

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



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

## Mémoire de Master

Présenté par :

FETTOUCHI Salma

NESSARK Leila

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

*Spécialité : Chimie des matériaux*

# Dépôt de couches minces de ZnS à taille des grains nanométriques dopé Cu par la méthode CBD

Soutenu le : 24 juin 2013

Devant le jury composé de :

M <sup>me</sup> T.IMLOUL	Présidente
M <sup>me</sup> N. AIT AHMED	Examinatrice
M <sup>f</sup> H. MERZOUK	Encadreur
M <sup>me</sup> D. TOUATI-TALANTIKITE	Co-encadreur

2012-2013

# DÉDICACES

*Je dédie ce modeste travail :*

*A ceux qui m'ont beaucoup soutenu, mes très chers parents, mon symbole d'amour et de confiance.*

*A mes chers frères et chères sœurs ainsi que leurs femmes et maris.*

*A mes neveux et mes nièces : Hakim, Lina, Adel, Farah, Thiziri, Lyli, Wassim, Ziad, Rahim, Yanis et Ishak*

*A ma grande famille*

*A toutes mes amies : Katia, Salma et wafa*

*A toute ma promotion*

*A celles et ceux qui m'estiment et me souhaitent la réussite.*

*Leila*

# 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.*

*Nos plus vifs remerciements à notre promotrice : **M<sup>me</sup> D.Touati** pour son aide et son soutien.*

*Nous tenons à remercier bien sûr **M<sup>r</sup> H.Merzouk** pour ses conseils et ses orientations durant la réalisation de ce travail.*

*Nos remerciements vont aussi aux membres de jury **M<sup>me</sup> T.Imloul**, **M<sup>me</sup> N.Ait Ahmed**, **M<sup>r</sup> H.Merzouk** d'avoir accepté d'examiner ce travail*

*Nous remercions le chef de département chimie **Mr. B.Ben Merrad**.*

*Nous remercions **M<sup>r</sup> L .Ben Idir** l'opérateur de la DRX*

*Nous remercions également les enseignants qui nous ont dirigés durant le cycle.*

*Enfin, nous remercions celles et ceux qui ont cru en notre travail et qui ont contribué de près ou de loin à sa réalisation.*

# DÉDICACES

*Je dédie ce modeste travail :*

*A ceux qui m'ont beaucoup soutenu, mes très chers parents, mon symbole d'amour et de confiance.*

*A mes chères frères : Rami et Moumen*

*A ma grande famille*

*A la fiancée de mon frère : Yasmine*

*A toutes mes amies : Leila, Sakina, Chafta*

*A toute ma promotion*

*A celles et ceux qui m'estiment et me souhaitent la réussite.*

*Salma*



# TABLE DE MATIERE

---

<b>LISTE DES TABLEAUX.....</b>	<b>i</b>
<b>LISTE DES FIGURES.....</b>	<b>ii</b>
<b>INTRODUCTION .....</b>	<b>1</b>

## CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

<b>I.1.LES NANOMATERIAUX.....</b>	<b>3</b>
<b>I.1.1.Définition.....</b>	<b>3</b>
<b>I.1.2.Classement des nanomatériaux.....</b>	<b>4</b>
<b>a. Les nano-objets.....</b>	<b>4</b>
<b>b. Les matériaux nanostructurés.....</b>	<b>5</b>
<b>I.1.3.Applications des nanomatériaux.....</b>	<b>6</b>
<b>I.2. LES COUCHES MINCES.....</b>	<b>7</b>
<b>I.2.1.définition.....</b>	<b>7</b>
<b>I.2.2.Méthode d'élaboration des couches minces.....</b>	<b>7</b>
<b>a. Les méthodes physiques.....</b>	<b>8</b>
<b>a.1.Pulvérisation cathodique (sputtering).....</b>	<b>8</b>
<b>a.2.Evaporation thermique.....</b>	<b>9</b>
<b>a.3.Ablation laser (pulse laser deposition PLD).....</b>	<b>10</b>
<b>b. Méthodes chimiques.....</b>	<b>11</b>
<b>b.1.Dépôt chimique en phase vapeur (CVD).....</b>	<b>11</b>
<b>b.2.Méthode sol gel.....</b>	<b>13</b>
<b>b.3.Spray-pyrolyse.....</b>	<b>16</b>
<b>b.4.Dépôt par bain chimique (chemical bath deposition : CBD).....</b>	<b>17</b>
<b>I.2.3.Application des couches minces.....</b>	<b>19</b>
<b>I.3.LES SEMI CONDUCTEURS.....</b>	<b>21</b>
<b>I .3.1.Généralités sur les semi conducteurs.....</b>	<b>21</b>
<b>I.3.2.Les semi conducteurs de type II-VI.....</b>	<b>22</b>
<b>I.3.3.Les propriétés des semi conducteurs II-VI.....</b>	<b>22</b>

## TABLE DE MATIERE

---

a. Cristallographie de ZnS.....	23
b. Les propriétés physico chimiques.....	24
c. Les propriétés électroniques : structure de bande.....	25
d. Les propriétés optiques.....	26
I.3.4.Les applications de ZnS.....	26
I.3.5.Les propriétés des semi conducteur a taille nanométrique.....	27
a. Effet de taille.....	27
a.1.Effet quantique de taille.....	27
a.2.Structures électroniques dans les nanoparticules.....	27
a.3.Les propriétés optiques.....	28
b. Effet de surface.....	28

## CHAPITRE II : PROCEDURE DE DEPOT ET METHODES DE CARACTERISATION

II.1. PROCEDURE DE DEPOT .....	29
II.1.1.Lavage des substrats.....	29
II.1.2.Préparation des solutions et Protocol expérimental.....	30
II.1.3.Mécanisme réactionnel proposé.....	32
II.1.4.Paramètres modulables de déposition.....	34
II.2.LES METHODE DE CARACTERISATION DES COUCHES MINCES.....	35
II.2.1.La diffraction des rayons X.....	35
II.2.2.Microscopie électronique à balayage.....	37
II.2.3.Spectroscopie UV-Visible.....	38

# TABLE DE MATIERE

---

## CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS

III.1.ANALYSE PAR DIFFRACTION X (DRX).....	42
III.1.1. Interprétation des spectres.....	42
a. Influence de temps.....	42
b. Influence de la température.....	44
c. Influence du PH.....	45
d. d. Effet du dopage par du cuivre.....	46
III.1.2.Calcul de taille des grains.....	47
III.1.3.Calcul des paramètres des mailles.....	48
III.2. ETUDE DE LA MORPHOLOGIE.....	49
III.3.ETUDES DES PROPRIETES OPTIQUES.....	51
III.3.1.La transmittance.....	51
a. Influence de la température sur la transmittance des couches minces de ZnS...51	
b. Influence du temps de déposition sur les propriétés optiques des couches minces de Zns.....	52
c. Influence du pH de la solution sur les propriétés des couches minces de ZnS...53	
d. Influence du dopant (Cu) sur les propriétés des couches minces de ZnS.....	54
III.3.2.Calcul de l'épaisseur et de l'indice de réfraction des couches minces.....	55
III.3.3.Calcul de l'énergie du gap.....	55
IV.CONCLUSION GENERALE.....	62



## LISTE DES TABLEAUX

---

<b>Tableau 1.</b> Evolution du pourcentage d'atomes situés en surface en fraction du nombre d'atomes constituant la nanoparticule.....	4
<b>Tableau 2.</b> Exemples d'applications des nanomatériaux.....	6
<b>Tableau 3.</b> Exemples d'applications des couches minces dans des différents domaines.....	20
<b>Tableau 4.</b> Caractéristique physico-chimique de ZnS.....	25
<b>Tableau 5.</b> Caractéristiques de quelques semi conducteurs à l'état massif.....	26
<b>Tableau 6.</b> La taille des grains des composés élaborés par CBD.....	48
<b>Tableau 7.</b> Les paramètres de mailles des composés élaborés par CBD.....	50
<b>Tableau 8.</b> Variation de l'indice de réfraction, de l'épaisseur, de transmittance et de l'énergie du gap en fonction de la température de déposition pour les échantillons préparés à un pH=13 pendant 4h.....	58
<b>Tableau 9.</b> Variation de l'indice de réfraction, de l'épaisseur, de transmittance et d'énergie de gap en fonction du temps de déposition pour les échantillons préparés à T=90°C et un pH=13.....	59
<b>Tableau 10.</b> Variation de l'indice de réfraction, de l'épaisseur, de transmittance et d'énergie de gap en fonction de pH de la solution pour les échantillons préparés à T=90°C pendant 4h.....	59
<b>Tableau 11.</b> Variation de l'indice de réfraction, de l'épaisseur, de transmittance et d'énergie de gap en fonction de la concentration du dopant pour les échantillons préparés à T=90°C, un pH=13 et t=4h.....	59

## LISTE DES TABLEAUX

---

## LISTE DES FIGURES

---

<b>Fig.1.</b> Fils constitués de nanotubes de carbone multiparois observés au microscope électronique à balayage.....	5
<b>Fig.2.</b> Nanofils de ZnO.....	5
<b>Fig.3.</b> Le procédé du dépôt des couches minces.....	8
<b>Fig.4.</b> Schéma de principe de la pulvérisation cathodique.....	9
<b>Fig.5.</b> Principe de la technique d'évaporation thermique.....	10
<b>Fig.6.</b> Principe de la technique ablation laser.....	11
<b>Fig.7.</b> Exemple de réacteur de CVD thermique.....	12
<b>Fig.8.</b> Les différentes étapes de dépôt chimique en phase vapeur.....	12
<b>Fig.9.</b> Schéma de principe de la synthèse sol-gel d'un oxyde cristallin.....	14
<b>Fig.10.</b> Schéma illustratif du dépôt par dip-coating.....	14
<b>Fig.11.</b> Schéma illustratif du dépôt par spin coating.....	15
<b>Fig.12.</b> Les différents types de mise en forme de matériaux obtenus par la voie sol – gel.....	15
<b>Fig.13.</b> schéma simplifié du banc de déposition de couches minces par la technique de spray pyrolyse.....	17
<b>Fig.14.</b> Classification des procédés de dépôt de couches minces.....	19
<b>Fig.15.</b> Structure en bandes d'énergie des matériaux.....	22
<b>Fig.16.</b> Structure blende (a), l'empilement des tétraèdres (b).....	23
<b>Fig.17.</b> Structure würtzite (a), l'empilement des tétraèdres (b).....	24
<b>Fig.18.</b> Appareil de lavage à ultrasons.....	30
<b>Fig.19.</b> le montage expérimental (1) de la technique CBD.....	31
<b>Fig.20.</b> le montage expérimental (2) de la technique CBD.....	31
<b>Fig.21.</b> Schematic diagram showing the probable steps involved in the ion-by-ion mechanism for the case of ZnS.....	33

## LISTE DES FIGURES

---

<b>Fig.22.</b> Schematic diagram describing the probable steps in the hydroxide mechanism for the case of ZnS.....	34
<b>Fig.23.</b> Schéma de principe de la diffraction X.....	36
<b>Fig.24.</b> Diffractionmètre de type expert pro analytical.....	37
<b>Fig.25.</b> Schéma de principe de la microscopie à balayage .....	38
<b>Fig.26.</b> Schéma de principe d'un spectromètre UV-VIS à double faisceau.....	39
<b>Fig.27.</b> Spectromètre UV-visible 1800.....	40
<b>Fig.28.</b> Diagramme de la diffraction des rayons X des couches minces préparé à T=80°C, pH=13 et à différent temps t=1h, 2h, 3h, 4h.....	43
<b>Fig.29.</b> Diagramme de la diffraction des rayons X des couches minces préparé à T=90°C, pH=13 et à différent temps t=1h, 2h, 3h, 4h.....	43
<b>Fig.30.</b> Diagramme de la diffraction des rayons X des couches minces préparé à t=4h, pH=13 et à différent température T=90°C, 85°C, 80°C.....	43
<b>Fig.31.</b> Diagramme de la diffraction des rayons X des couches minces préparé à t=4h, T=90°C et à différent pH=10,76 ; 12,82 ; 13.....	45
<b>Fig.32.</b> Diagramme de la diffraction des rayons X des couches minces préparé à t=4h, T=90°C et pH=12,8.....	46
<b>Fig.33.</b> Diagramme de la diffraction des rayons X des couches minces de ZnS dopé par le cuivre à différentes concentrations du dopant (1, 3, 5%).....	47
<b>Fig.34.</b> Images MEB de la surface des couches minces.....	49
<b>Fig.35.</b> Spectres de transmittance en fonction de la longueur d'onde des films préparés avec un pH=13 pendant 4h à différentes températures de déposition (80, 85, 90°C).....	51
<b>Fig.36.</b> Spectres de transmittance en fonction de la longueur d'onde des films préparés à 90°C avec un pH=13 pendant différents temps de pose (1, 2, 3, 4, 5h).....	52
<b>Fig.37.</b> Spectres de transmittance en fonction de la longueur d'onde de deux films préparés à 90°C pendant 4h, l'un à pH= 13 et l'autre à pH= 12,8.....	53

## LISTE DES FIGURES

---

- Fig.38.** Spectres de transmittance en fonction de la longueur d'onde des films préparés à 90°C pendant 4h avec un pH= 12,8 et différentes concentrations de dopant (Cu) (x= 0, 1, 3 et 5%).....54
- Fig.39.** courbe de  $(\alpha hv)^{1/2} = f(hv)$  pour les échantillons préparés à un pH=13 pendant 4h à des différentes températures.....56
- Fig.40.** Courbe de  $(\alpha hv)^{1/2} = f(hv)$  pour les échantillons préparés à 90°C avec un pH=13 pendant différents temps de pose( 2, 4, 5h).....57
- Fig.41.** Courbe de  $(\alpha hv)^{1/2} = f(hv)$  pour les échantillons préparés à 90°C pendant 4h, l'un à pH= 13 et l'autre à pH= 12,8.....57
- Fig.42.** Courbe de  $(\alpha hv)^{1/2} = f(hv)$  pour les échantillons préparés à 90°C pendant 4h, l'un à pH= 13 et l'autre à pH= 12,8.....58

# INTRODUCTION

---

Les nano particules relèvent de la nanotechnologie, qui est un domaine fortement exploré et étudié ces dernières années par la communauté scientifique. Cette science, par son aspect multidisciplinaire inclut différents domaines dont : la physique, la chimie, la médecine, la biologie, etc. Les couches minces semi-conductrices à nano structures est une notion très importante liée au nano particules.

Cette nouvelle classe de matériaux a un intérêt particulier dans la résolution des problèmes d'actualité, car elle présente des caractéristiques mieux que celles des matériaux à l'état massif. Elle a permis une économie de matière et une miniaturisation des dispositifs le plus possible afin de rendre les appareils légers, performants et transportables.

Plusieurs techniques ont permis d'élaborer les couches minces semi-conductrices, ces méthodes sont subdivisées en deux classes :

- Des méthodes chimiques (le sol gel [1], le spray pyrolyse [2], la CVD [3] et la CBD [4]).
- Des méthodes physiques (la pulvérisation cathodique [5] ou l'ablation laser [6]).

Le Sulfure de Zinc est un semi conducteur type II-VI à large gap, par conséquent transparent. Ce matériau présente un ensemble de propriétés qui permettent son utilisation dans un certain nombre d'applications [7].

Dans ce travail, on s'est donc intéressés à l'élaboration des couches minces à taille de grains nanométriques de ZnS et de ZnS dopé Cu, par bain chimique [8,9].

Dans la deuxième partie de notre travail, on s'est attelé à la caractérisation des différents dépôts par analyse radiocristallographique (DRX) et par microscopie électronique à balayage afin de vérifier la cristallinité des échantillons, déterminer les phases en présence et la taille des grains.

On s'est ensuite intéressé aux propriétés optiques des échantillons en utilisant la spectroscopie UV-visible. Ceci pour déterminer l'indice de réfraction et le gap. L'analyse par spectroscopie Infra-Rouge nous a permis de déterminer les groupements présents dans les différents composés.

## INTRODUCTION

---

Dans ce travail, le dopage a été fait pour améliorer les propriétés optiques et structurales du matériau élaboré. De plus, on a essayé d'optimiser certains facteurs comme le temps de dépôt, la température de dépôt et le pH de la solution. Ceci pour déterminer les meilleures conditions qui conduisent à un meilleur dépôt.

## T I.1.LES NANOMATERIAUX

### I.1.1.Définition

Le préfixe nano vient du terme grec « nain » qui désigne un milliardième. Un nanomètre est l'équivalent d'un milliardième de mètre. Il correspond environ à la taille de 4 atomes de silicium mis côte à côte.

Le physicien américain Richard Feynman a été le premier scientifique à introduire la notion de «nanomonde» lors d'une conférence organisée en 1959, où il a mentionné que les principes de la physique autorisaient la manipulation et le positionnement contrôlé des atomes et des molécules individuellement, à la manière de briques de construction type lego. Selon cette déclaration le physicien il a suggérait à la communauté scientifique d'explorer l'univers de l'infiniment petit [10,11].







Les nanomatériaux sont des composés tels que l'une des dimensions est à l'échelle nanométrique (1-100 nm) [10,12]. Les nanomatériaux sont en pleine extension, et le large domaine de recherche et de développement qu'ils ont atteint à l'heure actuelle est du en grande partie au développement de différentes méthodes de synthèses et de dépôts de nombreux matériaux. La nanostructuration de ces matériaux fait apparaitre de nouvelles propriétés biologiques, chimiques et physiques différentes [11-15].

Ceci a conduit à un développement rapide de nombreuses applications industrielles et médicales. Le tableau 1 donne l'évolution du pourcentage d'atomes situés en surface en fraction du nombre d'atomes constituant la nanoparticule [14].



# CHAPITRE I

**Tableau 1.** Evolution du pourcentage d'atomes situés en surface en fraction du nombre d'atomes constituant la nanoparticule.

		Nombre total d'atomes	Atomes en surface (%)
Un motif		13	92
Deux motifs		55	76
Trois motifs		147	63
Quatre motifs		309	52
Cinq motifs		561	45
Sept motifs		1415	35

## I.1.2. Classement des nanomatériaux

Les nanomatériaux peuvent être classés en deux grandes familles :

### a. Les nano-objets

Les nano-objets sont des matériaux dont une, deux ou trois dimensions externes sont très réduites où elles s'expriment en nanomètre. Ce sont des matériaux de deux, une ou zéro dimension [10].

Ils peuvent être utilisés en tant que tels sous forme de poudre, de suspension liquide ou de gel, et selon leurs forme d'utilisation, on peut les classés en trois catégories à savoir :

- **Les nanoparticules, nanopoudres**

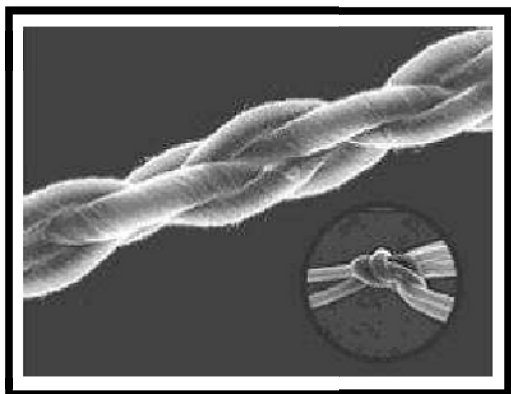
Sont des nano-objets de dimension zéro, où les trois dimensions externes se situent à l'échelle nanométrique. Parmi ces nanoparticules, citons: nanoparticules d'oxyde de zinc, d'alumine, de dioxyde de titane [10,14].

## CHAPITRE I

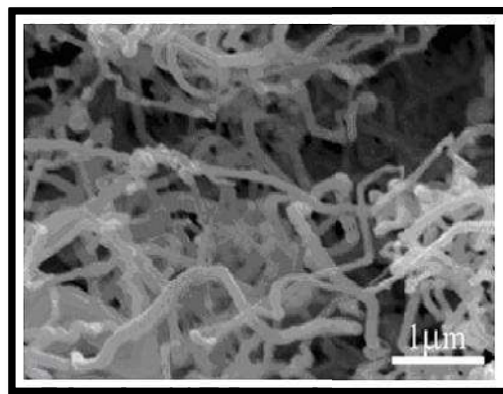
---

- **Les nanofibres, nanotubes, nanofilaments ou nanobatonnets**

Ce sont des nano-objets à une dimension dont l'une des trois dimensions externes est significativement supérieure par rapport aux deux autres. Parmi ce type de nano-objet on trouve les nanotubes de carbone (figure 1) et les nanotubes d'oxyde de zinc (figure 2) [10,14].



**Fig.1.**Fils constitués de nanotubes de carbone multiparois observés au microscope électronique à balayage.



**Fig.2.**Nanofils de ZnO.

- **Les nanofeuillets, nanoplats ou nanoplaquettes**

Désignent des nano-objets à deux dimensions dont l'une des trois dimensions externes se situe à l'échelle nanométrique et les deux autres sont significativement supérieures, elles peuvent se trouver sous forme de nanocouches de revêtement [10,14].

- b. Les matériaux nanostructurés**

Les matériaux nanostructurés sont des matériaux qui possèdent une structure interne ou de surface à l'échelle nanométrique. Ces matériaux peuvent être classés en plusieurs familles, parmi lesquelles : les nanocomposites ; les agglomérats et agrégats ; les matériaux nanoporeux [10].

## CHAPITRE I

---

### I.1.3.Applications des nanomatériaux

Les nanomatériaux possèdent plusieurs applications, le tableau suivant donne quelques exemples de ces applications dans des divers secteurs d'activité[10-12].

