



## Mémoire de Master

Présenté par :

-Melouk Imad Eddine

-Ouadi Chabane

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

*Spécialité : Chimie des matériaux*

### **Thème :**

Etude comparative des propriétés de couches minces de nanoparticules de ZnS synthétisées par la méthode sol-gel et déposées par les techniques dip coating et spin coating

Soutenu le : 04/07/2022

Devant le jury composé de :

Nom & Prénom	Département d'affiliation	Qualité
Mme Touati Djahida	Chimie	Président
Mr Souici Abdelhafid	Physique	Examineur
Mr Mezouk Hamid	Physique	Encadrant

2021-2022

# *Remerciements*

Nous tenons à remercier particulièrement:

- Monsieur H. Merzouk, maitre de conférences à l'université A.Mira de Béjaia pour avoir accepté d'encadrer ce mémoire de master, nous avoir guidé patiemment, orienté, aidé et encouragé dans ce travail d'initiation à la recherche en masterII de chimie des matériaux. nos remerciements à
- Madame Touati, cheffe de l'équipe photonique du laboratoire de génie de l'environnement, pour nous avoir acceptés dans son équipe.
- Mademoiselle Hamdi, doctorante, pour sa disponibilité et son aide précieuse à l'utilisation du spin-coater.
- Mademoiselle Tounsi, doctorante, pour sa disponibilité et son aide précieuse à l'utilisation du dip-coater.
- L'ingénieure du labo, pour son amabilité et disponibilité.

Que

- Madame Touati, professeure chercheuse, à l'université A.Mira, soit remerciée pour avoir accepté de présider le jury de soutenance de ce mémoire
- Monsieur Souici Abdelhafid, professeur chercheur à l'université A. Mira, soit remercié pour avoir accepté d'être membre du jury.

A nos chers parents. Nos précieuses familles et tous nos amis, Merci.

# *Dédicaces*

*Je dédie ce travail à:*

*Ma mère, ma très chère, Kenouche Hadda, qui m'a de tout temps  
prodigué amour et tendresse, et dont je lui serais toujours redevable, du  
moins je le souhaite et l'espère ardemment. Tous ses sacrifices, soins et  
affection, n'ont pas été vains. J'espère qu'elle se fera fière de ce qu'est  
devenue son fils maintenant.*

*Ma grande mère , djohare*

*Mes soeurs, Djahida, Dalal*

*Mes frères, Hichame, Mohamed (Nassime)*

*Mes Amies ,Amine, Aymne, Ilyes, Yakoub ,Khaled, Mohamed, issam*

*hacen, Ali, ,Amel.nt ,Sara*



*Imad eddine*

# *Dédicaces*

Je dédie ce modeste travail

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

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

A tous mes amis.

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

*Chabane*

# Sommaire

Liste des figures	
Liste des tableaux	
Introduction générale.....	1

## Chapitre I: introduction aux nanomatériaux

I.1. Définitions .....	3
I.2. Histoire de la nanotechnologie .....	4
I.3. Différents types de nanomatériaux .....	6
I.3.1. Matériaux nano-chargé ou nano-renforcés .....	6
I.3.2. Les matériaux nano-structurés en surface .....	7
I.3.3. Les matériaux nano-structurés en volume .....	8
I.4. Propriétés des nanomatériaux .....	9
I.4.1. Propriétés mécaniques .....	9
I.4.2. Propriétés optiques .....	10
I.4.3. Propriétés thermiques .....	10
I.4.4. Propriétés magnétiques .....	11
I.4.5. Propriétés de barrière .....	11
I.4.6. Propriétés catalytiques .....	12
I.4.7. Propriétés électriques .....	12
I.5. Les procédés de fabrication des nanomatériaux .....	12
I.5.1. Élaboration par voie chimique .....	14
• <i>Les réactions en phase vapeur</i> .....	14
• <i>Les réactions en milieu liquide</i> .....	14
I.5.2. Élaboration par voie physique .....	15
I.5.3. Elaboration par voie mécanique .....	15
• <i>Mécanosynthèse</i> .....	15
• <i>Consolidation et densification</i> .....	16
I.6. Application des nanomatériaux .....	16
• <i>Apport d'une fonction autonettoyante ou antiadhésive de surface</i> .....	16
• <i>Augmentation de la dureté</i> .....	16
• <i>Énergie</i> .....	17
• <i>Amélioration de la qualité des textiles</i> .....	17
• <i>Peintures et vernis</i> .....	17
• <i>Absorption des rayons ultraviolets</i> .....	17

• <i>Utilisation thérapeutiques</i> .....	17
• <i>Réduction de l'inflammabilité</i> .....	18
<b>I.7. Conclusion</b> .....	18

## **Chapitre II: Technique d'élaboration et de caractérisation des couches minces**

<b>II.1. Notion de couches minces</b> .....	19
<b>II.2. Principe de dépôt de couches minces</b> .....	20
<b>II.3. Mécanisme de croissance des couches minces</b> .....	21
<b>II.3.1. La nucléation</b> .....	22
<b>II.3.2. La coalescence</b> .....	22
<b>II.3.3. la croissance</b> .....	22
<b>II.4. Techniques d'élaboration des couches minces</b> .....	23
<b>II.4.1. Les méthodes physiques</b> .....	24
<i>Les méthodes de dépôt physiques en phase vapeur (PVD)</i> .....	24
<b>II.4.2. Les méthodes chimiques</b> .....	29
a. <i>Techniques de dépôt chimiques en phase vapeur (CVD)</i> .....	29
b. <i>Techniques de dépôt chimique en phase liquide</i> .....	31
<b>II.5. Techniques de caractérisations des couches minces</b> .....	37
<b>II.5.1. Diffraction des rayons X</b> .....	37
<b>II.5.2. Microscopie électronique à balayage MEB</b> .....	39
<b>II.5.3. Spectroscopie infrarouge</b> .....	40
<i>Principe de la technique</i> .....	40
<i>Principe de fonctionnement du spectrophotomètre</i> .....	41
<b>II.5.4. Spectroscopie UV-visible</b> .....	41
<i>Principe de la technique</i> .....	42

## **Chapitre III: Propriétés physique de sulfure de zinc et ses applications**

<b>III.1. Différentes classes de semi-conducteurs</b> .....	44
<b>III.2. Les semi-conducteurs II-VI</b> .....	45
<b>III.2.1. Structure Blende</b> .....	45
<b>III.2.2. Structure wurtzite</b> .....	46
<b>III.3. Propriétés des constituants élémentaires des composés II-VI</b> .....	47
<b>III.3.1. Propriétés physiques et physico-chimiques des composés II-VI</b> .....	47
<b>III.4. Le sulfure de Zinc</b> .....	48
<b>III.4.1. Structure des bandes</b> .....	48

III.4.2. Les principaux avantages de ZnS .....	48
III.3.4. Propriétés générales de ZnS .....	48
a. Propriétés cristallographiques.....	48
a. Propriétés thermodynamiques du sulfure de zinc .....	50
b. Propriétés optiques de ZnS .....	50
c. Propriétés électriques de ZnS.....	51
III.4.4. Différent type de défauts dans le ZnS .....	52
III.4.5. Les applications de ZnS .....	52

## Chapitre IV : Procédés expérimentaux

Introduction .....	53
IV.1. PROCÈDES DE DÉPÔT .....	53
IV.1.1. Choix des substrats .....	53
IV.1.2. Lavage des substrats .....	53
IV.1.3. Éléments chimiques impliqués dans la formation de solutions .....	54
IV.1.4. Préparation des solutions et Protocole expérimental .....	55
IV.2. Technique de dépôt .....	57
IV.2.1-Spin-coating .....	57
IV.2.2-Dip-coating .....	58
IV.3. Traitements thermiques des couches minces .....	59
IV.4. Méthodes expérimentales de caractérisation .....	59
IV.4.1. Caractérisation optiques .....	60
IV.4.1.1. Spectrophotométrie UV-Visible .....	60
IV.4.1.2. Spectroscopie infrarouge par transformation de fourrier (FTIR) .....	60
IV.4.2. Caractérisation structurale .....	61
IV.4.2.1. Diffraction des rayons X (DRX) .....	61

## Chapitre V: Résultats et discussions

V.1. Introduction .....	63
V.2.caractérisations structurales .....	63
V.3. Caractérisations optiques .....	66
V. 3.1. Analyse UV-visible .....	66
V.3.2 Analyse Infrarouge .....	67
V.3.3 Gap optique et épaisseur .....	68
V.3.3.1 Gap optique .....	68
V.3.3.2. épaisseur des couches minces .....	69

<b>V.4.Conclusion</b> .....	75
<b>Conclusion générale</b> .....	75



## Liste des figures

Figure 1:distribution en taille de différents types de particules incluant les nanoparticules [5]... 3	3
Figure 2:Les différents types des nanomatériaux [15]..... 6	6
Figure 3:Polymère renforcé par des nanotubes de carbone [18]..... 7	7
Figure 4:couche formée de billes de silice, déposée sur un support en alumine [20]..... 8	8
Figure 5:NanoParticules d'oxyde de zinc en forme d'étoiles et de pompons pour l'industrie cosmétique [21]..... 8	8
Figure 6:Variation de la dureté du cuivre en fonction de la taille des grains [22]..... 9	9
Figure 7:Spectres d'absorption UV-Vis de ZnS massif et de nanocristaux de ZnS de taille 3.5, 2.5 et 1.8 nm [22] ..... 10	10
Figure 8:Solutions contenant des nanocristaux fluorescents classés par éclairés : en haut, par de la ordre de taille croissante, lumière visible ; en bas, par un rayonnement ultraviolet [5]..... 10	10
Figure 9:Diminution de la température de fusion de nanocristaux de CdS par rapport au cristal massif [27]..... 11	11
Figure 10:Approche ascendante et approche descendante [31] ..... 13	13
Figure 11:Structure des couches minces : (a) théorique, (b) réelle [47] ..... 20	20
Figure 12:Évolution d'une couche mince lors du dépôt [52]..... 23	23
Figure 13: techniques chimiques et physiques d'élaboration des couches minces ..... 24	24
Figure 14:principe de dépôt physique en phase vapeur ..... 24	24
Figure 15: les méthodes de dépôt physique en phase vapeur..... 25	25
Figure 16:principe de l'évaporation thermique par effet joule [56] ..... 26	26
Figure 17:principe de l'évaporation par bombardement d'électron [57] ..... 26	26
Figure 18: Schéma de principe d'ablation laser(PLD) [60]..... 27	27
Figure 19:Schéma de principe d'ablation laser(PLD) [60]..... 28	28
Figure 20: Schéma de principe de la pulvérisation cathodique [65] ..... 29	29
Figure 21:Les sept étapes d'une opération de CVD activée thermiquement [45] ..... 30	30
Figure 22:Schéma du principe de l'électrodéposition [72] ..... 32	32
Figure 23: Les différents types de mise en forme de matériaux obtenus par voie sol - gel ..... 33	33
Figure 24:Dispositif expérimental de dépôt par spin coating [78]..... 33	33
Figure 25:Dépôt de couches minces par dip-coating [79] ..... 34	34
Figure 26:Schéma du principe de spray pyrolyse. .... 35	35
Figure 27: schéma de principe d'un spectromètre à rayons X [112]. .... 38	38
Figure 28: du principe de fonctionnement du microscope électronique à balayage schéma ..... 39	39
Figure 29:schéma de principe d'un appareil de spectroscopie infrarouge [123] ..... 41	41
Figure 30: Schéma de principe d'un spectrophotomètre UV- visible à double faisceau ..... 42	42
Figure 31: a) La structure sphalérite, b) Projection de la structure sur le plan (001) c) Représentation polyhedrale de la coordination tétraédrique dans cette structure ..... 45	45
Figure 32: a) Structure wurtzite b) Projection de la maille élémentaire de la structure sur le plan (001) c) Représentation polyhedrale de la coordination Tétraédrique dans cette structure ..... 46	46

Figure 33:Appareil de nettoyage au bain à ultrasons P. SELECTA ULTRASONS.....	54
Figure 34: a : poudre d'acétate de zinc di hydratée, b : poudre de thiourée, c : 2-méthoxyéthanol, d : Monoéthanolamine (MEA) .....	55
Figure 35: solution 01 de thio-urée .....	56
Figure 36: solution 02 d'acétate de zinc .....	56
Figure 37: solution finale de (ZnS) .....	57
Figure 38: HOLMARK-SPINCOATER model NO: HO-TH-05 .....	58
Figure 39: étuve memmert UN 55 .....	58
Figure 40: Montage dip coater +unité centrale (à gauche) et étuve à droite .....	59
Figure 41: Four SELECT HORN (SELECT-HORN).....	59
Figure 42: UV-Visible (SPECORD 200 plustype AnalitiKjena .....	60
Figure 43: Spectroscopie infrarouge (IRAffinity-1) .....	61
Figure 44:Famille de plans cristallins en condition de Bragg [149]. .....	62
Figure 45: appareille DRX .....	62
Figure 46:spectre de diffraction spin coating .....	64
Figure 47: spectre de diffraction dip coating .....	64
Figure 48: spectre de diffraction poudre ZnS .....	65
Figure 49: Spectres de transmittance .....	66-67
Figure 50: spectre FTIR de couches minces de zns .....	68
Figure 51: Courbe $(\alpha h\nu)^2$ en fonction.....	69
Figure 52: Spectre de transmittance en fonction de la longueur d'onde. ....	70
Figure 53: Méthode des franges d'interférence pour la détermination de l'épaisseur .....	72
Figure 54: détermination du gap d'énergie par la méthode d'extrapolation, à partir de la variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ .....	74

## Liste des Tableaux

Tableau. 1: Éléments et composés semi-conducteurs de type $A^N B^{8-N}$ .....	44
Tableau. 2: caractéristiques des liaisons dans les matériaux.....	44
Tableau. 3: Paramètres de maille cristallographiques des composés II-VI.....	47
Tableau. 4: Propriétés physico-chimiques des composés II-VI [128] .....	47
Tableau. 5: Caractéristiques structurales de structure ZnS Blende [134] .....	49
Tableau. 6: Caractéristiques structurales de structure ZnS wuritzite [134] .....	49
Tableau. 7: Indice de réfraction en fonction de la longueur d'onde [135].....	50
Tableau. 8: Caractéristiques structurales de structure ZnS wuritzite [134] .....	51
Tableau. 9: caractéristiques physicochimiques des produits intervenants dans les solutions.....	54
Tableau. 10: Taille De grains (nm) .....	66
Tableau. 11: Attribution des bandes de vibration caractéristiques de ZnS .....	68
Tableau. 12 : indice de réfraction et épaisseurs .....	74
Tableau. 13: énergie du gap .....	74

# **Introduction générale**

# Introduction générale

Les nanotechnologies sont devenues une réalité économique. La diversité et la complexité des nanomatériaux manufacturés augmentent de jour en jour. Les nanotechnologies couvrent un large domaine multidisciplinaire où les activités de recherche et d'implantation industrielle se sont développées pendant les dernières décennies au niveau mondial de façon extrêmement rapide. Des physiciens, chimistes, biologistes, ingénieurs, électroniciens et divers spécialistes des matériaux de procédés et d'applications travaillent conjointement sur des objets de dimensions nanométriques [1]. Les nanoparticules peuvent être produites par toute une série de procédés chimiques physiques ou biologiques. Certains sont totalement innovants alors que d'autres existent depuis fort longtemps [2].

On sait que des effets physiques prépondérants à l'échelle macroscopique deviennent négligeables à l'échelle nanométrique et d'autres, au contraire, se manifestent plus fortement [3]. C'est le cas, par exemple, des forces de la pesanteur liée à la gravité terrestre qui deviennent négligeables à l'échelle de quelques microns alors que les forces de tensions superficielles (interaction atomique entre surfaces) et de viscosité sont plus intenses.

Lorsqu'on descend encore plus bas que le micron, on rentre dans le domaine nanométrique. Cette zone est caractérisée par la limite de validité des lois de la physique et l'apparition de ce qu'on appelle les effets de taille et les effets quantiques[4].

On atteint les limites d'application des lois de la thermodynamique, par exemple, à travers l'approximation de l'équation de la diffusion de la chaleur qui devient obsolète pour la matière condensée à taille nanométrique puisque la fluctuation relative de la température n'y est plus négligeable [5].

L'effet de taille joue un rôle important : le nombre d'atomes en surface devient grand par rapport à celui en volume et les propriétés physico-chimiques de la matière condensée ne sont plus les mêmes que celles du domaine macroscopique. La température de fusion varie, par exemple, avec la taille des nanoparticules [6].

Les effets quantiques apparaissent dans l'étude des propriétés optiques, électriques et magnétiques. A partir d'une longueur caractéristique  $L_c = 10 \text{ nm}$ , appelée longueur de confinement quantique [7]. Des propriétés spécifiques aux nanomatériaux apparaissent. On peut créer des structures quasi-quantiques (intermédiaires entre macroscopiques et quantiques) pour

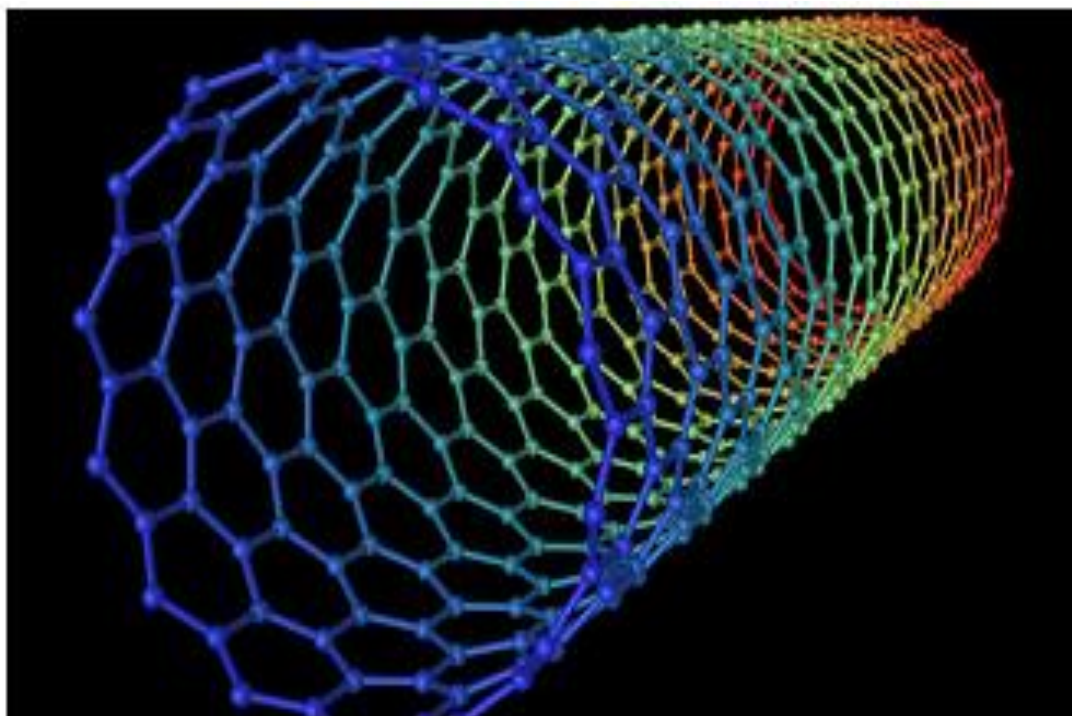
lesquelles une, deux ou trois dimensions sont inférieures à cette longueur. Lorsqu'une seule dimension est inférieure à  $10\text{ nm}$ , la structure obtenue est dite à deux dimensions (2D) ou 'mur' quantique. Lorsque deux dimensions sont inférieures à  $L_c$ , la structure correspondante est dite à 1 dimension (1D) ; c'est le cas des nanowires (fils quantiques) ou des nanotubes. Le système est dit à zéro dimensions (0D) lorsque les trois dimensions sont inférieures à  $L_c$  ; c'est le cas des puits quantiques ou des superatomes (atomes géants).

Depuis longtemps, les scientifiques se sont confrontés aux limites des propriétés des matériaux cristallins, métalliques ou céramiques. On a constaté, par exemple, que leurs limites élastiques, de rupture ou, alors, leur comportements ferromagnétiques, varient fortement avec la réduction de la taille des grains. Évidemment, les limites technologiques des méthodes d'élaboration des matériaux à taille de grains de plus en plus fine, de l'ordre du micromètre, ont longtemps freinées les possibilités de perfectionnement des matériaux [3].

Cela fait, maintenant, quelques dizaines d'années que sont apparues de nouvelles techniques de production de matériaux à taille de grains nanométrique. Ces techniques permettent de diminuer ou de supprimer le maintien du matériau dans des plages de températures favorables à la croissance des grains, notamment par refroidissement rapide. Les méthodes sol-gel et de chimie douce, par exemple, permettent de réduire considérablement la taille des grains. On peut citer, aussi, d'autres méthodes de fabrication de nanomatériaux sous arc électrique, laser ou plasma, etc [4].

Ce mémoire est scindé en 5 chapitres. Après un bref rappel historique sur les nanomatériaux, **le premier chapitre** introduit les définitions techniques et les divers classements des nanomatériaux communément admises aujourd'hui. **Le chapitre 2** traite des principales techniques d'élaboration des nanomatériaux et rappelle l'essentiel des analyses connues pour déterminer leurs propriétés physico-chimiques. **Le chapitre 3** est entièrement consacré aux propriétés du sulfure de zinc. Les principales caractéristiques de ZnS sont discutées pour expliquer la motivation du choix de ce matériau semi-conducteur du groupe II-VI comme matériau innovant. Les différentes applications possibles y sont discutées. Toute la partie expérimentale de notre travail est traité au **chapitre 4**. Après avoir rappelé les principales techniques de dépôts et de caractérisation des couches minces, nous avons discuté, dans les moindres détails, la méthode de dépôt utilisée (Sol Gel :) pour élaborer nos échantillons ainsi que les techniques de caractérisations utilisées. **Le dernier Chapitre** résume les résultats obtenus. Le mémoire se termine par une conclusion et suggère des perspectives d'études.

# **Chapitre I :** **Introduction aux nanomatériaux**



## I.1. Définitions

**Nanomatériaux :** la définition du terme « nanomatériau » a fait et fait encore l'objet de nombreuses discussions et propositions.

Le comité international de normalisation ISO a défini en 2010 les nanomatériaux comme des matériaux comportant au moins une dimension à l'échelle nanométrique (c'est-à-dire au moins une dimension comprise approximativement entre 1 et 100nm) ou ayant une structure interne ou de surface à l'échelle nanométrique [1].

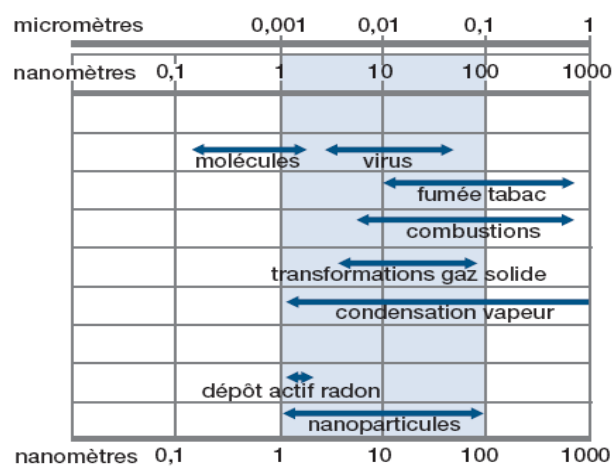


Figure 1: distribution en taille de différents types de particules incluant les nanoparticules [5]

La commission européenne a également proposé très récemment une définition du terme « nanomatériau » : matériau naturel, formé accidentellement ou manufacturé contenant des particules libres, sous forme d'agrégat ou sous forme d'agglomérat, et dont au moins 50% des particules, dans la répartition numérique par taille, présentent une ou plusieurs dimensions externes se situant entre 1nm et 100 nm [1].

Il convient de définir un nanomatériau comme un matériau composé ou constitué de nano-objets (dont l'une au moins des trois dimensions physiques est comprise entre 1 et 100 nm) et présentant des propriétés spécifiques à l'échelle nanométrique.

**Nanotechnologies :** ce sont l'étude, la fabrication et la manipulation de structures, de dispositifs et de systèmes matériels à l'échelle de moins d'une centaine de nanomètres.



« Nanotechnologie » est un terme générique qui décrit des applications dans de nombreux domaines scientifiques mais recouvre d'une manière générale la recherche sur les principes et propriétés existants à l'échelle nanométrique, c'est-à-dire au niveau des atomes et des molécules. Ces nanomatériaux sont composés de nanoparticules qui, contrairement aux particules très fines d'origine naturelle ou provenant d'une combustion, sont produites intentionnellement. Les nanomatériaux peuvent être des métaux, céramiques, carbones, polymères ou encore des silicates qui présentent l'intérêt d'avoir des caractéristiques spécifiques par rapport au même matériau à l'échelle macroscopique [6].

**Nanoscience :** c'est l'étude des phénomènes et la manipulation de matériaux aux échelles atomiques, moléculaires et macromoléculaires, où les propriétés diffèrent significativement de celles observées à plus grande échelle [7]. L'acquisition de ces nouvelles propriétés physico-chimiques ouvre ainsi un immense champ de recherches fondamentales et appliquées regroupées sous l'appellation de « nanosciences ».

Les nanoparticules existent depuis toujours dans l'environnement. Des nanoparticules naturelles sont ainsi produites par l'activité volcanique ou les réactions de photosynthèse. Les poussières désertiques peuvent aussi être de taille nanométrique.

La combustion produit elle aussi des nanoparticules. Depuis que l'homme utilise le feu, des nanoparticules polluantes sont émises dans l'atmosphère.

## I.2. Histoire de la nanotechnologie

A l'échelle mondiale, les nanotechnologies suscitent de plus en plus d'intérêt et sont en voie de constituer le cœur de la prochaine révolution industrielle. Le développement des sciences nous a amené à un point de convergence où les technologies de pointe sont à l'étape de la manipulation de la matière dans ses plus petits éléments constituants.

L'histoire nous renseigne qu'il y a plus de dix mille ans, les chinois utilisaient, déjà, des nanoparticules d'or comme colorant introduisant la couleur rouge dans la porcelaine. Au moyen âge, les artisans utilisaient des nanoparticules d'argent et d'or pour donner un aspect lustré à certains verres colorés et aux céramiques [8].

1959 : Lors d'une conférence, le physicien Richard Feynman déclare : "Les principes de la physique, pour autant que nous puissions en juger, ne s'opposent pas à la possibilité de manipuler des choses atome par atome". Par cette déclaration, le physicien américain suggérait à la communauté scientifique d'explorer l'univers de l'infiniment petit [9].

