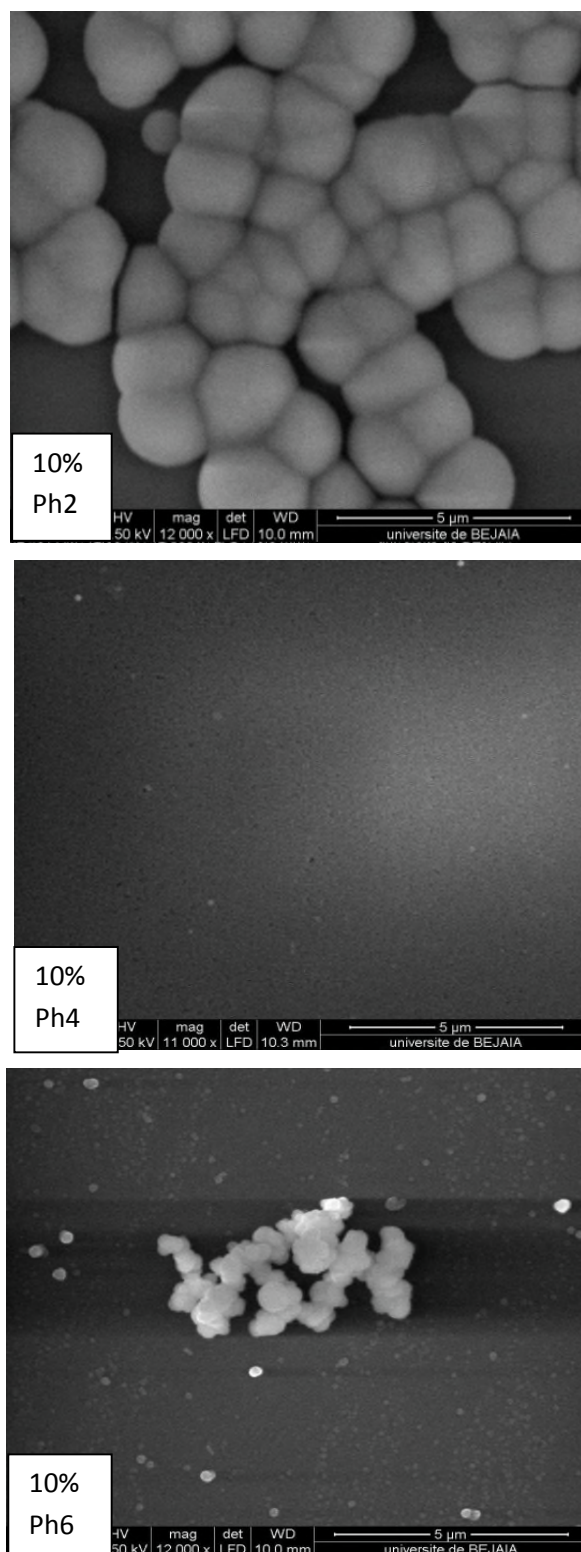


Fig.23 : Micrographie des échantillons ZnS : Ni 10 % déposés à pH 2, 4 et 6, pendant 4h et à T= 80° C.

III.3. Propriétés optiques

Afin d'étudier les propriétés optiques des couches minces élaborées, des mesures ont été utilisées pour caractériser un certain nombre de paramètres tels que la transmittance, le seuil d'absorption, le gap d'énergie.

Les spectres obtenus dans cette analyse sont donnés par l'évolution de la transmittance qui est exprimée en pourcentage en fonction de la longueur d'onde exprimée en nanomètre.

III.3.1. Mesure de la transmittance

La transmittance T est définie comme étant le rapport de l'intensité lumineuse transmise sur l'intensité de lumière incidente. Les spectres de transmission obtenus des couches minces préparées à différentes conditions de dépôt sont illustrés sur les figures suivantes.

a. Influence de la composition du dopant

La composition joue un rôle important dans les propriétés optiques du sulfure de zinc. Pour suivre son influence sur la transmittance des couches minces, on a réalisé l'analyse sur des dépôts à pH=4 pendant 2h et 4h à différentes compositions. L'évolution de la transmission avec les différentes compositions en fonction des longueurs d'onde est présentée dans les figures 24 et 25.

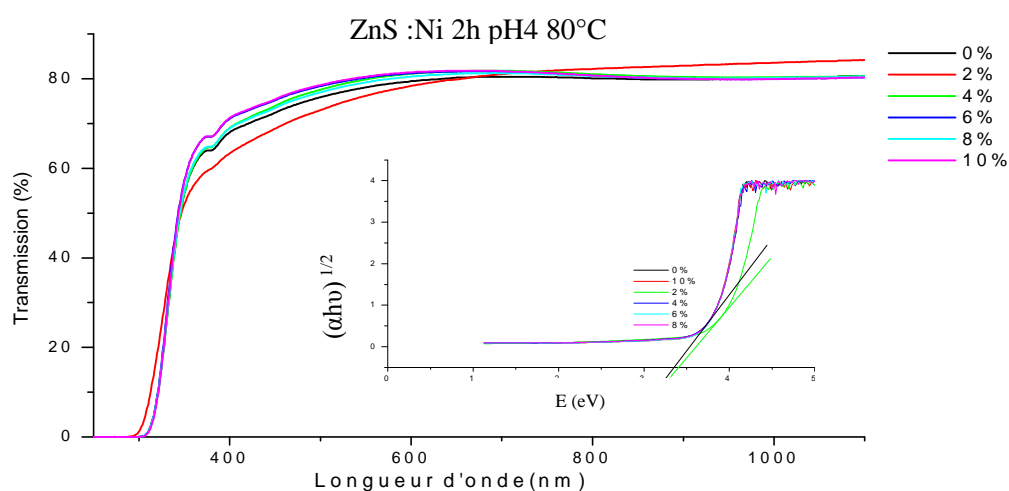


Fig.24 : spectres de transmission en fonction de la longueur d'onde des différentes compositions préparées à pH=4 pendant 2h et à 80°C.

Les spectres de transmission de nos échantillons ont la même allure et montrent une forte absorption dans le visible. La transmittance croit d'une manière très rapide entre 300 et 350 nm selon la composition, puis se stabilise, ce comportement nous indique que le cristal ne contient pas beaucoup de défauts et qu'il est de bonne qualité.

La transmittance varie entre 81% à 84,16%, la meilleure valeur est obtenue à 2%. Le seuil d'absorption se situe environ à 380 nm pour toutes les compositions.