**Tableau 2.**Exemples d'applications des nanomatériaux.

Secteur d'activité	Exemples d'applications
Automobile, aéronautique et aérospatial	Matériaux renforcés et plus légers ; peintures extérieures avec effets de couleur, plus brillantes, antirayures et anticorrosion.
Électronique et communication	Mémoires à haute densité et processeurs miniaturisés ; cellules solaires ; ordinateurs et jeux électroniques ultrarapides ; technologies sans fil ; écrans plats.
Agroalimentaire	Emballages actifs ; additifs ; colorants.
Chimie et matériaux	Pigments ; charges ; poudres céramiques ; inhibiteurs de corrosion textiles et revêtements antibactériens et ultrarésistants.
Construction	Ciments autonettoyants et antipollution, vitrages autonettoyants et antisalissures ; peintures ; vernis ; colles ; mastics.
Pharmacie et santé	Médicaments et agents actifs ; surfaces adhésives médicales antiallergènes ; médicaments sur mesure délivrés uniquement à des organes précis ; vaccins oraux ; imagerie médicale.
Cosmétique	Crèmes solaires transparentes ; pâtes à dentifrice abrasives ; maquillage avec une meilleure tenue
Énergie	Cellules photovoltaïques nouvelle génération ; nouveaux types de batteries ; matériaux isolants plus efficaces ; entreposage d'hydrogène combustible.
Environnement et écologie	Diminution des émissions de dioxyde de carbone ; production d'eau ultrapure à partir d'eau de mer ; analyseurs chimiques spécifiques.
Défense	Détecteurs d'agents chimiques et biologiques ; systèmes de surveillance miniaturisés ; systèmes de guidage plus précis.

## I.2. LES COUCHES MINCES

### I.2.1.définition

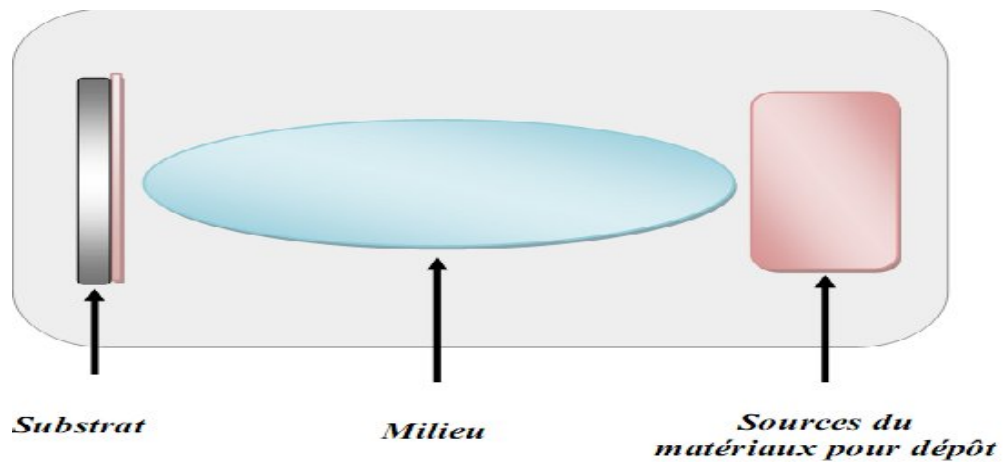
A la fin des années 1940 la microélectronique s'est développée par l'invention des premiers transistors. Les premiers circuits intégrés sont apparus quelques années plus tard (1958), utilisant beaucoup les matériaux en couches minces tels que des couches métalliques, des couches semi-conductrices, des couches d'oxydes diélectriques...Au milieu du 20<sup>ème</sup> siècle, ces couches ont connu un essor industriel important, surtout dans les applications optiques, électroniques et électrotechniques.

En principe, une couche mince d'un matériau donné, est une couche d'épaisseur très réduite devant les deux autres dimensions. Elle résulte d'un dépôt (un empilement successif d'atomes) de ce matériau sur un support qu'on appelle substrat. C'est cette quasibidimensionnalité qui donne la première caractéristique d'une couche mince. La faible distance entre les deux surfaces limites du matériau entraîne une perturbation des propriétés physiques, de telle sorte que les effets liés à ces dernières deviennent prépondérants. Si cette épaisseur dépasse une centaine de nanomètres le matériau perd ces propriétés.

Quel que soit le procédé de fabrication d'une couche mince, les propriétés structurales de cette dernière sont influencées par la nature du substrat. C'est la deuxième caractéristique d'une couche mince. Ainsi, une couche mince d'un même matériau, de même épaisseur pourra avoir des propriétés physiques sensiblement différentes selon qu'elle est déposée sur un substrat isolant amorphe [16-19].

### I.2.2.Méthodes d'élaborations des couches minces

Les couches minces jouent un rôle très important dans la majorité des domaines de la technologie moderne. Il existe plusieurs méthodes qui servent à fabriquer des matériaux et à réaliser le dépôt de ces derniers. Ces méthodes font appel à trois composantes différentes, comme présenté sur la figure 1 [20].



**Fig.3.**Le procédé du dépôt des couches minces.

Les méthodes utilisées pour le dépôt des couches minces sont classées selon la nature du processus physique ou chimique, en deux catégories [19]:

- les méthodes physiques.
- les méthodes chimiques.

## **a. Les méthodes physiques**

### **a.1.Pulvérisation cathodique (sputtering)**

La pulvérisation cathodique trouve ces applications dans des domaines aussi divers que la mécanique, l'optique, les industries chimiques. Cette méthode permet la déposition de pratiquement tous les matériaux inorganiques, elle permet aussi la création de revêtements métallurgiques.

Le principe de la pulvérisation cathodique est basé sur l'éjection d'atomes superficiels d'une cible (cathode) à partir d'une collision entre ces atomes et des atomes neutres et ionisés d'un gaz rare, souvent de l'argon. L'application d'une tension variant de 500 à 5000 volts sur l'électrode porte cible, produit une décharge électrique qui ionise l'argon par collisions électroniques et déclenche alors la formation d'un plasma. Par la suite les atomes éjectés sont transférés sur un substrat (anode). Le dépôt par pulvérisation cathodique se fait dans une chambre sous vide. La figure 2 donne le schéma de principe de la pulvérisation cathodique.

## CHAPITRE I

La pulvérisation cathodique est une méthode universelle, car les dépôts sont réalisés sans chauffage et le matériau à déposer passe en phase vapeur à la suite d'un processus mécanique.

L'inconvénient de cette technique est lié au coût très élevé des plaques de cibles qui sont gaspillé en cour du dépôt [5, 21-24].

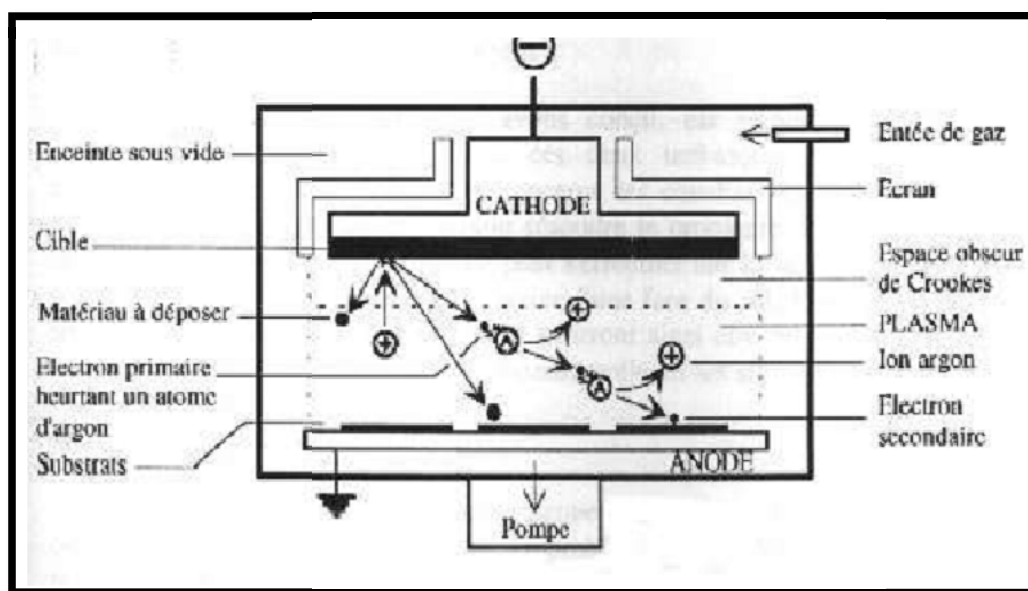


Fig.4.Schéma de principe de la pulvérisation cathodique.

### a.2.Evaporation thermique

L'évaporation thermique est un procédé qui conduit à un dépôt par évaporation ou sublimation d'un matériau après un chauffage. Ce dernier peut être soit électrique, par l'intermédiaire d'une résistance (c'est la méthode la plus ancienne), soit par induction d'un champ magnétique, soit par bombardement électronique ou laser. Dès que température d'évaporation ou sublimation est atteinte, la pression de vapeur du matériau est alors sensiblement supérieure à la pression résiduelle dans l'enceinte. Les atomes du matériau s'échappent et se propagent en ligne droite. Dans leurs trajets, ils peuvent rencontrer une surface solide (substrat, paroi de l'enceinte), et ils s'y déposent, avec échange d'énergie. La figure 3 présente le principe de la méthode évaporation thermique [19,24-26].

# CHAPITRE I

L'évaporation thermique présente des avantages qui permettent de l'a classé comme la méthode la plus simple parmi les méthodes physiques:

- La vitesse élevée de dépôt.
- La non nécessité d'un milieu plasma.
- La pureté des matériaux déposés.

Cette technique présente aussi certains inconvénients:

- L'élaboration de films souvent sous-stœchiométriques.
- Une faible adhésion des couches.
- Le Problème avec des matériaux très réfractaires ou à faible tension de vapeur [19,24].

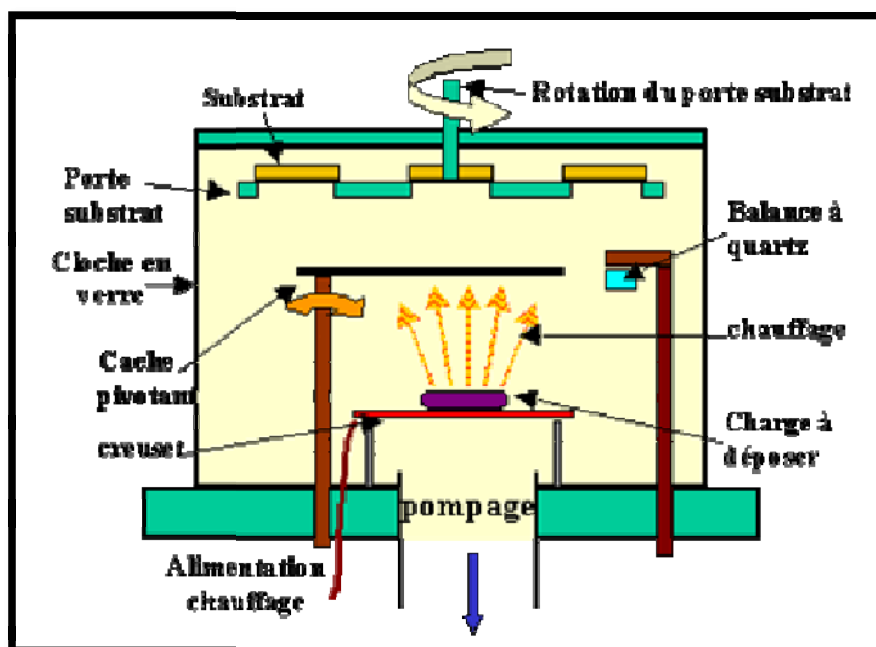


Fig.5.Principe de la technique d'évaporation thermique.

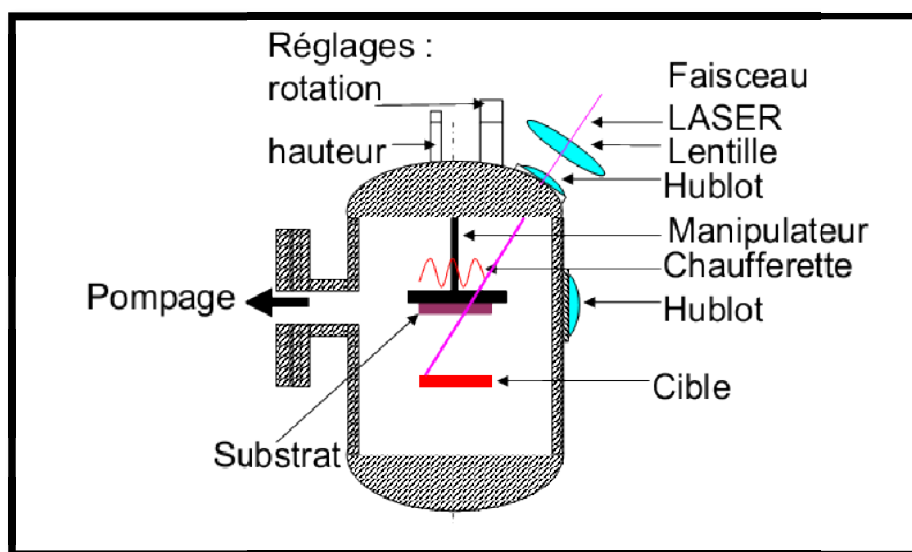
### a.3.Ablation laser (pulse laser deposition PLD)

L'ablation laser (Pulsed Laser Deposition, PLD) est une technique de dépôt connue depuis plus de 20 ans, mais elle s'est développée depuis une dizaine d'années [20].

La technique est basée sur la focalisation d'un rayonnement laser intense et impulsif sur la surface d'une cible massive où le faisceau est partiellement absorbé

## CHAPITRE I

dans une enceinte sous ultravide. Lorsque l'énergie fournie à la cible atteint une certaine valeur, une quantité de vapeur dense et lumineuse de matière est arrachée sous forme de plume. Le panache de matière ainsi éjectée perpendiculairement à la cible vient se condenser sur un substrat placé en vis-à-vis et former ainsi la couche mince. On peut travailler au cours du processus de croissance, sous atmosphère contrôlée d'un gaz ( $O_2$ , He,  $H_2$ ,  $N_2$ , Ar). Le substrat peut également être chauffé durant la croissance pour favoriser la cristallisation du matériau [6,19,27]. La figure 6 montre le principe de la technique ablation laser[28].



**Fig.6.**Principe de la technique ablation laser.

L'ablation laser est une méthode qui permet l'élaboration d'une multitude de composés en couches minces, allant des matériaux polymères, aux composés de haute pureté, comme des supraconducteurs à haute température [29,30].

### **b. Méthodes chimiques**

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

Le dépôt chimique en phase vapeur ou CVD (Chemical Vapor deposition) est une technique d'élaboration qui permet l'obtention d'une couche mince solide sur un substrat à partir de réactions chimiques entre des précurseurs mis sous leur forme gazeuse, dans un réacteur sous vide. Des hydrures, des halogénures et des composés



## CHAPITRE I

organométalliques sont des matériaux de départ typique car ils sont volatils. Ces produits sont éventuellement dilués dans un gaz porteur et introduit dans une enceinte ou sont placés les substrats. La réaction est activée par le chauffage [1,3]. Ce dernier peut s'effectuer soit par effet joule, induction, radiation thermique, ou laser.

Plusieurs paramètres peuvent influencer sur cette technique, citons : la température, la pression, la présence d'un plasma, la nature des produits volatils...

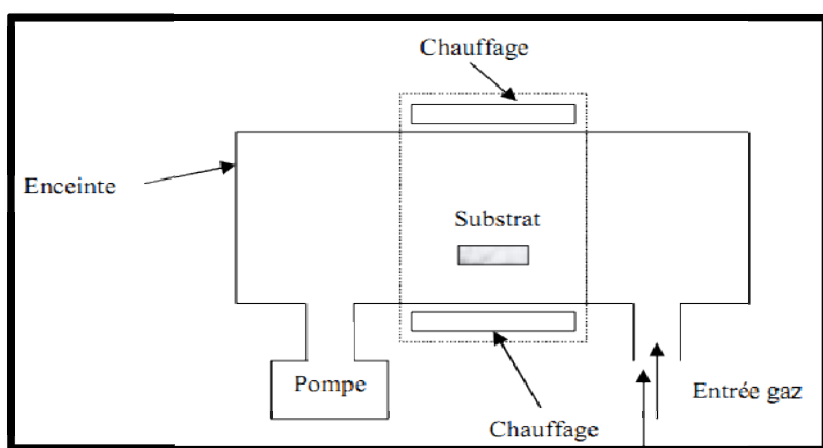


Fig.7.Exemple de réacteur de CVD thermique.

Le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) activée thermiquement est réalisé en plusieurs étapes comme il montre le schéma suivant [30]:

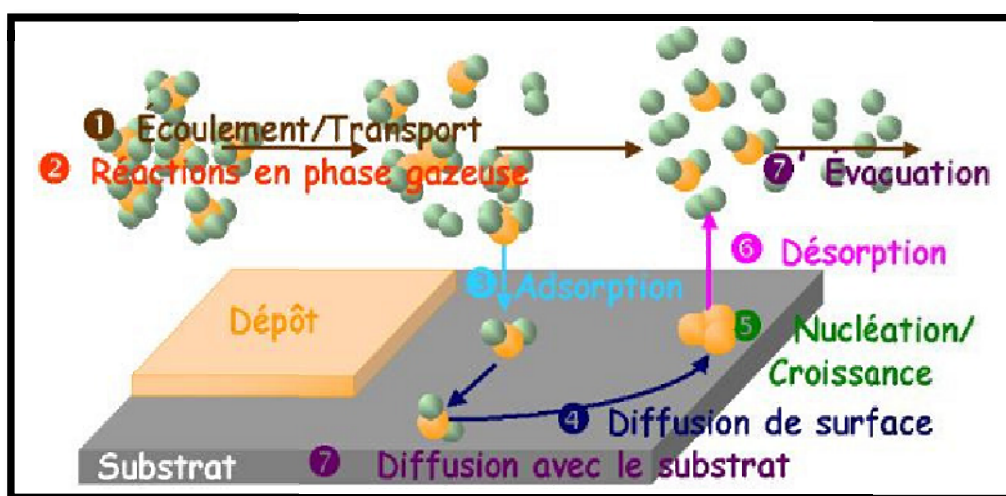


Fig.8.Les différentes étapes de dépôt chimique en phase vapeur.

Cette technique a plusieurs avantages dont les plus importants sont:

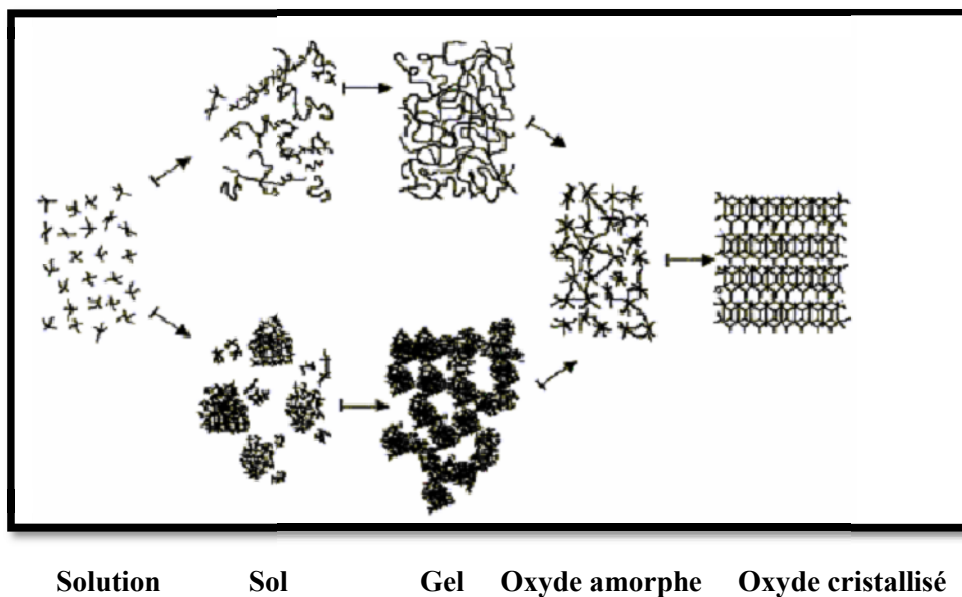
- L'obtention des couches minces de bonne qualité et la possibilité de réaliser des dépôts multicouches.
- L'obtention de films minces de matériaux conducteurs, semi-conducteurs ou magnétiques. Ainsi, l'obtention des dépôts de métaux, borures, oxydes, nitrures, siliciures.

D'autre part cette technique possède des inconvénients tels que :

- La température d'élaboration élevée (1000 °C) qui peuvent déformer les pièces [3,24].
- La taille des équipements, ce qui rend la synthèse des couches minces assez onéreuse. De plus, on ne peut traiter que des petites surfaces de l'ordre du centimètre carré [3,24].

### **b.2. Méthode sol gel**

Le sol-gel est l'abréviation de solution-gel. Un sol est une suspension de particules colloïdales (1 à 100nm de diamètre) dans un liquide alors qu'un gel est un matériau colloïdal ou polymère qui contient un élément fluide et qui possède une structure de réseau telle que le matériau solide et le matériau fluide soient finement dispersés [1]. Cette méthode désigne une technique de dépôt basé sur la gélification d'une solution contenant les précurseurs moléculaires (sous forme de sels métalliques ou alcoxydes) par une suite de réactions chimiques de type polymérisation à température ambiante. Ces réactions conduisent à la formation d'un réseau tridimensionnel solide d'oxyde, formation du gel humide. Une étape de séchage suivie de traitements thermiques permet d'éliminer les composés organiques pour former le matériau oxyde inorganique. Le gel se transforme soit en aérogel (matière sèche amorphe) par un séchage supercritique, soit en xerogel (gel sec) par une simple évaporation sous pression atmosphérique [3]. La figure 9 illustre les différentes étapes de cette technique[31].