1970 : Les travaux de J-M Lehn (Prix Nobel 1987 de Chimie) ont mené à la définition de la « chimie supramoléculaire ». L'objectif est de comprendre ou de construire des édifices de taille nanométrique en utilisant deux ou plusieurs espèces chimiques [10].

1974 : Première utilisation du terme nanotechnologie ; Le Japonais N.Taniguchi crée le terme « nanotechnologie » pour faire référence à une technologie qui aurait pour but de concevoir, fabriquer et utiliser des structures d'une dimension de l'ordre du nanomètre [9].

1981: mise au point du microscope à effet tunnel (STM) par Gerd Bining et Heinrich Rohrer, du laboratoire IBM de Zurich, pour « voir » la forme des atomes. Cette invention vaudra à ses inventeurs le prix Nobel de physique en 1986 [11].

1989 : Première manipulation de la matière à l'échelle atomique ; A l'aide du microscope à effet tunnel, D. Eigler, parvient à déplacer un à un 35 atomes de xénon [12].

1990 : application à la biologie, les biopuces ; De la même façon que les puces électroniques sont fabriquées depuis une trentaine d'années, on a appliqué ce concept de fabrication de microsystèmes en biologie [11].

1991 : mise en évidence des nanotubse de carbone par le physicien japonais Sumio Ijima, des Laboratoires NEC à Tusukuba [13].

1993 : première nanoexpérience réalisée par Donald Eigler. Assemblage de 48 atomes de fer en un tambour électronique [14].

1996 : Premier transistor unimoléculaire avec un nanotube de carbone [9].

1997 : premier amplificateur électromécanique à une seule molécule [9].

1998 : découverte d'un rotor moléculaire ; le laboratoire de recherche d'IBM à Zürich a permis d'observer pour la première fois une seule et même molécule en rotation, ouvrant la voie à la

conception de moteurs moléculaires artificiels dont les dimensions seraient de l'ordre du 2009 : l'Institut d'Ingénierie et de Recherche en Matériaux de Singapour fabrique un nanoengrenage [14].nanomètre. C'est le début de l'ère des nanosciences [14].

### I.3. Différents types de nanomatériaux

Les nano-objets peuvent se présenter sous la forme de particules, fibres ou tubes (on parle de charges ou renforts), de couches minces ou de constituants structurels.

Les nano-objets sont utilisés soit en tant que tels (comme catalyseur, pour transporter des médicaments, pour le polissage de wafers et disques durs en microélectronique...), soit en vue d'élaborer des matériaux.

Ces derniers peuvent être regroupés selon 3 familles de produits (fig.2) :

- Les matériaux nano-chargés ou nano-renforcés,
- Les matériaux nano-structurés en surface,
- Les matériaux nano-structurés en volume.

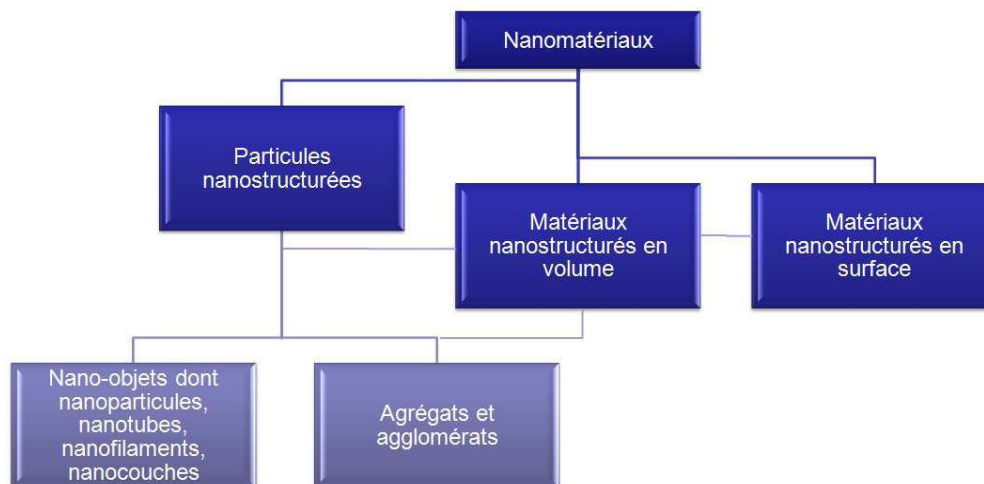


Figure 2:Les différents types des nanomatériaux [15]

#### I.3.1. Matériaux nano-chargé ou nano-renforcés

Les nanoparticules peuvent être incorporés ou produites dans une matrice pour apporter une nouvelle fonctionnalité ou modifier les propriétés mécaniques, optiques, magnétiques ou thermiques [16]. Leurs performances sont généralement liées à la qualité de leur dispersion dans le substrat, qui dépend de la fonctionnalisation de leur surface.

Ces nano-objets sont déjà utilisés dans de nombreuses applications industrielles [17]:

- Les fumées de silice dans le béton, pour améliorer sa fluidité et ses propriétés mécaniques,
- L'alumine ultra fine destinée au polissage des wafers et disques durs en microélectronique,
- Le noir de carbone utilisé dans les encres d'imprimante et les pneumatiques,
- Les pigments colorés organiques et minéraux pour les peintures et vernis,
- Les nanoparticules de dioxyde de titane comme protection au rayonnement ultraviolet dans les crèmes solaires.

Cette catégorie de nanomatériaux inclut également les nano-charges naturelles telles que l'argile, la cellulose, le mica ou encore le calcaire.

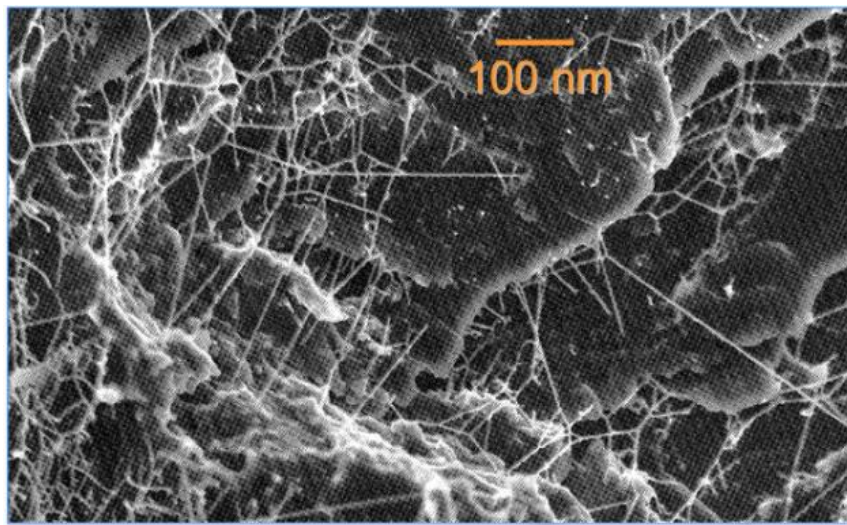


Figure 3: Polymère renforcé par des nanotubes de carbone [18]

### I.3.2. Les matériaux nano-structurés en surface

La réalisation d'un revêtement à partir de nano-couches élémentaires ou de multi nanocouches permet de doter la surface de propriétés préalablement déterminées (résistance à l'érosion, résistance à l'oxydation, revêtements hydrophobes, résistance à l'abrasion, etc.) ou de lui conférer de nouvelles fonctionnalités en termes d'aspect, de dureté, d'adhérence (tribologie), de résistance à la corrosion et de propriétés optiques et/ou électroniques [19].

Actuellement, le développement de cette catégorie de nanomatériaux est en phase d'industrialisation. De tels revêtements existent déjà, par exemple pour colorer des emballages en verre, apporter une fonction autonettoyante, renforcer la surface des polymères.

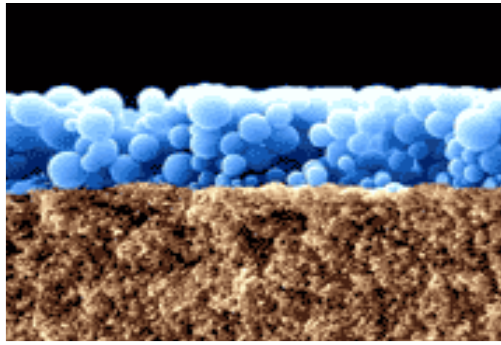


Figure 4: couche formée de billes de silice, déposée sur un support en alumine [20]

### I.3.3. Les matériaux nano-structurés en volume

Ce sont des matériaux qui, par leur structure intrinsèque nanométrique (porosité, microstructure) bénéficient de propriétés physiques particulières (céramique plus ductile par exemple, propriétés optiques et diélectriques améliorées) et parfois d'une grande surface d'échange (céramiques mésoporeuses).

Le raffinement de la microstructure, jusqu'à obtenir une nanostructure, peut être obtenu par forte déformation du matériau. Les deux principaux verrous technologiques qui peuvent limiter aujourd'hui leur développement et leur usage sont la stabilité de la nanostructure à haute température et les procédés de fabrication.

Les matériaux de type biomimétiques (ailes de papillon, en ce qui concerne les propriétés optiques sélectives en fréquence, les coraux ou la nacre pour les propriétés mécaniques,...) et les matériaux obtenus par auto-assemblage moléculaire font également partie de cette catégorie.

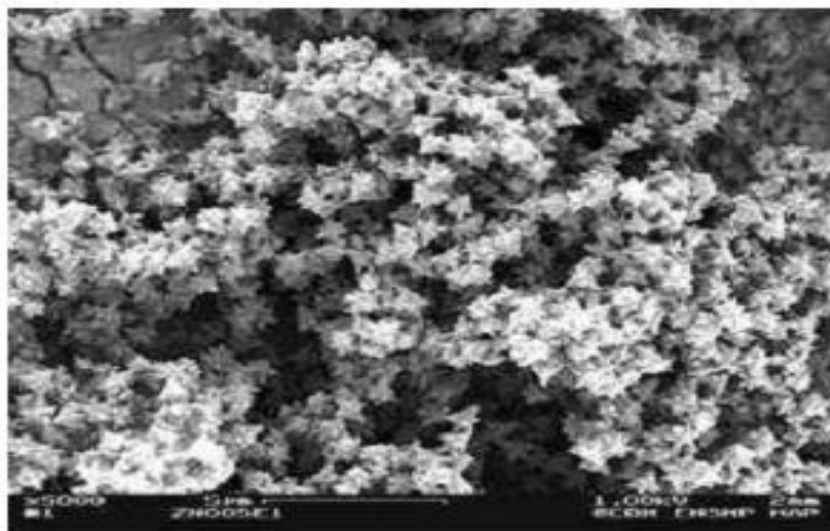


Figure 5: NanoParticules d'oxyde de zinc en forme d'étoiles et de pompons pour l'industrie cosmétique [21].

## I.4. Propriétés des nanomatériaux

Le passage de la matière à des dimensions nanométriques fait apparaître des propriétés (chimiques, mécaniques, optiques, etc.) bien souvent inattendues et totalement différentes de celles des mêmes matériaux à l'échelle micro ou macroscopique.

Du fait de leur taille, les nanomatériaux présentent des caractéristiques différentes de celles de la matière à l'état macroscopique. 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.

### I.4.1. Propriétés mécaniques

Le comportement mécanique d'un matériau est déterminé par le type de liaison et des défauts présents dans la structure. Les propriétés élastiques des défauts sont fortement modifiées par l'interaction avec les surfaces.

La diminution de la taille des grains induit une réduction de la distance entre les deux points d'ancrage d'une dislocation et donc augmente la limite d'élasticité qui entraîne une augmentation de la dureté. La figure 6 montre la variation de la dureté du cuivre en fonction de la taille des grains [22].

La ductilité augmente aussi avec la diminution de la taille des grains, ce qui permettrait d'envisager de très bonnes propriétés de ductilité dans le cas des nanomatériaux.

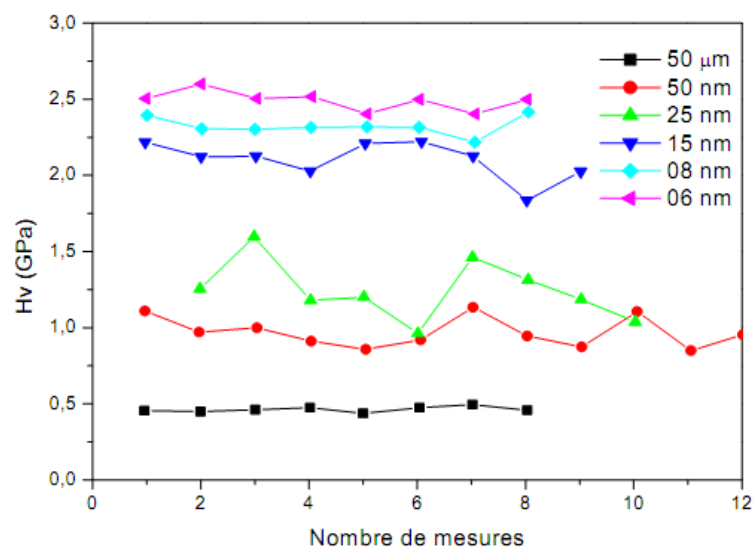


Figure 6: Variation de la dureté du cuivre en fonction de la taille des grains [22]

### I.4.2. Propriétés optiques

L'absorption d'un photon par les nanoparticules a lieu si son énergie est supérieure au gap. A cause du confinement quantique, une diminution de la taille entraîne un déplacement hypsochrome (c'est-à-dire vers des énergies plus élevées et donc des longueurs d'onde plus faibles) du seuil d'absorption [23 ,24]. On parle d'effet de confinement quantique quand la taille des nanoparticules est comparable à celle du rayon de Bohr de l'exciton [25].

La figure ci-dessous montre des spectres d'absorption UV-visible de ZnS massif et de solutions colloïdales de nanocristaux de ZnS de taille 3.5 nm, 2.5 nm et 1.8 nm.

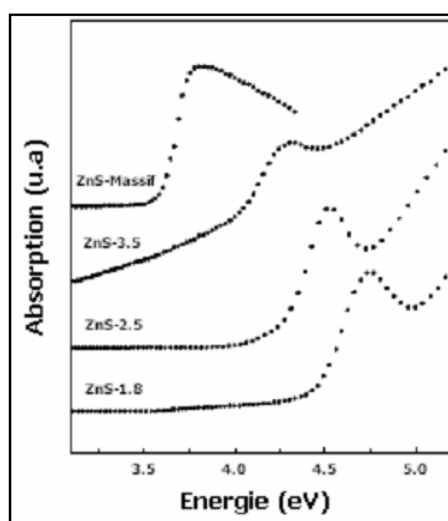


Figure 7: Spectres d'absorption UV-Vis de ZnS massif et de nanocristaux de ZnS de taille 3.5, 2.5 et 1.8 nm [22]



Figure 8: Solutions contenant des nanocristaux fluorescents classés par éclairés : en haut, par de la ordre de taille croissante, lumière visible ; en bas, par un rayonnement ultraviolet [5].

### I.4.3. Propriétés thermiques

La température de fusion d'un matériau peut considérablement diminuer lorsqu'on passe de l'état massif à l'état nanométrique [26].



Dans le cas du CdS dont la température de fusion est d'environ 1600° C, la température de fusion varie entre 1400°C et 400°C lorsque la taille des cristallites de CdS décroît de 5 à 1 nm [27].

L'ajout de nanoparticules peut permettre d'améliorer certaines propriétés avec de faibles fractions volumiques. Par exemple, l'ajout de nanoparticules d'alumine ou d'oxyde de zinc peut modifier la conductivité thermique de fluides caloporteurs (nanofluides).

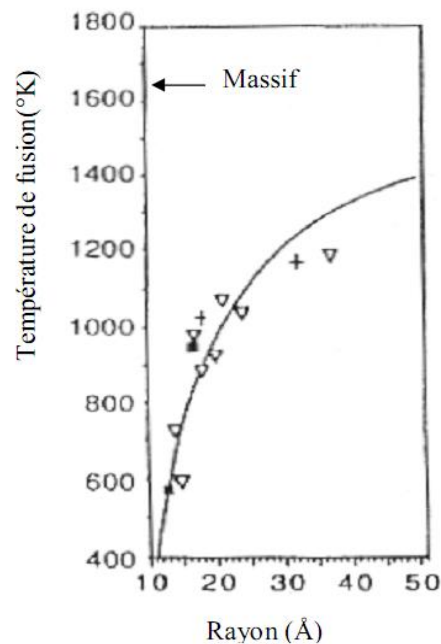


Figure 9: Diminution de la température de fusion de nanocristaux de CdS par rapport au cristal massif [27]

#### I.4.4. Propriétés magnétiques

L'influence de la dimension des domaines cristallins a un effet très important sur leur comportement magnétique. Une magnétorésistance importante a été observée dans des multicouches de Fe de 10 nm de diamètre environ, séparées par des couches non-magnétiques de Cr. Cette propriété est très sensible à la nature du couplage magnétique et à l'interface Fe – Cr, il est donc préférable de chercher à obtenir des systèmes de petites dimensions donc de petites particules dispersées dans des matrices non-magnétiques [26].

#### I.4.5. Propriétés de barrière

L'introduction de lamelles d'argile de taille nanométrique dans une matrice polymère retarde sa dégradation et permet la formation d'une couche superficielle carbonisée qui ne se fracture pas



mais forme une nanostructure multicouche de silicate améliorant les propriétés de barrière et de résistance, jouant le rôle d'un isolant et réduisant les émissions de produits volatils issus de la combustion [27].

#### **I.4.6. Propriétés catalytiques**

La différence des propriétés catalytiques entre le matériel massif et le nano-matériel manufacturé correspondant est illustrée par l'exemple des nanoparticules d'or. L'or massif n'a pas de propriétés catalytiques particulières. Haruta (1987) a montré que les nanoparticules d'or dispersées sur un support possédaient des propriétés intéressantes pour la réaction d'oxydation du monoxyde de carbone (CO). Cette réaction est observée pour des nanoparticules d'or inférieures à 5 nm [28].

#### **I.4.7. Propriétés électriques**

L'introduction de nanoparticules peut modifier de façon drastique la conductivité électrique de matériaux réputés isolants, et ce à des taux de charges extrêmement faible, notamment lors de l'utilisation de nanotubes de carbone (NTC) [29].

### **I.5. Les procédés de fabrication des nanomatériaux**

On distingue trois grandes familles de nano-objets :

- Les nanoparticules ou particules ultrafines (PUF) dont aucune dimension n'est supérieure à 100 nanomètres.
- Les nanofibres, nanotubes, nano-filaments, et les nano-bâtonnets qui présentent une section de quelques dizaines de nanomètres et une longueur qui varie de 500 à 10 000 nanomètres.
- Les nanofilms, les nano-couches et les nano-revêtements, dont au moins deux de leurs dimensions sont supérieures à 100 nanomètres.

Les nanoparticules peuvent être synthétisées selon différentes approches. Il convient de classer les nanoparticules produites selon la méthode ascendante (bottom up) ou la méthode descendante (top down) [29].

Des briques élémentaires vers les nano-objets (Bottom up) : Les nanoparticules sont construites atome par atome ou molécule par molécule. Cette méthode permet l'assemblage ou le positionnement d'atome ou de molécules de façon précise permettant ainsi la fabrication de matériaux dont la structure est parfaitement maîtrisée. Cette méthode fait appel à des procédés d'élaboration principalement physiques et chimiques [30]. La synthèse chimique est bien connue et permet la production de nanoparticules en très grandes quantités alors que l'assemblage par positionnement individuel des atomes requiert des méthodologies de microscopie très peu productives.

Du massif vers les nano-objets (ou top down): on part d'un matériau, on le « découpe » et on le « sculpte » pour réduire le plus possible les dimensions de l'objet ou du composant que l'on veut fabriquer. Cette technique permet notamment de fabriquer plusieurs milliers ou millions d'objets en parallèle. L'effort de miniaturisation a d'abord conduit à des composants de dimensions micrométriques pour descendre maintenant en dessous des 100 nanomètres. Il s'agit de la voie suivie par l'électronique depuis 40 ans [29]. Toujours activement exploitée, elle se heurte de plus en plus à des limites techniques en descendant vers l'échelle nanométrique. Cette méthode consiste à miniaturiser les systèmes actuels. Les structures sont ainsi graduellement sous dimensionnées jusqu'à atteindre des proportions nanométriques. Cette méthode fait appel à des procédés principalement mécaniques.

Les deux approches tendent à converger en termes de dimension des domaines nanométriques. L'approche « bottom up » paraît plus riche en termes de type de matière, de diversité d'architectures et de contrôle de l'état nanométrique (taille, dispersion de taille, positionnement des molécules, des phases), l'approche « top down » permet d'obtenir des quantités de matières plus importantes mais le contrôle de l'état nanométrique est plus délicat (dispersion de taille, défauts structuraux, phases hors équilibres) [21].

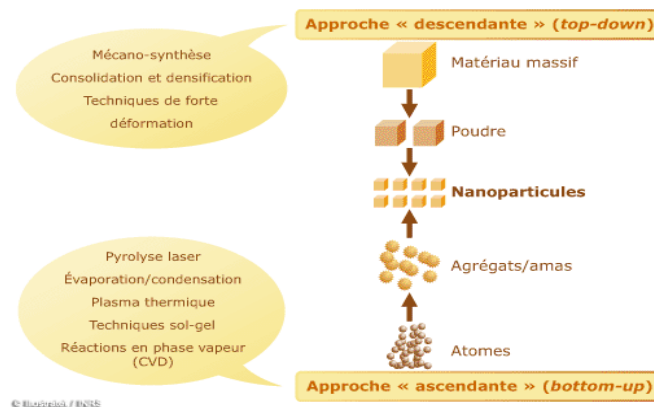


Figure 10: Approche ascendante et approche descendante [31]

Compte tenu de la complexité des applications et de l'évolution rapide des techniques, il paraît difficile de donner une liste exhaustive des procédés utilisés ou en développement. Quelques exemples parmi les procédés les plus couramment utilisés pour la fabrication de nano-objets sont présentés ci-après.

Les procédés actuels permettant l'élaboration de nano-objets sont classés en 3 grandes catégories : élaboration par voie chimique, physique et mécanique.

### **I.5.1. Élaboration par voie chimique**

Sont listées ci-dessous quelques techniques de fabrication par voie chimique couramment utilisées.

- ***Les réactions en phase vapeur***

Les matériaux précurseurs vaporisés sont introduits dans un réacteur CVD (Chemical Vapor Deposition) dans lequel les molécules de précurseurs sont adsorbées à la surface d'un substrat maintenu à une température adaptée. Les molécules adsorbées sont soit décomposées thermiquement, soit elles réagissent avec d'autres gaz ou vapeurs pour former un film solide sur le substrat [32].

Cette technique est utilisée pour l'élaboration de certains nanomatériaux tels que les points quantiques de semi-conducteurs, les matériaux nanostructurés céramiques, les nanotubes de carbone et le diamant.

- ***Les réactions en milieu liquide***

La synthèse en milieu liquide (dites méthodes de chimie douce) est le plus souvent effectuée à partir d'une solution aqueuse ou organique contenant les réactants. La précipitation des nanoparticules est obtenue par une modification des conditions de l'équilibre physico-chimique. On peut distinguer la co-précipitation d'hydroxydes ou la décomposition de complexes organométalliques, technique facile à mettre en œuvre et la plus utilisée pour des productions industrielles à fort volume de matériaux de base bon marché et le procédé sol-gel (suspension de particules colloïdales dans une liquide) permettant de produire des particules fines, sphériques avec une pureté chimique améliorée, une meilleure homogénéité chimique et un contrôle de la taille des particules [33].

### I.5.2. Élaboration par voie physique

L'élaboration des nano-particules (amas) peut être réalisée à partir d'une phase vapeur. Cette phase est extraite d'un matériau source par chauffage (fusion en creuset ou sans creuset) ou par bombardement (faisceau d'électrons, pyrolyse laser). Dans la plupart des cas, la vapeur du solide que l'on souhaite former est refroidie par collisions avec un gaz neutre et devient donc fortement sursaturante (condensation en gaz inerte) [34]. Le matériau est collecté le plus rapidement possible sur une paroi froide, de façon à éviter la croissance ou la coalescence des amas. Souvent, l'appareil d'élaboration dispose d'un sac réunissant la chambre de collecte des poudres et le dispositif de compaction afin d'éviter toute pollution atmosphérique. Les poudres nanométriques sont en effet très réactives ; elles peuvent même dans certains cas être pyrophoriques.

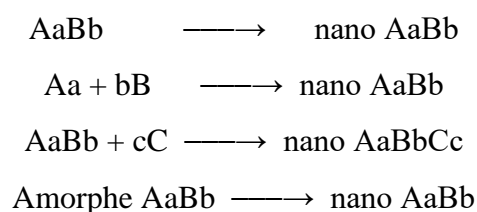
Une autre voie d'obtention de nano-poudres consiste à utiliser l'action de micro-ondes sur des poudres de taille millimétrique. Cette technique a comme avantages d'être non polluante et adaptée à une production en continu de poudres de toute nature

### I.5.3. Elaboration par voie mécanique

- *Mécanosynthèse*

La technique dite de mécanosynthèse consiste généralement à broyer des poudres micrométriques (1 à 30  $\mu\text{m}$ ) de plusieurs alliages pour les incorporer. La caractéristique essentielle de cette technique est de permettre l'obtention de nanoprecipités ou nano-objets dispersés de façon homogène au sein de la matrice. Elle est par ailleurs adaptée à la production de matériaux en quantité qui s'expriment en kilogrammes, voire en tonnes, contrairement aux autres techniques.

Différentes voies de mécanosynthèse peuvent être considérées, à savoir [35] :



- ***Consolidation et densification***

Lors d'un travail mécanique intense (métaux et intermétalliques uniquement), le processus qui permet de convertir un matériau pulvérulent en une pièce massive comporte deux étapes : une opération de compactage mécanique et une opération de frittage, libre ou sous charge [22].

Compactage à froid : Opération qui peut s'effectuer soit par pressage à sec, soit, dans les cas difficiles, par addition d'un lubrifiant ou par pressage humide. Le compactage humide est bien adapté aux céramiques et surtout aux oxydes.

Avantage du compactage humide : gain considérable sur la température ou le temps de frittage.

Frittage : opération qui permet, par diffusion atomique à chaud, d'établir des ponts de matière entre les grains et ensuite de réduire la porosité.

Compression Isostatique à Chaud (CIC): on réalise ainsi les deux opérations ci-dessus en une seule étape.

