



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

Mémoire de Master

Présenté par :

M^r : TACHOUAFT Chalal.

M^r : MENDIL Yassine.

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

Spécialité : Chimie des matériaux.

Thème :

Synthèse et caractérisation du sulfure de zinc (ZnS) dopé terres rares (Cérium et Lanthane) par la méthode CBD.

Soutenu le : 30/06/2015

Devant le jury composé de :

Nom	Prénom	Département d'affiliation	Qualité
M ^{me} BELAID	Sabrina	Chimie	Président
M ^r ZIDANE	Youcef	Chimie	Examinateur
M ^{lle} HADDAD	Hadjira	Chimie	Examinateur
M ^{me} TALANTIKIT	Djahida	Chimie	Encadreur

2014/2015

Remerciements

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

Nous tenons à remercier M^{me} D. TALANTIKIT maître de conférences à l'université A Mira de Bejaia, d'avoir proposé ce sujet et de nous avoir fait l'honneur de nous encadrer.

Nous la remercions aussi pour la confiance à nos égards, pour son aide, son soutien et ses orientations. Sans oublier M^{lle} H. HADDAD doctorante de l'université de Bejaia, pour l'aide qu'elle nous a porté, ces conseils et ces orientations.

Nous tenons aussi à remercier M^{me} BELAID. S, d'avoir accepté, malgré ces occupations, de présider le jury

Nos vifs remerciements à M^r ZIDANE. Y et M^{lle} HADDAD. H d'avoir accepté d'examiner notre travail.

Un grand merci à M^r BEN IDIRI, M^{me} ADRAR et M^{me} BRADAI, opérateurs à la DRX, FTIR et MEB respectivement, merci à la technicienne opérant au niveau du laboratoire de chimie (UV-Visible). Sans oublier M^r AZZIZI de l'université de Sétif pour l'analyse AFM.

Nos remerciements vont aussi à nos deux familles respectives, à nos ami(e)s et à tous ceux qui nous sont chères et proches.

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

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail

A la mémoire de ma nièce *Talsa.*

A mes chers parents, qui m'ont toujours soutenue.

A ma femme, qui a été tout le temps à mes côtés.

A mes frères et sœurs qui m'ont beaucoup aidé.

A tous mes amis.

A tous ceux qui ont crus en moi.

A toutes les personnes qui ont participées de près ou de loin à la

réalisation de ce mémoire.

Chalal.

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail

A mes chers parents.

A mes frères et sœurs.

A mes ami(e)s.

A tous ceux qui ont crus en moi.

A toutes les personnes qui ont participées de près ou de loin à la
réalisation de ce mémoire.

Yacine.

Sommaire

Liste des figures

Liste des tableaux

Introduction.....1

Chapitre. I. Généralités.

I.1. Notion de couche mince	3
I.2.Principe de dépôt de couches minces	3
I.3. Techniques de dépôt de couches minces	4
I.3.1. Méthodes physiques.....	4
I.3.2. Méthode chimique	7
I.4. Les terres rares	10
I.4.1. Propriétés.....	11
I.4.2. Utilisation	11
I.5.Les semiconducteurs	12
I.5.1. Différents types des semi-conducteurs	12
I.5.2. Le sulfure de zinc : propriétés et applications	13
I.6. Les défauts dans le sulfure de zinc.....	16

Chapitre. II. Procédures expérimentales.

II.1. La technique de dépôt par bain chimique (CBD)	17
II.1.1. Historique.....	17
II.1.2. Principe du dépôt chimique.....	18
II.1.3.Avantages de la technique CBD.....	19
II.2. Expérimentation.....	19
II.2.1. Préparation des substrats.....	19
II.2.2. Préparation des solutions et protocole expérimental	20
II.3. Techniques de caractérisations des films déposés	21
II.3.1. Techniques de caractérisation structurelles.....	21
a. La diffraction des rayons X (DRX)	21

b. Microscopie par force atomique (AFM)	23
c. La microscopie électronique à balayage (MEB)	24
II.3.2. Techniques de caractérisation optique	25
a. La spectroscopie UV-Visible	25
b. Spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)	28

Chapitre.III. Résultats et discussions.

III.1. Caractérisation structurale.....	29
III.1.1. Diffraction des rayons X (DRX)	29
a. effet de la composition	29
b. Influence du temps et de la température	29
c. Influence du pH	31
d. Influence des concentrations	33
III.1.2. Microscopie à force atomique (AFM)	33
III.1.3. Microscopie électronique à balayage (MEB)	35
III.2. Caractérisation optiques	37
III.2.1. UV-Visible	37
a. Effet de la composition	37
b. Influence du temps et de la température	40
c. Influence du pH	43
d. Influence des concentrations	44
e. Comparaison entre le nombre et le temps de déposition	46
III.2.2. Infrarouge à transformée de fourrier (FTIR).....	47
Conclusion	48

Liste des figures

Fig. I.1. Diagramme représentant les différentes techniques de dépôt des couches minces [17].	5
Fig.I.2. Schéma du principe Dépôt physique en phase vapeur.....	6
Fig.I.3. Schéma du principe de la pulvérisation [25].....	6
Fig. I.4. Dispositif expérimental d'ablation laser [17].....	7
Fig.I.5. Principe de dépôt chimique par phase vapeur.	8
Fig.I.6. Dépôt par spray-pyrolyse avec atomiseur ultrasonique [29].....	9
Fig.I.7. Schéma de Principe de la méthode Sol-Gel.	11
Fig.I.8. Les 15 éléments des terres rares.	11
Fig.I.9. Réseau cristallin de la structure Zinc-blende (a) empilement CFC, (b) projection de côté du plan (110), (c) maille CFC.....	15
Fig. I.10. Schéma de la structure hexagonale compact, (a) empilement CC, (b) maille HC. ..	15
Fig. I.11. Défauts ponctuels (lacunes, solutés en insertion et en substitution) et déplacements atomiques associés.....	17
Fig. II.1. Dispositif expérimental de la technique CBD, (a) Bain marie, (b) Bouchons en Caoutchouc, (c) des lames de verre et (d) Un bécher.....	18
Fig.II.2. Principe d'un diffractomètre de poudre.....	22
Fig. II.3. Détermination de la largeur à mi hauteur (β) à partir d'une courbe de diffraction des rayons X.....	23
Fig. II.4. Représentation schématique du principe de L' AFM.....	24
Fig. II.5. Principe de fonctionnement d'un microscope électronique à balayage (MEB).....	25
Fig. II.6. Représentation schématique du principe d'un spectrophotomètre UV-Visible.....	26
Fig. II.7. Méthode des franges d'interférence pour la détermination de l'épaisseur.	27
Fig. II.8. Méthode d'extrapolation à partir de la variation de $(\alpha h\nu)^{1/2}$ en fonction de $(h\nu)$ pour la détermination du gap d'une couche mince de ZnS.....	28
Fig. II.9. Représentation schématique du principe de La spectroscopie IR.	29

Fig. III.1. Courbes DRX du 1 ^{er} dépôt ZnS :Ce 5 %, 2 h et pH=4 ; (a) T=80 °C et (b) T=90 °C.	31
Fig. III.2. Courbes DRX du 1 ^{er} dépôt ZnS :La 5 %, 2 h et pH=4; (a) T=80 °C et (b) T=90 °C.	31
Fig.III.3. Courbes DRX du 1 ^{er} dépôt de la composition 5 % à T=80 °C, 2 h et à pH variable, (a) ZnS-Ce ; (b) ZnS-La.....	32
Fig.III.4. Image AFM en 2D et 3D des couches de ZnS dopé 10% déposées à 80 °C et à pH=4 pendant 2 h, (a) ZnS pur, (b) 1 ^{er} dépôt ZnS :La, (c) 1 ^{er} dépôt ZnS :Ce, (d) 4 ^{eme} dépôt ZnS :Ce et (e) 1 ^{er} dépôt ZnS :Ce avec Traitement thermique à 500 °C, 2 h.....	35
Fig.III.5. Images MEB des couches minces ZnS :Ce, (a) et (c) : Avant traitement thermique, (b) : Après traitent thermique.....	36
Fig.III.6. Spectres de transmittance en fonction de la longueur d’onde ainsi que le gap optique de ZnS :Ce déposé à 80 °C, 2 h et à pH=4, (a) : 1 ^{er} dépôt (b) : 4 ^{eme} dépôt.....	39
Fig.III.7. Spectres de transmittance en fonction de la longueur d’onde ainsi que le gap optique de ZnS :La déposé à 80 °C, 2 h et à pH=4, (a) : 1 ^{er} dépôt (b) : 4 ^{eme} dépôt.....	40
Fig.III.8. Spectres de transmittance en fonction de la longueur d’onde ainsi que le gap optique de ZnS :Ce déposé à 80 °C, 2 h, à pH=4 traité thermiquement.	41
Fig.III.9. Spectres de transmittance en fonction de la longueur d’onde ainsi que le gap optique de ZnS :Ce 5% déposé à pH=4 pendant 2, 4, 6 et 8 h, (a) à 80 °C, (b) à 90 °C.....	43
Fig.III.10. Spectres de transmittance en fonction de la longueur d’onde ainsi que le gap optique de ZnS :La 5% déposé à pH=4 pendant 2, 4, 6 et 8h, (a) à 80 °C, (b) à 90 °C.	44
Fig.III.11. Spectres de transmittance en fonction de la longueur d’onde ainsi que le gap optique de ZnS :Ce 5% déposé à 80 °C, 2h et à des pH différents.	45
Fig.III.12. Spectres de transmittance en fonction de la longueur d’onde ainsi que le gap optique de ZnS :La 5% déposé à 80 °C, 2h et à des pH différents.	45
Fig.III.13. Spectres de transmittance en fonction de la longueur d’onde ainsi que le gap optique de ZnS :Ce 5% déposé à 80 °C, 2 h et à pH=4, avec variation des concentrations.	46
Fig.III.14. Spectres de transmittance en fonction de la longueur d’onde ainsi que le gap optique de ZnS :La 5% déposé à 80 °C, 2 h et à pH=4, avec variation des concentrations.	47
Fig.III.15. Spectres de transmittance en fonction de la longueur d’onde de la composition 5%, déposés à 80 °C et pH=4. (a) et (b) ZnS :Ce, (c) et (d) ZnS :La.....	48
Fig.III.16. Spectres IR de ZnS pur, ZnS dopé Cérium 5% avant et après traitement thermique et ZnS dopé Lanthane 5%.....	50

Liste des tableaux

Tableau .III.1. Taille des cristallites (D), la largeur à mi hauteur (WFHM) et paramètres de maille (a) des compositions ZnS :Ce et ZnS :La 5% à pH=4 et T=90°C.....31

Tableau .III.2. Taille des grains (D) et paramètres de maille (a) des compositions ZnS :Ce et ZnS :La 5 % à T=80 °C, 2 h et pH=2.....32

Tableau.III.3. Transmittance des échantillons ZnS :Ce et ZnS :La déposés à pH=4, 2h, à 80 °C et 90 °C.41

Introduction

L'élaboration de matériaux sous forme de couches minces présente un intérêt majeur dans des domaines d'applications très variés car les matériaux élaborés sous cette forme possèdent des propriétés physico-chimiques différentes en de nombreux points de celles des matériaux massifs [1-3]. Pour répondre à un ensemble de besoins de plus en plus grandissant, un important effort de recherche a été entrepris ces dernières années dans plusieurs domaines technologiques tels que la microélectronique, les capteurs à gaz, l'optoélectronique, le photovoltaïque et les cellules solaires [4-7].

Dans cette perspective, les semiconducteurs ont eu une grande importance vu leurs remarquables propriétés physico-chimiques, entre autres le Sulfure de Zinc qui est un semiconducteur à large gap par conséquent, transparent [8,9]. Le ZnS présente un ensemble de propriétés qui favorisent son utilisation dans plusieurs domaines. Dans le domaine optique, il peut être employé comme réflecteur, en raison de son indice de réfraction élevé [10], comme filtre diélectrique en raison de sa transmittance élevée dans la gamme visible [11,12]. ZnS peut également trouver son application en optoélectronique comme matériel principal pour les diodes luminescentes, les rayons cathodiques et les dispositifs de photoluminescence et électroluminescence [13-16].

Pour déposer des couches minces plusieurs techniques sont utilisées [17]. Ces techniques sont classées en deux grandes familles, les méthodes physiques tel que le dépôt physique en phase vapeur (PVD) et la pulvérisation cathodique et les méthodes chimiques tel que le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) et le dépôt par bain chimique (CBD).

Dans ce travail, nous avons déposé des couches minces de ZnS par la méthode CBD sur des substrats en verre. Les nombreux avantages de cette technique font d'elle que c'est la méthode la plus utilisée que ce soit dans le domaine de la recherche ou de l'industrie [17-20]. L'intérêt majeur de cette technique est dû au fait que la plupart des films déposés produisent des cristaux de tailles nanométriques. Puisque l'augmentation du gap optique est provoquée par la diminution de la taille des particules du matériau. En fait, les changements des spectres optiques qui se produisent en ces films, en fonction de la taille nanocristalline, sont exploités pour fournir des informations sur les différents mécanismes du procédé de dépôt [21-23].

Ce présent travail est partagé en deux parties :

- La partie théorique, composé d'un seul chapitre.

Dans ce chapitre nous allons évoqué des notions de base concernant les couches minces, les techniques de dépôt, les terres rares puisque les dopages sont effectués avec des terres rares (Cérium et Lanthane) et en fin des généralités sur les semiconducteurs en générale et le sulfure de zinc en particulier.

- La partie expérimentale comporte deux grands chapitres.

Le premier chapitre est consacré à la méthode de dépôt CBD, au mode opératoire et aux différentes techniques de caractérisation à savoir la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie à force atomique (AFM), le microscope électronique à balayage (MEB), la spectroscopie UV-Visible et la spectroscopie infrarouge.

Le second chapitre comporte l'ensemble des résultats expérimentaux obtenus et que leurs interprétations. Nous terminons notre travail par une conclusion générale récapitulant les principaux résultats obtenus ainsi que les recommandations futures pour une éventuelle amélioration des conditions opératoires.

Chapitre I

Recherches bibliographiques

I.1. Notion de couche mince

Une couche mince est définie comme un matériau dont l'une des dimensions (l'épaisseur) est très faible par rapport aux deux autres et elle s'exprime en nanomètres. Cette faible distance entre les deux surfaces limites (quasi bidirectionnalité) entraîne une perturbation de la majorité des propriétés physiques [24].

La différence essentielle entre le matériau à l'état massif et à l'état de couches minces est liée au fait que dans l'état massif on néglige le rôle des limites (les surfaces) dans les propriétés, tandis que dans une couche mince ce sont au contraire les effets liés aux surfaces limites qui sont prépondérants. Plus l'épaisseur est faible, plus cet effet de bidirectionnalité est prononcé. Inversement lorsque l'épaisseur d'une couche mince dépasse un certain seuil, l'effet de l'épaisseur devient minime et le matériau retrouve les propriétés du matériau massif.

La seconde caractéristique essentielle d'une couche mince est que, quelle que soit sa méthode d'élaboration, elle est toujours solidaire du substrat sur lequel elle est construite et qui influe très fortement sur les propriétés structurales de la couche.

Une couche mince d'un même matériau et de même épaisseur peut avoir des propriétés physiques différentes selon qu'elle est déposée sur un substrat isolant amorphe tel le verre, ou sur une plaque de silicium monocristallin par exemple. Par conséquent, une couche mince est anisotrope par construction.

I.2.Principe de dépôt de couches minces

Pour déposer un matériau sur une surface solide (substrat), ses particules doivent avoir un contact intime avec le substrat. L'adhérence matériau-substrat se fait soit grâce aux forces de Van der Waals, soit grâce à des forces chimiquement.

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

I.2.1. Milieu solide

Le substrat est en contact avec le solide, seuls les particules qui diffusent du solide vers le substrat forment une couche. Souvent il est très difficile d'obtenir des films minces par contact entre solides, exemple : la diffusion de l'oxygène de la silice pour former une couches mince SiO_2 sur un substrat de silicium.

I.2.2. Milieu liquide

Il est facilement utilisable que le premier cas, car le matériau est plus versatile dans cet état (épitaxie en phase liquide, et électrochimique, sol gel).

I.2.3. Milieu gaz ou vide

Dépôt CVD la différence entre le milieu gazeux et le vide est le libre parcours moyen des particules.

Il n'existe pas une méthode standard de dépôt de couche mince qui peut être utilisée dans différentes situations. La préparation de substrat est souvent une étape très importante pour les dépôts de couche mince afin d'obtenir une bonne adhésion.

I.3. Techniques de dépôt de couches minces

Nous citons, ci-dessous, les principales méthodes les plus connues et utilisées pour élaborer des couches minces suivant les deux techniques physiques et chimiques [17]. Les méthodes de dépôt physiques sont en général utilisées en recherche, alors que les méthodes chimiques sont également utilisées industriellement, à cause de leur meilleur rendement et la qualité des films obtenus.

La classification des méthodes est présentée sur le schéma de la figure (1).

I.3.1. Méthodes physiques

a. Dépôt physique en phase vapeur (PVD)

La technique PVD consiste à évaporer ou à sublimer le matériau à déposer. Ce dernier est dans un creuset sous vide, il est chauffé à haute température à l'aide d'un filament ou avec un faisceau d'électrons intense et énergétique ou bien en utilisant un laser. Une fois évaporé, le matériau se dépose par condensation sur le substrat formant ainsi la couche mince recherchée. Les films obtenus par PVD sont denses et leur processus de dépôt est facile à contrôler [17]. De plus la méthode PVD ne provoque pas de pollution atmosphérique.

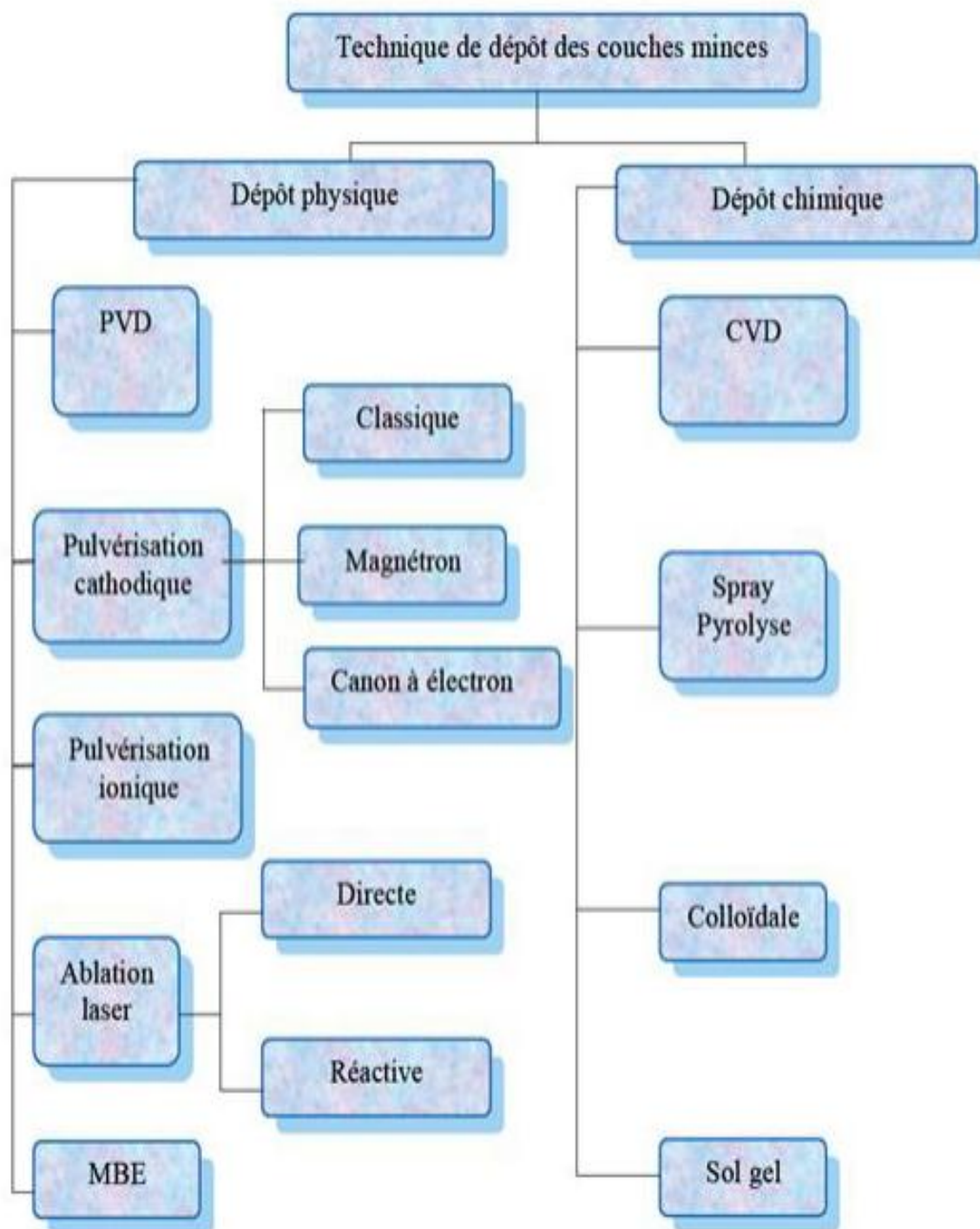


Fig. I.1. Diagramme représentant les différentes techniques de dépôt des couches minces [17].