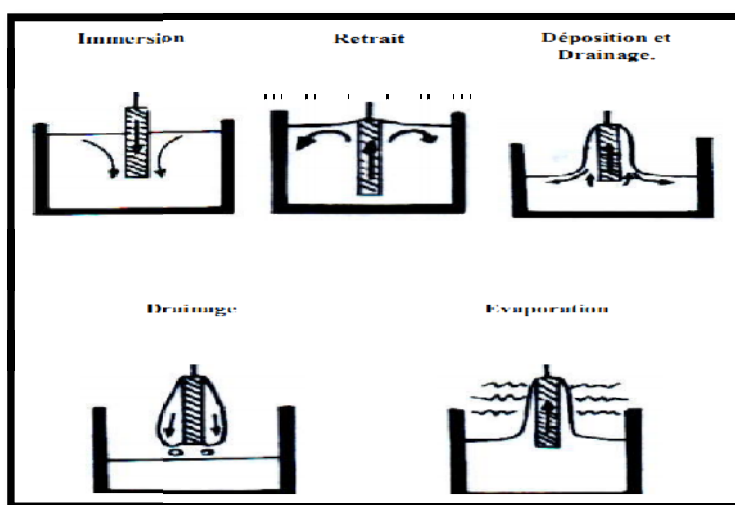


**Fig.9.** Schéma de principe de la synthèse sol-gel d'un oxyde cristallin.

Le dépôt peut être réalisé de deux manières différentes:

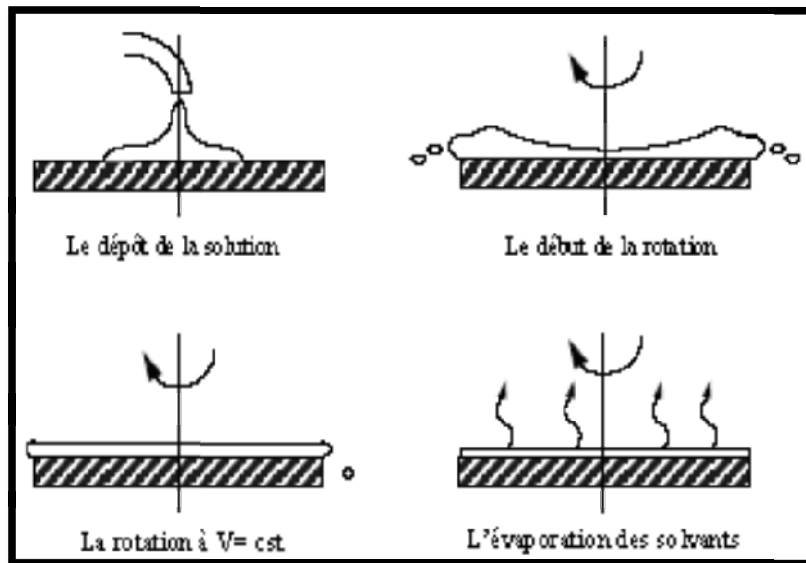
- le spin-coating ou centrifugation : consiste à verser le sol ou le gel sur mise en rotation par une tournette [30].
- le dip-coating ou trempé : consiste à tremper le substrat dans la solution à déposer et à le retirer [30].

Les différentes étapes de chacun de ces deux processus sont respectivement illustrées par les figures 10 et 11, [30].



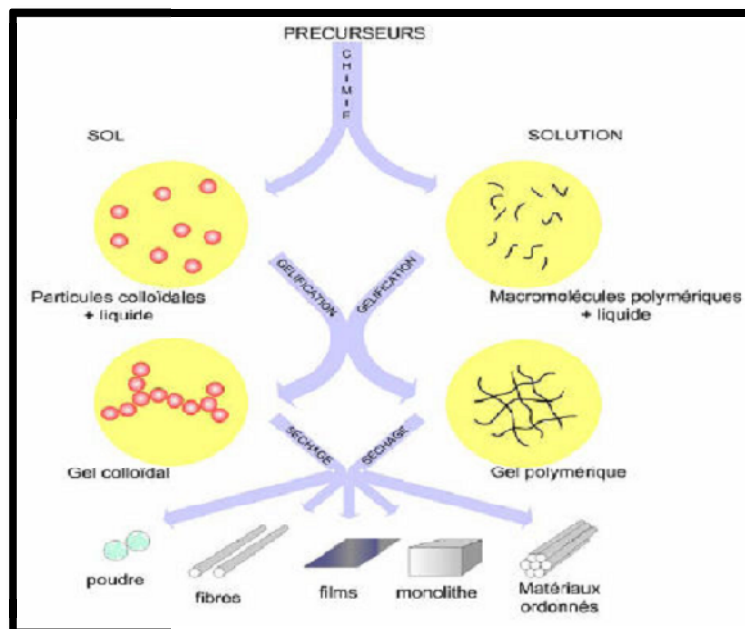
**Fig.10.** Schéma illustratif du dépôt par dip-coating.

# CHAPITRE I



**Fig.11.**Schéma illustratif du dépôt par spin coating.

Le procédé sol-gel est particulièrement bien adapté à la fabrication de matériaux homogènes, sous différentes formes (poudres, films, fibres,...) [31], la figure suivante illustre les différentes évolutions structurales de matériaux issus de solutions organométalliques par le procédé sol-gel[3].



**Fig.12.**Les différents types de mise en forme de matériaux obtenus par la voie sol - gel.

Cette technique présente des avantages suivants :

- l'élaboration d'une grande variété d'oxydes sous différentes configurations (monolithes, films minces, fibres, poudres).

- l'utilisation de la chimie douce et l'obtention des matériaux très purs et stœchiométriques.

D'un point de vue industriel, cette méthode a deux inconvénients :

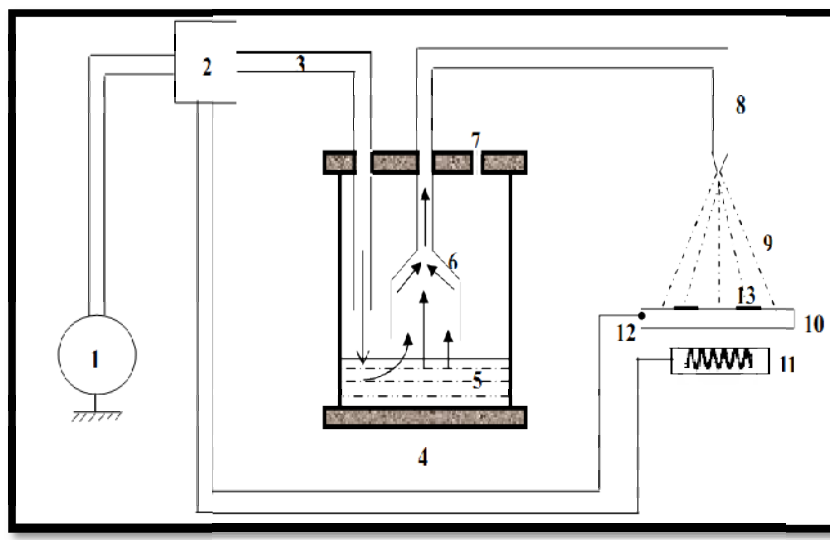
- l'obtention des dépôts avec une faible épaisseur après une seule étape de dépôt.

- courte durée de vie des solutions préparées [31].

### **b.3. Spray-pyrolyse**

Le spray pyrolyse est une technique de dépôt utilisée pour préparer les films minces et épais. C'est une méthode très simple par rapport à beaucoup d'autres techniques. Elle n'exige pas de produits chimiques de grande pureté. Cette méthode est très avantageuse pour l'élaboration des films denses et poreux ainsi que des films multicouches. L'équipement typique du spray pyrolyse se compose d'un atomiseur, une solution de précurseur, une résistance pour chauffer le substrat et un régulateur de température. Trois types d'atomiseurs sont utilisés dans la technique de spray pyrolyse [2,32] :

- Jet d'air (le liquide est exposé à un jet d'air)
- Ultrasonique (les ultrasones produisent les ondes courtes nécessaire pour l'atomisation fine)
- Electrosonique (le liquide est exposé à un champ électrique élevé) cette méthode consiste à défracter à l'aide d'un atomiseur en fine gouttelettes une solution de deux ou plusieurs composants réactifs, puis les projeter sur un substrat chauffé [24,32].



**Fig.13.**Schéma simplifié du banc de déposition de couches minces par la technique de spray pyrolyse.

1-Compresseur, 2- Boîtier de contrôle ; 3- Entré d'air ; 4- Chambre porte solution; 5- La solution utilisée ; 6- Collecteur ; 7-Soupape de control de pression dans la chambre ; 8- Bec (nozzle) ; 9- Le jet ; 10- porte substrat ; 11- Résistance ; 12- Thermocouple ; 13- Substrat en verre.

#### **b.4. Dépôt par bain chimique (chemical bath deposition : CBD)**

La technique de la déposition des couches minces par bain chimique CBD est très ancienne. Le premier dépôt réalisé utilisant une méthode chimique en solution est le dépôt du miroir argenté, réalisé par Liebig en 1835. Pour les composés semi-conducteurs, les premiers films obtenus par CBD sont PbS, le CuS et le SbS. Ces matériaux ont été déposés sur divers métaux, et les dépôts étaient irisés et brillants. En 1884, Emerson et Reynolds ont réalisé un dépôt des films de PbS par la réaction entre la thiourée et le tartrate de plomb alcalin utilisant une large série de substrats.

Depuis 1882 jusqu'à nos jours, des travaux concernant l'extension de cette technique à l'étude des couches minces n'ont jamais cessés. A l'heure actuelle, cette technique est devenue incontournable dans l'élaboration des couches minces des semi conducteurs de chalcogénures de métaux, principalement des sulfures et des séléniures, comme ZnS ou CdS (fabrication des cellules photovoltaïques) [4,33,34].

## CHAPITRE I

---

La CBD consiste à former une couche solide en contrôlant la précipitation d'un composé sur un substrat adapté par simple immersion dans un bain où, comme pour la CVD, tous les précurseurs chimiques sont dissous en solution aqueuse en même temps. Le dépôt par CBD a lieu à basse température ( $<100^{\circ}\text{C}$ ). 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 la libération lente des ions chalcogènes dans la solution dans laquelle l'ion métallique libre est complexé à basse concentration [35-37].

Le dépôt chimique se fait en deux types de mécanismes :

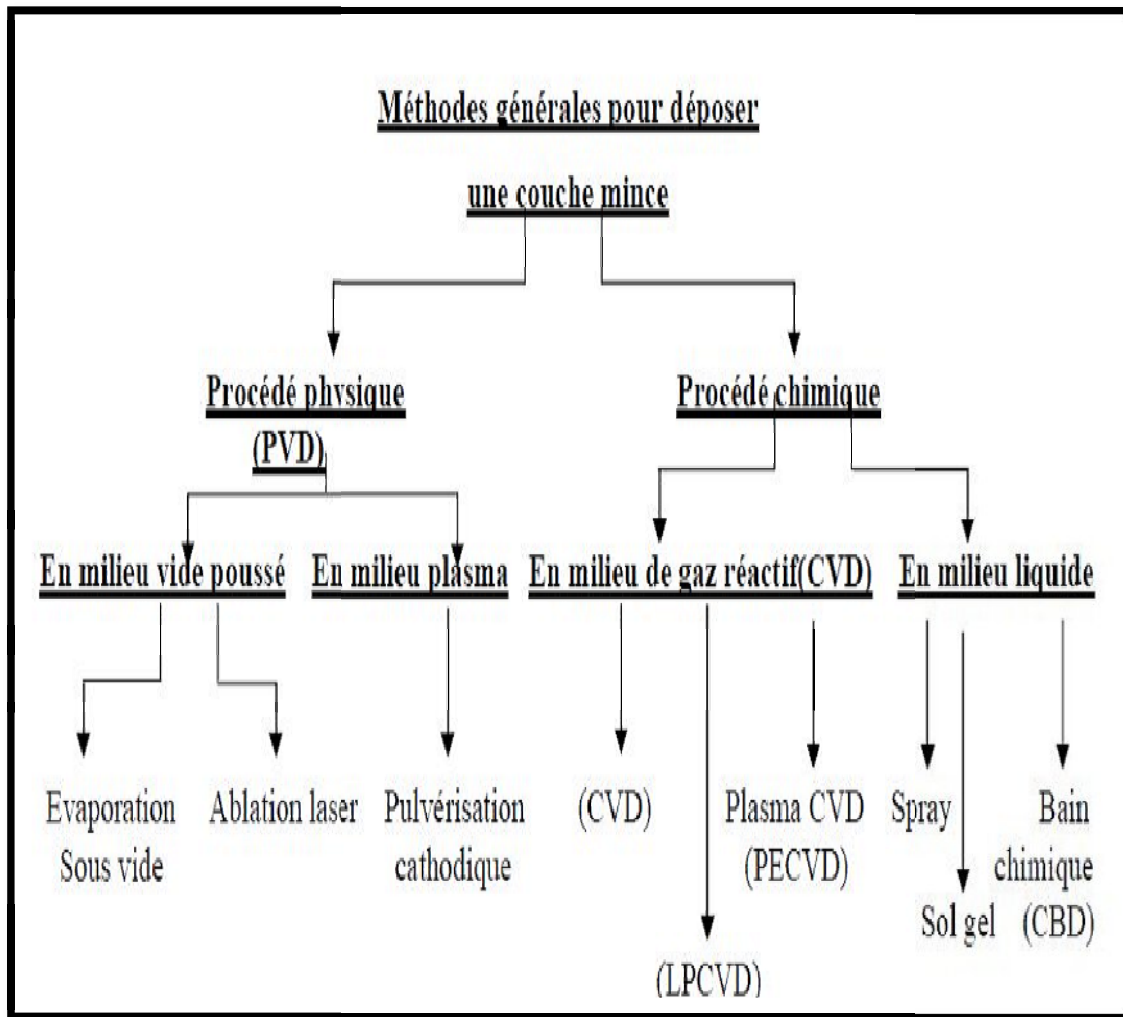
- Réactions ioniques impliquant les anions libres.
- Décomposition des complexes métalliques.

Ces deux mécanismes peuvent être, à leur tour, divisés en deux : formation de groupes de molécules simples et isolées formant par la suite un cristal ou une particule et la formation d'une phase solide intermédiaire sous forme d'hydroxyde métallique (cluster) [4,37-39].

En plus de la simplicité de mise en œuvre du faible coût, la CBD permet aussi de réaliser des films à faible épaisseur ( $<50\text{nm}$ ) et de bonne qualité (homogènes, adhérents, transparents et stœchiométrique). Cette technique ne nécessite pas des températures élevées ce qui ne limite pas le choix du matériau substrat. Des études ont montré que la méthode CBD est lente, c'est-à-dire, que le temps de réaction exigé est parfois, de plusieurs heures ce qui facilite une meilleure orientation des cristallites [33,38,40-42].

Grace à ces divers avantages qui sont présentés par cette technique, la CBD fait l'objet de notre travail. Ce travail a le but de chercher les meilleures conditions (température, temps de dépôt, PH) qui permet la réalisation des meilleurs dépôts des couches minces de ZnS. Après avoir trouvé ces conditions on a étudié les effets du dopage par Cu sur les propriétés des couches minces.

La figure 14 résume les différentes méthodes de dépôt[19].



**Fig.14.**Classification des procédés de dépôt de couches minces.

### **I.2.3.Application des couches minces**

Les couches minces sont utilisées depuis des centaines d'année. Elles ont un large domaine d'applications, le tableau 3 donne quelques exemples de ces applications[19].



## CHAPITRE I

---

**Tableau 3.**Exemples d'applications des couches minces dans des différents domaines.

Domaines d'application	Exemples d'application
Composants électroniques	<p>-Interconnexion : utilisation des couches mince de l'aluminium, d'or et de cuivre les interconnexions entre éléments distants d'une même puce.</p> <p>-Dispositifs techniques : utilisation des couches minces magnétiques pour fabriquer les têtes de lecture des disques durs de nos ordinateurs, et les têtes d'impression de nos imprimantes à jet d'encre. Ainsi, les couches de Silicium amorphe pour la réalisation des cellules solaires.</p>
Optique	<p>-Couches réfléchissantes : elles sont appliquées comme réflecteurs complexes telles les optiques de phare de véhicules automobiles où ces derniers sont des dispositifs métallisés sous vide et comportant une couche d'aluminium.</p> <p>-Couches antireflets (anti-UV) : On les trouve sur toutes les optiques photographiques, certains verres de lunettes, quelques pare-brises de voiture...etc.</p>
Couches de protection	<p>-Couches anticorrosives comme les pare-chocs nickelés (et non chromés comme le veut le vocabulaire populaire) : acier recouvert d'une couche d'accrochage de chrome de quelques dizaines de nanomètres recouverte d'une couche de nickel (brillant).</p> <p>-Surfaces dures par exemple le cas des lames de rasoir dont la surface est recouverte d'une microcouche : soit de platine, soit de titane.</p> <p>-Surfaces de frottement.</p>
Décoration	les dépôts de couches minces d'or sur les bouchons de certains flacons de parfum et de nombreux dispositifs similaires, tels les bijoux.

## I.3.LES SEMI-CONDUCTEURS

### I .3.1.Généralités sur les semi-conducteurs

Un semi-conducteur est un cristal dont l'état est intermédiaire entre celui d'un métal et d'un isolant. Il se comporte comme un isolant à  $T=0K$ , mais l'augmentation de la température lui donne une certaine conductivité qui croît avec la température.

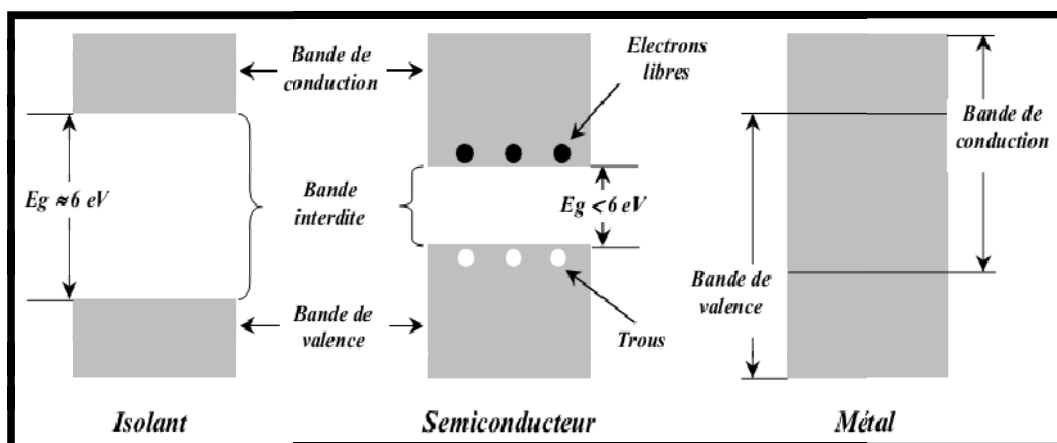
Grace à leurs propriétés, ces matériaux ont un intérêt croissant dans le domaine de fabrication des dispositifs électroniques et optoélectroniques. Les semi-conducteurs peuvent être constitués d'un seul élément de la IV<sup>ème</sup> colonne de la classification du tableau périodique (Ge, Si ...); comme ils peuvent être composés de deux éléments inorganiques distincts appartenant à la même colonne IV (SiC et SiGe) ou à deux colonnes différentes : III et V, (notés composés III-V tels que GaAs, GaN, GaP) ainsi que les éléments des colonnes II et VI (composés II-VI tels que ZnS et CdS), ces composés appelés composés binaires [43, 44].

Les semi-conducteurs sont classés en deux types :

- Les semi-conducteurs idéaux, ils possèdent un faible taux d'impuretés et le nombre d'électrons est égal au nombre de trou. Ce sont des semi conducteur intrinsèques
- Les semi-conducteurs obtenus après dopage (ajout de très petites proportions d'impuretés). Ce sont des semi-conducteurs extrinsèques [45,46].

Ces matériaux cristallisent dans des structures bien définies, dont la cohésion entre ces atomes est assurée par des liaisons dites de covalences et les états énergétiques se présentent en bandes d'énergie. Les états de conduction et de valence sont séparés par une bande interdite dite 'gap' de largeur  $E_g$  ( $E_g = E_c - E_v$ );  $E_c$ : bande de conduction,  $E_v$  : bande de valence où les états ne sont pas permis.

La structure en bandes des semi-conducteurs est comparée à celles d'isolants et métaux, à l'aide des diagrammes d'énergie présenté par la Figure15 [43].



**Fig.15.** Structure en bandes d'énergie des matériaux.

### I.3.2. Les semi-conducteurs de type II-VI

Les éléments de la II<sup>ème</sup> colonne du tableau périodique possèdent une orbitale s avec deux électrons de valence, par contre ceux de la VI<sup>ème</sup> colonne renferme six électrons de valence, dont deux sur l'orbitale s et quatre sur l'orbitale p. Les atomes de ces composés génèrent des liaisons polaires, avec un caractère intermédiaire entre la liaison ionique et la liaison covalente [47]. Ces dernières années, le ZnS est classé parmi les semi-conducteurs les plus importants, en raison de ses propriétés fondamentales. L'utilisation de ce matériau est devenue indispensable dans plusieurs applications.

### I.3.3. Les propriétés des semi-conducteurs II-VI

Les propriétés physiques des différents matériaux à l'état massif y compris les semi-conducteurs, de dimensions infinies ont été largement étudiées par plusieurs modèles théoriques. Dans un cristal massif, l'extension spatiale de l'espace occupé par la paire électron-trou en mouvement (quasi-particules) est très faible par rapport à la dimension du cristal considéré. Ces modèles ont permis l'explication de plusieurs phénomènes physiques, comme par exemple la conductivité électrique, les propriétés électroniques, optiques et thermiques de l'état massif.

## a. Cristallographie de ZnS

Les semi-conducteurs de la famille II-VI cristallisent dans deux structures possibles : la blende (appelée aussi sphalérite) et la würtzite, c'est le phénomène de polymorphisme [48].

- **La structure blende**

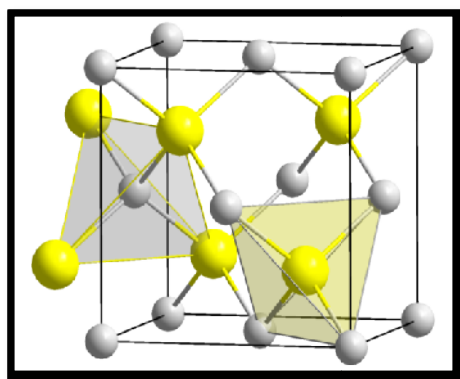
Elle est obtenue à partir d'une combinaison entre deux mailles cubiques à faces centrées (CFC), de paramètre de maille,  $a = 5,41 \text{ \AA}$ . Les deux mailles sont décalées l'une par rapport à l'autre d'un quart de la diagonale. Cette structure est aussi expliquée par un enchaînement de tétraèdres reliés par les sommets. La structure blende contient quatre groupements formulaires ZnS par maille ( $Z = 4$ ).

