



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

## Mémoire de Master

Présenté par :

***NAIT SALEM Naima***

***GUETTAFI Fahima***

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

*Spécialité : Chimie des matériaux*

***Dépôt de couches minces, à taille de grains  
nanométriques, de ZnS et ZnS dopées Mn par la  
méthode CBD***

**Soutenu le : 22 Juin 2013**

**Devant le jury composé de :**

M <sup>me</sup> F. AHNIA	Enseignante	Présidente
M <sup>r</sup> S. OUHNIA	Maître de conférences	Examineur
M <sup>me</sup> N. AIT AHMED	Enseignante	Examinatrice
M <sup>me</sup> D. TALANTIKIT	Maître de conférences	Encadreur
M <sup>r</sup> H. MERZOUK	Maître de conférences	Co- encadreur

**2012-2013**

## *Remerciement*

*Ce fut pour nous une grande chance de pouvoir préparer ce mémoire de master. Notre travail a été effectué à l'université de Bejaia, l'élaboration des couches mince a été faite dans les laboratoires du département de chimie situés au bloc de génie des procédés.*

*Nous exprimons toute notre gratitude à madame D.TOUATI, maitre de conférences A à l'université A.MIRA de Béjaia, car elle a été un excellent encadreur, elle a été toujours disponible et très ouverte à toutes les discussions. Nous lui devons beaucoup pour la confiance et la considération qu'elle nous a toujours octroyé.*

*Nous adressons nos remerciements les plus sincères à Monsieur H.MERZOUK maitre de conférence B à l'université A.MIRA de Béjaia, pour le thème qu'il nous a proposé et pour sa disponibilité et son aide.*

*Nous tenons à remercier également madame F.Ahniya, enseignante à l'Université A.MIRA de Béjaia, de nous avoir fait l'honneur de présider le jury. Je remercie monsieur S. Ouhnia, maitre de conférences A à l'université A. MIRA de Béjaia et Madame Ait Ahmed maitre assistante A à l'Université de Bejaia, de nous avoir fait l'honneur d'accepter d'examiner ce travail.*

*Nous voudrions associer à nos remerciements toutes les personnes qui nous ont aidé en mettant à notre disposition les produits chimiques, le matériel et les appareillages dont nous avons besoin et sans qui ce travail n'aurait pas pu aboutir :*

*Monsieur H. SIFAOU, chef de département de chimie à l'Université de Béjaia et monsieur B.*

*BENMERAD vice doyen de la faculté des sciences exactes.*

*Monsieur H. BENIDIRI, responsable du diffractomètre a rayon X.*

*Toutes les techniciennes de laboratoire du département de chimie pour leur disponibilité et leur gentillesse  
La responsable de spectromètre infrarouge.*

*Sans oublier Messieurs W.OUDIHA et AMROUCHE de l'université de Tizi-ouzou pour les analyses du MEB.*

*Enfin, nombreuses sont les personnes que nous n'avons pas citées et que nous voudrions remercier pour leur contribution à la réalisation de ce travail.*

# Sommaire

Introduction generale .....	Erreur ! Signet non défini.
I .1. Historique des nanomatériaux.....	Erreur ! Signet non défini.
I.2. Quelques définitions .....	Erreur ! Signet non défini.
I.2.1. Nano-objets.....	Erreur ! Signet non défini.
I.2.2. Nanomatériaux.....	Erreur ! Signet non défini.
I.2.3. Nanosciences.....	4
I.2.4. Nanotechnologies.....	Erreur ! Signet non défini.
I.2.5. Nano cristaux.....	Erreur ! Signet non défini.
I.3. Classification des nanomatériaux.....	Erreur ! Signet non défini.
I.4. Propriétés des nanomatériaux.....	Erreur ! Signet non défini.
I.5. Quelques applications [21].....	Erreur ! Signet non défini.
I.6. les approches Top-Down et Bottom-Up.....	Erreur ! Signet non défini.
I.7. Définition d'une couche mince .....	Erreur ! Signet non défini.
I.8. Principe de dépôt des couches minces .....	Erreur ! Signet non défini.
I.9. Mécanisme de formation d'une couche mince.....	Erreur ! Signet non défini.
II.1. Introduction.....	Erreur ! Signet non défini.
II.2. Méthodes physiques .....	Erreur ! Signet non défini.
II.2.1. Pulvérisation cathodique.....	Erreur ! Signet non défini.
II.2.2. Ablation laser.....	Erreur ! Signet non défini.
II.2.3. Epitaxie par jet moléculaire.....	Erreur ! Signet non défini.
II.2.4. Dépôt par évaporation .....	Erreur ! Signet non défini.
II.3. Méthodes chimiques.....	Erreur ! Signet non défini.
II.3.1. Spray pyrolyse .....	Erreur ! Signet non défini.
II.3.2. Dépôt en phase vapeur chimique ("CVD") .....	Erreur ! Signet non défini.
II.3.3. Méthode sol gel.....	Erreur ! Signet non défini.
II.3.4. Technique de dépôt par bain chimique « chemical bath deposition (CBD) ».....	Erreur ! Signet non défini.
II.3.4.1. Historique de la CBD.....	Erreur ! Signet non défini.
II.3.4.2. Principe du dépôt chimique .....	Erreur ! Signet non défini.
II.3.4.3. Les avantages de la méthode CBD .....	Erreur ! Signet non défini.

III.1. Introduction sur les semi-conducteurs : .....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
III.2. Structure électronique d'un semi-conducteur.....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
III.3. Les différents matériaux semi-conducteurs.....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
III.4. Dopage des semi-conducteurs .....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
III.5. Les semi-conducteurs II-VI .....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
III.6. Le sulfure de zinc.....	25
III.6.1. Introduction.....	25
III.6.2. Les propriétés de ZnS .....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
III.6.2.1. Propriétés électriques de ZnS.....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
III.6.2.2. Propriétés optiques de ZnS .....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
III.6.2.3. Propriétés cristallographiques .....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
III.7. Différents types de défauts dans le ZnS [48,49] .....	29
IV.1. Introduction, .....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
IV.2. Diffractométrie de rayons X (DRX).....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
IV.3. Ultraviolet et le visible (UV-Visible) .....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
IV.4. La microscopie électronique à balayage MEB .....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
IV.5. Spectroscopie Infrarouge.....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
IV.6. Spectroscopie Raman.....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
V.1. Introduction .....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
V.2. Elaboration de couches minces par dépôt en bain chimique (chemical bath deposition ou CBD) .....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
V.3. Paramètres ajustables.....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
V.4. Réalisation expérimentale de dépôts .....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
V.4.1. Préparation des solutions .....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
V.4.2. Préparation de substrats.....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
V.4.2.1. Choix du substrat de dépôt.....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
V.4.2.2. Lavage des lames :.....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
V.4.3. protocoles expérimentaux de dépôt.....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
V.4.3.1. Protocole expérimental 1.....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
V.4.3.2. Protocole expérimental 2.....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
A. Synthèse de ZnS pur.....	46
B. Synthèse de ZnS:Mn.....	46
V.5. Mécanisme de dépôt chimique.....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>

V.6. Techniques de caractérisation .....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
V.6.1. Conditions d'analyses de nos échantillons par DRX.....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
V.6.2. Condition d'analyse par Spectroscopie UV-Visible .....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
V.6.3. Condition d'analyse par microscopie électronique à balayage(MEB) .....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
V.6.4. Condition d'analyse par IR .....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
VI.1. Echantillon réalisé par le premier protocole expérimental .....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
VI.1.1. Analyse structurale .....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
VI.1.1.1. Influence du pH .....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
VI.1.1.2. Influence de la température .....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
VI.1.2. Les propriétés optiques.....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
VI.1.2.1. Mesure de la transmittance .....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
VI.1.2.2. Mesure de l'énergie du gap .....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
VI.2. Echantillons réalisés par le deuxième protocole expérimental.....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
VI.2.1. Synthèse de ZnS pur .....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
VI.2.1.1. Analyse structurale .....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
VI.2.1.2. Mesure de la transmittance.....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
VI.2.2. Synthèse de ZnS : Mn .....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
VI.2.2.1. Analyse structurale .....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
VI.2.2.2. Mesure des transmittances et des énergies du gap .....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
VI.2.2.3. Analyse infrarouge des poudres de ZnS.....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
Conclusion générale .....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>

# INTRODUCTION

### **Introduction générale**

La recherche scientifique et le développement industriel ont ouvert les voies de la miniaturisation menant à la naissance des disciplines de la nanoscience et de la nanotechnologie. Ces dernières forment des domaines de recherches fondamentales, susceptibles de donner lieu à de nombreuses applications. Elles représentent aussi des thèmes fédérateurs ou se retrouvent et s'unissent la physique, la chimie et la biologie.

Une bonne partie des nanocristaux de semi-conducteurs a été le sujet d'études théoriques et expérimentales. Ces études menées au cours de ces dernières années sur les applications des semi-conducteurs manifestent une tendance générale à la miniaturisation. Les couches minces présentent, en ce sens, un intérêt particulier dans la mesure où elles permettent d'allier une économie de matière et d'encombrement à une grande souplesse d'emploi.

Des efforts importants ont été accomplis dans le domaine des couches minces du sulfure de zinc, qui est un semi-conducteur de large gap, par conséquent transparent [1-3]. Le ZnS présente un ensemble de propriétés qui permettent son utilisation dans un certain nombre d'applications, optique, optoélectronique [1-6]. Ceci a été rendu possible grâce aux nombreuses recherches effectuées sur les procédés de déposition des couches minces [7-10].

Notre travail a été fait dans le but d'étudier les propriétés optiques de ZnS et de les améliorer. Pour cela on a élaboré plusieurs couches minces de ZnS et ZnS dopé Mn en faisant varier plusieurs paramètres.

La deuxième partie de notre travail a consisté à caractériser tous les dépôts par analyse de diffraction X (DRX) et par microscopie électronique à balayage (MEB).

Les propriétés optiques ont été déterminées par une analyse UV-Visible. La spectroscopie infrarouge a été utilisée pour vérifier la présence de ZnS et Mn dans le matériau.

# CHAPITRE I



### **I.1. Historique des nanomatériaux**

Depuis longtemps, les scientifiques rêvaient de manipuler les atomes. En 1959, Richard FEYNMAN exprime l'idée que, si on pouvait manipuler la matière à l'échelle nanométrique, de nombreuses applications en sortiraient. Cela devient réalité dans les années 1980, l'invention de microscope à effet tunnel (STM). Une étape supplémentaire est franchie en 1990, lorsque D.EIGLER et E.SCHWEIZER réussissent à déplacer des atomes de xénon un par un et à les arranger sur une surface de nickel pour dessiner le signe IBM (International Business Machine). Il devient ainsi possible de manipuler la matière atome par atome. C'est le point de départ d'un nouveau domaine d'activités : les nanotechnologies.

Enfin en 1991, S.IJIMA découvre les nanotubes de carbone qui sont des éléments incontournables des nanotechnologies. A partir de ce moment, jusqu'en 1996, les nanosciences sont reléguées titre de « science-fiction » car les applications ne sont pas publiquement connues. en 1998, il a créé le « Interagency Working groupe » en nanotechnologie, qui deviendra plus tard en 2000 le NNI, National Nanotechnology Initiative, ce qui marque le début de l'ère des nanosciences [11,12].

### **I.2. Quelques définitions**

#### **I.2.1. Nano-objets**

Ce sont de simples produits chimiques (molécule, complexe métallique, cluster...) mais qui sont spécifiquement synthétisés en vue d'une propriété bien définie (optique, magnétique, électrique, mécanique...) et doivent comporter les fonctions chimiques qui permettent de les transformer en nanomatériaux [13]. On distingue trois grandes classes : les nanoparticules, les nanofibres et les nanofilms [14].

#### **I.2.2. Nanomatériaux**

Ils sont avant tout des matériaux qui se différencient uniquement par leurs conceptions et leurs préparations à l'échelle nanométrique et qui résultent de l'assemblage des entités chimiques élémentaires appelées nano-objets [13].

#### **I.2.3. Nanosciences**

Sont définies comme l'ensemble des études concernant des nano-objets et la transformation de ces derniers en nouvelles formes de la matière : les nanomatériaux [13,15].

### **I.2.4. Nanotechnologies**

Nécessitent la maîtrise de l'infiniment petit. Leur fabrication est de mieux en mieux contrôlée ainsi que des outils et des techniques qui permettent de structurer la matière au niveau atomique, moléculaire et supramoléculaire [11,15].

### **I.2.5. Nanocristaux**

Ce sont des agrégats d'atomes, contenant quelques dizaines à plusieurs milliers d'atomes, ils constituent des entités intermédiaires entre les molécules, dont ils tiennent les effets quantiques et les cristaux massifs dont ils tiennent la structure atomique. Sachant que le nombre d'atomes en surface n'est pas négligeable par rapport au nombre d'atomes présents dans le cœur de la particule.

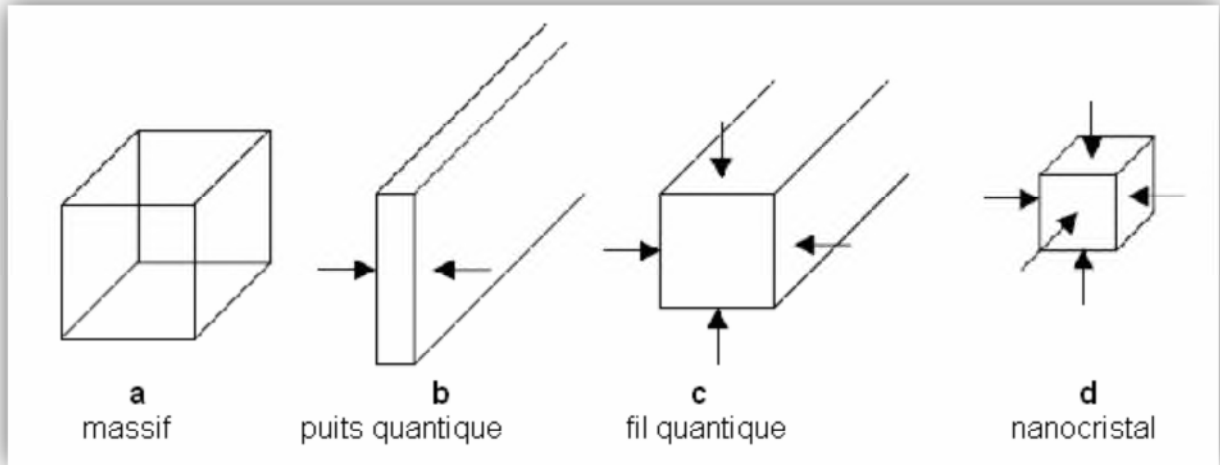
Ce rapport, atomes en surface / atomes dans le volume, est d'autant plus grand que la taille diminue [16].

## **I.3. Classification des nanomatériaux**

Les dimensions recherchées dans ces matériaux sont en général inférieures à 100 nm, car c'est dans cette gamme dimensionnelle que diverses propriétés commencent à évoluer de manière significative en raison d'un certain nombre d'effets de confinement [17].

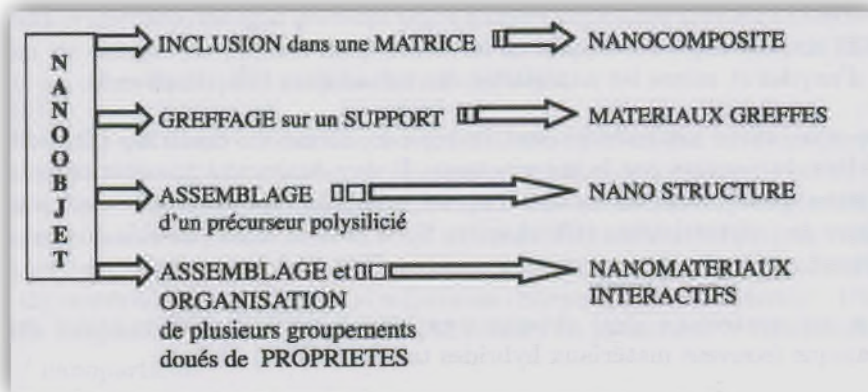
Ces milieux confinés sont généralement regroupés, suivant la dimension du confinement spatial des électrons dans la structure, en trois classes (figure 1):

- les films minces : dans le cas où le confinement est unidirectionnel, on obtient une structure dite à deux dimensions (2D), appelée puits quantique (fig.1.b).
- les nanotubes : dont le confinement spatial est réalisé sur deux dimensions, structure à une dimension (1D), appelés fils quantiques (fig.1.c).
- les boîtes quantiques: dont le confinement est à trois dimensions, structure dite à zéro dimension, appelée nanocristaux (fig.1.d) [18,19].



**Fig.1.** a- cristal massif (3D), b- confinement sur une dimension (2D), c- confinement sur deux dimensions (1D), d- confinement sur trois dimensions (0D) [18].

Il existe quatre types de nanomatériaux qui se différencient par le mode d'assemblage des nano\_objets dans la matrice : les composites, les nanomatériaux greffés, les nanostructures et les nanomatériaux interactifs comme s'est montré dans la figure ci-dessous :



**Fig.2.** Présentation schématique des différents matériaux actuellement existants [13].

#### I.4. Propriétés des nanomatériaux

Lorsque la taille du matériau diminue pour arriver dans la gamme nanométrique, la proportion d'atomes de surface n'est plus négligeable. L'énergie de surface devient

progressivement une contribution prépondérante dans l'énergie totale du matériau et ses propriétés sont modifiées par rapport à celles du matériau à l'état massif.

Ces nouvelles propriétés dépendent alors des caractéristiques propres des nanomatériaux (taille, forme, ...), de son environnement (matrice, autres nano-objets, ...) et de son couplage avec son environnement (transferts d'énergie et de charge à l'interface par exemple).

Il existe donc un domaine de taille, intermédiaire entre celui des molécules et celui des matériaux massifs, dans lequel peuvent apparaître de nouvelles propriétés physiques qui pourraient être mises à profit dans les applications technologiques. La taille étant un paramètre que l'on peut contrôler en faisant varier les paramètres de synthèse [20].

### I.5. Quelques applications [21]

**Tableau 1** : Quelques applications des nanomatériaux.

Électronique et communication	<ul style="list-style-type: none"><li>. Mémoires hautes densités</li><li>. Processeurs miniaturisés.</li><li>. Technologies sans fil.</li><li>. Écrans plats</li></ul>
Chimie et matériaux	<ul style="list-style-type: none"><li>. Vitres autonettoyantes</li><li>. Textiles antibactériens et ultra-résistants</li><li>. Isolation thermique</li></ul>
Automobile et aéronautique.	<ul style="list-style-type: none"><li>. Matériaux renforcés et plus légers</li><li>. Peintures anti-rayures/salissures/corrosion</li><li>. Aditifs pour diesel permettant une meilleure combustion</li><li>. Pneumatique plus durable et recyclable</li></ul>
Cosmétiques	<ul style="list-style-type: none"><li>. Crèmes solaires transparentes</li><li>. Rouge à lèvres meilleure tenue</li></ul>

## I.6. les approches Top-Down et Bottom-Up

Bottom-Up est une approche dans laquelle le nanomatériau qui représente l'objectif à atteindre résulte de l'assemblage d'entités chimiques élémentaires. Elle fait appel à des procédés d'élaboration principalement physiques et chimiques. Une approche symétrique dite Top-Down est à l'heure actuelle, la plus importante sur le plan économique parce qu'elle est essentiellement basée sur une démarche technologique de miniaturisation. Les structures sont ainsi graduellement sous dimensionnées jusqu'à atteindre des proportions nanométriques. Cette approche fait appel à des procédés principalement mécaniques [13, 22, 23].

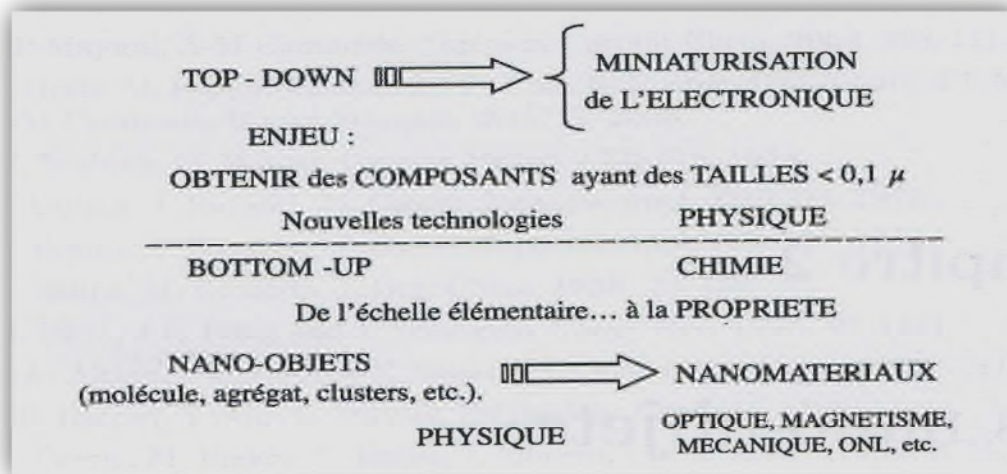


Fig.3. Représentation schématique des deux approches constituant les nanosciences [13].

## I.7. Définition d'une couche mince

Une couche mince d'un matériau est obtenue par la réduction de son épaisseur à l'échelle nanométrique. Cette 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 : isolant amorphe comme le verre, ou un substrat monocristallin comme le silicium et la nature du substrat influe aussi très fortement sur les propriétés structurales de la couche [13,24]

Dans un matériau massif, on néglige généralement le rôle des limites (les surfaces) dans les propriétés, mais pour une couche mince ce sont au contraire les effets-là qui sont prépondérants, plus l'épaisseur est faible, plus cet effet de bidirectionnalité est prononcé.

Inversement lorsque l'épaisseur d'une couche mince dépasse un certain seuil, l'effet d'épaisseur devient minime et le matériau retrouve ses propriétés à l'état massif [22].

### **I.8. Principe de dépôt des couches minces**

La formation de la couche mince peut se faire en trois étapes principales qui peuvent être séparées ou superposées suivant le procédé :

- 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, gaz, ou le vide.

La préparation de substrat est souvent une étape très importante pour les dépôts de couche mince afin d'obtenir une bonne adhésion [13,25].

### **I.9. Mécanisme de formation d'une couche mince**

La formation d'une couche mince s'effectue par une combinaison de processus de nucléation et de croissance. Les espèces au moment de l'impact sur le substrat sont absorbées physiquement sur la surface du substrat. Au début les espèces absorbées ne sont pas en équilibre thermodynamique avec le substrat et se déplacent sur sa surface. Pendant ces déplacements et lorsqu'elles arrivent dans des sites favorables, elles créent des amas qu'on appelle îlot ou noyau. Ces derniers se développent jusqu'à ce qu'ils atteignent une taille stable. Dans ce cas on dit que le seuil de nucléation a été franchi.

L'étape suivante 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 ou des canaux de faibles dimensions entre elles.

Dans cette étape, la structure de la couche passe du type discontinu au type poreux. Peu à peu la couche continue à se former lorsque les trous et les canaux se remplissent.

Selon les paramètres thermodynamiques du dépôt et de la surface du substrat, les étapes de nucléation et de croissance d'îlots peuvent être décrites comme étant [11].

- De type îlos (appelé Volmer-Weber).

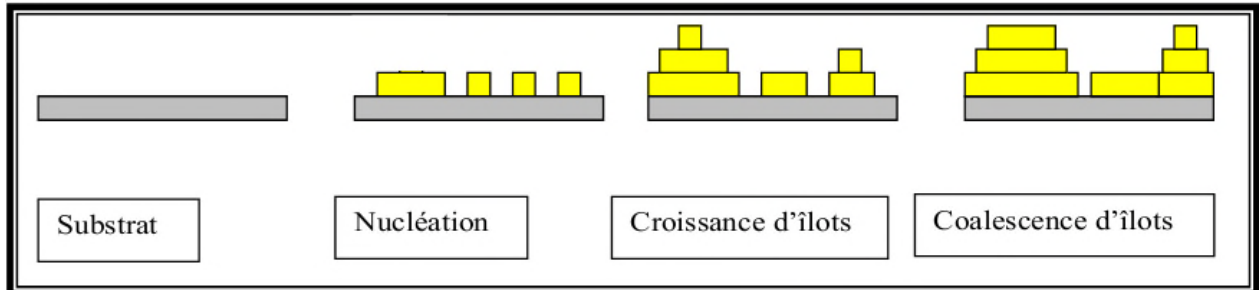


Fig.4. Mode de croissance multicouches, ou Volmer-Weber [24].