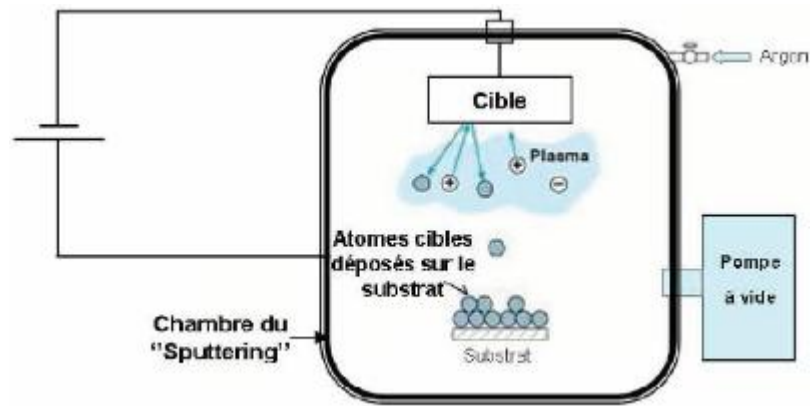


Fig.I.2. Schéma du principe Dépôt physique en phase vapeur.

b. Dépôt par pulvérisation cathodique

La pulvérisation cathodique consiste en l'éjection de matière suite à l'impact de particules (atomes ou ions) sur le matériau à déposer. Dans cette technique, le matériau à déposer, appelé cible, se présente sous forme de plaque circulaire ou rectangulaire, fixé par collage ou brasure à la cathode. Celle-ci est reliée à une alimentation continue ou alternative selon le type de matériau à déposer. Une anode servant aussi de porte substrat est disposée parallèlement à la cible, à une distance de quelques millimètres [17,25].

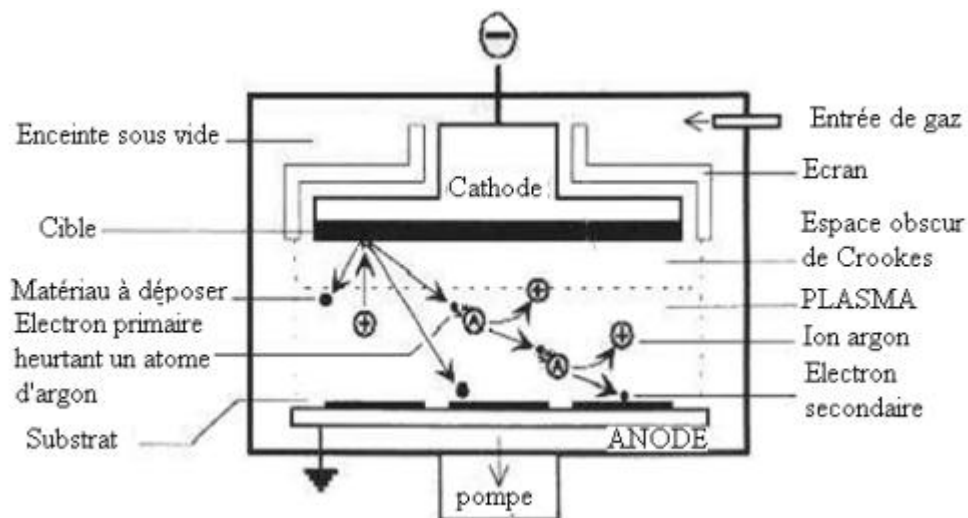


Fig .I.3. Schéma du principe de la pulvérisation [25].

Les principaux paramètres influant sur la qualité du dépôt sont : la pression du gaz utilisé dans l'enceinte, la puissance de l'alimentation qui agit sur la vitesse de dépôt et la température du substrat.

c. Deposition par ablation laser (PLD: Pulsed Laser Deposition)

Cette technique consiste à bombarder une cible solide (constituée du matériau à déposer) par des impulsions lumineuses intenses générées par un laser, généralement dans le domaine de l'ultraviolet.

Un faisceau laser impulsionnel est focalisé sur une cible massive, placée dans une enceinte ultravide. Dans certaines conditions d'interaction, une quantité de matière est éjectée de la cible, et peut être collectée sur un substrat placé en face de la cible (figure. I.4) [25].

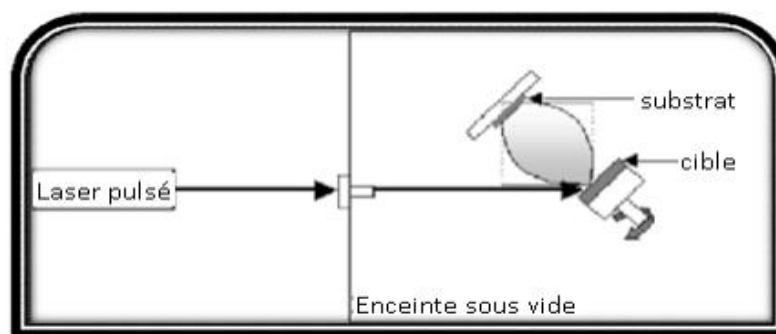


Fig. I.4. Dispositif expérimental d'ablation laser [17].

I.3.2. Méthode chimique

a. Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)

La technique de dépôt chimique en phase vapeur, ou “Chemical Vapor Deposition” (CVD), consiste à provoquer des réactions chimiques entre plusieurs gaz ou vapeurs pour former un dépôt solide sur un substrat chauffé. Elle s'effectue en général dans un four dans lequel on introduit les espèces réactants.

Les composés volatils du matériau à déposer sont éventuellement dilués dans un gaz porteur et introduit dans une enceinte où sont placés les substrats chauffés. Cette réaction chimique nécessite un apport de chaleur au substrat, réalisé soit par effet joule, induction, radiation thermique ou laser [17, 26, 27].

La technique CVD présente quelques avantages tel que : vitesses de dépôt élevées, différentes formes de support et des dépôts possibles sur des matériaux réfractaires. Elle présente aussi beaucoup d'inconvénients : température élevée du substrat, revêtement de basse densité, dépôts impurs, équipement cher et dangerosité des gaz [28].

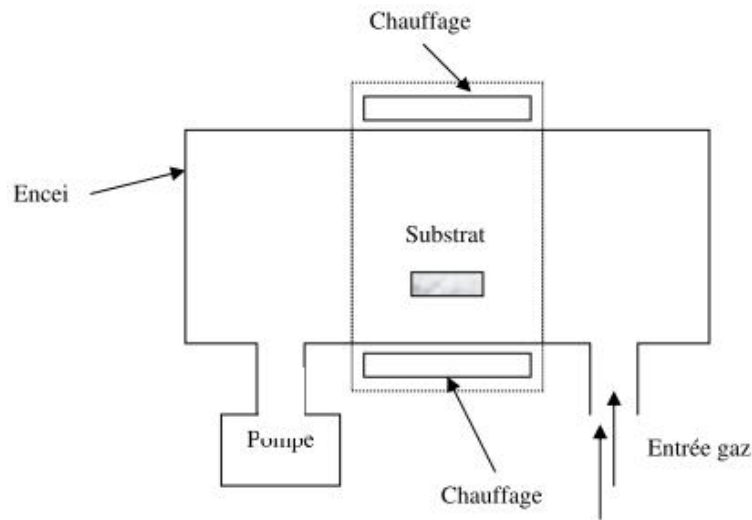


Fig. I.5. Principe de dépôt chimique par phase vapeur

b. Spray pyrolyse

Une solution contenant les différents constituants du matériau à déposer est pulvérisée, en fines gouttes par un atomiseur utilisant un générateur à ultrasons. Ceci permet de transformer la solution en un jet de gouttelettes très fines de quelques dizaines de μm de diamètre. Le jet arrive sur la surface des substrats chauffés, à une température suffisante pour permettre la décomposition des produits dissous dans la solution et activer les réactions susceptibles de produire le matériau désiré. (Figure. I.6) [26].

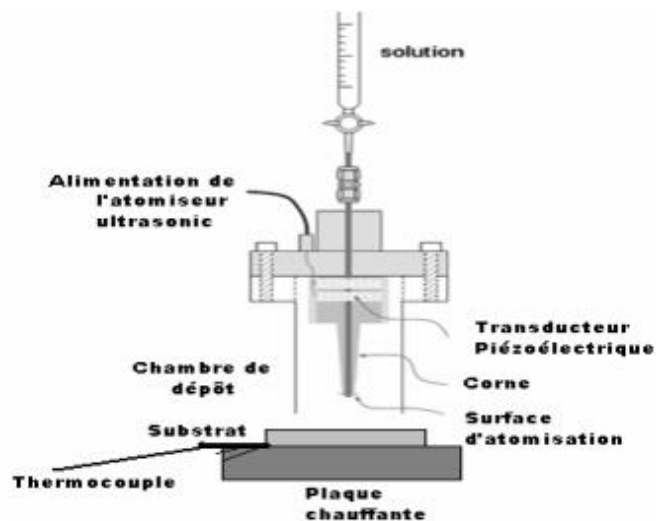


Fig. I.6. Dépôt par spray-pyrolyse avec atomiseur ultrasonique [29].

c. Méthode sol gel

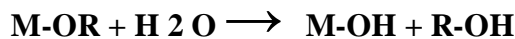
La technique sol-gel est un procédé d'élaboration de matériaux permettant la synthèse de verres, de céramiques et de composés hybrides organo-minéraux, à partir de précurseurs en solution.

Elle permet de réaliser, dans des conditions dites de chimie douce, des couches minces constituées d'empilement de nano particules d'oxydes métalliques. Ce procédé s'effectue à des températures nettement plus basses que celles des voies classiques de synthèse.

Le principe du procédé sol-gel se déroule en deux étapes : l'hydrolyse et la condensation. L'hydrolyse et la condensation d'alcoxydes métalliques sont équivalentes à une substitution nucléophile des ligands alcoxy par des espèces hydrolysées XOH.



- L'hydrolyse: cas où X=H



Elle a pour but d'engendrer des fonctions réactives M-OH. Il s'agit de la conversion de fonctions alcoxy en fonctions hydroxy. La solution ainsi obtenue est appelée sol.

- La condensation : (cas où X=M)

Elle consiste en la conversion des fonctions hydroxy en espèce M-O-M. Cela correspond à la formation du réseau macromoléculaire minéral qui peut alors se faire via des réactions de polycondensation (formation des ponts oxo par réactions d'oxalation) avec élimination d'eau ou d'alcool :



L'appellation sol-gel est une contraction des termes "solution-gélification". Avant que l'état de gel soit atteint, le système est dans l'état liquide : il est constitué d'un mélange d'oligomères colloïdaux et de petites macromolécules.

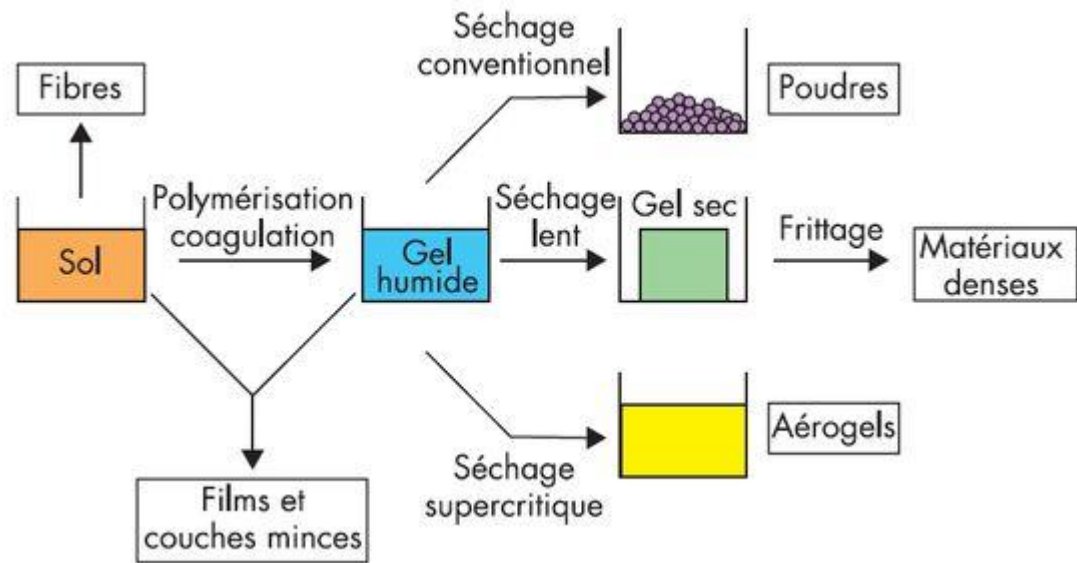


Fig. I.7. Schéma de Principe de la méthode Sol-Gel.

I.4. Les terres rares

Les lanthanides, qui doivent leur noms au premier élément de la série (le lanthane) le Scandium et l'Yttrium forment une série éléments métalliques de propriétés chimiques très semblables, que l'on désigne sous le nom, impropre, de «terres rares». Dans la classification périodique des éléments, les lanthanides occupent, avec le lanthane, une seule et même case du tableau; cette particularité résulte de leur structure électronique, qui est identique pour les couches extérieures et ne diffère d'un élément au suivant que par addition d'un électron dans la couche profonde $4f$.

Il existe dix sept (17) terres rares dans le tableau périodique, à savoir les (15) lanthanides auxquels s'ajoutent le Scandium et l'Yttrium, cela est due à leurs propriétés chimiques voisines de celle des lanthanides. Dans la nature, on trouve généralement ces terres rares agglomérées dans certains types de roches et de minerais. Chaque minerai présente un contenu différent en terres rares. Ce sont des métaux électropositifs trivalents brillants avec un éclat argenté qui ternissent rapidement et peuvent brûler lorsqu'ils sont exposés à l'air libre. Ils sont plus ou moins mous. Leurs températures de fusion et d'ébullition sont élevées. Ils réagissent violemment avec la plupart des non-métaux.

														3 21 III B Sc 44,956	
57 La 138,91	58 Ce 140,12	59 Pr 140,91	60 Nd 144,24	61 Pm (145)	62 Sm 150,36	63 Eu 151,96	64 Gd 157,25	65 Tb 158,93	66 Dy 162,50	67 Ho 164,93	68 Er 167,26	69 Tm 168,93	70 Yb 173,04	71 Lu 174,97	39 Y 88,906
LREE							HREE								

Fig. I.8. Les 15 éléments des terres rares.

I.4.1. Propriétés

Les terres rares ont pour originalité de posséder des structures électroniques remarquables du fait que les sous-couches 5d et 6s sont insaturées [30,31].

a. Propriétés optiques

Les transitions électroniques pour les terres rares se situent entre niveaux discrets et cela se traduit par des absorptions et des émissions de lumière à caractère fortement monochromatiques. Ainsi, de nombreux niveaux d'énergies, se succèdent à intervalles rapprochés entre le proche infrarouge et l'ultraviolet. Dans le domaine de l'absorption, certaines terres rares trivalentes permettent l'obtention de colorations très particulières [32].

b. Propriétés magnétiques

Ces propriétés sont dues aux configurations électroniques. A basse température, les terres rares ont une aimantation à saturation très supérieure à celle du fer. A température ambiante, elles sont para ou diamagnétiques [30,31].

c. Propriétés chimiques

Les terres rares ont une très bonne affinité pour l'oxygène, elles s'oxydent facilement et c'est la raison pour laquelle on les trouve généralement sous forme d'oxydes [33].

I.4.2. Utilisation

En raison de leurs propriétés uniques, l'avenir des terres rares est prometteur, particulièrement dans le domaine de la haute technologie et de la technologie verte. Elles ont été utilisées pour la première fois, à grande échelle, au cours des années 50, à la suite de la découverte de méthodes efficaces de séparation.

Elles sont utilisées dans une multitude d'applications, notamment dans le raffinage du pétrole, la fabrication de verres, de céramiques, de batteries rechargeables, d'éoliennes, de baladeurs numériques, d'ampoule basse consommation, d'écrans plats (téléviseurs et

ordinateurs), ou encore de billets de banque. Elles sont également utilisées dans la fabrication des systèmes de radar, de convertisseurs catalytiques, de super conducteurs et d'aimants permanents (notamment utilisés dans les moteurs électriques) [34,35].

I.5. Les semiconducteurs

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

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

Dans les isolants, les bandes d'énergie les plus faibles sont entièrement pleines. La hauteur de la bande interdite est grande (E_g (diamant) = 5,4 eV). Il n'y a pas de niveaux d'énergie accessibles et pas de conduction [36].

Dans les conducteurs, la dernière bande occupée est partiellement remplie : il existe beaucoup de niveaux disponibles et la conduction est grande.

Pour les semi-conducteurs, le taux de remplissage de la dernière bande occupée est soit très faible soit très important. La hauteur de la bande interdite est faible (~1 eV). La conduction est faible et varie beaucoup avec la température.

I.5.1. Différents types des semi-conducteurs

Les semi-conducteurs intrinsèques ou purs, possèdent des défauts électroniques. Le rajout d'impuretés permet de modifier leur comportement et leurs propriétés.

Les semi-conducteurs obtenus après dopage sont des semi-conducteurs extrinsèques. Ils sont de type n ou p, selon que la concentration en électrons est largement supérieure à la concentration en trous ou inversement (Si le dopage fait apparaître des électrons libres on parle de dopage **n**, s'il fait apparaître des trous on parle alors de dopage **p**) [37].

Les semiconducteurs peuvent être constitués d'un seul élément de la IVème colonne de la classification du tableau périodique (Ge, Si). Ils peuvent être composés d'éléments de deux colonnes **II** et **VI**, dont fait partie ZnS (semi-conducteurs **II-VI**). Ils peuvent aussi être composés de trois éléments (composés ternaires) [38].

Le sulfure de zinc (ZnS) est un composé important des semi-conducteurs du groupe **II-VI**, il possède des propriétés physiques (optiques) remarquables. A l'état massif, la largeur

de la bande interdite est respectivement de 3,68 et 3,77 pour les structures zinc blende et Wurtzite [39,40].

I.5.2. Le sulfure de zinc : propriétés et applications

Le Sulfure de Zinc a d'abord été étudié dans les années 70 avant d'être délaissé en microélectronique. L'étude et la croissance de ce matériau reviennent en force depuis ces deux dernières années en raison de ses propriétés fondamentales attractives, des progrès techniques réalisés en matière de synthèse et d'épitaxie de films minces indiquent la possibilité de convertir la conductivité de ce semiconducteur du type n vers le type p. ZnS est un semiconducteur à large gap [8], par conséquent, transparent.

Il 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 [10], et filtre diélectrique en raison de son transmittance élevée dans la gamme visible [11]. Le ZnS peut également trouver son application en optoélectronique comme matériau principal pour les diodes luminescentes, les rayons cathodiques et en électroluminescence [13-16].

a. Propriétés du sulfure de zinc

❖ Propriétés cristallographiques

Le sulfure de zinc cristallise selon deux configurations principales, l'une est cubique et l'autre est hexagonale.

• La structure blende

Le réseau de la blende ZnS est cubique, de paramètre $a=5,41 \text{ \AA}$ [1]. Cette structure qui s'apparente à celle du diamant, est constituée de deux sous réseaux cubiques à faces centrées, l'un de Zn^{2+} , l'autre de S^{2-} , décalé l'un par rapport à l'autre d'un quart le long de la diagonale principale du cube élémentaire. La maille élémentaire comporte quatre molécules ZnS de groupe d'espace $F43m$ (Td). Chaque atome d'un élément donné est entouré dans un environnement tétraédrique par quatre atomes de l'espèce opposée (indice de coordination =4).

La distance d'équilibre est donnée par : $R_c + R_a = \frac{\sqrt{3}}{4} a$.

Les atomes occupent des positions définies par les coordonnées :

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

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

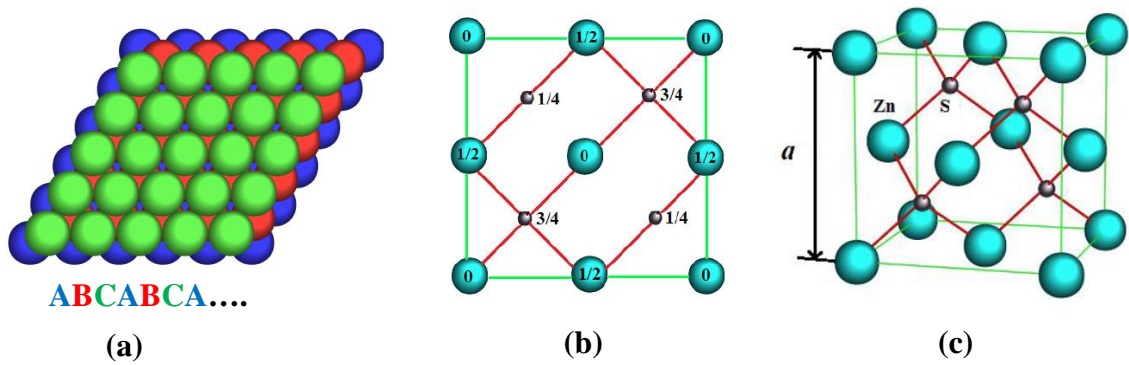


Fig. I.9. Réseau cristallin de la structure Zinc-blende (a) empilement CFC, (b) projection de côté du plan (110), (c) maille CFC

• **La structure Wurtzite**

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

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

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

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

$Rc + Ra = \frac{3}{8} c$ et on a le rapport $\frac{c}{a} = 1,633$

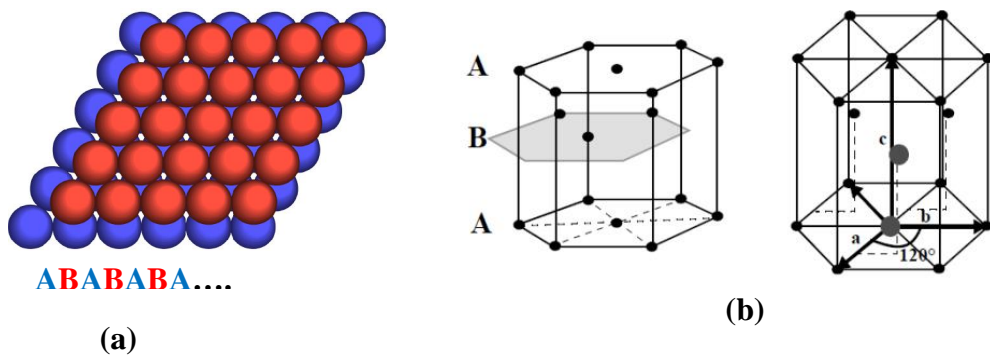


Fig. I.10. Schéma de la structure hexagonale compact, (a) empilement CC, (b) maille HC.