\* les anions ( $S^{2-}$ ) occupent les positions CFC :  $(0\ 0\ 0)$ ;  $(0\ -\ -)$ ;  $(-\ 0\ -)$ ;  $(-\ -\ 0)$ .

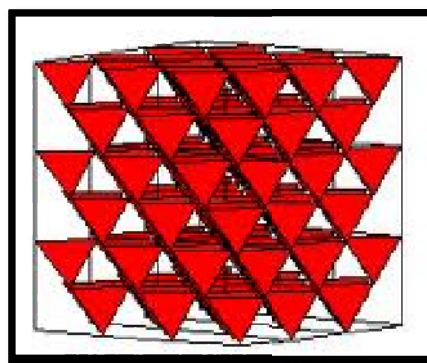
\* les cations ( $Zn^{2+}$ ) occupent des sites tétraédriques :  $(-\ -\ -)$ ;  $(-\ -\ -)$ ;  $(-\ -\ -)$ ;  $(-\ -\ -)$  La distance d'équilibre est donnée par :  $R_c + R_a = \frac{\sqrt{3}}{4} a$  de a.

Le groupe spatial de ces composés est  $F43m$  et l'indice de coordination est égal à 4[48,49].

La figure 16 montre la structure blende (a) et l'empilement des tétraèdres (b).



(a)



(b)

**Fig.16.** Structure blende (a), l'empilement des tétraèdres (b).

- **La Structure würtzite**

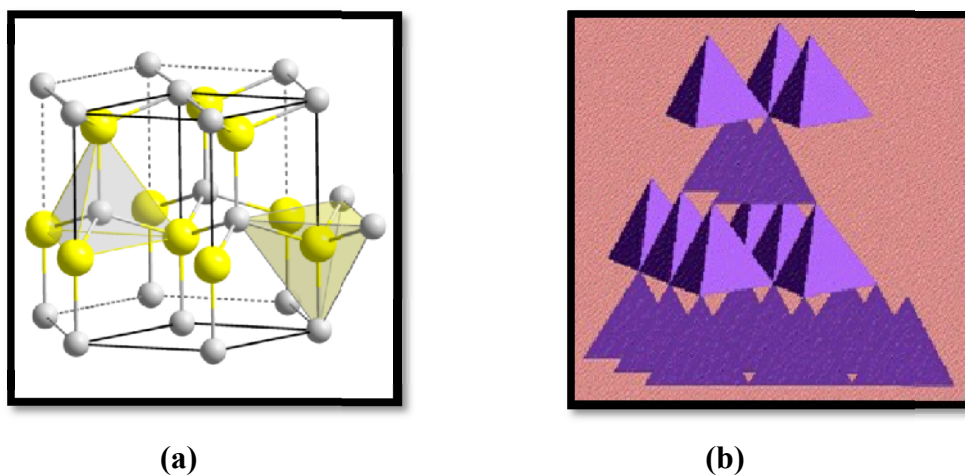
Elle est obtenue par une combinaison entre deux mailles hexagonales dont l'une est décalée par rapport à l'autre de  $\frac{3}{8}$  de  $c$ , avec deux groupements formulaires par maille.

\*les anions ( $S^{2-}$ ) occupent les positions :  $(0\ 0\ 0)$  ;  $(-\ - -)$ .

\* les cations ( $Zn^{2+}$ ) occupent la moitié des sites tétraédriques :  $(0\ 0\ -)$  ;  $(-\ - -)$ .

Le groupe spatial de ces composés est  $P6_3mc$  et les paramètres de la maille élémentaire :  $a = 3,82\ \text{Å}$ ,  $c = 6,26\ \text{Å}$ , la distance d'équilibre est donné par  $Rc + Ra = -c$  et on a le rapport  $-1,633$  [48-50].

La figure 17 montre la structure würtzite (a) et l'empilement des tétraèdres (b).



**Fig.17.** Structure würtzite (a), l'empilement des tétraèdres (b).

Le ZnS avec les deux structures possède une compacité  $C = 0,74\%$ .

### b. Les propriétés physico chimiques

Les composés II-VI ont une température de fusion très élevée et des pressions de vapeur faibles. Le sulfure de zinc possède, la plus haute température de fusion parmi tous les autres semi conducteurs II-VI et le tableau 4 montre les caractéristiques spécifiques physico chimique du ZnS[48]. L'élévation de la température conduit à la dissociation de ces matériaux selon l'équation:

$$nMN_{(solide)} = nM_{(gaz)} + nN_{(gaz)} [51].$$

## CHAPITRE I

et  $K_p =$  .

Où  $K_p$  : la constante d'équilibre de la réaction.

et : pression partielle de M et N.

n : le numéro stœchiométrique.

MN : le composé II-VI.

M : le cation (II).

N : l'anion (VI).

**Tableau 4.** caractéristique physico-chimique de ZnS.

Nom chimique	Formule chimique	couleur	Masse moléculaire (g/mol)	Densité (g/cm <sup>3</sup> )	Point de fusion(°C)
Sulfure de zinc	ZnS	Jaune à brun Jaune pouvant aller jusqu'au noire	97,45	3,6 à 4,1	1800

### c. Les propriétés électroniques : structure de bande

La structure électronique des semi conducteurs massifs est constituée de deux bandes séparées par une bande interdite de largeur  $E_g$  (énergie du Gap). Les semi-conducteurs II-VI ont une bande de conduction qui est due à l'orbitale 5s de l'atome de la colonne II (Zinc :  $[Ar] 4d^{10}5s^2$ ) et une bande de valence qui est due à l'orbitale 3p de l'atome de la colonne VI (Soufre :  $[Ne] 3s^23p^4$ ). La largeur de la bande interdite dépend de la composition du semi conducteur; la largeur diminue avec l'augmentation du numéro atomique, cette diminution est due au fait que le niveau s cherchent à se situer au-dessous des autres niveaux électroniques, notamment des niveaux p des atomes les plus lourds. La bande interdite de sulfure de zinc est de l'ordre de 3,77 eV pour la structure wüztite et 3.72 eV pour la structure blende [44,50,51].

## d. Les propriétés optiques

Le phénomène de l'absorption de la lumière conduit à un phénomène de photo-génération d'une paire électron-trou appelé exciton : l'absorption d'un photon ( $h\nu \geq E_g$ ) par un électron de la bande de valence BV éjecte ce dernier dans la bande de conduction BC en créant une charge positive appelée trou ( $h^+$ ). Les mouvements des deux charges, trou ( $h^+$ ) et électron ( $e^-$ ) sont corrélés en raison de l'interaction coulombienne. Quelques caractéristiques de quelques semi-conducteurs sont présentés dans le tableau 5 [51]. Le ZnS est un semi-conducteur à large bande interdite, le seuil fondamental d'absorption se situe dans l'ultraviolet. Ainsi à 340 nm (< niveau d'absorption) le ZnS est transparent [50,51].

**Tableau 5.** Caractéristiques de quelques semi-conducteurs à l'état massif.

Semi conducteurs massif	Energie de liaison (meV)	Gap(eV)à 300 K	Constante diélectrique $\epsilon(\infty)$
ZnS	36	3,66	8,9
PbS	2	0,41	17,2
CdS	29	2,44	5,5
PbSe	-	0,28	23,9

### I.3.4. Les applications de ZnS

Les applications des semi-conducteurs dépendent de leurs propriétés spécifiques, donc le choix d'un semi-conducteur se fait d'après l'ensemble de ses propriétés optiques, thermiques, électroniques, mécaniques, économiques [45].

Dans le domaine optique, ZnS peut être employé comme réflecteur, en raison de son indice de réfraction élevé ( $n=2,35$ ), et filtre diélectrique en raison de sa transmittance élevée dans la gamme du visible. Le ZnS peut également trouver des applications en optoélectronique, comme matériau principal pour les diodes luminescentes, électroluminescences, cellules solaires.

Ce composé peut être utilisé aussi comme matériel spintronique (magnétoélectroniques) dans le domaine de la haute technologie. Le ZnS a été étudié en raison de ses larges applications comme phosphores et des catalyseurs [51,53-55].

### **II.3.5. Les propriétés des semi-conducteurs à taille nanométrique**

Une nanoparticule semi conductrice est un ensemble d'atomes dont les dimensions sont comprises entre 1 et 100 nm. Le passage de l'état massif à l'état divisé conduit à une modification des caractéristiques et des propriétés du semi-conducteur. En effet, lorsque la taille d'une particule diminue, le nombre de particules par gramme croît considérablement. D'autre part, la diminution du diamètre des particules conduit à une augmentation de la proportion d'atomes présents en surface. Les structures nanométriques permettent alors d'obtenir des matériaux présentant des propriétés nouvelles [45,53].

#### **a. Effet de taille**

##### **a.1. Effet quantique de taille**

La diminution de la taille d'un semi-conducteur à dimension nanométrique conduit à des niveaux d'énergies discrets et à une augmentation de la largeur de la bande interdite. Lorsque la taille du semi-conducteur est comparable à celle de rayon Bohr de l'exciton, il y a un effet de confinement appelé confinement quantique (confinement à 0 dimension ou 1, 2, 3 dimension) [44,46,54].

##### **a.2. Structures électroniques dans les nanoparticules**

Les nanoparticules semi-conductrices ont une énergie de gap importantes, incomparables à celles de l'état massif. Cette différence entre le plus haut niveau de la BV et le plus bas niveau de la BC due à la présence d'une structure à niveaux discrets au lieu d'une structure de bande ce qui permet encore d'accroître l'énergie cinétique de l'exciton [54].



### **a.3. Les propriétés optiques**

Les propriétés optiques des nanoparticules semi-conductrices sont étroitement liées à la structure électronique. Les effets spectaculaires de confinement quantique apparaissent sur les spectres d'absorption et d'émission des nano agrégats semi-conducteurs qui change considérablement l'énergie correspondante aux transitions optiques et conduit à des déplacements d'absorption et d'émission vers les hautes énergies ( faibles longueurs d'ondes ) [43,46,54].

### **b. Effet de surface**

La surface est un paramètre très important, directement lié à la taille de la particule. Il a un effet dominant sur des propriétés physico-chimiques des nanoparticules semi-conductrices. Les atomes de surface sont liés par des forces plus faibles que celles reliant les atomes du volume. L'effet de surface est le rapport entre les atomes situés en surface et ceux qui se trouvent dans le volume ( $N_{\text{Surface}}/N_{\text{volume}}$ ). En effet, quand la taille de la particule est très petite et la surface est importante, les densités d'état sont modifiées et les propriétés de surface deviennent dominantes [44,45,54].

## CHAPITRE II

---

Le dépôt par CBD est basé sur les transformations chimiques des précurseurs par l'échange d'une entité de nature définie au cours de la réaction où une réaction de dissociation des précurseurs a lieu. Dans la technique CBD la qualité du dépôt change avec le changement des conditions d'élaborations, l'objectif de ce travail est de chercher les paramètres idéals pour un bon dépôt.

### II.1 PROCEDURE DE DEPOT

#### II.1.1. Lavage des substrats

Puisque la qualité du dépôt dépend de la propreté et de l'état de surface du substrat, donc le nettoyage de ce dernier est une étape indispensable; afin d'éliminer toute trace de graisse, poussière et métaux, pour que les dépôts ne soient pas contaminés.

Le nettoyage est réalisé selon le protocole suivant :

- Les lames sont lavées avec un détergeant commercial.
- Elles sont ensuite plongées dans du HCl (0.2 molaire) pendant 24 h.
- Chaque lame est prise individuellement avec des pincettes et lavée à la pissette par jet d'eau bidistillée.
- Un second lavage avec le détergeant commercial est fait suivi d'un jet d'eau bidistillée.
- Dans un bêcher rempli du méthanol on met un nombre minimale de lames (5) pour éviter le contact entre eux. Le bêcher est ensuite mis dans l'appareil de lavage à ultrasons présenté dans la figure 18 pendant 15 min. puis les lames sont rincées avec de l'eau bidistillée.
- On refait la même opération avec de l'acétone à la place du méthanol puis une dernière fois avec du méthanol.
- Enfin les lames sont attachées individuellement avec des pincettes, et séchées dans une étuve à 85°C pendant 30 min.



**Fig.18.**Appareil de lavage à ultrasons.

### II.1.2. Préparation des solutions et Protocole expérimental

La préparation des solutions s'est faite à partir de : la thiouré ( $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ ) comme source de sulfure (S), sulfate de zinc ( $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) comme source du zinc (Zn), le Triéthanolamine (TEA)  $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{NO}_3$  comme complexant, la soude (NaOH) pour ajuster le pH, et le Sulfate de cuivre ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) comme source du dopant (Cu).

Au départ on prépare une solution de thiouré à partir de 0,305g de thiouré (0,2 molaire) dans 20 ml d'eau bidistillée et une autre solution de soude à partir 3,6g de soude (0,3 molaire) dans 30 ml d'eau bidistillée.

Dans un bêcher de 100 ml on dissous 1,15g de sulfate de zinc (0,2 molaire) dans 20 ml d'eau bidistillée. Après une agitation de 900 tours/min pendant 15 min on rajoute 20 gouttes de TEA, la solution devient blanchâtre. La solution reprend sa couleur après l'ajout de 10ml de soude, enfin et sous agitation toujours on rajoute 20ml de thiouré. La solution est ensuite versée dans un bêcher de 50ml partiellement fermé par un papier aluminium. A l'aide d'une pincette on colle deux lames de même dimension, puis on les attache par un porte substrat, ensuite on les émerge dans la solution précédemment préparée qui se trouve dans un bain marie chauffé à une température souhaité pendant le temps choisi comme il est présenté sur la figure 19.

## CHAPITRE II

---

Le deuxième protocole utilisé est le même que le premier, seulement les béchers ont été fermés avec un bouchon, pour éviter l'oxydation de l'air, comme le montre la figure 20.

On utilisant les paramètres idéals trouvé, des couches minces de ZnS dopés Cu sont élaboré à différentes concentrations du dopant 5%, 3% et 1% on ajoutant des masses de sulfate de cuivre (0,051 ; 0,0308 ; 0,0102 g) à la solution préparé.



**Fig.19.**Le montage expérimental (1) de la technique CBD.



**Fig.20.**Le montage expérimental (2) de la technique CBD.

## CHAPITRE II

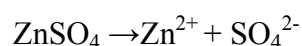
---

### II.1.3.Mécanisme réactionnel proposé

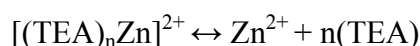
Le mécanisme du processus CBD reste souvent ambigu, en utilisant la thiourée comme précurseur chalcogénure dans la déposition du ZnS, les mécanismes du CBD peuvent être alors divisés en deux types fondamentaux et différents.

Dans ce qui suit, nous allons intéresser aux réactions chimiques de ces deux types de mécanismes.

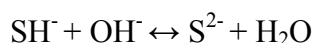
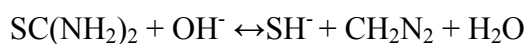
Dissociation de sulfate de zinc :



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

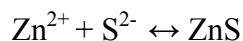


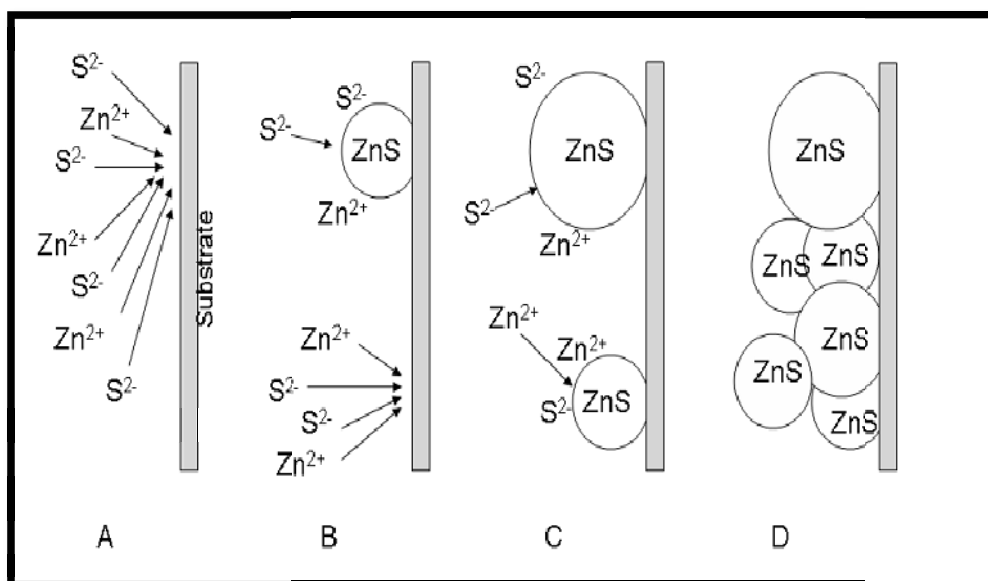
La thiourée réagit dans un milieu basique selon l'équation :



- **Mécanisme d'ion par ion :**

Formation de ZnS par une réaction ionique

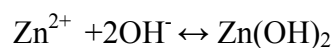




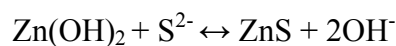
**Fig.21.** Schéma montrant les étapes probables impliqués dans le mécanisme ion par ion pour le cas de ZnS. A: Diffusion des ions S et Zn sur le substrat. B: Formation de noyaux de ZnS sur le substrat. C: La croissance des noyaux de ZnS par adsorption des ions de Zn et S de la solution tandis que les nouveaux ZnS sont nucléés. D: La croissance des cristaux de ZnS qui adhèrent les uns aux autres.

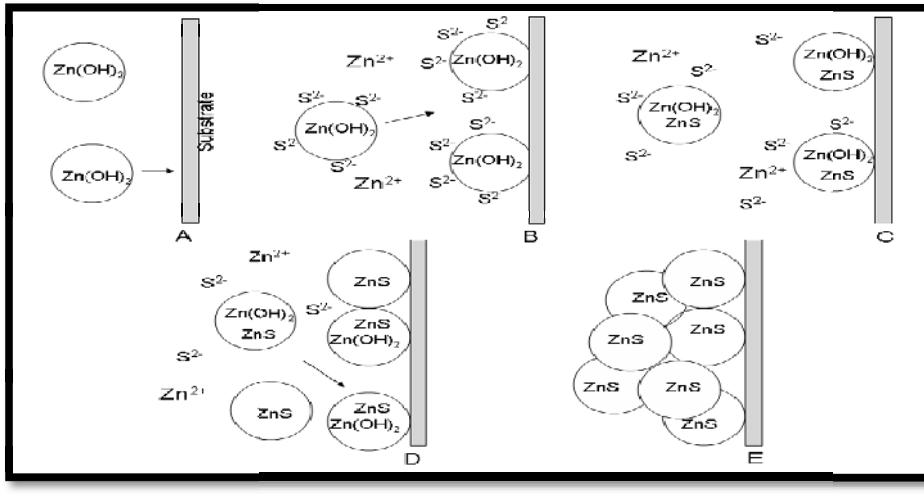
- **Mécanisme d'hydroxyde (cluster par cluster) :**

Formation de  $Zn(OH)_2$



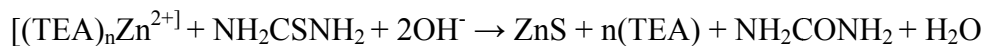
Réaction d'échange





**Fig.22.** Schéma décrivant les étapes probables dans le mécanisme de l'hydroxyde dans le cas de ZnS. A: Diffusion des colloïdes d'hydroxyde au substrat. B: L'adhérence au substrat et la réaction avec des ions de soufre. C: Echange d'hydroxyde de sulfure, en commençant probablement à la surface des colloïdes. D: La réaction se poursuit jusqu'à ce que la plupart de l'hydroxyde est converti en sulfure. E: Les particules de ZnS adhèrent les unes aux autres et forment un film agrégé. Des particules non adsorbées sera également agrégat et précipité hors de la solution.

Durant le processus de dépôt, l'équation de la réaction peut être écrite comme suit:



#### II.1.4. Paramètres modulables de dépôt

La méthode CBD est un processus de dépôt influencé par plusieurs conditions expérimentaux telles que, la température du bain marie, le temps de dépôt, le pH de la solution, la concentration des solutions utilisées, le nombre de gouttes du complexant utilisé, le type du dopant, et sa concentration dans la solution.

Dans cette étape d'optimisation de notre système et afin d'avoir un dépôt de bonne qualité nous avons fait varier les paramètres suivant :

- La température du bain marie (80; 85; 90°C).
- Le temps de dépôt (1; 2; 3; 4; 5h).
- Le pH de la solution (10,76; 12,8; 13).

## CHAPITRE II

---

- Le pourcentage du dopant rajouté (1% ; 3% ; 5%).

**Remarque :** On peut ajouter aussi la fermeture du bûcher comme condition très importante afin d'avoir un dépôt de ZnS pur.