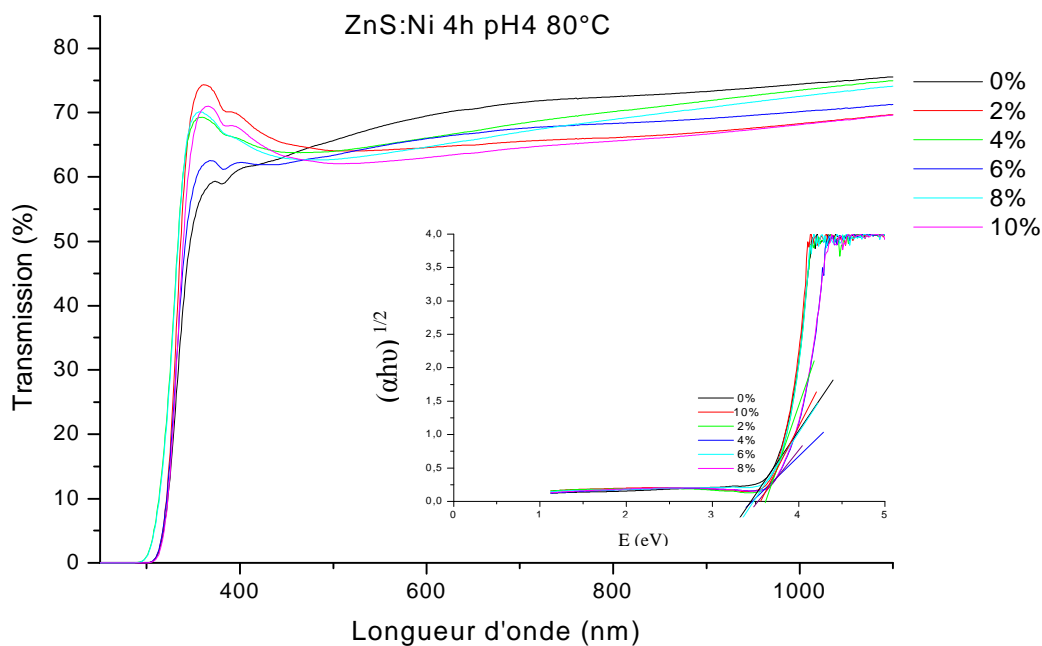


Fig.25 : Spectres de transmission en fonction de la longueur d'onde des différentes compositions déposées à pH=4 pendant 4h et à 80°C.

Dans les spectres de la figure 25, on remarque qu'aux alentours de 360nm une transmittance de 59,4% pour le ZnS pur et une augmentation pour les autres compositions qui atteint 73,8% pour la composition de 2%, par contre aux environs de 1100 nm la transmittance des différentes compositions diminue par rapport au ZnS pur. Cela est dû au temps de dépôt car plus le temps est long plus on a plusieurs couches qui se forment, donc on a plus de cristallinité, si bien que le nombre de couche déposées fait diminuer la transparence. On remarque une augmentation du gap avec la composition du dopant, ce résultat a été obtenu par d'autres auteurs [16,66].

b. Influence de la température

Pour déterminer l'influence de la température sur la transmittance, nous avons réalisé des analyses pour les dépôts à pH=4 pour des compositions de 2% pendant 2h et 4h. Les résultats sont présentés dans les figures 26 (a) et (b) respectivement.

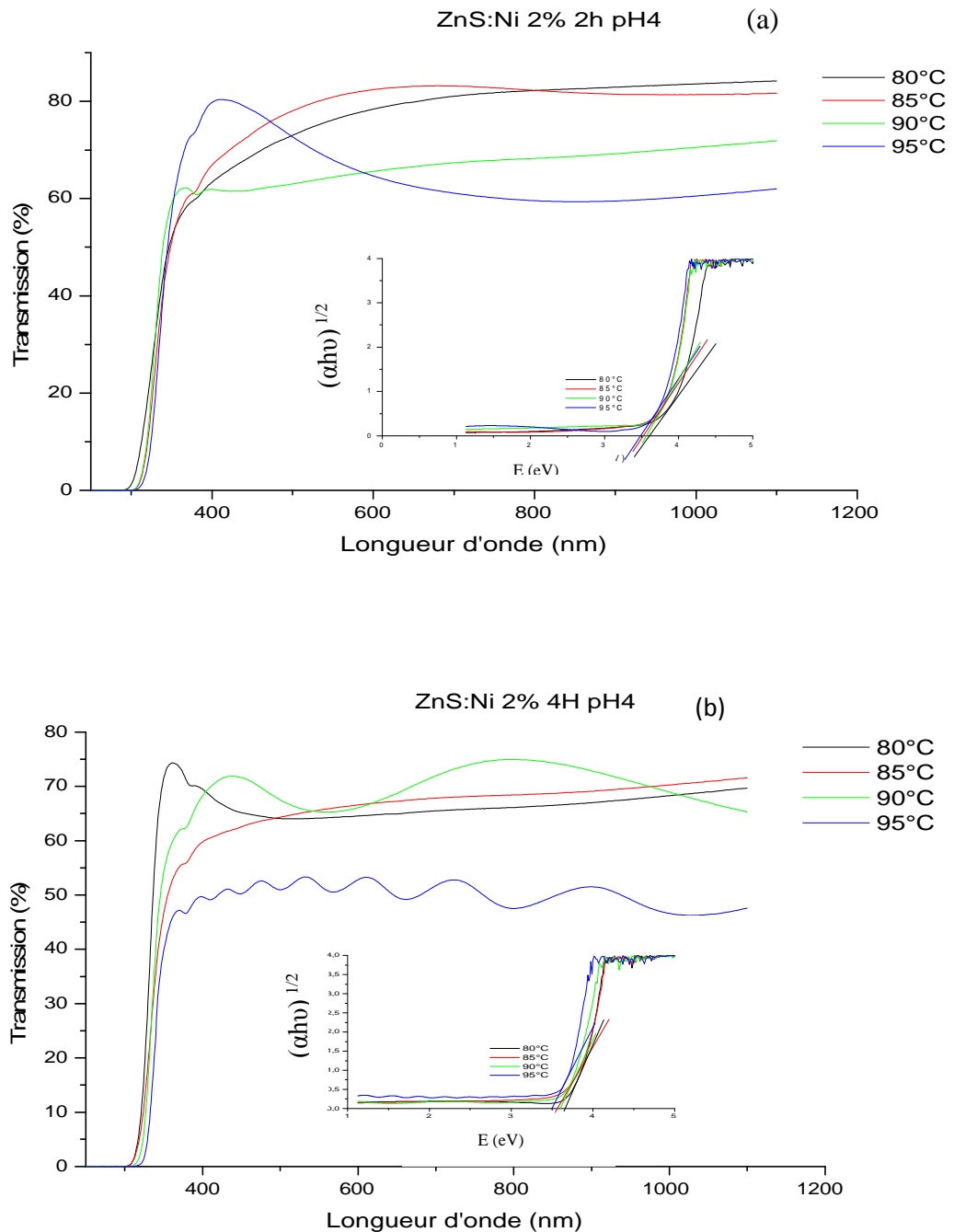


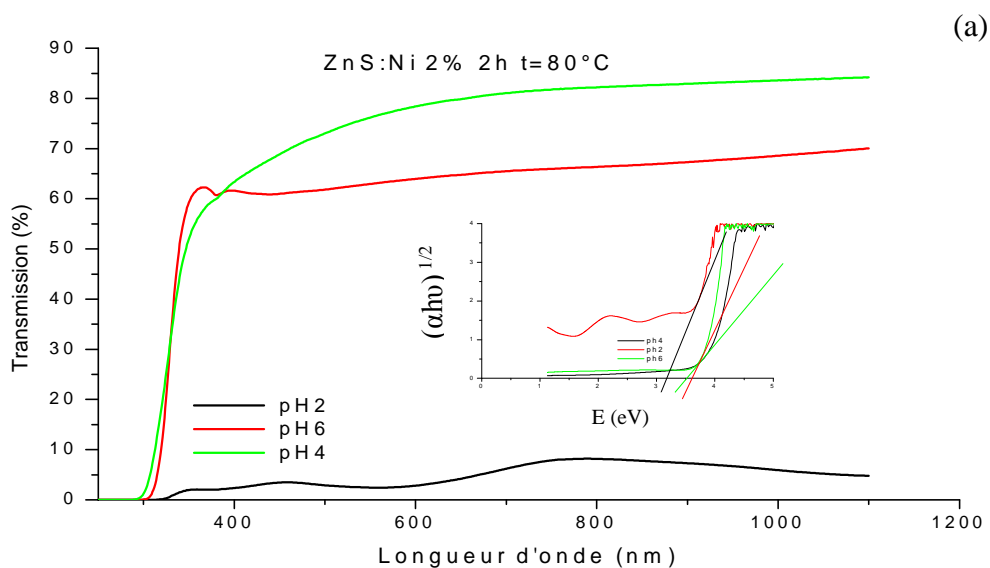
Fig.26 : Spectres de transmission en fonction de la longueur d'onde de ZnS :Ni 2% déposée à pH=4 pendant 2h (a) et 4h (b) à 80°C.