❖ Propriétés optiques

Le Sulfure de Zinc (ZnS) est un matériau à gap direct [41]. Sa transparence optique dans les régions visibles du spectre solaire est une conséquence de son large gap [9], et son énergie d'excitation est élevée (40 meV) [50].

($E_g = 3,65$ eV) et de son indice de réfraction élevé ($n = 2,35$) [18], le seuil fondamental d'absorption de ZnS se situe dans l'ultraviolet. ZnS est transparent au dessous du niveau de l'absorption à presque 340 nm, bien qu'il soit possible de trouver quelques absorptions qui commencent entre 400 et 440 nm ceci est dû aux déviations de la stœchiométrie.

❖ Propriétés électriques

Le ZnS est un semi conducteurs de type n. L'origine de ce comportement n'est pas définitivement établi jusqu'à à ce jour. Beaucoup de chercheurs l'attribuent aux atomes interstitiels de zinc et à la non stœchiométrie de la composition [41]. Le dopage des cristaux ZnS avec des atomes comme Al, Cu, Mn,...etc [41-43], donne un comportement de type n.

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

b. Les applications de ZnS

Le sulfure de zinc présente un ensemble de propriétés physiques susceptibles de donner lieu à de nombreuses applications dans le domaine de l'électronique et de l'optoélectronique.

- ❖ Application aux photopiles solaires [1, 7, 18].
- ❖ Applications Optoélectroniques et photovoltaïque [4-6].
- ❖ Capteurs à cristal photonique [11, 44].
- ❖ Revêtement antireflet et filtres optiques [11, 45].
- ❖ Des dispositifs électroluminescents et photoluminescents [10, 15].

- ❖ Photocatalyseur [46].
- ❖ Couche tampon alternative pour CdS [3, 15].
- ❖ tube cathodique [14, 46].
- ❖ écrans à rayons X.
- ❖ produits phosphorescents [43, 47].

c. Les principaux avantages de ZnS

Les études de plus en plus nombreuses sur ZnS [3, 18, 48, 49], sont dues à ces avantages :

- Il est non toxique pour l'environnement [47].
- Son gap est assez large ce qui permet au photon d'énergie plus élevée d'être transmis et augmente l'absorption de la lumière au niveau de la couche absorbante [6, 8, 9].
- Son indice de réfraction élevé (2,35) [18].

I.6. Les défauts dans le sulfure de zinc

Les structures cristallines sont en réalité très rarement parfaites. On y trouve une grande variété de défauts qui jouent un rôle fondamental envers les propriétés des matériaux.

Les défauts présents dans le ZnS dépendent de la méthode de croissance et des conditions d'élaboration de ce matériau. Ces défauts sont :

- ❖ défauts ponctuels (interstitiels, lacunes, atomes étranger).
- ❖ défauts électroniques (électrons, trou, excitons).
- ❖ défauts chimiques (non-stœchiométrie).
- ❖ défauts linéaires (dislocations joints de grains).
- ❖ défauts plans (macles, joints de grains).
- ❖ défauts thermiques (phonon).

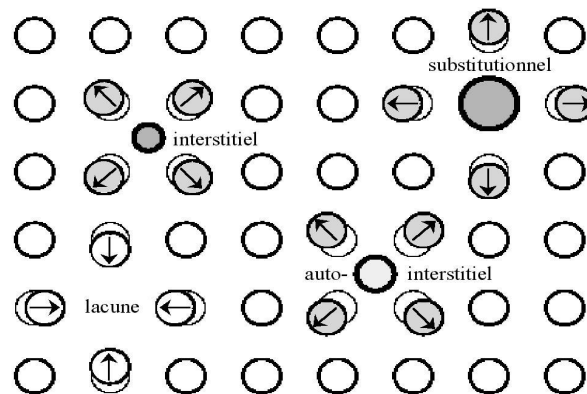


Fig. I.11. Défauts ponctuels (lacunes, solutés en insertion et en substitution) et déplacements atomiques associés.

Chapitre II

Procédures expérimentales

II.1. La technique de dépôt par bain chimique (CBD)

II.1.1. Historique

Le dépôt chimique des films est une technique très ancienne, nommée, également, technique de croissance en solution (solution growth). Dès 1835, Liebig a présenté le premier dépôt de l'argent en utilisant une technique chimique en solution [51, 52].

Les premiers films de composés semi-conducteurs (PbS, CuS ou SbS) déposés par CBD ont été obtenus à partir de solutions de thiosulfate, d'acétate de plomb $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb}$, de sulfate de cuivre (CuSO_4) et de tartrate d'antimoine [53, 56].

Beutel et Kutzelnigg ont travaillé sur plusieurs types de dépôts à partir des solutions de thiosulfate en utilisant deux techniques, bain chimique et électrochimique [54].

En 1884, Emerson et Reynolds ont présenté un dépôt des films de PbS avec la thiourée (thiocarbonate) et le tartrate de plomb alcalin comme précurseur [55]. Une large gamme de substrats, ont été employés avec succès pour ce dépôt, comme la porcelaine, l'ébonite, le fer, l'acier et le laiton [56].

Pendant longtemps, la méthode CBD a été essentiellement limitée à PbS et à PbSe [57-59].

À partir des années 80, la gamme des matériaux déposés a été graduellement augmentée, pour inclure des sulfures et des séléniures de beaucoup de métaux, quelques oxydes et également beaucoup de composés ternaires [18, 60].



Fig. II.1 : Dispositif expérimental de la technique CBD, (a) Bain marie, (b) Bouchons en Caoutchouc, (c) des lames de verre et (d) Un bécher.

II.1.2. Principe du dépôt chimique

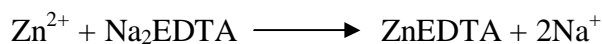
Le dépôt par bain chimique des films sur un substrat solide se fait par des réactions qui se produisent dans une solution aqueuse acide ou alcaline [5, 61]. Les couches minces sont déposées sur des substrats immergés dans des solutions chauffées, diluées et contenant des ions métalliques et une source de chalcogénure [12]. Un agent complexant est employé pour limiter l'hydrolyse de l'ion métallique et pour donner une certaine stabilité au bain.

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

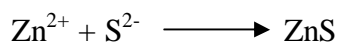
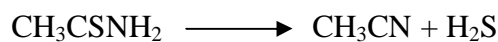
La formation du film sur le substrat a lieu quand le produit ionique dépasse le produit de solubilité. Dans la CBD, il faut contrôler le taux des réactions de telle sorte qu'elles se produisent assez lentement pour permettre à la couche mince de se former graduellement sur le substrat [12].

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

Les réactions chimiques mises en jeu sont [18] :



EDTA : Ethylène Diamine Tétra acétique.



Un composé doit satisfaire 4 conditions pour être déposé par CBD [51].

1. Le composé peut être formé par une simple précipitation.
2. Le composé doit être de préférence fortement insoluble dans la solution utilisée.
3. Le composé doit être chimiquement stable dans la solution.

4. Si la réaction se fait par l'intermédiaire de l'anion libre (l'ion dans le dépôt de ZnS), alors cet anion doit être, relativement, produit lentement (pour empêcher toute précipitation brusque). Si la réaction est de type décomposition complexe, alors la décomposition du complexe métallique doit, pareillement, se produire lentement.

II.1.3. Avantages de la technique CBD

La technique CBD a plusieurs avantages [1, 12, 62]

- Elle est simple à mettre en route, en plus d'être sûre.
- Elle est peu coûteuse, elle nécessite des équipements expérimentaux très économiques et non nombreux.
- Elle permet la déposition des films minces homogènes, adhérents et reproductibles sur une grande surface.
- elle exige une basse température de dépôt.
- elle est considérée comme une excellente technique pour déposer des nanocristaux.

II.2. Procédures expérimentales

II.2.1. Préparation des substrats

La réalisation des couches de Sulfure de Zinc purs et dopées a été effectuée sur des substrats en verre de dimensions (20*8*2) mm. Ce choix a été fait en raison du bon accord de dilatation thermique qu'il présente avec le ZnS ($\alpha_{\text{verre}} = 8.5 \times 10^{-6} \text{ k}^{-1}$, $\alpha_{\text{ZnS}} = 7.2 \times 10^{-6} \text{ k}^{-1}$) [32], de manière à minimiser les contraintes à l'interface couche- substrat, et pour des raisons économiques, on peut espérer améliorer les couches (meilleure adhérence, bonne structure et une meilleure activité piézoélectrique) avec des substrats monocristallines.

D'autre part les substrats en verre s'adaptent bien pour la caractérisation optique de nos films. La qualité du dépôt et par suite celle de l'échantillon dépend de la propreté et de l'état de surface du substrat. Il faut éliminer toute trace de graisse et de poussière et vérifier, à l'œil, que la surface du substrat ne comporte ni rayures ni défaut de planéité. Ces conditions sont indispensables à la bonne adhérence du dépôt sur le substrat. Son nettoyage a nécessité les étapes suivantes :

- immersion dans un bain acide (HCl dilué) pendant 24H.
- Nettoyage avec du savon liquide (détergeant).
- rinçage avec de l'eau distillée.

- nettoyage avec de l'éthanol dans un bain ultrason pendant 15 min.
- rinçage avec de l'eau distillée.
- Lavage dans l'acétone à température ambiante pour éliminer les traces de graisses et d'impuretés accrochées à la surface du substrat.
- Et enfin, Séchage à l'aide d'une étuve à 85°C pendant 15 min. On évite de toucher la surface du substrat, pour éviter toute contamination.

II.2.2. Préparation des solutions et protocole expérimental

Pour préparer les solutions, on utilise l'acétate de zinc dihydraté ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO}^-)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), le sulfate de cérium octahydraté ($\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$), le nitrate de lanthane hexahydraté ($\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) et la Thioacétamide TAA (CH_3CSNH_2) comme source de zinc (Zn^{2+}), de cérium (Ce^{3+}), de lanthane (La^{3+}) et soufre (S^{2-}) respectivement. Le complexant utilisé est le sel d'EDTA Na_2EDTA dihydraté ($(\text{Na}_2\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_8) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Le chlorure d'hydrogène (HCl) a été utilisé pour ajuster le pH à 4

a. ZnS pur :

Pour préparer la solution de ZnS pur ; on dissout, sous agitation pendant 15 min :

- ✓ 0,2046g de Na_2EDTA (0,055M) dans 10 ml d'eau bidistillée.
- ✓ 0,6010g de TAA (0,4M) dans 20 ml d'eau bidistillée.
- ✓ 0,439g d'acétate de zinc (0,2M) dans 10 ml d'eau bidistillée.

Les masses sont calculées par la relation suivante :

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

D'abord, on mélange dans un bécher de 50 ml, la solution d'acétate de zinc et celle de TAA et on laisse le mélange sous agitation pendant 15 min, la solution devient alors blanchâtre puis en ajoutant les 10 ml de Na_2EDTA et après agitation la solution redevient claire comme au départ. On ajuste le pH à 4, par l'ajout de HCl dilué.

Le bécher est fermé à l'aide d'un bouchon en caoutchouc (afin d'éviter l'oxydation de l'air et l'évaporation de la solution lors du chauffage) sur lequel on place deux lames en verre de même dimensions qui seront complètement immergées dans la solution. On immerge le bécher dans un bain marie chauffé à 80°C, pendant 2h.

b. ZnS dopé :

Pour la solution de ZnS dopé, on suit le même protocole que celui dans (a) sauf pour les masses d'acétate de zinc, de sulfate de cérium et de nitrate de lanthane.

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

$$(1-x)m_{\text{acétate de zinc}} \text{ et } x \cdot m_{\text{sulfate de cérium}}$$

$$(1-x)m_{\text{acétate de zinc}} \text{ et } x \cdot m_{\text{nitrate de lanthane}}$$

$$0 \leq x \leq 10\%$$

Plusieurs paramètres ont été variés pour étudier l'influence de ces derniers sur la qualité du dépôt.

1. Pour chaque composition on a effectué quatre (04) dépôts (4*2h) à 80°C.
2. Traitement thermique à 500°C, 2h.
3. Variation des concentrations :
 - a. Acétate de zinc et dopants : (0,4 et 0,6M).
 - b. TAA : (0,6 et 0,8M).
 - c. EDTA : (0,1 et 0,15M).
4. La température du bain marie : (90°C).
5. Le temps de dépôt : (4 ; 6 et 8h).
6. Le pH de la solution : (2 ; 6 et 7). Le pH a été ajusté à 2 par l'ajout de HCl (1N) et à 6 et 7 par l'ajout de NaOH (3N).

II.3. Techniques de caractérisations des films déposés**II.3.1. Techniques de caractérisation structurales****a. La diffraction des rayons X (DRX)**

La diffraction des rayons X permet d'identifier les phases cristallines présentes dans les matériaux analysés et offre la possibilité d'établir leur composition chimique. Aussi elle permet d'évaluer leur degré de cristallinité et de mettre en évidence la morphologie des cristallites qui les constituent, comme elle donne la possibilité d'estimer les dimensions de ces cristallites.

La figure (II.2) donne le schéma de principe d'un diffractomètre de poudre. Un faisceau de rayons X monochromatique incident est diffracté par l'échantillon à certains angles spécifiques, suivant la loi de Bragg.

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

d : Distance inter réticulaire, c'est –a –dire distance séparant deux plans consécutifs.

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

n : Ordre de la réflexion.

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

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

L'analyse radiocristallographique a été effectuée à température ambiante sur un diffractomètre de poudre de marque Bruker AXS ; D8 ADVANCE, fonctionnant avec une tension de 40 KV et une intensité de 40 mA. L'analyse est effectuée grâce aux rayonnements $K\alpha$ d'une anti cathode de cuivre ($\lambda_{K\alpha}=1,54060$). Du silicium de très haute pureté est utilisé comme étalon interne. Les spectres RX ont été enregistrés en 2θ entre 20 et 80°.

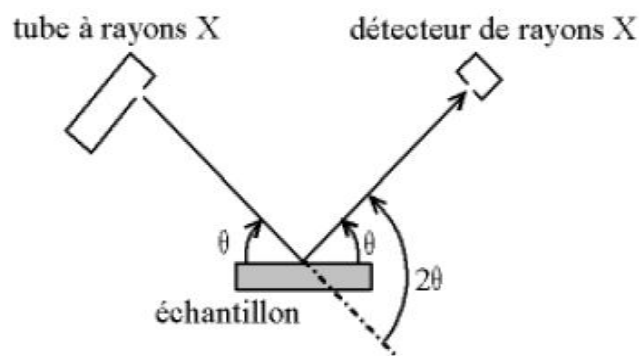


Fig. II.2. Principe d'un diffractomètre de poudre.

- **Taille des grains**

La taille des grains a été calculée en utilisant la formule de Debye-sherrer :

$$D = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos \theta}$$

D : désigne la taille des cristallites en \AA .

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

θ : La position du pic de diffraction considéré.

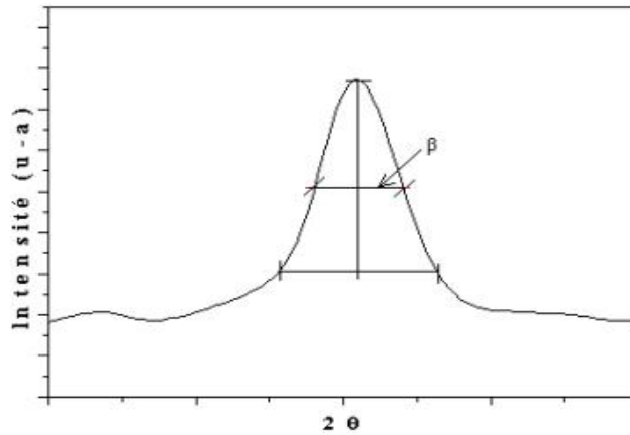


Fig. II.3. Détermination de la largeur à mi hauteur (β) à partir d'une courbe de diffraction des rayons X.

b. Microscopie par force atomique (AFM)

L'AFM (Atomic force microscopy) est une technique permettant d'analyser la topographie de la surface d'un échantillon. Le principe consiste à scanner la surface de l'échantillon à l'aide d'une pointe extrêmement fine (quelques dizaines de nanomètre) située à l'extrémité d'un bras flexible appelé cantilever. En raison des forces atomiques ayant lieu entre la pointe et la surface à analyser, le cantilever subit des déviations qui sont mesurées à l'aide d'un laser. Ces déviations sont proportionnelles aux déviations de la surface et par traitement informatique, la topographie de l'échantillon est modélisée.

La définition est limitée par la taille de la pointe est également par la précision du déplacement de l'échantillon. Afin de permettre le déplacement le plus précis possible, l'échantillon est placé sur un cristal piézo-électrique capable de déplacer l'échantillon d'une fraction de nanomètre à l'aide d'un courant électrique.

La technique d'imagerie par force atomique, permet de descendre au plus bas de l'échelle d'observation actuellement réalisable. Cette technique comporte quelques avantages :

- L'AFM permet la visualisation en 3D de l'échantillon.
- Elle permet l'observation d'échantillons conducteurs ou non.
- Les conditions d'utilisation ne nécessitent pas un important temps de préparation.
- L'AFM peut fonctionner dans l'air contrairement à d'autres méthodes de microscopie.

- Elle permet d'observer des échantillons et de suivre leur évolution au cours du temps.

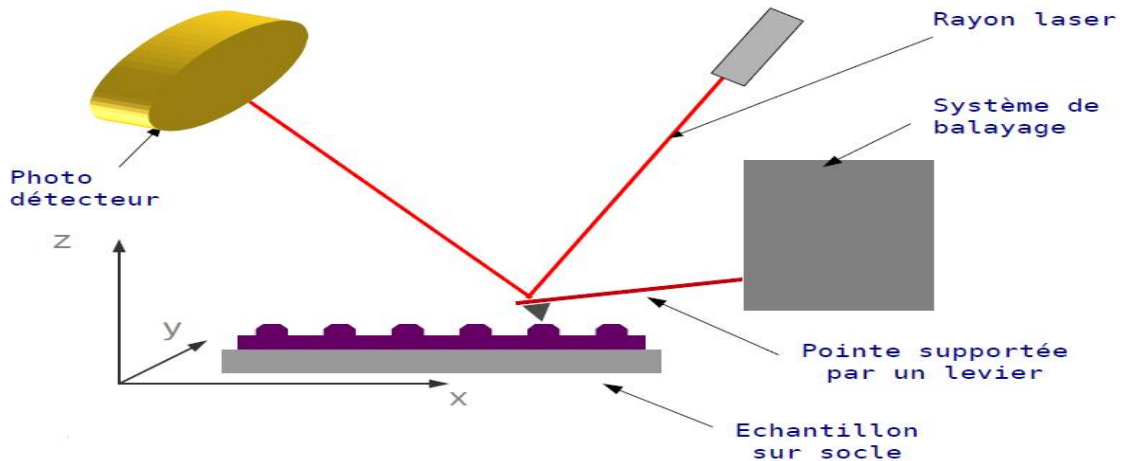


Fig. II.4 : Représentation schématique du principe de L'AFM.

c. La microscopie électronique à balayage (MEB)

Le MEB ou SEM en anglais (scanning electronic microscopy), utilise un fin faisceau d'électrons, émis par un canon à électrons. Des lentilles Electromagnétique permettent de focaliser le faisceau d'électron sur l'échantillon.

L'interaction entre les électrons et l'échantillon provoque la formation d'électrons secondaires de plus faible énergie. Ils sont amplifiés puis détectés et convertis en un signal électrique. Ce processus est réalisé en chaque point de l'échantillon par un balayage du microscope. L'ensemble des signaux permet de reconstruire la typographie de l'échantillon et de fournir une image en relief.

L'analyse des différents échantillons a été effectuée sur un appareil de marque EDAX XL.20, utilisant une tension de 15 kV.

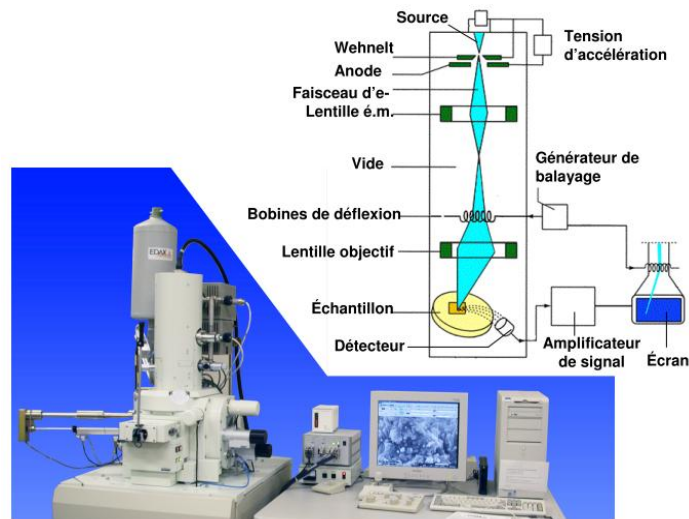


Fig. II.5. Principe de fonctionnement d'un microscope électronique à balayage (MEB)

II.3.2. Techniques de caractérisation optique

a. La spectroscopie UV-Visible

Nous avons utilisé un spectrophotomètre enregistreur à doubles faisceaux, de marque schumadzu UV 1800 PC dont le principe de fonctionnement est représenté sur la (figure. II.6). Les spectres ont été enregistrés à température ambiante dans le domaine spectral (200-1100 nm).