### II.2.LES METHODE DE CARACTERISATION DES COUCHES MINCES

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

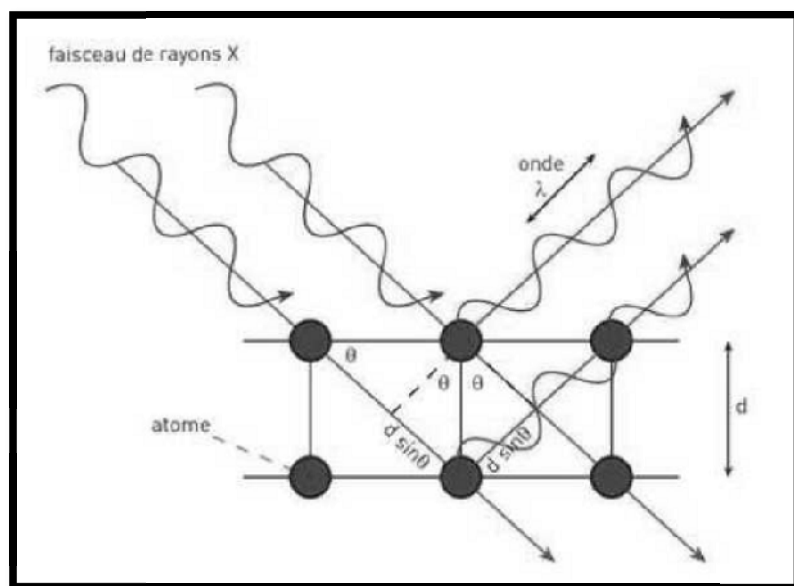
#### II.2.1.La diffraction des rayons X

Les rayons X ont été découverts par Röntgen en 1895, ce sont des rayonnements de nature électromagnétique utilisés en radiologie (rayon dur  $\lambda=0,05$  à  $1$ ) et en radiocristallographie (rayon mou  $\lambda= 0,2$  à  $2 \text{ \AA}$ ). Dans les deux cas ces photons sont très dangereux pour l'expérimentateur. Comme tous les rayonnements électromagnétiques les RX sont polarisés et réfractaires avec un indice de réfraction très proche à l'unité ce qui conduit à une petite déviation [56].

Lorsque l'on irradie de la matière par un photon X, celui-ci va réagir avec les électrons de chaque atome donc ces derniers deviennent une source de RX de longueur d'onde égale ou très proche de celle du faisceau incident, dans ce cas on peut calculer le facteur de diffusion  $f_i$  de chaque atome. Si on résonne par rapport à un réseau cristallin l'amplitude diffractée est la somme des amplitudes ( $f_i$ ) diffractées par les atomes de chaque maille, cette amplitude est appelée facteur de structure  $F$ . L'énergie diffusée est très faible mais dans le cas de la diffusion cohérente les ondes diffractées ont une intensité plus importante. La figure 23 présente le schéma de principe de la diffraction X [57,58].

Pour une caractérisation par ce type de rayonnement il existe plusieurs montages, de principes différents, même celui destiné juste à la caractérisation des couches minces [58].





**Fig.23.** Schéma de principe de la diffraction X [39].

L'analyse qualitative permet l'identification de l'espèce cristalline étudiée, pour cela il suffit de disposer des positions précises des pics et d'une estimation de leur intensité relative, fondée sur leur hauteur. Les RX nous donnent aussi les paramètres cristallins (les paramètres de mailles et les angles entre les axes) déterminés à partir d'une relation entre la distance interarticulaire et l'angle de Bragg :

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

En plus ce type de rayonnement permet de déterminer la taille des grains de l'échantillon identifié [59].

On a utilisé dans le cadre de notre étude un diffractomètre expert propanalytical (figure 24), automatisé muni d'une anticathode de cuivre  $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$  et d'un monochromateur ( $I = 30 \text{ mA}$ ,  $V = 40 \text{ KV}$ ) où le balayage a été fait par un système vertical  $\theta$ - $2\theta$ . L'analyse est effectuée grâce au rayonnement  $K \alpha$ .



**Fig.24.** Diffractomètre de type expert pro panalytical.

### **II.2.2. Microscopie électronique à balayage**

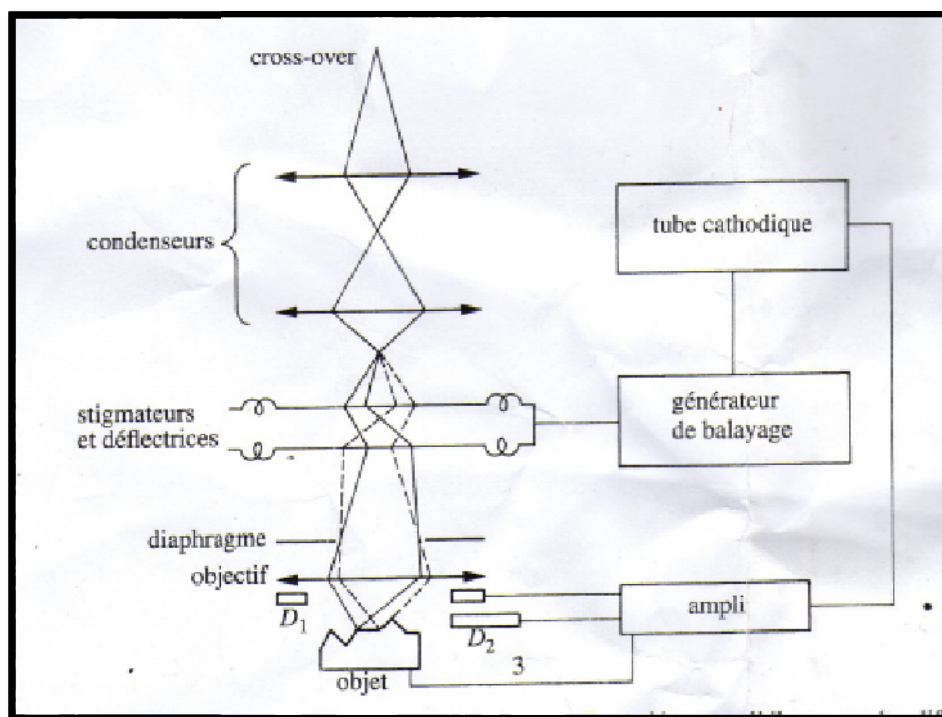
La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique de microscopie électronique. Elle nous informe sur la morphologie fine de surface de l'échantillon. Le principe de cette méthode est basé sur l'interaction électron-matière [60].

Le faisceau d'électrons est produit par effet thermoïonique à l'aide d'un canon à électrons placé au sommet d'un microscope autour duquel on entretient un vide de  $10^{-4}$  à  $10^{-6}$  torr, généralement il s'agit d'un canon à filament de tungstène. Le faisceau d'électrons primaires ainsi formé est envoyé suivant un chemin vertical dans la colonne du microscope. Grâce à des lentilles électromagnétiques et des bobines défectrices, ce faisceau d'électrons est ensuite focalisé sur l'échantillon. Lors de l'impact de ces électrons sur l'échantillon, divers rayonnements spécifiques sont émis (électrons rétrodiffusés, électrons secondaires, rayon X). La détection de chacun de ces rayonnements conduit et la réalisation des images correspondante qui fournies des informations spécifiques [60].

Puisque les électrons secondaires ont une faible énergie, ils proviennent des couches superficielles donc ils nous informent seulement sur les couches

## CHAPITRE II

superficielles. Par contre les électrons rétrodiffusés offrent des informations sur les couches profondes grâce à leur énergie élevée qui permet leurs pénétrations dans les couches profondes, la figure 25 présente le principe de microscopie à balayage [60].



**Fig.25.**Schéma de principe de la microscopie à balayage. D<sub>1</sub>=détecteur d'électrons rétrodiffusé ; D<sub>2</sub>=détecteur d'électrons secondaires ; 3= mesure de courant d'échantillon [60].

### I.2.3.Spectroscopie UV-Visible

Dans les domaines d'ultraviolet et du visible, la spectroscopie moléculaire d'absorption est une technique d'analyse qualitative et quantitative de nombreux matériaux organiques et inorganiques. Elle est basée sur la mesure de la transmission ou l'absorption des radiations de ce domaine par la matière étudiée. Cette dernière se trouve généralement sous forme de substance moléculaire placée dans une cellule transparente d'un spectrophotomètre [57,61,62]. Le domaine spectral considéré ici s'étendant du proche ultraviolet au très proche infrarouge. Cette partie du spectre solaire a été abondamment étudiée d'un point de vue fondamental. Elle est divisée en trois parties de longueurs d'ondes appelées proche ultraviolet (185-400 nm), visible

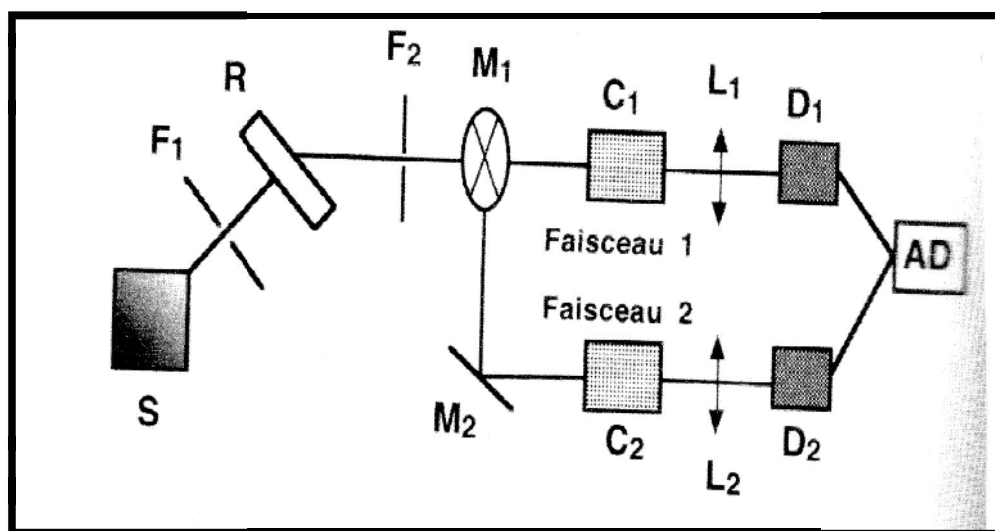
## CHAPITRE II

(400-700 nm) et très proche infrarouge (700-1100 nm) [57,62]. Le schéma de principe est représenté sur la figure 26.

Concernant les structures des composés, cette technique offre peu d'informations. Par contre elle est intensivement utilisée en analyses quantitatives, par application de la loi fondamentale de Beer-Lambert qui traduit l'absorption de ces radiations par le composé examiné. A partir des spectres de transmittance-d'absorbance obtenus, on peut déterminer précisément les constantes optiques telles que, l'indice de réfraction, l'épaisseur, et l'énergie de gap est [61, 57, 63].

Cette mesurée peut être réalisée par différents types de spectrophotomètre. Nous avons utilisé un spectrophotomètre enregistreur à double faisceau (UV\_1800) lié a un micro ordinateur représenté sur la figure 27, Guidé par ordinateur, il peut effectuer un balayage entre 190 nm et 900 nm.

Les spectres obtenus représentent l'évolution de la transmittance en fonction de la longueur d'onde.



**Fig.26.**Schéma de principe d'un spectromètre UV-VIS à double faisceau [62].

S : source, R : réseau, M<sub>1</sub> : miroir tournant ; M<sub>2</sub> : miroir ; C<sub>1</sub> : cellule contenant la substance à analyser; C<sub>2</sub> : cellule de référence; D<sub>1</sub> et D<sub>2</sub>: détecteurs; L<sub>1</sub>, L<sub>2</sub> : lentille;

F<sub>1</sub>F<sub>2</sub>: fentes ; AD : amplificateur différentiel et affichage.



Fig.27.Spectromètre UV-1800.

## CHAPITRE III

---

Dans cette partie on va représenter nos résultats obtenus dans ce travail concernant l'élaboration et la caractérisation des couches minces déposées par bain chimique. Nous présentons l'influence des différents paramètres précédemment mentionnés.

### III.1. ANALYSE PAR DIFFRACTION X (DRX)

L'identification des différentes phases est réalisée par comparaison avec les bases de données existantes sur les matériaux (fiches ASTM – American Society For Testing Materials). Sur les figures (30-46), nous avons rapporté les spectres de diffraction des rayons X des couches minces obtenues en variant plusieurs paramètres. La taille des grains des composés élaborés a été calculée, ainsi que leurs paramètres de maille.

#### III.1.1. Interprétation des spectres

##### a. Influence de temps

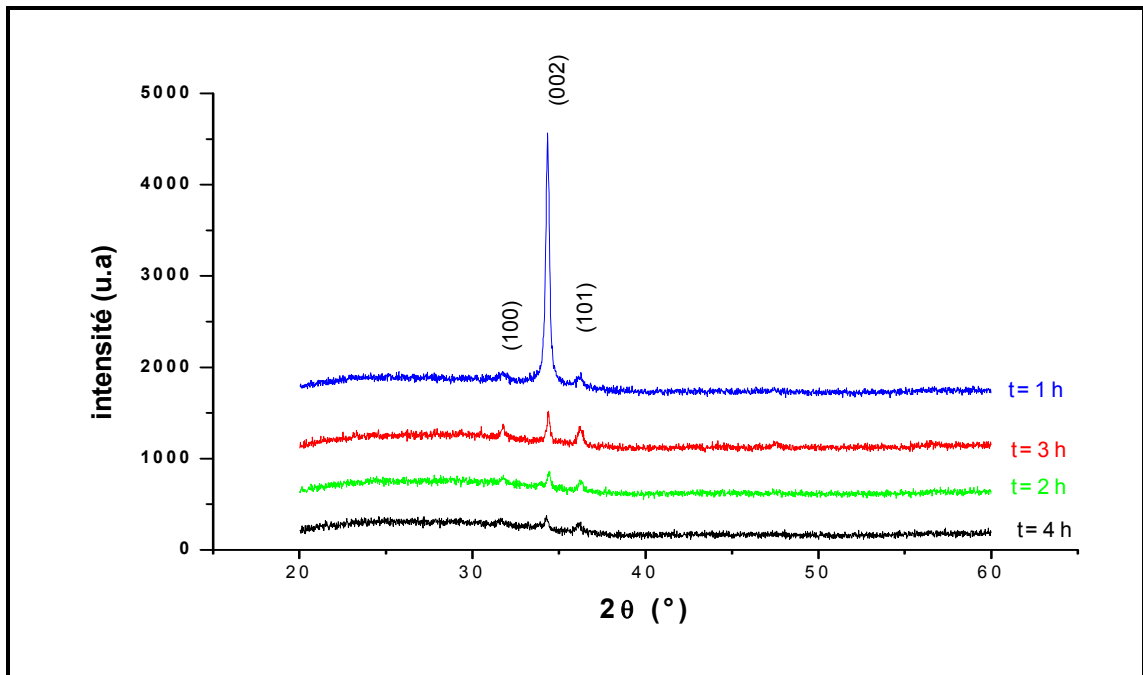
Dans le but de connaître l'effet de temps de pose sur la composition et les propriétés des couches minces, on a élaboré plusieurs échantillons à deux températures différentes (85 et 90°C) et à pH=13.

La figure 28 présente l'effet de temps de pose à pH=13 et T=80°C. Les spectres montrent des raies à (100), (002) et (101), relatives au composé ZnO, qui apparaissent respectivement aux angles de diffraction  $2\theta=31,751^\circ$ ,  $34,44^\circ$  et  $36,252^\circ$  [67,68]. Dans les quatre échantillons l'oxyde de zinc présente une structure hexagonale. L'intensité des raies de diffraction diminuent de manière très importante en fonction du temps de dépôt. La formation de ZnO est probablement due à l'oxydation de Zn par l'oxygène de l'air. L'oxyde de zinc va se décomposer au cours du temps. Ce phénomène a déjà été observé par plusieurs auteurs [40].

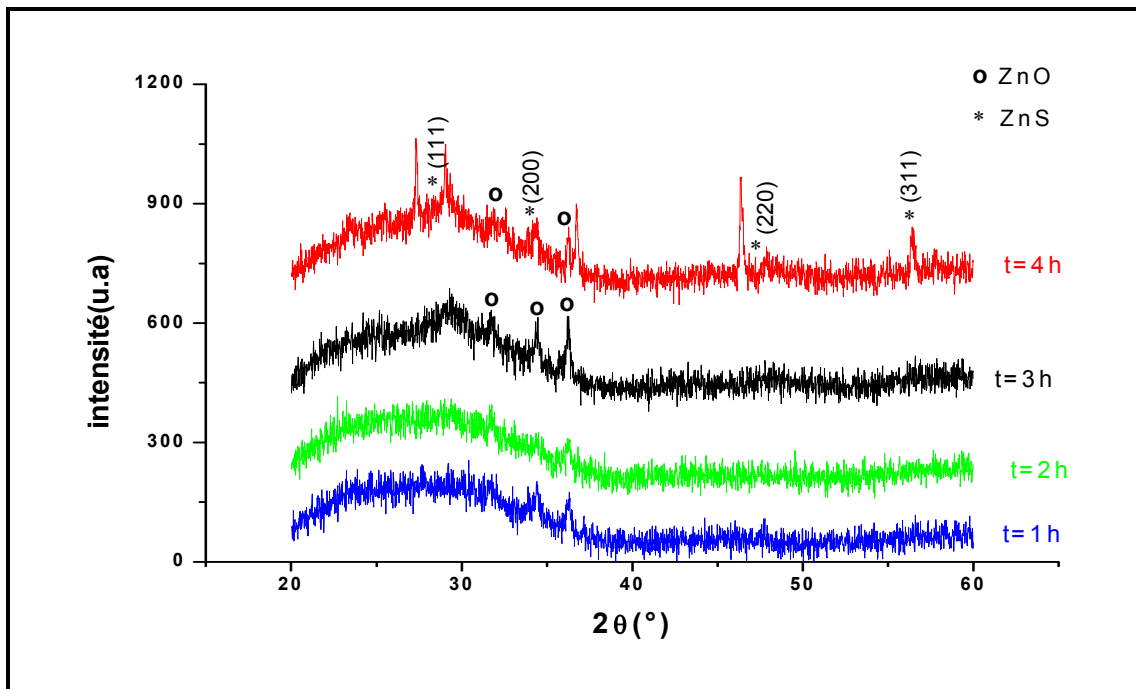
La figure 29 montre l'effet du temps de pose à pH=13 et T=90°C. La cristallisation des échantillons commence à des temps de poses supérieurs à t=2h. Sur le spectre qui correspond à t=4h, des raies caractéristiques de la phase ZnS blende à paramètre de maille  $a=5,406\text{Å}$  apparaissent à  $2\theta=29,063^\circ$ ;  $33,28^\circ$ ;  $56,40^\circ$  [69]. En plus,

### CHAPITRE III

l'analyse met en évidence des raies de faible intensité de ZnO. On peut dire donc que le ZnS est obtenu à  $t=4h$



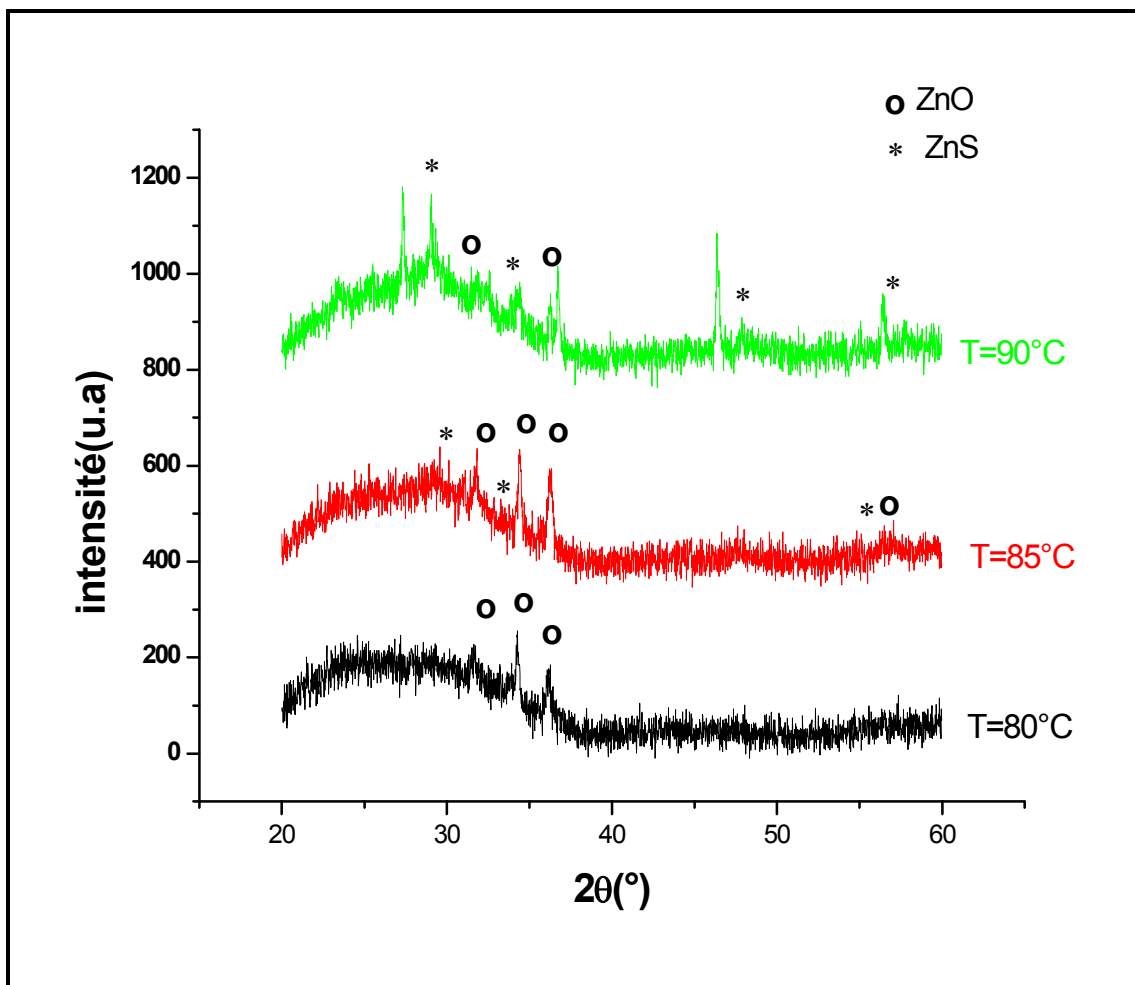
**Fig.28.**Diagramme de la diffraction des rayons X des couches minces préparées à  $T=80^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{pH}=13$  et à différent temps  $t=1h$ ,  $2h$ ,  $3h$ ,  $4h$ .



**Fig.29.**Diagramme de la diffraction des rayons X des couches minces préparées à  $T=90^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{pH}=13$  et à différent temps  $t=1h$ ,  $2h$ ,  $3h$ ,  $4h$ .