Dans la figure 26 (a) on observe une brusque augmentation de la transmission entre 300 et 400nm. La couche mince élaborée à 95°C présente une forte bande d'absorption située entre 300 et 500 nm. Les meilleures valeurs sont obtenues pour les dépôts effectués à 80°C (84,28%). De façon générale la transmittance augmente avec la diminution de la température de dépôt.

Les dépôts effectués pendant 4H pour la composition 2% (b), on remarque aussi que la transmission diminue avec l'augmentation de la température. Le spectre représentant le dépôt à 80°C montre une forte absorption dont le maximum se situe environ à 364 nm. Cette différence entre les spectres de 2h et 4h est due au fait qu'au temps élevé, on a plus de dépôt si bien que les couches deviennent moins transparentes. On remarque la présence d'ondulation dans certains spectres dans la figure b aux températures 90 et 95°C, indiquant que le dépôt est homogène. On constate une diminution du gap optique avec la température, pour 2% 2h il varie de 3,62 (80°C) à 3,50 eV (95°C), et pour 10% 2h il passe de 3,51 à 3,49eV.

c. Influence du pH

Pour connaître l'influence de ce facteur on a réalisé des analyses pour les dépôts à pH=2, 4 et 6 pour les compositions de 2% pendant 2h (a) et 4h (b). Les résultats obtenus sont présentés dans la figure 27 qui donne les spectres de transmission en fonction de la longueur d'onde par rapport aux différents pH.



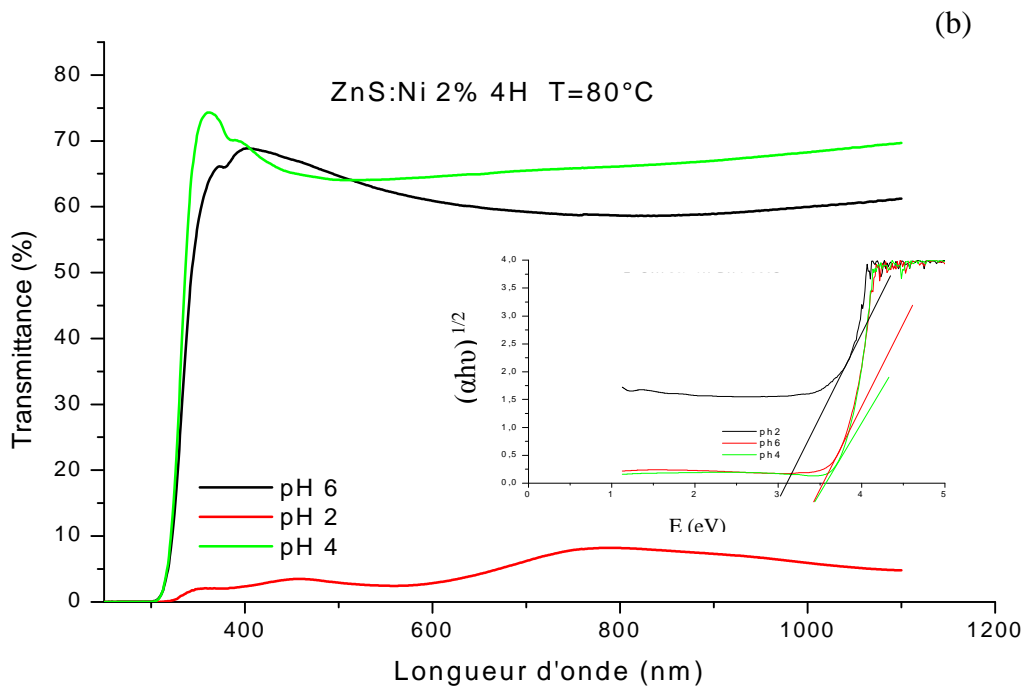


Fig.27 : Spectres de transmission de ZnS :Ni 2% déposée à pH 2, 4 et 6 pendant 2h (a) et 4h (b) à 80°C.

Pour la figure 27, on remarque que les compositions 2%, 2 et 4h à pH=4 donne la meilleure transmission dans tout le domaine du spectre analysé entre 300-400 nm. La transmission maximale atteint les 64% à pH6 et 84.4% à pH4. Les échantillons préparés à pH2 ont une très faible transmission (5%) quelque soit le temps de dépôt. Ces résultats concordent avec ceux obtenus par l'analyse MEB, où ces échantillons présentent une grande cristallinité. On remarque que le gap optique augmente avec le pH, pour 2% 2h il varie de 3,18eV à pH4 à une valeur de 3,63eV à pH6. Même résultat trouvé par d'autres auteurs [67].

d. Influence du temps de dépôt

Pour déterminer l'influence du temps de dépôt sur la transmittance, nous avons réalisé des analyses pour les dépôts à pH=4 pour des compositions de 2 % pendant 2, 4, 6 et 8H. Les résultats sont présentés dans la figure 28. Les spectres ont la même allure

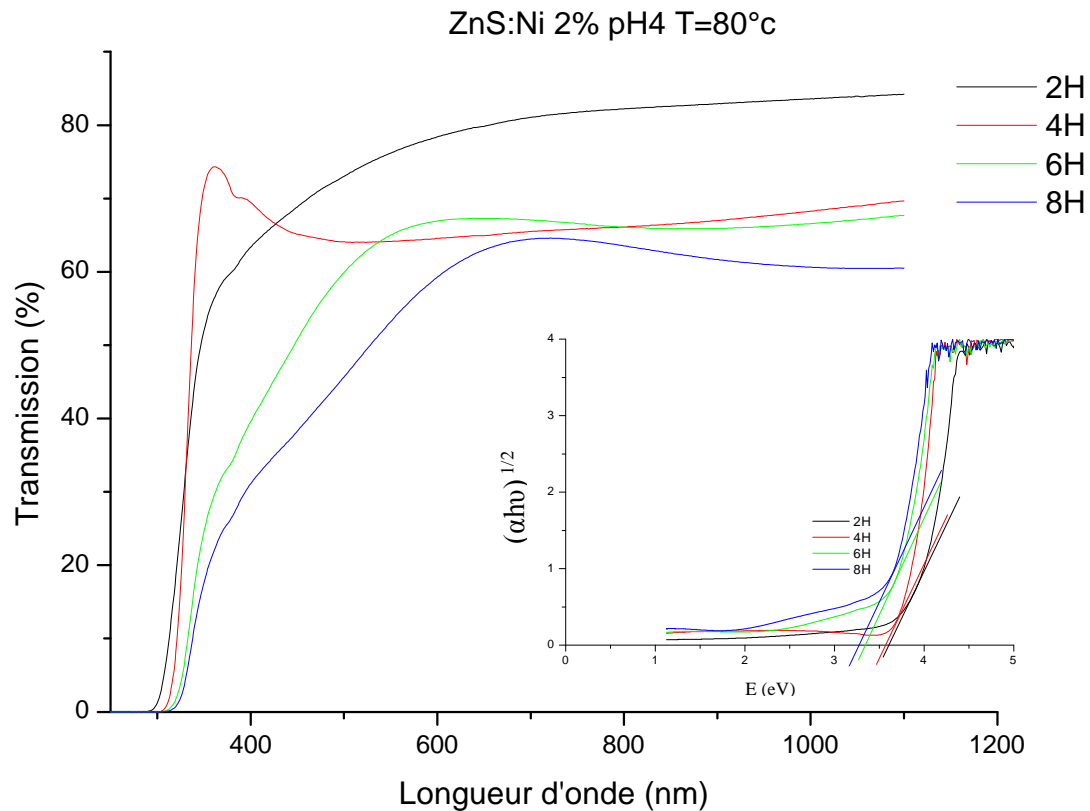


Fig.28 : Spectre de transmittance en fonction de la longueur d'onde de ZnS :Ni 2% déposé à pH=4, pendant 2, 4, 6 et 8H à 80°C.