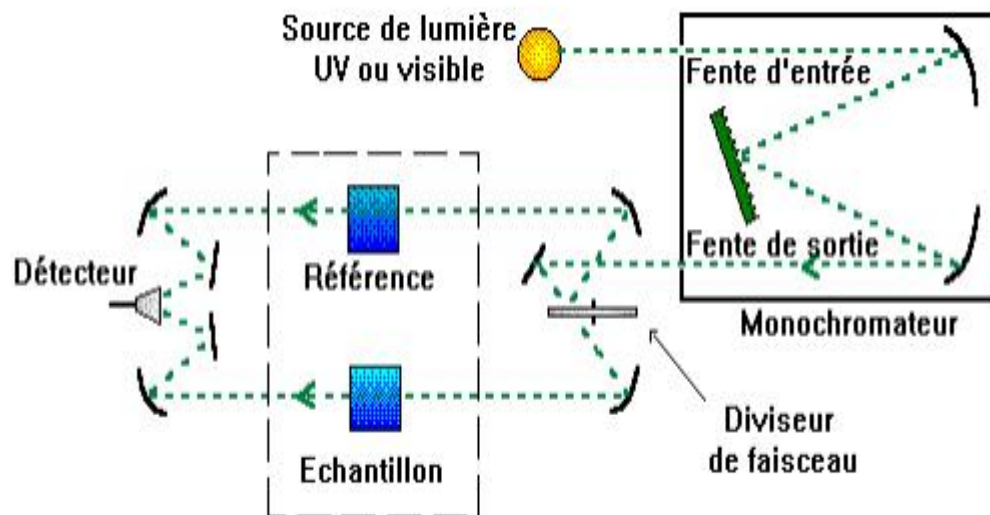


Fig. II.6. Représentation schématique du principe d'un spectrophotomètre UV-Visible.

La figure (II.6) donne le schéma de principe d'un spectrophotomètre UV-visible. Lorsque la lumière arrive sur un milieu homogène, une partie de cette lumière incidente est réfléchie, une partie est absorbée par le milieu et le reste est transmis. L'absorption d'un photon correspond au domaine de longueur d'onde de l'UV et du visible, provoque une augmentation de l'énergie de la molécule et conduit à un changement des états électronique vibrationnel et rotationnel de la molécule.

- **Le coefficient d'absorption**

Pour déterminer le coefficient d'absorption (α), nous avons utilisé la relation de Bouguer-Lambert-Beer [37] :

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

T : Transmittance (%).

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

d : Epaisseur de la couche (cm).

Le coefficient d'absorption peut être calculé par la relation [38] :

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

- **Epaisseur des couches**

La méthode des franges d'interférence (figure 5 a) nous a permis de déterminer l'épaisseur de la couche (d) qui est donnée par la formule :

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

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

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

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

n_0 : Indice de l'air (=1) et indice du substrat (1,5)

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

- **Détermination de gap optique**

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

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

B : Constante.

E_g : Gap optique [39,40].

La représentation graphique de $(\alpha h\nu)^{1/2}$ en fonction de l'énergie (figure.II.8), représente une partie linéaire, dont l'intersection avec l'axe des énergies donne le gap optique E_g .

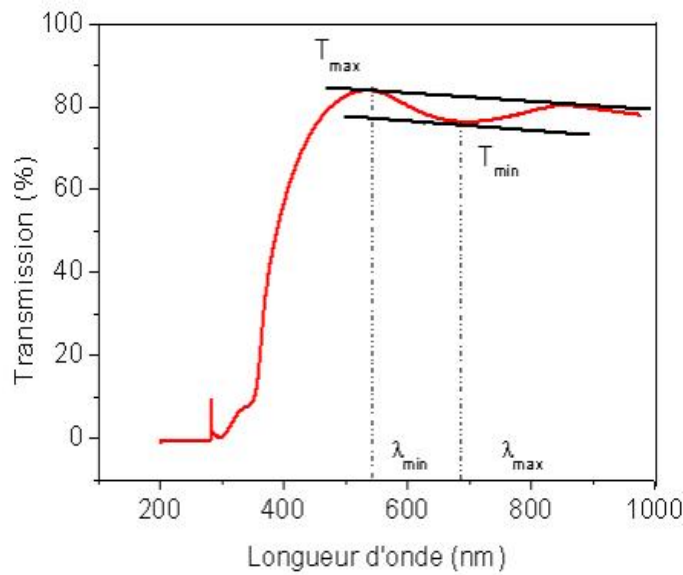


Fig. II.7. Méthode des franges d'interférence pour la détermination de l'épaisseur.

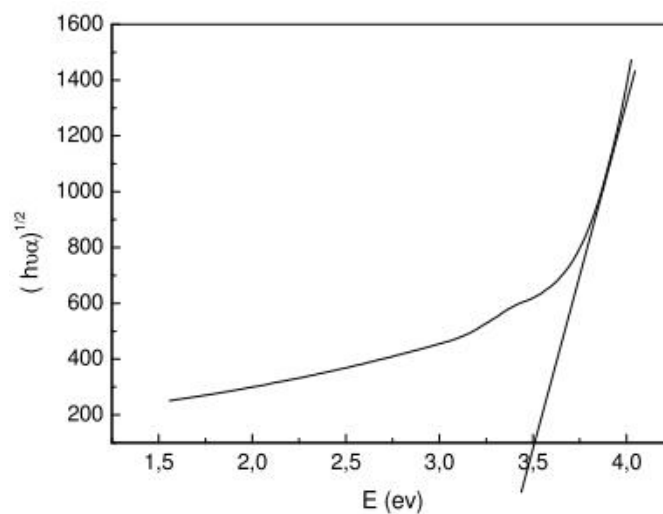


Fig. II.8. Méthode d'extrapolation à partir de la variation de $((\alpha h\nu)^{1/2})$ en fonction de $(h\nu)$ pour la détermination du gap d'une couche mince de ZnS.

b. Spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)

La spectroscopie IR est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet à travers la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques d'effectuer l'identification des fonctions chimiques présentes dans le matériau.

Sous l'action d'une radiation lumineuse (dont l'énergie est liée à sa fréquence), une molécule peut passer d'un état d'énergie E_1 vers un état d'énergie supérieure E_2 . Les radiations infrarouges de fréquences (nombre d'ondes) comprises entre $4000-400\text{ cm}^{-1}$ sont absorbées par une molécule affectant l'énergie de vibration des liaisons de ces molécules.

La position des bandes d'absorption dépend, en particulier, de la différence d'électronégativité des atomes et de leur masse. Par conséquent, à un matériau de composition chimique et de structure donnée va correspondre un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques permettant d'identifier le matériau.

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

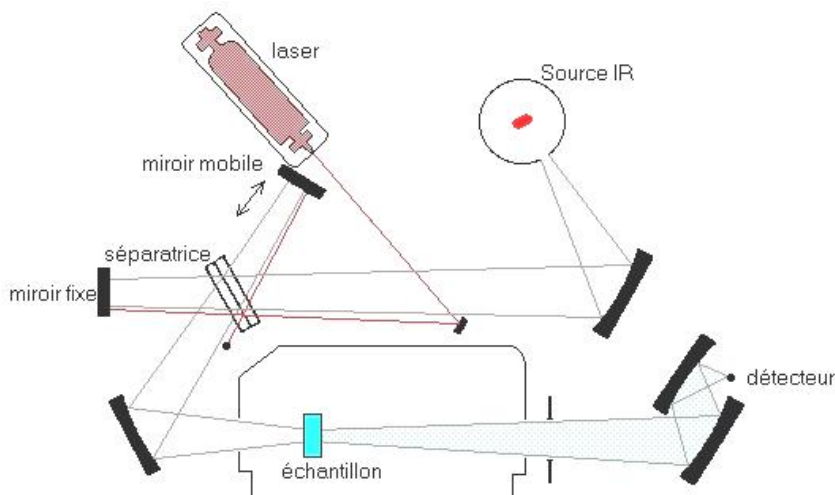


Fig. II.9. Représentation schématique du principe de La spectroscopie IR.

Chapitre III

Résultats et discussion

Dans ce chapitre nous allons présenter les résultats obtenus au cours de notre travail concernant l'élaboration et la caractérisation de couches minces de sulfure de zinc (ZnS) dopé, déposées par la technique CBD. De multiples paramètres tels que la température, le temps de dépôt, le pH et la concentration des solutions utilisées ont été variés afin d'optimiser les propriétés des couches minces. L'influence de chaque paramètre de dépôt sur les propriétés structurales, optiques et électriques a été étudiée.

Les films obtenus ont été caractérisés par des méthodes de caractérisation structurales (DRX, MEB et AFM) et des méthodes de caractérisation optiques (UV-Visible et IR)

III.1. Caractérisation structurale

III.1.1. Diffraction des rayons X (DRX)

L'identification des pics présents sur les diffractogrammes obtenus a été réalisée par comparaison avec les fiches ASTM (American Society For Testing Materials).

a. effet de la composition

L'analyse des couches minces élaborées à 80 °C pendant 2 h et pH=4 pour les compositions ZnS :Ce et ZnS :La ($x=1-10\%$) a montré que les différentes compositions sont amorphes. Le même résultat a été obtenu après quatre dépositions successives de 2 h chacune à 80 °C et à pH=4, Ces résultats correspondent à ceux dans la littérature [18]. On a effectué un traitement thermique à 500 °C pendant 2 h pour toutes les compositions, l'analyse n'a révélé aucun pic de diffraction, le même résultat est obtenu dans la littérature [65].

b. Influence du temps et de la température

On a élaboré plusieurs échantillons à deux températures différentes (80 et 90 °C) pour des temps de dépôt de 2, 4, 6 et 8 h. Les figures (III.1 et III.2) donnent les diffractogrammes obtenus sur couches minces de la composition $x=5\%$ pour ZnS :Ce et ZnS :La respectivement. L'analyse montre que les compositions sont pratiquement amorphes pour les matériaux déposés à 80 °C, pour un temps de dépôt de 8 h, il y'a trois pics caractéristiques de ZnS qui apparaissent mais ils sont très faibles et noyés dans la bosse du verre. Ce résultat a été trouvé par plusieurs auteurs [1, 18, 63].

Les échantillons déposés à 90 °C montrent une cristallisation des couches minces à partir de 4 h. Trois (03) pics apparaissent aux angles 2θ (°) : 28,7456 ; 47,7791 et 56,5878. Ces pics sont caractéristiques de ZnS type blende. L'indexation a été faite par isotypie avec la fiche ASTM N° 00-005-0556. La largeur des pics nous indique que les compositions sont de taille nanométrique. Cela a été vérifié par le calcul de la taille des cristallites, qui montre une augmentation de ces derniers en fonction du temps de déposition, ce résultat concorde avec ceux de la littérature [1, 18, 63].

La plus petite valeur a été obtenue avec le lanthane (7,2 nm). Le paramètre de maille diminue légèrement avec le Cérium par rapport à celui de ZnS pur ($a=0,5406$ nm) et reste constant avec le Lanthane.

Le tableau (III.1) donne le paramètre de maille (a) et la taille des cristallites (D) des compositions ZnS :Ce et ZnS :La 5 % ($T=90^{\circ}\text{C}$ et $\text{pH}=4$) en fonction du temps de dépôt.

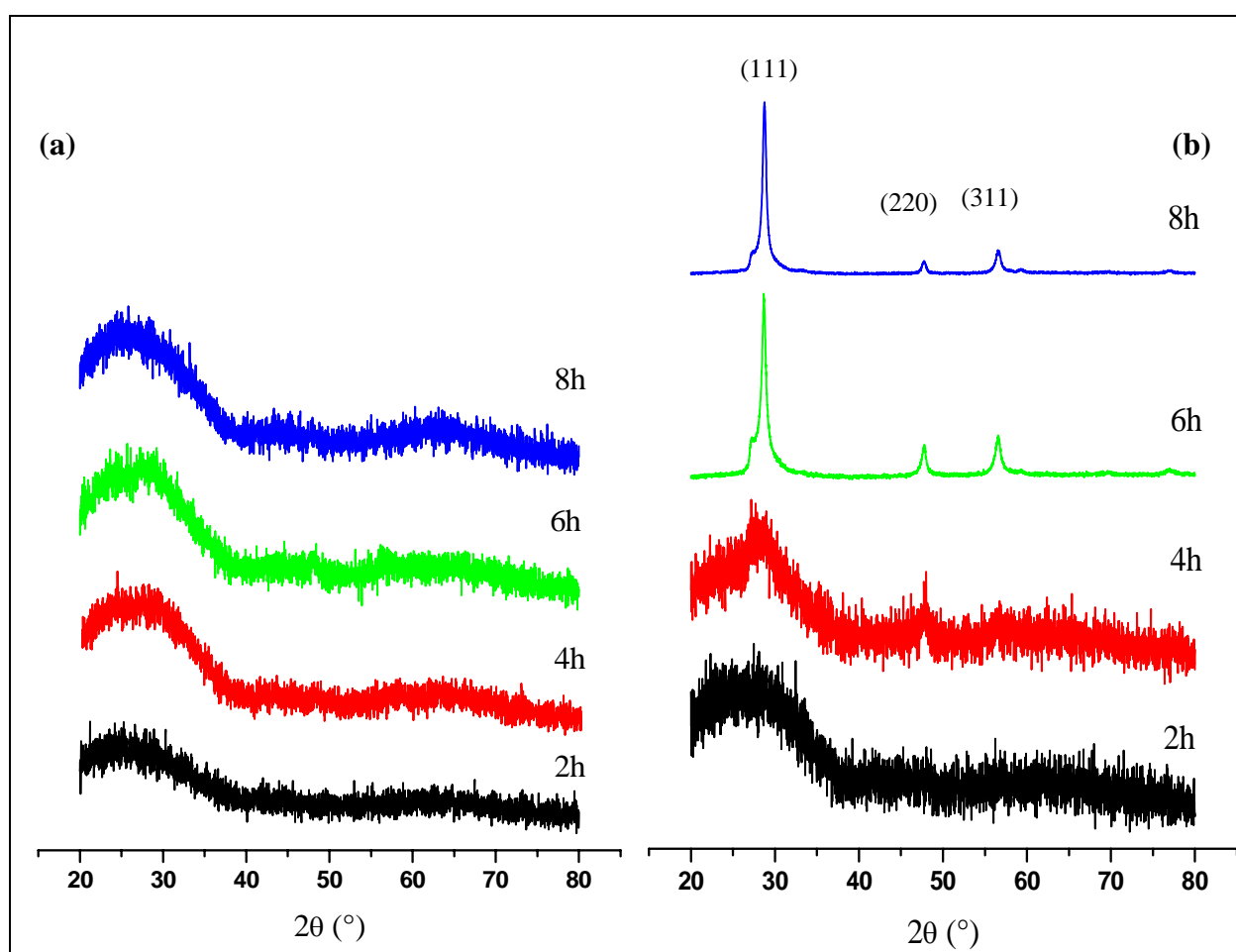


Fig. III.1. Courbes DRX du 1^{er} dépôt ZnS :Ce 5 %, 2 h et pH=4 ; (a) $T=80^{\circ}\text{C}$ et (b) $T=90^{\circ}\text{C}$.

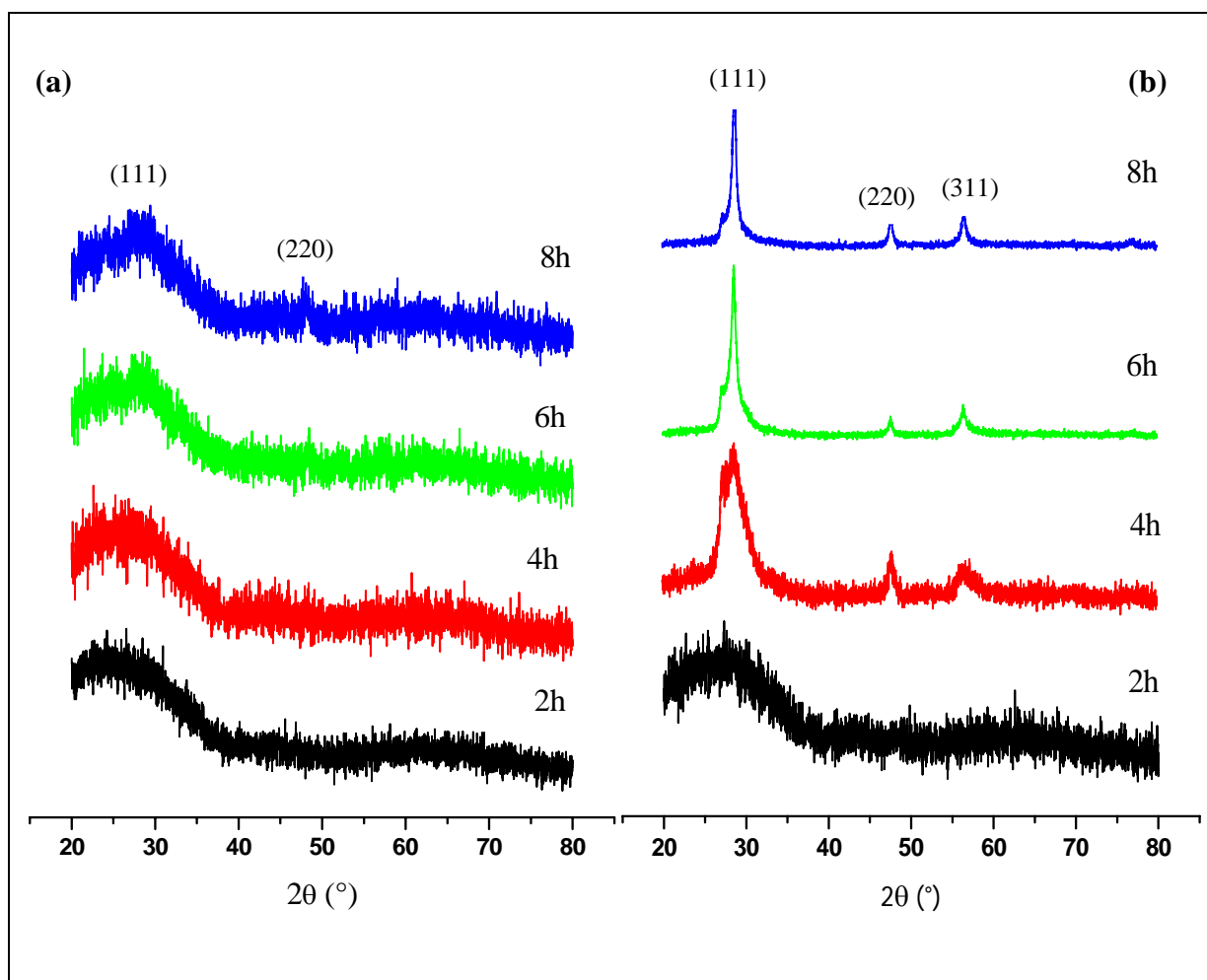


Fig. III.2. Courbes DRX du 1^{er} dépôt ZnS :La 5 %, 2 h et pH=4; (a) T=80 °C et (b) T=90 °C.

Tableau .III.1. Taille des cristallites (D), la largeur à mi hauteur (WFHM) et paramètres de maille (a) des compositions ZnS :Ce et ZnS :La 5% à pH=4 et T=90°C.

Temps de dépôt	D (nm)		WFHM (°)		a (nm)	
	ZnS-Ce	ZnS-La	ZnS-Ce	ZnS-La	ZnS-Ce	ZnS-La
t=4h	18,5	7,2	0,443	1,1424	0,54123	0,53905
t=6h	28,7	33,5	0,1506	0,2448	0,53955	0,53929
t=8h	44,7	33,5	0,1836	0,2448	0,53740	0,53787

c. Influence du pH

La figure (III.3) donne les diffractogrammes obtenus sur couches minces de la composition x=5 % pour ZnS :Ce et ZnS :La respectivement, élaborés à 80 °C, 2 h et à pH=2, 4, 6 et 7, le même travail a été fait par plusieurs auteurs [61, 66]. L'analyse montre que les compositions sont pratiquement amorphes pour les matériaux déposés à pH= 4, 6 et 7 sauf pour celle déposées à pH=2. Les trois (03) pics qui apparaissent aux angles de 28,5557 ;

47,6742 et 56,6015 sont ceux caractéristiques de la phase ZnS blende (fiche ASTM N° 00-005-0556).

La largeur de ces pics indique que les compositions sont de taille nanométrique. Cela à été vérifié par le calcul de la taille des cristallites, qui est de 12,6 nm pour le ZnS :Ce et de 14,4 nm pour le ZnS :La. Le paramètre de maille est pratiquement constant (0,53955 nm et 0,53967 nm respectivement).