L'enjeu le plus important pour les procédés de frittage des nanomatériaux est d'éviter la croissance des grains pendant la densification.

## **I.6. Application des nanomatériaux**

Parmi les exemples d'utilisation des nanomatériaux manufacturés nous pouvons retrouver les suivants :

- ***Apport d'une fonction autonettoyante ou antiadhésive de surface***

Certains revêtements contenant des nanomatériaux manufacturés possèdent une fonction autonettoyante ou antiadhésive à la surface. Par exemple, l'utilisation d'un revêtement en dioxyde de titane d'une épaisseur nanométrique sur des fenêtres autonettoyantes agit par destruction de la matière organique du fait des propriétés photocatalytiques du  $\text{TiO}_2$  (sous forme anatase) [28].

- ***Augmentation de la dureté***

Les revêtements résistants aux rayures peuvent être renforcés par l'utilisation de couches intermédiaires de taille nanométrique (ou de multicouches) entre la couche dure externe et le matériau. Une protection mécanique externe peut ainsi être apportée à des matériaux tendres tels que les polymères, les textiles ou le bois [36].

- *Énergie*

La problématique de la génération d'énergie et de son stockage trouvera également des solutions dans les nanopiles à combustible, stockage de l'hydrogène, batteries, catalyseurs, additifs pour fuel... La réduction de la consommation d'énergie fossile et de l'émission de gaz nocif [37].

- *Amélioration de la qualité des textiles*

Le progrès de la biotechnologie a permis l'incorporation de l'argent ionisable dans des textiles à usage clinique afin de réduire le risque d'infections nosocomiales ou pour l'hygiène personnelle. Des textiles avec des propriétés dites « respirantes » et une résistance à l'eau ou aux taches ont pu être réalisés grâce à l'amélioration du contrôle de la porosité à l'échelle nanométrique et à la rugosité pour un certain nombre de polymères et d'éléments inorganiques [38].

- *Peintures et vernis*

Certaines nanoparticules, intégrées comme additifs dans les peintures et revêtements, accroissent la résistance à l'abrasion ou aux rayures et augmentent la protection contre les UV et la corrosion.

- *Absorption des rayons ultraviolets*

Des nano-particules de dioxyde de titane ou d'oxyde de zinc peuvent être introduites dans des crèmes solaires car elles absorbent et réfléchissent les rayons ultra-violet tout en demeurant transparentes à la lumière visible.

- *Utilisation thérapeutiques*

Les outils nanothérapeutiques offrent de nouveaux espoirs en médecine, fondés sur plusieurs principes : la possibilité de véhiculer les médicaments jusqu'à la cellule cible, l'ablation thermique des tumeurs après qu'elles aient accumulé les NP et l'utilisation du champ magnétique pour guider des nano-aimants [39-41]. Une biopuce a déjà été mise au point pour l'identification précise de la souche de l'agent pathogène de la tuberculose et évaluer la résistance aux antibiotiques [42].

- *Réduction de l'inflammabilité*

Les nano composites argile/polymères présentent notamment des propriétés de barrière vis-à-vis de l'eau et des gaz et permettent de réduire l'inflammabilité des polymères.

## **I.7.Conclusion**

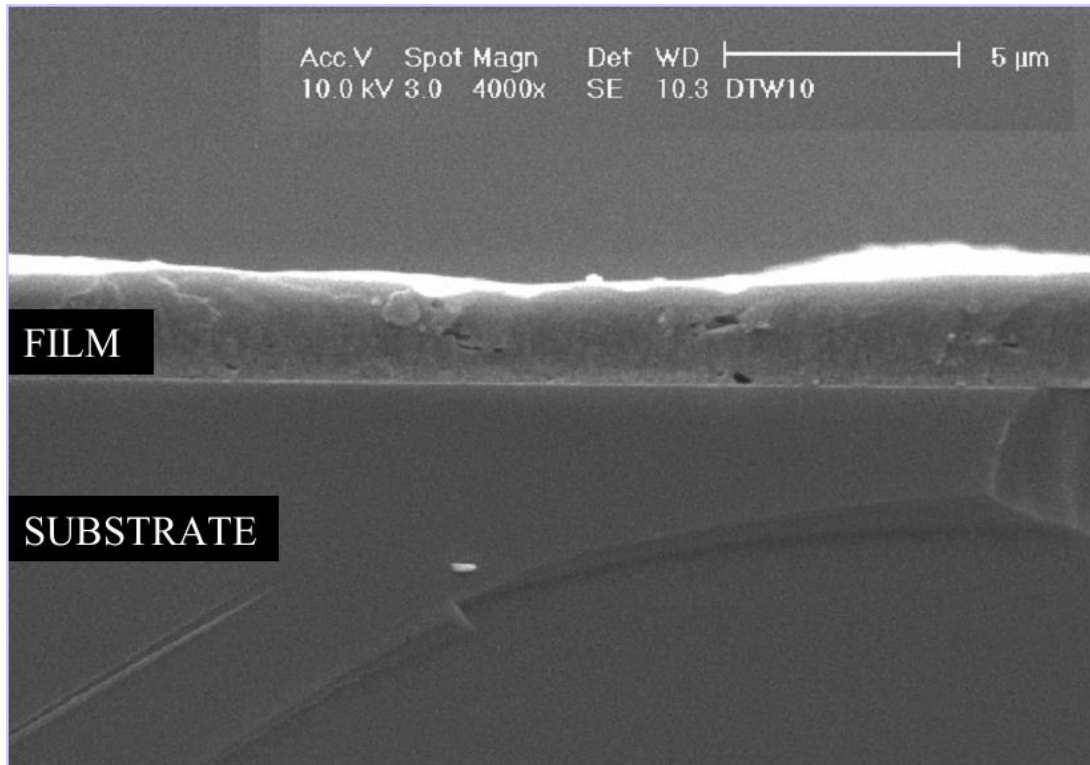
Les nanotechnologies présentent sans nul doute le nerf de la prochaine révolution technologique. En émergence depuis la fin des années 90, leurs percés vont bouleverser tous les champs technologiques et scientifiques. Les nanotechnologies et les nanosciences ont la particularité scientifique par rapport aux autres champs que celle-ci opèrent à des dimensions nanométriques ou la matière que l'on manipule présente de nouvelles propriétés jusqu'alors inconnues.

L'engouement actuel pour les nanotechnologies suscite des interrogations sur les risques liés à l'utilisation de particules de taille nanométrique [43]. Par leur taille, celles-ci ont, en effet, la capacité d'atteindre les ramifications profondes des voies respiratoires et de traverser les barrières biologiques, comme les membranes cellulaires. De plus, l'échelle nanométrique augmente la réactivité de certains matériaux qui peuvent passer d'un état inerte à l'échelle "macro", à un état biologiquement et chimiquement actif à l'échelle "nano".

De nombreux projets sont en cours pour évaluer et maîtriser les risques liés aux nanomatériaux afin notamment d'éviter des situations de blocage et de rejet par le grand public de ces nouvelles technologies [16].

# Chapitre II :

## Techniques d'élaboration et de caractérisation des couches minces





Dans ce chapitre, nous commencerons par quelques données générales sur les couches minces, puis nous décrirons les techniques utilisées pour leurs synthèses et leurs caractérisations. Nous exposerons ensuite, de manière détaillée, l'élaboration de couches minces en solution par la méthode Sol-Gel (solution gélification).

## II.1. Notion de couches minces

Une couche mince d'un matériau donné est la matière déposée sur un support que l'on appelle substrat. L'une des dimensions, en général l'épaisseur est très petite devant les deux autres dimensions. Cette faible distance entre les deux surfaces limites du matériau entraîne une perturbation des propriétés physiques, mécaniques et chimiques selon cette dimension. Les propriétés physico-chimiques de ces couches minces sont étroitement liées aux procédés et aux conditions de leur élaboration [44].

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

La seconde caractéristique essentielle d'une couche mince est que quelle que soit la procédure employée pour sa fabrication, une couche mince est toujours solidaire d'un substrat sur lequel elle est construite. En conséquence, il est impératif de tenir compte de ce fait majeur dans la conception, à savoir que le support influe très fortement sur les propriétés physiques de la couche. Ainsi une couche mince d'un même matériau, de même épaisseur peut avoir des propriétés physiques sensiblement différentes selon qu'elle soit déposée sur un substrat isolant amorphe tel le verre, ou un substrat monocristallin, du silicium par exemple [45].

De nos jours, une grande variété de matériaux est élaborée par la technologie des couches minces. A titre d'exemples, nous pouvons citer : les métaux, les alliages métalliques, les composés réfractaires (oxydes, nitrures, carbures,...), les composés intermétalliques et les polymères. Les applications des couches minces connaissent un développement de plus en plus accéléré. Notamment ces dernières décennies [45].

Les couches minces au sens de dépôts sont utilisées depuis des centaines d'années. L'émaillage constitue un exemple de réalisation de couches. Elles sont utilisées dans des domaines d'applications aussi variés que l'optique avec les couches réfléchissantes (miroirs) et antireflets, le domaine électrique avec les couches conductrices métalliques, la mécanique avec les couches abrasives ou résistantes à l'usure (nituration) et la chimie avec les couches protectrices (fluorures). Les couches minces ont connu un essor industriel important au milieu du 20<sup>ème</sup> siècle, majoritairement dans les applications optiques, puis électroniques [46]. Aujourd'hui, les couches minces sont utilisées dans une logique de miniaturisation des composants dans de nombreux domaines. On peut citer l'électronique, l'optique, la photonique, le magnétisme dans ses applications pour les capteurs, les micro-actionneurs ou encore l'enregistrement magnétique (stockage de grande densité) [47].

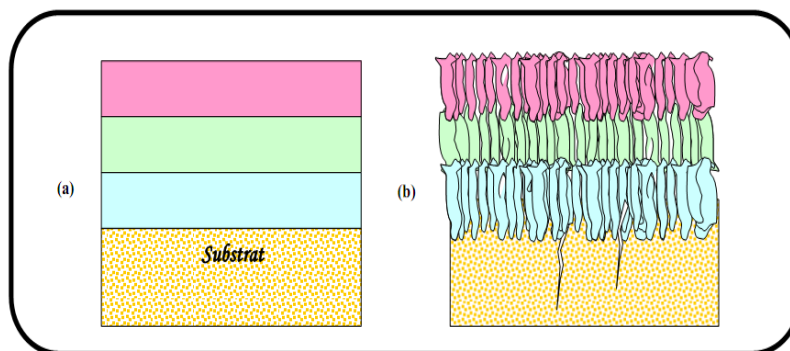


Figure 11: Structure des couches minces : (a) théorique, (b) réelle [47]

## II.2. Principe de dépôt de couches minces

Pour former une couche mince sur une surface solide (substrat) les particules du matériau du revêtement doivent traverser un milieu conducteur jusqu'à un contact intime avec le substrat. Les particules de revêtement adhèrent (grâce aux forces de Van der Waals) ou réagissent chimiquement avec le substrat [48]. Les particules peuvent être des atomes, molécules, ions ou fragment de molécules ionisées. Le milieu de transport peut être solide, liquide, gaz, ou le vide.

- *Solide* : dans cette situation le substrat est en contact avec le solide, seuls les particules qui diffusent du solide vers le substrat qui forment une couche. Souvent il est très difficile d'obtenir

des films minces par contact entre solides. On peut citer l'exemple de la diffusion de l'oxygène dans la silice pour former une couche mince de  $\text{SiO}_2$  sur un substrat de silicium.

- *Milieu liquide* : il est facilement utilisable que le premier cas, car le matériau est plus versatile dans cet état (épitaxie en phase liquide, électrochimique, et sol gel).
- *Gaz ou vide* : dépôt CVD ou PVD la différence entre le milieu gazeux et le vide est le libre parcours moyen des particules.

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

Pour caractériser les différents processus de dépôt il faut spécifier les paramètres suivants :

- Le milieu transporteur (solide, liquide, gaz ou vide).
- La nature des particules de revêtement (atomes, molécules, ions).
- La méthode d'introduction du matériau de revêtement dans le milieu (mélange, dissolution, évaporation, réaction sur une des électrodes).
- La nature de la réaction sur la surface du substrat (condensation, réaction chimique, implantation).

Mais, toutes les techniques de dépôt font appel à trois composantes différentes [49] :

- *Une source* : le matériau à déposer est concentré dans un creuset, plaque métallique, dans la solution...etc.
- *Un substrat* : c'est la pièce à revêtir, c'est ici qu'intervient le phénomène de condensation.
- *Un milieu* : c'est l'espace compris entre la source et le substrat, c'est le siège du Phénomène de transfert de la matière, qui peut être liquide, solide, gaz, ou le vide. Cela peut être le siège de réactions chimiques intervenantes entre les atomes du matériau à déposer et un gaz réactif.

### II.3. Mécanisme de croissance des couches minces

Tous les procédés de dépôt de films minces se font en trois étapes :

- La production des espèces ioniques, moléculaires ou atomiques appropriées.
- Le transport de ces espèces vers le substrat.

La condensation sur ce même substrat se fait soit directement soit par l'intermédiaire d'une réaction chimique ou électrochimique afin de former le dépôt solide, cette étape se fait souvent en trois phases : la nucléation, la coalescence puis la croissance. [50, 51, 52].

### II.3.1. La nucléation

C'est le phénomène qui accompagne les changements d'état de la matière et qui consiste en l'apparition, au sein d'un milieu donné, de points de transformation à partir desquels se développe une nouvelle structure physique ou chimique.

Les espèces arrivantes sur le substrat perdent leurs composantes normales au substrat et sont physiquement adsorbées par la surface du substrat. Ces espèces ne sont pas thermodynamiquement en équilibre avec le substrat et se déplacent sur toute la surface de celui-ci. Dans cet état, elles interagissent entre elles et forment ce que l'on appelle des "clusters" [50].

### II.3.2. La coalescence

Ces "clusters" appelés également germes, sont instables et tendent à se résorber. Sous certaines conditions de dépôt, ils entrent en collision avec d'autres espèces adsorbées et commencent à croître. Après avoir atteint une taille critique, ces clusters deviennent thermodynamiquement stables et la barrière de nucléation est franchie. La formation des films en milieu liquide se réalise par deux mécanismes distincts. Le premier implique la réaction des espèces atomiques sur la surface. Il est appelé processus 'atome par atome', ou 'ion par ion'. Le deuxième est associé à l'agglomération des colloïdes formés dans la solution, on l'appelle 'cluster par cluster'. En réalité, les deux processus peuvent interagir ensemble [51].

### II.3.3. la croissance

Une fois la coalescence des îlots terminée, l'apport de matière permet aux couches de se développer en épaisseur après un lent remplissage des canaux vides. La croissance peut être bidimensionnelle ou tridimensionnelle suivant les valeurs relatives des énergies d'interaction atome-atome du film et atome du film-atome du substrat.

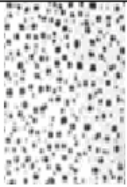


<i>Étape</i>	<i>Processus</i>	<i>Structure</i>	<i>Épaisseur</i>
<i>Nucléation</i>	Apparition sur la surface du substrat des petits îlots d'adatoms.		<5 nm
<i>Aggregation</i>	Croissance des îlots isolés ; formation d'un réseau macroscopique continu ( <i>percolation</i> ). <b>Mécanisme :</b> un atome arrivé sur la surface du substrat transmet une partie de son énergie au réseau cristallin. Le reste de l'énergie incite la migration de l'atome sur la surface.		10-14 nm
<i>Croissance</i>	Agrandissement de l'épaisseur de la couche jusqu'à la valeur prédéterminée. ⇒ La structure finale de la couche est déterminée essentiellement par le rapport entre la température du substrat et la température de fusion du matériau à déposer.		>20 nm

Figure 12:Évolution d'une couche mince lors du dépôt [52]

#### II.4. Techniques d'élaboration des couches minces

Les méthodes d'élaboration des couches minces sont très variées. On peut distinguer les méthodes physiques, telles que l'évaporation ou la pulvérisation, et les méthodes chimiques, en phase vapeur ou liquide.

Les méthodes physiques, notamment l'évaporation sous ultra vide, sont essentiellement utilisées par les laboratoires de recherche car elles permettent d'élaborer des matériaux très divers et de mesurer in-situ les paramètres physiques. Les méthodes chimiques, plus spécialisées, sont par contre beaucoup plus intéressantes pour les fabrications en série de composants industriels quand cela est possible [53].

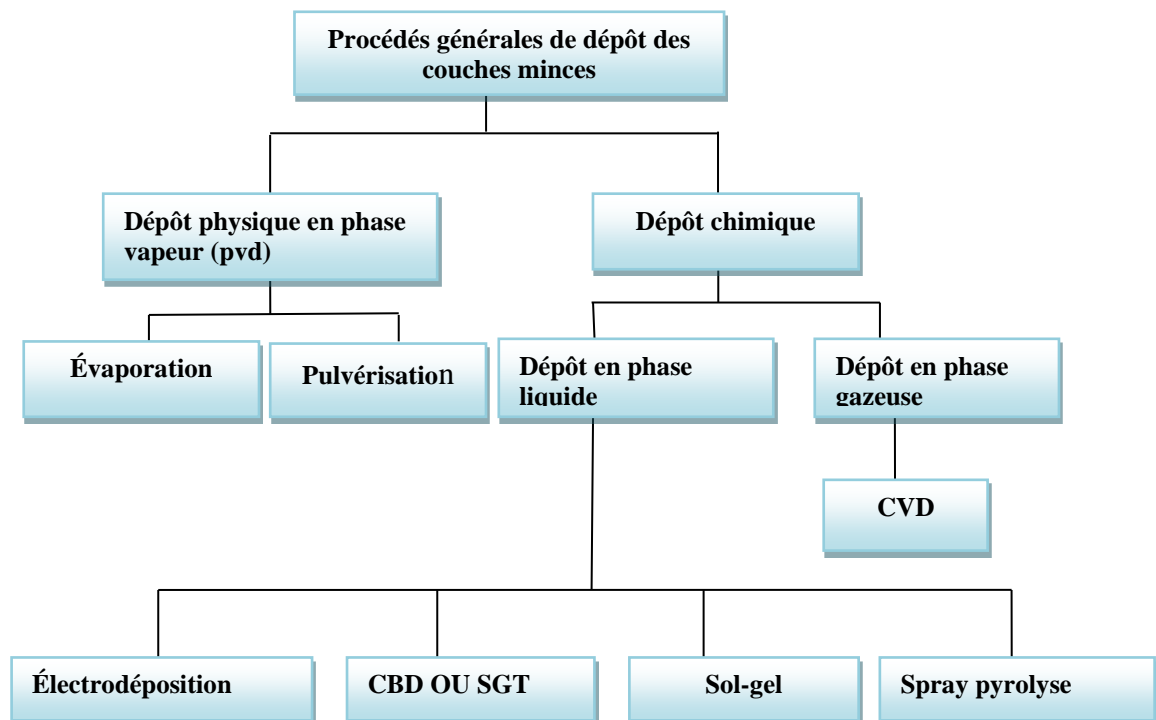


Figure 13: techniques chimiques et physiques d'élaboration des couches minces

### II.4.1. Les méthodes physiques

#### *Les méthodes de dépôt physiques en phase vapeur (PVD)*

Les dépôts physiques en phase vapeur consistent à utiliser des vapeurs du matériau à déposer pour réaliser un dépôt sur un substrat (Fig.14). Le transport des vapeurs de la source au substrat nécessite un vide assez poussé de ( $10^{-5}$  à  $10^{-10}$  Pa) afin d'éviter la formation de poudre ou toute forme de pollution.

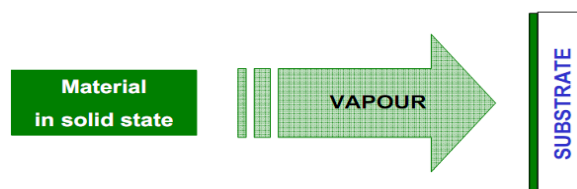


Figure 14: principe de dépôt physique en phase vapeur

La technique de dépôt physique en phase vapeur englobe deux grandes catégories : l'évaporation (la sublimation) et la pulvérisation (Fig.15) [54].

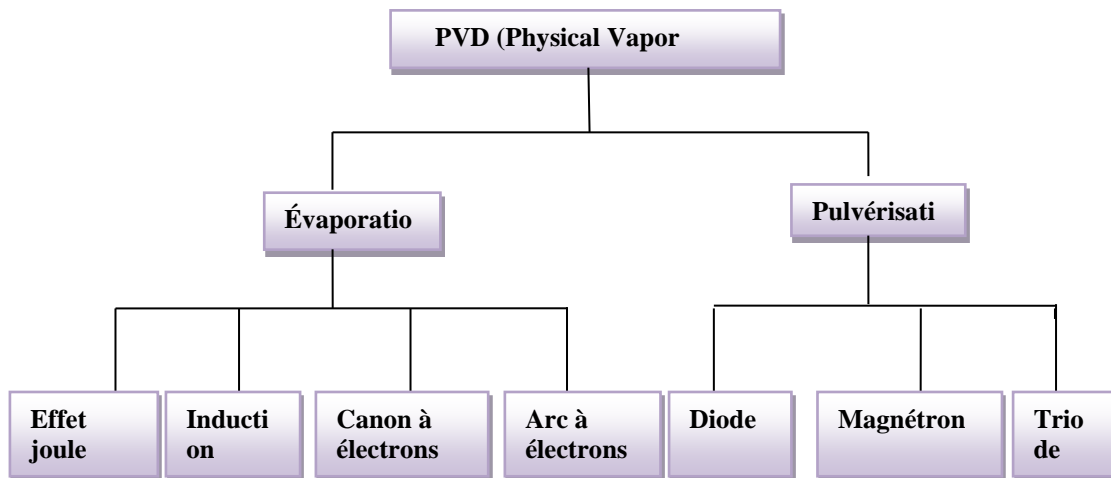


Figure 15: les méthodes de dépôt physique en phase vapeur

*a. L'évaporation ou sublimation sous vide moléculaire*

On parle de vide moléculaire quand les atomes ou les molécules du flux d'évaporation ont une probabilité de rencontre faible avant d'atteindre le substrat, c'est à dire quand le libre parcours moyen est très supérieur aux dimensions de la chambre de dépôt. A titre d'exemple, à 25°C, le libre parcours moyen est de l'ordre de 5 m à  $10^{-5}$  Torr et de 50 km à  $10^{-9}$  Torr. Dans le vide moléculaire, les flux sont directionnels, et les espèces chimiques n'interagissent que sur le substrat [53].

Les atomes du matériau à évaporer reçoivent de l'énergie calorifique, c'est-à-dire que leur énergie vibratoire dépasse l'énergie de liaison et provoque l'évaporation. Le matériau évaporé est alors recueilli par condensation sur le substrat à recouvrir. Les principales techniques d'évaporation se différencient par le mode de chauffage du matériau

*1. Évaporation par effet joule*

Ce type d'évaporation consiste à déposer le matériau désiré par évaporation grâce à un filament, nacelle ou creuset, généralement fabriqué à base de métaux réfractaires (tungstène, tantale, molybdène ou en alumine) dans une chambre sous vide de l'ordre de  $10^{-6}$  à  $10^{-7}$  torr . La nacelle est ensuite portée à haute température par effet Joule. Les grains fondent puis le métal s'évapore. La vitesse de dépôt dépend de la température de la source, de la distance entre le creuset et le substrat mais aussi du coefficient de collage des espèces évaporées sur le substrat [55].

L'inconvénient de cette technique est qu'on ne peut déposer les matériaux qui nécessitent une température d'évaporation plus élevée que celle de matériau qui constitue le creuset.

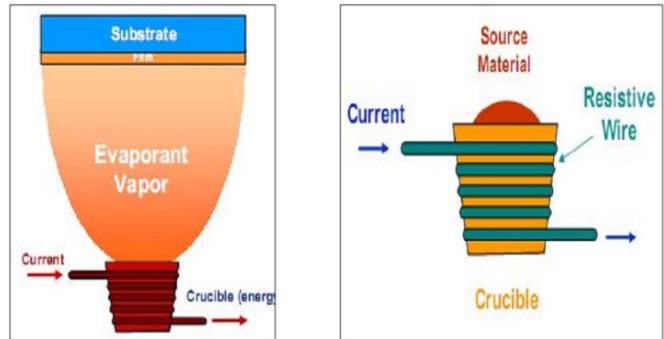


Figure 16: principe de l'évaporation thermique par effet joule [56]

2. Évaporation par bombardement d'électrons

Le matériau à évaporer est placé dans un creuset en graphite refroidi par une circulation d'eau et bombardé par un faisceau d'électrons d'énergie comprise entre 1 à 10 keV. Les sources d'évaporation par bombardement électronique les plus couramment utilisées comportent, un filament en tungstène chauffé à haute température (de 2500 °C à 2800 °C) et qui émet des électrons. Ces derniers sont accélérés par un champ électrique de quelques kV/cm créé par une anode placée devant et percée d'un trou pour laisser passer le faisceau d'électrons. La déflexion du faisceau est contrôlée grâce à des bobines magnétiques qui permettent un balayage de toute la surface du creuset [57].

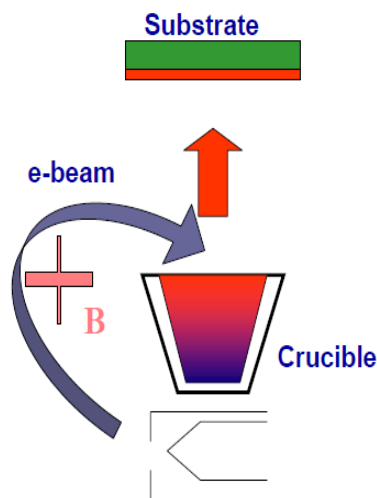


Figure 17: principe de l'évaporation par bombardement d'électron [57]



### 3. Évaporation par induction magnétique

Dans ce cas, le matériau à évaporer est placé dans un creuset en céramique. Ce creuset est entouré d'une bobine alimentée en courant alternatif à haute fréquence qui induit des courants électriques dans le matériau provoquant ainsi son échauffement.

### 4. Ablation laser

L'ablation laser (PLD pour Pulsed Laser Deposition,), consiste à focaliser le faisceau laser à impulsions brèves (nano, pico, femto-secondes) sur une cible massive du matériau à déposer, et de placer un substrat chauffé ou non en vis-à-vis, et de placer ensemble dans une enceinte sous atmosphère contrôlée (Fig.18) [58].