La brusque augmentation de la transmission entre 300 et 400 nm nous indique que le cristal ZnS ne contient pas de défauts. La transmittance maximale est obtenue pour le dépôt à 2h (83,88%). Le dépôt à 4h présente un pic d'absorption situé à 362 nm.

On remarque que plus le temps de dépôt est important, plus la couche est épaisse, et par conséquent la transparence est faible, ainsi que le gap optique diminue (à 2h il est de 3,61eV et passe à 3,27 eV à 8h). Ce résultat a été rapporté par d'autres auteurs [24].

e. Influence de la concentration d'acétate de zinc

Pour déterminer l'influence de la concentration d'acétate de zinc sur la transmittance, nous avons réalisé des analyses pour les dépôts à pH=4 pour des compositions de 2 % pendant 2 et 4h. Les résultats sont présentés dans les figures 29.

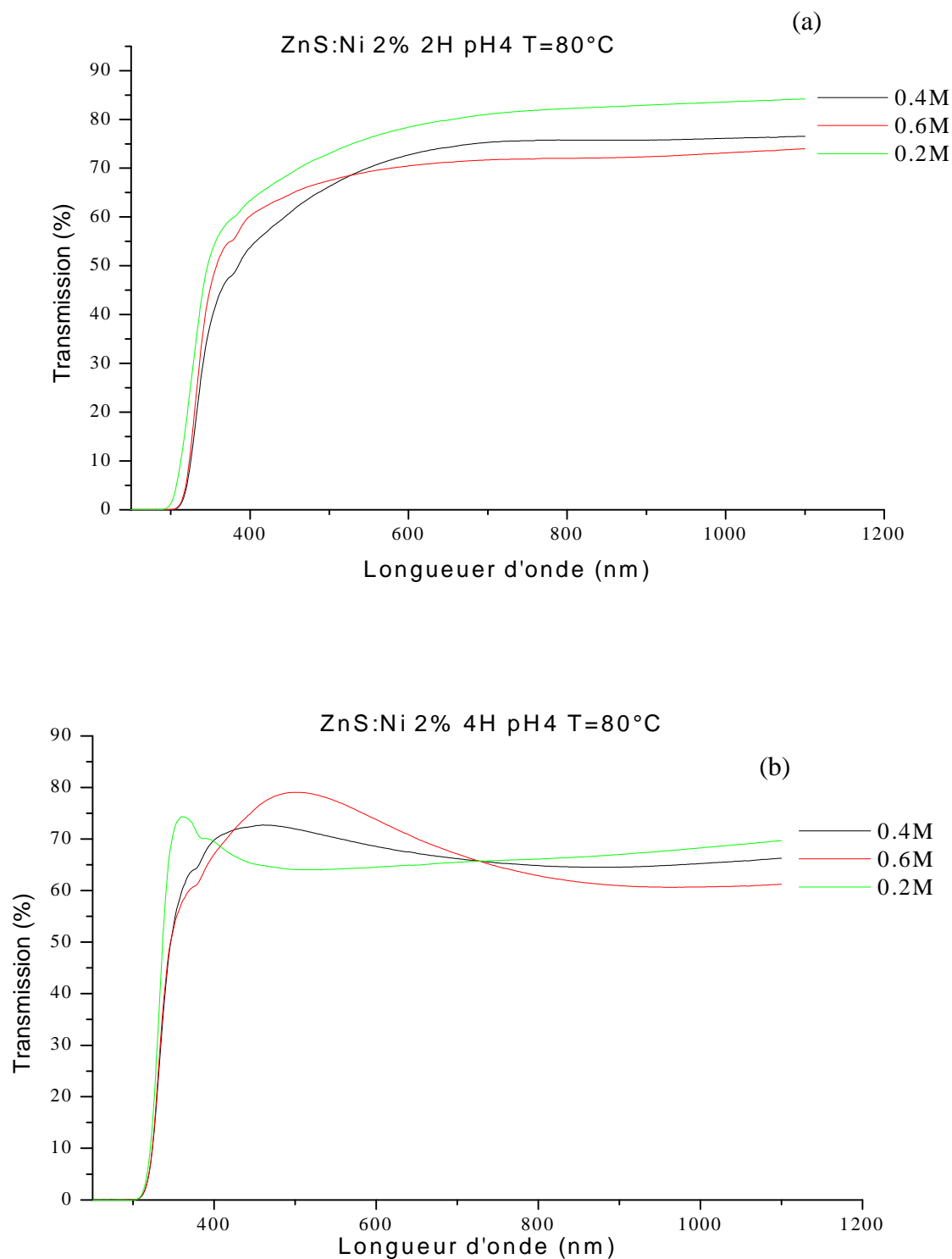


Fig.29 : Spectre de transmission de ZnS :Ni 2% déposé à pH=4, pendant 2 et 4h à 80°C, avec respectivement 0,2M ; 0,4M et 0,6M de concentration d'acétate de zinc.

Les spectres ont même allure. Dans le domaine du visible, il est préférable de travailler avec une concentration d'acétate de zinc 0,4M (2h) ou 0,6 M (4h), vu que ces dernières donnent les meilleures

transmittance 75 et 79,50 % respectivement. Les spectres montrent une brusque augmentation de la transmittance à partir de 300nm pour toutes les concentrations.

f. Influence de la concentration de l'EDTA

La figure 30 suivante montre l'influence de la concentration d'EDTA sur la transmission de la composition ZnS :Ni 2% déposée à pH=4 pendant 2h (a) et 4h (b).