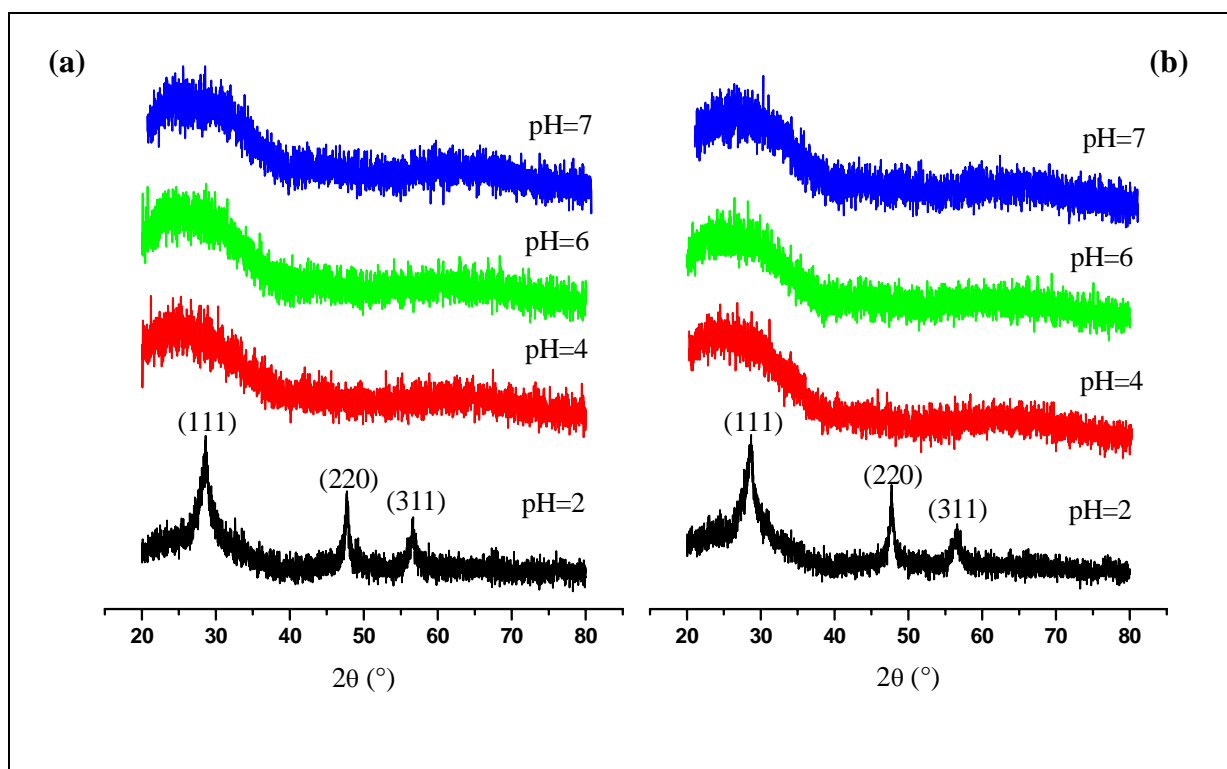


Fig.III.3. Courbes DRX du 1^{er} dépôt de la composition 5 % à T=80 °C, 2 h et à pH variable, (a) ZnS-Ce ; (b) ZnS-La.

Tableau .III.2. Taille des grains (D) et paramètres de maille (a) des compositions ZnS :Ce et ZnS :La 5 % à T=80 °C, 2 h et pH=2.

Echantillons	ZnS :Ce	ZnS :La
D (nm)	12,6	14,4
WFHM (°)	0,6528	0,5712
a (nm)	0,53955	0,53967

d. Influence des concentrations

Pour étudier l'influence des concentrations des solutions d'acétate de zinc, de TAA et de Na₂EDTA sur les propriétés de ZnS, on a élaboré des échantillons d'une composition de 5% à 80 °C, pH=4, 2 h et avec des concentrations différentes (acétate de zinc 0,4 et 0,6M ; TAA 0,6 et 0,8M ; Na₂EDTA 0,1 et 0,15M). Les diffractogrammes de ces échantillons ne montrent pas de pics, les dépôts sont donc pratiquement amorphes, on trouve le même résultat chez d'autres auteurs [49].

III.1.2. Microscopie à force atomique (AFM)

Cette technique de mesure permet de visualiser de manière quantitative la surface d'un dépôt de couches minces. Elle donne une valeur moyenne de la rugosité de la surface de la couche, c'est ce qu'on appelle le RMS (Root Mean Square). Le RMS est la moyenne géométrique des hauteurs de tous les points de la surface balayée par le microscope.

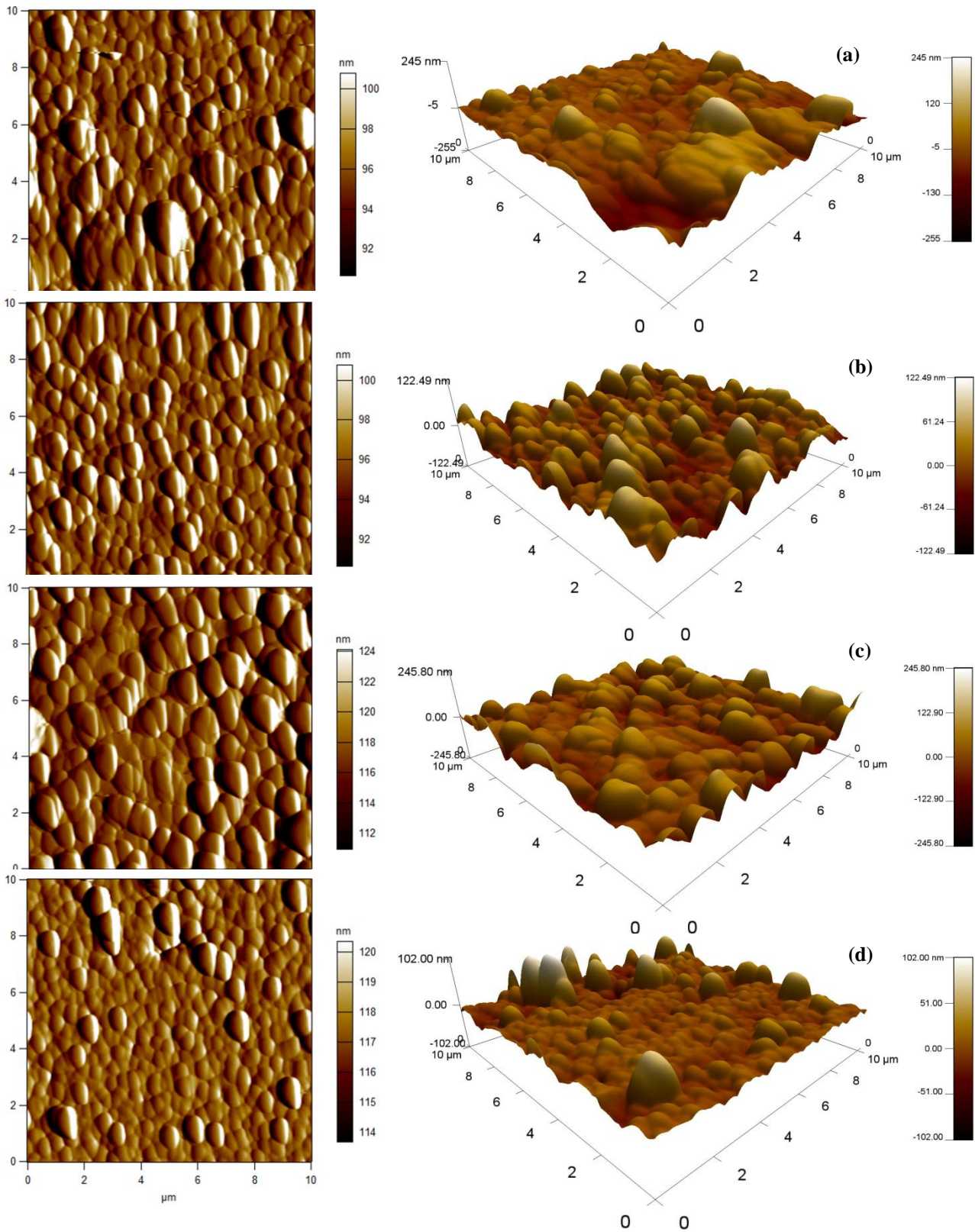
Les figures (III.4) montrent des images AFM en 2 dimensions (2D) et 3 dimensions (3D) et les mesures de la rugosité des couches de ZnS pur et ZnS dopé Ce et dopé La.

La figure (a) montre l'image en 2D et 3D d'une couche mince de ZnS pur à 80 °C, 2h et pH=4, obtenue par AFM. L'image révèle que la couche est homogène avec une structure granulaire, on trouve ce résultat a été rapporté dans la littérature [67]. Les grains sont aléatoirement répartis sur toute la surface de l'échantillon. Les surfaces ne sont pas assez rugueuses et la valeur du RMS est de 36,384 nm pour une surface de 101 μm^2 .

La figure (b) montre l'image AFM en 2D et 3D d'une couche mince de ZnS dopé avec le lanthane d'une composition de 10% déposés à 80 °C et à pH=4 pendant 2 h. Comparée avec l'image de ZnS pur, nous constatons que la couche de ZnS dopé lanthane est plus homogène et moins rugueuse que la couche de ZnS pur. Elle est formée de petits grains de forme colonnaire de taille nanométrique. La valeur du RMS est de 16,059 nm pour une surface de 100,4 μm^2 .

Les figures (c, d et e) montre les images AFM du 1^{er} dépôt ZnS :Ce (10%), 4^{eme} dépôt ZnS :Ce (10%) et 1^{er} dépôt ZnS :Ce (10%) avec traitement thermique à 500°C pendant 2 h respectivement. On remarque une croissance de l'homogénéité des couches avec l'apparition des nombreux sites de petites nucléations sur le substrat, des petits grains de taille nanocristalline bien définie. Les valeurs RMS pour ces échantillons sont respectivement : 14,480 nm, 21,627 nm, 36,589 nm. Le RMS augmente avec l'augmentation du nombre de couche déposée et le traitement thermique augmente la cristallinité du matériau déposé. Ce

résultat confirme l'analyse DRX. Le dopage améliore donc l'état de la surface des couches minces de ZnS.



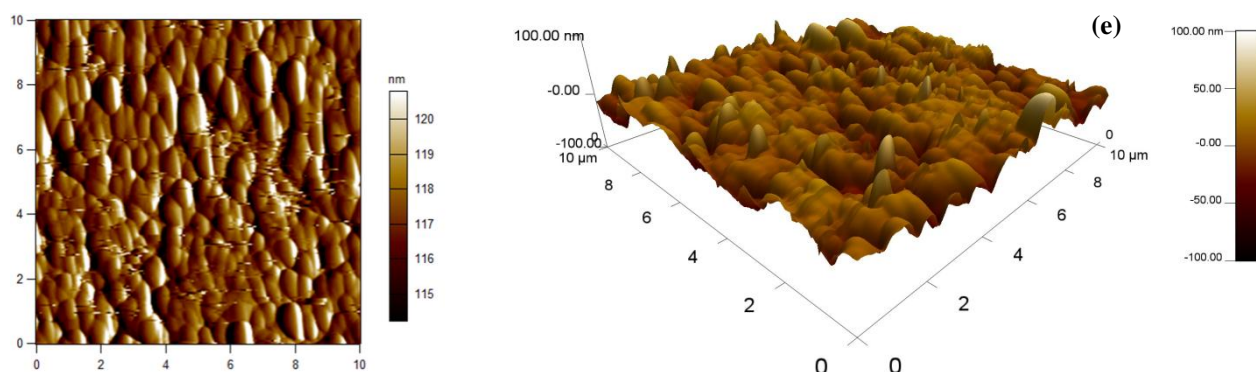


Fig.III.4. Image AFM en 2D et 3D des couches de ZnS dopé 10% déposées à 80 °C et à pH=4 pendant 2 h, (a) ZnS pur, (b) 1^{er} dépôt ZnS :La, (c) 1^{er} dépôt ZnS :Ce, (d) 4^{eme} dépôt ZnS :Ce et (e) 1^{er} dépôt ZnS :Ce avec Traitement thermique à 500 °C, 2 h.

D'après les images on constate que le dopage avec le lanthane donne des couches plus homogènes par rapport au dopage avec le cérium, les valeurs du RMS sont respectivement 14,480 nm et 16,059 nm.

III.1.3. Microscope électronique à balayage (MEB)

L'analyse a été effectuée sur un appareil de type EDAX VEGA (digital microscopy imaging) opéré avec une tension d'accélération égale à 15 KV. La figure (III.5) donne la micrographie de l'échantillon de ZnS :Ce 5 %, 2 h à T=80 °C et à pH=4, avant et après traitement thermique.

La micrographie nous montre des grains lumineux sphériques de forme et de taille homogène (3,55 μm) pour ZnS :Ce avant traitement thermique (figure (a)). Après le traitement thermique à 500 °C, la taille des grains augmente et passe à 5 μm , les grains sont sphériques et de formes assez homogènes. ces grains caractéristique de ZnS (figure (b)).

En plus de la présence des microsphères, on distingue un deuxième type de grain en forme de sapin (figure (c)), qui appartient probablement à la composition ZnS :Ce (5%), cette forme de grain a été rapportée dans la littérature dans le cas d'un dopage ZnS :Au. [71]

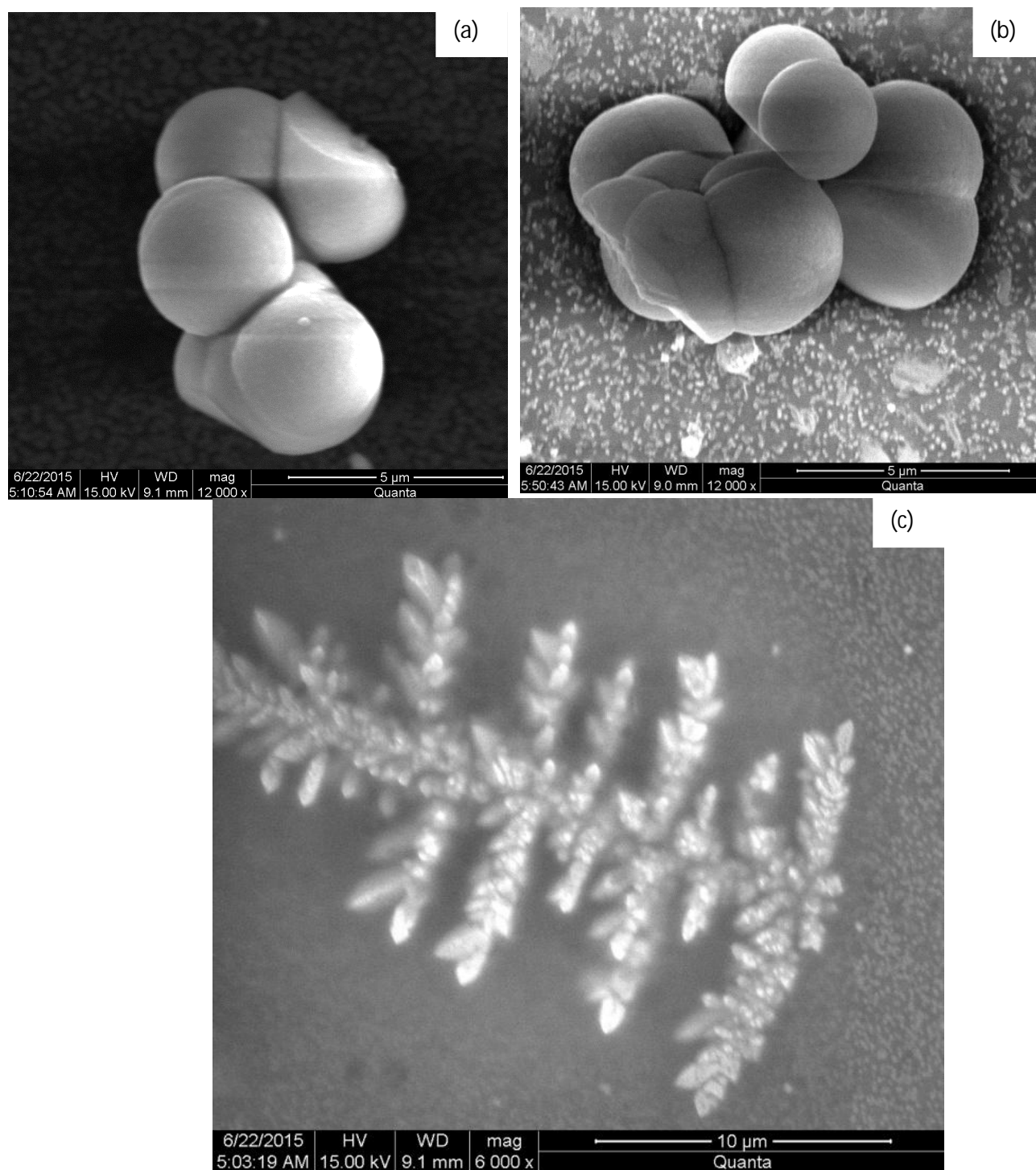


Fig.III.5. Images MEB des couches minces ZnS :Ce, **(a)** et **(c)** : Avant traitement thermique, **(b)** : Après traitement thermique.

III.2. Propriétés optiques

III.2.1. UV-Visible

Les mesures optiques peuvent être utilisées pour déterminer un certain nombre de paramètres, à savoir la Transmittance, le gap d'énergie, le seuil d'absorption et l'indice de réfraction. Ces paramètres vont être exploités pour étudier les propriétés optiques de nos films.

a. Effet de la composition

La variation de la transmittance en fonction de la longueur d'onde pour les compositions $x=1-10\%$ pour ZnS :Ce et ZnS :La sont représentés sur les figures (III.6) et (III.7) respectivement.

Les spectres de transmittance de nos échantillons ont même allure et montrent une forte absorption dans le visible. La transmittance croie d'une manière très rapide entre 300 et 350 nm selon la composition et le dopant, puis se stabilise, ce comportement nous indique que le cristal ne contient pas beaucoup de défauts et qu'il est de bonne qualité. Ce comportement est dû à l'effet de confinement quantique qui apparaît avec la taille nanométrique des particules [18, 64].

Le seuil fondamental d'absorption de ZnS pur se situe dans la région de l'ultraviolet à 340 nm. Celui de ZnS dopé Cérium et Lanthane se situent entre 345 et 365 nm. Le déplacement du seuil d'absorption vers les grandes longueurs d'ondes des différentes compositions par rapport à ZnS pur et par rapport à la valeur du seuil d'absorption de ZnS massif qui est donnée dans la littérature à 326 nm est dû a l'effet de confinement quantique [50]. La taille des cristallites augmente avec la diminution du gap, ce dernier est d'une valeur de 3,63 eV pour le ZnS pur et varie entre 3,68 et 3,81 eV après le dopage (1^{ère} et 4^{ème} déposition. Il atteint une valeur de 3,91 eV après traitement thermique. Le dopage et le traitement thermique améliorent significativement le gap optique.

De manière générale, le dopage améliore la transmittance. Elle passe de 82,4% pour le ZnS pur à 86,6% et 87,24% pour ZnS :Ce ($x=5\%$) et ZnS :La ($x=5\%$) respectivement. Après traitement thermique à 500°C 2h (figure .III.8), la transmittance est améliorée de 1% environ. Après la 4eme déposition l'absorption augmente et la transmittance passe à 63,8% pour le lanthane et à 68,4% pour le cérium. Ce résultat était prévisible et trouvé par plusieurs chercheurs [18, 63, 68], parce que plus le nombre de couches déposées est important plus la transparence diminue. L'apparition des ondulations sur les courbes des figures (III.6.b) et (III.7.b) nous indique que la couche est homogène.

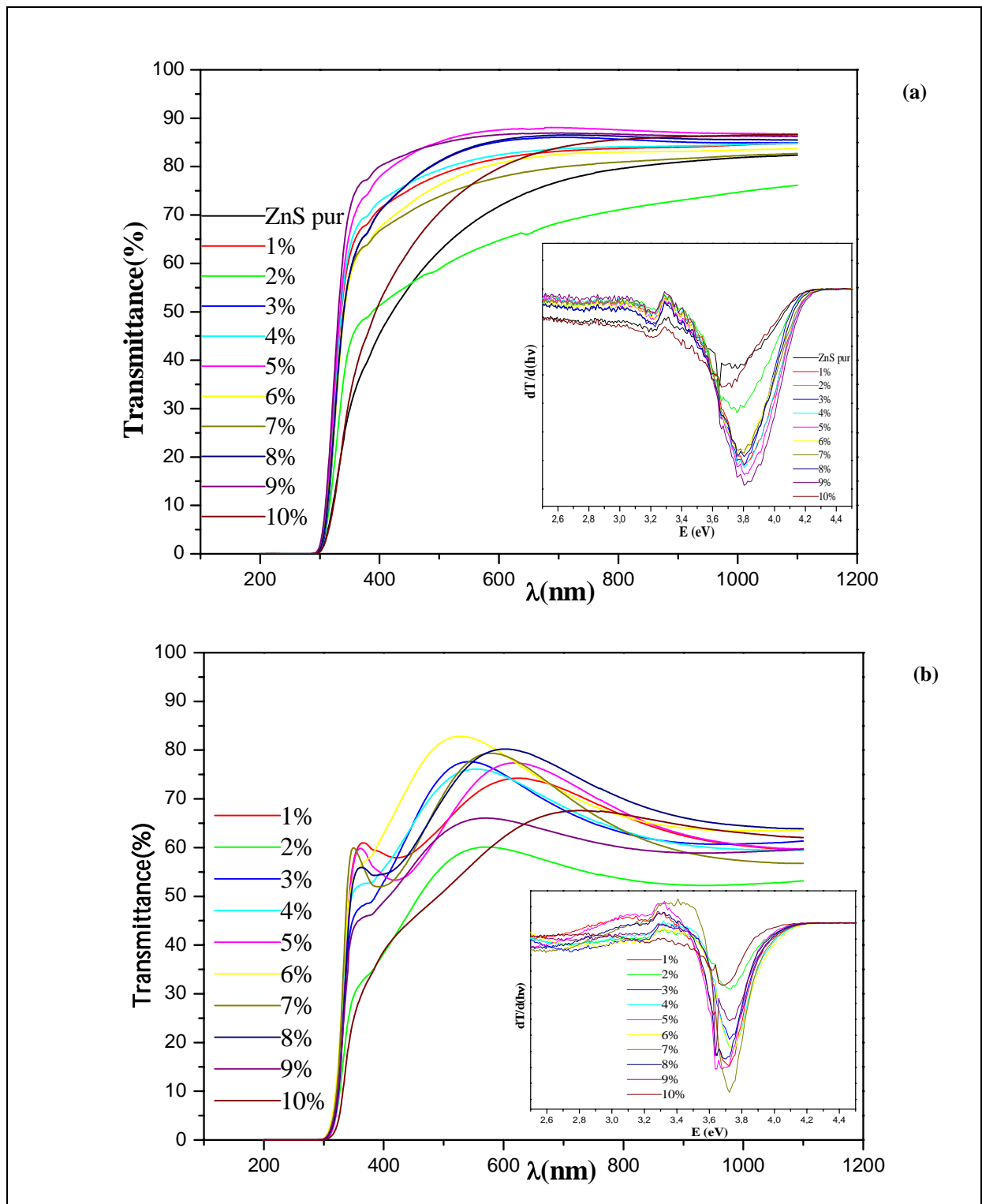


Fig.III.6. Spectres de transmittance en fonction de la longueur d'onde ainsi que le gap optique de ZnS :Ce déposé à 80 °C, 2 h et à pH=4, (a) : 1^{er} dépôt (b) : 4^{eme} dépôt.