- De type couche (appelé Franc-Van der Merwe).

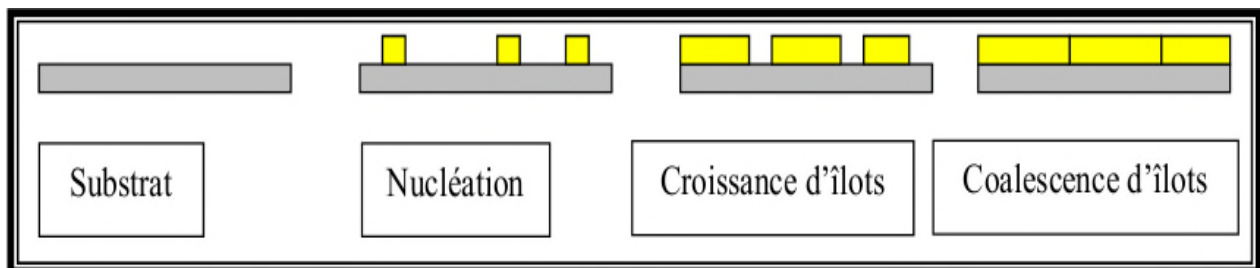


Fig.5. Mode de croissance couche par couche, ou Franck-Van den Meer [24].

- De type mixte (appelé Stranski-Krastanov).

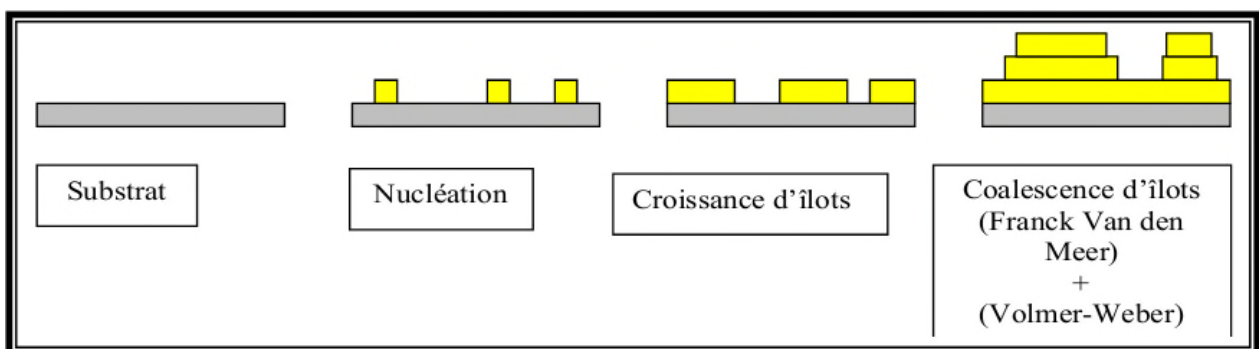


Fig.6. Mode de croissance Stranski-Krastanov [24].

# CHAPITRE II



## II.1. Introduction

Les techniques permettant de produire des matériaux en couches minces sont très nombreuses, la nature de ces matériaux ne fait que se multiplier : isolants, semi-conducteurs, carbures, polymères, supraconducteurs, leurs applications s'étendant sur plusieurs disciplines: microélectronique, optique, mécanique, chimie biomédical.... En plus, le développement d'un grand nombre de techniques d'analyse des surfaces, le contrôle de plus en plus précis des paramètres intervenant sur le dépôt et une meilleure compréhension des processus de croissance des matériaux en couches minces a favorisé le développement industriel de ces matériaux.

On peut classer les techniques de dépôts en méthodes physiques et méthodes chimiques.

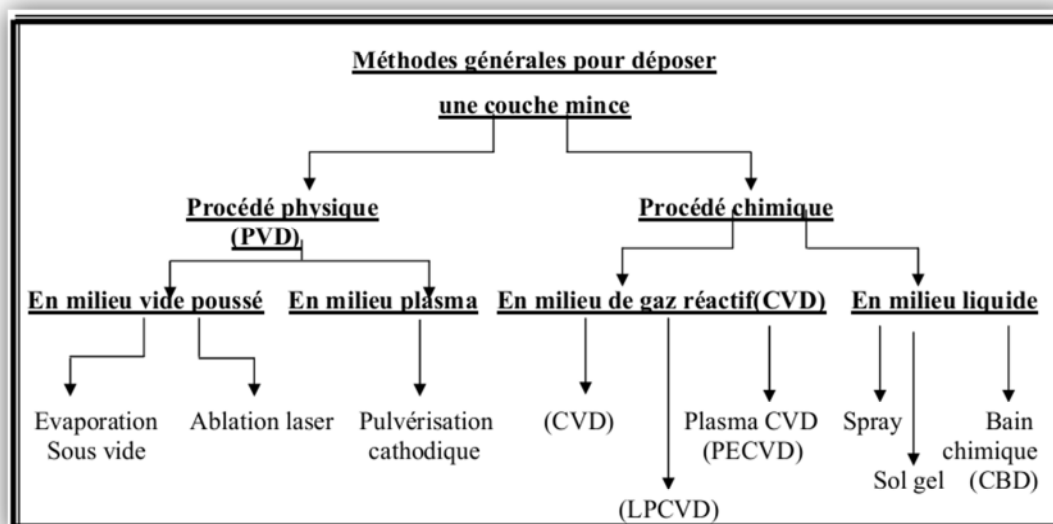


Fig.7. Schéma de la classification des procédés de dépôt de couches minces [24].

## II.2. Méthodes physiques

### II.2.1. Pulvérisation cathodique

La pulvérisation ionique est l'arrachement des ions ou des atomes qui constituent un matériau (cible) en le bombardant par des ions, cette méthode permet d'obtenir des couches très minces de nanocristaux avec une bonne qualité cristalline [26]. Elle permet aussi le dopage de tous les types de matériaux (simple ou composé, réfractaire ou non, conducteur ou diélectrique) [27].

C'est une technique qui conduit à une meilleure adhérence de dépôt, elle est largement utilisée dans le domaine de l'optique [25].

La figure 8 présente le principe de la pulvérisation

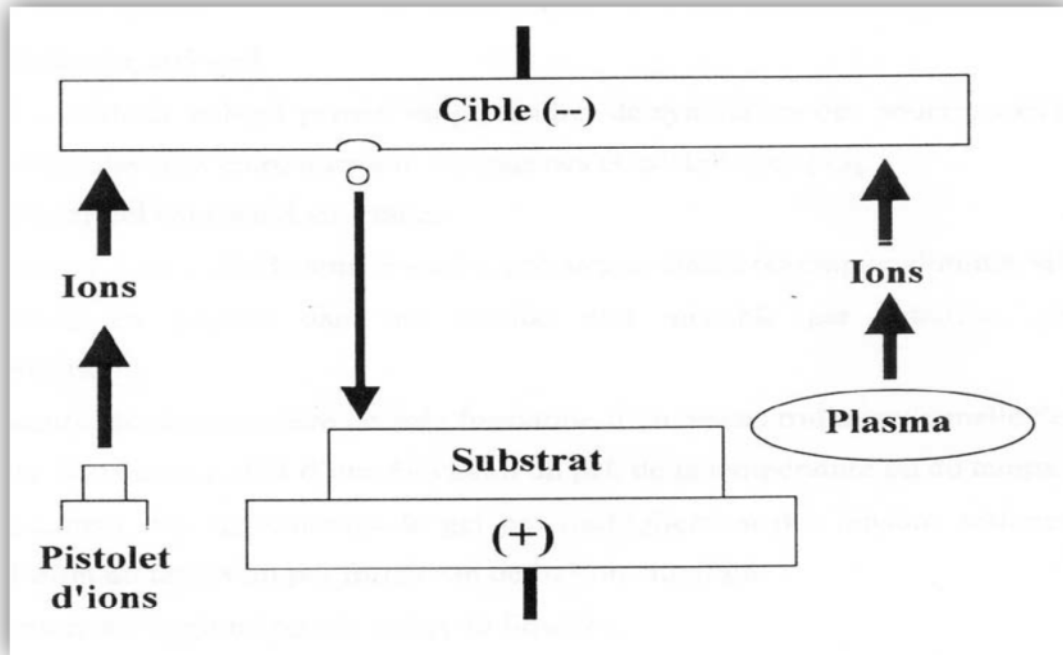
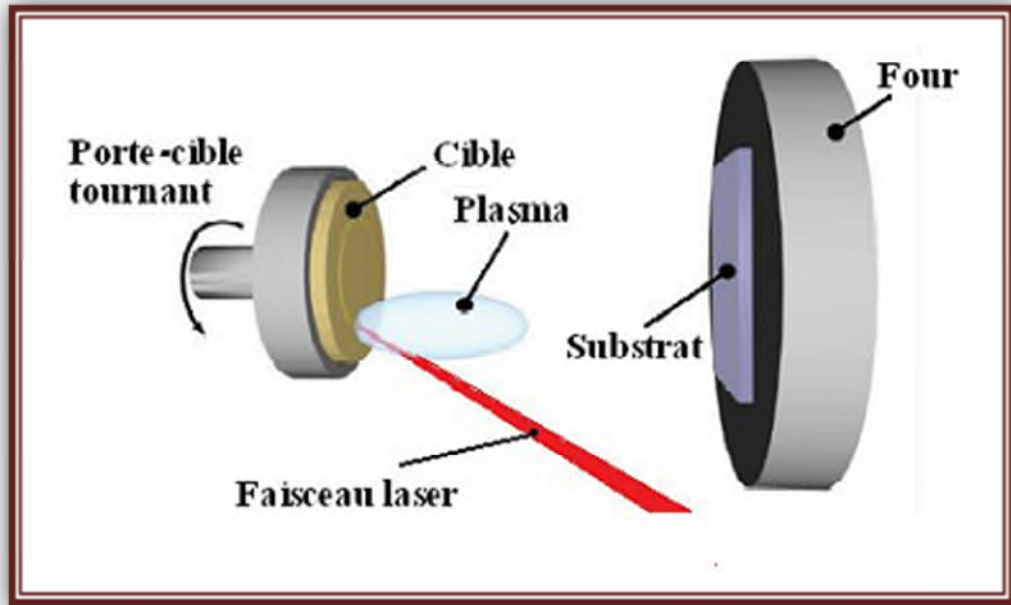


Fig.8. Principe de la pulvérisation cathodique [28].

### II.2.2. Ablation laser

Cette méthode permet l'élaboration des nanocristaux de taille inférieure à 10 nm. Le principe consiste à focaliser un faisceau laser pulsé de forte puissance sur la surface d'une cible massive afin de l'évaporer [26]. Dans certaines conditions d'interaction une quantité de matière est éjectée de la surface et il apparaît un plasma qui a une très forte densité de particules et une température d'excitation élevée [27]. La nature et la qualité du dépôt par ce procédé sont reliées à plusieurs paramètres (température de substrat, énergie de laser, nature et pression du gaz porteur).



**Fig.9.** Principe de l'ablation par faisceau laser pulsé [29]

### **II.2.3. Epitaxie par jet moléculaire**

L'EJM est une technique qui permet de réaliser le dépôt de nanocristallins. Elle a été développée pour la croissance des semi-conducteurs.

Les basses températures de cette méthode permettent de travailler avec des vitesses lentes afin de permettre aux atomes qui arrivent à la surface de diffuser vers les sites cristallographiques. Le matériau est chauffé par effet joule, par rayonnement ou par bombardement électronique jusqu'à l'évaporation, le contrôle des cellules d'évaporation permet de créer un jet de molécules en direction de substrat. Cette technique est très coûteuse [30].

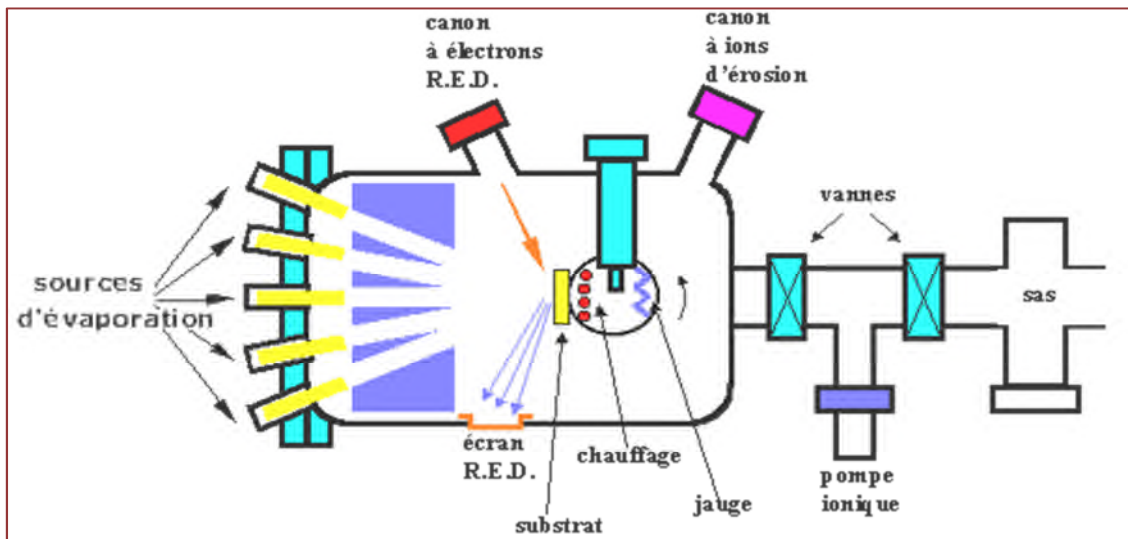
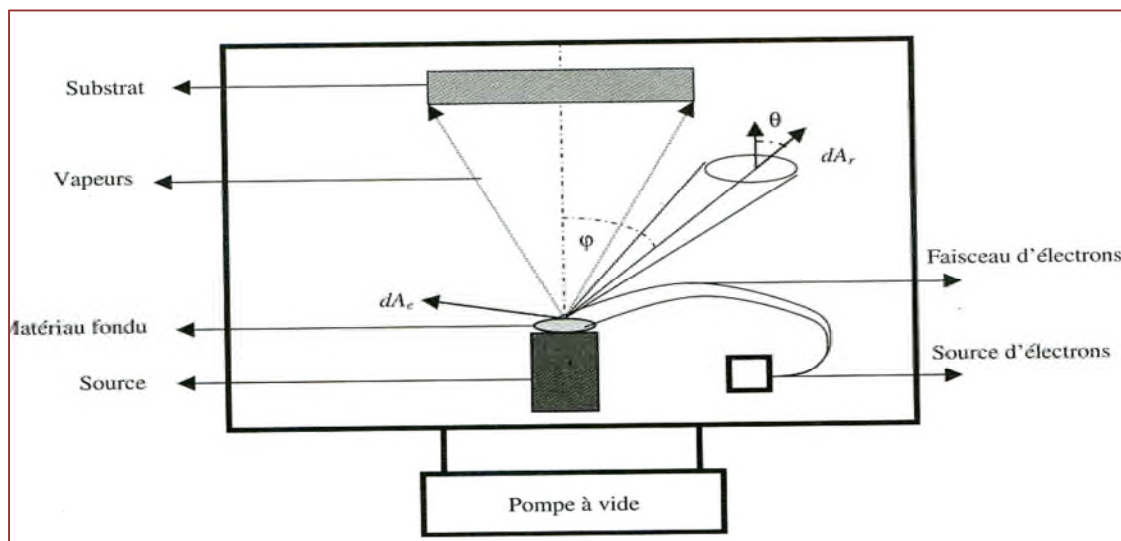


Fig.10. Bati d'épitaxie par jet moléculaire (EJM) [29].

#### II.2.4. Dépôt par évaporation

Cette méthode consiste simplement à évaporer ou à sublimer le matériau à déposer dans un creuset sous vide en le chauffant à haute température. Le matériau est ensuite déposé sur le substrat par condensation. Le matériau est chauffé, soit à l'aide d'un filament réfractaire par effet Joule, soit à l'aide d'un faisceau d'électrons intense et énergétique, le premier sert à l'évaporation de matériau facile à fondre et le deuxième sert à l'évaporation de matériaux réfractaires [26]. Les couches produites par cette méthode peuvent être contaminées par réaction avec le creuset ou par dégazage des parois provoqué par l'échauffement ou le bombardement. L'évaporation reste toutefois une méthode particulièrement appréciée car elle conduit à l'élaboration de matériaux très purs [25]. Ce mode de préparation est employé au niveau de la production industrielle de nanopoudres métalliques et céramiques.

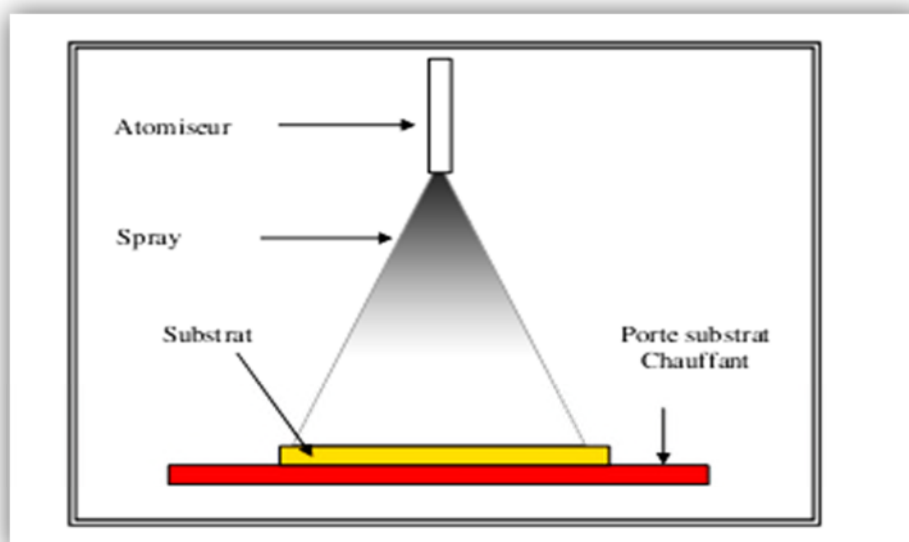


**Fig.11.** Schéma d'une installation d'évaporation sous vide par bombardement électronique [26]

### II.3. Méthodes chimiques

#### II.3.1. Spray pyrolyse

Cette méthode consiste à éjecter les vapeurs d'une solution de deux ou plusieurs composés réactifs à l'aide d'un atomiseur sur un substrat porté à haute température ce qui permet l'activation d'une réaction chimique entre les vapeurs du réactif et le substrat. Elle est utile pour produire des poudres d'oxydes à plusieurs composants [31].



**Fig.12.** Schéma synoptique d'un équipement de dépôt par spray pyrolyse [32].

### **II.3.2. Dépôt chimique en phase vapeur ("CVD")**

Le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) est une méthode dans laquelle le ou les constituants d'une phase gazeuse réagissent pour former un film solide déposé sur un substrat. Les composés volatils du matériau à déposer sont éventuellement dilués dans un gaz porteur et introduits dans une enceinte où sont placés les substrats [26]. Le film est obtenu par réaction chimique entre la phase vapeur et le substrat chauffé. Dans certains cas, une élévation de température est nécessaire pour maintenir la réaction chimique [33].

Dans cette technique, plusieurs paramètres entrent en jeu, tel que la température, la pression, la présence d'un plasma, la nature des produits volatils...etc. La technique CVD comprend donc une grande variété de procédés de dépôt, elle constitue un excellent moyen d'obtenir des films de bonne qualité en terme de morphologie et de propriétés électriques. Or elle présente beaucoup d'inconvénients, par exemple des difficultés matérielles et des dispositifs expérimentaux assez complexes et coûteux [34].

### **II.3.3. Méthode sol gel**

Le principe de ce procédé est basé sur la transformation d'une solution de précurseurs en phase liquide en un solide par un ensemble de réactions chimiques (Hydrolyse et condensation), le plus souvent à température ambiante, d'où le terme de chimie « douce » [35]. Les techniques sol-gel permettent de produire des nanomatériaux à partir de solutions d'alkoxydes ou de solutions colloïdales. Les matériaux sont élaborés sous forme de monolithes, de nano-pigments cristallisés ou de couches minces. Ce sont des techniques fondées sur des réactions de polymérisation inorganiques.

Le procédé sol-gel consiste tout d'abord en l'élaboration d'une suspension stable (sol) à partir de précurseurs chimiques en solution. Suite à des interactions entre les espèces en suspension et le solvant. Ces « sols » vont se transformer en un réseau solide tridimensionnel expansé au travers du milieu liquide. Le système est alors dans l'état de « gel », Ces gels sont ensuite transformés en matière sèche amorphe par élimination des solvants [36].

Le mécanisme chimique de transformation se décompose en deux étapes [35].

\* L'hydrolyse qui correspond à la réaction d'activation.



La solution ainsi obtenue est appelée sol [22].

\* La condensation - polymérisation qui est l'étape de croissance des chaînes, et dont le Processus est régit par les réactions suivantes à température ambiante :

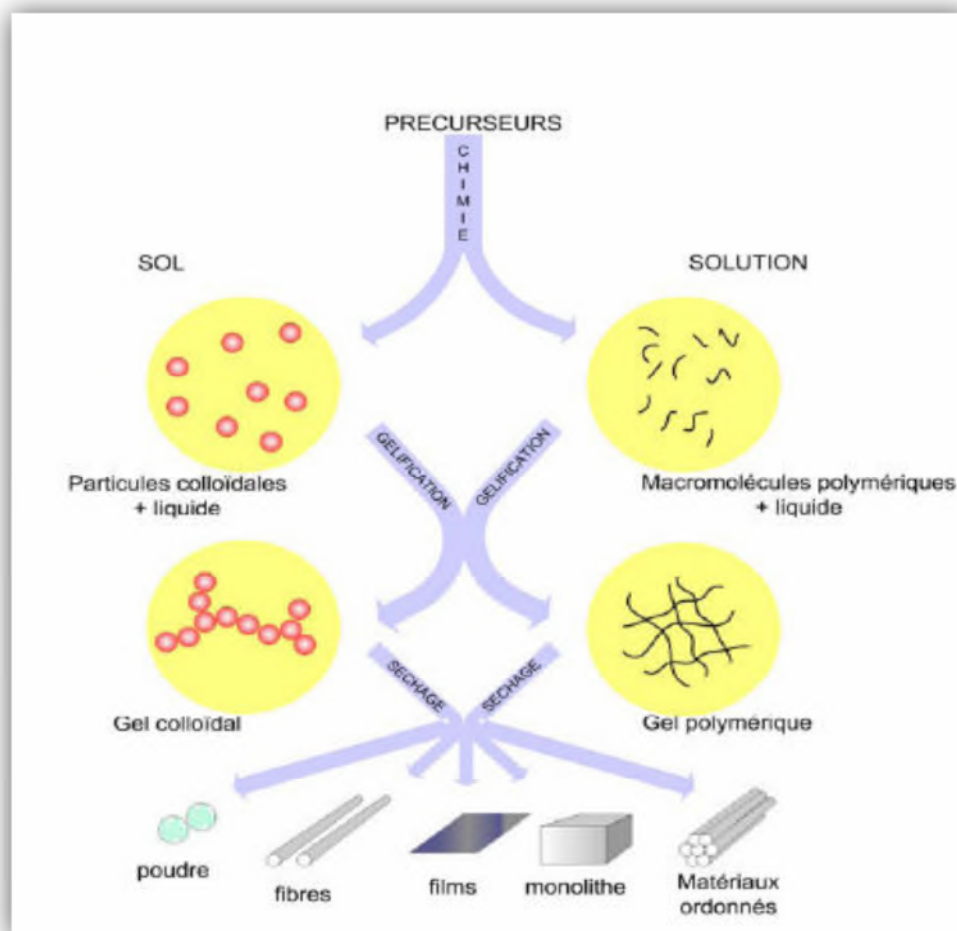
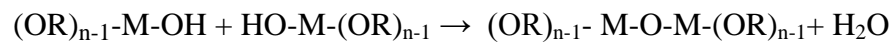
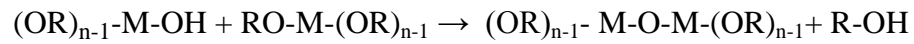


Fig.13. Principales étapes d'une synthèse d'un matériau par voie sol-gel [30].