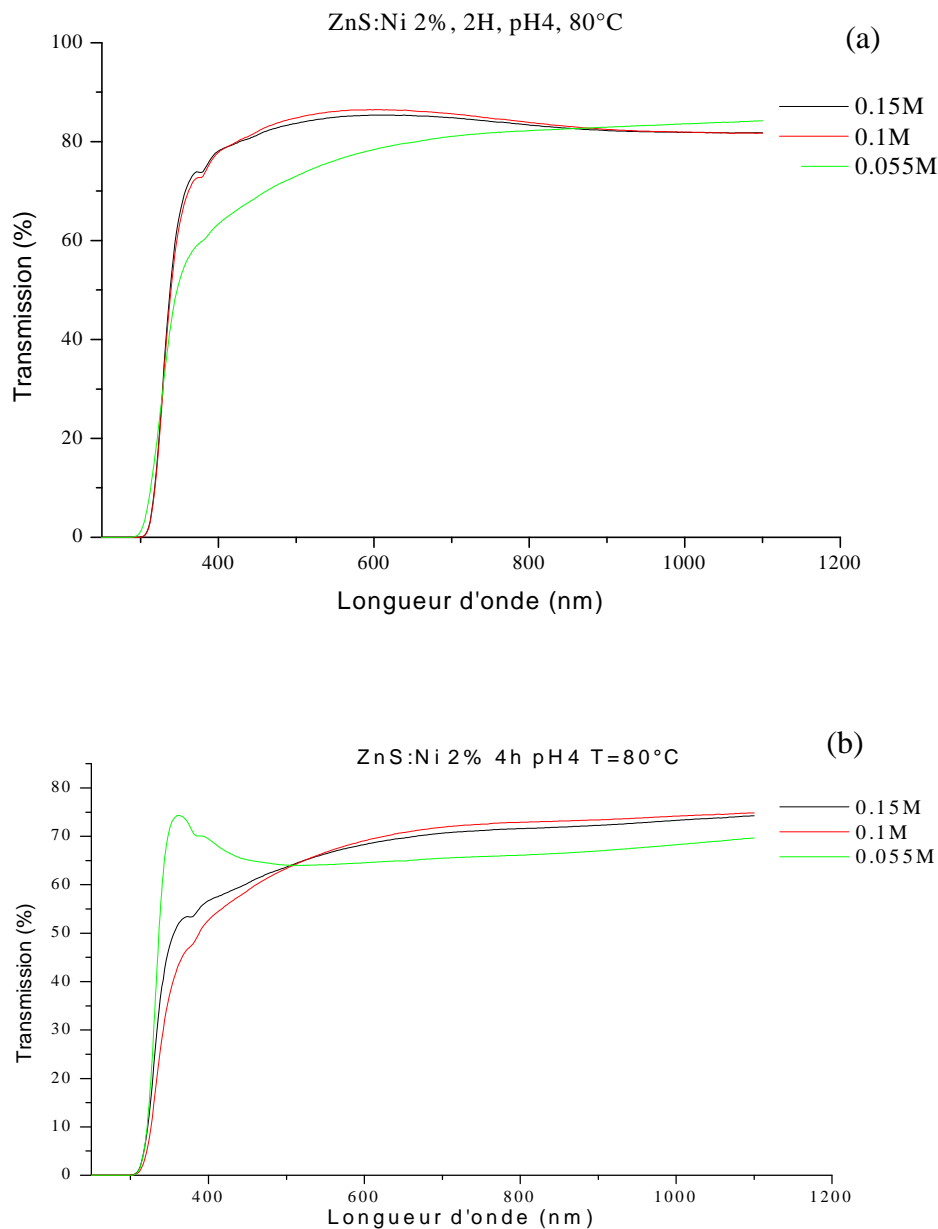
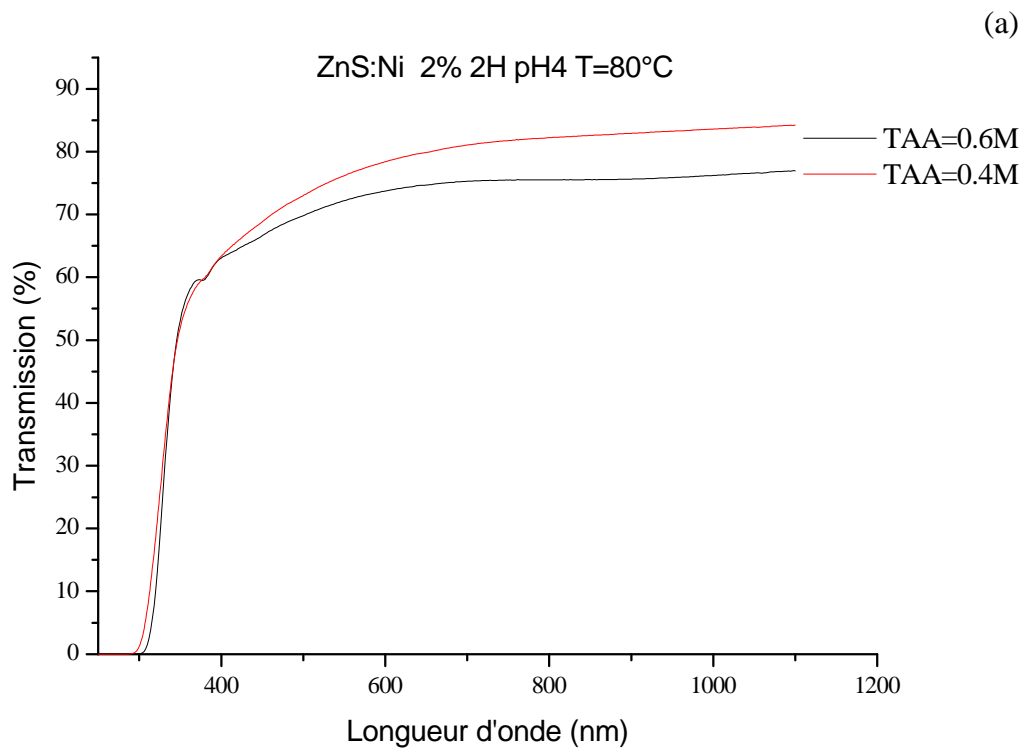


Fig.30 : Spectre de transmission de ZnS:Ni 2% déposé à pH=4, pendant 2 et 4H à 80°C, avec respectivement 0,055M ; 0,1M et 0,15M de concentration d'EDTA.

Dans les spectres ZnS:Ni 2% 2h et 4h on voit que pour les concentrations en EDTA 0,1 et 0,15M l'allure est quasiment identique et donne les meilleures valeurs de transmission dans tout le domaine de longueur d'onde.

g. Influence de la concentration du TAA

La figure 31 suivante présente l'influence de la concentration du TAA sur la transmission de la couche ZnS:Ni 2% pendant 2 (a) et 4h (a).



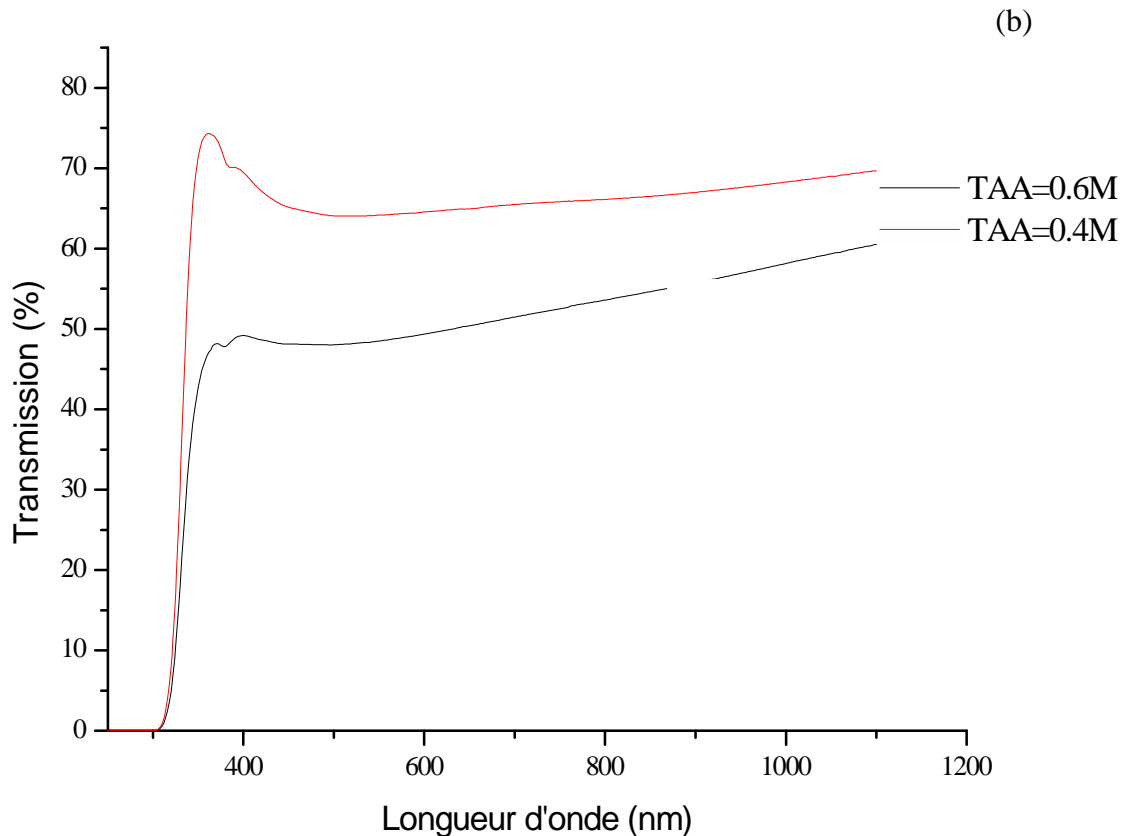


Fig.31 : Spectre de transmission de ZnS :Ni 2% déposé à pH=4, pendant 2h(a) et 4h(b) à 80°C, avec respectivement 0,4M et 0,6M de concentration du TAA.