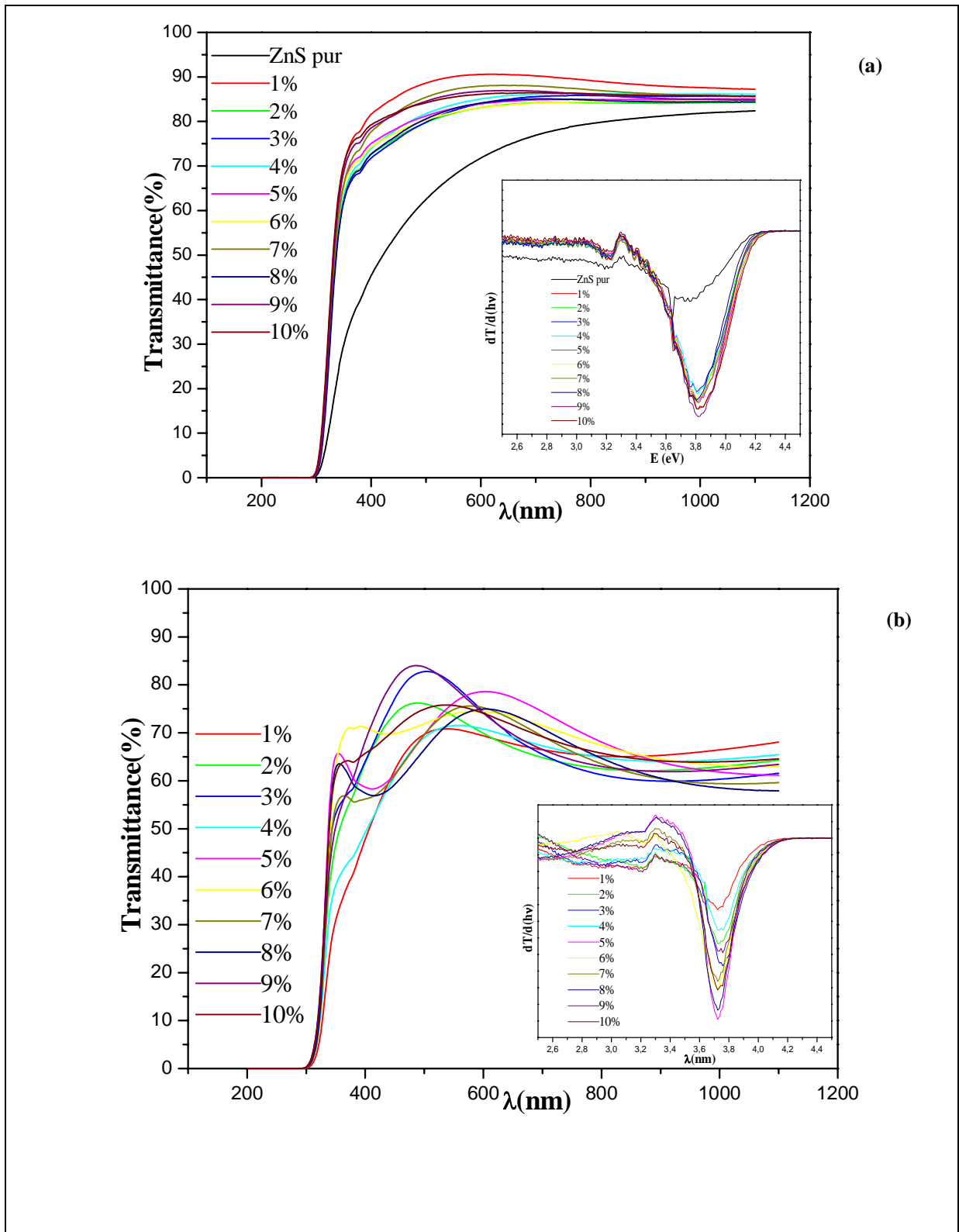


Fig.III.7. Spectres de transmittance en fonction de la longueur d'onde ainsi que le gap optique de ZnS :La déposé à 80 °C, 2 h et à pH=4, (a) : 1^{er} dépôt (b) : 4^{eme} dépôt.

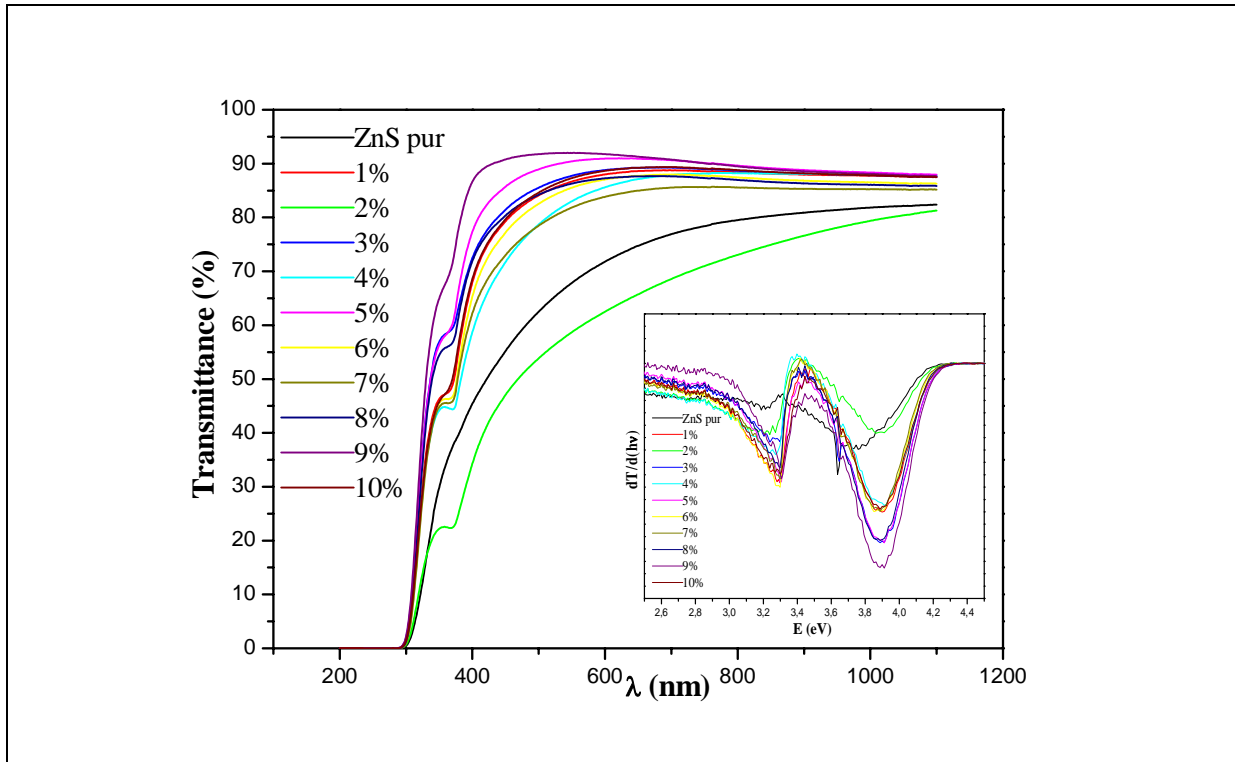


Fig.III.8. Spectres de transmittance en fonction de la longueur d’onde ainsi que le gap optique de ZnS :Ce déposé à 80 °C, 2 h, à pH=4 traité thermiquement.

b. Influence du temps et de la température

D’après les figures (III.9) et (III.10) le dépôt qui donne une transmittance élevée est celui de 2 heures, que ce soit pour le ZnS dopé cérium (III.9) ou dopé lanthane (III.10), à 80 ou 90°C. Les valeurs de la transmittance sont dans le tableau suivant

Tableau.III.3. Transmittance des échantillons ZnS :Ce et ZnS :La déposés à pH=4, 2h, à 80 °C et 90 °C.

Echantillons	ZnS :Ce, 2h, pH=4		ZnS :La, 2h, pH=4	
	80 °C	90 °C	80 °C	90 °C
Transmittances (%)	86,2	85,1	70	61

Plus le temps de dépôt est important et la température est élevée plus la couche est épaisse et par conséquent la transparence est faible, ce raisonnement est en accord avec la loi de Beer-Lambert. Les courbes de la figure 4 montrent une croissance rapide et une apparition d’ondulations, donc le cristal ne comporte pas de défauts et les dépôts sont homogènes [1, 18,

63]. Le seuil d'absorption ne varie pas significativement, alors que le gap diminue, cette diminution est due à l'augmentation de la taille des cristallites.

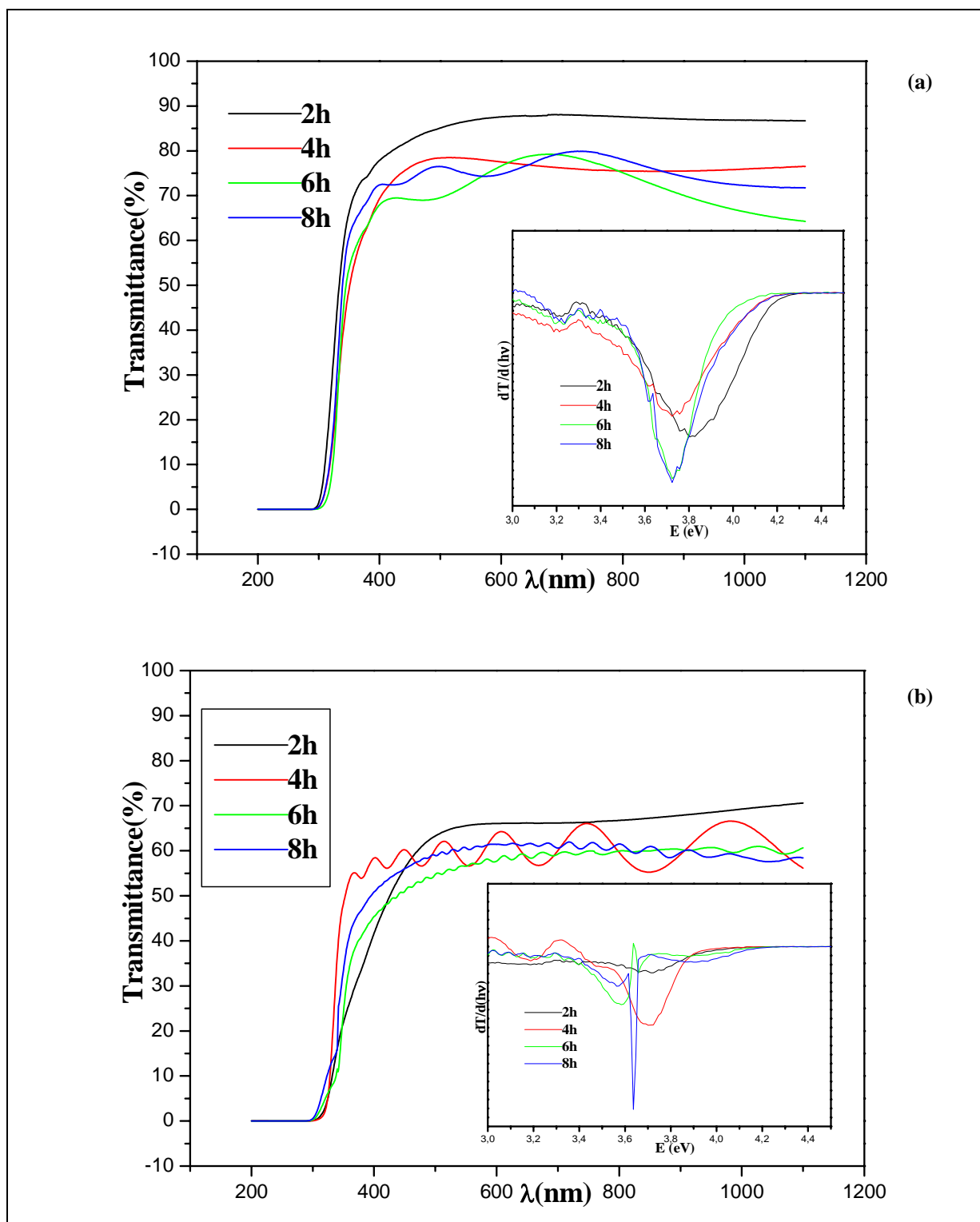


Fig.III.9. Spectres de transmittance en fonction de la longueur d'onde ainsi que le gap optique de ZnS :Ce 5% déposé à pH=4 pendant 2, 4, 6 et 8 h, (a) à 80 °C, (b) à 90 °C.

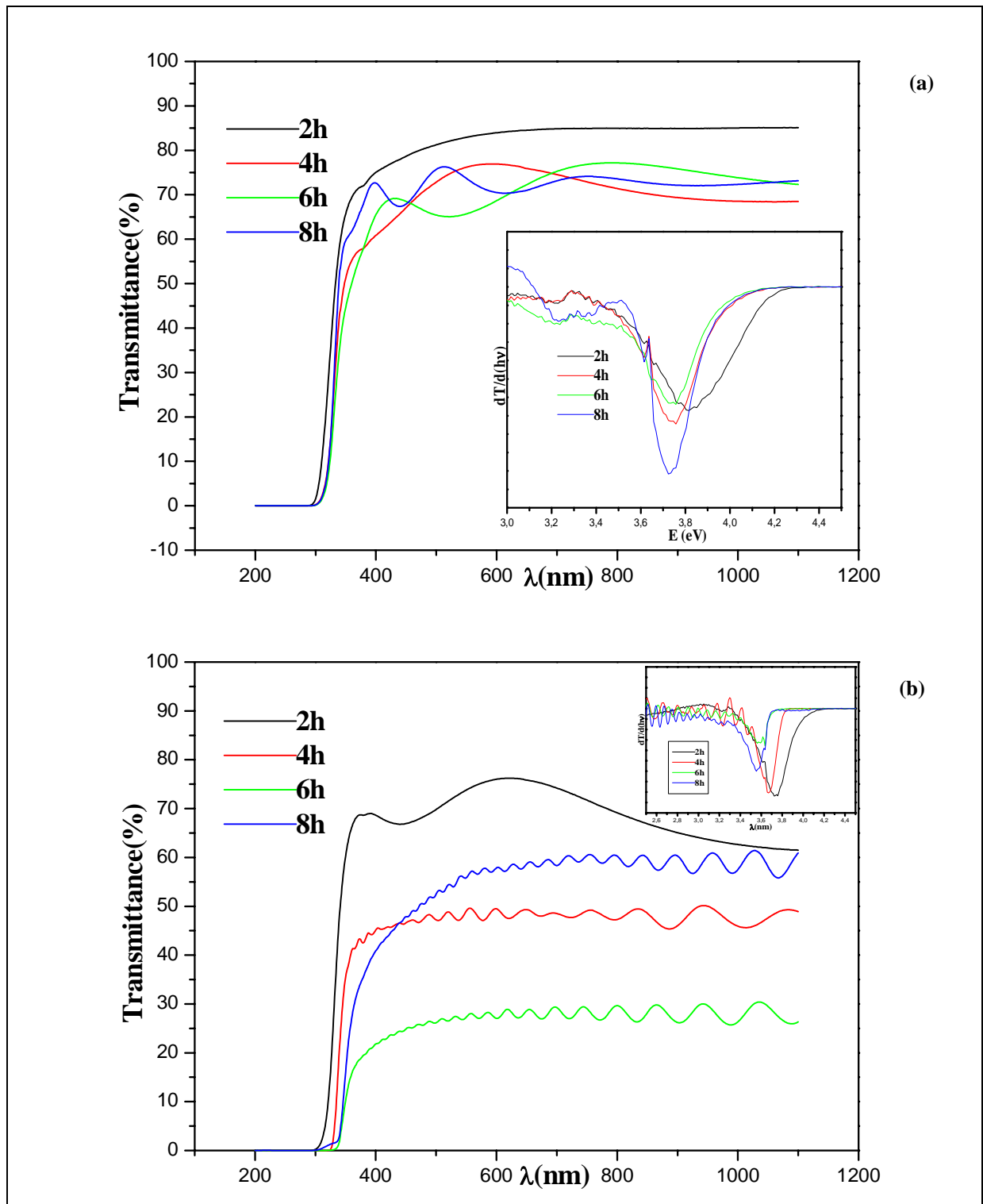


Fig.III.10. Spectres de transmittance en fonction de la longueur d'onde ainsi que le gap optique de ZnS :La 5% déposé à pH=4 pendant 2, 4, 6 et 8h, **(a)** à 80 °C, **(b)** à 90 °C.

c. Influence du pH

Les figures (III.11) et (III.12) montrent les courbes des transmittances en fonction de la longueur d'onde des échantillons de la composition 5% déposés pendant 2h à 80°C et à des pH différents (2, 4, 6 et 7).

La meilleure valeur de transmittance est obtenue à pH=4 pour les deux dopants, elle atteint une valeur maximale de 86,7% avec le cérium (a) et 85,1% avec le lanthane (b). À pH=2 la transmittance est très faible et le gap n'a pas pu être déterminé. Ce résultat concorde avec celui trouvé par DRX. Le dépôt a très bien cristallisé. On remarque une légère diminution du gap à pH=6 et 7. La croissance rapide des courbes indique que le cristal n'a pas de défauts, mais le dépôt n'est pas homogène, les courbes ne présentent pas d'ondulations [61, 66].

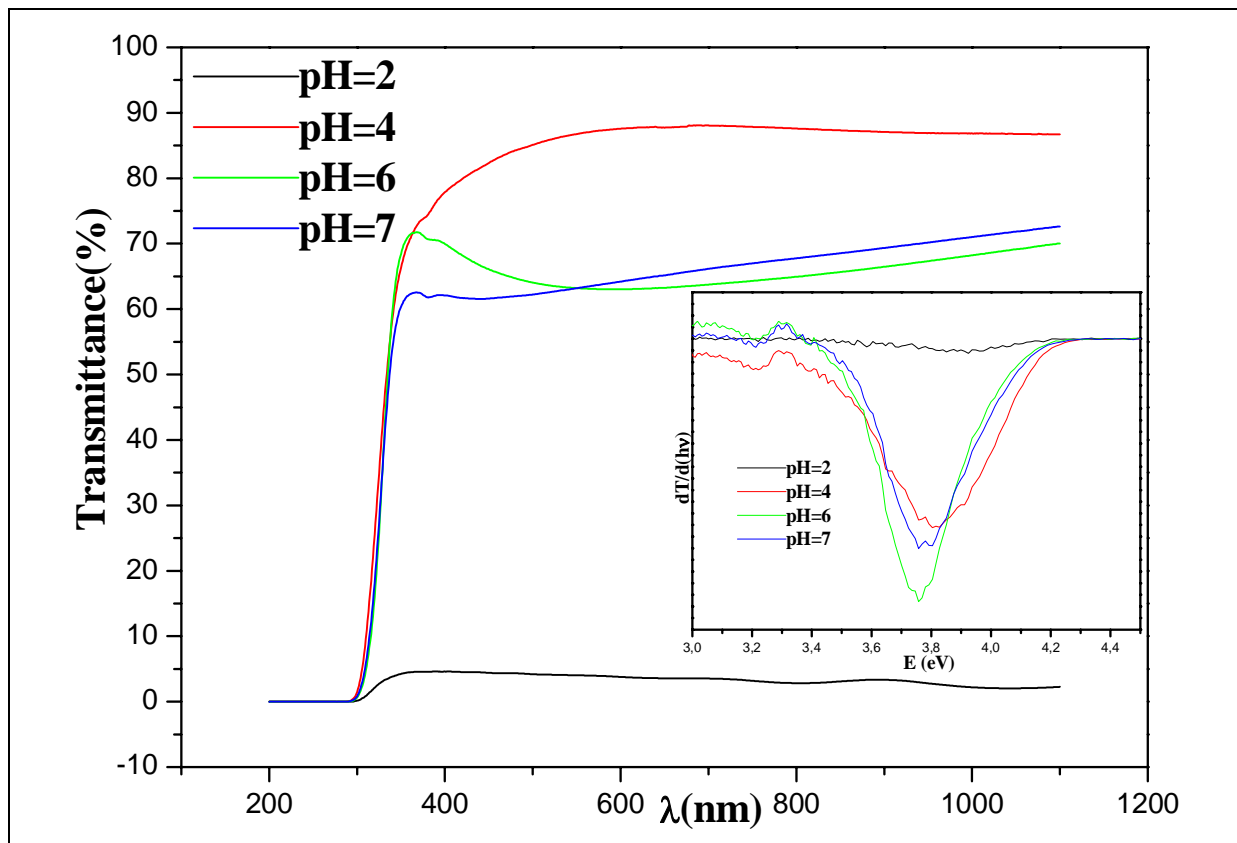


Fig.III.11. Spectres de transmittance en fonction de la longueur d'onde ainsi que le gap optique de ZnS :Ce 5% déposé à 80 °C, 2h et à des pH différents.