### **II.3.4. Technique de dépôt par bain chimique « chemical bath deposition (CBD) »**

#### **II.3.4.1. Historique de la CBD**

Dès 1835, Liebig a présenté le premier dépôt de l'argent avec une technique chimique en solution [37] donc c'est une ancienne méthode qui est nommée aussi technique de croissance en solution (solution growth).

Le DC est utilisé la première fois pour l'élaboration des films des composés semi-conducteurs de couleurs brillantes sur des différents métaux en utilisant des solutions de thiosulfate d'acétate de plomb  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb}$ , de sulfate de cuivre ( $\text{CuSO}_4$ ), et de tartrate d'antimoine, donnant les films de Pb-S, le Cu-S ou le Sb-S, qui ont des couleurs "splendides" [38].

En 1884, Emerson-Reynolds ont réalisés un dépôt des films de PbS selon la réaction entre la thiourée (thiocarbonate) et le tartrate de plomb alcalin, et ils ont remarqués que le sulfure métallique est devenu très attaché comme couches ayant l'aspect d'un miroir aux parois du bécher [39]. Différents substrats, ont été employés avec succès pour ce dépôt : la porcelaine, l'ébonite, le fer, l'acier et le laiton ont été spécifiquement mentionnés.

Pendant longtemps, le DC a été essentiellement limité à PbS et à PbSe. Le premier dépôt de CdS a eu lieu en 1961, maintenant c'est le matériau le plus étudié par cette technique [40]. Dans les années 80 la gamme des matériaux qui peuvent être déposés par cette méthode a été développée pour inclure des sulfures et des séléniures de beaucoup de métaux, certains oxydes et des composés ternaires. Le dépôt chimique est d'une grande importance après avoir déposé chimiquement des films de CdS sur CdTe, pour donner des cellules photovoltaïques (PV) supérieures comparées à celles du CdS obtenues par évaporation. Birkmire et al ont montré que la couche de CdS obtenue par DC était aussi bon que  $(\text{Cd,Zn})\text{S}$  préparé par évaporation [40].

Les films déposés par la DC ont des cristaux très petits qui est l'intérêt courant des nanoparticules, donc le DC présente une excellente technique pour déposer des nanocristaux. Plus spécifiquement, si les nanocristaux sont assez petits, ils provoquent une



augmentation du gap optique, comme il a été montré pour le CdSe déposé par DC et plus tard pour le PbSe préparé par DC [41].

### II.3.4.2. Principe du dépôt chimique

Le dépôt chimique des films sur un substrat solide est réalisé grâce à des réactions qui s'effectuent dans une solution aqueuse (bain chimique). donc, la CBD est une méthode dont les couches minces sont disposées des substrats immergés dans des solutions diluées contenant des ions métalliques et une source de chalcogénure [42] et pour limiter l'hydrolyse de l'ion métallique, des agents complexant sont employés

La technique dans ces conditions se porte sur le dégagement lent des ions chalcogènes dans la solution dans laquelle l'ion métallique libre est complexé à basse concentration.

### II.3.4.3. Les avantages de la méthode CBD

- Simple et sûre [2] ;
- prometteuse et attrayante ;
- peu coûteuse (des équipements expérimentaux très économiques et non nombreux requis dans le dépôt de film) et utile pour le dépôt des nanomatériaux [5] ;
- possibilité de déposer des films minces homogènes, adhérents et reproductibles sur une grande surface [2] ;
- les films peuvent être déposés sur différents types, formes et tailles de supports [2]
- utilisation de basses températures de dépôt ;
- dépôt des nanocristaux ;

# CHAPITRE III

### **III.1. Introduction sur les semi-conducteurs**

Un semi-conducteur est un solide présentant une résistivité électrique intermédiaire entre celle des métaux et les isolants. Elle Varie sous l'effet de la température et la présence d'impuretés (dopage, défauts du réseau).

Le principal semi-conducteur utilisé est le silicium. Il offre l'un des meilleurs rapports performance /prix.

Les applications des semi-conducteurs sont très variées. Elles concernent pour une grande partie le domaine de l'électronique (transistors, diodes, varistance, circuits intégrés) puisque ces matériaux offrent la possibilité de contrôler, par divers moyens, la conductivité électrique.

D'autres applications très nombreuses sont liées aux propriétés optiques spécifiques des semi-conducteurs : détecteurs (cellules photoélectriques, photodiodes, photographie, détecteurs CCD), émetteurs (diodes électroluminescentes, laser à injection, écrans fluorescents ou phosphorescents), cellules photovoltaïques pour convertir l'énergie lumineuse en énergie électrique. Source de micro-ondes, thermistances, chauffage ou refroidissement thermoélectrique [14].

### **III.2. Structure électronique d'un semi-conducteur**

Le nombre d'électrons dans un semi-conducteur est tel que pour une température de 0 Kelvin, Tous les états de la bande de valence sont remplis et ceux de la bande de conduction sont inoccupés. Le niveau de Fermi est alors situé au milieu de la bande interdite. La valeur de la bande interdite pour les semi-conducteurs est intermédiaire entre celle des conducteurs et des isolants [14].

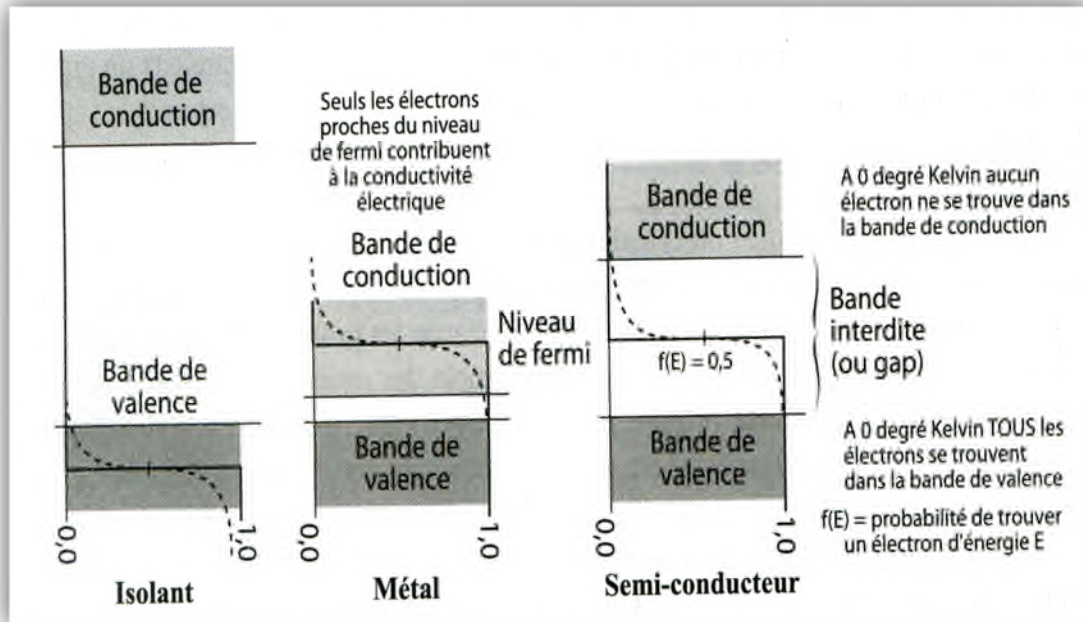


Fig.14. Bande de valence, bande de conduction, bande interdite et niveau de Fermi [16].

### III.3. Les différents matériaux semi-conducteurs

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

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

D'autres composés de trois et quatre éléments, employés dans la fabrication de diodes lasers, constituent aussi des semi-conducteurs. Ce sont des semi-conducteurs ternaires et quaternaires (AlGaAs, GaInAsP).

Il y'a aussi des semi-conducteurs organiques comme l'anthracène ( $C_{14}H_{10}$ ), le naphthalène ( $C_{10}H_8$ ) et le coronene ( $C_{24}H_{12}$ ). Certains hauts polymères peuvent aussi être dotés de propriétés semi-conductrices. On trouve aussi des semi-conducteurs à l'état non cristallin, les plus répandus sont les matériaux amorphes tels que les verres (type  $GeAs_2Se_{4-x}Te_x$ , avec  $x$  [0,1]). L'existence de tels matériaux confirme que les propriétés semi-conductrices ne

dépendent pas strictement du caractère périodique. Il semble bien, que les liaisons entre atomes proches voisins et les degrés d'organisation locale (ordre à courte distance) soient déterminants pour le caractère semi-conducteur du matériau [43].

### III.4. Dopage des semi-conducteurs

- Le dopage (ajout contrôlé d'impuretés dans le matériau) permet de modifier et de contrôler les propriétés du matériau pur, Les semi-conducteurs dopés (extrinsèques) présentent une meilleure conductivité électrique que les semi-conducteurs intrinsèques. [14,43], on distingue deux types de dopage :
- Le dopage de type n consiste à introduire un élément ayant un excédent d'électron (en général P, As ou Sb dans le cas du semi-conducteur Si). L'atome inséré est appelé donneur d'électrons.
- Le dopage de type p consiste à introduire un élément ayant un défaut d'électrons (en général B, Al, In dans le cas du semi-conducteur Si).l'atome inséré est dit accepteur d'électrons.

Un même élément dopant peut être à la fois donneur et accepteur d'électron. On dit alors qu'il a un caractère amphotère à l'image du silicium qui est amphotère dans le semi-conducteur AsGa.

### III.5. Les semi-conducteurs II-VI

Les semi-conducteurs II-VI sont constitués par l'association d'un élément de la colonne II avec un élément de la colonne VI de la classification périodique de Mendeleïev (Tableau 2). Le sulfure de zinc (ZnS) en est un exemple.

Tableau 2 : Extrait du tableau périodique des éléments chimiques.

II	III	IV	V	VI
	B <sup>5</sup>	C <sup>6</sup>	N <sup>7</sup>	O <sup>8</sup>
Mg <sup>12</sup>	Al <sup>13</sup>	Si <sup>14</sup>	P <sup>15</sup>	S <sup>16</sup>
Zn <sup>30</sup>	Ga <sup>31</sup>	Ge <sup>32</sup>	As <sup>33</sup>	Se <sup>34</sup>
Cd <sup>48</sup>	In <sup>49</sup>	Sn <sup>50</sup>	Sb <sup>51</sup>	Te <sup>52</sup>
Hg <sup>80</sup>	Tl <sup>81</sup>	Pb <sup>82</sup>	Bi <sup>83</sup>	Po <sup>84</sup>

La cristallographie des composés II-VI pose quelques problèmes du fait du polymorphisme de ces composés. Ils peuvent avoir des structures cristallines de deux types principaux : structure cubique de type sphalérite et structure hexagonale de type wurtzite, toutes les deux se caractérisent par une disposition tétraédrique des atomes. Aussi ils peuvent former différents polytypes de structure analogues, qui maintiennent la disposition tétraédrique des atomes et qui ne sont en fait que des structures dérivées de la sphalérite et de la wurtzite.

Sous l'action de fortes pressions extérieures certains de ces composés peuvent acquérir une structure de sel gemme (NaCl), caractérisée par une disposition octaédrique des atomes, ces phases sont instables dans les conditions usuelles.

### III.6. Le sulfure de zinc

#### III.6.1. Introduction

ZnS est un composé semi-conducteur important des groupes II-VI, dont la bande interdite est de 3,66 eV à la température ambiante [44]. ZnS présente un ensemble de propriétés qui permettent son utilisation dans un certain nombre d'applications : dans le domaine optique, ZnS peut être employé comme réflecteur, en raison de son indice de

réfraction élevé, et filtre diélectrique en raison de sa transmittance élevée dans la gamme visible. Le ZnS peut également trouver son application en optoélectronique, comme matériel principal pour les diodes luminescentes, les types de rayon cathodique, électroluminescence [1-6, 45,46].

### III.6.2. Les propriétés de ZnS

#### III.6.2.1. Propriétés électriques de ZnS

Le ZnS est généralement un semi-conducteurs de type n, Beaucoup de travaux l'expliquent soit par un excès de cations métalliques ( $Zn^{2+}$ ) en position interstitielle, soit par une vacance d'anions ( $S^{2-}$ ).

Les propriétés électriques du sulfure de zinc peuvent être améliorées par un dopage approprié. Ainsi, les cristaux de ZnS peuvent être dopés soit avec un excès de Zn ou par des atomes comme : Al, Cu, Mn.

#### III.6.2.2. Propriétés optiques de ZnS

La transparence optique du ZnS est une conséquence directe de son large gap ( $E_g = 3.65$  eV), le seuil fondamental d'absorption de ZnS se situe dans l'ultraviolet, à 340 nm. Le spectre d'absorption intrinsèque peut être observé seulement sur les couches minces à cause de leur grand coefficient d'absorption.

Le Sulfure de Zinc (ZnS) est un matériau à gap direct. Plusieurs auteurs ont calculé cette énergie et leurs travaux ont permis de la situer entre 3.6 et 3.7 eV.

Les indices de réfraction de ZnS s'étalent avec sa transparence élevée, ce qui le rend proche de l'idéal comme un antireflet.

#### III.6.2.3. Propriétés cristallographiques

Le sulfure de zinc cristallise selon deux configurations principales, l'une est cubique (La forme cubique est stable à la température ambiante) et l'autre est hexagonale (moins dense, est stable à hautes températures [1,47]).

Le réseau de la blende ZnS (sphalérite, structure cubique) est une variante du réseau du silicium, puisqu'il est constitué de deux réseaux cubiques faces centrés, l'un

de Zn et l'autre de S, décalés du quart de la diagonale principale comme c'est schématisé sur la figure 15

Le réseau de la wurtzite de ZnS (structure hexagonale) est constitué de l'alternance de plans de Zn et S, chacun présentant un arrangement hexagonale des atomes correspondants comme on peut le voir sur la figure 16.

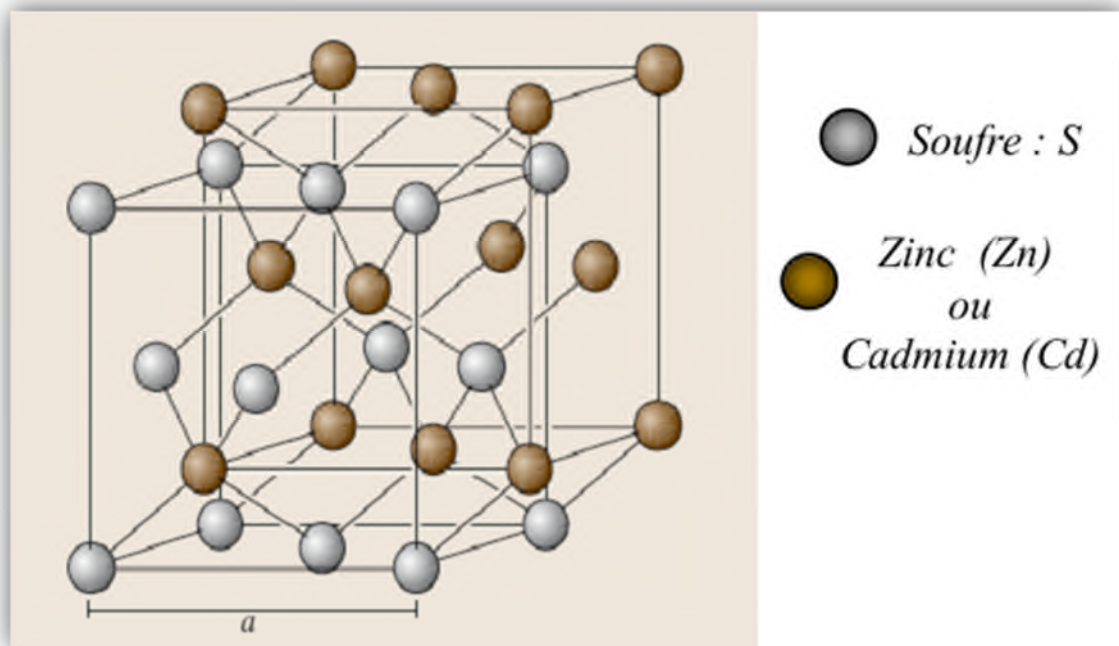


Fig.15. Structure blende du ZnS ou CdS

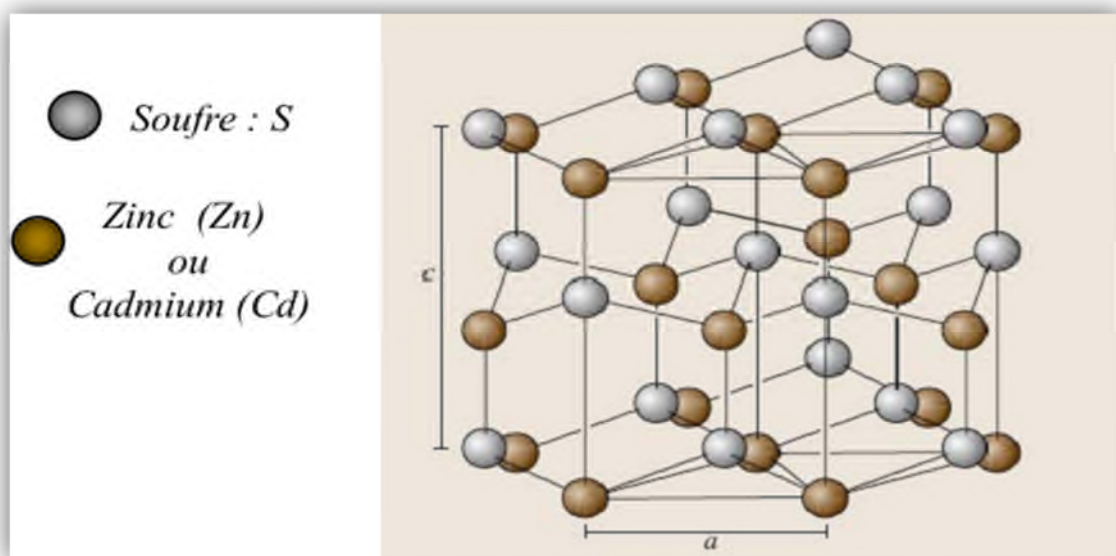


Figure 16: structure wurtzite de ZnS ou CdS.



Les propriétés structurales de la blende et de la wurtzite sont portées dans les tableaux 3 et 4 respectivement :

**Tableau 3:** Caractères structurales de la blende.

Motif formulaire	ZnS	Principales données numériques
Motif périodique	ZnS	<i>Compacité:</i> $t=0,702$
Positions atomiques	Zn <sup>2+</sup> : 0, 0, 0 S <sup>2-</sup> : ¼, ¼, ¼	<i>Distance intratomique:</i>
Maille et mode de réseau.	Cubique F a= 5,409Å Z = 4 $\rho= 4,1 \text{ g.cm}^{-3}$	$d_{c.c} = 2,342\text{Å}$ $r_{\text{Zn}^{2+}} = 0,72\text{Å}$ $r_{\text{S}^{2-}} = 1,84\text{Å}$
	Translation du réseau + (0, 0, 0) + (1/2, ½, 0) + (1/2, 0, ½) + (0, ½, ½)	<i>Coordinance</i> [Zn <sup>2+</sup> ]= 4 [S <sup>2-</sup> ]= 4

**Tableau 4:** Caractères structurales de structure ZnS wurtzite.

<b>Motif formulaire</b>	ZnS $Z = 2$	<b>Principales données numériques</b>
<b>Motif périodique</b>	Zn <sub>2</sub> S <sub>2</sub> $Z=1$	<b>Compacité:</b> $t=0,702$ <b>Distance interatomique</b> $d_{c.c}=2,342 \text{ \AA}$ $(r_{Zn^{2+}}=0,6 \text{ \AA}$ $r_{S^{2-}}=1,84 \text{ \AA})$ <b>Coordinance</b> $[Zn^{2+} = 4]$ $[S^{2-} = 4]$
<b>Positions atomiques</b>	$Zn^{2+}$ : $(0, 0, 0)$ $(2/3, 1/3, 1/2)$ $S^{2-}$ : $(0, 0, 5/8)$ $(2/3, 1/3, 1/8)$	
<b>Maille et mode de réseau</b>	Hexagonale : $a=3,811 \text{ \AA}$ $c=6,32 \text{ \AA}$ $\rho=3,98 \text{ g.cm}^{-3}$ Translation de réseau : $+ (0, 0, 0)$	

### III.7. Différents types de défauts dans le ZnS .

Les méthodes de croissance et les conditions d'élaboration du ZnS sont responsables des défauts présents dans ce dernier. On peut citer certains de ces défauts :

- Défauts ponctuels : ils peuvent être des *sites vides* dans un emplacement qui devrait être normalement occupé par un atome, ou *interstitiels* qui sont des atomes en plus disposés dans un emplacement qui doit être normalement vide

- Défauts linéaires : qui peuvent être des *dislocations*, c'est des fautes d'empilement des atomes le long d'une ligne à travers le réseau cristallin
- Défauts plans : la majorité des solides cristallins sont constitués d'agglomérats de cristaux ou de grains dont la taille diffère de quelques microns à quelques millimètres ces derniers sont accolés avec des orientations différentes si ces cristaux sont de même nature on parle de *joint de grains* s'ils sont de nature différentes on parle de *joint de phases*. On peut citer aussi dans ce cas les *fautes d'empilement* qui s'agissent d'une erreur dans la séquence d'empilement des plans atomiques de certains familles. [48,49]

# CHAPITRE IV

### IV.1. Introduction

Parmi les techniques de caractérisation des couches minces :

- Diffraction de rayons X (DRX)
- Microscopie électronique à balayage
- Spectroscopie UV –Visible
- Spectroscopie IR
- Spectroscopie RAMAN

### IV.2. Diffraction de rayons X (DRX)

La diffraction de rayons X est une méthode utilisée pour la caractérisation structurale des matériaux. Elle permet de déterminer la structure et la phase cristalline des matériaux étudiés, ainsi que la taille et l'orientation de leurs grains.

#### ➤ Principe de la diffraction des rayons X

Lorsque les rayons X arrivent sur un échantillon de matière, ils sont diffusés par tous les atomes de la cible. En un point de l'espace il faut sommer les contributions des ondes diffusées par tous les atomes en tenant compte de la différence de phase qui découle du fait que les ondes ont suivi des chemins optiques différents. Il se crée alors un phénomène d'interférences. Dans certains endroits de l'espace, les amplitudes des ondes s'annulent (interférences destructives), et dans d'autres, les amplitudes des ondes s'additionnent et l'on a une intensité positive, (interférences constructives) satisfaisant la condition ou loi de Bragg (différence de marche égale à un nombre entier de longueur d'onde) [49, 50, 51,52].

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

Avec :

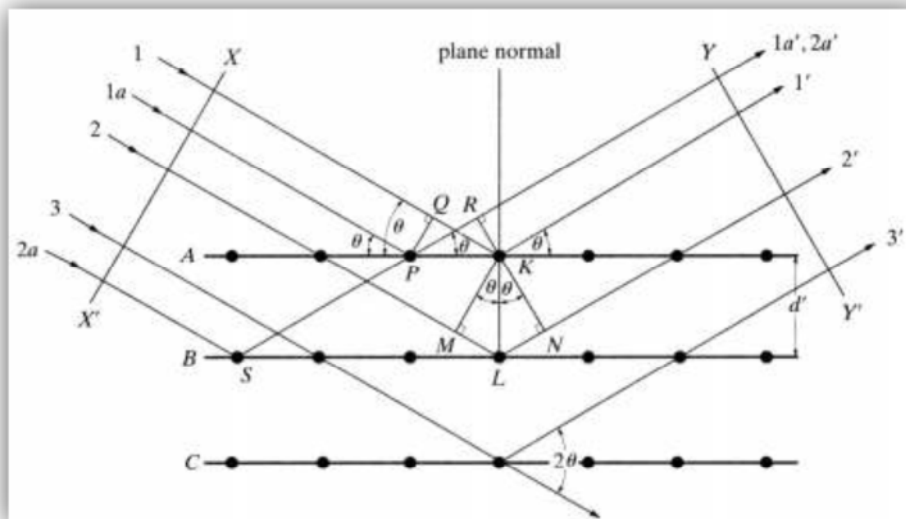
n : ordre de diffraction (entier naturel non nul)

$\lambda$ : longueur d'onde du faisceau RX, en Å ( $10^{-10}$  m)

$d_{hkl}$  : distance entre deux plans réticulaires de la famille (hkl), en Å ( $10^{-10}$  m)

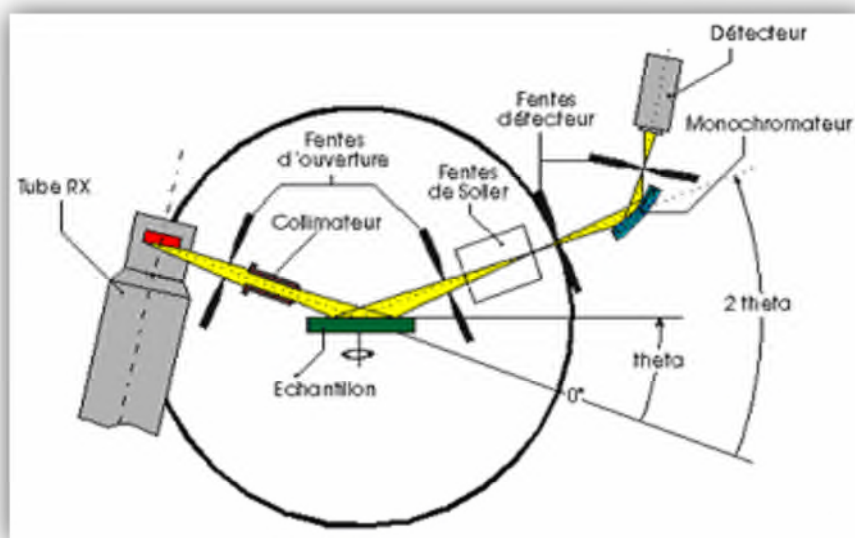
$\theta_B$ : angle de déviation des RX

Cette relation prévoit les directions de diffraction des rayons X lorsqu'ils irradient un matériau cristallin en fonction de la distance inter-réticulaire comme le montre la figure 17 ci-dessus.