### b. Influence de température

La température à une grande influence sur la qualité des couches minces. La figure 30 présente l'effet de température à pH=13 et t=4h, à trois températures différentes. Les spectres de diffraction relatifs des couches minces préparées à 80°C montrent que les phases de ZnO sont mal cristallisées. Par contre celui qui correspond à T=85°C présente des pics caractéristiques du ZnO [68], et on observe d'autres raies moins intenses qui appartiennent à ZnS. pour T=90°C on remarque la présence des deux phases avec ZnS majoritaire. Donc Le ZnS peut être élaboré à partir de 85 °C.

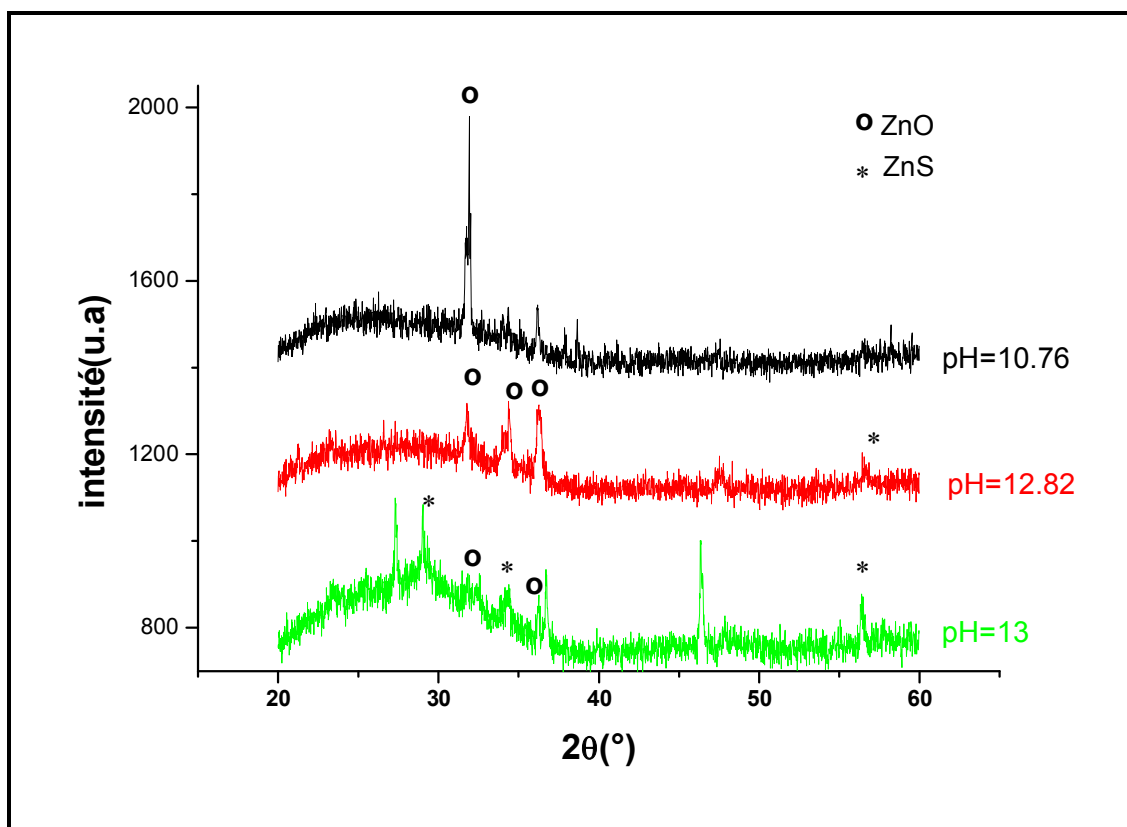


**Fig.30.**Diagramme de la diffraction des rayons X des couches minces préparées à t=4h, pH=13 et à différent température T=90°C, 85°C, 80°C.



### c. Influence de pH

La figure 31 montre l'effet de pH pour un dépôt effectué pendant 4 heures et à une température  $T=90^{\circ}\text{C}$ . À  $\text{pH}=10,76$  les raies du spectre caractérisent toujours la phase ZnO [70]. Mais l'augmentation du pH conduit à l'apparition des raies qui correspondent au ZnS.



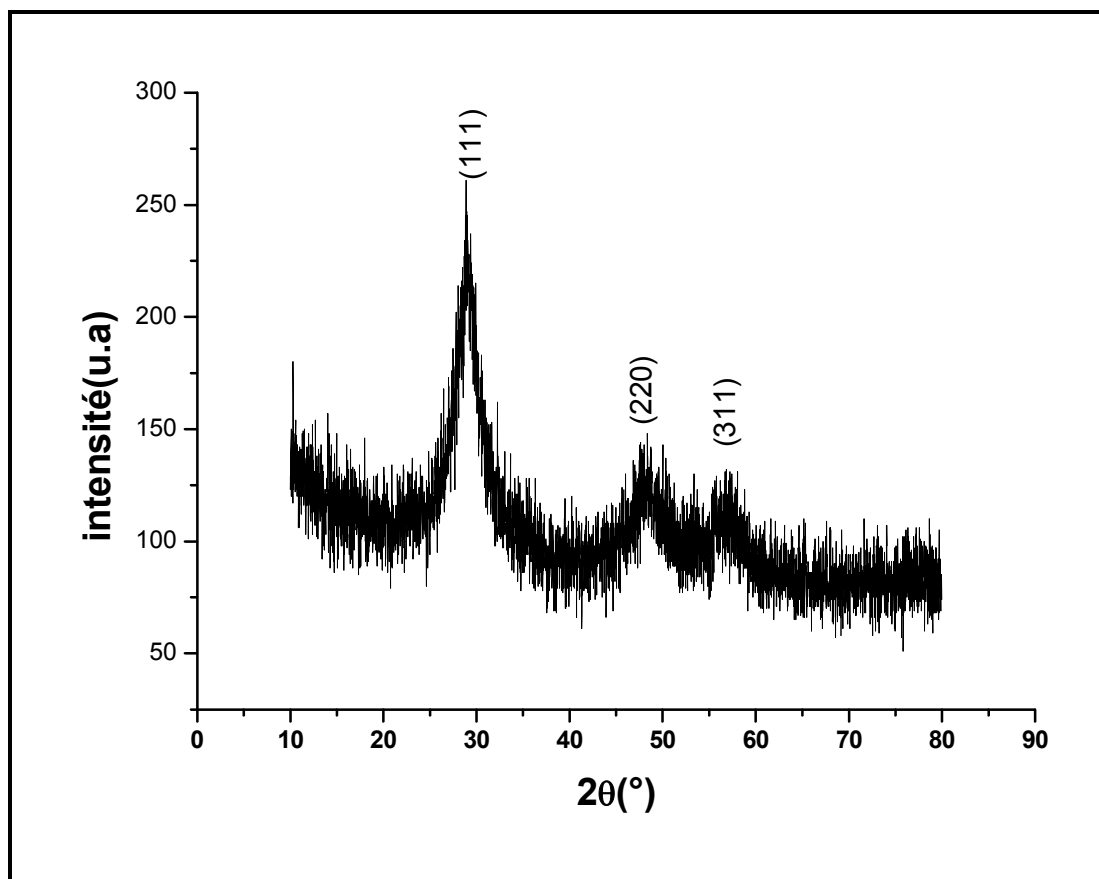
**Fig.31.** Diagramme de la diffraction des rayons X des couches minces préparées à  $t=4\text{h}$ ,  $T=90^{\circ}\text{C}$  et à différents  $\text{pH}=10,76$  ;  $12,82$  ;  $13$ .

Les premiers dépôts élaborés nous ont permis d'obtenir des couches minces de qualité partiellement bonnes. Les composés obtenus sont de tailles nanométriques, mais ils ne sont pas homogènes, l'analyse par DRX montre la présence de deux phases : ZnS et ZnO.

Tout ceci nous a amené à changer quelque peu le protocole expérimental dans le but d'obtenir des dépôts avec du ZnS pur. Pour cela, les concentrations du sulfate de

zinc et de la thiourée ont été doublées et un bouchon a été utilisé pour fermer le bécher pour limiter l'oxydation de Zn.

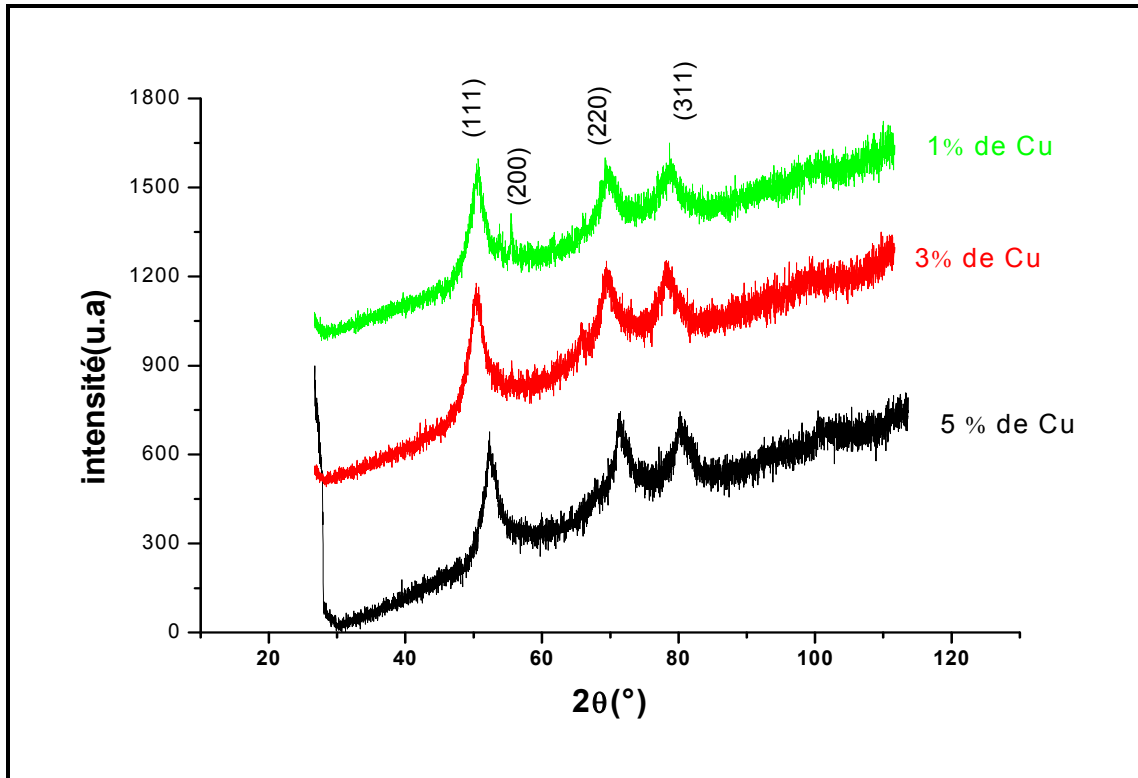
On a préparé donc un dépôt pendant 4h, à  $T=90^{\circ}\text{C}$  à  $\text{pH}=12,8$ . La figure 34 donne le spectre de l'échantillon. Ce dernier a été identifié à du ZnS blende pur [71].



**Fig.32.** Diagramme de la diffraction des rayons X des couches minces préparées à  $t=4\text{h}$ ,  $T=90^{\circ}\text{C}$  et  $\text{pH}=12,8$ .

#### **d. Effet du dopage par du cuivre**

La figure 33 montre les spectres de diffraction des différents échantillons dopés avec 1,3 et 5% de Cu. L'analyse DRX a été effectuée sur les poudres parce que les couches minces élaborées ont montrées que les dépôts sont pratiquement amorphes. Ces spectres montrent une phase pure, caractérisée par identification avec la fiche ASTM de code référentiel [71], à du ZnS blende.



**Fig.33.**Diagramme de la diffraction des rayons X des couches minces de ZnS dopées par le cuivre à différentes concentrations du dopant (1, 3, 5%).

### III.1.2. Calcul de taille des grains

Le calcul de la taille des grains peut se faire grâce à la méthode de Scherrer basée sur l'élargissement des pics de diffraction dû à la taille des cristallites :

$$D = 0,9 \lambda / \beta \cos \theta$$

Où

D : diamètre moyen des cristallites,

$\lambda$ : Longueur d'onde des rayons X (dans notre cas elle est égale à  $1,54\text{\AA}$ ),

$\beta$  : représente la largeur à mi hauteur observée dans le diagramme de diffraction en anglais FWHM (Full width half maximum),

$\theta$  : Angle de diffraction de la raie (hkl).

Pour nos échantillons les grains sont à taille nanométrique dont les résultats sont présentés dans le tableau 6.

## CHAPITRE III

**Tableau 6.** La taille des grains des composés élaborés par CBD.

Echantillon	Taille des grains (nm)
T=80°C, t= 1h, pH= 13	20,6-41,4
T=80°C, t= 2h, pH= 13	20,6-62,2
T=80°C, t= 3h, pH= 13	17,7-82,8
T=80°C, t= 4h, pH= 13	25,0-29,7
T=90°C, t= 1h, pH= 13	20,7-31,2
T=90°C, t= 2h, pH= 13	17,1
T=90°C, t= 3h, pH= 13	31,1-50,0
T=90°C, t= 4h, pH= 13	103,4-10,3
T=85°C, t= 2h, pH= 13	16,2-62,2
T=85°C, t= 4h, pH= 13	24,6-62,5
T=90°C, t= 4h, pH= 12,82	9,2-41,4
T=90°C, t= 4h, pH= 10,76	10,4-166,4
T=90°C, t= 4h, pH= 12,8	10,1
ZnS dopé Cu 1%	7,9-49,6
ZnS dopé Cu 3%	7,6-10,7
ZnS dopé Cu 5%	11,1-33,9

### III.1.3. Calcul des paramètres des mailles

Les paramètres des mailles hexagonales de ZnO et cubiques de ZnS sont calculés à l'aide des lois suivantes :

- Structure hexagonale :  $a = b \neq c$  ;  $\alpha = \beta = 90^\circ$   $\gamma = 120^\circ$

$$d = \frac{1}{\sqrt{\frac{4}{3a^2} \left( \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \right)}}$$

- Structure cubique :  $a = b = c$  ;  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

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

## CHAPITRE III

Où

$d$  : distance inter réticulaire.

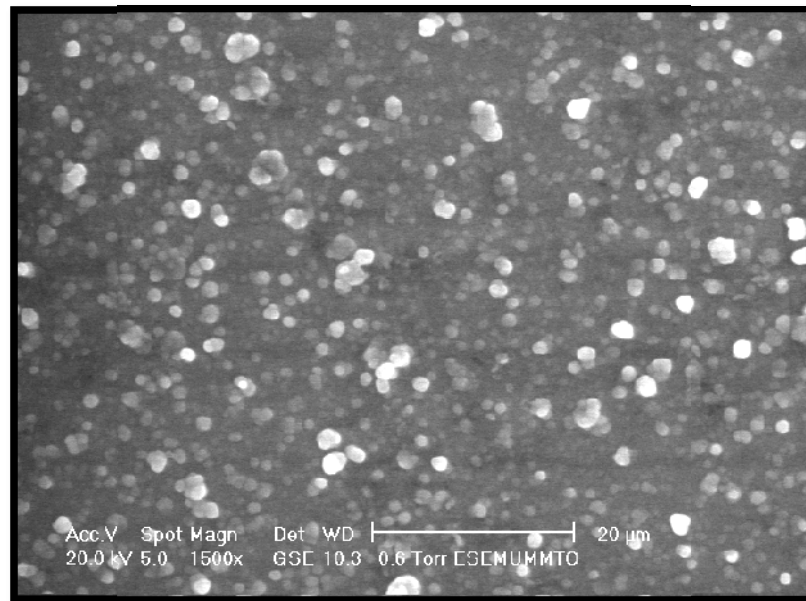
$a, b, c$  : Paramètres linéaires des la maille.

$h, k, l$  : les indices de Miller

Les deux paramètres de la maille hexagonale des composés ZnO qu'on a élaborés, prennent presque les mêmes valeurs qui se trouvent dans la littérature (fiche ASTM)  $a=3,2490\text{Å}$ ,  $c=5,2050\text{Å}$ , ceci est aussi valable pour le ZnS où  $a=5,4\text{Å}$ . A partir du tableau 7 qui présente les paramètres de mailles calculés on peut dire que l'erreur est de pour la plupart des échantillons.

### III.2. ETUDE DE LA MORPHOLOGIE

La micrographie MEB de couches minces déposées à  $T=90^{\circ}\text{C}$ ,  $t=4\text{h}$  et  $\text{pH}=12,8$  est représentée sur la figure 34. A partir de cette photo on voit bien que la morphologie de surface est homogène. Les grains sont de forme sphérique et de tailles différentes.



**Fig.34.** Images MEB de la surface d'une couche mince de ZnS préparé à  $T=90^{\circ}\text{C}$ ,  $t=4\text{h}$ ,  $\text{pH}=12,8$

### CHAPITRE III

**Tableau 7.** Les paramètres de mailles des composés élaborés par CBD.

<b>Echantillon</b>	<b>Composé élaboré</b>	<b>Système cristallin</b>	<b>Paramètre de maille(Å)</b>
T=80°C, t= 1h, pH= 13	ZnO	Hexagonal	a=3,25163 ; c=5,20800
T=80°C, t= 2h, pH= 13	ZnO	Hexagonal	a=3,25299 ; c=5,21282
T=80°C, t= 3h, pH= 13	ZnO	Hexagonal	a=3,24985 ; c=5,13013
T=80°C, t= 4h, pH= 13	ZnO	Hexagonal	a=3,25299 ; c=5,21283
T=90°C, t= 1h, pH= 13	ZnO	Hexagonal	a=3,24967 ; c=5,20757
T=90°C, t= 2h, pH= 13	ZnO	Hexagonal	a=3,24269 ; c=5,19460
T=90°C, t= 3h, pH= 13	ZnO ZnS	Hexagonal Cubique	a=3,24471 ; c=5,08972 a=5,41449
T=90°C, t= 4h, pH= 13	ZnO	Hexagonal	a=3,25299 ; c=5,21283
T=85°C, t= 4h, pH= 13	ZnO ZnS	Hexagonal Cubique	a=3,25163 ; c=5,19774 a=5,40391
T=90°C, t=4h, pH= 12,82	ZnO ZnS	Hexagonal Cubique	a=3,25163 ; c=5,19779 a=5,4091
T=90°C, t= 4h, pH= 10,76	ZnO	Hexagonal	a=3,25299
T=90°C, t= 4h, pH= 12,82	ZnS	Cubique	a=5,41449
ZnS dopé Cu 1%	ZnS	Cubique	a=5,40919
ZnS dopé Cu 3%	ZnS	Cubique	a=5,40919
ZnS dopé Cu 5%	ZnS	Cubique	a=5,40919

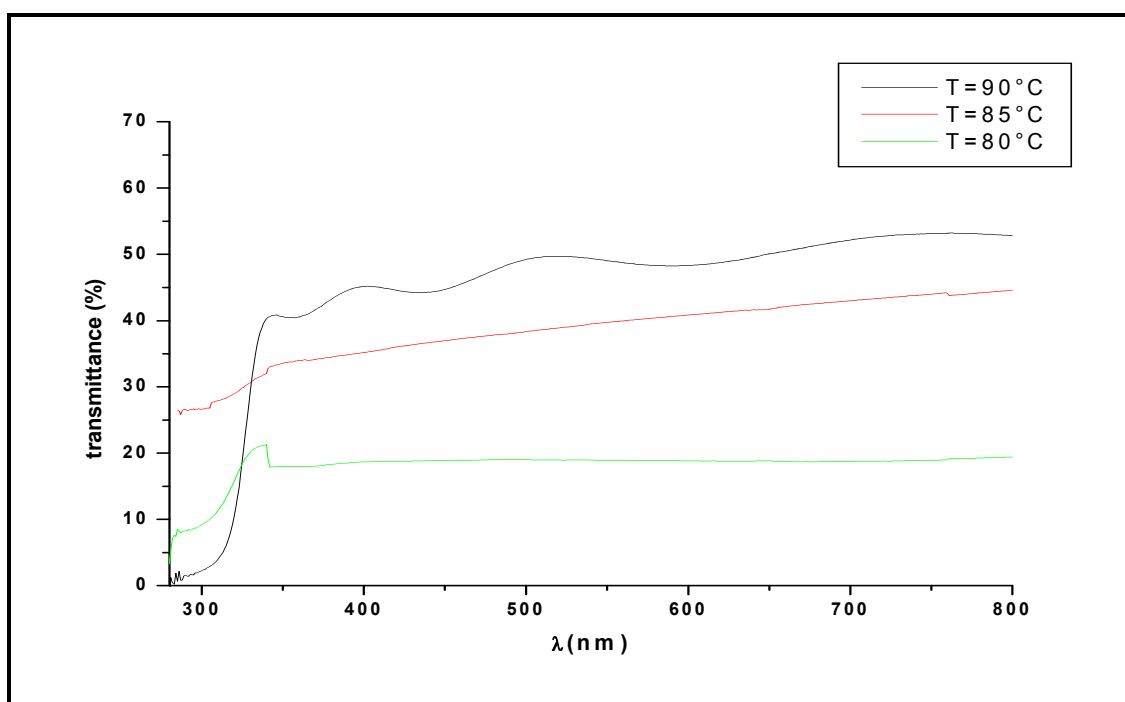
### III.3.ETUDES DES PROPRIETES OPTIQUES

#### III.3.1.La transmittance

Les spectres obtenus représentent l'évolution de la transmittance en fonction de la longueur d'onde. La transmittance (%), est défini comme étant le rapport de l'intensité lumineuse transmise ( $I$ ) à l'intensité lumineuse incidente ( $I_0$ ) [3,30].

##### a. Influence de la température sur la transmittance des couches minces de ZnS

Pour suivre l'influence de la température sur la transmission des couches minces, nous avons réalisé des dépôts à un pH=13 pendant 4h à des différentes températures. L'évolution de la transmission de ces couches minces avec la température de dépôt est présentée sur la figure 35.



**Fig.35.** Spectres de transmittance en fonction de la longueur d'onde des films préparés avec un pH=13 pendant 4h à différentes températures de déposition (80, 85, 90°C).