Sous l'impact du laser, une certaine quantité de matière de la cible va passer de l'état solide à l'état de vapeur, conduisant à une éjection de matière sous la forme d'un panache plasma. Cette bulle de matière qui se déplace à très grande vitesse (de l'ordre de  $10 \text{ km.s}^{-1}$ ) dans une direction perpendiculaire à la surface de la cible, vient se déposer sur le substrat et conduit à la croissance d'un film mince [59].

Le processus d'ablation laser peut être décrit suivant quatre grandes étapes :

- L'interaction photon laser-cible.
- L'expansion du panache.
- La formation du panache plasma.
- L'interaction panache plasma-substrat

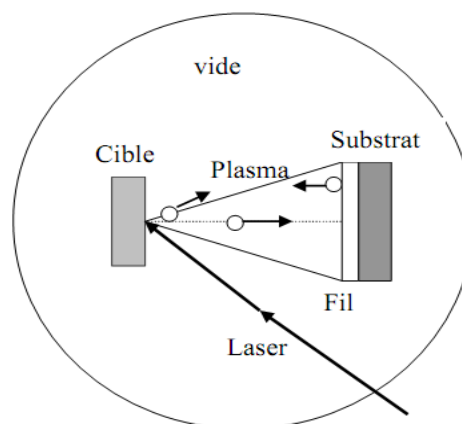


Figure 18: Schéma de principe d'ablation laser(PLD) [60]

L'ablation laser présente un certain nombre d'avantages tels que [61]

- La simplicité de mise en œuvre,
- La possibilité d'utiliser des pressions élevées et de réaliser des structures multicouches,
- Une très bonne adhérence et une bonne cristallisation des dépôts in-situ favorisées par la grande vitesse d'éjection des espèces et une grande mobilité de celles-ci à la surface du substrat.

### 5.L'Epitaxie par Jets Moléculaires (EJM)

L'EJM est une technique qui permet de réaliser des dépôts monocristallins. Cette technique a été développée pour la croissance des semi-conducteurs (Si, GaAs, CdTe, ZnS,ZnSe...) car elle permet de réaliser des homo-épitaxies (matériau A sur support A) à basse température (400-600°C pour Si) contrairement à la CVD (1000°C) [62].

Le principe des dépôts est très simple : il suffit d'évaporer le matériau que l'on veut déposer en le chauffant par effet joule (fil résistif), par rayonnement (cellule de Knudsen) ou par bombardement électronique (canon à électrons). En outre, sous UHV, le libre parcours moyen parcouru par un atome est très grand (de l'ordre de  $10^{-6}$  m à  $10^{-10}$  torr ), ce qui implique que les flux d'atomes évaporés sont directionnels, les atomes se déplacent en ligne droite sans aucun choc avant de se déposer sur le substrat. C'est pour cette raison qu'on parle de jets moléculaires ou atomiques.

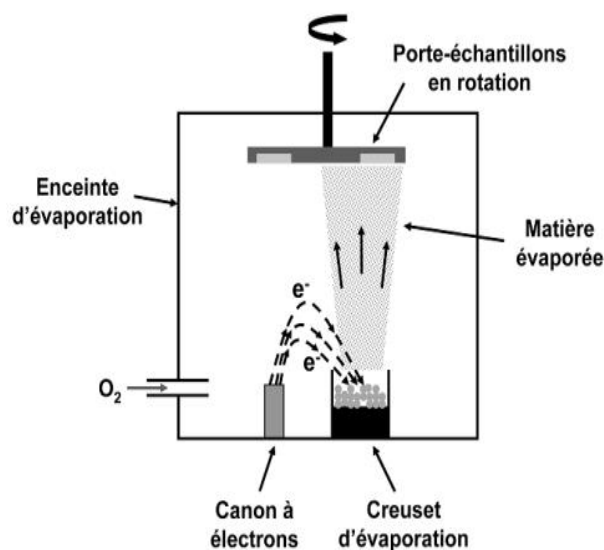


Figure 19:Schéma de principe d'ablation laser(PLD) [60]

### b. Pulvérisation cathodique

Les phénomènes de pulvérisation cathodique résultent de l'interaction entre les ions issus du plasma et une surface polarisée négativement par rapport au plasma. Ils ont été observés et étudiés en premier lieu sur des systèmes diode [64].

Cette technique fonctionne suivant un procédé d'éjection de matériau à la surface d'un solide (cathode) par le bombardement de particules ionisées et énergétiques d'un gaz neutre (ions  $\text{Ar}^+$ ). Par simple choc élastique, les ions transfèrent une partie de leur énergie à un ou plusieurs atomes de la surface de la cible, rompent les liaisons et impriment une quantité de mouvement aux atomes arrachés qui se condensent ensuite sur le substrat (anode).

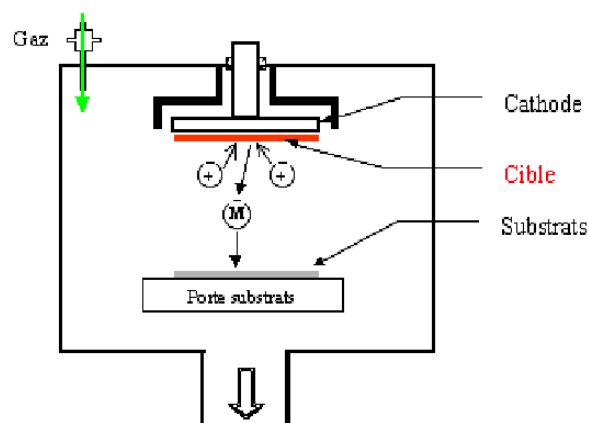


Figure 20: Schéma de principe de la pulvérisation cathodique [65]

Les inconvénients de cette technique sont doubles. D'une part, l'utilisation de cibles sous forme de plaques. Ces dernières s'usent de manière localisée, ce qui rend la technique couteuse. D'autre part, la vitesse de dépôt obtenue par pulvérisation cathodique, de l'ordre d'un micron par heure.

## II.4.2. Les méthodes chimiques

### a. Techniques de dépôt chimiques en phase vapeur (CVD)

La technique de dépôt chimique en phase vapeur CVD (Chemical Vapor Deposition) est une technique de plus en plus utilisée pour l'élaboration des couches minces. La première utilisation industrielle (dépôts de tungstène pour la réalisation de lampe à incandescence) date de 1890 [66].

La technique CVD est la formation des solides par la décomposition des gaz chimiques en utilisant la température (entre  $1000\text{C}^\circ$  et  $1200\text{C}^\circ$ ), le plasma, l'ultraviolet, ou une autre source d'énergie ou une combinaison de ces sources [67,68]. Ce procédé permet d'obtenir un dépôt solide en faisant réagir chimiquement des composés volatils sur un substrat, les parois du réacteur sont généralement chauffées [69].

Le procédé consiste à faire réagir des réactifs gazeux (les précurseurs) transportés en phase vapeur sur ou au voisinage d'un substrat activé énergétiquement. Ce type de dépôt fournit des matériaux solides, sous forme de couches minces. Les autres produits de réaction doivent être gazeux afin d'être facilement éliminés du réacteur. Cette technique permet d'obtenir des couches d'épaisseur variable de pratiquement tous les métaux, alliages ou composés métalliques sur des matériaux conducteurs ou isolants. Une opération de dépôt chimique en phase vapeur (CVD) activée thermiquement comporte schématiquement sept étapes (Fig.21).

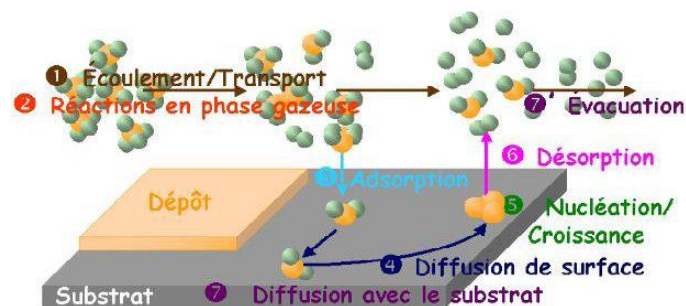


Figure 21: Les sept étapes d'une opération de CVD activée thermiquement [45]

- Transfert de matière dans la phase gazeuse, de l'entrée du réacteur jusqu'à la surface du dépôt.
- Réactions en phase gazeuse (pendant le transfert).
- Adsorption (dissociative ou non) du gaz précurseur sur la surface du solide.
- Diffusion des molécules adsorbées en surface jusqu'aux sites de croissance.
- Réactions chimiques éventuelles en surface : incorporation des atomes du dépôt (nucléation-croissance).
- Désorption des produits de réaction ;
- Transfert de matière des produits de réaction depuis la zone de dépôt jusqu'à la sortie du réacteur ou diffusion éventuelle d'atomes du dépôt vers le substrat (et vice versa).

La fabrication de couches minces métalliques grâce à cette méthode s'est particulièrement développée ces dernières années à cause de la facilité de sa mise en œuvre. De plus les couches obtenues sont de bonne qualité et de bonne adaptabilité dans une chaîne de production. Le principal inconvénient de cette technique est la lourdeur 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.

## **b. Techniques de dépôt chimique en phase liquide**

### *1. Les procédés électrochimiques (l'électrodéposition)*

Il existe quelques techniques de dépôt électrochimiques qui sont des méthodes de nanofabrication techniquement simple et économiquement intéressantes et qui permettent l'obtention de couches minces inorganiques à partir d'une phase liquide [70].

Cette méthode consiste à incorporer de fines particules solides de nature diverse dans une matrice métallique à électrodéposer. L'incorporation de particules dans la matrice métallique commence par le piégeage mécanique ou certain nombre de particules, finalement les particules chargées positivement sont attirées pour former un lien physique, suivi d'un phénomène d'adsorption qui fixe en permanence les particules à la surface de la cathode qui constitue le substrat [71].

Dans une solution contenant des sels dissous que l'on nomme électrolyte, on applique une différence de potentiel entre deux électrodes métalliques (l'anode et la cathode) Cette différence de potentiel a pour effet de produire des réactions électrochimiques au niveau de l'interface électrode/électrolyte qui entraînent la circulation du courant à travers l'électrolyte. Au niveau de la cathode, on observe une réaction de réduction (gain d'électrons) :  $Ox + ne^- \Rightarrow Red$  et au niveau de l'anode, une réaction d'oxydation (perte d'électrons) :  $Red \Rightarrow Ox + ne^-$ .

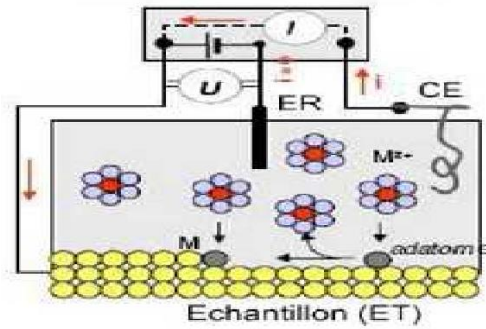


Figure 22:Schéma du principe de l'électrodéposition [72]

## 2. Méthode sol gel

Les premières investigations sur l'application du procédé sol-gel à la synthèse datent du milieu du dix-neuvième siècle comme une nouvelle méthode de synthèse chimique du verre [73]. Il permet par simple polymérisation de précurseurs moléculaires en solution, d'obtenir des matériaux vitreux sans passer par l'étape de fusion des matières premières à haute température. Ce procédé a été élargi à divers matériaux non vitreux [74].

Lors d'une synthèse par voie sol-gel, les précurseurs moléculaires contenus dans la solution de départ (« le sol ») polymérisent suivant divers mécanismes et forment un réseau d'oxydes (« le gel »). Une étape de séchage suivie de traitements thermiques permet d'éliminer les composés organiques pour former le matériau oxyde inorganique.

## 3. Mécanisme réactionnel générale [75]

Hydrolyse :  $M(OR)_n + H_2O \rightarrow HO-M(OR)_{n-1} + HOR$

Condensation:  $(RO)_{n-1}M-OH + HO-M(OR)_{n-1} \rightarrow (RO)_{n-1}M-O-M(OR)_{n-1} + H_2O$

Polymérisation:  $(RO)_{n-1}M-O-M(OR)_{n-2}-O-M(OR)_{n-2}-O-M(OR)_{n-2}-M(OR)_{n-1}$

Le procédé sol-gel est particulièrement bien adapté à la fabrication de matériaux homogènes, sous forme de poudres et de films, avec des performances optiques élevées. Les différentes étapes qui interviennent dans la synthèse sol-gel sont schématisées sur la figure ci-contre.

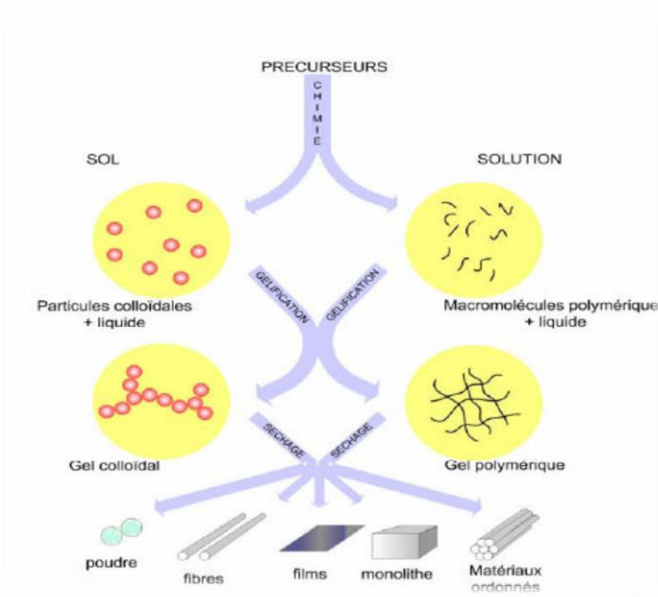


Figure 23: Les différents types de mise en forme de matériaux obtenus par voie sol - gel.

Cette technique présente de nombreux avantages. Parmi les plus significatifs, citons la très grande pureté et l'homogénéité des solutions liées au fait que les différents constituants sont mélangés à l'échelle moléculaire en solution, ce qui permet le contrôle de la porosité des matériaux et de la taille des nanoparticules [76].

Le dépôt proprement dit peut-être réalisé de deux manières différentes [77] :

- Le " spin-coating " ou centrifugation consiste à verser le sol ou le gel sur un substrat mis en rotation par une tournette. Le liquide en excès est éjecté sous l'action de la force centrifuge, et l'épaisseur du dépôt est alors fonction de la vitesse de rotation du substrat et du temps de dépôt.

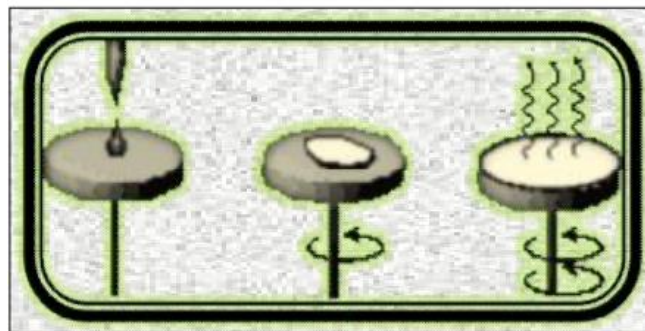


Figure 24: Dispositif expérimental de dépôt par spin coating [78]

- Le " dip-coating " ou trempé est le procédé qui consiste à tremper le substrat dans la solution à déposer et à le retirer ensuite avec une vitesse constante qui conditionne l'épaisseur du dépôt.

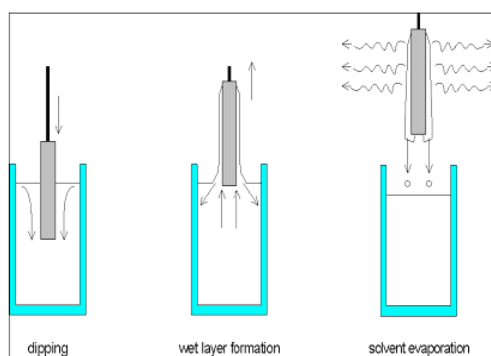


Figure 25: Dépôt de couches minces par dip-coating [79]

#### 4. La pulvérisation chimique réactive (*spray pyrolysis*)

La technique de pulvérisation chimique réactive (*spray pyrolysis*) imaginée en 1966 par Chamberlin et Skarman [80] est un processus technique de traitement et est utilisée dans la recherche pour préparer des couches minces et épaisses.

A la différence de beaucoup d'autres techniques de dépôt de couches, la technique de *spray* représente une méthode de transformation très simple et relativement rentable (particulièrement en ce qui concerne les coûts d'équipement). C'est une technique extrêmement facile pour préparer des films de n'importe quelle composition. La technique de *spray* n'exige pas des substrats ou des produits chimiques de haute qualité. La méthode a été utilisée pour le dépôt de films denses, films poreux et pour la production de poudre. Même des multicouches peuvent être facilement préparées en utilisant cette technique souple. La méthode *spray* a été employée pendant plusieurs décennies dans l'industrie du verre et dans la production de pile solaire [81].

Une solution de différents composés réactifs est déframmentée par un atomiseur en fines gouttelettes, puis projetée sur un substrat chauffé. La haute température du substrat permet l'activation de la réaction chimique entre les composés. L'expérience peut être réalisée à l'air libre si les constituants ne sont pas nocifs, et peut être préparée dans une enceinte sous un vide, environ, de 50Torr dans le cas inverse [81].

La description de la formation des films par la méthode pulvérisation pyrolytique « *Spray pyrolysis* » peut être résumée comme suit [82] :

- Formation des gouttelettes à la sortie du bec.



- Décomposition de la solution des précurseurs sur la surface du substrat chauffé par réaction de pyrolyse.

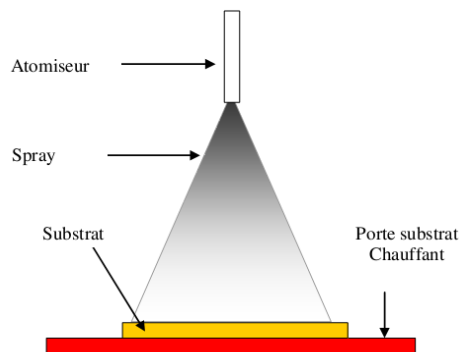


Figure 26:Schéma du principe de spray pyrolyse.

#### 5. La technique de dépôt par bain chimique (Solution growth technique : SGT) ou (Chemical Bath Deposition CBD)

##### a. Introduction

La technique de croissance en solution (**Solution Growth Technique SGT**) est une technique très ancienne, nommée, également, chemical bath deposition CBD.

Dès 1835, Liebig a présenté le premier dépôt de l'argent (le dépôt argenté de miroir) en utilisant une technique de croissance en solution. Les premiers films obtenus par SGT sont les semiconducteurs PbS, le Cu-S ou le Sb-S, ces dépôts sont colorés, ceci résulte des interférences de diverses épaisseurs des films déposés) [45].

En 1884, Emerson et Reynolds ont obtenu un dépôt de films de PbS à partir de la thiourée (thiocarbonate) et du tartrate de plomb alcalin. Une large gamme de substrats, a été employé avec succès : la porcelaine, l'ébonite, le fer, l'acier et le laiton [83].

Pendant longtemps, la SGT a été essentiellement limité à PbS et à PbSe. Le premier dépôt de CdS a eu lieu en 1960 [84]. Comme le cadmium s'est avéré cancérigène, La gamme des matériaux déposés par dépôt chimique a été graduellement développée pour inclure des composés binaires de sulfures (ZnS, CuS, PbS), de selenures (ZnSe, CuSe etc.) semi-conducteurs du groupe II-VI, d'oxydes de beaucoup de métaux (ZnO, TiO<sub>2</sub>, CuO, etc.) et même ternaire (CuInGa, etc.)

**b. Principe de la technique**

Le dépôt chimique en solution ou solution growth technique (SGT) est l'analogie en solution du dépôt chimique en phase vapeur (CVD) [87]. Cette technique se base sur la précipitation du composé que l'on souhaite obtenir sur un substrat plongé dans la solution chimique contenant les précurseurs de la réaction de précipitation. Les réactions chimiques mettent en jeu des précurseurs dissous (solution aqueuse), généralement à température modérée ( $T < 100^{\circ}\text{C}$ ) [88,89].

L'épaisseur de la couche déposée ainsi que la vitesse de croissance des couches dépendent des grandeurs facilement contrôlables telles que la température du bain, la vitesse d'agitation, le pH de la solution, la concentration de l'agent complexant, le temps de dépôt et la concentration des réactifs [90-93]. Ces paramètres, alliés à la capacité de la SGT à recouvrir de grandes surfaces (jusqu'à  $1\text{m}^2$ ) de façon reproductible et à faible coût, permettent d'envisager cette technique d'un point de vue industriel, comme c'est le cas pour l'élaboration de couches minces pour les cellules photovoltaïques à partir de CdS [94-96] ou CuIn(Ga)Se<sub>2</sub> [97-99].

La SGT peut être utilisée pour déposer un composé qui doit satisfaire quatre conditions générales de base [51] :

- Le composé peut être formé par une simple précipitation. Généralement, cette précipitation se rapporte à la formation d'un composé stœchiométrique constitué par une réaction ionique.
- Le composé doit être relativement (et de préférence fortement) insoluble dans la solution utilisée.
- Le composé doit être chimiquement stable dans la solution.
- Si la réaction se fait par l'intermédiaire de l'anion libre (l'ion  $\text{S}^{2-}$ ) dans le dépôt de ZnS, alors cet anion doit être, relativement, produit lentement (pour empêcher toute précipitation brusque). Si la réaction est de type décomposition complexe, alors la décomposition du complexe métallique doit, pareillement, se produire lentement .

**c. Les avantages de la méthode**

La technique SGT est devenue très utilisée ces dernières années à cause de sa simplicité et son efficacité de déposer différents chalcogénures tels que les sulfures, les oxydes et les séléniures ZnS, CdS, PbS, CuS, ZnO, CdO, BaBrO CdSe, PbSe, CuSe, etc [100].

L'avantage principal de la SGT est l'utilisation des faibles températures de travail (inférieure à 90°C), ceci ne limite pas le choix du substrat [101]. Des films de bonne qualité sont obtenus par cette technique à des températures variant entre 50 et 90°C [102].

La technique SGT s'est révélée [103-109]:

- La meilleure technique de dépôt des couches minces des chalcogénures;
- Une excellente technique pour déposer des nanocristaux;
- Peu coûteuse (des équipements expérimentaux très économiques et non nombreux requis dans le dépôt de film) et utile pour le dépôt des nanomatériaux;
- Apte pour revêtir des grandes surfaces facilement ;
- Capable de déposer des couches minces, homogènes, uniformes, adhérentes, avec des propriétés optiques extraordinaires sur des substrats métalliques ou non métalliques.

## II.5. Techniques de caractérisations des couches minces

### II.5.1. Diffraction des rayons X

Les rayons X sont des rayonnements électromagnétiques compris entre 0,01 et 10 Å qui ont été découverts en 1895 par le physicien allemand Rontgen [73]. On distingue les rayons X durs, des rayons X mous. Les premiers, de plus grande énergie, donc de plus faible longueur d'onde (0,05 à 1 Å), sont plus pénétrants. On les utilise dans les applications médicales (radiographie). Les seconds sont réservés à l'étude des cristaux (radiocristallographie), mais le domaine utilisé pour la caractérisation des matériaux est [0,1-10] Å [110].

Les rayons X possèdent un double caractère ondulatoire et corpusculaire. Ils peuvent être assimilés à un ensemble de particules se propageant à la vitesse de la lumière et dont l'énergie est donnée par:  $E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$ ; avec  $h = 6.62 \cdot 10^{-34}$  Js (constante de Planck),  $\lambda$  (longueur d'onde) et  $c$  la vitesse de la lumière.

La théorie de la diffraction des rayons X a été élaborée par W.L.Bragg et G.Wulff. La diffraction des rayons X est un phénomène de diffusion cohérente qui se produit lorsqu'un faisceau de RX incident interagit avec le nuage électronique de l'échantillon à analyser. Un faisceau de rayons X incident de longueur d'onde  $\lambda$  ne sera réfléchi par une famille de plan (hkl) que dans la mesure où il rencontre ces plans sous un certain angle  $\theta$  dit angle de Bragg tel que [111] :

$2d_{hkl} \sin\theta = n \lambda$  avec  $n$  : ordre de réflexion,  $\lambda$  : longueur d'onde du rayonnement incident,  $d$  : distance inter-réticulaire et  $\theta$  : angle d'incidence.

La réflexion de Bragg nécessite des longueurs d'onde  $\lambda \leq 2d$ .

La diffraction des rayons X (DRX) permet l'analyse qualitative et quantitative de la matière à l'état condensé. La forme des pics de diffraction peut être reliée à la microstructure cristalline. La connaissance des positions des pics de diffraction et les intensités des faisceaux diffractés permettent l'identification du cristal.

L'analyse des spectres de rayons X permet d'obtenir des informations sûres [112] :

- La ou les phases cristallines (position des pics) ;
- La taille des cristallites et/ou le stress interne (largeur des pics à mi-hauteur) ;
- Les défauts d'empilement (forme des pics) ;
- L'orientation des cristallites (absence ou présence de réflexions).

L'appareil (diffractomètre) de base est composé d'un générateur de rayons X, d'un goniomètre, d'un détecteur des rayons diffractés et d'un dispositif électronique pour l'amplification et l'enregistrement de l'intensité des rayons diffractés.

Le principe de fonctionnement d'un diffractomètre est schématisé sur la figure ci-dessous.

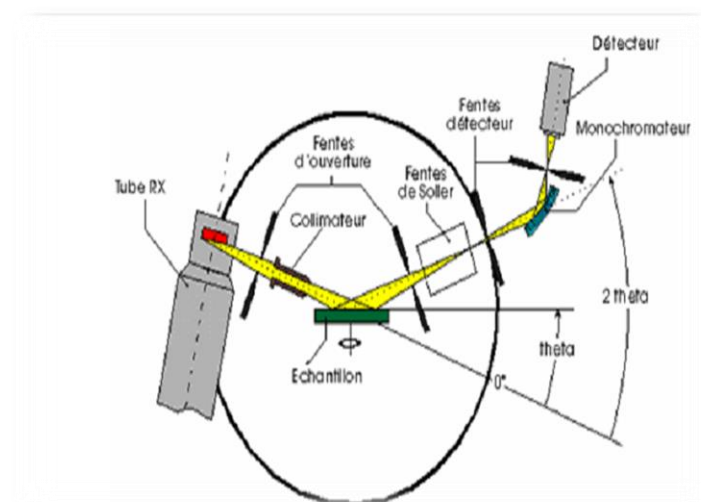


Figure 27: schéma de principe d'un spectromètre à rayons X [112].