**Fig.17.** Diffraction des rayons par un cristal composé de plans parallèles réticulaires A, B, C distants de  $d$  [49].

La figure 18 montre le schéma de principe d'un diffractomètre qui est composé essentiellement d'un générateur de rayons X, d'un goniomètre permettant l'orientation de l'échantillon, d'un détecteur et d'une chaîne électronique pour l'amplification et l'enregistrement.



**Fig.18.** Principe de la diffraction des rayons X. [18]

Le détecteur de photons X mesure l'intensité du rayonnement X en fonction de l'angle  $2\theta$  qu'il forme avec le faisceau de rayons X incidents. On obtient donc des diagrammes de diffraction appelés diffractogrammes qui représentent l'intensité de photons diffractés en fonction de  $2\theta$ . Ainsi, à l'aide des tables qui existent dans les bases de données (fiches ASTM – American Society for Testing Materials), on peut procéder à l'identification de la phase et des paramètres de mailles correspondant à ces diffractogrammes.

### IV.3. Ultraviolet et le visible (UV-Visible)

La spectroscopie d'absorption UV-visible est l'une des méthodes d'analyse de la spectroscopie moléculaire. Les molécules qui possèdent un spectre d'absorption UV-Visible sont celles qui absorbent des photons dont l'énergie correspond à des longueurs d'onde qui se situent dans le domaine 190 nm- 1100 nm.

L'absorption d'un photon dans le domaine UV-Visible engendre un changement d'énergie électronique qui s'accompagne de variation d'énergie de et de rotation [53]

Donc l'origine des absorptions de la lumière dans ce domaine spectrale est l'interaction des liaisons des espèces qui existent dans l'échantillon et les photons de la source lumineuse [54].

Ce domaine spectral est divisé en trois plages de longueurs d'onde appelées proche UV (185-400 nm), visible (400-700 nm) et très proche infrarouge (700-1 100 nm)

➤ *Loi d'absorption de la lumière* : Loi de Beer–Lambert [55]

Soit une lumière monochromatique traversant une solution absorbante de concentration  $C$  contenue dans une cuve d'épaisseur  $l$ . Une partie de ce rayonnement sera absorbée par

l'échantillon et une partie sera transmise comme c'est montré sur la figure 18. Bouguer, Lambert et Beer ont étudié les relations qui existent entre  $I_0$  et  $I$  : l'intensité d'une lumière monochromatique traversant un milieu où elle est absorbée décroît de façon exponentielle [56]:

$$I = I_0 e^{-klc}$$

- \*  $I_0$  est l'intensité de la lumière incidente
  - \*  $I$  est l'intensité après passage à travers la cuve contenant la solution (intensité transmise)
  - \*  $l$  est la distance traversée par la lumière (épaisseur de la cuve) (en cm)
  - \*  $C$  est la concentration des espèces absorbantes
  - \*  $k$  est une constante caractéristique de l'échantillon.
  - \*  $\log(I_0/I)$  est appelé absorbance ( $A$ )
  - \*  $I/I_0 = T$  est la transmission
  - \* %  $T$  est la transmittance
  - \*  $\epsilon$  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,  $\epsilon$  est en  $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$
- . On obtient alors la relation connue sous le nom de loi de Beer-Lambert :

$$A = -\log T = \epsilon l C$$

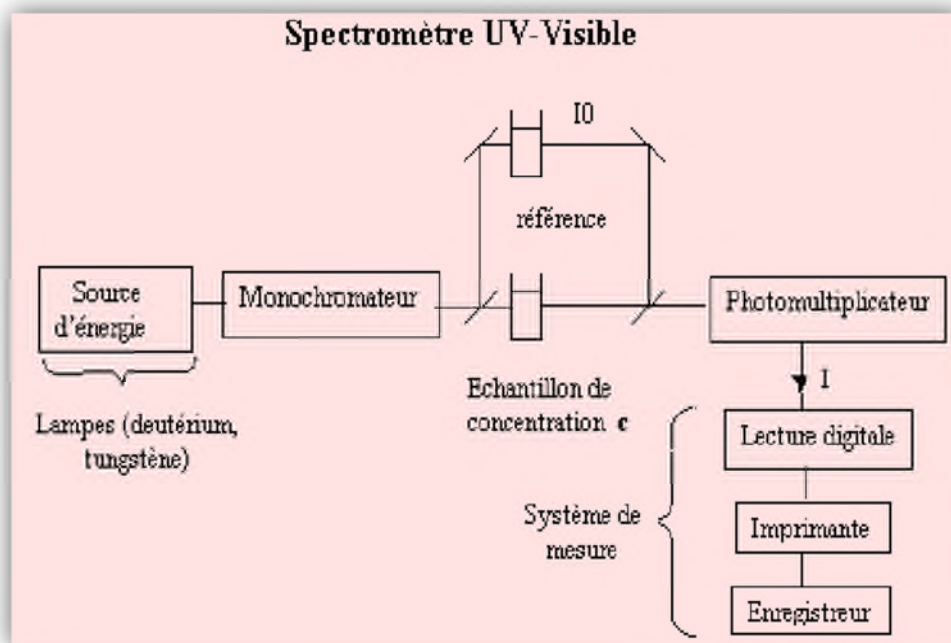


Fig.19. Représentation schématique du montage de l'UV-Visible [29].



#### IV.4. La microscopie électronique à balayage MEB

La microscopie électronique à balayage ou « Scanning Electron Microscopy » présente une étape essentielle pour la caractérisation des échantillons, en plus de l'imagerie à l'échelle micrométrique que peut réaliser le MEB. Il permet aussi une analyse élémentaire (EDAX). C'est une méthode qui permet de voir des détails très petits sur un matériau et encore, la facilité de traitement des images, la possibilité d'étudier les objets les plus divers sans préparation : tous ces avantages et d'autres font que le MEB s'est rapidement imposé dans les laboratoires de recherche et de contrôle des matériaux [57].

##### ➤ *Principe du MEB*

Les microscopes à balayage utilisent un faisceau d'électrons très fin qui balaye point par point la surface de l'échantillon (figure 20). L'interaction du faisceau avec l'objet crée diverses émissions de particules qui sont analysées à l'aide de détecteur approprié : électrons secondaires, électrons rétrodiffusés, électrons transmis, émission de rayons captés de façon simultanée avec le balayage du faisceau sur l'échantillon, l'intensité de chacun de ces signaux module la luminosité d'écran de télévision donnant des images noir et blanc que l'on peut mixer entre elles [58].

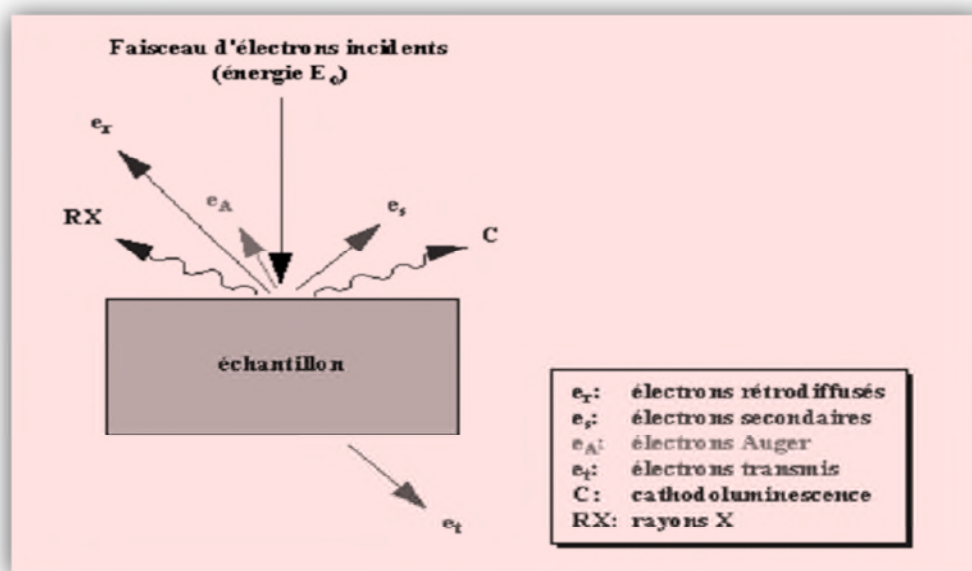


Fig.20. Représentation schématique de l'interaction entre un faisceau d'électrons et la surface d'un échantillon [18].

### IV.5. Spectroscopie Infrarouge

La spectroscopie Infra Rouge est une méthode d'analyse structurale qui révèle la nature des liaisons entre atomes dans une molécule.

Le principe de cette méthode consiste à mesurer la quantité de lumière absorbée par un matériau en fonction de la longueur d'onde lors d'une interaction entre ce dernier et la radiation électromagnétique [59] comme le montre la figure 21. Une molécule absorbe de la radiation si une de ses liaisons vibre à la même fréquence que celle du rayonnement incident. Pour qu'elle absorbe dans l'infrarouge, il importe aussi une modification de son moment dipolaire lors de la vibration. On dit que cette molécule active dans l'infrarouge [55].

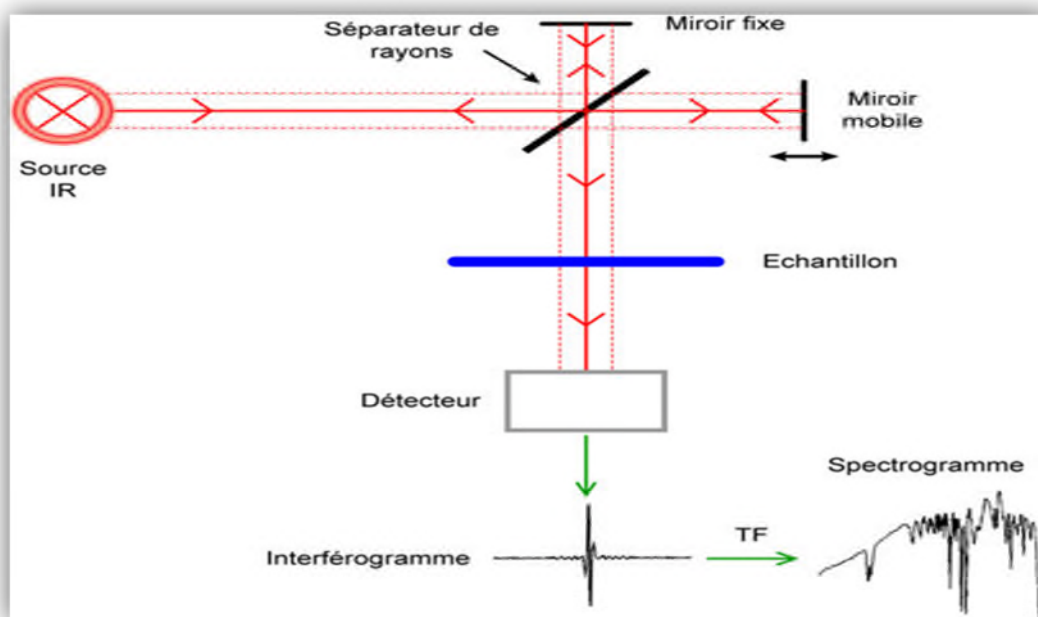
Le domaine infrarouge est partagé en trois catégories : l'infrarouge proche, moyen et lointain. Les limites de chacun de ces domaines sont portées dans le tableau 5 [56].

**Tableau 5** : domaines du spectre infrarouge.

Régions	Domaine de longueurs d'onde/ $\mu\text{m}$	Domaine de nombre d'onde/ $\text{cm}^{-1}$
Proche	0,78 - 2,5	12800 - 4000
Moyen	2,5 - 50	4000 - 200
Lointain	50 - 1000	200 - 10
Le plus utilisé	2,5 - 15	4000 - 670

Depuis les années 1980, les spectromètres à réseau et à double faisceau ont progressivement fait place aux spectromètres par la transformée de Fourier (FTIR) présentant des avantages déterminants en ce qui concerne la vitesse d'enregistrement, le rapport signal sur bruit et la résolution. Les matériaux retenus dans ces dispositifs doivent

évidemment être transparents à la radiation infrarouge comme par exemple le bromure de potassium (KBr), le fluorure de calcium ( $\text{CaF}_2$ ) et le chlorure de sodium (NaCl) [55].

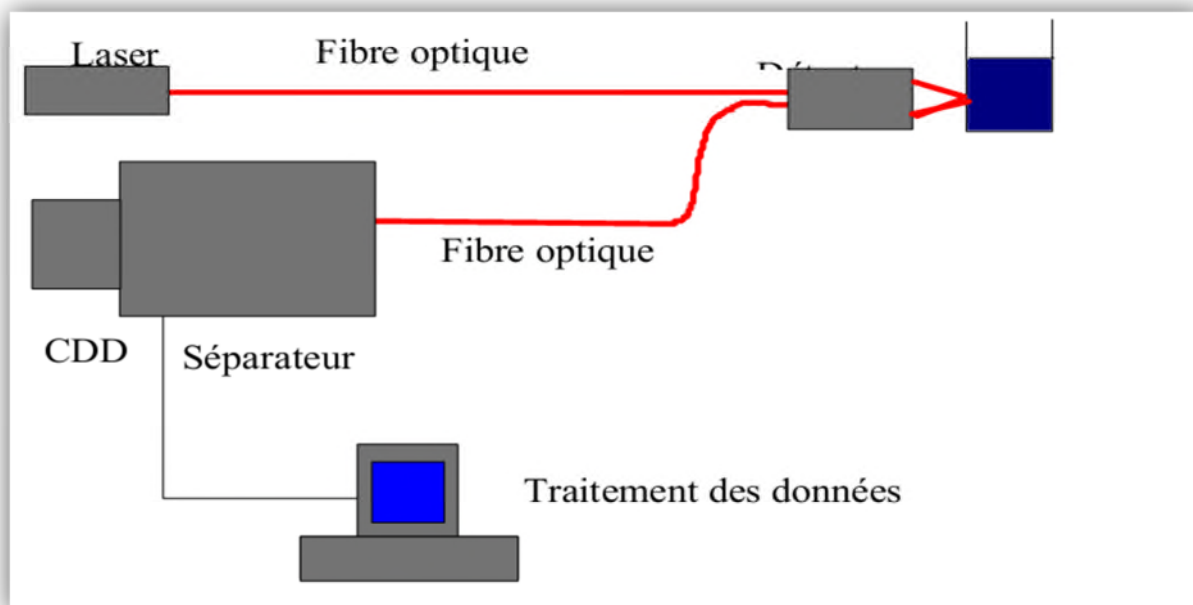


**Fig.21.** Schéma de principe de l'analyse par spectroscopie d'absorption infrarouge.

### IV.6. Spectroscopie Raman

Le principe de la spectroscopie Raman est simple. Il consiste à envoyer un rayonnement monochromatique émis dans le visible ou le proche infrarouge sur l'échantillon à étudier et à analyser la lumière diffusée [56]. Le processus mis en jeu est le suivant: les photons incidents sont détruits et leur énergie sert à créer des photons diffusés et à créer (processus Stokes) ou détruire (processus anti-Stokes) des vibrations dans l'échantillon étudié [60].

D'un point de vue pratique, pour réaliser une expérience de diffusion Raman, il faut focaliser de la lumière (en général un laser) sur l'échantillon à étudier à l'aide d'une lentille. Ensuite la lumière diffusée est recueillie à l'aide d'une autre lentille et est envoyée dans un monochromateur, puis son intensité est mesurée à l'aide d'un photo-multiplicateur. La lumière diffusée est détectée dans une direction autre que celle de la lumière réfléchi par l'échantillon.



**Fig.22.** Schéma de principe d'un spectromètre Raman. [61].

Le spectromètre Raman est constitué suivant le schéma ci-dessus (figure 22): les radiations d'une source laser puissantes sont conduites dans une fibre optique jusqu'à

L'échantillon à analyser et provoquent son excitation. La lumière produite est recueillie par un capteur, puis acheminée par une fibre optique jusqu'au séparateur. Couplé à un détecteur, celui-ci fournit alors des données sur l'échantillon qui n'ont plus qu'à être traitées informatiquement [61].

Le spectre de la diffusion Raman est semblable au spectre d'absorption dans l'infrarouge, mais il existe suffisamment de différence entre ces deux techniques pour les rendre complémentaires plutôt que compétitives, parfois l'infrarouge est un meilleur outil, dans d'autre cas la spectroscopie Raman fournit des informations plus utiles

La spectroscopie Raman présente des avantages sur l'infrarouge qui réside dans le fait que l'eau n'y est pas une source d'interférence donc on peut obtenir des spectres d'absorption Raman à partir des solutions aqueuses [56].

# CHAPITRE V

### V.1. Introduction

Différentes techniques de préparation des échantillons de sulfure de zinc sous forme de couches minces peuvent être utilisées [7-10] parmi ces méthodes la CBD «Chemical Bath Deposition» qui est celle exploitée dans notre travail.

### V.2. Elaboration de couches minces par dépôt en bain chimique (chemical bath deposition ou CBD)

Le dépôt chimique en solution ou Chemical Bath Deposition (CBD) est semblable au dépôt chimique en phase vapeur. La réaction entre les précurseurs dissous, se passent en solution aqueuse à basses températures ( $80^{\circ}\text{C} < T < 100^{\circ}\text{C}$ ). La CBD a souvent été utilisée pour le dépôt de films semi-conducteurs de chalcogénures, comme sulfures et des séléniures, mais depuis le milieu des années 1970 et particulièrement dans les années 1990, des travaux concernant l'extension de cette technique à l'étude de la croissance d'oxydes ont été publiés [62].

La CBD consiste à former des films solides en contrôlant la précipitation d'un composé sur un substrat par simple immersion dans un bain où tous les précurseurs chimiques sont dissous en même temps. L'épaisseur de la couche déposée ainsi que la vitesse de croissance des films dépendent de certains paramètres telles que la température du bain, le pH de la solution et la concentration des réactifs qu'on peut contrôler facilement avec cette méthode [63].

Une large variété de substrats, comme les métaux, les céramiques et les polymères, peuvent être utilisés. Les faibles températures de dépôt ( $< 100^{\circ}\text{C}$ ) permettent d'éviter l'oxydation et la corrosion des substrats métalliques [64].

### V.3. Paramètres ajustables

La technique CBD est une méthode de dépôt qui dépend de différents paramètres, il s'agit de la concentration molaire de la solution, la température de la solution, le pH et le temps (la durée) de dépôt. Les variations de ces conditions ont une influence sur la vitesse de croissance, l'homogénéité ainsi que les propriétés structurales, optiques et électriques des couches.

Les paramètres utilisés sont regroupés dans le tableau 6:

**Tableau 6** : Paramètres ajustables de condition de dépôt pour les mêmes concentrations des solutions

Température de la solution de dépôt (°C)	80, 85, 90
Temps de dépôt (h)	1, 2, 3, 4
pH de la solution de dépôt	10,76    12,76    12,82    13

#### V.4. Réalisation expérimentale de dépôts

Nous commençons par un protocole chimique pour le dépôt de ZnS. Ceci est décrit en détail dans le paragraphe suivant pour mieux comprendre ce procédé de dépôt.

##### V.4.1. Préparation des solutions

Les solutions utilisées dans notre travail sont :

Le Sulfate de Zinc, triéthanolamine (TEA), la soude et la Thiourée. Ces solutions sont préparées à partir des poudres (réactifs solides) dissoutes dans l'eau bidistillée, pour la pesée de ces poudres, une balance avec une précision de  $\pm 0.0001\text{g}$  est employée.

- **Sulfate de Zinc ( $\text{ZnSO}_4, 7\text{H}_2\text{O}$ ):** Comme matériau source du Zinc qui est dissous dans l'eau bidistillée à une concentration de (0, 2M), des travaux ont été faits avec l'acétate de Zinc ( $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ) [1, 2, 6, 45, 46], nitrate de Zinc ( $\text{ZnN}_2\text{O}_6$ ) ou chlorure de zinc ( $\text{ZnCl}_2$ ) [4] ;. Il n'y a aucune évidence claire que la nature de l'anion est importante, bien qu'il y ait quelques études qui ont indiqué des différences dans le dépôt selon l'anion utilisé.
- **Triéthanolamine ( $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{NO}_3$ ):** Comme complexant, on utilise que quelques gouttes, on peut travailler avec  $\text{Na}_2\text{EDTA}$  [1, 6], HMTA [6] et  $\text{NH}_4\text{OH}$  [2, 4, 5, 45, 46]
- **Thiourée ( $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ ) :** Comme matériau source de Soufre, qui est dissous dans l'eau bidistillée à une concentration de (0,2 M). Cette solution précipitera lentement le soufre, on peut aussi utiliser triacétamine TAA [1,4-6].

- **Soude (NaCl)** : dissous dans l'eau bidistillée à une concentration de (3M), car dans cette synthèse nous travaillons dans un milieu basique.

Les produits chimiques utilisés sont regroupés dans le tableau 7.

**Tableau 7** : Nature des produits chimiques utilisés.

Produits	Symboles	Pureté	Provenance
Sulfate de Zinc	ZnSO <sub>4</sub> , 7H <sub>2</sub> O	99,5%	BIOCHEM Chemopharma
Sulfate de Manganèse	MnSO <sub>4</sub> , H <sub>2</sub>	99,0%	Prolabo
Hydroxyde de Sodium	NaOH	98, 0%	BIOCHEM Chemopharma

### V.4.2. Préparation de substrats

#### V.4.2.1. Choix du substrat de dépôt

Les couches minces de Sulfure de zinc sont effectuées sur des substrats en verre, le choix du verre comme substrat de dépôt a été fait en vue de la caractéristique optique et électrique du substrat, du bon accord de dilatation thermique qu'il présente avec le ZnS ( $\alpha_{\text{verre}} = 8.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ,  $\alpha_{\text{ZnS}} = 7.2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) [30], de manière à minimiser les contraintes à l'interface couche- substrat, pour des raisons économiques. On espère améliorer les couches (meilleure adhérence, bonne structure et une meilleure activité piézoélectrique) avec des substrats monocristallins.

#### V.4.2.2. Lavage des lames :

Les substrats sont soumis successivement aux produits de nettoyage comme suit :

- Les lames sont plongées dans un acide technique (HCl à faible concentration) pendant au moins 24heures ;
- Rinçage à l'eau bidistillée ;
- Lavage au détergent pour éliminer les saletés ;



- Rinçage à l'eau bidistillée ;
- Dégraissage dans un bain d'éthanol pendant 15 minutes activé aux ultrasons (pour débarrasser les traces de graisse et d'impuretés accrochés à la surface du substrat).
- Rinçage à l'eau bidistillée ;
- Lavage pendant 15 min dans un bain d'acétone activé aux ultrasons ;
- Un deuxième lavage pendant 15 min dans un bain d'éthanol activé aux ultrasons ;
- Rinçage à l'eau bidistillée ;
- Séchage à l'air (ou à l'étuve) à l'abri de la poussière ;

### **Remarque :**

- Les substrats ne doivent pas être touchés avec les mains après ce traitement pour éviter toute contamination ;
- Les substrats de verre sont découpés préalablement sous forme de rectangles chez un verrier.