Pour des longueurs d'ondes inférieures à 350 nm, nous observons une augmentation brusque de la transmittance, surtout pour l'échantillon préparé à 90°C. Ce

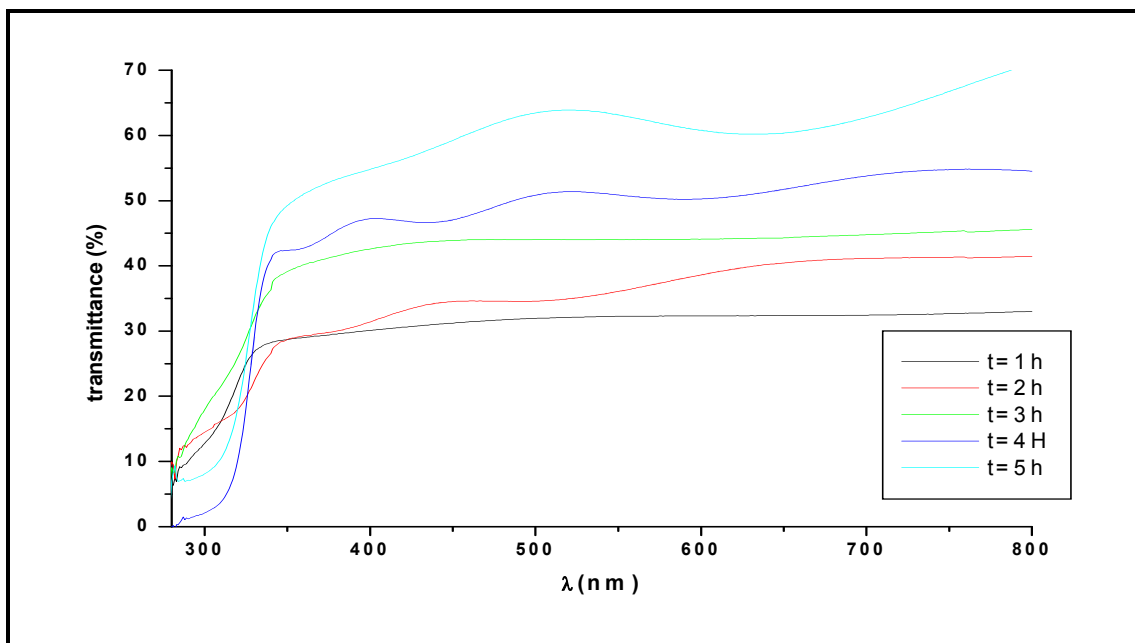
domaine correspond à l'absorption fondamentale. Entre 350 et 800 nm, la transmittance varie entre 20% et 55%. Le meilleur résultat est obtenu aussi pour le dépôt préparé à 90°C (T=60%). La courbe de ce dernier échantillon montre des franges d'interférences sous forme d'ondulations et qui sont caractéristiques d'un dépôt homogène.

Nous avons conclu que la transmittance des couches minces élaborées augmente avec l'augmentation de la température de déposition.

### b. Influence du temps de déposition sur les propriétés optiques des couches minces de Zns

Afin de suivre l'évolution de la transmission des couches minces élaborées avec le temps de dépôt, nous avons réalisé des dépôts à 90°C avec un pH=1,3 pendant différents temps de pose. Cette évolution est représentée par l'ensemble des spectres de la figure 36.

Dans le domaine de longueurs d'ondes inférieur à 300 nm nous observons une forte absorption. Entre 300 et 350 nm, les courbes augmentent brusquement. Pour des longueurs d'ondes situées entre 350 et 800 nm, la transmittance varie entre 30% et 70%.



**Fig.36.** Spectres de transmittance en fonction de la longueur d'onde des films préparés à 90°C avec un pH=1,3 pendant différents temps de pose (1, 2, 3, 4, 5h).



## CHAPITRE III

Nous remarquons que les spectres présentés par les échantillons préparés pendant 2, 4, 5h possèdent des franges d'interférences caractérisées, ondulations des courbes, caractérisent un bon dépôt. La transmittance augmente avec le temps de dépôt. La meilleure valeur de la transmittance est obtenue à  $t=5h$ , par contre la couche mince la plus homogène est obtenue après 4h de pose.

### c. Influence du pH de la solution sur les propriétés des couches minces de ZnS

Afin de suivre l'influence du pH sur la transmission des couches minces. On a préparé deux dépôts à  $90^{\circ}C$  pendant 4h, l'un à  $pH=13$  et l'autre à  $pH=12,8$ .

La figure 37 montre les spectres de transmittance en fonction des longueurs d'onde obtenus pour ces échantillons.

Les courbes ont même allure que celles obtenues précédemment. Le maximum de la transmittance est d'environ 50 % pour les deux dépôts. Ces dépôts sont homogènes, mais le meilleur est obtenu à  $pH=12,8$ .

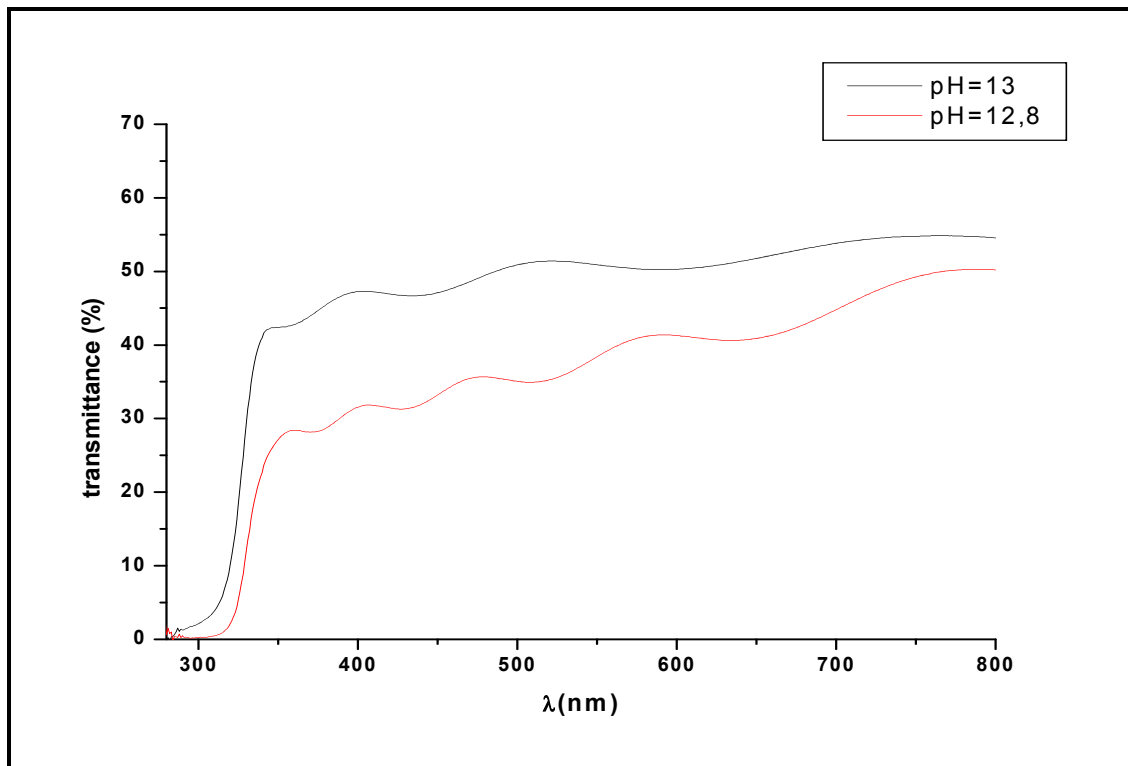


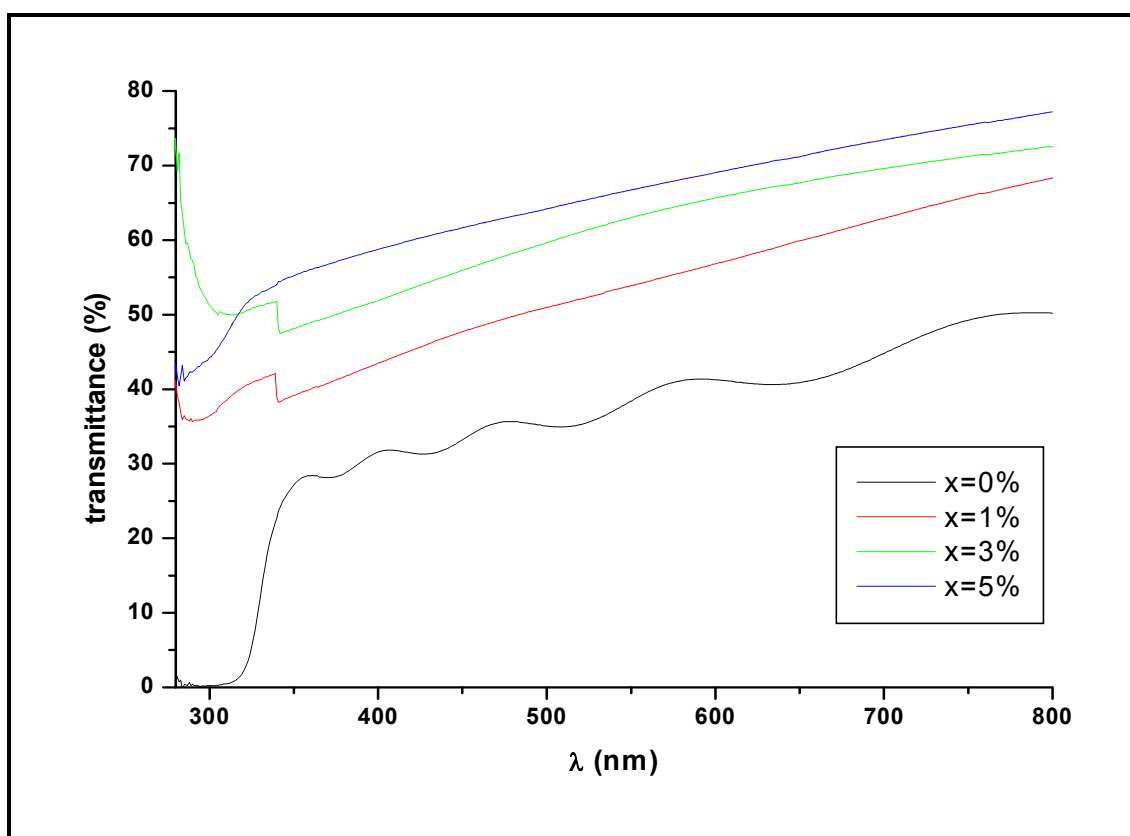
Fig.37.Spectres de transmittance en fonction de la longueur d'onde de deux films préparés à  $90^{\circ}C$  pendant 4h, l'un à  $pH=13$  et l'autre à  $pH=12,8$ .

### d. Influence du dopant (Cu) sur les propriétés des couches minces de ZnS

Dans le but d'étudier l'influence du dopage sur les propriétés optiques et conductrices de nos échantillons, plusieurs solutions ont été préparées avec différentes concentrations de cuivre ( $x= 1, 3$  et  $5\%$ ).

Les courbes de la transmittance en fonction de la longueur d'onde pour ces compositions sont données sur la figure 38. On remarque que le dopage améliore les propriétés optiques du matériau, on passe de  $T=40\%$  ( $x=0\%$ ) à  $T=70\%$  ( $x=5\%$ ).

Lorsque la couche mince est épaisse et le dépôt homogène, nous constatons des réflexions multiples de la lumière qui se font entre la surface inférieure en contact avec le substrat et la surface libre de la couche. Il en résulte dans le spectre de transmission des franges d'interférences avec des minima et des maxima, qui varient en fonction de la longueur d'onde. Ces résultats concordent avec ceux obtenus par d'autres auteurs [4, 40,64, 72,73].



**Fig.38.** Spectres de transmittance en fonction de la longueur d'onde des films préparés à  $90^{\circ}\text{C}$  pendant 4h avec un  $\text{pH}= 12,8$  et différentes concentrations de dopant (Cu) ( $x= 0, 1, 3$  et  $5\%$ ).

### III.3.2. Calcul de l'indice de réfraction et de l'épaisseur de des couches minces

Le calcul de l'épaisseur et de l'indice de réfraction se fait à partir des courbes expérimentales en appliquant les lois suivantes [64]:

\*Pour l'indice de réfraction

$$n = \frac{\sqrt{1 - T_{\min}}}{\sqrt{1 - T_{\max}}}$$

Où :

$n$  : indice de réfraction de la couche étudiée.

$n_0$  : indice de réfraction de l'air ( $n_0=1$ ).

$n_2$  : indice de réfraction du verre ( $n_2=1,5$ ).

$T_{\min}$  : transmittance du minima (déterminée à l'aide de logiciel Origin6).

\*Pour l'épaisseur

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

Où :

$d$  : épaisseur de la couche mince étudiée (nm).

$n$  : indice de réfraction de la couche étudiée.

$m$  : constante ( $m=1$ ).

$\lambda$  : longueur d'onde correspondante à la transmittance minima déterminé (nm).

### III.3.3. Détermination de l'énergie du gap

L'énergie du gap  $E_g$  est relié au coefficient d'absorption  $\alpha$  par :

$$\alpha = \frac{h\nu - E_g}{h\nu}$$

Où :

$\alpha$  : le coefficient d'absorption  $\alpha = -\ln I/I_0$ .

$B$  : constante ( $B=1$ ).

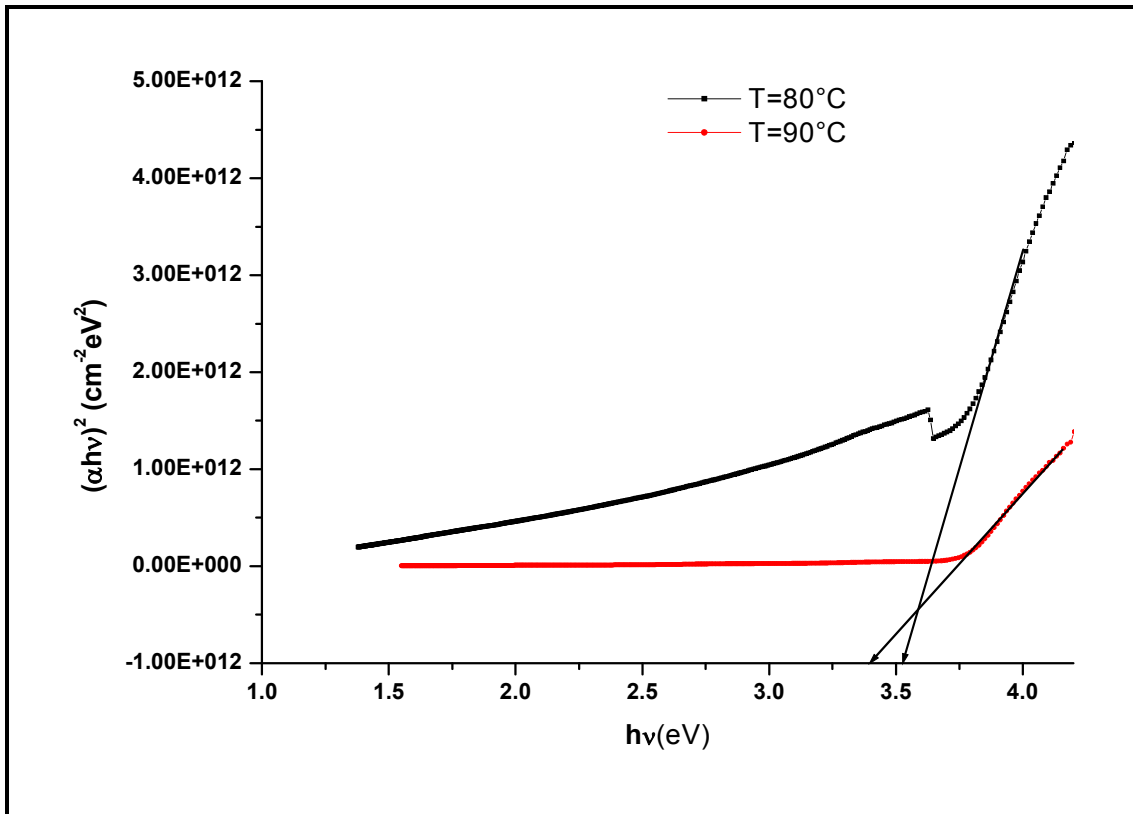
$h\nu$  : l'énergie d'un photon.

$E_g$  : énergie du gap.

## CHAPITRE III

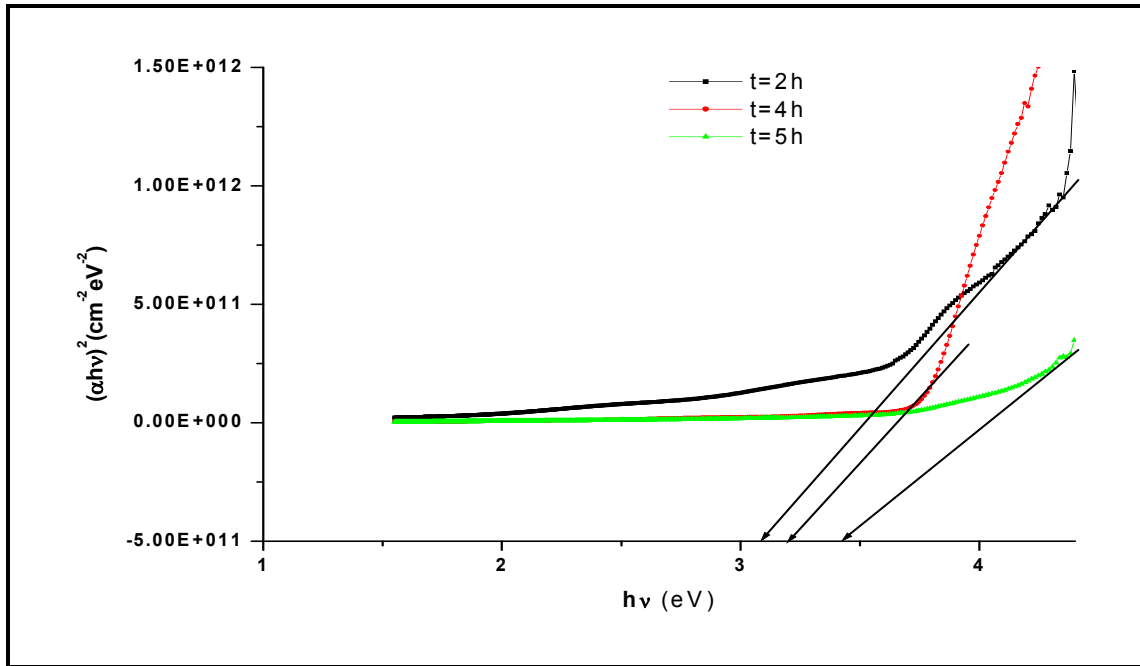
A partir de la courbe de variation de  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  en fonction de l'énergie d'un photon  $E=h\nu$ , on peut déduire le gap d'énergie. Elle est déduite de la pente de la courbe  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  en fonction de  $h\nu$ .

La valeur de  $E_g$  peut être obtenue expérimentalement en extrapolant à  $\alpha = 0$ , les droites donnant  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  en fonction de  $h\nu$ . Comme le montre la figure 39.

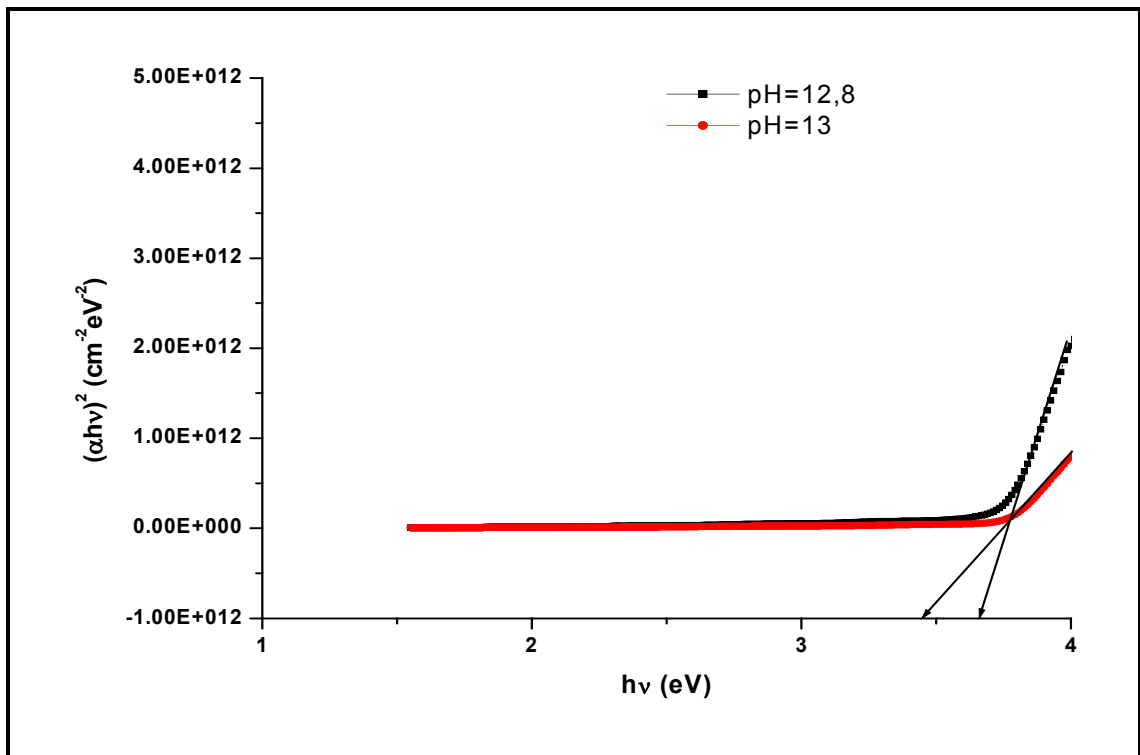


**Fig.39.** courbe de  $(\alpha h\nu)^{1/2} = f(h\nu)$  pour les échantillons préparés à un  $\text{pH}=13$  pendant 4h à des différentes températures.