## II.5.2. Microscopie électronique à balayage MEB

La microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM en anglais pour Scanning Electron Microscopy) est une technique de caractérisation non destructive, qui permet de former à partir des électrons secondaires des images de la surface à des agrandissements de 10 à 40 000 [113]. Son principe repose sur les interactions électrons-matière issues lors du bombardement du matériau par un faisceau électronique focalisé en un point.

Cette analyse permet d'obtenir des renseignements sur la morphologie de l'échantillon à analyser, de son mode de cristallisation, d'estimer les tailles des cristallites qui forment l'échantillon et d'accéder à l'épaisseur de l'échantillon par une vue latérale [114].

Le microscope électronique à balayage (MEB) a été imaginé pour la première fois en Allemagne, dans les années de 1930, par Knoll et Von Ardenne et développé par Zworkin, Hillier et Snyder dans les laboratoires RCA aux états-unis (1942). Mais la microscopie électronique à balayage a connu son véritable essor entre 1948 et 1965 (le premier instrument commercial (Cambridge Mark1) a été commercialisé en 1965) [115].

La Figure 28 donne le schéma de principe du MEB.

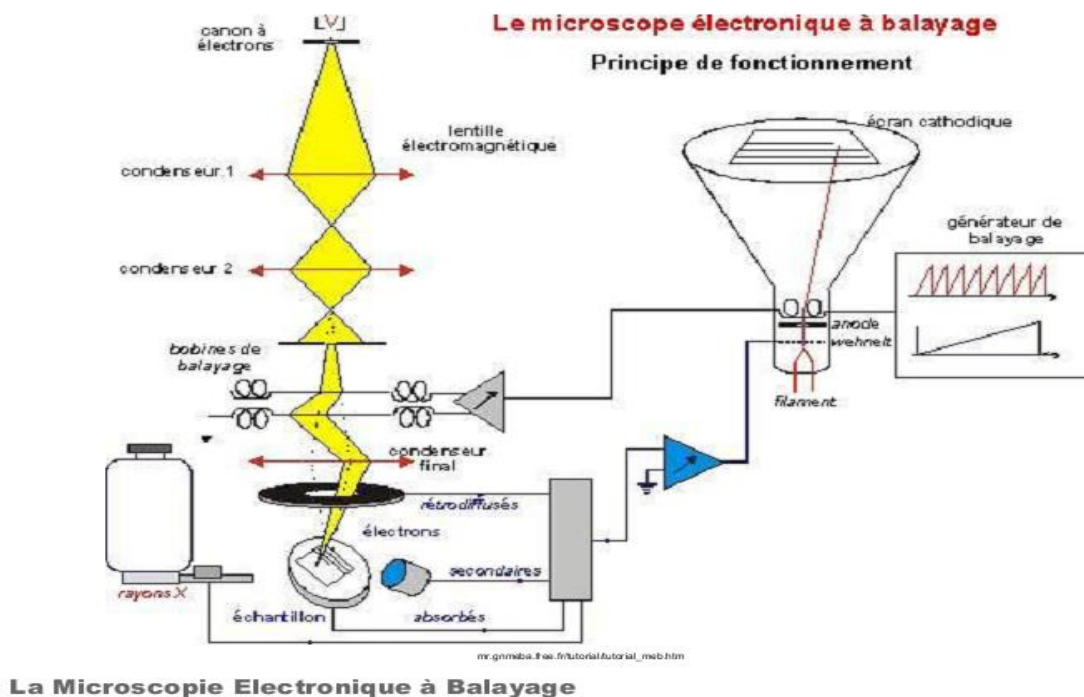


Figure 28: du principe de fonctionnement du microscope électronique à balayage schéma

Un microscope électronique est composé de [116] :

- Un canon qui génère un faisceau d'électron.
- Une colonne électronique qui la taille du faisceau et assure la focalisation sur l'échantillon.
- Un ensemble de bobines de balayage qui assure la déviation du faisceau sur l'échantillon en synchronisme avec le balayage sur un tube cathodique.
- Plusieurs détecteurs captent les signaux provenant de l'échantillon pour assurer la formation d'une image par modulation de la brillance du spot sur le tube cathodique en fonction de l'intensité détectée.
- Une chambre d'échantillon contenant une platine qui permet des déplacements mécaniques de l'échantillon.

### II.5.3. Spectroscopie infrarouge

La spectroscopie infrarouge est l'une des techniques spectroscopiques les plus courantes employées par les chimistes. C'est la mesure d'absorption de différentes fréquences IR par un échantillon placé sur le chemin d'un faisceau IR. Le but principal de l'analyse spectroscopique IR est de déterminer les groupes fonctionnels chimiques dans l'échantillon. La spectrophotométrie infrarouge IR s'applique aussi bien aux échantillons gazeux qu'aux solutions et ou solides en masse ou pulvérulents [117]. Son principal avantage vient de ce que l'on peut identifier un composé avec certitude, même en présence d'impuretés [118].

En plus de sa rapidité d'exécution, cette méthode de caractérisation est relativement sensible et non destructrice. En outre, elle permet d'obtenir des informations précises sur l'organisation structurale du matériau. Ainsi, la spectroscopie IR est un outil important pour l'identification des composées.

#### *Principe de la technique*

Le rayonnement infrarouge IR est une radiation de nature électromagnétique, correspondant à la partie du spectre comprise entre  $12\ 800\ \text{cm}^{-1}$  et  $10\ \text{cm}^{-1}$  ou de 780 à 1000 000 nm [119]. Le domaine spectral de l'IR, se décompose en 3 parties : le proche, le moyen et le lointain.

La spectroscopie infrarouge est basée sur l'absorption sélective par l'échantillon d'un rayonnement émis dans l'infrarouge. Le spectre d'absorption IR comporte des bandes dues aux

vibrations de valence « stretching », au-dessus de  $1500\text{ cm}^{-1}$  et d'autres dues aux vibrations de déformation « bending », en-dessous de  $1500\text{ cm}^{-1}$ . Les modes de vibrations peuvent être en élongation ou en déformation et les fréquences auxquelles ils correspondent sont tabulées, ce qui donne l'accès à la nature de la liaison [120].

Deux composés chimiques différents mais possédant exactement les mêmes groupements fonctionnels, ont un spectre à peu près identiques dans la région des vibrations de valence. Par contre dans la région inférieure à  $1500\text{ cm}^{-1}$ , le spectre est différent d'un composé à un autre parce que les bandes sont dues aux vibrations de déformation des groupements fonctionnels, mais aussi de la molécule toute entière. C'est pour cela que cette région est appelée région des « empreintes digitales » [121].

### *Principe de fonctionnement du spectrophotomètre*

Le spectrophotomètre IR dispose d'une source de rayonnements infrarouge, d'un réseau et d'un système permettant de diviser le faisceau en deux : l'un servant de référence, l'autre est utilisé pour la substance étudiée, et enfin d'un photomètre transformant l'énergie reçue en énergie électrique. Le photomètre est couplé à un enregistreur (Figure.29) [122].

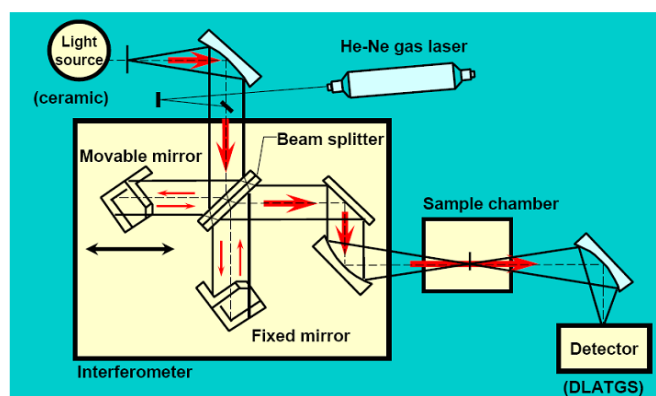


Figure 29:schéma de principe d'un appareil de spectroscopie infrarouge [123]

### **II.5.4. Spectroscopie UV-visible**

La spectrophotométrie d'absorption dans l'ultraviolet et le visible (UV-visible) est une technique très utilisée dans les laboratoires et dans l'industrie [124]. Cette technique permet la quantification des interactions entre un rayonnement électromagnétique de la matière dans une gamme d'excitation lumineuse, qui s'étend du proche UV (longueur d'onde supérieure à 200 nm) au

proche infrarouge (longueur d'onde inférieure à 1100 nm) [125]. Dans cette gamme spectrale, l'absorption du rayonnement par la matière entraîne la transition des électrons depuis une orbitale moléculaire vers une autre d'énergie supérieure. Ces transitions électroniques se traduisent par des modifications de la lumière transmise et réfléchiée par le matériau, lesquelles sont notamment responsables de la couleur des objets.

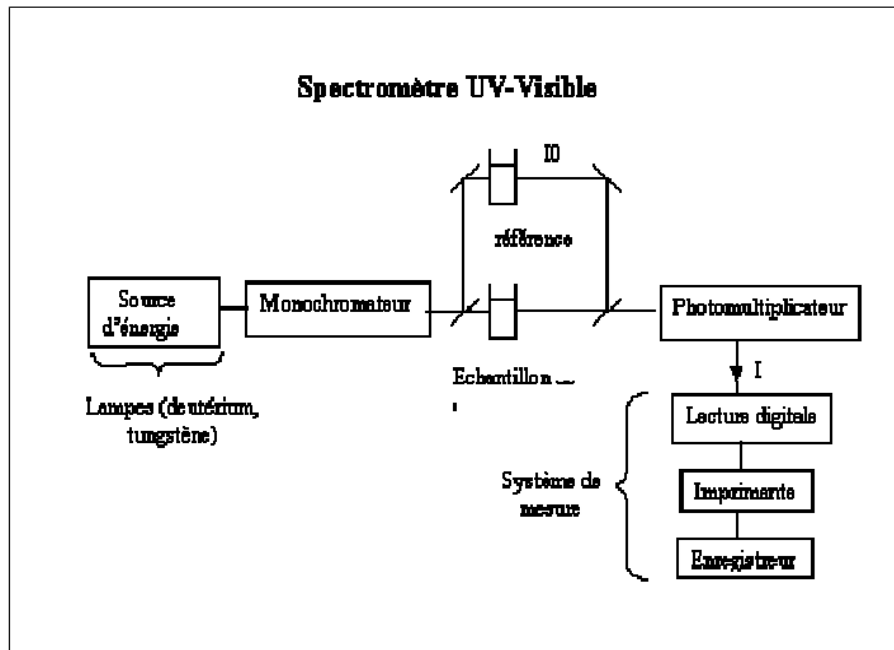


Figure 30: Schéma de principe d'un spectrophotomètre UV- visible à double faisceau

### Principe de la technique

L'absorption optique d'un matériau reflète les bandes d'énergie de celui-ci. Un photon d'énergie  $E$  absorbé par le matériau, induit des transitions électroniques entre les différents états. Ainsi, pour chaque photon absorbé, un transfert d'énergie  $E$  est réalisé du faisceau lumineux incident vers le milieu absorbeur. Le coefficient d'absorption  $\alpha(E)$  est défini de la manière suivante :  $I(x) = I_0 e^{-\alpha x}$  :  $I(x)$  est l'intensité lumineuse traversant le matériau dans la direction  $x$  et  $I_0$  l'intensité lumineuse incidente .

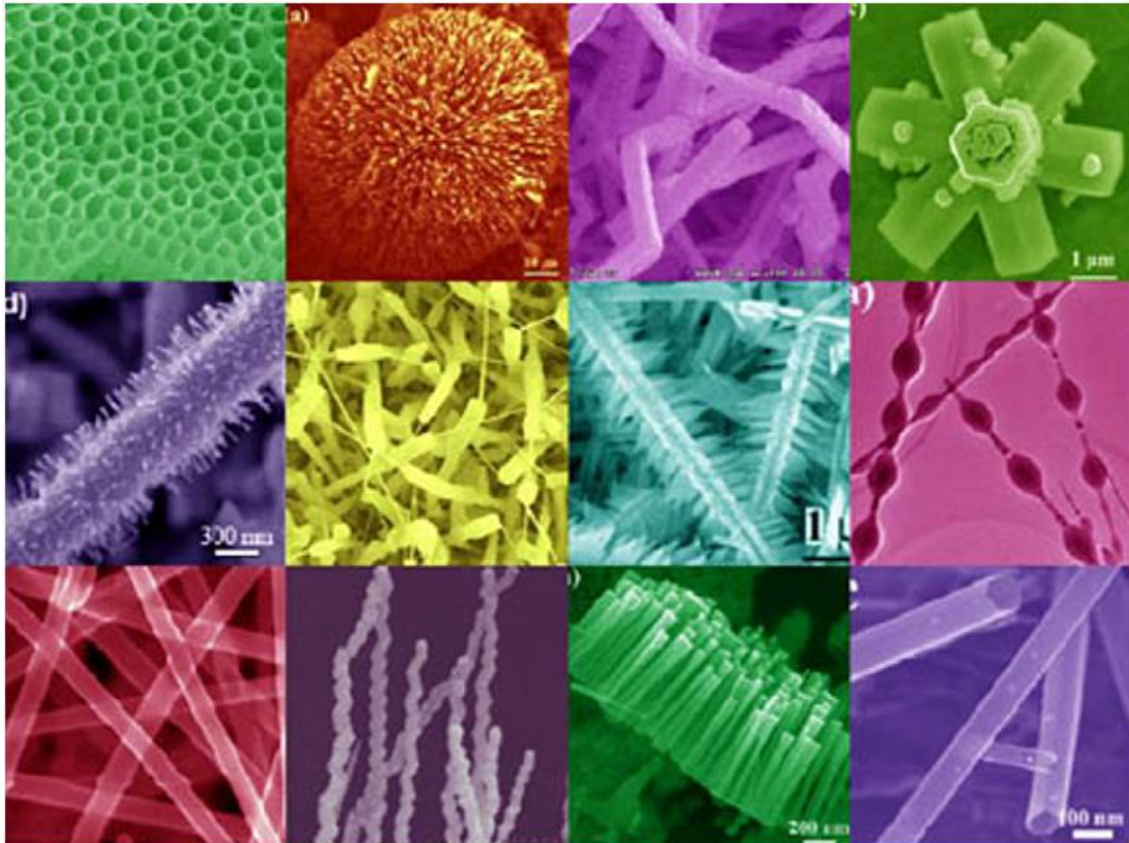
Le principe de cette technique repose sur l'interaction de la lumière émise avec l'échantillon à analyser. Une partie du faisceau incident sera absorbée ou transmise par l'échantillon. Lorsqu'une substance absorbe de la lumière dans le domaine de l'ultraviolet et du visible, l'énergie absorbée provoque des perturbations dans la structure électronique des atomes, ions ou molécules. Un ou plusieurs électrons absorbent cette énergie pour sauter d'un niveau de



basse énergie à un niveau de plus haute énergie. Ces transitions électroniques se font dans le domaine du visible, de 350 à 800 nm et de l'ultra-violet entre 200 et 350 nm [78].

Cette technique permet d'estimer l'épaisseur des films et de déterminer ses caractéristiques optiques ; le seuil d'absorption optique, le coefficient d'absorption, la largeur de la bande interdite, l'indice de réfraction et la porosité.

# Chapitre III : Propriétés physiques de sulfure de zinc et ses applications



Les semi-conducteurs à large bande interdite tels ceux du groupe II-VI (CdS, CdTe, ZnS) offrent de nouvelles perspectives surtout dans le domaine de l'optoélectronique. Ces composés ont en général une bande interdite assez large avec un gap supérieur à 2 eV. Ces semi-conducteurs sont utilisés sous différentes formes, massives ou films minces. Les nanocristaux de semi-conducteurs du groupe II-VI manifestent un changement important de leurs propriétés lorsque leur taille se rapproche de celle des molécules.

### III.1. Différentes classes de semi-conducteurs

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 d'éléments de deux colonnes ou plus, par exemple II et VI, dont fait partie le ZnS qui fait l'objet du présent travail.

Le tableau.1 donne quelques exemples de semi-conducteurs.

Tableau. 1: Éléments et composés semi-conducteurs de type A<sup>N</sup>B<sup>8-N</sup>

IV	III-V	II-VI	I-VI
Si	AlP	MgS	NaCl
Ge	GaAs	ZnSe	KBr
$\alpha$ -Sn	InSb	CdTe	RbI
SiC	InP	CdS	NaI

Les matériaux semi-conducteurs sont des cristaux covalents. Ce sont des corps solides constitués par des atomes maintenus ensemble par des forces de liaisons de type covalent ou homopolaire. L'étude globale des électrons de valence dans les corps solides suggère que la liaison covalente est en quelque sorte intermédiaire entre la liaison métallique et la liaison ionique. Le tableau.2 donne quelques caractéristiques des liaisons dans les matériaux [126].

Tableau. 2: caractéristiques des liaisons dans les matériaux.

Structure	Métallique	Covalente	ionique
Liaison	Métallique non directionnelle	Homopolaire directionnelle	Hétéropolaire non directionnelle
Saturation de la liaison	Délocalisé	Interatomique	locale
coordination	6 ou plus	4	locale
Densité	Elevé	Basse	élevé
Propriétés mécanique	Ductile	Dur	cassant

Température de fusion	Basse	Elevé	basse
Energie de cohésion	Petite	Grande	petite
Conduction électrique	Conducteur	semi-conducteur	isolant

### III.2. Les semi-conducteurs II-VI

Les semi-conducteurs II-VI sont constitués d'un premier élément de la colonne II et d'un deuxième élément de la colonne VI de la classification périodique de Mendeleïev. Le zinc, à titre d'exemple, possède deux électrons de valence ( $4s^2$ ), le soufre six électrons de valence dans les orbitales  $S$  et  $P$  ( $3s^2 3p^4$ ). Ils peuvent avoir des structures cristallines de deux types principaux : structure cubique du type sphalérite et structure hexagonale du type wurtzite

Les matériaux II-VI présentent des enthalpies de formation  $\Delta H_f$  très proches dans la phase cubique et dans la phase hexagonale. Ils sont caractérisés par des températures de fusion  $T_f$  et des enthalpies de formation  $\Delta H_f$  élevées [127].

#### III.2.1. Structure Blende

Tous les composés II-VI peuvent former de cristaux à structure blende ZnS (fig.31). Le groupe spatial de ces composés est F43m. La maille élémentaire comporte quatre molécules de ZnS, dont les atomes occupent des positions :

4 atomes de S :  $(0,0,0)$  ;  $(0,1/2,1/2)$  ;  $(1/2,0,1/2)$  ;  $(1/2,1/2,0)$

4 atomes de Zn :  $(1/4,1/4,1/4)$  ;  $(1/4,3/4,3/4)$  ;  $(3/4,1/4,3/4)$  ;  $(3/4,3/4,1/4)$ .

Chaque atome est entouré de quatre atomes de l'autre espèce, placés aux sommets d'un tétraèdre régulier, et se trouvant à une distance  $3^{1/2}/4 a$ , où  $a$  est le paramètre de la maille ZnS.

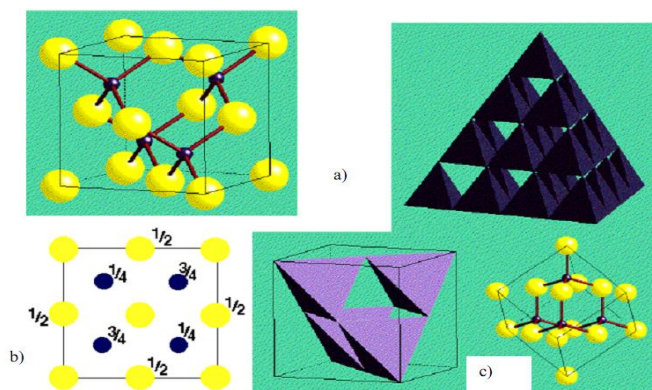


Figure 31: a) La structure sphalérite, b) Projection de la structure sur le plan (001) c) Représentation polyhedrale de la coordination tétraédrique dans cette structure

### III.2.2. Structure wurtzite

Les composés II-VI peuvent former des cristaux ayant la structure wurtzite ou du zincate (ZnO). Chaque maille élémentaire comporte deux molécules de ZnS (fig3.2), les deux atomes de Zn occupent les positions :  $(0, 0, 0)$  ;  $(1/2, 2/3, 1/2)$  et les deux atomes de S occupent les positions :  $(0,0,u)$  et  $(1/2, 2/3, 1/2+u)$  avec  $u \approx 3/8$ . Chaque atome Zn est lié à quatre atomes S disposés au sommets d'un tétraèdre, l'un se trouve à une distance égale au produit  $uc$  et les autres à des distances égales à  $[1/3 a^2 + C^2(u-1/2)]^{1/2}$  autour de chaque atome on trouve 12 voisins de la 2<sup>ème</sup> sphère de coordination. Les cristaux à structure wurtzite n'ont pas de centre de symétrie. Il existe une corrélation étroite entre les structures blende et wurtzite qui permet d'établir une relation précise entre les paramètres de la maille élémentaire du réseau hexagonal et ceux de la variété cubique du même composé:

$$a \text{ (hexagonal)} = \frac{1}{2}(\sqrt{2}a) \text{ (cubique)} = \left(\frac{1}{\sqrt{2}}a\right) \text{ (cub).}$$

$$c \text{ (hexagonal)} = \left(2\frac{\sqrt{3}}{3}\right)a \text{ (cubique)} = \left(\frac{2}{\sqrt{3}}\right)a \text{ (cub)}$$

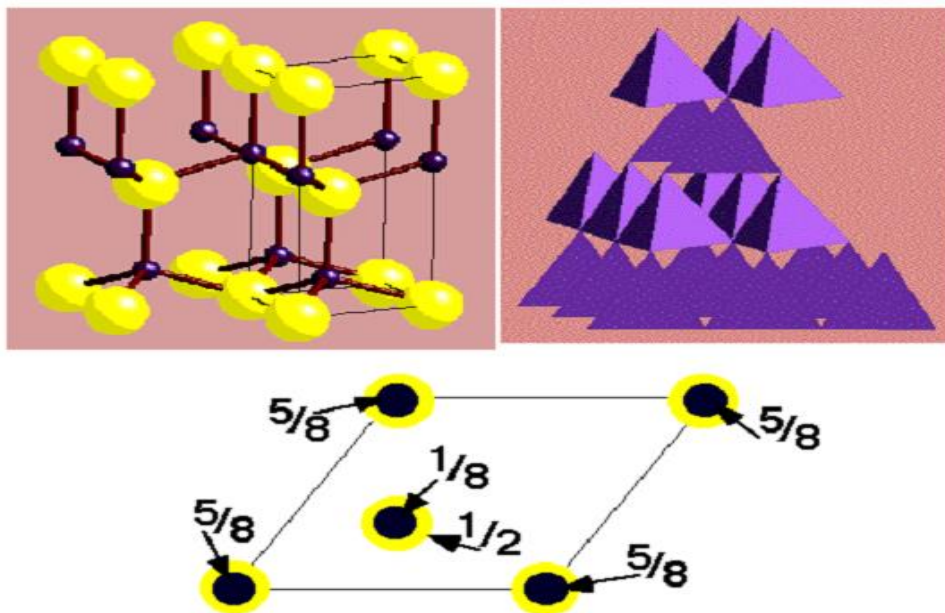


Figure 32: a) Structure wurtzite b) Projection de la maille élémentaire de la structure sur le plan (001) c) Représentation polyhedrale de la coordination Tétraédrique dans cette structure

Les valeurs des paramètres du réseau des différents composés sont regroupées dans le tableau.3

Tableau. 3: Paramètres de maille cristallographiques des composés II-VI

Composé II-VI	Structure cristalline	Paramètres du réseau °A
ZnS	ZB	a=5,42
	W	a=3,82 c=6,26
ZnSe	ZB	a=5,66
	W	a=4,00 c=6,54
ZnTe	ZB	a=6,10
	W	a=4,27 c=6,99
CdS	ZB	a=5,82
	W	a=4,16 c=6,75
CdSe	ZB	a=6,05
	W	a=4,29 c=7,01
CdTe	ZB	a=6,48
	W	a=4,57 c=7,47

ZB : Zinc Blende (cubique), W : Wurtzite (hexagonale)

### III.3. Propriétés des constituants élémentaires des composés II-VI

#### III.3.1. Propriétés physiques et physico-chimiques des composés II-VI

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

Certaines propriétés physico-chimiques de ces composés sont répertoriées dans le tableau suivant.

Tableau. 4: Propriétés physico-chimiques des composés II-VI [128]

Composé	Poids moléculaire	Densité (g/cm <sup>3</sup> )	Température de fusion
ZnS- $\alpha$	97.45	4.102	Transformation allotropique 1800-1900
ZnS- $\beta$	97.43	4.087	
ZnSe	144.34	5.42	1400
ZnTe	192.99	6.34	1239
CdS- $\alpha$	144.46	4.82	1750
CdSe- $\alpha$	191.36	5.81	1350
CdTe	240	6.20	1040
ZnO	81.389	5.642	1975

### III.4. Le sulfure de Zinc

Ce sont l'une et l'autre des structures compactes, que l'on peut considérer comme un empilement de double-couches, une d'atomes de zinc et une d'atomes de soufre, avec une périodicité de trois double-couches pour la blende, et deux pour la wurtzite.

Selon les conditions thermodynamiques de la condensation, la croissance d'un cristal se fait suivant l'un ou l'autre de ces empilements. La blende est la forme stable à basse température, et la wurtzite à température élevée. La transition entre les deux formes étant située vers 1000 °C [129].

Le Sulfure de Zinc (ZnS) est un semi-conducteur de large gap d'énergie (3.7 eV) est, par conséquent, transparent [130].

#### III.4.1. Structure des bandes

L'atome de zinc étant de type II, il possède deux électrons de valence sur la dernière orbitale S ( $Zn = 1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 3d^{10}, 4s^2$ ).

L'atome de soufre étant de type VI, sa couche électronique périphérique renferme six électrons dont deux sur l'orbitale S et quatre sur l'orbitale P ( $S = 1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^4$ ).

La bande de valence du ZnS est essentiellement constituée d'orbitales p du soufre et la bande de conduction d'orbitales s du zinc.

#### III.4.2. Les principaux avantages de ZnS

Les principaux avantages de ZnS sont les suivants [131,132] :

- Non toxicité pour l'environnement ;
- Gap très large, entre 3,6 et 3,9 eV, permet aux photons d'énergie plus élevée d'être transmis, ce qui augmente l'absorption de la lumière ;
- Énergie de liaison d'exciton relativement élevée (34 meV) ;
- Indice de réfraction élevé (2.35 à 632nm).