### **V.4.3. protocoles expérimentaux de dépôt**

#### **V.4.3.1. Protocole expérimental 1**

Dans un bécher de 100 ml verser :

- 20ml de sulfate de zinc de concentration 0,2M sous agitation magnétique (1000 tr/min) pendant 15minutes ;
- quelques gouttes de TEA ;
- 10ml de soude (3M) lentement et toujours sous agitation ;

La solution devient trouble et blanchâtre. Ajouter de la soude jusqu'à ce que la solution devienne claire (pH=13).

- Rajouter 20ml de thiourée de concentration 0,2M sous agitation magnétique durant 15minutes (l'agitation a pour but d'homogénéiser la solution avant le dépôt) ;
- Mettre deux lames de verre collées ensemble avec une pince et immerger verticalement dans un bécher de 50ml de solution préparée, le bécher est couvert d'aluminium avec une petite ouverture ;
- Mettre le bécher dans un bain marie (la température et le temps de dépôt sont fixés au préalable.) comme le montre la figure 23.

#### **V.4.3.2. Protocole expérimental 2**

##### **A. Synthèse de ZnS pur**

Dans un bécher de 100 ml verser :

- 10ml de sulfate de zinc de concentration 0,4M sous agitation magnétique (1000 tr/min) pendant 15minutes ;
- quelques gouttes de TEA ;
- 6,1ml de soude (3M) lentement et toujours sous agitation;

La solution devient trouble et blanchâtre. Ajouter de la soude jusqu'à ce que la solution devienne claire (pH=12,82).

- Rajouter 10ml de thiourée de concentration 0,4M sous agitation magnétique durant 15minutes (l'agitation a pour but d'homogénéiser la solution avant le dépôt) ;
- Mettre deux lames de verre collées ensemble dans un bouchon ;
- Verser la solution préparée dans un bécher de 25ml, fermer avec le bouchon ;
- Mettre le bécher dans un bain marie la température et le temps de dépôt sont fixés au préalable, comme le montre la figure 24.

### B. Synthèse de ZnS:Mn

Même mode opératoire que la synthèse de ZnS, avec un ajout de différentes concentrations de Mn,  $x = 0,5\%$ , 1%, 3%, 5%, 10% avec le sulfate de zinc.

- Le manganèse est un métal de transition gris-blanc qui ressemble au fer. C'est un métal dur et fragile, il fond sans difficulté, mais il est facilement oxydé. Le manganèse n'est ferromagnétique qu'après un traitement spécifique. Le métal et ses ions les plus communs sont paramagnétiques.



**Fig.23.** Premier montage expérimental utilisé pour le dépôt de ZnS.



**Fig.24.** Deuxième montage expérimental utilisé pour le dépôt de ZnS.

### V.5. Mécanisme de dépôt chimique

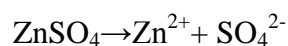
Malgré le fait que le dépôt chimique a été utilisé pendant un long temps et que les réactions impliquées semblent être tout à fait comprises, le mécanisme du processus CBD est souvent peu clair. [24]

Dans ce paragraphe, nous discuterons des réactions du mécanisme le plus proche de celui de la formation du ZnS préparé en couche mince par CBD. Le dépôt chimique en solution de la couche mince de ZnS est basé sur la précipitation contrôlée de ZnS dans le bain. Le produit de solubilité de ZnS dans le milieu aqueux est très petit, environ  $\cdot 10^{-24,7}$  [65]. Et donc les précipitations ont lieu très rapidement. Par conséquent, il est nécessaire de contrôler la concentration de  $Zn^{2+}$  libre en utilisant des agents complexant appropriés. Dans notre cas on a utilisé le triéthanolamine avec des concentrations optimales, qui libèrent de petites concentrations d'ions.

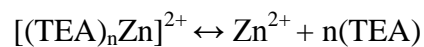
#### ➤ Mécanisme ion par ion

$ZnSO_4$  est utilisé comme source de  $Zn^{2+}$  et de la thiourée comme source de  $S^{2-}$  par hydrolyse en milieu alcalin. 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 ion par ion sur la base du substrat [65,66], comme le montre ces réactions :

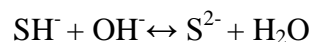
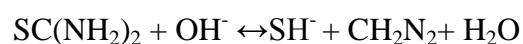
Dissociation de sulfate de zinc :



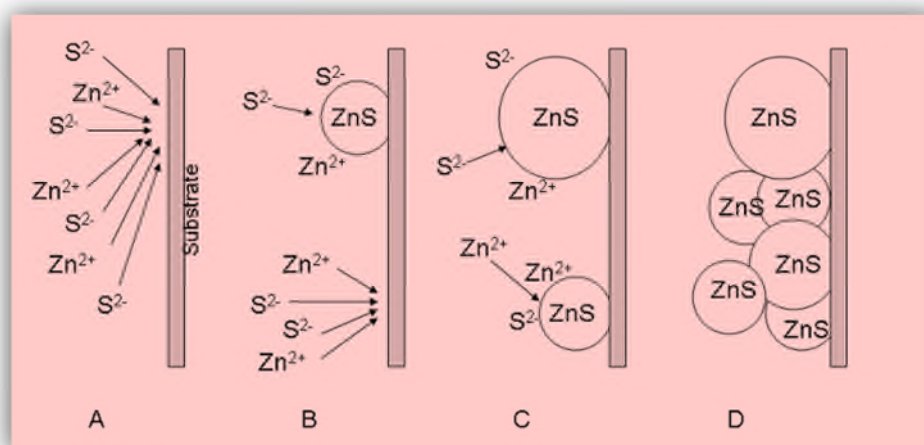
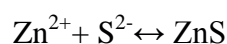
Dissociation du complexe pour donner les ions  $\text{Zn}^{2+}$



La thiourée réagit dans un milieu basique selon l'équation [45 ,65]



Formation de ZnS par une réaction ionique



**Fig.25.** Diagramme montrant les étapes probables du mécanisme d'ion par ion.

**A:** Diffusion des ions de Zn et de S au substrat. **B:** Nucléation des ions de Zn et de S formant nucléon de ZnS sur substrat, **C:** Croissance du nucléon de ZnS par l'adsorption des ions de Zn et de S de la solution et la nucléation de nouveaux cristaux de ZnS. (croissance et nucléation simultanées), **D:** Croissance continue des cristaux de ZnS, liés entre eux par des forces de Van Der Waals (probablement aussi par des interactions chimiques).[24]

## V.6. Techniques de caractérisation

Il est nécessaire d'effectuer différentes caractérisations et étudier l'influence des paramètres de dépôt. Les diverses techniques d'analyse des couches utilisées dans ce travail sont:

- La diffraction de rayons X (DRX), pour la caractérisation structurale ;
- La spectrophotométrie UV-Visible, pour l'étude de la transmittance ;
- La spectroscopie infrarouge, pour l'étude des liaisons chimiques ;
- La microscopie électronique à balayage MEB, pour l'étude de la morphologie.

### V.6.1. Conditions d'analyses de nos échantillons par DRX

L'analyse radiocristallographique a été effectuée à température ambiante, sur un diffractomètre de poudre de type Expert Pro Panalytical (figure 26), et système vertical  $\Theta$ - $\Theta$ . Le rayonnement X utilisé provient de l'émission  $K\alpha$  d'une anticathode de cuivre de longueur d'onde  $\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$  filtrée par un monochromateur en graphite. Les spectres ont été enregistrés avec une alimentation de 40 kV et 30 mA. Du silicium de très haute pureté est utilisé comme étalon interne. Les spectres RX ont été enregistrés en  $2\theta$ , entre  $10$  et  $80^\circ$ . Les données sont récoltées avec un pas de  $0,067^\circ$  et un temps par pas de  $0,5s$ , lié à un micro-ordinateur pour enregistrer les diffractogrammes.

L'exploitation du spectre de diffraction des rayons X donne beaucoup d'informations, en particulier :

1. La finesse de la raie renseigne sur la qualité cristalline;
2. Le nombre de raies donne des indications sur le caractère mono ou polycristallin ;
3. La largeur à mi-hauteur des raies permet de mesurer la taille des grains, etc.



Fig.26. Diffractomètre des RX utilisé.

### A. Détermination des propriétés structurales

#### ➤ Détermination de la taille des grains

La taille des grains des différents échantillons a été déterminée à partir des spectres de diffractions de rayons X. La taille  $D$  des cristallites est calculée en utilisant la formule de Sherrer [2, 66] :

$$D = \frac{(0,9.\lambda)}{\Delta(2\theta).\cos \theta hkl}$$

Où :  $D$  est la taille des grains ( $[D] = \text{Å}$ ),  $\lambda$  est la longueur d'onde du faisceau de rayons X incidents,  $\Delta(2\theta) = \beta$  est la largeur à mi-hauteur de la raie de diffraction et  $\theta_{hkl}$  est la position du pic de diffraction considéré. Les distances sont exprimées en (Å) et les angles en radian.

### **V.6.2. Condition d'analyse par Spectroscopie UV-Visible**

Pour déterminer la transmittance de nos couches minces de ZnS, nous avons utilisé un spectrophotomètre UV-Visible de type (UV-1800 SHIMADZU) à double faisceau, l'un pour la référence (le verre : parce qu'il n'absorbe pas la lumière dans le domaine spectral), l'autre pour l'échantillon (le verre + la couche mince de Sulfure de Zinc); la gamme spectrale s'étend de la longueur d'onde  $\lambda = 200$  à  $1000$  nm comme le montre la figure 27.

Les spectres obtenus donnent la variation relative de la transmittance  $T(\%)$  en fonction de la longueur d'onde  $\lambda$  (nm) dans le domaine de l'UV-visible et proche infrarouge (200-800 nm). En exploitant ces courbes, il est possible d'estimer l'épaisseur du film; l'indice de réfraction, le coefficient d'absorption et la largeur de la bande interdite.



**Fig.27.** Spectrophotomètre UV-Visible utilisé.

### A. Mesures des propriétés optiques

L'aspect le plus important d'une caractérisation de couche mince est l'étude de ses propriétés optiques (la transmittance, l'énergie du gap...). Pour cela, ces propriétés optiques du ZnS ont été mesurées à l'aide d'un spectromètre de transmission.

- L'**indice de réfraction**, noté  $n$ , est une grandeur sans dimension caractéristique d'un milieu, décrivant le comportement de la lumière dans ce milieu. L'indice dépend de la longueur d'onde de mesure mais aussi des caractéristiques du milieu, cette grandeur étant à la fois variable et liée aux propriétés optiques, cristallographiques ou encore diélectriques des matériaux.

La définition la plus répandue pour l'indice de réfraction est qu'il est la quantité résultant du rapport entre la vitesse de la lumière  $c$  dans le vide, et la vitesse de phase  $v$  de la lumière dans ce milieu:

$$n = \frac{c}{v}$$

- **Calcul de l'épaisseur (d), l'indice de réfraction (n)**

Les valeurs de l'épaisseur, de l'indice de réfraction ainsi que du coefficient d'absorption sont obtenues à partir des équations suivantes [67]:

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

Ou,  $n$  : indice de réfraction du matériau

$d$  : l'épaisseur de la couche

$\lambda$  : la longueur d'onde à la transmittance minimum

$m$  : l'ordre des minimums

Les valeurs de  $n$  sont calculées par l'équation [67]:

$$n = \sqrt{n_0 n_2} \frac{1 + \sqrt{1 - T_{\min}}}{\sqrt{T_{\min}}}$$

Les valeurs de  $n_0$  et  $n_2$  représentent respectivement les indices de réfractifs de l'air (égale à 1) et l'indice de réfraction du verre (égale à 1,5).



➤ **Calcul du coefficient d'absorption**

Pour déterminer le coefficient d'absorption ( $\alpha$ ), nous avons utilisé la relation de Bouguer-Lambert-Beer ou souvent appelée tout simplement ; la loi de Beer [65]

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

Si on exprime la transmittance, T, en (%), le coefficient d'absorption est donné par :

$$\alpha \text{ (cm}^{-1}\text{)} = \frac{1}{d \text{ (cm)}} \ln \left[ \frac{100}{T \text{ (\%)}} \right]$$

Connaissant l'épaisseur de la couche, d, il est donc possible de déterminer le coefficient d'absorption pour chaque valeur de la transmittance qui correspond à une énergie.

➤ **Détermination de la largeur de la bande interdite (le gap)**

Dans le domaine de forte absorption pour un gap direct tel que celui du ZnS,  $\alpha$  s'exprime en fonction du gap ( $E_g$ ) selon l'équation suivante [2, 65, 68]

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

A : constant.

$E_g$  [eV] : gap optique.

$h\nu$  : l'énergie d'un photon

En balayant tout le domaine d'énergie on a tracé  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de l'énergie d'un photon  $E = h\nu$  (sachant que :  $h\nu \text{ (eV)} = 1240 / \lambda \text{ (nm)}$ ) et que l'on prolonge la partie linéaire de  $\alpha^2$  jusqu'à l'axe des abscisses (c'est-à-dire pour  $\alpha^2 = 0$ ), on obtient la valeur de  $E_g$ .

**V.6.3. Condition d'analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)**

Nous avons utilisé pour l'analyse de surface (la morphologie) des couches minces de ZnS élaborés par la méthode CBD, le microscope électronique à balayage (MEB) de type

TESCAN VEGA (digital microscopy imaging) opéré avec une tension d'accélération égale à 20 KV, à l'université de Tizi ousou.

#### **V.6.4. Condition d'analyse par IR**

Nos échantillons ont été réalisés par un spectromètre à transformée de Fourier de type (IR AFFINITY-1 SHIMADZD) (figure 28), piloté par un microordinateur. Sa gamme de travail est de 4000 à 400  $\text{cm}^{-1}$ . Les pastilles ont été préparées en mélangeant 80% de poudre KBr (pour donner de la transparence à nos échantillons) avec 20% de poudre de nos échantillons, bien broyer ensuite les mettre dans un moule puis presser avec une presse hydraulique pendant 4min (pour éliminer l'eau). Les pastilles ainsi préparées sont ensuite analysées par IR



**Fig.28.** Spectromètre IR utilisé pour l'analyse de nos échantillons.



# CHAPITRE VI

### VI.1. Echantillon réalisé par le premier protocole expérimental

#### VI.1.1. Analyse structurale

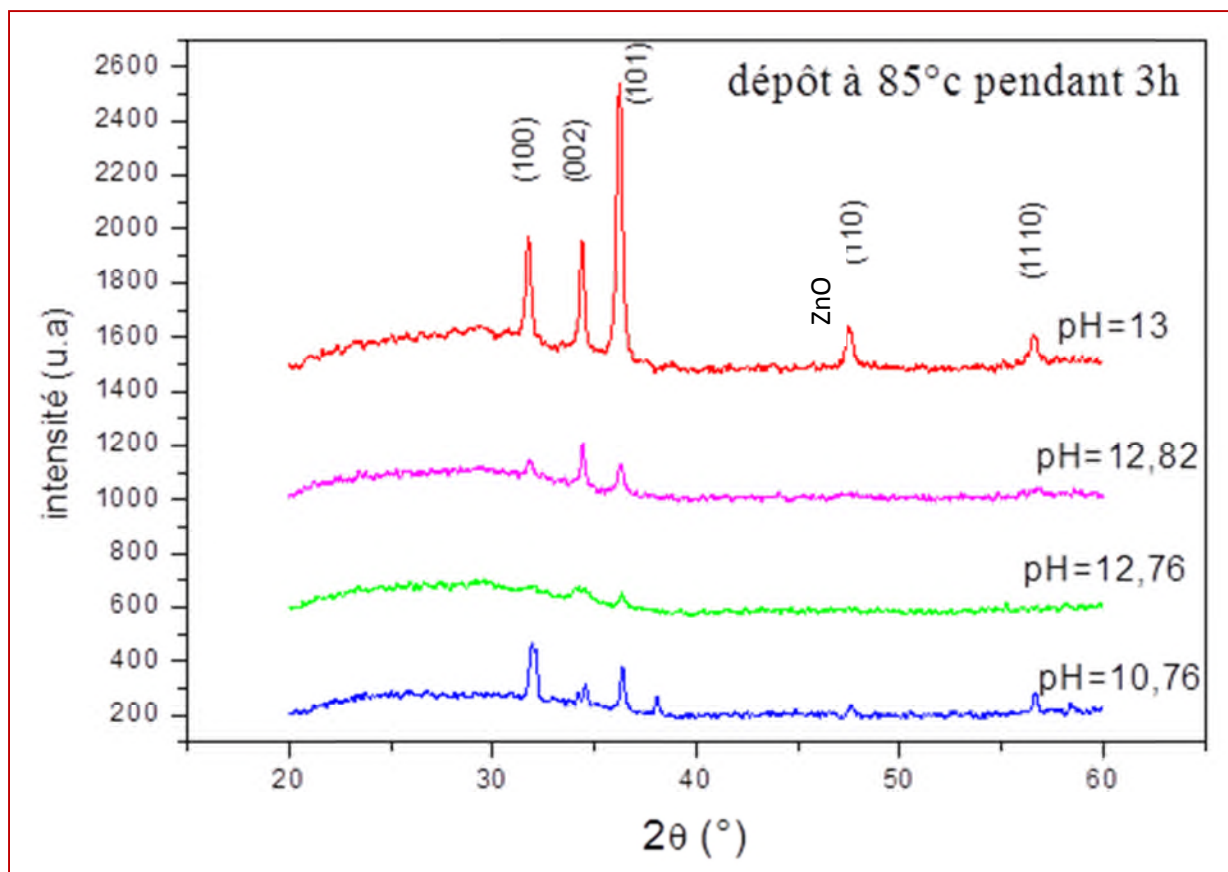
La caractérisation structurale de nos échantillons a été faite par la diffraction des rayons X grâce à un diffractomètre du type Expert Pro Panalytical, comme il a été mentionné dans le chapitre V, puis complétée par une analyse de morphologie réalisée par microscopie électronique à balayage.

##### VI.1.1.1. Influence du pH

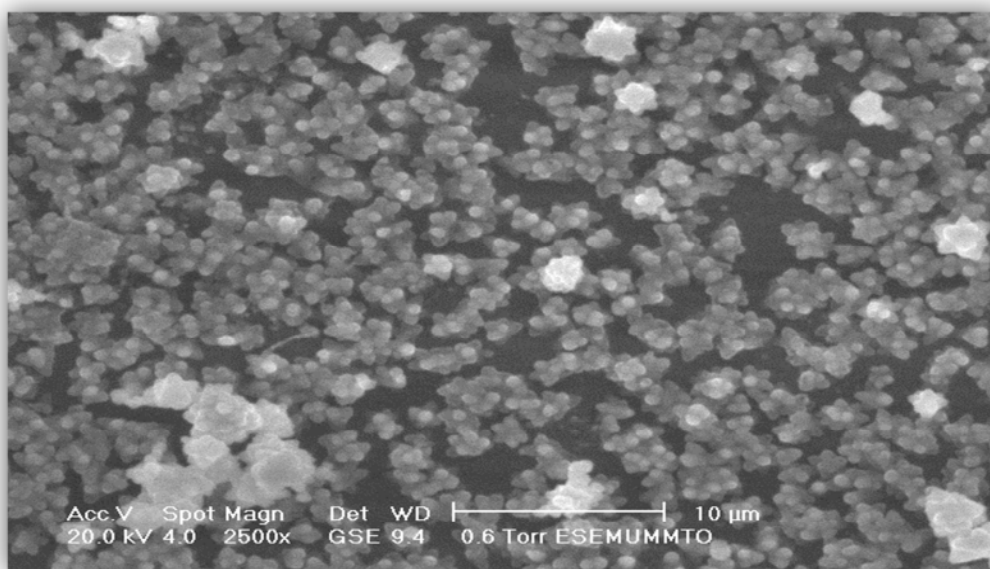
La figure 29 représente le spectre DRX des échantillons déposés à différents pH en fixant le temps de dépôt à  $t=3h$  et la température à  $T=85^{\circ}C$ . On remarque une série de pics de diffraction qui diffèrent par leurs intensités à des longueurs d'onde de diffraction  $2\theta$  égale à  $36,23$  ;  $34,36$  et  $31,69^{\circ}$ , pour toutes les valeurs du pH, ces raies sont assignées aux plans (100), (002) et (101) respectivement. Le pH=13 présente les raies de diffraction les plus intenses. Ces raies sont caractéristiques de la phase hexagonale de ZnO avec une taille des grains égale à  $51,2$  nm [69]. On remarque aussi l'apparition de deux raies l'une à  $47,5^{\circ}$  et l'autre à  $56,53^{\circ}$  caractéristiques des plans de diffraction (110) de la blende (cubique) [70], et (1110) de la wurtzite (hexagonal) [71] dont la taille des grains est de  $31,7$  nm. Les raies de ZnS apparaissent pour deux valeurs de pH (13 et 10,76). Le même résultat est obtenu par J.B.Chu et al [72]. En plus, le dépôt à pH=13 est très bien cristallisé (les raies de diffractions sont très fines). Cette prédominance du ZnO est due à l'excès de l'oxygène dans le milieu de la réaction.

#### Morphologie de la couche mince

La figure 30 représente la micrographie de l'échantillon déposé à pH=13,  $T=85^{\circ}C$  pendant 4h. L'analyse par MEB montre la taille et la distribution des particules dans l'échantillon. Cette figure révèle la formation des cristaux de forme dite 'flower'. Ce résultat est déjà trouvé par d'autres auteurs [72].



**Fig.29.** Spectres de diffraction des couches minces de ZnS/ZnO à  $T=85^{\circ}\text{C}$  et  $t=3\text{h}$  à différents pH



**Fig.30.** Micrographie de l'échantillon déposé à  $T=85^{\circ}\text{C}$ , pH=13 à  $t=4\text{h}$ .

### VI.1.1.2. Influence de la température

Afin d'étudier l'influence de la température sur la structure cristalline de nos échantillons, on a réalisé des dépôts à différentes températures et différents temps de dépôt.

#### ➤ Dépôt à T=80°C et pH=13

La figure 31 représente un dépôt à température et pH fixes mais à différents temps de dépôt. On remarque l'apparition d'une raie très intense à  $2\theta$  égale à  $34,37^\circ$ , pour  $t=1h$ , caractéristique du  $ZnSO_4$  [73]. On remarque aussi l'émergence de deux raies de faible intensité à  $2\theta$  égale  $36,23$  et  $31,72^\circ$  de  $ZnO$  hexagonal. Par contre pour les autres temps de dépôt (2h, 3h, 4h) il y'a toujours présence des raies de diffraction du  $ZnO$ .

Après 1h de dépôt, le  $ZnSO_4$  n'a pas encore réagit. La réaction n'est pas encore vraiment amorcée. La présence du  $ZnO$  est peut être due soit à un excès de  $Zn$  dans la solution soit, à un début de décomposition de  $ZnSO_4$ , qui débute entre 1h et 2h de dépôt.