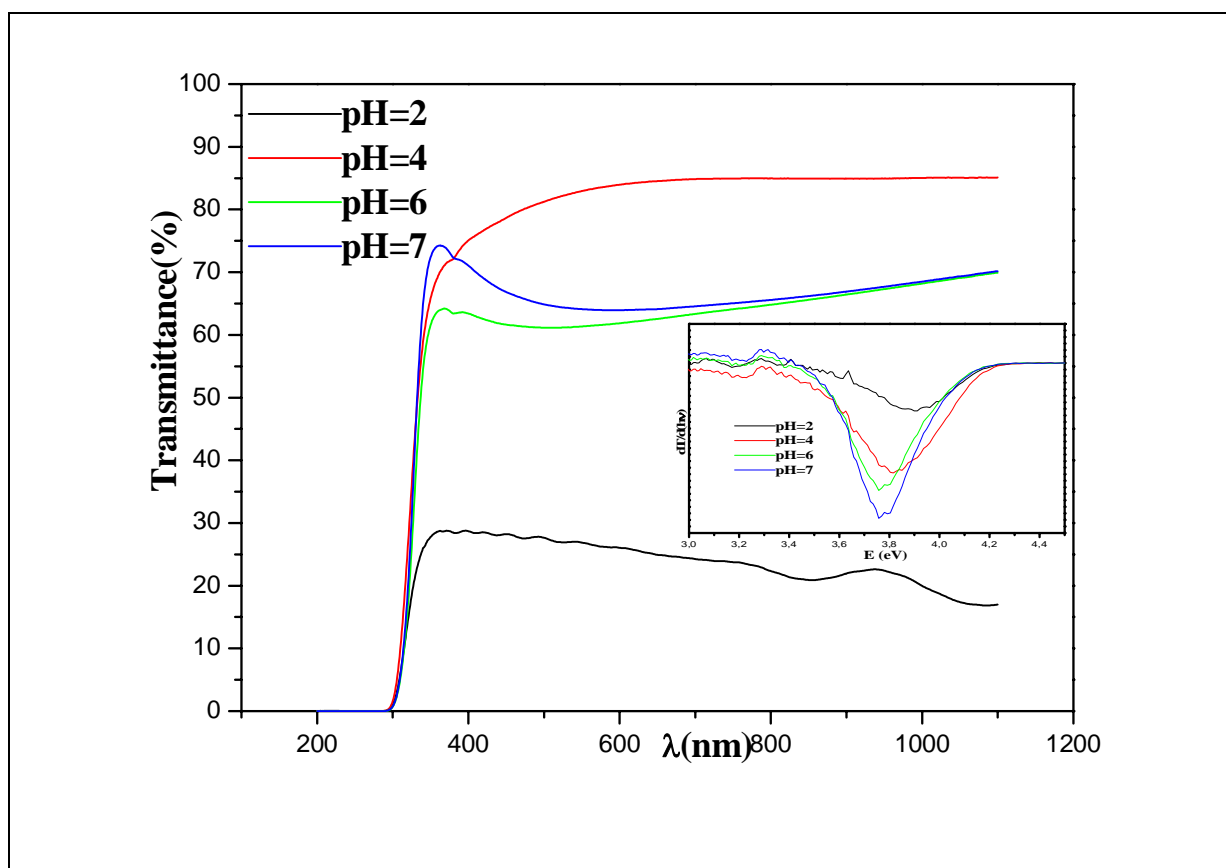


Fig.III.12. Spectres de transmittance en fonction de la longueur d'onde ainsi que le gap optique de ZnS :La 5% déposé à 80 °C, 2h et à des pH différents.

d. Influence des concentrations

L'influence de la variation des concentrations des solutions sur la transmittance des couches est représentée sur les figures (III.13) et (III.14), la variation des concentrations des différentes solutions n'influe pas de manière significative sur la transmittance, mais on constate quand même que l'EDTA à 0,15M l'améliore légèrement, alors qu'elle diminue avec l'augmentation des concentrations des autres solutions, ce résultat est obtenu dans la littérature [49].

Les courbes des figures (III.13) et (III.14) montrent une croissance rapide mais aucune apparition d'ondulations, donc le cristal ne comporte pas de défauts et le dépôt n'est pas homogène. Le seuil d'absorption est compris entre 340 et 360 nm. La variation des concentrations fait diminuer le gap sauf pour le ZnS :Ce 5% (EDTA=0,15M) ou on obtient une valeur de 3,85 eV.

Dans la figure (III.13) et (III.14), la référence est respectivement, le 1^{er} dépôt ZnS :Ce et ZnS :La 5% déposés à 80 °C, 2 h et à pH=4.

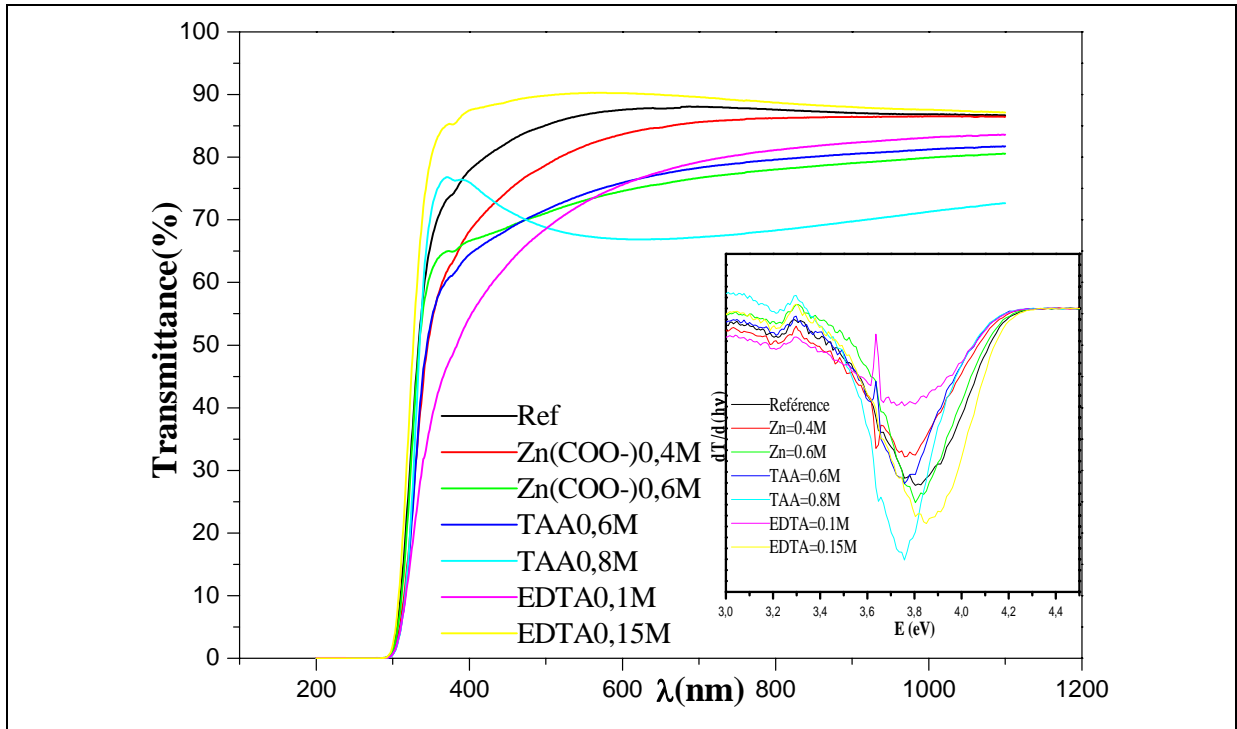


Fig.III.13. Spectres de transmittance en fonction de la longueur d’onde ainsi que le gap optique de ZnS :Ce 5% déposé à 80 °C, 2 h et à pH=4, avec variation des concentrations.

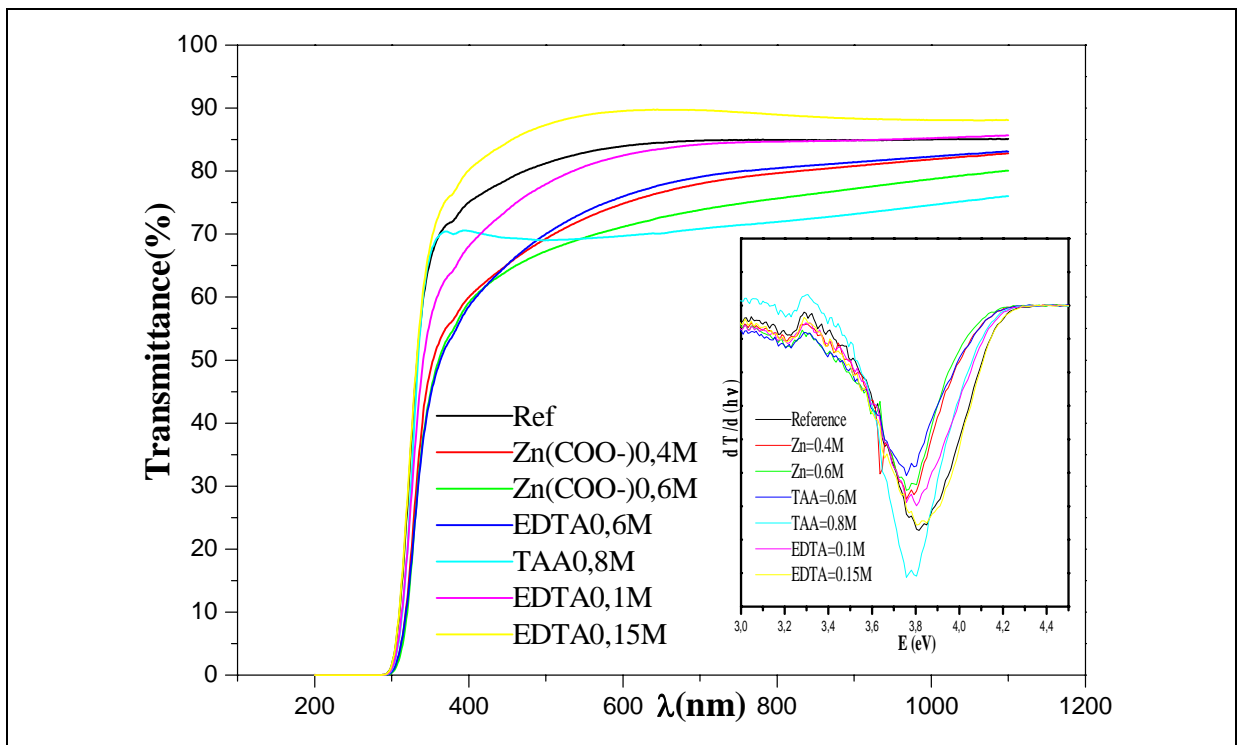


Fig.III.14. Spectres de transmittance en fonction de la longueur d'onde ainsi que le gap optique de ZnS :La 5% déposé à 80 °C, 2 h et à pH=4, avec variation des concentrations.

e. Comparaison entre le temps et le nombre de déposition

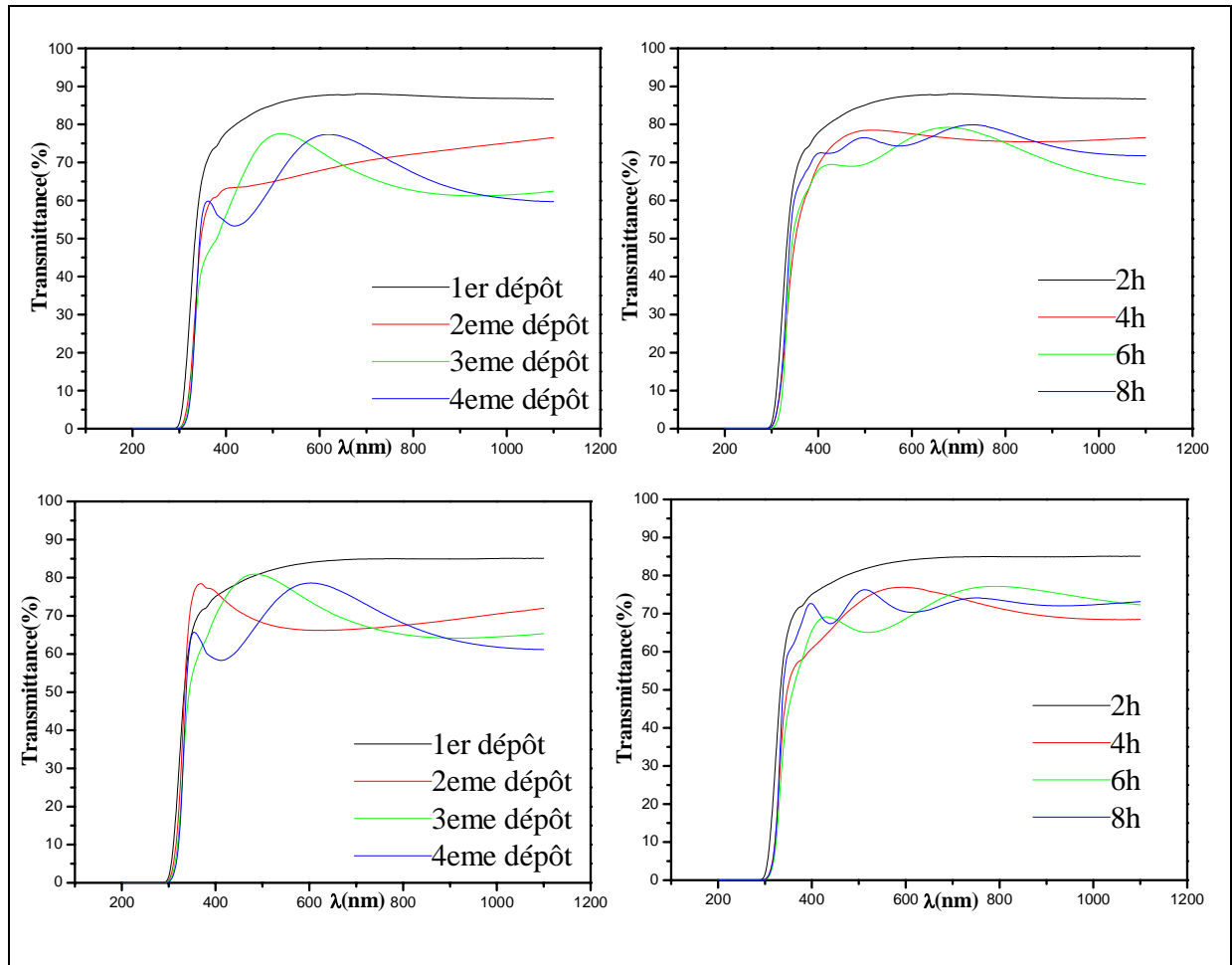


Fig.III.15. Spectres de transmittance en fonction de la longueur d'onde de la composition 5%, déposés à 80 °C et pH=4. (a) et (b) ZnS :Ce, (c) et (d) ZnS :La.

Dans le but de comparer entre les propriétés des couches obtenues par déposition cyclique (Quatre couches sur la même lame) et celles des couches de déposition successive (1*2h, 2*2h, 3*2h et 4*2h), on a déposé des échantillons de ZnS :Ce et ZnS :La à 80 °C et à pH=4.

Les courbes de la figure (III.15) représentent les spectres de transmittance de ces échantillons. D'après ces courbes, nous constatons que, les couches déposées de manière successive ont une meilleure transmittance et sont plus homogènes que celles déposées par cycle. L'allure des courbes dans le domaine de l'ultraviolet (croissance rapide) nous indique

que le cristal ne comporte pas de défauts. Le seuil d'absorption se situe entre 340 et 370 nm et le gap diminue pour les deux types de déposition.

III.2.2. Infrarouge à transformée de fourrier (FTIR)

L'analyse FTIR est une étude spectrale qui nous permet d'identifier les groupes fonctionnels adsorbants présents dans les échantillons analysés.

La figure (6) représente les spectres FTIR des couches minces de ZnS pur et dopé.

Les spectres montrent les bandes d'absorption suivantes : 1950, 1500, 1350, 920, 750, 660, 630, 590 et 480 cm^{-1} . Ces bandes correspondent respectivement à la vibration d'étirement C-H, la vibration d'étirement de C=O [42]. La vibration de la liaison C-O acétate [69], la vibration de la liaison C-C [70], la vibration de la liaison C-S [69], les bandes d'absorptions comprises entre 660-590 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations d'étirement de ZnS [70], la dernière bande à 480 qui apparaît dans le spectre de ZnS-Ce avec traitement thermique est probablement due à la vibration de déformation de ZnO [2].

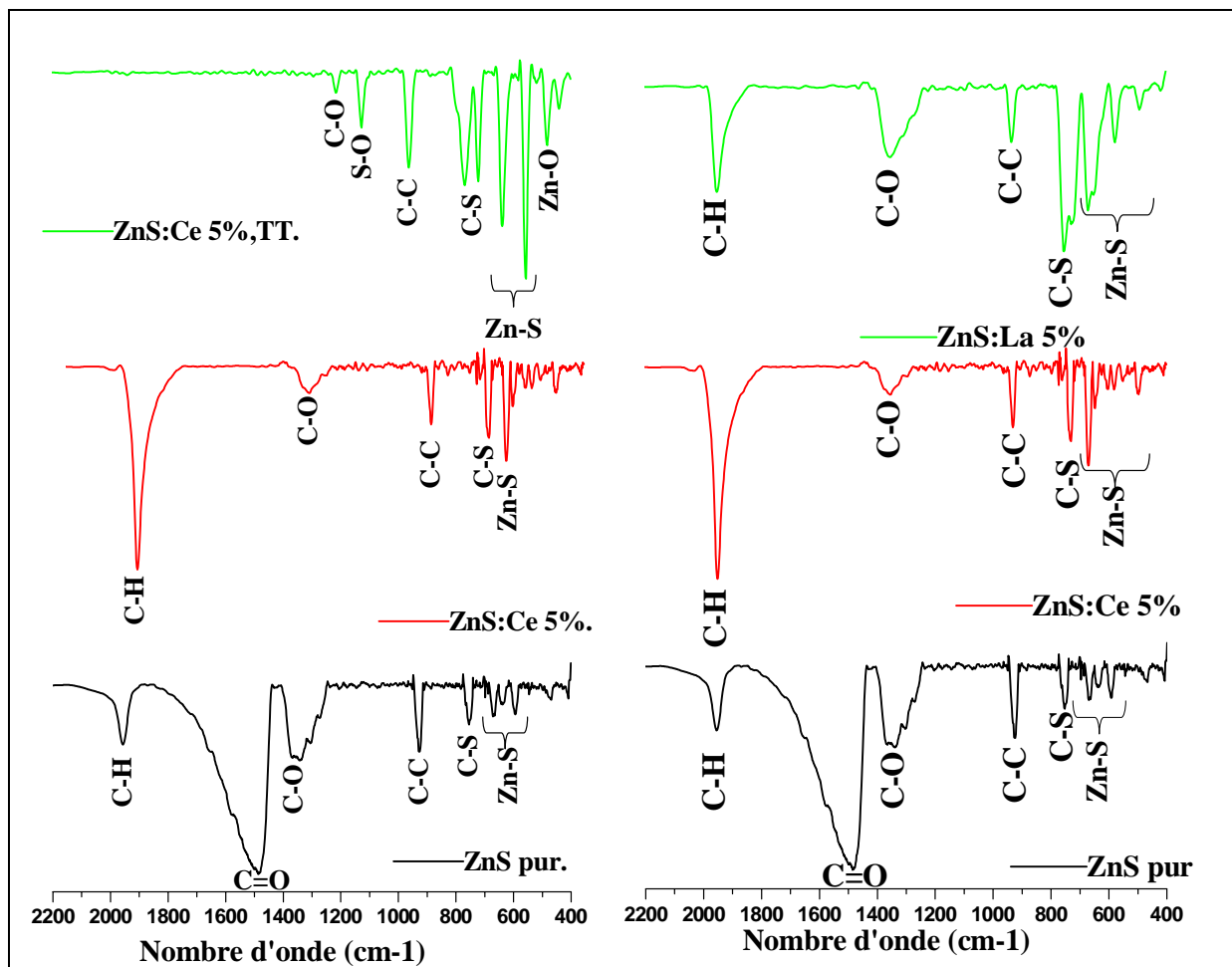


Fig.III.16. Spectres IR de ZnS pur, ZnS dopé Cérium 5% avant et après traitement thermique et ZnS dopé Lanthane 5%.

Conclusion

L'objectif du présent mémoire était l'élaboration et la caractérisation des couches minces semi-conductrices de ZnS sur des substrats de verre par la technique de déposition par bain chimique CBD (Chemical Bath Deposition). Cette méthode est simple à mettre en route et elle est considérée comme une excellente technique pour déposer des nanomatériaux.

En vue de l'optimisation des paramètres d'élaboration, nous nous sommes intéressés à l'étude de l'influence de pH, la concentration des solutions utilisés, la température du bain et de celle du temps de dépôt. Le choix de ces derniers paramètres est justifié par le fait que le mécanisme de croissance par CBD fait appel à plusieurs réactions chimiques en solution ainsi que des interactions entre les espèces présentes dans la solution et le substrat. Le dopage nous a permis d'améliorer la qualité et les propriétés des couches minces.

La caractérisation de nos échantillons a été effectuée par la diffraction aux rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB) et la microscopie à force atomique (AFM) afin de vérifier la cristallinité des échantillons, déterminer les phases en présence, la taille des grains et l'homogénéité des surfaces. Les propriétés optiques des échantillons ont été déterminées par spectroscopie UV-visible pour déterminer la transmittance et le gap. L'analyse par spectroscopie Infrarouge nous a permis de déterminer les groupements présents dans les différents composés.

L'analyse par diffraction des rayons X a montré que les échantillons déposés pendant 2h sont amorphes pour toutes les compositions, pour les deux dopants (Ce^{+3} , La^{+3}) et quelque soit le nombre de déposition. Par contre, les échantillons déposés à 90°C , $\text{pH}=4$ pendant 4, 6 et 8h, et l'échantillon déposé à $T=80^\circ\text{C}$, $\text{pH}=2$ a révélé que ces derniers sont cristallisés avec une structure cubique type blende. Ces phases cristallines montrent une orientation préférentielle (111), (220), (311) qui correspondent aux pics caractéristiques de ZnS blende. Cependant, à partir de 6h de déposition et à une température de dépôt de 90°C , la couche déposée n'adhère plus au substrat. Les meilleurs paramètres de déposition correspondent à un temps de dépôt de 2h, température de 80°C et $\text{pH}=4$. Ces paramètres nous donnent les matériaux de plus faibles tailles des grains.

La caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB) d'une couche mince de ZnS:Ce (5 %) avant et après traitement thermique nous a donnée deux types de grains. Des nanosphères de taille comprises entre 3,55nm et 5nm qui correspondent à la structure de ZnS et des grains de forme de sapin qui peuvent correspondre éventuellement à la composition ZnS :Ce.

Des images AFM prises sur cinq échantillons ont données une structure homogène et granulaire, Les grains sont aléatoirement répartis sur toute la surface des échantillons. Le RMS de ZnS (36,384 nm) est très important par apport aux compositions dopées (14,48 nm pour Ce et 16,049 nm pour La)

La caractérisation des couches minces élaborées par spectrophotométrie UV-Visible nous a conduits à remarquer que tous les films présentent une bonne transmittance optique comprise entre 63% et 87% dans le visible. L'allure des courbes et leurs croissances rapides montrent que le cristal ne contient pas de défauts, les seuils d'absorptions se situent entre 340 et 440 nm. Les valeurs de gap calculées sont comprises entre 3,72 et 3,85 eV. Le dopage améliore le gap de nos échantillons puisque celui de ZnS est de 3,63eV.

Enfin l'analyse par FTIR de nos échantillons montre la présence de la bande de vibration de la liaison Zn-S dans la région comprise entre $590-660\text{ cm}^{-1}$ pour tout les échantillons, et l'apparition d'une bande à 480 cm^{-1} dans le spectre de ZnS :Ce avec traitement thermique qui peut être assignée probablement à la vibration caractéristique de la liaison Zn-O.

Annexes

Tableau III.4. Tableau des transmittances (T%), des indices de réfraction (n) et des gaps (Eg) du 1^{er} et 4^{eme} dépôt ZnS :Ce à 80 °C, 2 h et à pH=4.

- Pour le ZnS pur : T (%) = 82,38, n = 1,9740 et le Gap = 3,63 eV.

Compositions	1 ^{er} dépôt ZnS :Ce			4 ^{eme} dépôt ZnS :Ce		
	T %	n	Gap (eV)	T %	n	Gap (eV)
1%	84,828	1,8733	3,8037	59,518	2,4415	3,7237
2%	76,149	2,2049	3,7575	53,186	2,8455	3,7237
3%	84,911	1,8323	3,8037	61, 34	2,5241	3,7237
4%	84,831	1,8659	3,8037	59,497	2,5222	3,7575
5%	86,617	1,7772	3,8037	59,688	2,4280	3,6795
6%	83,698	1,8961	3,7575	63,672	2,4200	3,7575
7%	82,726	1,9464	3,8037	56,775	2,5499	3,7237
8%	85,509	1,8143	3,8037	63,863	2,3328	3,7014
9%	86,264	1,8001	3,8037	59,683	2,6056	3,6363
10%	86,597	1,8206	3,7237	62,05	2,3965	3,6795

Tableau III.5. Tableau des transmittances (T%), des indices de réfraction (n) et des gaps (Eg) du 1^{er} et 4^{eme} dépôt ZnS :La à 80 °C, 2 h et à pH=4.

Composition	1 ^{er} dépôt ZnS :La			4 ^{eme} dépôt ZnS :La		
	T%	n	Gap	T%	n	Gap
1%	87,244	1,7391	3,8153	68,042	2,4161	3,7237
2%	84,322	1,8666	3,8036	64,311	2,4688	3,7237
3%	85,649	1,8215	3,8036	61,578	2,5709	3,7575
4%	86,133	1,8085	3,8153	65,453	2,4413	3,7349
5%	85,100	1,8447	3,8150	61,163	2,3967	3,7237
6%	84,833	1,8584	3,8153	62,965	2,3933	3,7237
7%	85,603	1,7956	3,8153	59,637	2,5249	3,7237
8%	84,398	1,8542	3,8036	57,919	2 ,5035	3,7237
9%	84,837	1,8255	3,8153	63,431	2,5066	3,7575
10%	85,684	1,8143	3,8153	64,543	2,4256	3,7237

Tableau III.6. Tableau des transmittances (T%), des indices de réfraction (n) et des gaps (Eg) du 1^{er} dépôt ZnS :Ce déposé à 80 °C, 2 h et à pH=4 puis traité thermiquement à 500 °C, 2 h.

Composition	1 ^{er} dépôt ZnS :Ce			
	T%	n	Gap ZnO (eV)	Gap ZnS (eV)
1%	87,521	1,7534	3,2978	3,8993
2%	81,267	2,1233	3,2375	3,8629
3%	87,573	1,7467	3,2375	3,8871
4%	87,822	1,7536	3,2717	3,9116
5%	87,949	1,7241	3,2971	3,9116
6%	86,284	1,7838	3,2978	3,8509
7%	85,188	1,8311	3,2978	3,8871
8%	85,861	1,7978	3,2978	3,8871
9%	87,697	1,7298	3,3066	3,9116
10%	87,488	1,7449	3,2972	3,8871

Tableau III.7. Tableau des transmittances (T%), des indices de réfraction (n) et des gaps (Eg) du 1^{er} dépôt ZnS :Ce déposé à pH=4, à 80 °C et 90 °C pendant des temps différents.

Temps	T=80°C			T=90°C		
	T%	n	Gap (eV)	T%	n	Gap (eV)
2h	86,717	2,2049	3,8036	70,605	2,3482	3,7237
4h	76,53	2,1086	3,7237	56,133	2,7495	3,7014
6h	64,264	2,1930	3,7237	60,655	2,5819	3,5838
8h	71,761	2,0931	3,7237	58,408	2,5492	3,6363

Tableau III.8. Tableau des transmittances (T%), des indices de réfraction (n) et des gaps (Eg) du 1^{er} dépôt ZnS :La déposé à pH=4, à 80 °C et 90 °C pendant des temps différents.

Temps	T=80°C			T=90°C		
	T%	n	Gap (eV)	T%	n	Gap (eV)
2h	86,717	1,8666	3,8150	70,605	2,4017	3,7237
4h	76,53	2,2593	3,7575	56,133	3,1621	3,6686
6h	64,264	2,0733	3,7575	60,655	4,4971	3,6363

8h	71,761	2,1773	3,7237	58,408	2,6946	3,5530
----	--------	--------	--------	--------	--------	--------

Tableau III.9. Tableau des transmittances (T%), des indices de réfraction (n) et des gaps (Eg) du 1^{er} dépôt ZnS :Ce et ZnS :La déposé à pH=4, 2 h et à 80 °C avec des concentrations différentes.

Concentration	ZnS :Ce			ZnS :La		
	T %	n	Gap (eV)	T %	n	Gap (eV)
Référence	86,617	1,7772	3,8037	85,100	1,8447	3,8150
Zn(CH ₃ COO ⁻) ₂ =0,4M	86,459	1,8049	3,7575	82,82	1,9746	3,7575
Zn(CH ₃ COO ⁻) ₂ =0,6M	80,557	2,0216	3,8036	80,087	2,0807	3,7575
TAA=0,6M	81,74	1,9794	3,7575	83,109	1,9548	3,7575
TAA=0,8M	72,665	2,2952	3,7575	76,041	2,1915	3,7575
EDTA=0,1M	72,665	1,9328	3,7575	85,667	1,8492	3,8080
EDTA=0,15M	87,143	1,7489	3,8509	88,101	1,7401	3,8080

Tableau III.10. Tableau des transmittances (T%), des indices de réfraction (n) et des gaps (Eg) du 1^{er} dépôt ZnS :Ce et ZnS :La déposé à 80 °C, 2 h et à pH variable.

pH	ZnS :Ce			ZnS :La		
	T%	n	Gap (eV)	T%	n	Gap (eV)
2	2,263	4,2568	-	16,994	5,0638	-
4	86,717	1,7701	3,8036	85,1	1,8447	3,8150
6	70,038	2,4180	3,7575	69,923	2,3964	3,7575
7	72,626	2,3304	3,7575	70,152	2,3785	3,7575

Produits utilisés :

Tous les produits utilisés le long de notre travail dans le laboratoire LGE (Laboratoire de Génie de L'environnement) ainsi que leurs fabricant sont dans le tableau suivant :

Les produits	Formules chimiques	Fabriquant	Masse Molaire (g/mol)
Acétate de zinc bihydraté	(ZnC ₄ H ₆ O ₄ , 2H ₂ O)	Biochem. Chemopharma	219,5
Thioacétamide	(C ₂ H ₅ NS)	SIGMA-ALDRICH	75,1282
Le sel d'EDTA (Na ₂ EDTA)	(C ₁₀ H ₁₄ N ₂ Na ₂ O ₈ , 2H ₂ O)	Biochem. Chemopharma	372,0392
Les sulfates de Cérium octahydraté	(CeS ₃ O ₂ , 8H ₂ O)	SIGMA-ALDRICH	294,1059
Les nitrates de Lanthane hexahydraté	(LaN ₃ O ₆ , 6H ₂ O)	SIGMA-ALDRICH	712,55

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] F. Gode, C. Gümüs, M. Zor, *Journal of Crystal Growth* 299(2007) 136-141.
- [2] B. Steitz, Y. Axmann, H. Hofmann, *Petri-Frint, Journal of Luminescence* 128(2008) 92-98.
- [3] ZHOU Limei, XUE Yuzhi, LI Jianfeng, *Journal of Environmental Sciences Supplement* (2009) S76–S79.
- [4] J. P. Borah, J. Barman, K.C. Chalcogenide Letters Vol. 5, No. 9, September 2008, p.201-208.
- [5] T. Liu, H. Ke, H. Zhang, S. Duo, Q. Sun, X. Fei, G. Zhou, H. Liu, L. Fan, *Materials Science in Semiconductor Processing* 26 (2014) 301–311.
- [6] K. Deepa, K.C. Preetha, K.V. Murali, A.C. Dhanya, A.J. Ragina, T.L. Remadevi, *Optik* 125 (2014) 5727–5732.
- [7] L. Wang, S. Huang, Y. Sun, *Applied Surface Science* 270 (2013) 178 - 183.
- [8] B. Bhaskarjyoti and Kalita P, *Journal of Physical Sciences* Vol. 1(1), 2-5, February (2013).
- [9] A.U.UBALE, V. S.SANGAWAR, and D K KULKARNI, *Bull. Mater. Sci.*, Vol. 30, No. 2, April 2007, pp. 147–151.
- [10] M. S. Akhtar, M. A. Malik, Saira Riaz, Shahzad Naseem, Paul O'Brien, *Materials Science in Semiconductor Processing* 30 (2015) 292–297.
- [11] S. S. Kavar, B. H. Pawar. *Journal Mater Sci Electro* (2010) 21: 906 – 909.
- [12] D. Kim, Ki-Deuk Min, Jongwon Lee, Jeong Ho Park, Jong Han Chun, *Materials Science and Engineering B* 131 (2006) 13–17.
- [13] J.M. Bredol, J. Merikhi, *J. Mater. Sci.* 33, 471 (1998).
- [14] P.U. Bhaskar, G.S. Babu, Y.B. Kumar, Y. Jayasree, V.S. Raja, *Materials Chemistry and Physics* 134 (2012) 1106-1112.
- [15] L. Wang, J. Dai, X. Liu, Z. Zhu, X. Huang, P. Wu, *Ceramics International* 38 (2012) 1873-1878.
- [16] Benelmajat Hannane, « élaboration et caractérisation des composites dopés par des agrégats nanométriques de semi-conducteur », Thèse magister, Constantine (2007).
- [17] A. Goudarzi, G.M. Aval, R. Sahraei, H. Ahmadpoor, *Thin Solid Films* 516 (2008) 4953 – 4957.
- [18] Y.J. Hsiao, T.H. Meen, L.W. Ji, J.K. Tsai, Y.S. Wu, C.J. Huang, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 74 (2013) 1403–1407.
- [19] A.H. Eid, S.M. Salim, M.B. Sdik, H. Omar, T. Dahy, H.M. Abdo-elkhair. *Journal of Applied Sciences Research*, 6(6):777-784, 2010.
- [20] G. Hodes, A. Albu-yaron, F. Decker, P. Motisuke. *Phys. Rev. B* 36, Proc. Electrochem. Soc. 88-14(1988) 298.
- [21] G. Hodes, A. Albu-yaron. *Proc. Electrochem. Soc.* 88-14(1988) 298.
- [22] S. Gurer. A. Albu-Yaron, G. Hodes. *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 16 442.
- [23] Pere Roca Cabarrocas, these de doctorat, Paris IV, (1988).
- [24] <http://www.ecampus.uvsq.fr/claroline/backends/download.php?url=L0NvdXJzX1RFQ0hOSVFVRVNfREVfREVQT1QucGRm&cidReset=true&cidReq=MATEC>.

- [25] couches_minces. <http://www.univ-oeb.dz/supports de cours/Faculté des Sciences Exactes et Sciences de la Nature et de la vie/Département des Sciences de la matière>.
- [26] Assia Bouraiou, "élaboration et caractérisation des couches minces de CuInSe₂ par électrodéposition", thèse de doctorat, Constantine (2009).
- [27] cahier-techno-sol-gel .<http://recherche-technologie.wallonie.be>
- [28] <http://michel.hubin.pagesperso-orange.fr/physique/physique.htm>
- [29] G. Quezel. R . ballestracci, J. Rossat-Mignod, journal of physics and chemistry of solid, volum 31, Issue 4, April 1970, page 669-684.
- [30] G. Quezel. R . ballestracci, J. Rossat-Mignod, journal of physics and chemistry of Solid state communication, volum7, issue 21, 1 november 1969 page v.
- [31] M. Chauchard, D. Jean, Pierre, B. Blantz, J. Materials research Bulletin, volume 24, Issue 10, October 1989, page 1303-1315.
- [32] Z. A. A. Maria, S. Abd Errahim, Z. Mohamed, M. El Ghazzi, D. Aignant, Annales de chimie science des matériaux, volume 26, Issue 6, November-décember 2001,page 35-43.
- [33] J . Lucas, P. Lucas, Lemercier, A. Rollet, W. Denenport, Rare earths, 2015, page 281-318
- [34] T. McIning, W. Smith, R. Smith, Energy procedia, volume 63, 2014, page 3963-3974.
- [35] C. Kittel. Physique de l'état solide, Dunod, Paris 1998.
- [36] B. Pejova, A. Tanusevski, I. Grozdanov, J. sol. State chemistry. (2004) 177, 4785.
- [37] B. Pejova,. Grozdanov, J. materials chemistry and physics. (2005). 90,35.
- [38] P. Pholchan, M. Jones, T. Donnelly, P. Sallis, Environ. Sci. Technol. (2008) 42 , 6141.
- [39] M. R. Ghezzar, F. Abdelmalek, M. Belhadj, N. Benderddouche, A. Addou, Appl. Catal.B. Environ (2007) 72 30.
- [40] X. D. Gau,X. M. Li, W. D. Yu, Thin solid films 468 (2004).
- [41] S. Ummart yutin, U. Runnak, J. Juntaro, M. Sain,H. Manuspiya, solide state science 14 (2012) 299-304.
- [42] L. QI, B. I. Lee, J. M. KIM, E. Jang,J. Y. Choe, Journal of luminescence 104 (2003) 261-266.
- [43] M. chattopadhyay, P. Kumbhakar, R .Sarkar, A. K. Mitra, Appl phys. Lett.95 16 31 15 (2009).
- [44] X. Fung, T. Zai, U. K.Gaaantam, L. Li, L. Lu, Y. Bando, D. Golberg, Prog. Matter.Sci. 56 176- 287 (2009).
- [45] T. A. Kennedy, E. R. Glaser, P. B. Klein and R. N. Bhargova(1995) Phys. Lett. 74-236.

- [46] R. Sahraei, A. Dane shfar, A. Goudarzi, S. Abbasi, M. H. Maj les Ara, F.. Rahimi, T, Matter Sci, Matter Electron (2013) 24 : 260 -266.
- [47] M. Ladar, P. Elisabeth-Jeanne, I. Allays and componds 434-435(2007) 697-700.
- [48] Z. Y. Zhong, E. S .Cho, Sanj. Kwon materials chemistry and physique 135 (2012) 287-292.
- [49] Mohd Mubashshir Hasaufarooqi, R. K. Srivastava, Materials science in semiconductor processing 20 (2014) 61-67.
- [50] G. Hodes, Chemical Solution Deposition of semicon doctor Films, New Yourk, 2002.
- [51] J. Leibig Ann. Pharmaz. 14 (1835) 134.
- [52] C .Pusdrer, J. Dingl, 190 (1869) 421.
- [53] E. Beutel, A. Kutzelnigg. Monats. 58 (1931) 295.
- [54] D. L. Steabler, C. K. Wronsky, Journal of Applied physics 51 (1980) 3263.
- [55] J. Emerson-Reynolds, J. Chem. Soc 45 (1884) 162.
- [56] S. Jana, R. Thapa, R. Maity, K.k. Chattapadhyay physica E: Low-dimensional systems and nanostructures, volume 40, I ssne 10, September (2008), page 3121-3126.
- [57] S. Seghaier, N. Kamoun, R. Brini, A. B. Amara.
- [58] Materials chemistry and physics, volume 97, Issue 1. 10 May 2006 pages 71-80.
- [59] R. B. Kale, S.D. Saitale, V. Ganesan, C.D. Lokhande Yi-Feng Lin, Shin-Yuan Lu, Applied surface science, volume 253, Issue 2. 15 Novembre 2006, pages 930-936.
- [60] S.G. Mokru shin, Y.V. Tkachev, Kolloidn Zh.23 (1961) 138.
- [61] H. Lekiket, M.S. Aida, Materials science in semiconductor processing 16 (2013) 1753-1758.
- [62] K.S. Ramaiah, R.D. Pilkington, A.E. Hill, R.D. Tomlinson, A.K. Bhatnagar, Materials chemistry and physics. 68 (2001) 22-30.
- [63] Rodrigues .C.A, M.G. Sandoval-Paz, G. Cabello, 60 (2014) e 313, e321.
- [64] A.K. Kole, S. Gupta, P.Kumbhakar, P.C. Ramamurthy, Optics communications 313 (2014) 231-237.
- [65] M.S. Abderrahman, N. A. A. Mohd Arif, S. Shaari, World applied Science jour(12) 09. 1505-1511, 2011.
- [66] S. W. Shin, S. R. Kang, T. H. Yun, A. V. Moholkar, J. H. Moon, Y. Y. Lee. T. Hakimsdar energy Materials & solar cells 95(2011) 856-863.
- [67] S. R. Kang, S. W. Shin, D. S. Choi. A. V. Moholkar, J. H. Moon, J. H. Kim, Current applied physics 10 (2010) 5473-5477.
- [68] P. A. Luque, M. A. Quevedo-Lopez, A. Olivas materials Letters 106 (2013) 46-51.
- [69] K. Ashwini, Yashaswini, C. Pandurangappa, Optical materials 37 (2014) 537-542.
- [70] D. Amaranatha Reddy, Chunli Liua, R. P. Vijayalakshmid, BK. Reddy, Journal of alloys and compounds 582 (2014) 257- 264.
- [71] X. Fang, T. Zhai, Ujjal K. Gautam , L. Li,L. Wu, Y. Bando, Dmitri Golbergb Progress in Materials Science 56 (2011) 175–287.

Résumé

Dans ce travail nous avons élaborés des couches minces de ZnS pur et de ZnS dopé avec des terres rares (Ce, La) par voie CBD, le dopage s'effectue à des compositions différentes (1% à 10%). Les couches sont élaborées à 80 °C, pH=4 pendant 2 h.

Nous avons fait varier certains paramètres (Température, Temps, pH et Concentrations) afin d'étudier l'influence de ces paramètres sur la qualité des dépôts ainsi que sur les propriétés des couches minces. Nous avons donc déposé des couches de ZnS dopé à des températures et des concentrations différentes, à des pH et des temps de dépôt différents.

La caractérisation des couches minces obtenues a été faite par la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie à force atomique (AFM), le microscope électronique à balayage (MEB), la spectrophotométrie UV-visible et l'infrarouge (FTIR). La DRX a permis de confirmer la formation de ZnS avec une structure cubique de type blende. L'AFM permet de visualiser la surface de nos échantillons et le MEB nous donne la micrographie de ces derniers. La caractérisation par spectrophotométrie UV-Visible des couches minces élaborées nous montre les transmissions optiques en fonction de la longueur d'onde et l'analyse FTIR nous permet d'identifier les groupes fonctionnels adsorbants présents dans les échantillons.

Abstract

In this work we synthesized thin layers of pure ZnS and of ZnS doped with rare earths (Ce, La) by Chemical Bath Deposition technique (CBD), doping is carried out with different compositions (1% to 10%). The layers are elaborated to 80 °C, pH=4 during 2:00

We varied certain parameters (Temperature, Temps, pH and Concentrations) in order to study the influence of these parameters on the quality of the deposits like on the properties of the thin layers. We thus deposited layers of ZnS doped at different temperatures and concentrations, at different pH and times of deposit.

The characterization of the thin layers obtained at room temperature was made by the diffraction of x-rays, microscopy with atomic force (AFM), the electron microscope with sweeping (SEM), UV-visible spectrophotometry and infra-red (FTIR). The DRX has made it possible to confirm the formation of ZnS with a cubic structure of sphalerite type. The AFM makes it possible to visualize the surface of our samples and the MEB gives us the micrography of the latter. The characterization by UV-Visible spectrophotometry of the elaborated thin layers shows us the optical transmissions according to the wavelength and analysis FTIR enables us to identify the adsorbent functional groups present in the samples.