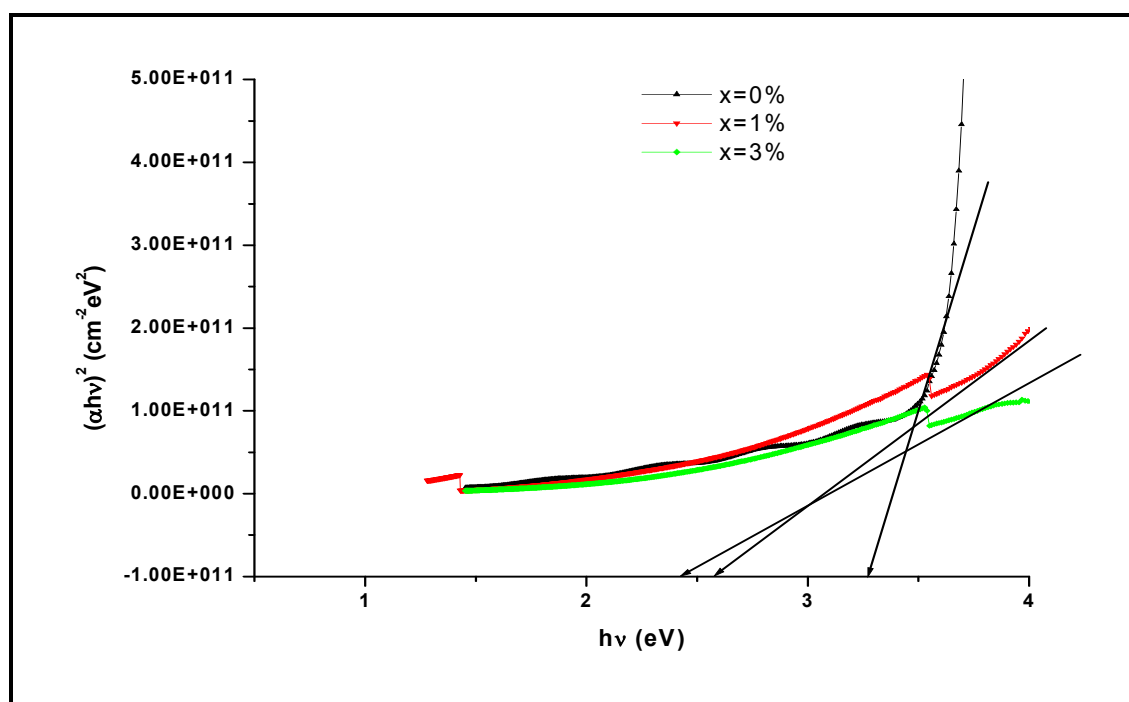
### CHAPITRE III



**Fig.40.** Courbe de  $(\alpha h\nu)^{1/2} = f(h\nu)$  pour les échantillons préparés à 90°C avec un pH=1.3 pendant différents temps de pose (2, 4, 5h).



**Fig.41.** Courbe de  $(\alpha h\nu)^{1/2} = f(h\nu)$  pour les échantillons préparés à 90°C pendant 4h, l'un à pH= 13 et l'autre à pH= 12,8.



**Fig.42.** Courbe de  $(\alpha hv)^2 = f(hv)$  pour les échantillons préparés à 90°C pendant 4h, l'un à pH= 13 et l'autre à pH= 12,8.

Dans les tableaux 8, 9, 10 et 11, nous avons regroupées les indices de réfractons, les épaisseurs, les transmittances et l'énergie du gap calculées à partir des spectres de transmissions des couches minces de ZnS préparées sous différentes conditions.

**Tableau 8.** Variation de l'indice de réfraction, de l'épaisseur, de transmittance et de l'énergie du gap en fonction de la température de déposition pour les échantillons préparés à un pH=13 pendant 4h.

pH de la solution	Temps de déposition (h)	Température de déposition (°C)	Indice de réfraction	Epaisseur (nm)	Transmittance (%)	Energie de gap (eV)
13	4	80	5,450	49,084	21,361	3,534
		90	3,027	54,535	53,138	3,394

### CHAPITRE III

**Tableau 9.** Variation de l'indice de réfraction, de l'épaisseur, de transmittance et d'énergie de gap en fonction du temps de déposition pour les échantillons préparés à T=90°C et un pH=13.

pH de la solution	Température de déposition (°C)	Temps de déposition (h)	Indice de réfraction	Epaisseur (nm)	Transmittance (%)	Energie du gap (eV)
13	90	2	3,776	94,423	41,661	3,083
		3	3,027	146,535	54,769	3,204
		5	3,027	184,155	70,118	3,422

**Tableau 10.** Variation de l'indice de réfraction, de l'épaisseur, de transmittance et d'énergie de gap en fonction de pH de la solution pour les échantillons préparés à T=90°C pendant 4h.

Température de déposition (°C)	Temps de déposition (h)	pH de la solution	Indice de réfraction	Epaisseur (nm)	Transmittance (%)	Energie du gap (eV)
90	4	12,8	2,496	150,354	50,250	3,280
		13	3,027	146,535	54,830	3,448

**Tableau 11.** Variation de l'indice de réfraction, de l'épaisseur, de transmittance et d'énergie de gap en fonction de la concentration du dopant pour les échantillons préparés à T=90°C, un pH=13 et t=4h.

Température de déposition (°C)	Temps de déposition (h)	pH de la solution	Concentration du dopant Cu (%)	Indice de réfraction	Epaisseur (nm)	Transmittance (%)	Energie du gap (eV)
90	4	12,8	0	2,496	150,354	50,250	3,280
			1	2,383	92,141	68,433	2,581
			3	3,061	83,672	72,453	2,438

### CHAPITRE III

---

Les valeurs des différents tableaux nous permettent de dire que l'indice de réfraction est inversement proportionnel à l'épaisseur des couches déposées et du temps de pose.

Par contre l'énergie du gap varie proportionnellement à l'épaisseur des couches déposées et du temps de pose, la meilleure valeur est obtenue pour l'échantillon déposé pendant 4h, à la température de 90°C et pH=12,8.

La meilleure valeur de transmittance (T=70%) est obtenue pour l'échantillon déposé pendant 5h, à la température de 90°C et pH=13. Par contre pour les couches minces dopées la meilleure valeur (T=80%) a été trouvée pour l'échantillon à x=5% de Cu, à la même température, pour un temps de pose de 4h et pH=12,8.

La meilleure valeur de transmittance (T=70%) est obtenue pour l'échantillon déposé pendant 5h, à la température de 90°C et pH=13. Par contre pour les couches minces dopées la meilleure valeur (T=80%) a été trouvée pour l'échantillon à x=5% de Cu, à la même température, pour un temps de pose de 4h et pH=12,8.



## CONCLUSION

---

Ce travail avait pour objectif la déposition des couches minces semi-conductrices sur des substrats de verre par la technique de déposition bain chimique (CBD). Certains facteurs ont été optimisés (pH, température et temps de dépôt) pour améliorer la qualité et les propriétés des couches minces. Le dopage nous a permis d'améliorer la qualité des couches minces et de diminuer la taille des grains.

La caractérisation de nos composés a été effectuée par analyse radiocristallographique (DRX) et par microscopie électronique à balayage afin de vérifier la cristallinité des échantillons, déterminer les phases en présence et la taille des grains. Les propriétés optiques des échantillons ont été déterminées par spectroscopie UV-visible, pour déterminer l'indice de réfraction et le gap. L'analyse par spectroscopie Infra-Rouge nous a permis de déterminer les groupements présents dans les différents composés.

La diffraction des rayons X a montré que le ZnS apparaît à partir d'une température de 85°C avec un temps de pose de 4 heures. A 90°C, l'analyse DRX montre du ZnS pur de structure sphalérite cubique. Les couches minces déposées pendant 1, 2 et 3 heures montrent une seule phase identifiée comme du ZnO de structure würtzite (hexagonale). L'utilisation d'un bouchon pour fermer le bûcher, nous a permis d'éviter l'oxydation du zinc par l'oxygène de l'air et d'améliorer la qualité des couches minces.

La préparation des couches minces de ZnS dopées par le cuivre à plusieurs concentrations (1, 3, 5%) a été réalisée avec les conditions optimums d'élaboration du ZnS ( $T=90^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{pH}=12,8$  et  $t=4\text{h}$ ). L'analyse DRX nous permet de confirmer la formation des solutions solide de substitution ZnS-Cu. La taille des grains de nos échantillons est nanométrique (7-50nm).

La spectroscopie UV-visible nous a donnée des valeurs de transmittance comprises entre 40% et 70%. Cette dernière valeur est obtenue pour le dépôt effectué à  $t=5\text{h}$ ,  $\text{pH}=13$  et  $T=90^{\circ}\text{C}$ , et pour le dopage à  $x=5\%$  de Cu.

L'indice de réfraction est inversement proportionnel à l'épaisseur des couches déposées et du temps de pose. par contre, l'énergie de gap augmente avec le temps et l'épaisseur de la couche.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

---

- [1] L.Smart, E.Moor, Introduction à la chimie du solide, ed.MASSON, Paris (1997).
- [2] M.B. Rahmani, S. H. Keshmiri, M. Shafiei, K. Latham, W. Wlodarski, J. du Plessis, K. Kalantar-Zadeh, Transition from n-to p-Type of Spray Pyrolysis Deposited Cu Doped ZnO Thin Films for NO<sub>2</sub> Sensing, *SENSOR LETTERS*, 7(2009)1–8.
- [3] J.M.HAUSSONNE, Céramiques pour l'électronique et l'électrotechnique, ed.presses polytechniques et universitaire Romandes, Lausanne (2002).
- [4] Z.Imei, X.Uzhi, L.Ianfeng, Study on ZnS thin films prepared by chemical bath deposition, *Journal of Environmental Sciences Supplement* (2009) S76–S79.
- [5] S.Durand, P. bugnet, J.Deforget, D. Batailler, Application de la pulvérisation cathodique réactive à la fabrication de CdS photosensible, *thin solids films*, 11(1972)237.
- [6] M.Stafe, C.Negutu, N.N.Puscas, I. M. Popescu, pulsed laser ablation of solids, *Romanian Reports in Physics*, 62(2010)758.
- [7] A.U.Ubale, V.S.Sangawar and D.K.Kulkarni, Size dependent optical characteristics of chemically deposited nanostructured ZnS thin films, *Bull. Mater. Sci.*,30(2007)147.
- [8] Z.ghiasi, R.sahraei, Optical properties of Nanocrystalline ZnS:Cu Thin Films prepared by Chemical Bath Deposition Method, *Proceedings of the 4th International Conference on Nanostructures (ICNS4)* (2012).
- [9] G.Nabiyouni, R.Sahraei, M.Toghiany, M. H. Majles Ara, K. Hedayati, preparation and characterization of nano-structured zns thin films grown on glass and n-type si substrates using a new chemical bath deposition technique, *Rev.Adv. Mater.Sci.* 27(2011) 52-57.
- [10] M.ICAUD, O.Witschger, les nanomatériaux, rapport, Institut national de recherche et de sécurité (inrs), 2012.
- [11] J.M.Lehn, Les nanotechnologies, ed.Stedi media ; France (2003) .
- [12] A.Nouailhat, Introduction aux nanosciences et aux nanotechnologies, ed.Lavoisier, Paris (2006).
- [13] B.B.Vincent, Les politiques des nanotechnologies, ed. Charles Léopold Mayer, France (1995).

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

---

- [14] E.Gaffet , F.Cansell , Y.Champion, N.Herlin-Boime , F.Tardif, C.Mandin , E.Thybaud, O.Le Bihan, O.Aguerre-Chariol, J.P.Morin, J.Boczkovski , S.Lanone , Les nanomatériaux : effets sur la santé de l'homme et sur l'environnement, RAPPORT, agence française de sécurité sanitaire de l'environnement et du travail, France (2006).
- [15] R.Bachelet, Couches minces d'oxydes élaborées par voie sol-gel, épitaxiées et nanostructurées par traitements thermiques post-dépôt, thèse de magister, université de Limoges(2006)
- [16] O.Daranfad, Elaboration et caractérisation des couches minces de Sulfure de Zinc préparées par spray ultrasonique. , mémoire de magister, université Mentouri-Constantine.
- [17] A.Mosbah, Elaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde de zinc, thèse de doctorat, université Mentouri-Constantine(2009).
- [18] H.moualkia, Elaboration et Caractérisation de Couches Minces de Sulfure de Cadmium (CdS), thèse de doctorat, université Mentouri-Constantine (2010).
- [19] F.Ynineb, Contribution à l'élaboration de couches minces d'Oxydes Transparents Conducteurs (TCO), mémoire de magister, université Mentouri-Constantine (2010).
- [20] M.Khechba, Caractérisation de la réaction interfaciale entre une couche mince de tungstène et un substrat d'acier, mémoire de magister, université Mentouri-Constantine (2008).
- [21] B.M.Dekoven, P.R.Word, R.E.Weiss, D.J. Christie, R. A. Csholl, W. D.Sproul, F. Tomasel, A. Andres, Carbon thin film deposition using heigh power pulsed magnetron sputtering, Society of vacuum coaters,46(2003)737.
- [22] T.Guerfi, Effet des substitutions dans les nouveaux matériaux supraconducteurs : cas particulier des couches minces à base de thallium, thèse de doctorat, université Mentouri Constantine (2010).
- [23] M.Daamouche, Mise au point d'une technique d'élaboration des couches minces métalliques par voie électrochimique, mémoire de magister, université de Batna (2009).
- [24] S.Abed, Elaboration et Caractérisation de Couches minces d'Oxyde de Zinc Obtenues par Spray Pyrolyse, Mémoire de magister, université Mentouri Constantine.
- [25] S.Laghrib, H.A.Adnani, D. Abdi, J.M. Pelletier, Elaboration et étude des couches minces de SnO2obtenu par évaporation sous vide et recuites sous oxygène, Revue des Energies Renouvelables, 10 (2007) 357.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

---

- [26] H.Fiad, Etude de l'influence de l'orientation du silicium des recuits thermiques sur la formation de Siliciures de nickel», mémoire de magistère, université Mentouri Constantine (2009).
- [27] A.S.Loïr, Élaboration de couches minces de carbone par ablation laser femto seconde pour application aux biomatériaux implantables, thèse de doctorat, université Jean Monnet de Saint-Etienne (2004).
- [28] I.Ozerov, A.V.Bulgakov, D.Nelson, R.Castell, M.Sentis et W.Marine, Ablation de ZnO par laser UV (193 nm) : Nano-agrégats en phase gazeuse, *Journal de Physique* **108** (2003) 37.
- [29] [www.e-campus.uvsq.fr/claroline/.../download.php?url...true...MATEC](http://www.e-campus.uvsq.fr/claroline/.../download.php?url...true...MATEC) techniques de dépôt ; master MATEC-CEDER 2006 ; M.-A. Pinault.
- [30] M.Attallah, Elaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde de silicium, obtenues par voie sol-gel, mémoire de magister, université Mentouri Constantine (2010).
- [31] M.Madani, réalisation des couches antireflets dans les cellules solaires a couches minces, thèse de doctorat, université Abou-Bakr belkaid de Tlemcen (2006).
- [32] H.Benelmadjat, Elaboration et caractérisation des composites dopés par des agrégats nanométriques de semi conducteurs, mémoire de magister, université Mentouri-Constantine (2007).
- [33] D.Lincot, G.Hodes, Reviw of histoty and present trends in chemical bath deposition of thin solid films and structur, *electrochemical society*, 32(2003)1
- [34] H.Moualkia, Elaboration et Caractérisation de Couches Minces de Sulfure de Cadmium (CdS), thèse de doctorat, universite Mentouri Constantine(2010).
- [35] S.M.Pawar, Bd metal chalcogenide and metal oxide thin films, *Current Applied Physics* 11 (2011) 117.
- [36] A.Xiao, J.Yang, W.Zhang, Hierarchically porous-structured nickel oxide film prepared by chemical bath deposition through polystyrene spheres template, *J Porous Mater*,17(2010) 283.
- [37] F.khenatcha, Étude des couches minces du trioxyde de bismuth Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> élaborées par la technique de pulvérisation chimique, mémoire de magister, Ecole Normale Supérieure de l'Enseignement Technologique d'Oran ( 2011).

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

---

- [38] G.Nabiyouni, R.Sahraei, M.Toghiany, M.H.Majles Ara, K.Hedayati, Preparation and characterization of nano-structured zns thin films grown on glass and n-type si substrates using a new chemical bath deposition technique, 27(2011) 52.
- [39] S.Hariech, Elaboration et caractérisation des couches minces de sulfure de cadmium(CdS) préparées par bain chimique (CBD ), mémoire de magister, université Mentouri Constantine (2009).
- [40] F.Gode, C.Gumus, M.Zor, investigations on the physical properties of the polycrystalline ZnS thin films deposited by the chemical bath deposition method, journal of crystal growth , 299(2007)136.
- [41] N.Gopakumar, P.S.Anjana, P.K.Vidyadharan Pillai, Chemical bath deposition and characterization of CdSe thin films for optoelectronic applications, J Mater Sci, 45(2010) 6653.
- [42] A.Akkari, C.Guasch, M.Castagne, N.Kamoun, Optical study of zinc blend SnS and cubic  $\text{In}_2\text{S}_3$ :Al thin films prepared by chemical bath deposition, J Mater Sci, 46 (2011) 6285.
- [43] C.Ngo, H.Ngo, Les semi conducteurs de l'électron aux dispositifs, ed., France (2005).
- [44] A.Souici, Étude des propriétés optiques et structurales de nanoparticules de ZnS et PbS induites par radiolyse, mémoire de magister, université Mentouri Constantine (2009).
- [45] P.N.Favennec. Technologies pour les composants à semiconducteurs, ed. Masson, France(1996).
- [46] K.Djebli, Etude des caractéristiques structurales et optiques des nanoparticules de ZnS encagées dans la zéolithe y, mémoire de magister, université Mentouri Constantine (2011).
- [47] A.Abdelali, Rôle du rayonnement dans l'élaboration et l'étude de nano agrégats semi conducteurs de ZnS, mémoire de magister, université Mentouri Constantine.
- [48] C.Kittel, physique de l'état solide, ed. Masson, France(2007).
- [49] L.Smart, E. Moore, Introduction à la chimie du solide, ed. Masson, France(1997).
- [50] J.J.Rousseau, cristallographie géométrique et radiocristallographie, ed.Dunod, France(2000).
- [51] X.Fang, T.Zhai, U.Gautam, L.Li, L.Wu, Y.Bando, D.Golberg, ZnS nanostructures: From synthesis to applications, Progress in Materials Science 56 (2011) 175.
- [52] O.Daranfad, Elaboration et caractérisation des couches minces de sulfure de zinc préparées par spray ultrasonique, mémoire de magister, université Mentouri Constantine.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

---

- [53] J.P.Borah, K.C.Sarma, Optical and Optoelectronic Properties of ZnS Nanostructured Thin Film, *acta physica polonica A*, 114 (2008)713.
- [54] M.Wang, Q.Zhang, W.Hao, Z.X.Sun, Surface stoichiometry of zinc sulfide and its effect on the adsorption behaviors of xanthate, *Chemistry Central Journal*, 5 (2011)73.
- [55] P.Borah , J.Yoti, J.Barman, K.C.Sarma, Structural and optical properties of ZnS nanoparticles, *Chalcogenide Letters*, 5( 2008) 201.
- [56] J.Barraud, M.J.Wyart, M.J.André. Thomas, principe de radiocristallographie, ed. Masson et C<sup>ie</sup>, France(1960).
- [57] F.Rouessac, A.Rouessac, *Analyse chimique ;Dunod, France(2009)*.
- [58] R.Guinebretière, *diffraction des rayons X sur échantillons polycristallins instrumentation et étude de la microstructure*, ed. Lavoisier, France(2006).
- [59] J.L.Martin, A.George, *Caractérisation expérimentale des matériaux II*, ed.presses polytechniques et universitaire romandes,Lausanne(1998).
- [60] J.L.Martin, A. George, *caractérisation expérimental des matériaux*, presses polytechnique et universitaires roumandes CH-1015, Lausane(1998).
- [61] Skoog, Holler, Nieman, *principes d'analyse instrumentale*, Boeck Université, Bruxelles, (2003).
- [62] E. Biémont, *Spectroscopie moléculaire*,ed. de boeck, Belgique(2008).
- [63] M. Sreemany, S. Sen, *Materials Chemistry and Physics* 83(2004) 169-177.
- [64] D. A. Skoog, F. J. Holler, T. A. Nieman,*Principe d'analyse instrumentale*, ed. de beck, Espagne(2003).
- [65] B.F. Mentzen, *spectroscopie infrarouge et RAMAN*,ed. Masson et C , France(1974).
- [66] R.Poilblanc, F.Crasnier, *spectroscopie infrarouge et RAMAN*,ed. EDP sciences, France(2006).
- [67]Swanson, Fuyat., **2**, (1953) 25,( fiche ASTM) de code 00-005-0664
- [68]Schulz, H., Thiemann, K.H., **32**, (1979) , 783 ,( fiche ASTM) de code 01-076-0704
- [69] Aminoff., **58**, (1923) , 205 ,( fiche ASTM) de code 00-003-0579

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

---

[70] Hanawalt. et al., **10**, (1938) , 475 ,( fiche ASTM) de code 00-001-1130566

[71] Swanson, Fuyat., **II**, (1953), 16 ,( fiche ASTM) de code 00-005-0566

[72]B. Bhaskarjyoti, P.K. Kalita, Structural and Optical Properties of ZnS:Cu Transparent Nanosheets, Research Journal of Physical Sciences, 1(2013)2.

[73] A.Akkari, C.Guasch, M.Castagne, N.K.Turki, Optical study of zinc blend SnS and cubic In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>: Al thin films prepared by chemical bath deposition, J Mater Sci 46(2011) 6285–6292.

[74] S. Ummartyotin a, N. Bunnak a, J. Juntaro b, M. Sain b, H. Manuspiya a, Synthesis and luminescence properties of ZnS and metal (Mn, Cu)-doped-ZnSceramic powder, Solid State Sciences 14 (2012) 299e304.