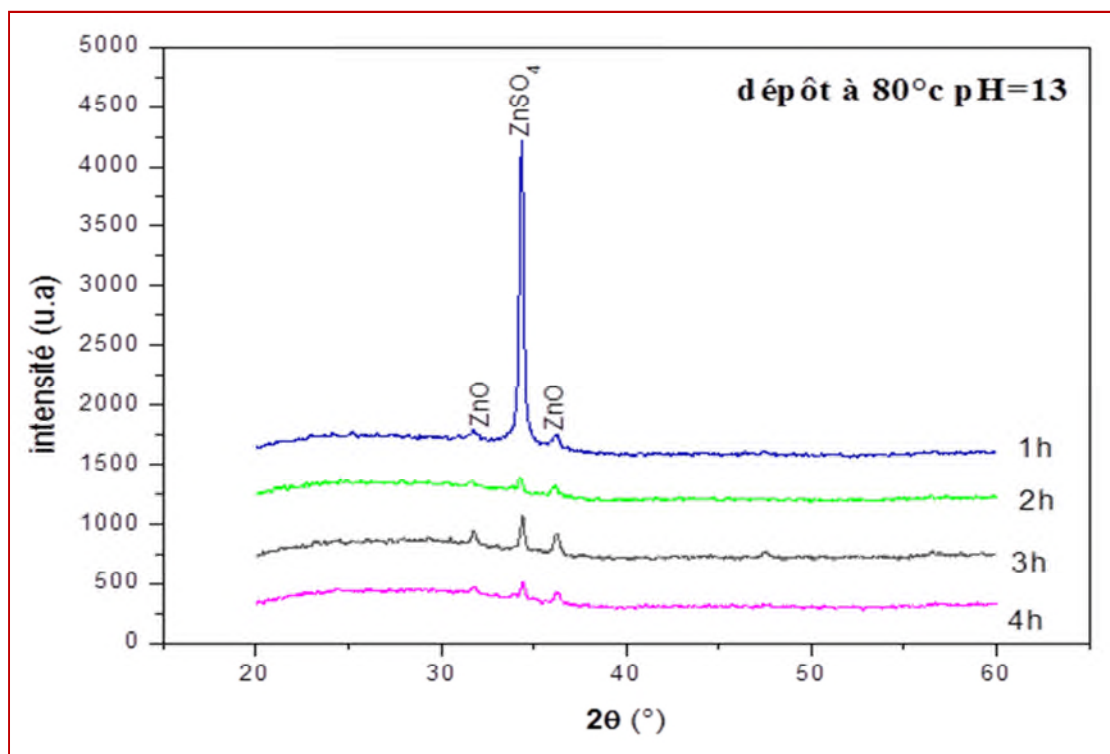
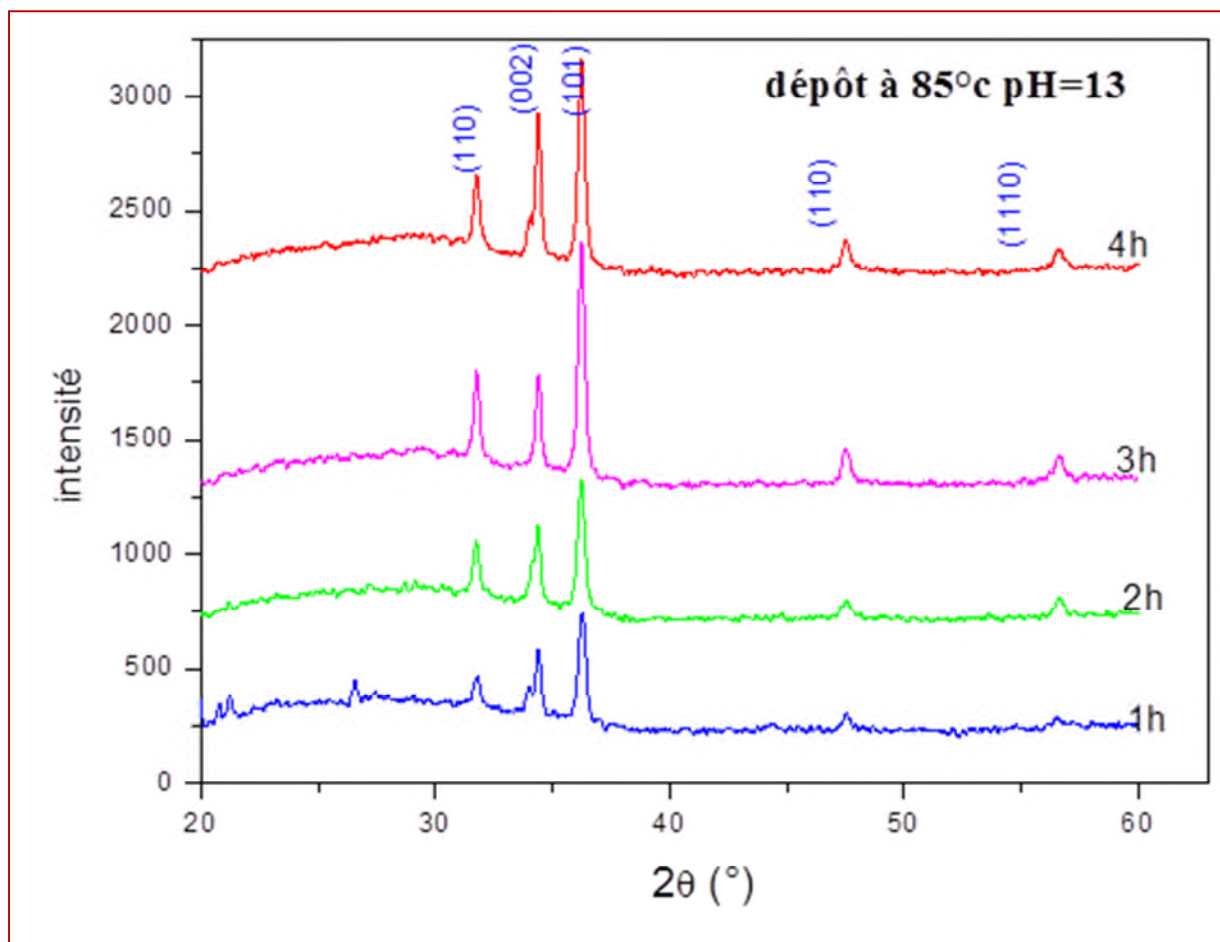


Fig.31. Spectres DRX pour des échantillons déposés à T=80°C, pH=13 à t=1h, 2h, 3h et 4h.

➤ Dépôt à T=85 et pH=13

Dans la figure 32 les spectres ont le même profil que ceux de la figure 28. On remarque la présence des raies de diffraction du ZnS [70] et du ZnO [69]. L'intensité des raies diminue légèrement avec la diminution des temps de dépôt. De ce fait le temps de dépôt à T=85°C n'influence pas trop sur la structure cristalline du ZnS et ZnO. Les échantillons sont bien cristallisés quelque soit le temps de dépôt.

La taille des grains de ZnS et ZnO sont illustrées dans le tableau 8. On remarque que la taille des grains de ZnS diminue de presque la moitié après t=2h de pose. Par contre celle de ZnO reste inchangée.



**Fig.32.** Spectres DRX pour des échantillons déposés à T=85°C, pH=13 à t=1h, 2h, 3h et 4h.

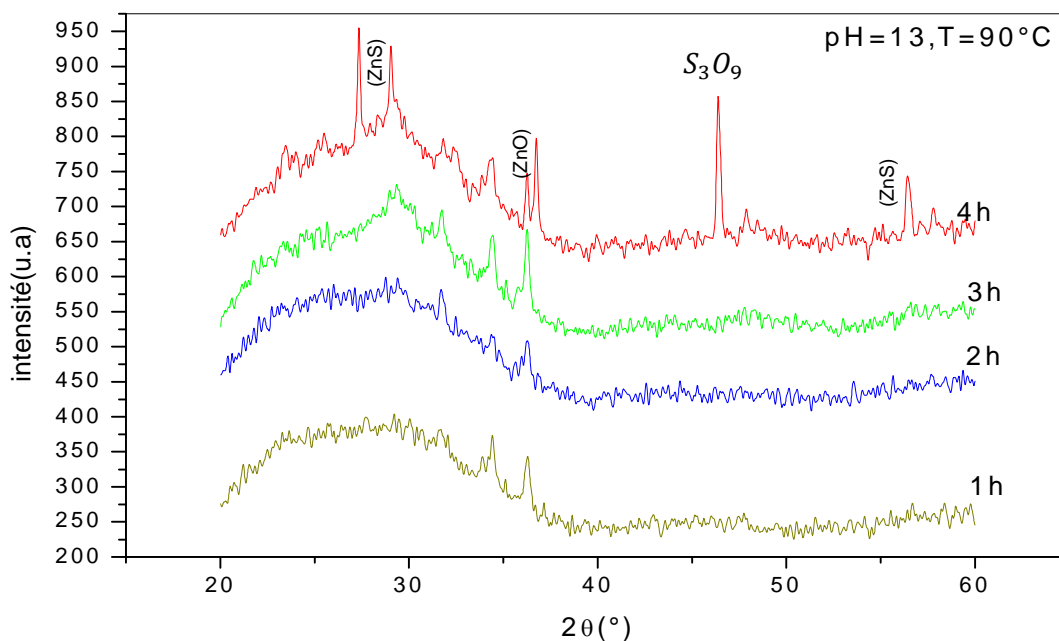


**Tableau 8** : taille des grains des échantillons déposés à T=85°C, pH=13 à t=1h, 2h, 3h et 4h.

Echantillons	1h	2h	3h	4h
Taille des grains ZnO(nm)	40	42,4	51,2	55,8
Taille des grains ZnS (nm)	54,6	57,4	31,7	22,5

➤ **Dépôt à T=90°C et pH=13**

Dans cette partie ou la température est fixée à T=90°C nous avons réalisé des dépôts à différentes temps de pose. Les spectres DRX sont illustrés sur la figure 33. Le ZnS commence à se former à partir de 3h de temps de pose. Pour le composé déposé pendant 4h on a en plus des raies caractéristiques de ZnS et ZnO, des raies du à S<sub>3</sub>O<sub>9</sub> [74]. La formation de ce composé est probablement due à un excès de soufre dans la solution.



**Fig.33.** Spectres DRX pour des échantillons déposés à T=90°C, pH=13 à t=1h, 2h, 3h et 4h.

### **VI.1.2. Les propriétés optiques**

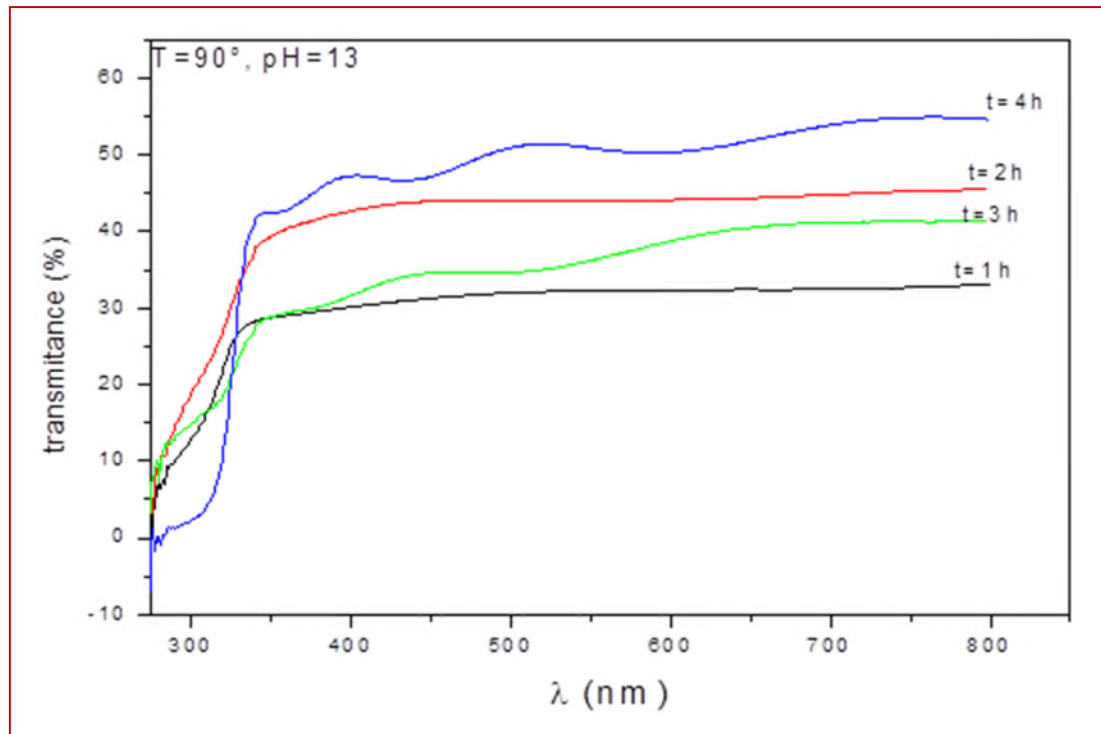
Les mesures de transmittance, de réflectance et les mesures ellipsométriques sont des méthodes optiques qui permettent de caractériser un grand nombre de paramètres comme l'indice de réfraction optique, l'épaisseur du matériau et l'énergie du gap.

#### **VI.1.2.1. Mesure de la transmittance**

Le coefficient de transmission, ou transmittance  $T$ , est défini comme le rapport de l'intensité lumineuse transmise sur l'intensité de lumière incidente.

Généralement, les couches minces de ZnS sont transparentes quel que soit la méthode de dépôt utilisée. Les spectres types de transmission obtenus pour des couches préparées à  $T=90^{\circ}\text{C}$  et  $\text{pH}=13$  pendant différents temps de dépôt sont représentés sur les figures 34.

L'allure générale des spectres est la même. On peut distinguer deux domaines différents de transmission, un premier domaine caractérisé par une faible transmission du rayonnement lumineux par la couche, et qui correspond à l'absorption pour  $\lambda < 350$  nm. Un deuxième domaine de forte transparence situé entre 400 et 800 nm. La transmittance augmente brusquement et tend vers des valeurs situées entre 33 et 54 %. Cette dernière valeur est atteinte pour l'échantillon déposé à  $T=90^{\circ}\text{C}$  et  $t=4\text{h}$ . Les valeurs de transmittance obtenues sont légèrement inférieures à celles obtenues par d'autres auteurs [24]. Ces différences résultent sûrement du mode opératoire et des produits utilisés.



**Fig.34.** Spectre de transmittance optique des couches minces ZnS à  $T=90$  et  $\text{pH}=13$ .

➤ **Calcul de l'épaisseur (d), l'indice de réfraction (n)**

Les valeurs de l'épaisseur (d), de l'indice de réfraction (n) ainsi que du coefficient d'absorption ( $\alpha$ ) sont obtenues à partir des équations suivantes :

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

Les valeurs de n sont calculées par l'équation:

$$n = \sqrt{n_0 n_2} \frac{1 + \sqrt{1 - T_{\min}}}{\sqrt{T_{\min}}}$$

Le tableau 9 donne les valeurs de l'indice de réfraction n et de l'épaisseur de la couche.

**Tableau 9 :** indice de réfraction (n) et épaisseur de la couche (d).

Echantillon	t=1h (ZnO)	t=2h (ZnO)	t=3h (ZnS)	t=4h (ZnS)
Indice de réfraction (n)	3,95	3,17	3,81	2,95
Epaisseur (nm)	13,465	18,06	4,937	15,023

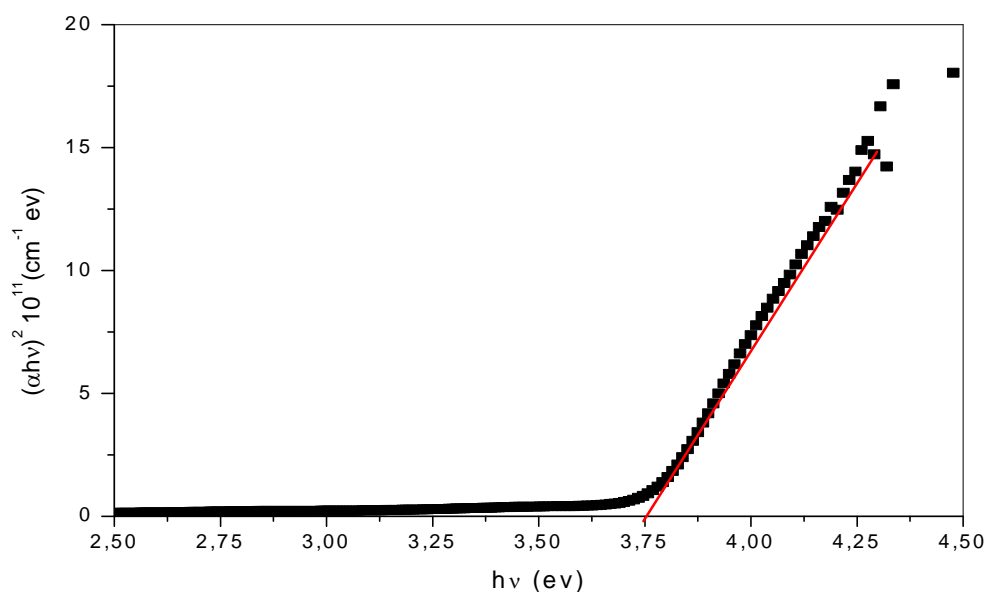
Dans ce tableau on remarque que l'épaisseur d'une couche augmente avec l'augmentation de temps de dépôt pour les deux composés. Par contre l'indice de réfraction diminue légèrement. Les valeurs obtenues sont similaires à celles trouvées dans la littérature [46].

### VI.1.2.2. Mesure de l'énergie du gap

La courbe de transmittance à  $t=4h$ , de la figure 34, a été utilisée pour calculer l'énergie du gap de ZnS. Pour cela nous avons utilisé l'équation précédemment citée où  $\alpha$  s'exprime en fonction du gap ( $E_g$ ) :

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

la courbe  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de l'énergie ( $h\nu$ ) est portée sur la figure 35. L'extrapolation de la partie linéaire de la courbe sur l'axe des énergies ( $h\nu$ ) jusqu'à  $\alpha=0$  nous permet d'obtenir l'énergie du gap. La valeur obtenue pour notre échantillon est égale à 3,75 eV. Ce résultat concorde avec celui rapporté par plusieurs auteurs [6].



**Fig.35.** Courbe de  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de ( $h\nu$ ) de l'échantillon à  $T=90^\circ\text{C}$  et  $\text{pH}=12,82$  pendant 4h.

## VI.2. Echantillons réalisés par le deuxième protocole expérimental

### VI.2.1. Synthèse de ZnS pur

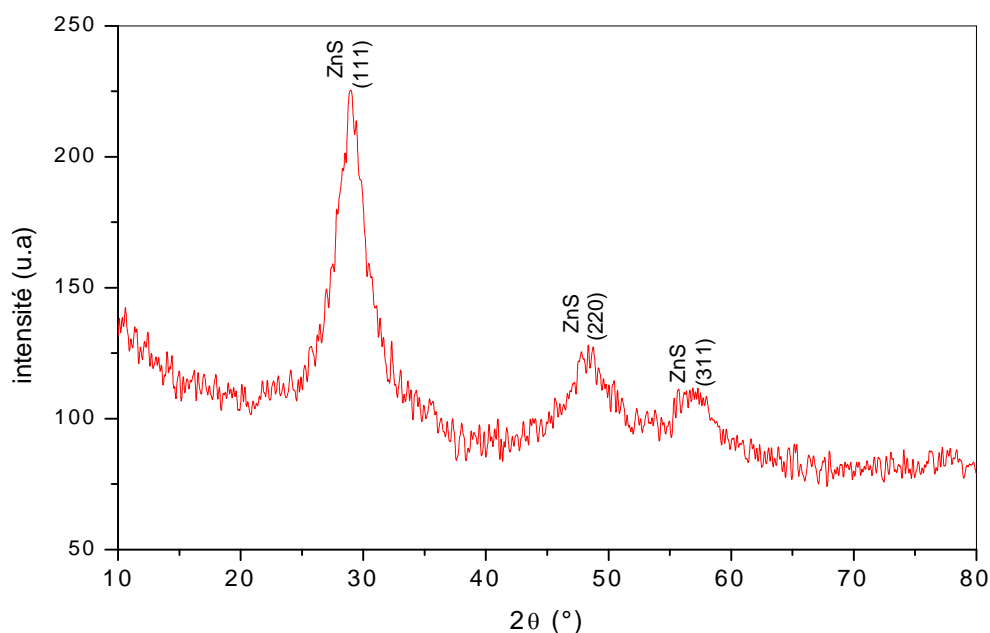
Les premiers dépôts effectués nous ont permis d'obtenir des couches minces avec de bonnes propriétés optiques et semi-conductrices. Les composés obtenus sont de tailles nanométriques, mais ils ne sont pas homogènes, l'analyse par DRX montre la présence de deux phases : ZnS et ZnO. De plus on note la présence de  $S_3O_9$  pour un des échantillons.

Tout ceci nous a amené à changer quelque peu le protocole expérimental dans le but d'obtenir des dépôts avec du ZnS pur. Pour cela, les concentrations du sulfate de zinc et de la thiourée ont été doublées et un bouchon a été utilisé pour fermer le bécher afin de limiter l'oxydation de Zn.

#### VI.2.1.1. Analyse structurale

➤ *Dépôt à  $T=90^{\circ}C$ ,  $pH=12,82$  et  $t=4h$*

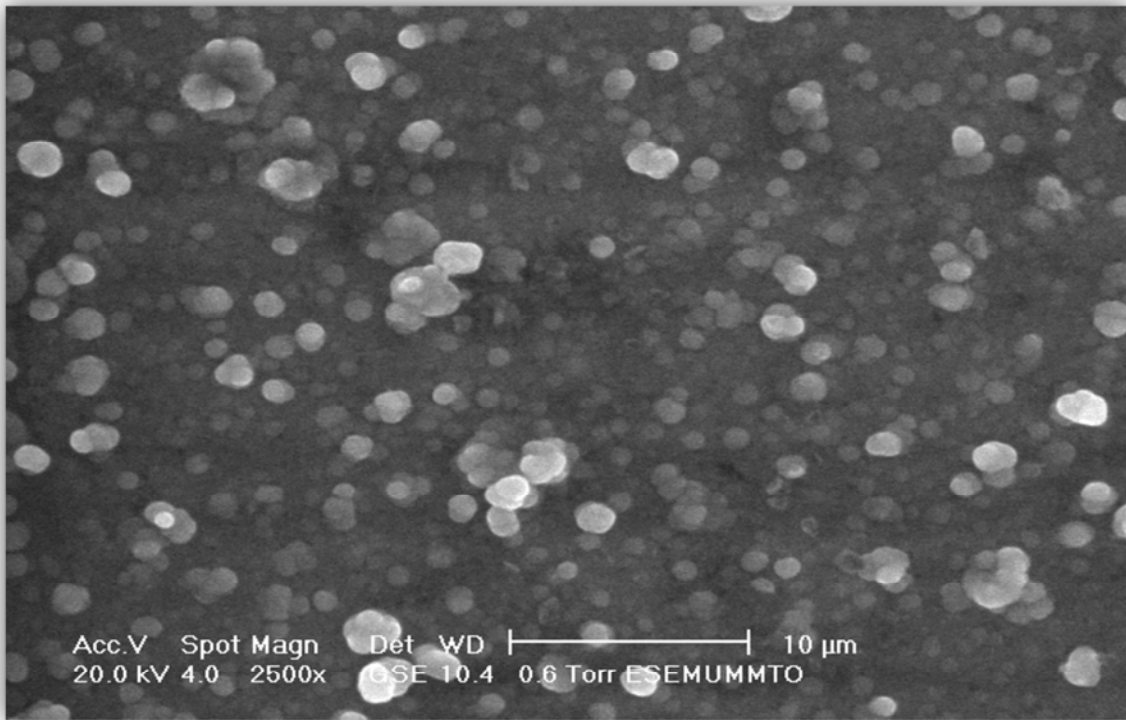
Le spectre de diffraction de l'échantillon obtenu par ce protocole est illustré sur la figure 36. Le spectre montre une série de pics à des angles de diffraction  $2\theta$  égales à 28,609 ; 47,703 et 56,551 caractéristiques du ZnS de structure blende. La taille des cristallites est de 32 nm



**Fig.36.** Spectres DRX pour l'échantillon déposé à  $T=90^{\circ}C$ ,  $pH=12,82$  à  $t=4h$ .

➤ **Morphologie de la couche mince**

La figure 37 donne la micrographie de l'échantillon précédent (4h, 90°C, pH=12,82). L'analyse par MEB montre des grains qui semblent homogènes, de forme sphérique et de taille assez régulière, même résultat a été trouvé par L.ZHOU [75].



**Fig.37.** Micrographie de l'échantillon déposé à T=90°C, pH=12,82 à t=4h.

**VI.2.1.2. Mesure de la transmittance**

L'allure de la courbe  $T(\%)=f(\lambda \text{ (nm)})$  présentée dans la figure 38 montre des maximums et des minimums entre 350 et 800 nm qui nous renseigne sur la bonne homogénéité de la couches du sulfure de zinc déposée. La transmittance augmente brusquement entre 300 et 350nm jusqu'à une valeur de  $T=28\%$ , puis lentement entre 350 et 800 nm pour atteindre sa valeur à  $T=50\%$ . Ce résultat a été déjà trouvé par d'autres auteurs [2].