#### III.3.4. Propriétés générales de ZnS

##### a. Propriétés cristallographiques

Le sulfure de zinc cristallise sous deux formes, l'une cubique (sphalérite) appartient à la classe  $43m = Td$ , l'autre hexagonale (wurtzite) appartient à la classe  $6mm = C_{6v}$  [133].



Le réseau de la blende ZnS (sphalérite, structure cubique) est constitué de deux réseaux cubiques faces centrés, l'un de Zn et l'autre de S, décalés du quart de la diagonale principale.

Le réseau de la wurtzite de ZnS (structure hexagonale) est constitué de l'alternance de plans de Zn et S, chacun présentant un arrangement hexagonal des atomes correspondants.

Tableau. 5: Caractéristiques structurales de structure ZnS Blende [134]

Motif formulaire	ZnS	Principales données numériques
Maille et mode de réseau	Cubique F $a = 5.409 \text{ \AA}$ $Z = 4$ , $\rho = 4.1 \text{ g.cm}^{-3}$	Compacité : $\tau = 0.702 (0.66)$  Distances interatomiques  $d_{c-c} = 2.342 \text{ \AA}$  $(r_{\text{Zn}^{2+}} = 0.74 \text{ \AA} \quad r_{\text{S}^{2-}} = 1.84 \text{ \AA})$ Coordination $[\text{Zn}^{2+}] = 4$ $[\text{S}^{2-}] = 4$
	Translations de réseau	
+ (0, 0, 0) + (1/2, 1/2, 0) + (1/2, 0, 1/2) + (0, 1/2, 1/2)		
Motif périodique	ZnS	
Positions atomiques	$\text{Zn}^{2+}$ 0, 0, 0 $\text{S}^{2-}$ 1/4, 1/4, 1/4	

Tableau. 6: Caractéristiques structurales de structure ZnS wurtzite [134]

Motif formulaire	ZnS $Z' = 2$	Principales données numériques
Maille et mode de réseau	Hexagonale $a = 3.811 \text{ \AA}$ , $c = 6.23 \text{ \AA}$ $\rho = 3.98 \text{ g.cm}^{-3}$	Compacité : $\tau = 0.702 (0.66)$  Distances interatomiques  $d_{c-c} = 2.342 \text{ \AA}$  $(r_{\text{Zn}^{2+}} = 0.60 \text{ \AA} \quad r_{\text{S}^{2-}} = 1.84 \text{ \AA})$ Coordination $[\text{Zn}^{2+}] = 4$ $[\text{S}^{2-}] = 4$
	Translations de réseau	
+ (0, 0, 0)		
Motif périodique	$\text{Zn}_2\text{S}_2$ $Z = 1$	
Positions atomiques	$\text{Zn}^{2+}$ : (0, 0, 0) (2/3, 1/3, 1/2) $\text{S}^{2-}$ : (0, 0, 5/8) (2/3, 1/3, 1/8)	



### a. Propriétés thermodynamiques du sulfure de zinc

Le sulfure de zinc possède, la plus haute température de fusion parmi tous les autres semi-conducteurs II-VI, d'où la difficulté d'établissement de son diagramme d'équilibre.

La réaction de formation du composé s'écrit :  $2 \text{ZnS (s)} \leftrightarrow 2 \text{Zn (g)} + \text{S}_2 \text{(g)}$ .

La constante d'équilibre de cette réaction  $K_p$  s'écrit :  $K_p = p_{\text{Zn}}^2 \cdot p_{\text{S}_2}$ . Cette constante d'équilibre est reliée à l'énergie libre par :  $K_p = \exp(-\Delta G^\circ) / RT$  où  $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ$

$H^\circ$  et  $S^\circ$  sont donnés expérimentalement par :  $\Delta H^\circ (298^\circ\text{C})$  de  $\text{ZnS} (\beta) = 48.5 \text{ Kcal/mol}$ ,

$\Delta H^\circ(298^\circ\text{C})$  de  $\text{ZnS} (\alpha) = 45.3 \text{ Kcal/mol}$ ,  $\Delta S^\circ(298^\circ\text{C})$  de  $\text{ZnS} (\alpha) = 13.8 \text{ Kcal/mol}$

### b. Propriétés optiques de ZnS

La transparence optique du ZnS dans les régions visibles du spectre solaire est une conséquence de son large gap ( $E_g = 3.65 \text{ eV}$ ), le seuil fondamental d'absorption de ZnS se situant dans l'ultraviolet. ZnS est transparent au-dessous du niveau de l'absorption à presque 340 nm, bien qu'il soit possible de trouver quelques absorptions qui commencent entre 400 et 440 nm ceci est dû aux déviations de la stœchiométrie.

La forme du spectre d'absorption intrinsèque peut être observée seulement sur les couches minces à cause de leur grand coefficient d'absorption.

Le tableau.7 résume les valeurs de l'indice de réfraction en fonction de la longueur d'onde, à température ordinaire de  $20^\circ\text{C}$ .

Tableau. 7: Indice de réfraction en fonction de la longueur d'onde [135].

$\lambda$ : Longueur d'onde (nm)	n: Indice de réfraction
416	2,524
497	2,423
599	2,364
732	2,326

Étonnamment, les deux structures de ZnS (wurtzite et blende) n'ont pas les mêmes propriétés optiques, c'est la structure wurtzite qui a les meilleures propriétés [136].

### c. Propriétés électriques de ZnS

En général, le ZnS est un semiconducteur de type n, l'origine de ce comportement n'est pas définitivement établi à ce jour. Beaucoup de chercheurs l'attribuent aux atomes interstitiels de zinc et à la non stœchiométrie de la composition. Le dopage des cristaux de ZnS est possible avec des atomes comme : Al, In, Mn, ...etc. et donne un comportement de type n.

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

Le ZnS non dopé a une résistivité très élevée ( $\sim 70000 \Omega\text{cm}$ ). Le ZnS peut être dopé soit un excès Zn ou par l'utilisation des dopants substitutionnels comme Al ou In. La mobilité des électrons est supérieure  $750\text{cm}^2/\text{vs}$ , la mobilité des trous est considérablement inférieur  $10 \text{cm}^2/\text{vs}$  [50].

Tableau. 8:Caractéristiques structurales de structure ZnS wuritzite [134]

Motif formulaire	ZnS $Z' = 2$	Principales données numériques
Maille et mode de réseau	Hexagonale $a = 3.811 \text{ \AA}$ , $c = 6.23 \text{ \AA}$ $\rho = 3.98 \text{ g.cm}^{-3}$	Compacité : $\tau = 0.702 (0.66)$  Distances interatomiques  $d_{c-c} = 2.342 \text{ \AA}$  $(r_{\text{Zn}^{2+}} = 0.60 \text{ \AA} \quad r_{\text{S}^{2-}} = 1.84 \text{ \AA})$ <b>Coordinance</b> $[\text{Zn}^{2+}] = 4$ $[\text{S}^{2-}] = 4$
	Translations de réseau + (0, 0, 0)	
Motif périodique	$\text{Zn}_2\text{S}_2 \quad Z = 1$	
Positions atomiques	$\text{Zn}^{2+}$ : (0, 0, 0) (2/3, 1/3, 1/2) $\text{S}^{2-}$ : (0, 0, 5/8) (2/3, 1/3, 1/8)	

### III.4.4. Différent type de défauts dans le ZnS

Les défauts présents dans le ZnS dépendent de la méthode de croissance et des conditions d'élaboration de ce matériau. On pourra énumérer les défauts suivants [26]:

- Défauts ponctuels (interstitiels, lacunes, atomes étranger).
- Défauts linéaires (dislocations et sous joints de grains).
- Défauts plans (macles, joints de grains).

Il existe d'autres types de défauts d'ordre thermique (phonon) ou électrique (électrons, trou, excitons).

### III.4.5. Les applications de ZnS :

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

- Dans le domaine optique, ZnS peut être employé comme réflecteur, en raison de son indice de réfraction élevé (environ 2.2), et filtre diélectrique en raison de sa transmittance élevée dans la gamme visible [137-138].
- Le ZnS peut également trouver son application en optoélectronique ; comme matériel principale pour les diodes luminescentes ; et les types de rayon cathodique, électroluminescence [139].
- Dans l'industrie des matériaux à propriétés électroniques ; il entre dans la fabrication de nombreux produits luminescents (fabrication des tubes cathodiques, des moniteurs de PC) et photovoltaïques (panneaux solaires) [140-142].
- Le ZnS est aussi utilisé comme pigment en peinture à grand pouvoir couvrant, dans les caoutchoucs et pour la fabrication de tôles inoxydables.
- Il est souvent utilisé comme semi-conducteur ; quand le ZnS précipité est constitué de nanoagrégats de distribution monodisperse (1,5 – 2,5 nm), sa conductibilité électrique est de meilleure qualité (sa bande passante est large) [143]
- Il est exploité aussi comme un détecteur des particules  $\alpha$  [144].

A l'heure actuelle, les chercheurs s'investissent en particulier dans les propriétés de photocatalyse des semi-conductrices nanostructurés pour la dégradation des déchets toxiques et l'amélioration de l'environnement [145]

# **Chapitre IV :**

## **Procédés expérimentaux**

## Introduction

Dans ce chapitre, nous décrivons les étapes nécessaires à l'élaboration de films minces de Sulfure de zinc, à taille de grains nanométriques par la méthode sol-gel. Nous exposerons quelques techniques de caractérisation des couches minces telles que la diffraction des rayons X (DRX) pour étudier la structure, la spectroscopie infrarouge (IR) ainsi que L'UV-Visible (UV-Vis) pour étudier les propriétés optiques.

### IV.1. PROCÈDES DE DÉPÔT

#### IV.1.1. Choix des substrats

Le choix des substrats est essentiel dans l'élaboration de couches minces de bonne qualité. Nous avons utilisé des substrats en verre de microscope de bonne qualité pour faire nos dépôts de couches minces de Sulfure de Zinc (ZnS) à taille de grains nanométrique.

#### IV.1.2. Lavage des substrats

Une fois sélectionnés, les substrats en verre doivent subir un procédé de nettoyage bien précis

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 dé ionisée

- Un second lavage avec détergeant commercial suivi d'un jet d'eau dé ionisée est fait
  
- On plonge un minimum de lames dans un bécher rempli de méthanol
- Le bécher est ensuite mis dans l'appareil de lavage à ultrasons pendant 10 mn. Les lames sont ensuite rincées avec de l'eau déionisée.
- On refait la même opération avec de l'acétone à la place du méthanol (Fig.33)
- Enfin les lames sont séchées à température ambiante.



Figure 33:Appareil de nettoyage au bain à ultrasons P. SELECTA ULTRASONS

### IV.1.3. Éléments chimiques impliqués dans la formation de solutions :

Tableau. 9:caractéristiques physicochimiques des produits intervenants dans les solutions

Nom de l'éléments chimiques	Formule	Forme et Couleur	Masse molaire
Acétate de Zinc dihydraté	$Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2 H_2O$ .	Solide, Blanc	219,49 g/mol.
Thiourée	$(SC(NH_2)_2)$	Solide, Blanc	76,12 g/mol.
2-méthoxyéthanol	$(CH_3OCH_2CH_2OH)$	Liquide, Incolore.	76,09 g/mol.
Monoéthanolamine (MEA)	$NH_2CH_2CH_2OH$	Liquide, Incolore à jaune.	61,08 g/mol.

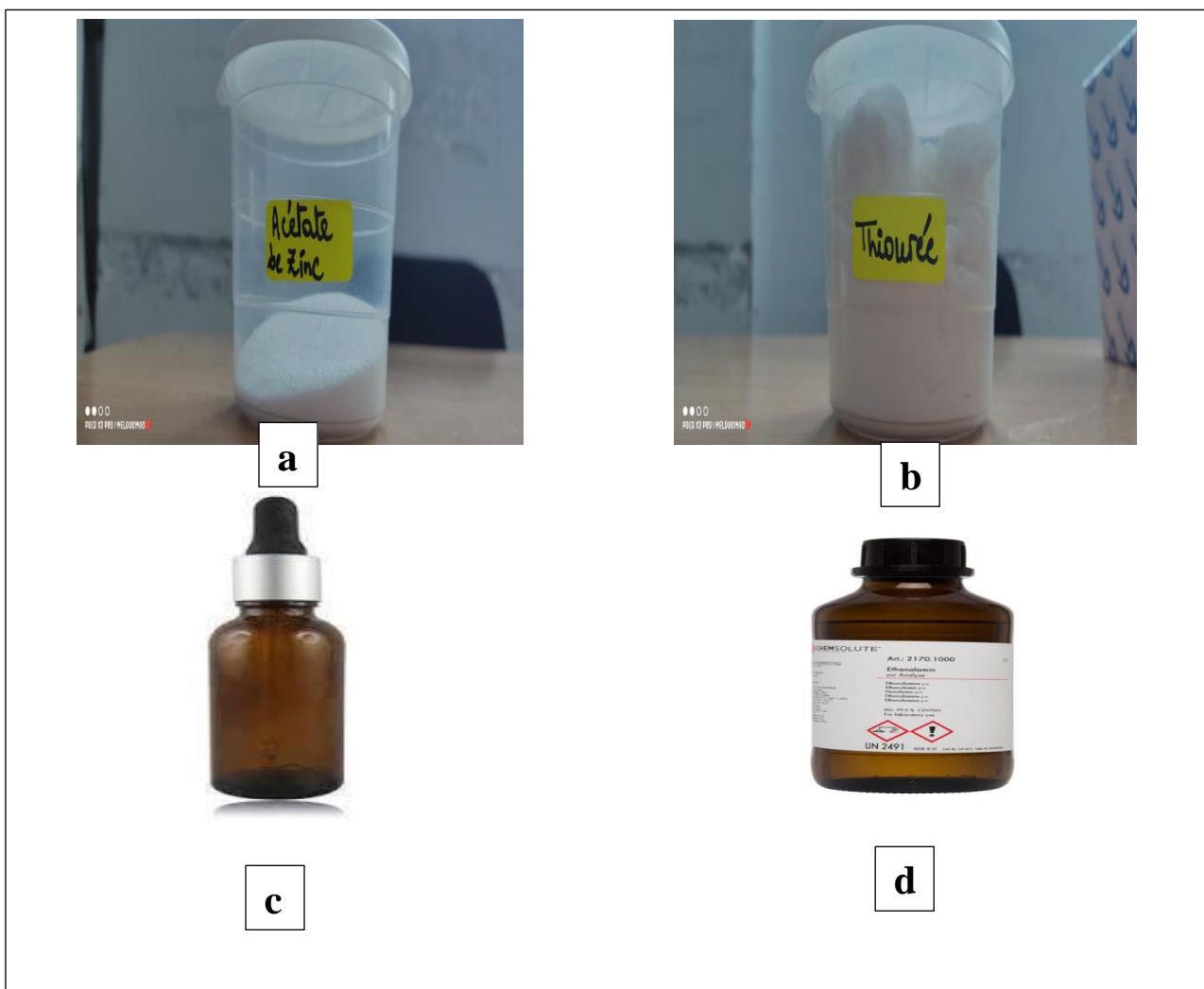


Figure 34: a : poudre d'acétate de zinc di hydratée, b : poudre de thiourée, c : 2-méthoxyéthanol, d : Monoéthanolamine (MEA)

#### IV.1.4. Préparation des solutions et Protocole expérimental

La préparation des solutions s'est faite à partir de la thiourée ( $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ ), comme source de soufre (S), de l'acétate de zinc ( $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) comme source d'ions de zinc ( $\text{Zn}^{2+}$ ), du 2-méthoxyéthanol ( $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ) comme solvant et enfin du monoéthanolamine ( $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ) (MEA) pour ajuster le PH.

On prépare séparément 2 solutions :

**Solution 01 :**

Sous agitation magnétique à 60°C pendant 30mn, On dissout 0,951g de poudre de thio-urée dans 25ml de 2- methoxyethanol afin d'obtenir une solution de thio-urée (0.5M) de couleur blanchatre(Figure.35).

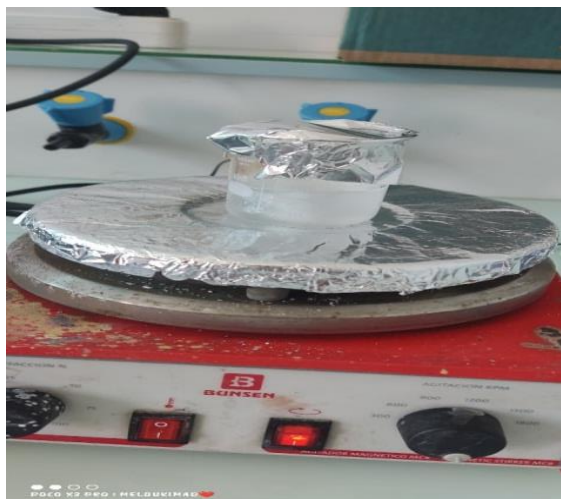


Figure 35: solution 01 de thio-urée

**Solution 02 :**

Idem que la solution 01, Sous agitation magnétique à 60°C pendant 30mn, On dissout 1,371g d'acétate de zinc dans 25 ml de 2- methoxyethanol pour obtenir une solution d'acétate de zinc de couleur blanche(0.5M). (Figure.36)

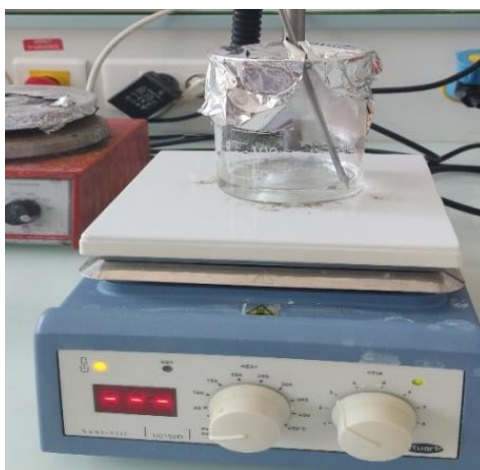


Figure 36: solution 02 d'acétate de zinc

**Solution finale :**

On verse les deux solutions précédentes dans un bécher de 100ml. Cette solution est mise sous agitation magnétique à la vitesse de 600tours/min pendant 10 min ; son pH initialement de 6,5



est porté à 10,5 par ajout de 40 gouttes de MEA jusqu'à ce que la solution devienne transparente. La solution est ensuite mise sous agitation magnétique à 50°C pendant 2h, La solution est finalement laissée au repos, à température ambiante, pendant 24 h pour obtenir une solution finale de couleur verdâtre ( Figure.37), prête aux dépôts

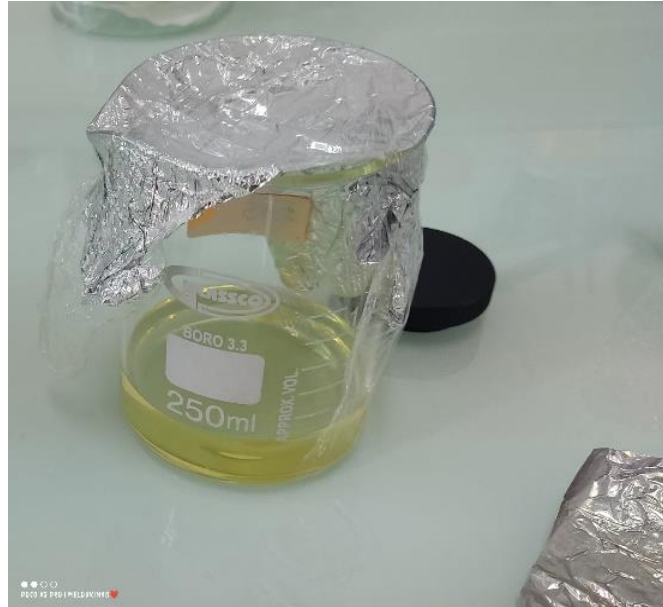


Figure 37: solution finale de (ZnS)

## IV.2. Technique de dépôt

### IV.2.1-Spin-coating

Le Spin Coating « enduction par centrifugation » ou dépôt à la tournette d'une solution sur la surface plane d'un substrat qui tourne à vitesse élevée. Par

Centrifugation le produit est déposé déposé sur la surface du substrat (Figure.38)

Les couches minces de ZnS pur ont été déposées sur un substrat en verre par la méthode Spin-coating à la vitesse de 5000t/m, L'opération s'est répétée dix fois. Chaque dépôt est suivi d'un séchage de 100°C à l'étuve (Figure.39) pendant 10 min.

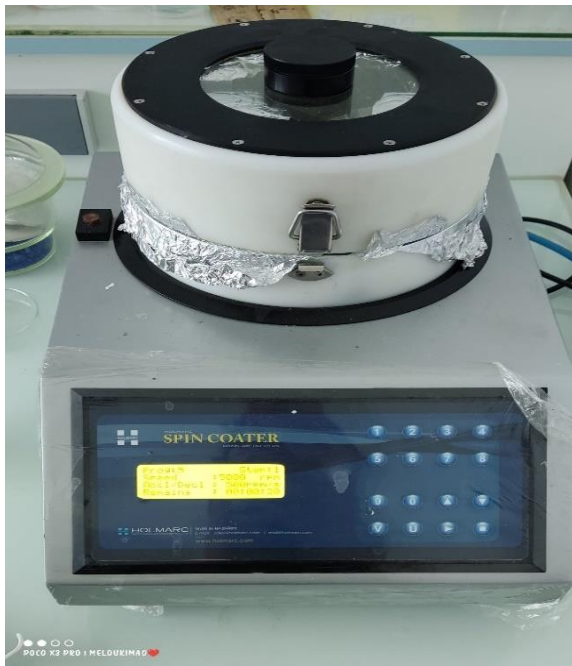


Figure 38: HOLMARK-SPINCOATER model  
NO: HO-TH-05



Figure 39: étuve memmert UN 55

### IV.2.2-Dip-coating

on procède comme suit :

- La température de l'étuve est réglée à 100°C pour le séchage de chaque dépôt.
- Avec une vice on règle le niveau de descente et de montée de l'échantillon.
- Grâce à une épingle, le substrat est maintenu verticalement dans le bécher qui contient la solution.
- Grâce à un logiciel installé sur le microordinateur (Fig.40), l'automate (dip coater) trempe le substrat dans la solution, puis le retire, selon les paramètres choisis dans le logiciel (vitesse et temps de trempage retrait).
- L'échantillon est finalement séché dans l'étuve porté à 100°C pendant 10 min.
- Ces opérations sont répétées 10 fois pour obtenir une épaisseur de film exploitable dans les analyses prévues pour cette étude.

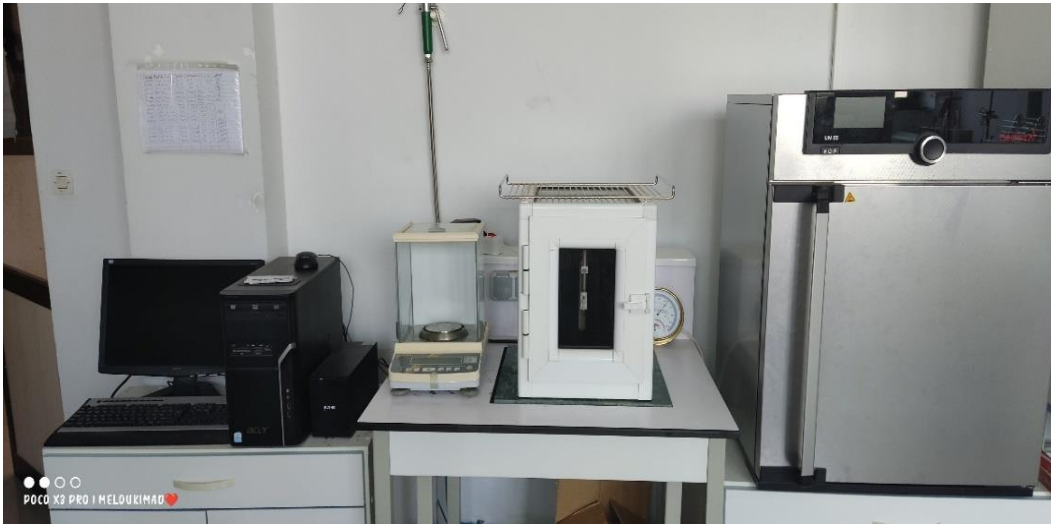


Figure 40: Montage dip coater +unité centrale (à gauche) et étuve à droite

### IV.3. Traitements thermiques des couches minces

Dans notre travail Le traitement thermique des dépôts a été réalisé, sous atmosphère ambiante, dans un four à 400°C pendant 5 heures. (Figure.41)

Le traitement thermique permet d'éliminer les Résidus organiques, de densifier et cristalliser le matériau dans la phase désirée.



Figure 41: Four SELECT HORN (SELECT-HORN)

### IV.4. Méthodes expérimentales de caractérisation

En théorie, il existe jusqu'à quelques dizaines de méthodes de caractérisations pour les couches

minces à taille de grains nanométrique. Évidemment pour notre étude nous avons choisi uniquement celles qui sont disponibles sur place.

#### IV.4.1. Caractérisation optiques

##### IV.4.1.1. Spectrophotométrie UV-Visible

La spectroscopie ultraviolet-visible (UV-Vis) est employée pour mesurer le spectre d'absorption et de transmittance de la lumière par l'échantillon dans le domaine de l'ultraviolet et du visible (UV/Vis), où l'énergie absorbée provoque des perturbations dans la structure électronique des atomes, ions ou molécules. Un ou plusieurs électrons absorbent cette énergie pour sauter d'un niveau de basse énergie à un niveau de plus haute énergie. Cette technique nous renseigne sur quelques propriétés optiques du matériau tel que le coefficient d'absorption, et le gap optique [146]

Notre caractérisation est réalisée à température ambiante par un spectrophotomètre UV-Visible SPECORD 200 PLUS type analytikjena dont l'échelle spectrale s'étale sur un domaine de 300 nm à 900 nm. Le spectrophotomètre UV-visible est constitué de trois parties principales : La source du rayonnement, le porte échantillon et la référence (le verre vide) et le système de mesure (Fig.42).



Figure 42: UV-Visible (SPECORD 200 plus type Analytikjena)

##### IV.4.1.2. Spectroscopie infrarouge par transformation de fourrier (FTIR)

La spectroscopie infrarouge est l'un des outils spectroscopiques les plus utilisés pour la

caractérisation des liaisons moléculaires. Cette méthode de caractérisation est relativement sensible et non destructrice. Elle est surtout utilisée pour la détermination des groupements fonctionnels dans une solution ou un matériau solide donné [147]. . En outre, elle permet d'obtenir des informations précises sur l'organisation structurale du matériau (Figure.43).