Pour la figure 31 (a) et (b), on constate que dans le domaine du visible, la meilleure transmittance est donnée par la concentration du TAA (0,6M) pour des longueurs d'onde supérieures à 800 nm. A 2h, l'effet est inversé, la meilleure transmittance est obtenue par la concentration 0,4M (80,12%). On note un pic d'absorption à 525 nm pour l'échantillon déposé pendant 4h à 0.4M TAA.

III.4. Analyse Infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

L'analyse IR est une étude spectrale permettant l'identification des groupements fonctionnels présents dans les échantillons. Les spectres IR sont obtenus par balayage systématique, et chaque fréquence absorbée caractérise le type de vibration de chaque liaison. La figure32 montre les spectres IR des couches minces ZnS :Ni 2 à 10% déposées à pH4

pendant 2h à 80°C. La figure 33 représente les spectres FTIR des couches minces de ZnS :Ni 2% déposées à pH=4 pendant 2h et à différentes températures.

Les spectres IR ont même allure, On observe une activité entre 550 et 1960 cm^{-1} pour tout les échantillons ZnS :Ni 2% pendant 2h, les bandes d'absorption 1960, 1466, 930, 746, 630, 683 cm^{-1} correspondent respectivement à la vibration d'étirement C-H, la vibration d'étirement de la liaison C=O (acétate), la vibration d'étirement de la liaison C-C, la vibration d'étirement C-S.

Les bandes 617, 630, 683 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations d'étirement de ZnS. Entre 1650 et 1960 cm^{-1} , ces bandes correspondent à la formation des microstructures de ZnS et ZnS dopé nickel. Le domaine d'activité de nos échantillons concorde avec celui trouvé dans littérature [61].

Le pic caractéristique de ZnS apparait pour toutes les compositions entre 612 et 620 cm^{-1} . La bande est très forte et intense pour la composition 2%. A 10%, le pic Zn-S disparaît pratiquement, ceci est probablement dû à la limite de substitution de ZnS-Ni.

Le spectre correspondant à ZnS pur présente un seul pic d'absorption à 614 cm^{-1} , tandis que pour les compositions x= 2, 4, 6 et 8% la bande d'absorption de ZnS est composée de 2 pics, l'un correspond à la liaison Zn-S, l'autre à Zn-S-Ni.

La figure 33 donne les spectres IR de la composition 0,98 ZnS-0,02 Ni élaborée à différentes températures. On retrouve les mêmes bandes d'absorption que celles de la figure 32.

On observe la diminution de la bande caractéristique de ZnS avec l'augmentation de la température.

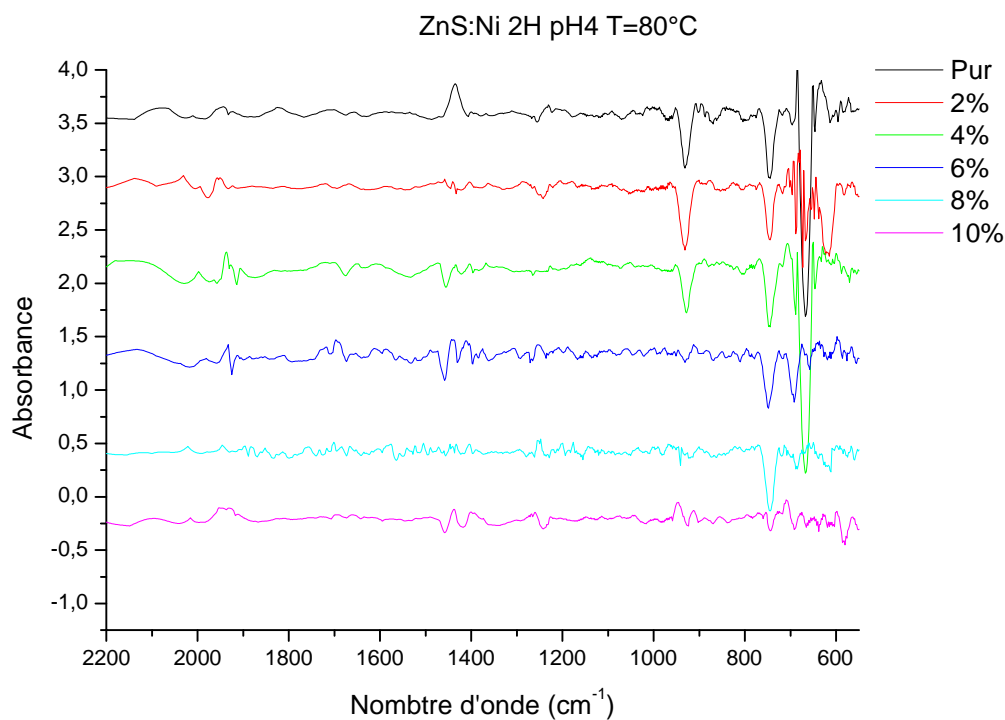


Fig.32 : Spectre IR de ZnS dopé Ni (2-10%) avec pH 4, pendant 2H à 80°C.

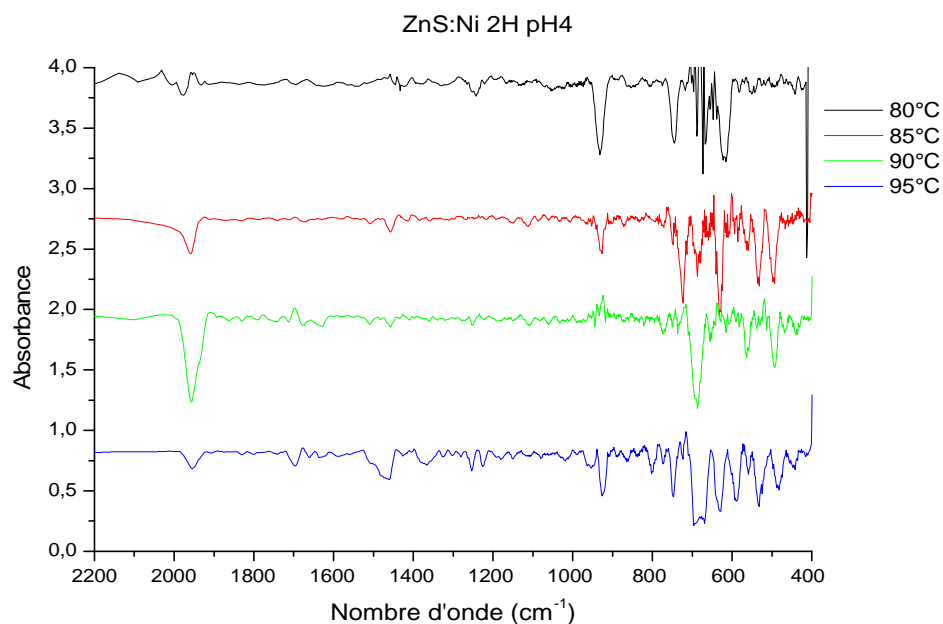


Fig.33: Spectre IR de ZnS dopé nickel 2% avec pH 4, pendant 2H à 80, 85, 90 et 95°C.