La courbe de la transmittance présentée dans la figure 38 a la même allure que celle de la figure 32 (t=4h). Les gaps déterminés à partir des deux courbes sont les mêmes (3,75 eV).

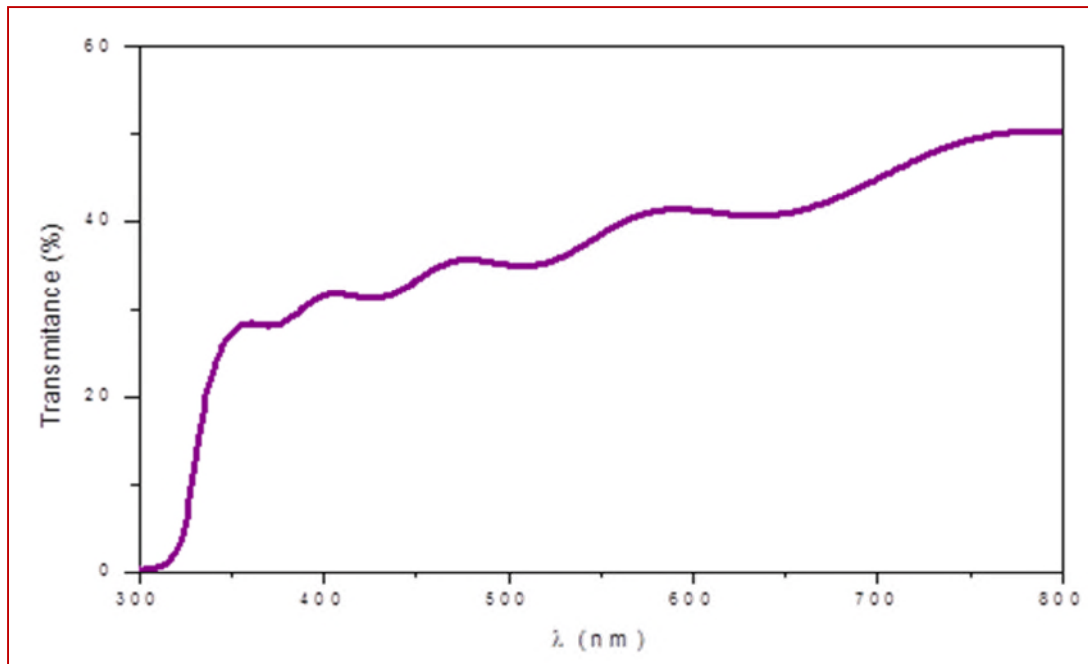


Fig.38. Courbe de la transmittance T (%) en fonction de la longueur d'onde λ (nm).

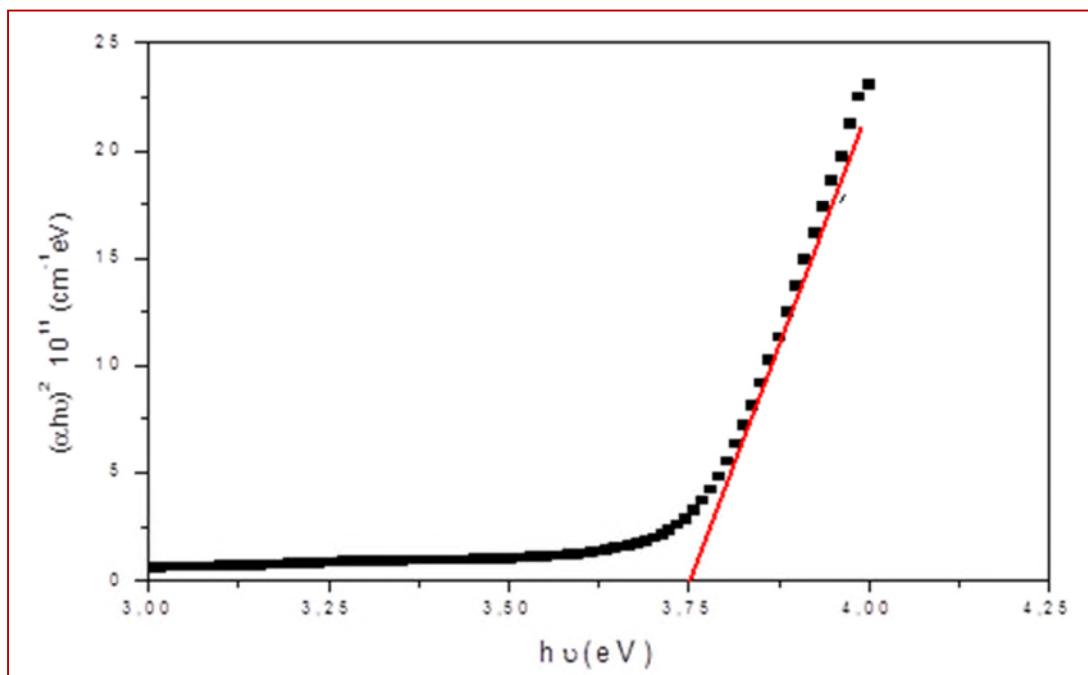


Fig.39. Courbe de  $(\alpha h\nu)^2 \text{ (cm}^{-1} \text{ eV)}^2$  en fonction de  $h\nu \text{ (eV)}$ .

### VI.2.2. Synthèse de ZnS : Mn

Pour améliorer les propriétés optiques et augmenter les valeurs de la transmittance, on a procédé à un dopage avec le manganèse, qui est un semi-conducteur de type n. On a préparé plusieurs solutions avec plusieurs concentrations de manganèse  $x=1\%$ ,  $3\%$  et  $5\%$ . Les dépôts ont été effectués à  $T=90^{\circ}\text{C}$  pendant 4h ( $\text{pH}=12,82$ ).

#### VI.2.2.1. Analyse structurale

Les courbes DRX des couches minces sont présentées dans la figure 40. Les compositions  $x=3\%$  et  $x=5\%$  sont amorphes. Par contre pour  $x=0,5\%$  et  $1\%$ , les raies obtenues appartiennent à ZnS blende, mais les dépôts ne sont pas bien cristallisés. Pour vérifier la structure des dépôts, on a effectué une analyse par diffraction X des poudres de mêmes compositions. Les spectres de ces échantillons sont représentés sur la figure 41.

L'analyse a montré une bonne cristallinité des poudres pour toutes les compositions. Les raies apparues ont été indexées par isotypie avec la blende ZnS [70].

Pour la composition  $x=10\%$ , en plus des raies caractéristiques de la blende, on observe deux raies de faible intensité aux angles  $2\theta$  égale à  $36,06$  et  $78,33$ , qui appartiennent à  $\text{MnS}_2$  [76]. Ce composé peut être dû soit à du Mn en excès soit que la limite de substitution de la solution Mn-ZnS est atteinte.

L'analyse par DRX nous a permis de calculer avec la méthode de scherrer la taille des grains. Les valeurs obtenues nous permettent de conclure que les grains sont de taille nanométrique. Le tableau 10 donne les résultats calculés. Les grains des échantillons dopés sont pratiquement deux à trois fois plus petits que ceux de ZnS pur.

**Tableau 10** : taille des grains des échantillons dopés.

échantillons	0%	0,5%	1%	3%	5%
Taille des grains (nm)	32	17,5	17,03	7,66	18,3



### VI.2.2.2. Mesure des transmittances et des énergies du gap

La figure 42 représente les spectres de transmission optique dans le domaine UV-visible des couches minces de ZnS dopé avec différentes concentrations de manganèse. Tous les échantillons élaborés ont une transmission moyenne supérieure à 50% dans le visible. La meilleure valeur de la transmission est obtenue pour la couche de ZnS dopé avec 5% de Mn. Mais le seuil d'absorption dans l'ultraviolet est donné pour l'échantillon à 3% en Mn. Le dépôt de ce dernier montre une bonne homogénéité par rapport aux autres, c'est celui-là qui possède la plus faible tailles des grains (7,66 nm).

Les courbes de  $(\alpha hv)^2$  en fonction de l'énergie des photons ( $hv$ ) ont été tracées sur les figures 43 et 44, en se basant sur la théorie de l'absorption optique.

Les valeurs obtenues de  $E_g$  par l'extrapolation des tronçons rectilignes des courbes  $(\alpha hv)^2 = f(hv)$  sont comprises entre 3,42 et 3,73. Le plus large gap obtenu est celui de la couche de ZnS dopé avec  $x=3\%$ .

Les énergies du gap ( $E_g$ ) les transmittances ( $T$ ) et les indices de réfraction ( $n$ ) sont représentés dans le tableau 11. Les valeurs de ce dernier nous permettent de déduire que tous nos résultats sont en accord avec ceux déjà trouvés par d'autres auteurs [8].

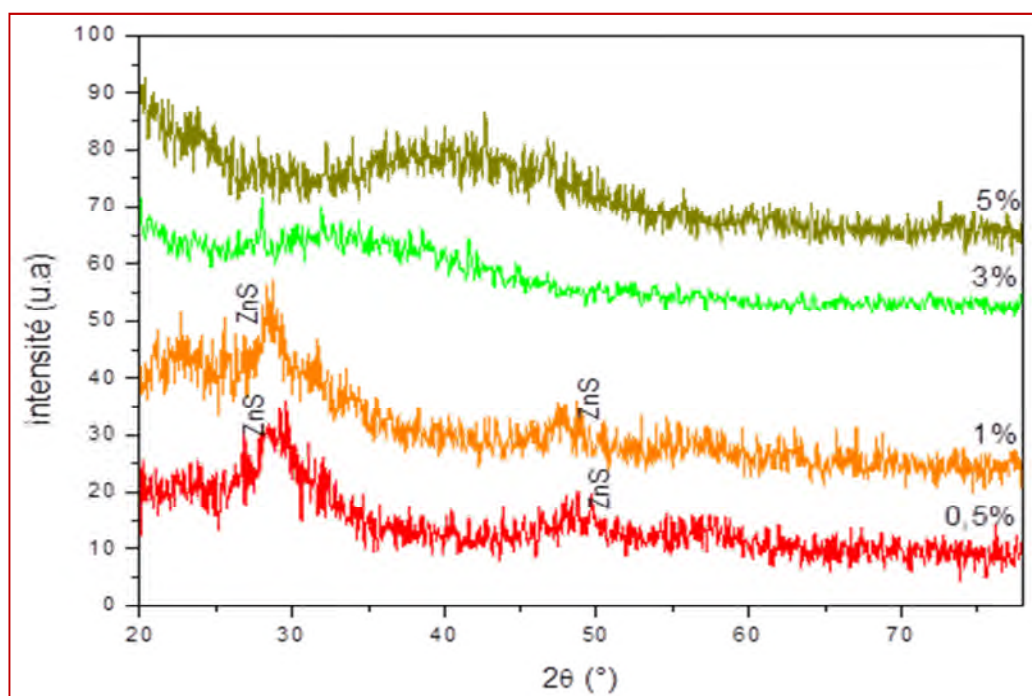


Fig.40. Spectre DRX des couches minces de ZnS dopés Mn avec  $x=0,5 ; 1 ; 3 ; 5 \%$

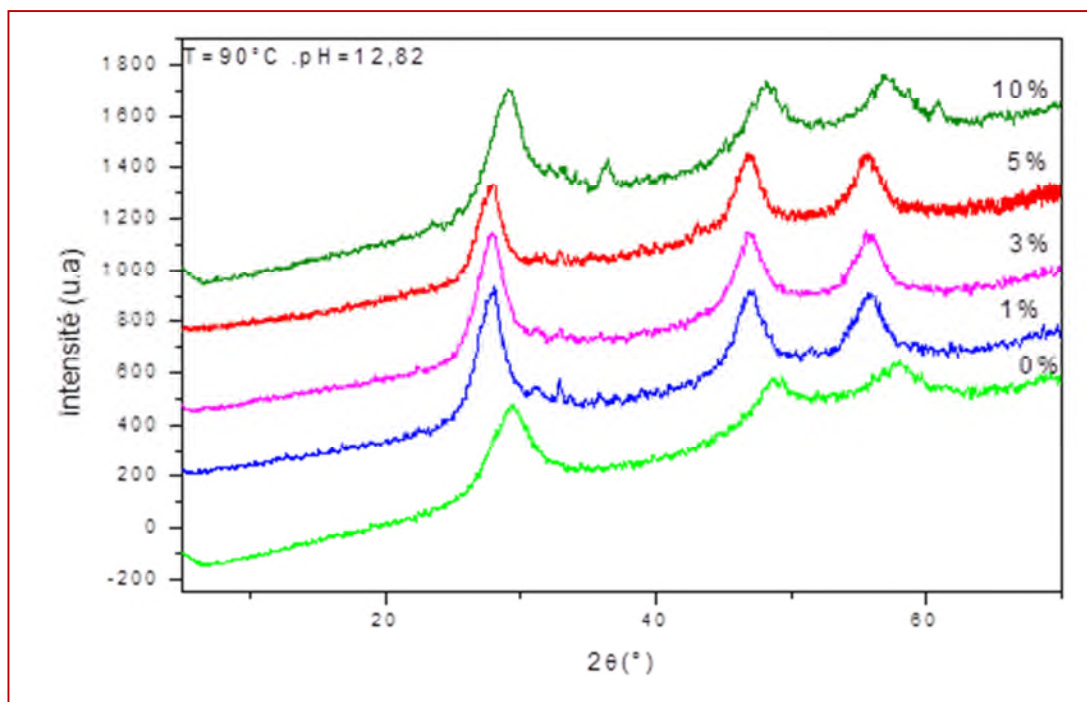


Fig.41. Spectre DRX des poudres de ZnS dopés Mn avec  $x=0 ; 1 ; 3 ; 5 ; 10\%$

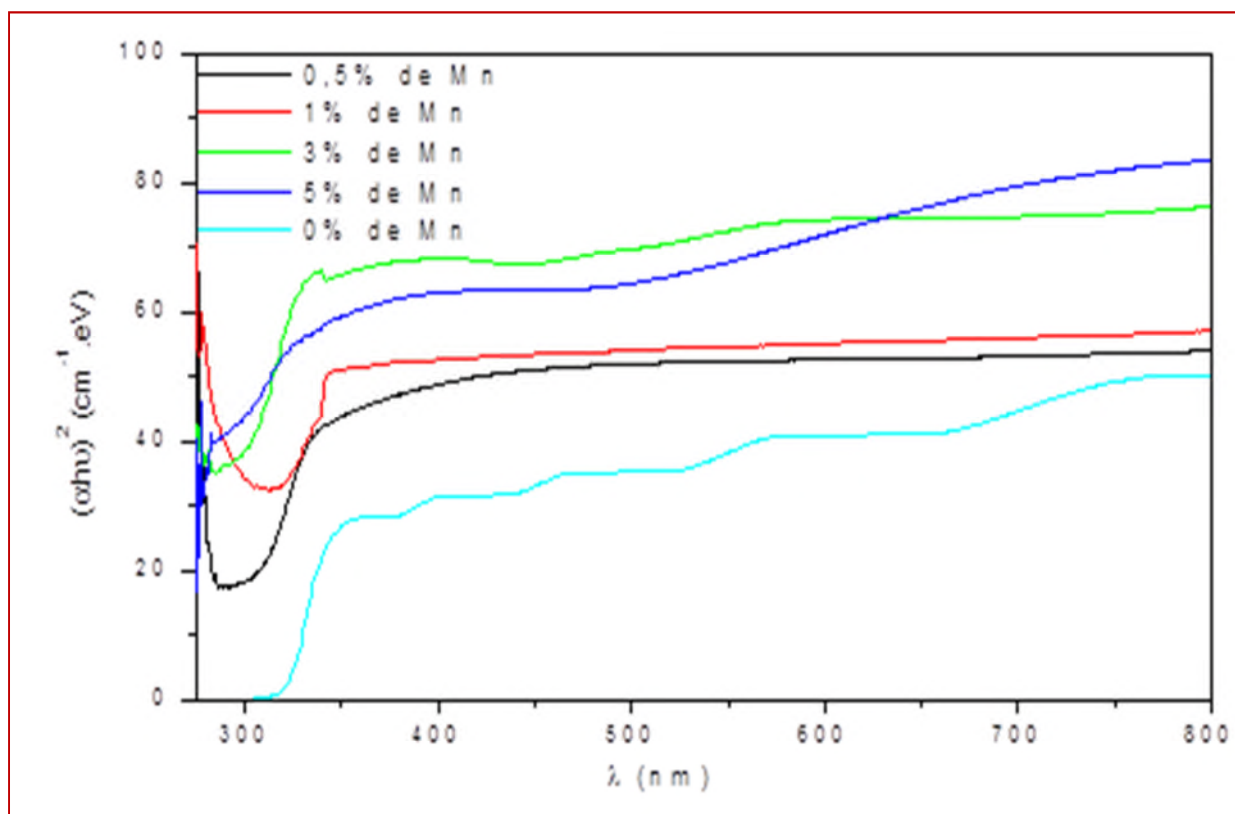


Fig.42. Spectre de transmittance optique des couches minces de ZnS : Mn (0,5 ; 1 ; 3 et 5%)

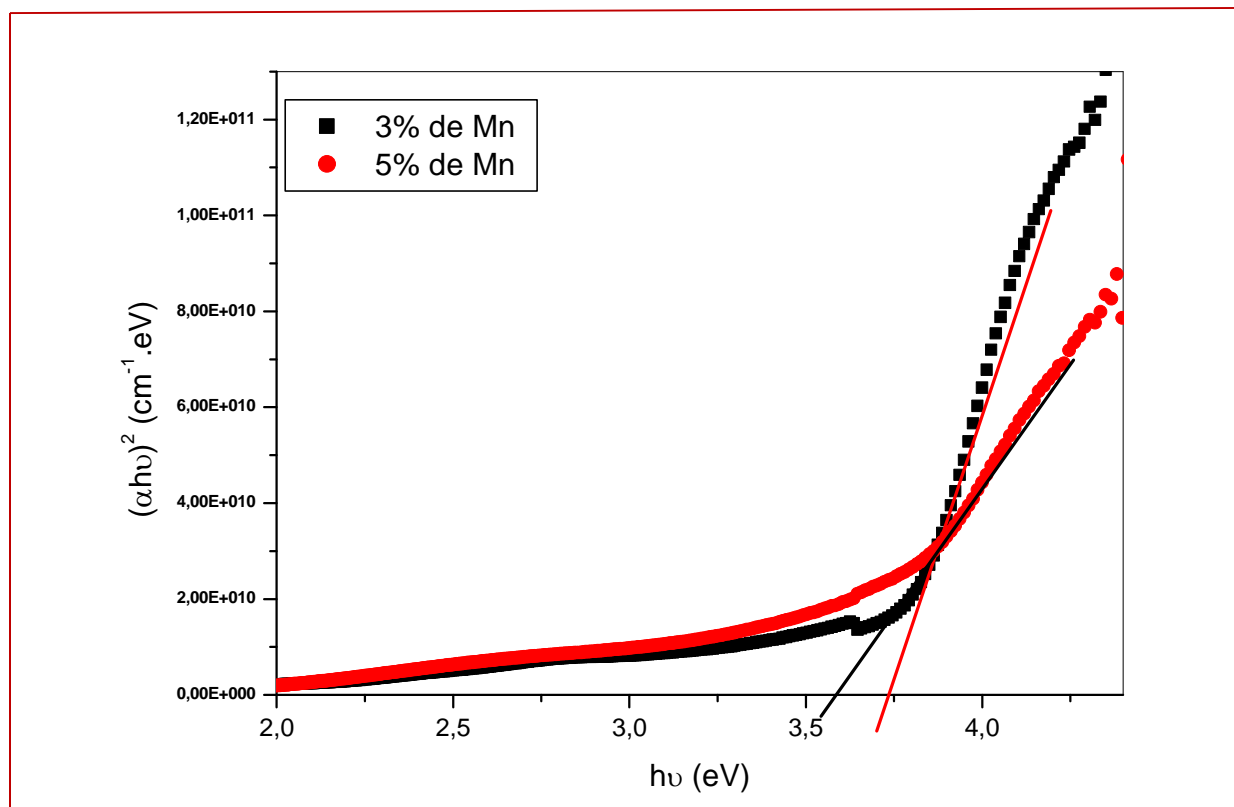


Fig.43. Spectre de  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de  $(h\nu)$  de l'échantillon ZnS-Mn (3% et 5%).

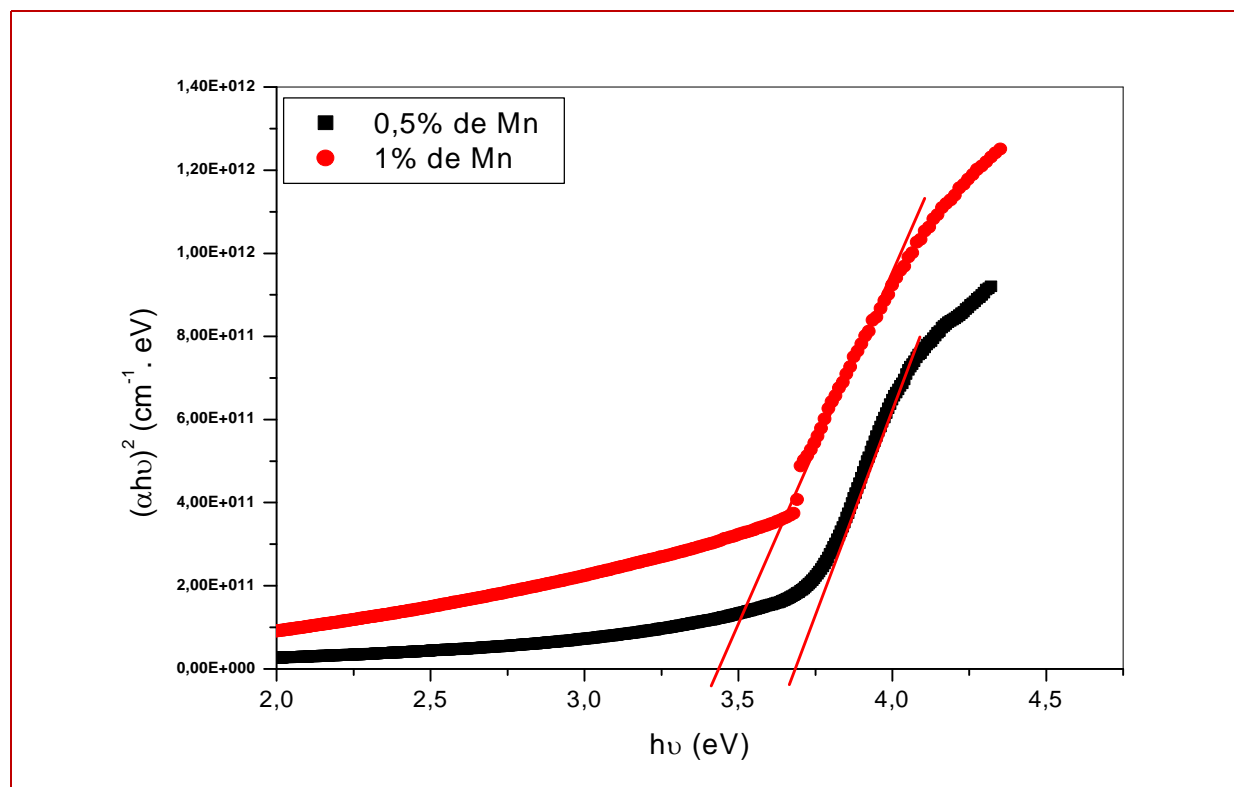


Fig.44. Spectre de  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de  $(h\nu)$  de l'échantillon ZnS-Mn (0,5% et 1%).