Figure 43: Spectroscopie infrarouge (IRAffinity-1)

## IV.4.2. Caractérisation structurale

### IV.4.2.1. Diffraction des rayons X (DRX)

La diffractométrie par rayons X (DRX) est une technique d'analyse basée sur la diffraction des rayons X sur la matière. C'est une méthode d'analyse non destructive des matériaux cristallins Elle permet d'avoir des informations sur la nature et la phase cristallographique, sur la texture, Le principe de cette méthode est basé sur la loi de Bragg qui est définie par la relation :

$$2d \sin \theta = n \quad [148] \quad n = 1, 2, \dots \text{ordre de diffraction}$$

Cette loi relie la distance  $d$  entre les plans cristallins parallèles, la longueur d'onde  $\lambda$  des rayons X et l'angle  $\theta$  de diffraction (Figure.44).



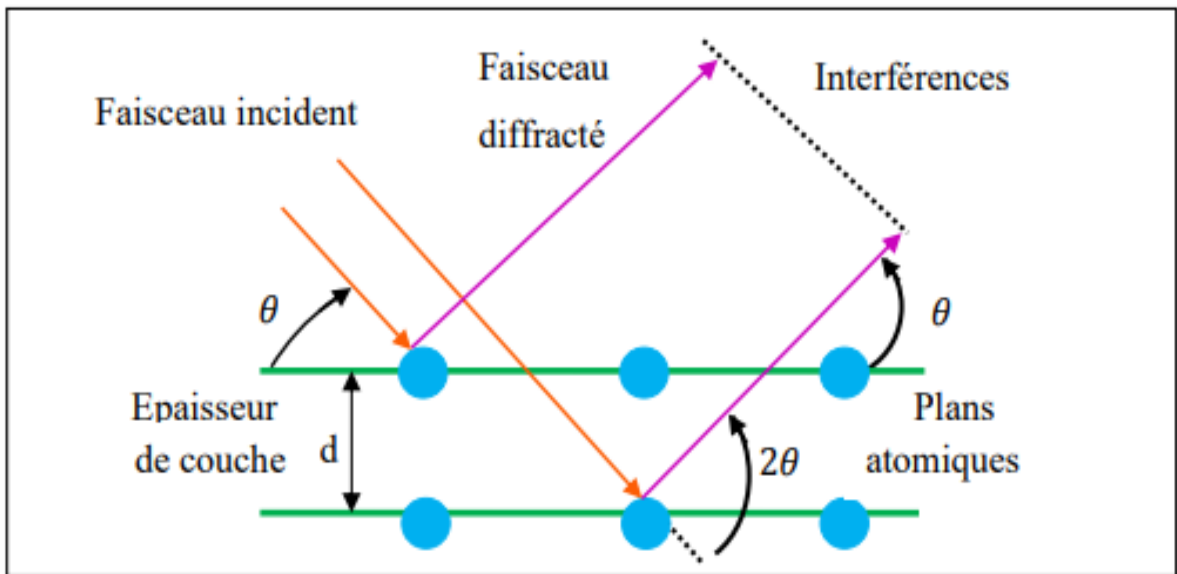


Figure 44: Famille de plans cristallins en condition de Bragg [149].



Figure 45: appareille DRX

# **Chapitre V: Résultats et discussions**

## V.1. Introduction

Dans ce chapitre nous présentons et analysons les résultats de caractérisations structurales et optiques des couches minces obtenues.

Nous avons synthétisé trois types de films minces de ZnS : un de type sol gel spin coating (**noir**) et deux de types sol gel dip coating (**rouge A** et **bleu B** (fig.49).

## V.2. caractérisations structurales

- **Calcul de la taille des grains :**

Les expériences de diffraction des rayons X fournissent une liste de pics (ou raies) de diffraction et chaque pic correspond à une famille de plans réticulaires d'indice (hkl). L'identification de la phase et de ses paramètres de maille est ensuite réalisée par comparaison avec les bases de données existantes sur les matériaux (fiches ASTM – American Society For Testing Materials) ou l'utilisation du logiciel highscore.

Le calcul de la taille des grains peut se faire grâce à la méthode de Scherrer basée sur l'élargissement des pics de diffraction du à la taille des cristallites [24] :

$$D = 0,9 \lambda / \beta \cos \theta \quad (\text{V.1})$$

D : diamètre moyen des cristallites en Å,

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

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

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

Les analyses aux rayons X permettent de déterminer, d'une part, la structure des cristallites, par l'utilisation du logiciel highscore, et d'autre part, le calcul de la taille des grains, par l'utilisation de la formule de Scheerer.



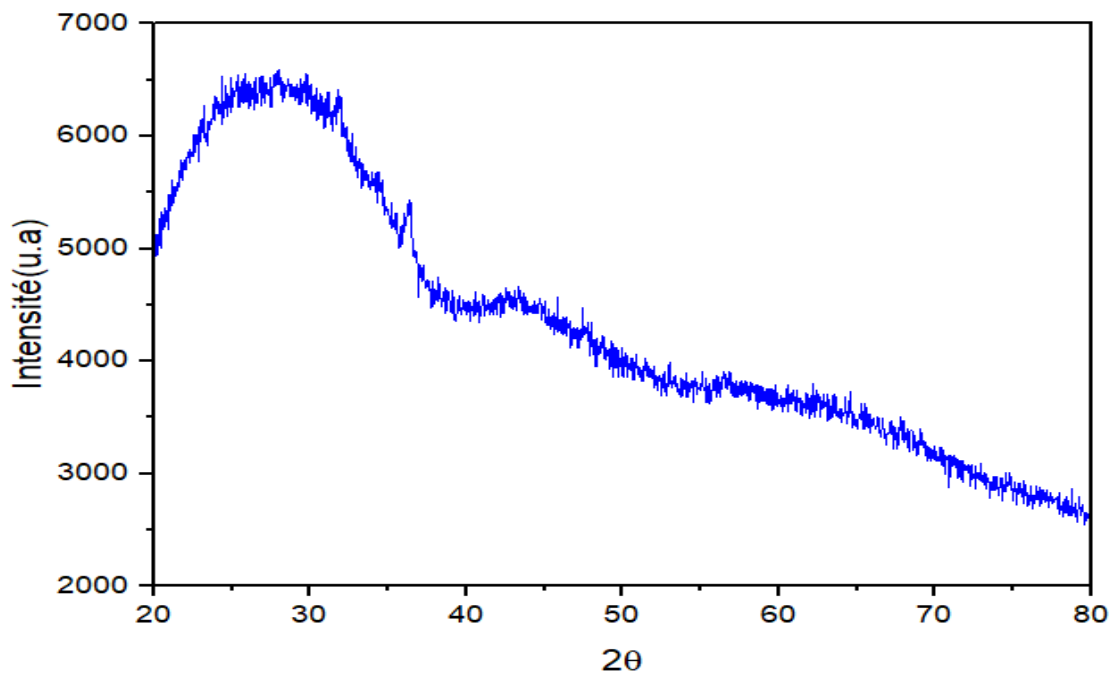


Figure 46:spectre de diffraction spin coating

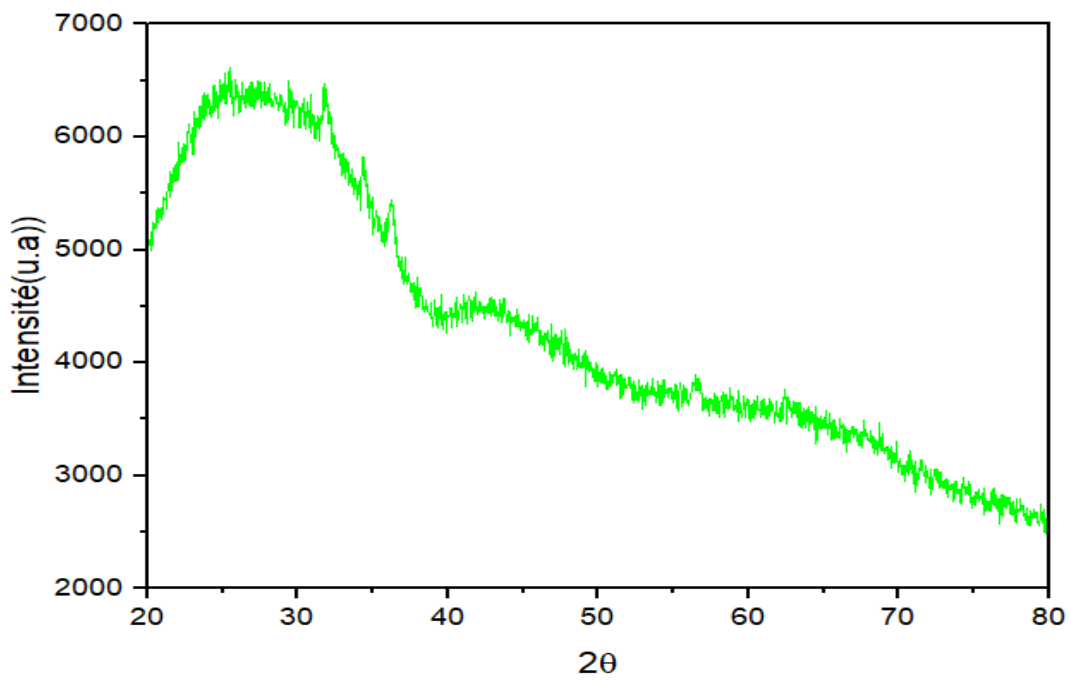


Figure 47: spectre de diffraction dip coating

Ce spectre représente diffraction DRX avec la technique spin coating .

On observe un petit pic de diffraction prééminent situé à  $2\theta = 28,5^\circ$ , associé à (111) plan, peut être bien indexé aux données standard pour le ZnS à structure cubique

Remarque : les deux autres pics donne une structure cubique de ZnO et cela revient au traitement thermique

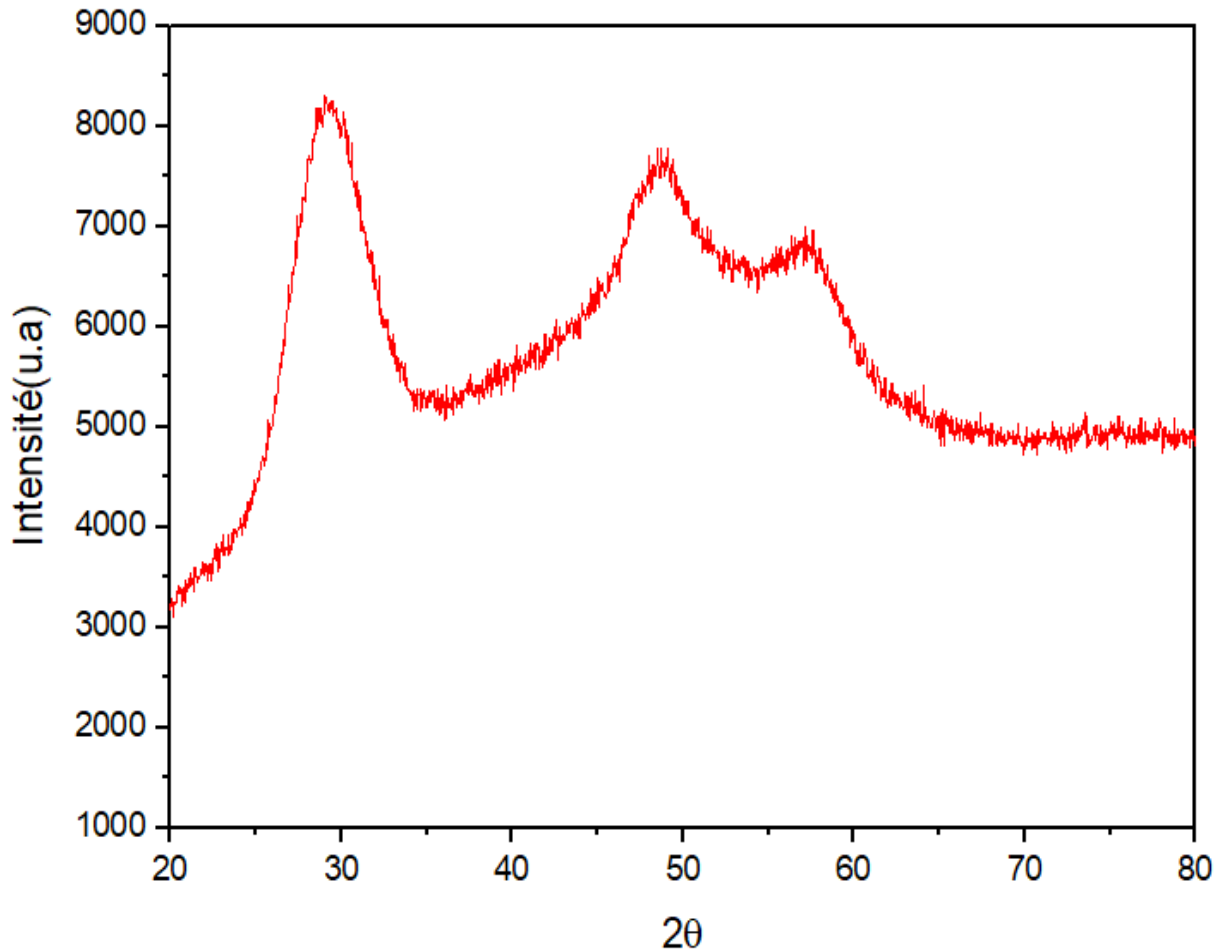


Figure 48: spectre de diffraction poudre ZnS

Le diagramme XRD de poudre de ZnS montre une augmentation modérée de la netteté des pics ZnS (111),(220),(311). De plus, ces pics sont devenue plus étroits, indiquant une meilleure cristallinité

Tableau. 10:Taille De grains (nm)

Echantillon	Hkl	Taille du cristalite(nm)	Taille moyenne des cristalites(nm)
Poudre ZnS	(111)	6,33	20,546
	(220)	14,78	
	(311)	40,53	

### V.3. Caractérisations optiques

#### V. 3.1. Analyse UV-visible

La figure 49 représente la variation de la transmittance en% en fonction de la longueur d'ondes (gamme uv-visible 300 :900nm)

Le comportement des courbes montre une bonne homogénéité des dépôts (maximas et minimas) des couches minces de ZnS, D'après les Spectres on observe aussi que tous les dépôts présentent des valeurs de transmittance maximales dans le visible autour de 80% ; ce qui confirme l'excellente transparence des dépôts de ZnS.

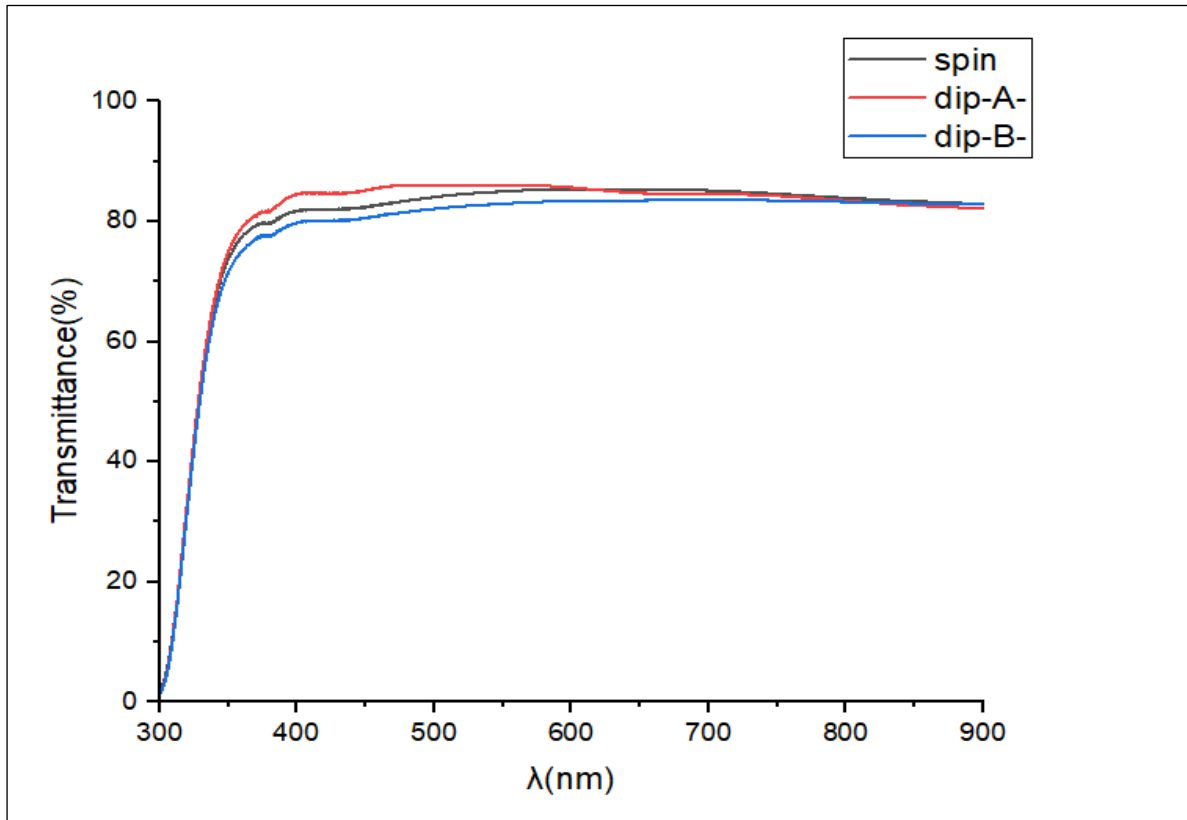


Figure 49: Spectres de transmittance ( avant traitement thermique)

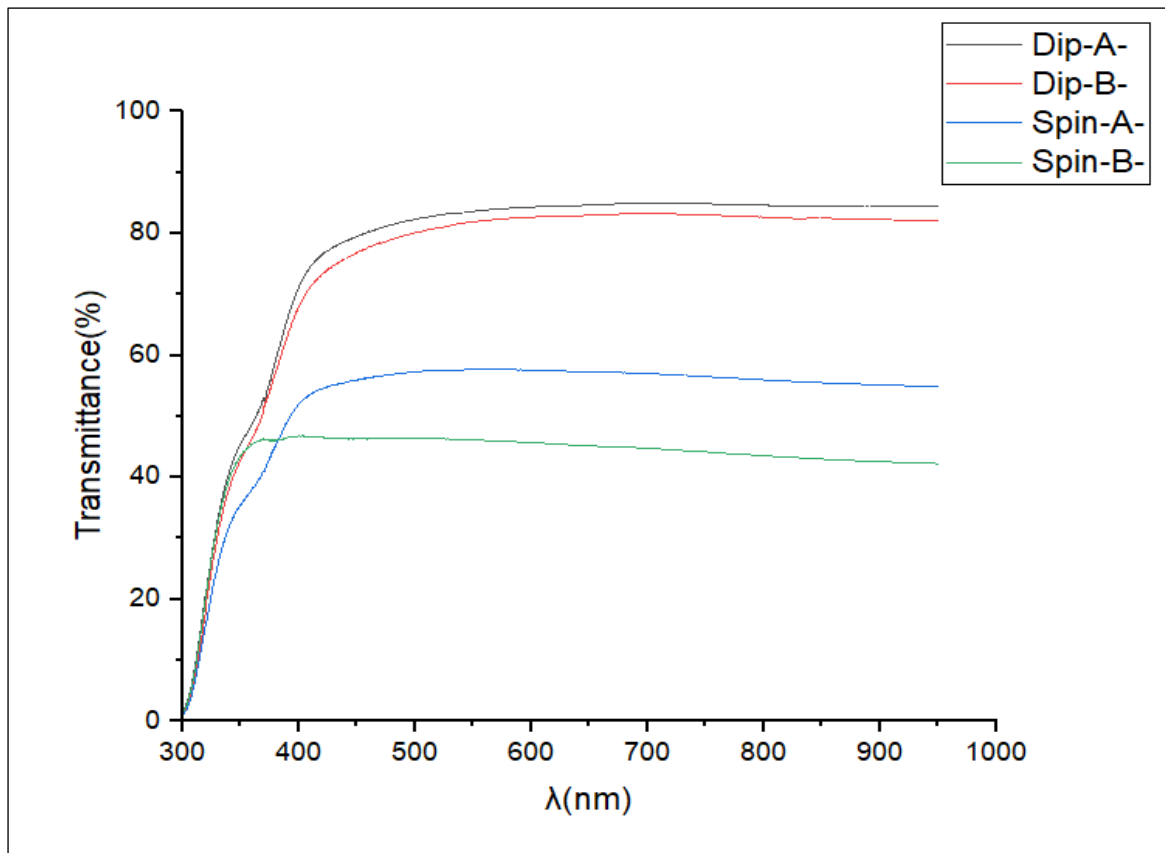


figure 50: Spectres de transmittance (après traitement thermique)

### V.3.2 Analyse Infrarouge

Le spectre IR-TF de sulfure de zinc est présenté sur la figure 50 ci-dessous, Le Tableau (11) ci-dessous regroupe les bandes d'absorption caractéristiques de ZnS ainsi que les liaisons et les types de vibration correspondants.

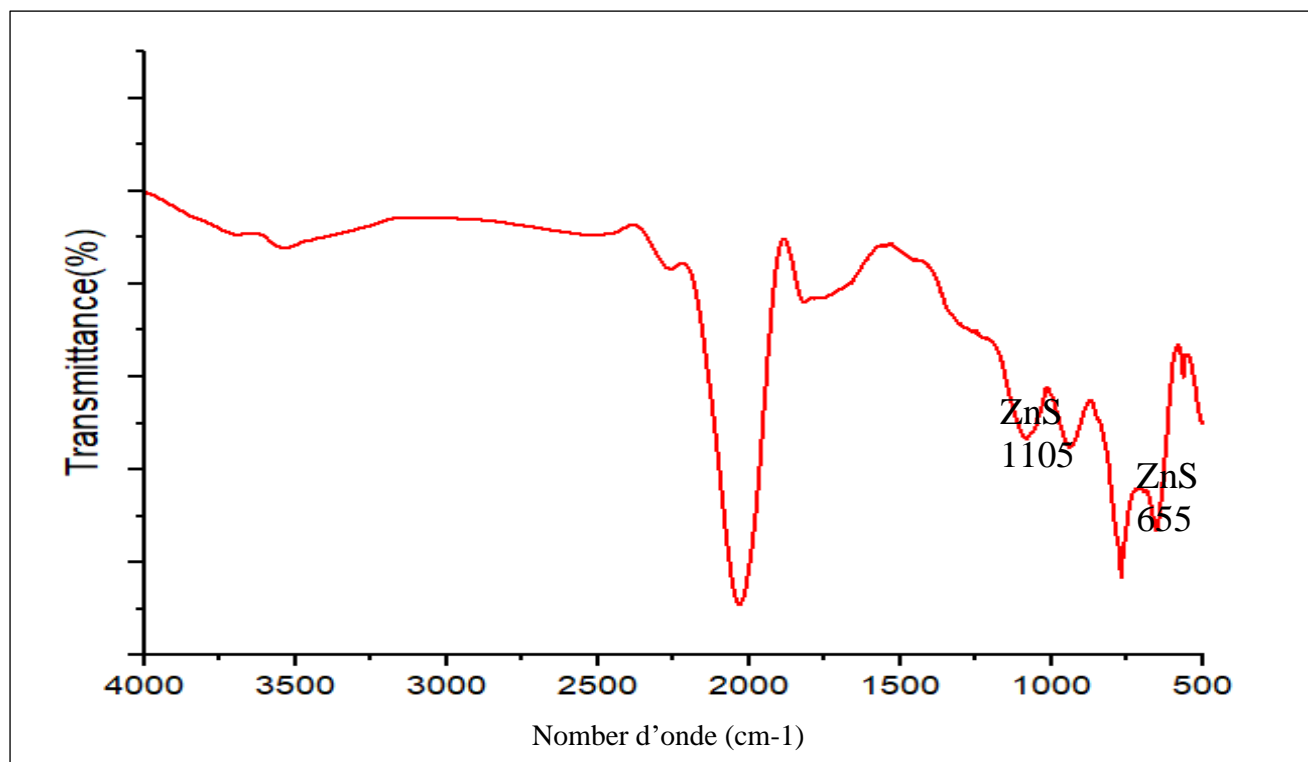


Figure 51: spectre FTIR de couches minces de zns

On observe à partir du graphe de la fig 50 deux bandes caractéristique du ZnS  $655\text{cm}^{-1}$ , la deuxième  $1105\text{cm}^{-1}$  [150]

Tableau. 11: Attribution des bandes de vibration caractéristiques de ZnS

Bande d'absorption ( $\text{cm}^{-1}$ )	vibration
516	C-O
655 -1105	Zn-S
1409	COO-
1625	-OH
2028	CO <sub>2</sub>

### V.3.3 Gap optique et épaisseur

#### V.3.3.1 Gap optique

La largeur de la bande interdite (gap optique) peut se déterminer à partir de

L'extrapolation de la partie linéaire de la courbe représentant la fonction  $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$  (gap Directe) et de son intersection avec l'axe des abscisses (axe des énergies de photons) (fig.50)

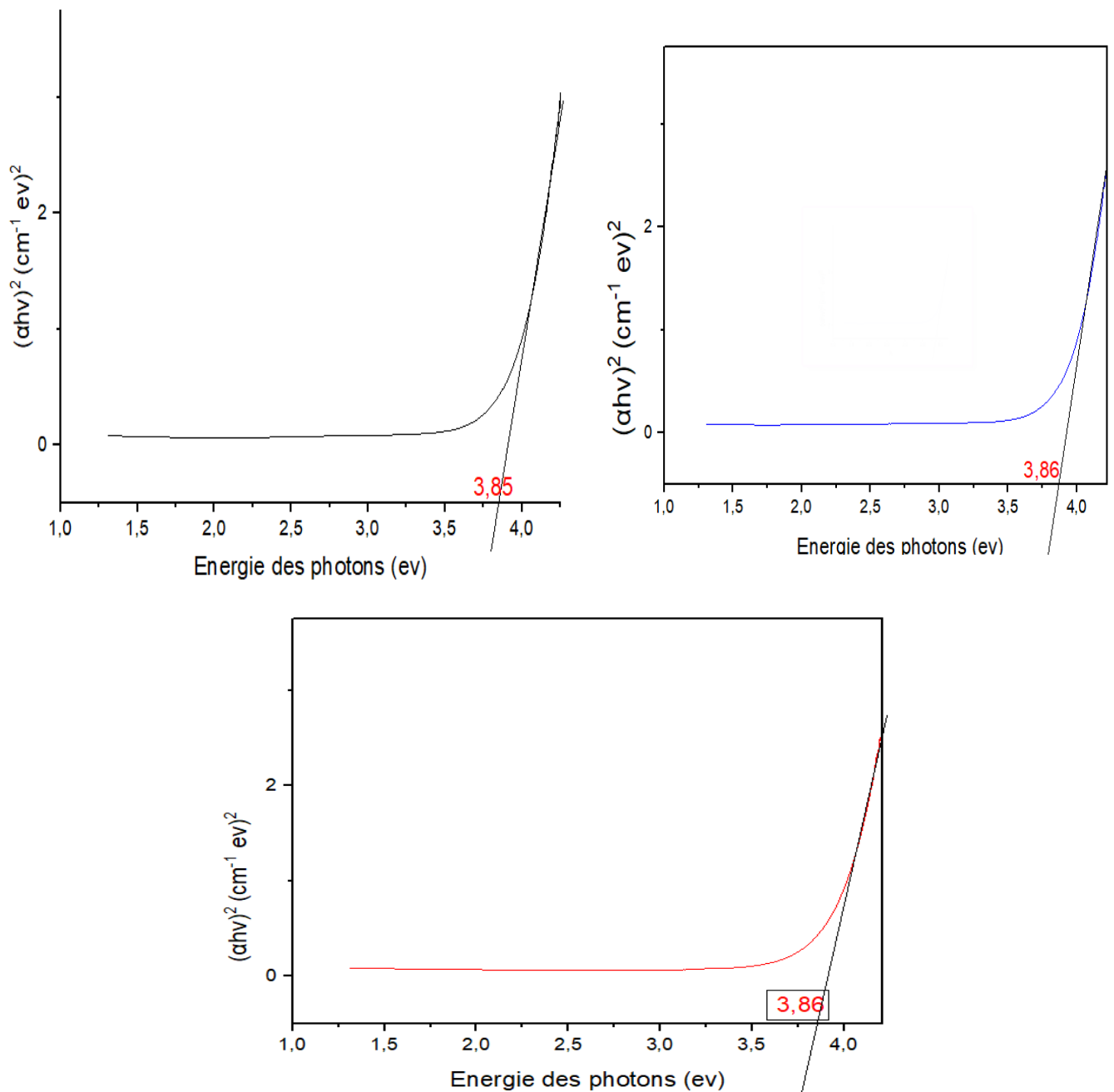


Figure 52: Courbe  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction

### V.3.3.2. épaisseur des couches minces

Pour la mesure de l'épaisseur nous avons utilisé la formule de Swanepoel ; valable quand il ya des franges d'interférences, ce qui est notre cas :

- *formule de Swanepol :*

En exploitant les courbes de transmittance, nous avons pu calculé l'épaisseur des films, Ainsi que certaines caractéristiques optiques des couches minces de ZnS: seuil d'absorption optique, coefficient d'absorption ou absorbance, largeur de la bande de valence et l'indice de réfraction.