CONCLUSION

L'objectif principale de notre travail était d'élaborer par la méthode de croissance par bain chimique (CBD) des couches minces du sulfure de zinc (ZnS) dopées par le Nickel (Ni). Des caractérisations structurales et optiques ont été effectuées afin d'évaluer la qualité du dépôt et déterminer les facteurs optimums d'élaboration de ces dernières.

La diffraction des rayons X et la microscopie électronique à balayage ont pour but d'évaluer la cristallinité et la morphologie de nos échantillons pour connaître les phases en présence et la taille des grains. L'étude des propriétés optiques a été réalisée par spectroscopie UV-Visible, pour déterminer la transmission et le gap des dépôts qu'on a réalisés. Pour déterminer les groupements fonctionnels présents dans nos différents échantillons on a eu recours à la spectroscopie Infrarouge.

L'analyse par diffraction des rayons X pour les différentes compositions n'a pu être réalisée que sur quelques échantillons. Malheureusement, aucune phase n'a pu être identifiée et les pics de diffraction caractéristiques de ZnS sont noyés dans la phase amorphe.

La microscopie électronique à balayage nous confirme la présence de ZnS-Ni. Les micrographies montrent que les dépôts sont plus ou moins denses et homogènes. Les échantillons sont purs et aucune seconde phase n'est observée. Les grains nanométriques sont sphériques ou semi-sphérique (nanosphères). La taille des grains augmente avec la composition et diminue avec l'augmentation du pH.

La spectroscopie UV-Visible nous a permis de connaître les facteurs optimums pour l'élaboration des couches minces de Zn-S-Ni. Pour les compositions celles à 2% donne la meilleure valeur de transmission qui atteint les 73,8% dans le domaine du visible. La température optimale pour obtenir les meilleurs résultats c'est 80°C car la transmission peut atteindre les 84,28% dans le visible. Le pH convenable est le pH4 qui atteint les 84,4% de transmittance. Le temps de dépôt qui donne la bonne transmittance c'est 2h en atteignant une valeur de 83,88%. Le calcul du gap optique nous a donné des valeurs logiques, par exemple l'augmentation de la température et le temps de dépôt diminue le gap. Globalement la variation de la composition n'a pas une grande influence sur ce dernier. L'augmentation du pH entraîne une augmentation du gap optique.

La spectroscopie infrarouge nous donne la bande d'absorption du sulfure de zinc qui est entre $610\text{-}634\text{ cm}^{-1}$. Le pic d'absorption de ZnS varie avec la variation des facteurs d'élaboration de ces couches minces, le spectre à 2% 2h 80°C pH4 nous donne le meilleur pic d'absorption en intensité situé à 614 cm^{-1} et confirme ainsi que les facteurs optimaux pour réaliser le dépôt des couches minces de Zn-S-Ni de meilleur qualité sont 2% en composition pH4, 80°C , 2h.

Tableau.3 : Variation des énergies de gap (eV) en fonction de la température

Composition	Temps de dépôt Température	Gap (eV)			
		80°C	85°C	90°C	95°C
2 %	2H	3,62	3,52	3,56	3,50
	4H	3,58	3,46	3,44	3,40

Tableau.4 : Variation des énergies de gap (eV) en fonction du pH de la solution

composition	Temps de dépôt pH de la solution	Gap (eV)		
		pH2	pH4	pH6
2 %	2H	3,18	3,52	3,63
	4H	3,11	3,57	3,55

Tableau.5 : Variation des énergies de gap (eV) en fonction de la concentration des dopants

Composition		0%	2%	4%	6%	8%	10%
Gap Optique (eV)	2H	3,34	3,40	3,34	3,34	3,34	3,34
	4H	3,34	3,62	3,46	3,48	3,53	3,58

Tableau.6 : Variation des énergies de gap (eV) en fonction du temps de dépôt.

Temps de dépôt	Composition	
	2 %	10 %
	Gap (eV)	Gap (eV)
2H	3,61	3,53
4H	3,57	3,50
6H	3,33	3,47
8H	3,27	3,39

Références bibliographiques

- [1] J. P. Borah, J. Barman, K.C. Chalcogenide Letters Vol. 5, No. 9, September 2008, p.201-208.
- [2] K. Deepa, K.C. Preetha, K.V. Murali, A.C. Dhanya, A.J. Ragina, T.L. Remadevi, Optik 125 (2014) 5727–5732.
- [3] Jung-Yu Liao, Kuo-Chuan Ho, Solar Energy Materials and Solar Cells, Volume 86, Issue 2, 1 March 2005, Pages 229–241.
- [4] M. G. Sandoval-Paz, M. Sotelo-Lerma, A. Mendoza-Galvan, R. Ramirez-Bon. Thin Solid Films 515 (2007) 3356.
- [5] M. Ladar, P. Elisabeth-Jeanne, I. Allays and componds 434-435(2007) 697-700.
- [6] S. S. Kavar, B. H. Pawar. Journal mater sci Electro (2010) 21: 906 – 909.
- [7] Jun Young Choi, Kang-Jin Kim, Ji-Beom yoo, Donghwan Kim, solar energy vol. 64, Nos 1-3, (1998) 41.
- [8] M. S. Akhtar, M. A. Malik, Saira Riaz, Shahzad Naseem, Paul O'Brien, Materials Science in Semiconductor Processing 30 (2015) 292–297.
- [9] L.Wang, J.Dai, X.Liu, Z.Zhu, X.Huang, P.Wu, Ceramics International 38 (2012) 1873-1878.
- [10] P.U.Bhaskar, G.S. Babu, Y.B.Kumar, Y. Jayasree, V.S.Raja, Materials chemistry and physics 134 (2012) 1106-1112.
- [11] V. Dimitrova, J. Tate, Thin Solid Films 365 (2000) 134.
- [12] P.J. Dean, A.D. Pitt, M.S. Skolnick, P.J. Wright, B. Cockayne, J. Cryst. Growth 59 (1982) 301.
- [13] L.X. Sho, K.H. Hwang, Appl. Surf. Sci. 305 (2003) 212-213.
- [14] A. Antony, K.V. Murali, R. Manoj, M.K. Jayaraj, Mater. Chem. Phys. 90 (2005) 106.
- [15] H. Merzouk¹, S. Saoudi¹, A. Aksas¹, H. Hadidouche.
- [16] C. S. PATHAK*, P. K. PATHAK, P. KUMAR, M. K. MANDALa, Journal of Ovonic Research Vol. 8, No. 1, January - February 2012, p. 15 – 20.