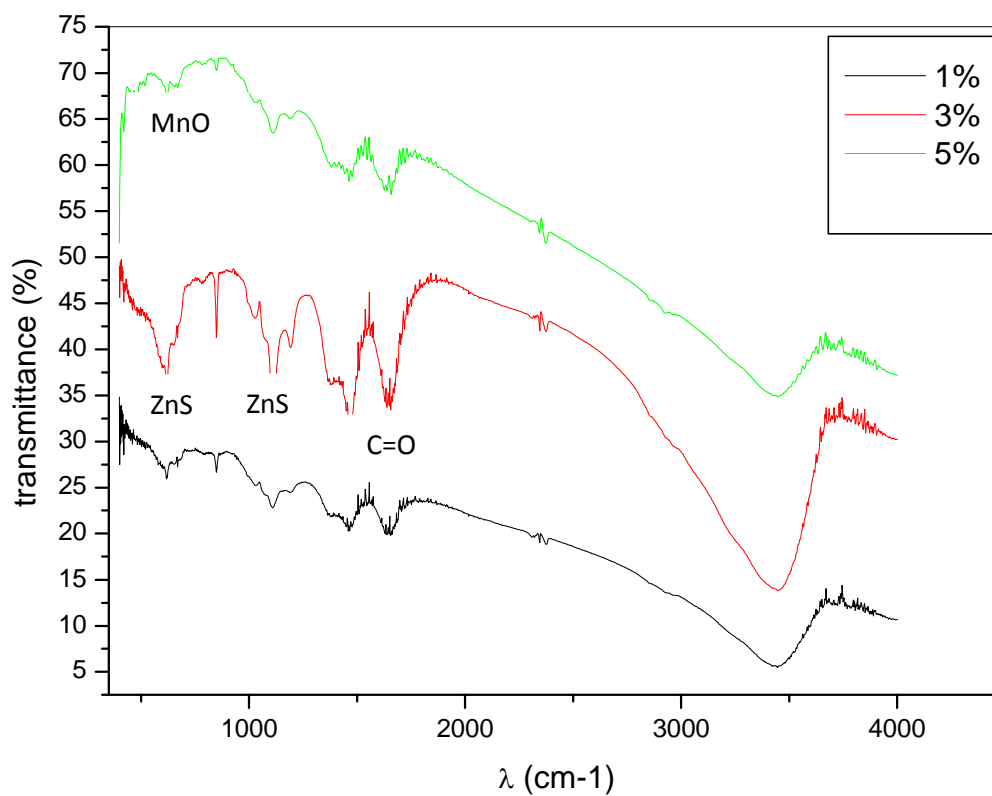
**Tableau 11** : valeurs de L'énergie du gap (Eg), indice de réfraction (n) et transmittance T

	Echantillon à 0% du Mn	Echantillon à 0,5% de Mn	Echantillon à 1% de Mn	Echantillon à 3% de Mn	Echantillon à 5% de Mn
Eg (eV)	3,75	3,68	3,42	3,73	3,58
Indice de réfraction(n)	3,43	3,49	3,04	2,15	2,45
Transmittance (T%)	50	53,94	56,84	76,30	83

### VI.2.2.3. Analyse infrarouge des poudres de ZnS

Les spectres de l'analyse par infrarouge de Mn- ZnS sont montrés dans la figure 45. On Les bandes correspondantes aux vibrations de la liaison ZnS sont observées au environ de 1120 et 617  $\text{cm}^{-1}$ , et 3425, 2357, 1634  $\text{cm}^{-1}$  sont dues à la formation de la microstructure du ZnS. La bande à 665,57  $\text{cm}^{-1}$  est apparue uniquement pour l'échantillon de 5% de Mn elle est caractéristique de la liaison Mn-O qui confirme l'incorporation du Mn dans la matrice du ZnS .Les valeurs sont en bon accord avec la littérature [77-79].

La large bande d'absorption dans la plage de 3000-3600  $\text{cm}^{-1}$  correspondant au groupement OH indique l'existence de l'eau absorbée dans la surface de nanocristaux. Les bandes à 1500-1650  $\text{cm}^{-1}$  sont dues à l'étirement de la liaison C= O résultant de l'absorption du  $\text{CO}_2$  atmosphérique sur la surface des nanocristaux. Les bandes à environ 1200 et 1100  $\text{cm}^{-1}$  sont dues aux fréquences caractéristiques des ions inorganiques.



**Fig.45.** Spectre infrarouge des poudres de ZnS-Mn (1%, 3%, 5%).

# CONCLUSION GÉNÉRALE

### Conclusion générale

Notre étude a eu pour objectif l'élaboration et la caractérisation des couches minces de Sulfure de Zinc par la technique CBD. Le choix de cette méthode a été justifié par sa simplicité, et sa facilité de mise en œuvre.

nous avons élaboré une série de dépôt de films avec différentes conditions : la température du bain , le pH de la solution , et le temps de pose. Le travail a été fait en utilisant deux protocoles expérimentaux : dans le premier protocole le bécher n'est pas complètement fermé, contrairement au deuxième.

L'analyse structurale des échantillons du premier protocole a révélé la formation de deux composés ZnS et ZnO. L'apparition de ce dernier est probablement due à un excès d'oxygène dans la solution. Avec le deuxième protocole on a obtenu du ZnS pur de structure cubique avec une orientation préférentielle (111), ce qui est en accord avec des travaux publiés par plusieurs auteurs. La taille des grains des échantillons élaborés est égale à 32 nm. Le dopage de ce dernier avec le manganèse a montré que lorsque  $x=0,5\%$  ;  $1\%$  il y'a formation de ZnS (blende) qui n'étaient pas bien cristallisé, par contre,  $x=3\%$  ;  $5\%$  les couches sont amorphes. Pour cela on a analysé les poudres de la même composition. Ces dernières ont montrées la présence de ZnS avec une bonne cristallinité qui concorde avec les résultats déjà obtenus par d'autres auteurs.

Une attention particulière a été donc accordée à leurs propriétés optiques des couches minces élaborées, en vue de leurs applications optiques. L'analyse des couches minces par UV-Visible montre que nos couches ont une transmittance entre 30% et 50%. Cette dernière a été améliorée avec le dopage, on est passé de 50% à 80%. Le gap optique des films déposés varie entre 3.42 et 3.75 eV selon les conditions d'élaboration. Les valeurs trouvées restent dans la gamme de celles rapportées dans la littérature.

Les valeurs élevées de l'indice de réfraction (2,15 et 3,43), dans le visible et le large gap des films de ZnS, place ce matériau comme un sérieux candidat pour son utilisation comme fenêtre optique dans les cellules solaire en couches minces.

# REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES



- [1] S. R. Kang, S. W. Shin, D. S. Choi, A.V. Moholkar, J.H. Moona, J. H. Kim, *Current Applied Physics* 10 (2010) S473–S477.
- [2] S. S. Kavar, B. H. Pawar, *J Mater Sci: Mater Electron* (2010) 21:906–909.
- [3] T. Ben Nasr, N. Kamoun, M. Mnari, A. Belhadj Amara, J. Bonnet, *Phys. Chem. News* 27 (2006) 82-86.
- [4] M. Cao, B. L. Zhang, L. Li, J. Huang, S. R. Zhao, H. Cao, J. C. Jiang, Y. Sun, Y. Shen, *Materials Research Bulletin* 48 (2013) 357–361.
- [5] P. U. Bhaskar, G. S Babu, Y.B. K. Kumar, Y. Jayasree, V. Sundara Raja, *Materials Chemistry and Physics* 134 (2012) 1106e1112.
- [6] S. W. Shin, S. R. Kang and al, *Solar Energy* 85 (2011) 2903–2911.
- [7] N.S. N. Jothi, A. G. Joshi, R. J. Vijay, A. Muthuvinayagam, P. Sagayaraj, *Materials Chemistry and Physics* (2012) 1-6.
- [8] A. Goktas, F. Aslan, E. Yasar, I. H. Mutlu, *J Mater Sci: Mater Electron* (2012) 23:1361–1366.
- [9] D. H. Hwang, J. H. Ahn, K. N. Hui, K. S. Hui and Y. G. Son, *Nanoscale Res Lett* (2012) PMC3265402.
- [10] M. Ichimura, F. Goto, Y. Ono, E. Arai, *J. Cryst. Growth* 198–199 (Part I) (1999) 308.
- [11] M. Wautelet et Call, *Les nanotechnologies*, ed. Dunod (2006).
- [12] D. Feigenbaum, A. Nsamirizi, B. Sinclaire-Desgagné, *les nanotechnologies : leurs bénéfices et leurs risques potentiels*, ed. Centre Interuniversitaire de Recherche en Analyse des Organisations (CIRANO) (2004).
- [13] R. Corriu, N. T. Anh, *Chimie moléculaire, Sol-gel et nanomatériaux*, ed. Ecole polytechnique (2011).
- [14] S. Etienne, D. Laurent, E. Gaudry, P. Lagrange, J. Ledieu, J. Steinmetz, *Les matériaux de A à Z*, ed. Dunod (2008).
- [15] A. Nouailhat, *Introduction aux nanosciences et aux nanotechnologies*, ed. Lavoisier (2006).
- [16] J. B. Waldner, *Nano-informatique et intelligence ambiante*, ed. Lavoisier (2007).

- [17] C. Janot, B. Ilschner, Matériaux émergents, ed. Presses polytechniques et universitaires romandes (2001).
- [18] R. Boulkroune, thèse de magister, Université Mentouri-Constantine (2008).
- [19] P. Costa, Nanomatériaux : élaboration, propriétés et applications, ed. Techniques de l'Ingénieur (2012).
- [20] M. Lahmani, C. Bréchnac, P. Houdy, les nanosciences : 2.nanomatériaux et nanochimie (2012).
- [21] P. Davoust, Les nanomatériaux, Année 2009/2010.
- [22] R. Kassing, P. Petkov, W. Kulisch and C. Popov, Functional properties of nanostructured materials, ed.Nato science series (2005).
- [23] M. Wautelet, Les nanotechnologies : du fondamental aux applications, ed. Techniques de l'Ingénieur (2013).
- [24] S. Hariech, thèse de magister, Université Mentouri-Constantine (2009).
- [25] P. Boach, Matériaux et processus céramiques, ed. Hermes science (2001).
- [26] L. Pawlowski, Dépôts physiques, ed. Presse polytechniques et universitaire romandes (2003).
- [27] M. Wautelet, Les nanoparticules inorganiques, ed Technique de l'ingenieur (2013).
- [28] D. Talantikit, thèse de doctorat, Université USTHB-Alger (2008).
- [29] H. Benelmadjat, thèse de magister, Université Mentouri-Constantine (2007).
- [30] O. Daranfad, thèse de magistère, Université Mentouri-Constantine.
- [31] J. M. Haussonne, C. Carry, P. Bowen, J. Barton, Céramiques et verres, ed. Presse polytechniques et universitaire romandes (2005).
- [32] H. Moualkia, thèse de doctorat, Université Mentouri-Constantine (2010)
- [33] M. Reyne, Les procédés d'élaboration et de transformation des métaux, céramiques et plastiques, ed. Lavoisier (2010).
- [34] J. R. Creighton, P. Ho, Chemical vapor deposition, ed. Jong-Hee Park, T. S. Sudarsham (2001).

- [35] F. collignon, Cahier technologique sol-gel, Centre de ressources technologiques en chimie (CerTech) (2008).
- [36] J. M. Haussonne , Céramiques pour l'électronique et l'électrotechnique, ed. Presse Polytechnique (2002).
- [37] N. Lejmi, O. Savadogo, Solar Energy Materials and Solar Cells 70 (2001) 71 – 83.
- [38] S. Elmas, S. Ozcan, S. Ozder and V. Bilgin, ACTA Physica Polonica (2012).
- [39] D. Lincodt, G. Hodes, The electrochemical society. INC, pv 2003-32.
- [40] R. H. Mauch, M Ruckh, J. Hedström, D. Lincot, J. Kessler, R. Klinger, L. Stolt, J. Vedel, H.W. Schock. In: 10th ECPV Solar Energy Conf. Lisbon Portugal. (1991) 1415.
- [41] S. Gorer, A. A. Yaron and G. Hodes, J.Phys. Chem 1995.
- [42] R. Zhai, S. Wong, H. yu, H. Wang, materials letters 2005.
- [43] J. L. Teyssier, H. Brunet, Introduction à la physique des matériaux conducteurs et semi-conducteurs, ed. Dunod (1992).
- [44] L. Wang, J. Dai, X. Liu, Z. Zhu, X. Huang, P. Wu, Ceram. Int. (2011)
- [45] A.U. Ubale and D. K. Kulkarni, Bull. Mater. Sci.No. 1, (2005), pp. 43–47.
- [46] A.U. Ubale, V.S. Sangawar and D.K. Kulkarni, Bull. Mater. Sci. No. 2, (2007), pp. 147–151.
- [47] X. Fang, T. Zhai, U. K. Gautam, L. Li, L. Wua, Y. Bando, Dimitri Golberg, Progress in Materials Science 56 (2011) 175–287
- [48] M. Dupeux, Aide mémoire science des matériaux, ed. Dunod (2004).
- [49] L. Smart, E. Moore, Introduction à la chimie du solide, ed. Masson (1997).
- [50] J. L. Martin, A. George, Caractérisation expérimentale des matériaux II, ed. Presses polytechniques et universitaires romandes (1998).
- [51] R. Guinebretière, Diffraction des rayons X sur échantillons polycristallins, ed. Lavoisier (2006).
- [52] J. j. Rousseau, A. Gibaud, Cristallographie géométrique et radiocristallographie, ed. Dunod (2007).

- [53] W. Burgot, J. L. Burgot, Méthodes instrumentales d'analyse chimique et applications, ed. Lavoisier (2011).
- [54] F. Rouessac, A. Rouessac, Analyse chimique, ed. Dunod (2009).
- [55] E. Biémont, Spectroscopie moléculaire, ed. De Boeck université (2008).
- [56] D. A. Skoog, F. J. Holler, T. A. Nieman, Principe d'analyse instrumentale, ed. De Boeck université (2003).
- [57] J. P. Eberhart, Analyse structurale et chimique des matériaux, ed. Dunod (1997).
- [58] C.A. Jouenne, Traité des céramiques et matériaux minéraux, ed. Société des Matériaux minéraux (2010).
- [59] R. Poilblanc, F. Crasnier, Spectroscopie infrarouge et Raman, ed. EDP science (2006).
- [60] B. F. Mentzen, Spectroscopie infrarouge et Raman, ed. Masson (1974).
- [61] M. K. M. Berrada, thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines Saint-Etienne (2007).
- [62] C. Brahim, thèse de doctorat, Université-Paris VI (2006).
- [63] S.M. Pawar, B.S. Pawar, J.H. Kim, O. S. Joo, C.D. Lokhande, Current Applied Physics 11 (2011) 117e161.
- [64] T. P. Niesen, M. R. De Guire, Journal of Electroceramics, 6, 169-207,2001.
- [65] Z. Y. Zhong, E. S. Cho, S. J. Kwon, Materials Chemistry and Physics 135 (2012) 287e292.
- [66] F. Gode, C.Gumus, M. Zor, Journal of Crystal Growth 299 (2007) 136-141.
- [67] M. Sreemany, S. Sen, Material Chemistry and Physcs 83(2004) 169-177.
- [68] A. Khare, Journal of Luminescence 130 (2010) 1268–1274.
- [69] Schulz, H., Thiemenn, KH,32, (1979),783,( fiche ASTM de code 01-076-0704).
- [70] Aminoff.,58 ,(1923), 204, (fiche ASTM de code 00-003-1093)
- [71]Swanson, Fuyat., II, (1953), 16, (fiche ASTM de code 00-005-0566).

## *Références bibliographiques*

---

- [72] J.B. Chu, S.M. Huang, D.W. Zhang, Z. Q. Bian, X. D. Li, Z. Sun, X.J. Yin, *Appl Phys A* (2009) 95: 849–855.
- [73] New Jersey Zinc Co., Palmerton, PA, USA, (fiche ASTM de code 00-001-1068).
- [74] McDonald, WS, Cruickshank, DWJ, 22,(1967),48,(fiche ASTM de code 01-072-0081)
- [75] Z. Limei, X. Yuzhi, L. Jianfeng, *Journal of Environmental Sciences Supplement* (2009) S76–S79
- [76] offner, F, 89, (1934), 182, (fiche ASTM de code 01-072-0601)
- [77] B. S. R. Devi, R Raveendran and A. V. Vaidyan, *Indian Academy of Sciences* , No. 4, April 2007 pp. 679-687.
- [78] D. P. Bisen and Ravi Sharma, *International Journal of Luminescence and Applications*, ISSN 2277 – 6362
- [79] S. Ummartyotin, N. Bunnaka, J. Juntaro, M. Sainb, H. Manuspiyaa, *Solid State Sciences* 14 (2012) 299 e30 4.

# ANNEXE 1 LISTE DES TABLEAUX

**ANNEX 1 : liste des tableaux**

Tableau 1 : Quelques applications des nanomatériaux.....	7
Tableau 2 : Extrait du tableau périodique des éléments chimiques.....	25
Tableau 3: Caractères structurales de la blende.....	28
Tableau 4: Caractères structurales de structure ZnS wurtzite.....	29
Tableau 5 : domaines du spectre infrarouge.....	38
Tableau 6 : Paramètres ajustables de condition de dépôt pour les mêmes concentrations des solutions .....	43
Tableau 7 : Nature des produits chimiques utilisés.....	44
Tableau 8 : taille des grains des échantillons déposés à T=85°C, pH=13 à t=1h, 2h, 3h et 4h.....	60
Tableau 9 : indice de réfraction (n) et épaisseur de la couche (d).....	62
Tableau 10 : taille des grains des échantillons dopés.....	67
Tableau 11 : valeurs de L'énergie du gap ( $E_g$ ), indice de réfraction (n) et transmittance T.....	71

ANNEXE 2  
LISTE DES  
FIGURES



**Annexe 2 : Listes des figures**

<b>Fig.1.</b> a- cristal massif (3D), b- confinement sur une dimension (2D), c- confinement sur deux dimensions (1D), d- confinement sur trois dimensions (0D) .	6
<b>Fig.2.</b> Présentation schématique des différents matériaux actuellement existants	6
<b>Fig.3.</b> Représentation schématique des deux approches constituant les nanosciences	8
<b>Fig.4.</b> Mode de croissance multicouches, ou Volmer-Weber	10
<b>Fig.5.</b> Mode de croissance couche par couche, ou Franck-Van den Meer	10
<b>Fig.6.</b> Mode de croissance Stranski-Krastanov	10
<b>Fig.7.</b> Schéma de la classification des procédès de depot de couches minces	12
<b>Fig.8.</b> Principe de la pulvérisation cathodique.	13
<b>Fig.9.</b> Principe de l'ablation par faisceau laser pulsé	14
<b>Fig.10.</b> Bati d'épitaxie par jet moléculaire (EJM)	15
<b>Fig.11.</b> Schéma d'une installation d'évaporation sous vide par bombardement électronique	16
<b>Fig.12.</b> Schéma synoptique d'un équipement de dépôt par spray pyrolyse	17
<b>Fig.13.</b> Principales étapes d'une synthèse d'un matériau par voie sol-gel	18
<b>Fig.14.</b> Bande de valence, bande de conduction, bande interdite et niveau de Fermi	23
<b>Fig.15.</b> Structure blende du ZnS ou CdS	27
<b>Figure 16:</b> structure wurtzite de ZnS ou CdS	27
<b>Fig .17</b> .Diffraction des rayons par un cristal de plans parallèles réticulairesq A, B,C distants de d	49
<b>Fig.18.</b> Principe de la diffraction des rayons X	33
<b>Fig.19.</b> Représentation schématique du montage de l'UV-Visible	36
<b>Fig.20.</b> Représentation schématique de l'interaction entre un faisceau d'électrons et la surface d'un échantillon	37
<b>Fig.21.</b> Schéma de principe de l'analyse par spectroscopie d'absorption infrarouge.	38
<b>Fig.22.</b> Schéma de principe d'un spectromètre Raman.	39
<b>Fig.23.</b> Premier montage expérimental utilisé pour le dépôt de ZnS.	46
<b>Fig.24.</b> Deuxième montage expérimental utilisé pour le dépôt de ZnS.	47
<b>Fig.25.</b> Diagramme montrant les étapes probables du mécanisme d'ion par ion.	48
<b>Fig.26.</b> Diffractomètre des RX utilisé.	50
<b>Fig.27.</b> Spectrophotomètre UV-Visible utilisé.	51
<b>Fig.28.</b> Spectromètre IR utilisé pour l'analyse de nos échantillons.	54

## *Annexe 2 : Listes des figures*

---

<b>Fig.29.</b> Spectres de diffraction des couches minces de ZnS/ZnO à T=85°C et t=3h à différents pH.....	57
<b>Fig.30.</b> Micrographie de l'échantillon déposé à T=85°C, pH=13 à t=4h. ....	57
<b>Fig.31.</b> Spectres DRX pour des échantillons déposés à T=80°C, pH=13 à t=1h, 2h, 3h et 4h.	58
<b>Fig.32.</b> Spectres DRX pour des échantillons déposés à T=85°C, pH=13 à t=1h, 2h, 3h et 4h.	59
<b>Fig.33.</b> Spectres DRX pour des échantillons déposés à T=90°C, pH=13 à t=1h, 2h, 3h et 4h.	60
<b>Fig.34.</b> Spectre de transmittance optique des couches minces ZnS à T=90 et pH=13. ....	62
<b>Fig.35.</b> Courbe de $(\alpha hv)^2$ en fonction de $(hv)$ de l'échantillon à T=90°C et pH=12,82 pendant 4h.....	63
<b>Fig.36.</b> Spectres DRX pour l'échantillon déposé à T=90°C, pH=12,82 à t=4h.....	64
<b>Fig.37.</b> Micrographie de l'échantillon déposé à T=90°C, pH=12,82 à t=4h. ....	65
<b>Fig.38.</b> Courbe de la transmittance T (%) en fonction de la longueur d'onde $\lambda$ (nm). ....	66
<b>Fig.39.</b> Courbe de $(\alpha hv)^2$ ( $\text{cm}^{-1} \text{eV}$ ) <sup>2</sup> en fonction de $h\nu$ (eV).....	66
<b>Fig.40.</b> Spectre DRX des couches minces de ZnS dopés Mn avec x=0,5 ; 1 ; 3 ; 5 %.....	68
<b>Fig.41.</b> Spectre DRX des poudres de ZnS dopés Mn avec x= 0 ; 1 ; 3 ; 5 ; 10%.....	69
<b>Fig.42.</b> Spectre de transmittance optique des couches minces de ZnS : Mn (0,5 ; 1 ; 3 et 5%)	69
<b>Fig.43.</b> Spectre de $(\alpha hv)^2$ en fonction de $(hv)$ de l'échantillon ZnS-Mn (3% et 5%).....	70
<b>Fig.44.</b> Spectre de $(\alpha hv)^2$ en fonction de $(hv)$ de l'échantillon ZnS-Mn (0,5% et 1%).....	70
<b>Fig.45.</b> Spectre infrarouge des poudres de ZnS-Mn (1%, 3%, 5%).....	72

## Résumé

Au cours de ce travail, nous nous sommes intéressées à l'élaboration et aux caractérisations structurales, morphologiques et optiques, des couches minces de ZnS et de ZnS dopé Mn par la méthode CBD.

La microscopie électronique à balayage a montré que la distribution de la taille des grains est assez homogène. Les grains de ZnS sont de forme sphérique alors que les cristallites de ZnO, obtenues dans l'un des protocoles d'élaboration, est de morphologie dite 'flower'.

Les analyses par rayons X a révélé que la structure des cristallites des échantillons de ZnS et de ZnS dopé Mn élaborés est sphalérite avec une orientation préférentielle dans la direction des plans (111). La taille des cristallites obtenues est de quelques dizaines de nanomètres pour les échantillons non dopés alors qu'elle diminue jusqu'à moins de 10 nanomètres pour ceux dopés en atomes de manganèse.

Les résultats issus des analyses de spectroscopie optique (UV-visible et proche infra-rouge) ont révélé que le dopage améliore considérablement les valeurs de transmittances passant de 50% jusqu'à plus de 80%. Les valeurs de gap d'énergies (entre 3,42 et 3,75 eV), déduites par interpolation des courbes de transmittance, ont confirmé l'effet de confinement quantique recherché.

## Abstract

In this work, our interest is about elaborating zinc sulfide thin films with and without Mn atoms doping, using chemical bath deposition technique. Morphological, structural optical studies are carried out.

Scanning electron microscopy has shown homogeneous and spherical grain size for ZnS samples and flower shape for one of ZnO elaborating protocol.

XRD analyses reveal sphalerite ZnS and Mn-doped ZnS crystallite structure with (111) preferential plan direction. Crystallite size is about ten nanometers for pure ZnS but three times lower for Mn doped ZnS samples.

UV-visible and near infrared spectroscopy analysis show that Mn-doping increases transmittance values for 50 to more than 80. Band gap values, deduced from transmittance curves, vary from 3, 42 to 3, 75 eV.