- [17] Reza Sahraei*, Soraya Darafarin Journal of Luminescence 149 (2014) 170-175.
- [18] C. Pusher. Dingl. J, vol.190: p421, 1869.
- [19] G.Nabiyouni, R,Sahraei, M.Toghiany, M.H.Majles, K.Hedayati, Preparation and characterization of nano-structured ZnS thin films grown on glass and n-type si substrates using a new chemical bath deposition technique, 27(2001) 52.
- [20] F. Gode, C. Gümüs, M. Zor, journal of crystal growth 299(2007) 136-141.
- [21] N.Gopakumar, P.S.Anjana, P.K.Vidyadharan Pillai, chemical bath deposition and characterization of CdSe thin films for optoelectronic applications, J Mater Sci,45(2010)6653.
- [22] H.Lekiket, M.S.Aida* Material Science in Semiconductor Processing 16 (2013) 1753-1758.
- [23] Huan ke^{a,b}, Shwang Duo^{a,b,*}, Tingzhi Liu^{a,b,c,*}, Qi Suna, Chengxiang Ruanb, Xiaoyan Fei^b, Jilin Tan^b, Sheng Zhanb. Materials Science in Semiconductor Processing 18 (2014) 28-35.
- [24] H.Haddad, A.Chelouche*, D,Talantikite, H.Merzouk, F.Boudjouan,D.Djouadi, Thin solid films 589(2015)451-456.
- [25] Jun Liu, Aixiang Wei*, Yu Zhao, Journal of Alloys and compounds 588 (2014) 228-234.
- [26] K.Deepa^{a,b}, K.C.Preetha^{b,c},K.V.Murali^{b,d}, A.C.Dhanya^b, A.J.Ragina^{b,d}, T.L.Remadevi^{a,b}, Optik 125(2014) 5727-5732.
- [27]: http://michel.hubin.pagesperso-orange.fr/physique/couche/chap_pc1.htm
- [28] H.Fiad, l'étude de l'influence de l'orientation du silicium du recuit thermique sur la formation de siliciures de nickel, mémoire de magistère , université Mentouri Constantine(2009).
- [29] A.Bessaudou et C.Dibin, thèse de doctorat, université de limoge, 2005.
- [30] L.Smart, E.Moor, Introduction à la chimie du solide ed.Masson, Paris(1997).
- [31] J.M.Haussonne, Céramiques pour l'électronique et l'électrotechnique, ed.presses polytechniques et universitaire Romandes, Lausanne(2002).
- [32] S.M.Pawar, Bd metal chalcogenide and metal oxide thin films, Current applied physics 11(2001)117.
- [33] G. Kitaev, A. Uritskaya, S. Mokrushin Russ. J. Phys. Chem. 39, (1965) 1101.

- [34] C. Voss, Y. Chang, S. Subramanian, S. Ryu, T. Lee, C. Chang, *J. Electrochem. Soc.* 151 (2004) C 655.
- [35] p. Nair, J. Campos, M. Nair, *Semiconduc. Sci. Technol.*, 3 (1988) 134.
- [36] P. O. Brien, T. Saeed, *J. Cryst. Growth* 158 (1996) 497.
- [37] H.Zhang, X. Ma, D. yang, *Mater. Lett.* 58 (2003) 5.
- [38] A. Catalano, *Solar Energy Mater, Solar cells* 41/42 (1996) 205.
- [39] H. R. Mountinhou, R. G. Dhere, K. Ramanathan, P. Sheldom, L. L. Kazmerski, *Proc,25th IEEE photovoltaic Specialists Conf, Washington, DC, 1996, P, 945.*
- [40] P. Pholchan, M. Jones, T. Donnelly, P. Sallis, *Enveron. Sci. Technol.* (2008) 42 , 6141.
- [41] M. R. Ghezzar, F. Abdelmalek, M. Belhadj, N. Benderddouche, A. Addou, *Appl. Catal.B. Environ* (2007) 72 30.
- [42] X. D. Gau,X. M. Li, W. D. Yu, *Thin solid films* 468 (2004).
- [43] B. Bhaskarjyoti and Kalita P, *Journal of Physical Sciences Vol. 1(1), 2-5, February* (2013).
- [44] C.Kittel, *physique de l'état solide*, ed. Masson, France(2007).
- [45] J.J.Rousseau, *Cristallographie géométrique et radiocristallographie*, ed.Dunod,France(2000).
- [46] A.U.UBALE,V. S.SANGAWAR,and D K KULKARNI, *Bull. Mater. Sci*,Vol. 30, No. 2, April 2007, pp. 147–151.
- [47] X. Fung, T. Zai, U. K.Gaaantam, L. Li, L. Lu, Y. Bando, D. Golberg, *Prog. Matter.Sci.*56 176- 287 (2009).
- [48] Y.J. Hsiao, T.H. Meen, L.W. Ji, J.K. Tsai, Y.S. Wu, C.J. Huang, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 74 (2013) 1403–1407.
- [49] L.Wang, S. Huang, Y. Sun, *Applied surface science* 270 (2013) 178 - 183.
- [50] *Journal of Luminescence* 92 (2001) 73–78 Song Wei Lu a, Burtrand I. Lee a,* , Zhong Lin Wangb, Wusheng Tongc, Brent K. Wagnerc, Wounjhang Park c, Christopher J. Summers c
- [51] *Journal of luminescence* 130 (2010) 692-697 , Andrea Klausch a , Holger Althues b, Christian Schrage a, Paul Simon c, Adam Szatkowski d,Michael Bredol d, Dieter Adam e , Stefan Kaskel a,*

- [52] International Journal of Advanced Research in Science, Engineering and Technology Vol. 1, Issue 4 , November 2014, ISSN: 2350-0328
- [53] Fei-Peng Yu,¹ Sin-Liang Ou,¹ Pin-Chuan Yao,² Bing-Rui Wu,¹ and DongSing Wu^{1,2} , Journal of Nanomaterials Vol (2014), Article ID 594952, page7.
- [54] Z. Y. Zhong, E. S .Cho, Sanj. Kwon materials chemistry and physique 135 (2012) 287-292.
- [55] R. Sahraei, A. Dane shfar, A. Goudarzi, S. Abbasi, M. H. Maj les Ara, F.. Rahimi, T, Matter Sci, Matter Electron (2013) 24 : 260 -266.
- [56] R. D . Shannon. Central Research and Development Department, Experimental Station, E. I. Published in Acta Crystallographica. (1976). A32, Pages 751-767.
- [57] T. A. Kennedy, E. R. Glaser, P. B. Klein and R. N. Bhargova(1995) Phys. Lett. 74-236.
- [58] ZHOU Limei, XUE Yuzhi, LI Jianfeng, Journal of Environmental Sciences Supplement(2009) S76–S79.
- [59]: [https://fr.wikipedia.org/wiki/Dopage_\(semi-conducteur\)](https://fr.wikipedia.org/wiki/Dopage_(semi-conducteur))
- [60] reza sahraei, Journal of luminescence 149 (2014) 170-175.
- [61] S.Ummartyiotin, N.Bunnaka, J.Juntaro, M.Sainb, H.Manuspiyaa, Solid Sciences 14 (2012) 299 e304.
- [62] La classification périodique des éléments- la merveille fondamentale de l'univers 2^{ème} édition, Paul Depovere, p80.
- [63] Kittel, Charles, Introduction to Solid State Physics, Wiley, 1996 (ISBN 0-471-14286-7), p 449.
- [64] A U UBALE*, V S SANGAWAR and D K KULKARNI.Bull. Mater. Sci., Vol. 30, No. 2, April 2007, pp. 147–151. 5.
- [65] Huan Ke a, b, Shuwang Duo a,b, n, Tingzhi Liu a,b,c,n, Qi Sun a, Chengxiang Ruan b, Xiaoyan Fei b, Jilin Tan b, Sheng Zhan b, Material science in semi conductor processing 18 (2004) 28-35.
- [66] Sanjeev Kumar, Superlattices and microstructures 86 (2015) 522-558.
- [67] A. K. Das *, A. K. Buzarbaruah **, S. Bardaloi ***, International Journal of Scientific and Research Publications, Volume 3, Issue 6, June 2013.