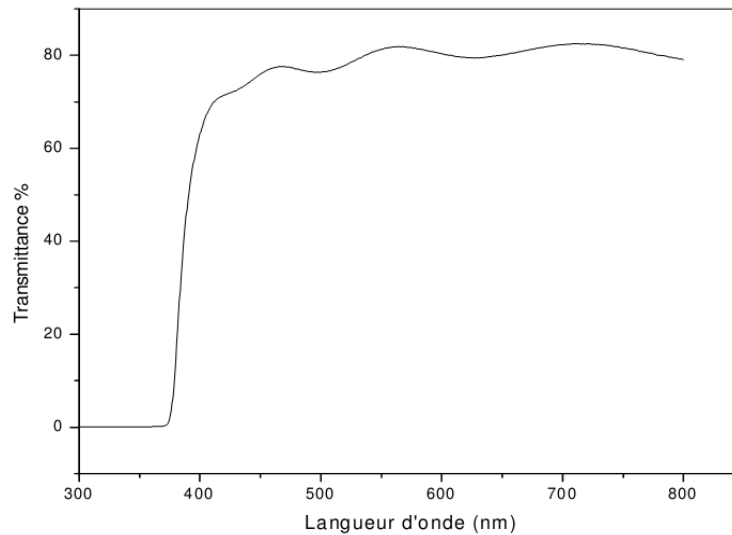


Figure 53: Spectre de transmittance en fonction de la longueur d'onde.

### Exploitation des résultats

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

- *Loi de Lambert*

Lorsque une lumière monochromatique d'intensité  $I_0$  traverse un milieu homogène, l'intensité de la lumière réfléchissante  $I$  décroît exponentiellement lorsque l'épaisseur  $l$  du milieu absorbant augmente :

$$I = I_0 e^{-\alpha l} \quad (\text{V.2})$$

Où  $\alpha$  est une constante appelée coefficient d'absorption, caractéristique du milieu et de la longueur d'onde considérée.

- *Loi de Beer*

Elle est semblable à la loi de Lambert, mais dans ce cas elle fait intervenir la concentration de la solution. Elle s'exprime par :

$$I = I_0 e^{-elc} \quad (\text{V.3})$$

Ou  $e$  est un coefficient caractéristique de la solution (coefficient d'extinction),  $l$  est l'épaisseur de la cuve et  $c$  la concentration de la solution.

Loi de Beer-Lambert :

C'est la relation fondamentale utilisée en spectrophotométrie et elle est présentée sous la forme :

$$\text{Log}_{10} I/I_0 = -ecl \quad (\text{V.4})$$

Le terme  $D = \text{Log}_{10} I/I_0$  est appelé densité optique ou extinction. Elle exprime le logarithme du rapport de l'intensité incidente à l'intensité émise.

La transmittance (%), est défini comme étant le rapport de l'intensité lumineuse transmise à l'intensité lumineuse incidente.

$$T = I/I_0 \quad (\text{V.5})$$

- Calcul de l'indice de réfraction :

On détermine l'indice de réfraction  $n$  des couches à partir des graphes de la transmittance optique en fonction de la longueur d'onde. Il est donné par la relation [148] :

$$n = \left[ \sqrt{n_0 n_2} \left( \frac{1 + \sqrt{1 - T_{min}}}{\sqrt{T_{min}}} \right) \right] \quad (\text{V.6})$$

Avec :

$n_0$  : indice de l'air et  $n_2$  indice du substrat ( $n_2=1,5$ )

$T_{min}$  est la transmittance minimale dans le domaine des longueurs d'onde élevés.



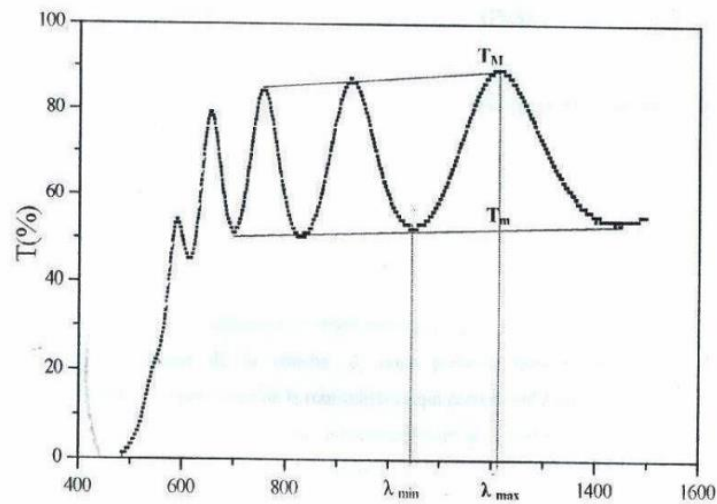


Figure 54: Méthode des franges d'interférence pour la détermination de l'épaisseur

- Calcul de l'épaisseur

L'épaisseur de la couche est donnée par la relation de Swanepoel [151] :

$$d = \frac{1}{4n}(2m+1)\lambda \tag{V.7}$$

Où  $m=0,1,2,3,\dots$  est l'ordre de de  $T_{\min}$  ( $m=0$  première concave de la courbe) et  $n$  l'indice de réfraction

- Calcul du coefficient d'absorption optique

Dans le domaine spectral où la lumière est absorbée, on en connaissant l'épaisseur de la couche, on peut déterminer le coefficient d'absorption pour chaque valeur de la transmittance  $T$  en (%) qui correspond à une énergie par la loi de Beer-Lambert :

$$T = \frac{I}{I_0} \times 100 \tag{V.8}$$

Où

$$\frac{I}{I_0} = e^{-ad} = \frac{T}{100} \tag{V.9}$$

$I$  est l'intensité de la lumière incidente,  $I$  l'intensité lumineuse transmise,  $\alpha$  le coefficient d'absorption et  $d$  l'épaisseur de la couche. Cette relation peut s'écrire:

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \frac{1}{T} \quad (\text{V.10})$$

Et si on exprime  $T(\lambda)$  en (%), cette expression devient :

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \frac{100}{T} \quad (\text{IV.11})$$

Cette relation est établie, en négligeant les réflexions à toutes les interfaces ; air/couche, air/substrat et couches/substrat

- Calcul du seuil d'absorption optique

Connaissant le coefficient d'absorption  $\alpha$ , on peut déterminer le gap optique  $E_g$  en utilisant la relation [152,153]:

$$(\alpha h\nu) = B(h\nu - E_g)^r \quad (\text{V.12})$$

Où  $B$  est une constante,  $h\nu$  est l'énergie du photon et  $E_g$  définit le seuil d'absorption optique.

L'exposant  $r$  caractérise le processus de transition, il prend la valeur :

- 2 pour un gap indirect
- $\frac{1}{2}$  pour un gap direct (cas de ZnS)
- $\frac{3}{2}$  pour transition interdite directe
- 3 pour transition interdite indirecte

LES résultats obtenus sont résumés dans le tableau ci-dessous :

Tableau. 12 :indice de réfraction et épaisseurs

ECHANTILLON		Indice de réfraction	Epaisseur (nm)
SPIN	frange 1	1,65	172,491
	frange 2	1,59	207
DIP- A-	frange 1	1,94	146,376
	frange 2	1,534	213,193
DIP- B-	frange 1	1,702	167 ,978
	frange 2	1,62	203 ,240

Les épaisseurs voisines de 200nm sont des résultats en accord avec ceux trouvés dans la bibliographie.

En traçant la courbe  $(\alpha hv)^2$  en fonction de l'énergie du photon incident ( $hv$ ) et par extrapolation linéaire (intersection de la tangente à la partie linéaire avec l'axe des abscisses) on obtient la valeur de la largeur de bande interdite ou gap optique ( $E_g$ ).

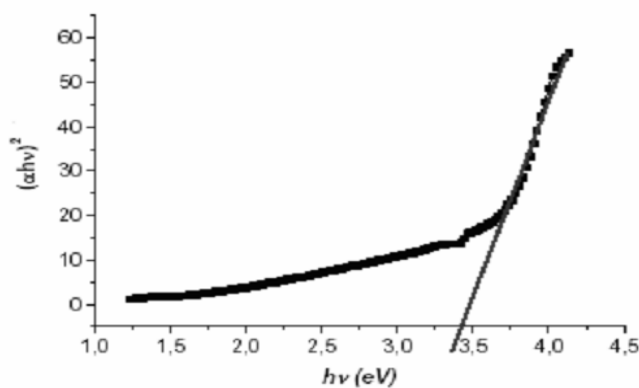


Figure 55: détermination du gap d'énergie par la méthode d'extrapolation, à partir de la variation de  $(\alpha hv)^2$  en fonction de  $hv$ .

Tableau. 13: énergie du gap

	$E_g$ (eV)
Spin coating	3,85
Dip coating (A)	3,86
Dip coating (B)	3,86

## V.4. Conclusion

On peut dire que les analyses aux rayons X ont donnés des dépôts amorphes (non cristallins) de peu d'intérêts comme nanomatériaux ; quant aux analyses optiques : l'infrarouge a donné des liaisons moléculaires identiques pour le spin coating et le dip coating. L'UV-visible a donné des épaisseurs de couches minces, identiques à ce qui est donné dans la bibliographie, de même ordre de grandeur (autour de 200 nm), des énergies du gap quasi identiques. Au su de ces résultats on ne peut conclure sur quelle technique sol gel est préférable. Évidemment de plus amples investigations sont nécessaires pour conclure sur l'intérêt de l'une ou l'autre technique de dépôt sol gel.

# **Conclusion générale**

## Conclusion générale :

Après avoir introduit les nanomatériaux, leurs principales méthodes d'obtention et de caractérisations ainsi que l'explication de leurs nouvelles propriétés dues à l'effet de confinement quantique.

Nous avons, ensuite déposé des couches minces de ZnS, d'épaisseurs voisines de 200nm, par la méthode sol gel, en utilisant deux techniques différentes : le spin-coating et le dip-coating. Les deux automates spin-coter et dip-coater étant disponibles dans notre laboratoire nous a permis de maîtriser les deux techniques d'élaboration de couches minces.

Pour comparer les deux techniques de dépôt sol-gel, nous avons utilisé les trois types d'analyse d'échantillons disponibles in situ : la diffraction par rayons X ( pour l'analyse des propriétés structurales), l'infrarouge ( FT-IR), pour les liaisons moléculaires intervenants dans le processus et enfin l'UV-visible), pour déterminer les taux de transmittance des couches minces en fonction des longueurs d'onde allant de l'ultra- violet (300nm) jusqu'à 800 nm pour faire tout le visible. Comme les dépôts sont homogènes et adhèrent bien aux lames de verre, il est apparu sur les courbes de transmittance des franges d'interférences, nécessaires à l'application des formules de calcul, de l'énergie du gap, de l'indice de réfraction, de l'épaisseur des couches déposées et du coefficient d'absorption.

Les analyses aux rayons X ont donnés des dépôts amorphes (non cristallins), sauf pour la poudre de ZnS de peu d'intérêts comme nanomatériaux ; quant aux analyses optiques : l'infrarouge a donné des liaisons moléculaires identiques pour le spin coating et le dip coating. L'UV-visible a donné des épaisseurs de couches minces, identiques à ce qui est donné dans la bibliographie, de même ordre de grandeur (autour de 200 nm), des énergies du gap quasi identiques. Au su de ces résultats on ne peut conclure sur quelle technique sol gel est préférable. Évidemment de plus amples investigations sont nécessaires pour conclure sur l'intérêt de l'une ou de l'autre technique de dépôt sol gel.

# Références :

## Références :

- [1] : Travailler avec les nanomatériaux, rapport Séminaire sur la réglementation, les pratiques et le rôle des pouvoirs publics face aux risques incertains, Bruxelles, 29 novembre 2011
- [2] P. Costa, Nanomatériaux -Structure et élaboration, Dossier Techniques de l'ingénieur nm 2010.
- [3] P. Costa, Nanomatériaux - Propriétés et applications, Dossier Techniques de l'ingénieur nm 2011.
- [4] G. Gao, Nanostructures and nanomatériaux. Synthesis, Properties and Applications, Imperial College Press.
- [5] : C. Gallet, Les nanomatériaux : applications et perspectives, ACTNAN , (2009)
- [6] : "[http://www.actu-environnement.com/ae/dictionnaire\\_environnement/definition/nanotechnologie](http://www.actu-environnement.com/ae/dictionnaire_environnement/definition/nanotechnologie)
- [7] : É. Klein ,A. Grinbaum ,V. Bontems, Le débat sur les nanosciences : enjeux pour le CEA,2007
- [8] : J.Ayers, ceramics of the world: from 4000 to present, S.Brstone, Abrams, News York,p.284,1992;
- [9]: <http://nanotechnologie-medecine.webnode.fr/les-nanotechnologies-une-technologie-de-pointe-/>
- [10] : D. Feigenbaum, A. Nsamirizi, B. Sinclair-Desgagné, Les Nanotechnologies : le bénéfices et risques potentiels, CIRANO, Montréal(2006)
- [11] : <http://tout-sur-la-nanotechnologie.e-monsite.com/>
- [12] : N. Jakse, Approche multi- échelles pour le design des nanomatériaux, Laboratoire SIMaP – Grenoble INP,2008
- [13] : V.N.Popov,P.Lambin ,Carbon nanotubes , ed NATO Science Series, vol 222 ;2006
- [14] : <http://nano.acen-cacen.org/Historique#Point2>



- [15] : D.Carlach, E.Grillot, B. De Keukelei, Les réalités industrielles dans le domaine des nanomatériaux en France, 2011
- [16] : J.C.Prevot, Cap sur les nanomatériaux, Dossier technique des payés de Savoie (2006)
- [17] : D. Carlach, Y. Hemery, Etude prospective sur les nanomatériaux, Mai 2004
- [18] : Cours de H.Arribart, Nanomatériaux pour l'optique linéaire, saint-gobain, 2005
- [19] : E. Gaffet, Nanotechnologies et santé publique, 2008
- [20] : Photographe : COT, Didier Copyright : CNRS Photothèque
- [21] : Afsset, Les nanomatériaux: Effets sur la santé de l'homme et sur l'environnement, France(2006)
- [22] : R. boulkroune, mémoire de magister, Université Mentouri Constantine, 2008
- [23] : M.Protiere, these de doctorat; université Joseph Fourier-GrenobleI, 2007
- [24]: G. Murugadoss, V. Ramasamy, Spectrochimica Acta Part A 93 (2012) 290
- [25]: A .Abdellali, thèse de magister, université Mentouri Constantine, 2011
- [26] : K.Djebli, thèse de magister, université Mentouri Constantine, 2011
- [27] : B.Harieche, thèse de magister, université Mentouri Constantine, 2006
- [28] : Avis de l'Agence française de sécurité sanitaire de l'environnement et du travail afsset, 2010
- [29] : M. Alain Obadia, Les nanotechnologies, Avis et rapport du conseil économique et social, France (2008)
- [30] : Cours de Dr P.Davoust, Les nanomatériaux, 2009
- [31] : W.Djeghboub, thèse de magister, université Mentouri Constantine, 2010
- [32] : Y.Pauleau, Procédés chimiques de dépôt à partir d'une phase gazeuse, ed Lavoisier (2004)
- [33] : L.Pawlowski, Dépôt physique, ed Presse polytechniques et universitaires romandes, 2003
- [34] : C.Ostigny, G.Lapointe, L.Munard, Y.Cloutier, M.Trotier, M.Boutin, M.Antoun, C.Normand, Les nanoparticules, rapport de L'IRSST, Montréal(2006)

- [35] : B.Nadia, Thèse de doctorat, Université Mentouri de Constantine(2005)
- [36] : Article deCNRS, Les nanosciences, 2005
- [37] : F. Monfort-Windels, J. Lecomte, Les applications des nanotechnologies, 2008- V. 2
- [38] : cours de Dr E.Espuche, Nanocomposites à charges lamellaires, France(2009)
- [39] : A. Garcia-Bennett, M. Nees, B. Fadeel, Biochemical Pharmacology 81 (2011) 976
- [40] : A. Boisseau, B.Loubaton, C. R. Physique 12 (2011) 620
- [41] : G. Chuto, P. Chaumet-Riffau, Médecine Nucléaire 34 (2010) 370
- [42] : D. Feigenbaum, A. Nsamirizi, B. Sinclair-Desgagné, Les Nanotechnologies : leurs bénéfices et leurs risques potentiels, CIRANO, Montréal(2004)
- [43] : E.Gaffet, C. R. Physique 12 (2011) 648–658
- [44] :S.Laghrib , H.A.Adnani, D.Abdi, J.M.Pelletie, Revue des Energies Renouvelables vol. 10 N°3(2007) 358
- [45] : S.Hariech, thèse de magister, Université Mentouri Constantine, 2009
- [46] : R. Bachelet, Thèse de doctorat, Université de Limoge, France, 2006
- [47] : Sarah Menakh, mémoire de magister, Université Mentouri de Constantine (2010)
- [48] : S.Abed, thèse de magister, Université Mentouri Constantine ; 2011
- [49] : F.Khenatcha , thèse de magister , école normale supérieure de l'enseignement technologique d'Oran (2011)
- [50] : O. Daranfad, thèse de magister, Université Mentouri Constantine ; 2008
- [51] : R. Sáez Araoz, Thèse de doctorat, Université de Berlin (2009)
- [52] : S. Menakh , mémoire de magister, Université Mentouri de Constantine (2010)
- [53] : A. Marty et S. Andrieu, Colloque C7, supplément au Journal de Physique III, Volume 6, novembre 1996
- [54]: A. Mubarak, E. Hamzah, M. R. M. Toff, Jurnal Mekanikal , No. 20, 42( 2005)
- [55]: R.Boudissa, université Mentouri Constantine ; 2011

- [56] : D .E.Guitoume, thèse de magister, Université Mentouri Constantine, 2008
- [57] : F. Khenatcha, thèse de magister, ENSET-Oran, 2011
- [58] : J.D. Musgraves, N. Carlie,J.Hu, L. Petit, A. Agarwal, L.C. Kimerling, K.A. Richardson, Acta Materialia 59 (2011) 5032
- [59]: P.Dutheil, thèse de doctorat, Univesité de Limoge ;2012
- [60] : R. Borsa; thèse de doctorat; Université de Toulouse ; 2008
- [61] : A. Bessaudou et C. Dibin, thèse de doctorat, Université de Limoge ;2005
- [62] : Cours de S. Andrieu, Université H. Poincaré, France, 2003
- [63] : Cours de L.Gallet-During, Institut Fresnel, Marseille, 2009
- [64] : I.Guesmi,thèse de doctorat, Université Paris Sud – XI, 2012
- [65] : S.Kartout, thèse de magister, Université de Skikda, 2008
- [66] : H.Hidalgo, thèse de doctorat, Université de Limoge, 2003
- [67] : K. Seshan, Handbook of thin-films deposition processes and techniques, ed Noyes, New York, U.S.A.(2002)
- [68]: H.-J. Gossmann et E. F. Schubert, Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences. IS (1993)
- [69]: H.Frédric,Thèse de doctorat, Université Libre de Bruxelles, 2011
- [70] : T.Djenezian, Journée Scientifique du Pôle Matériaux Toulon, 2008
- [71] : R.Boudissa, thèse de magister, université Mentouri Constantine, 2011
- [72] : D.Soubane, thèse de doctorat, Université ibn Zohr Agadir, 2007
- [73] : L. Smart, E. Moore , Introduction à la chimie des solides, ed Masson, Paris,1997
- [74] : R.Bachelet, thèse de doctorat, Université de Limoge ,2006
- [75] : Conférence de Dr O.De Santic, Université de Rosario, Argentine, 2010
- [76] : X. Deng,J. Huang,W. Cai,C.Fu,et D. Guo, Integrated Ferroelectrics , 140: ( 2012)42.

- [77]: F.collignon, Centre de Ressources Technologiques en Chimie, Belgique (2008)
- [78] : H.Benelmadjat, thèse de magister, Université Mentouri Constantine, 2007
- [79] :A.Taabouche, thèse de magister, Université Mentouri Constantine ,2010
- [80] : I.Yuom, these de doctorat, Université de Dakar (1983)
- [81] : S. Ilican,M. Zor, Y.Caglar, M.Caglar, Optica Applicata, Vol. XXXVI, No. 1, 2006
- [82]: Z.Ynineb, thèse de magister, Université Mentouri Constantine ,2010
- [83] : H ;Moualkia, thèse de doctorat, Université de Mentouri Constantine ;2010
- [84] ;Cours de Y. Erkaya: Chemical Bath Deposition, (2012)
- [85]: H. Khallaf, C.T. Chen, L.B.Chang, O. Lupan, A. Dutta,H. Heinrich, F. Haque E.d. Barco, L. Chow, Applied Surface Science 258 (2012) 6069
- [86]: M. Parans Paranthaman, Chemical Sciences Division Oak Ridge National Laboratory, USA(2012)
- [87]: H. Meherzi Maghraoui, P. kowache. D. Lincot et M. Dachraoui, J. Chim. Phys. 96, (1 999)259
- [88]: Q. Liu et Guobing Mao; Surface Review and Letters, Vol. 16, No. 6 (2009) 895
- [89]: V. Froger, these de doctorat, l'École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers ; 2012
- [90]: B. NOIKAEW, P.Chinvetkitvanich,I.Sripichal,C.Chityuttakan, Journal of Metals, Materials and Minerals, Vol.18 No.2 pp.49-52, 2008
- [91]: T. Ben Nasr, N. Kamoun, M. Kanzari, R. Bennaceur, Thin Solid Films 500 (2006) 4 – 8
- [92]: T. Ben Nasr, N. Kamoun, M. Mnari, A. Belhadj Amara, J. Bonnet , Phys. Chem. News 27 (2006) 82-86
- [93]: S . Saha, K. Bera, P. C. Jana, International Journal of Soft Computing and Engineering (IJSCE), 1-5 ( 2011) 23
- [94]: : A. V. Feitosa, M. A. R. Miranda, J. M. Sasaki, and M. A. Ara'ujo-Silva, Brazilian Journal of Physics, vol. 34, no. 2B, June, 2004

- [95]: Mika P. Valkonen, Seppo Lindroos, Tapio Kanninen, Markku LeskelaUnto Tapper, Esko Kauppinen, Applied Surface Science 120 1997 58
- [96]: M. Estela Calixto, M. L. Albor-Aguilera, M. Tufiño-Velázquez, G. Contreras-Puente et A. Morales-Acevedo, Solar Cells – Thin-Film Technologies, 238(2010)
- [97]: Z. Limei, X. Yuzhi, L. Jianfeng, Journal of Environmental Sciences Supplement (2009) S76
- [98]: W. Vallejo, J. Clavijo et G. Gordillo, Brazilian Journal of Physics, vol. 40, no. 1, March, 2010
- [99]: A.Pudov, J. Sites and T. Nakada, Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 41 (2002) pp. L 672
- [100]: A.D.A. Buba et J.S.A. Adelabu, Nigerian Journal of Basic and Applied Science (2009), 17(2): 161
- [101]: P. Pramanik, S. Bhattacharya, Journal of Materials Science, Letters 6 (1987) 1105
- [102]: U. G angopadhyay, K. Kim, S. K. Dhungel, H. S aha, et J . Yi, Hindawi Publishing Corporation Advances in OptoElectronics Volume 2007, Article ID 18619, 5 pages
- [103]: S.M. Pawar, B.S. Pawar, J.H. Kim, Oh-Shim Joo, C.D. Lokhande, Current Applied Physics 11 (2011) 117
- [104]: B. Noikaew, P. Chinvetkitvanich, I. Sripichal et C.Chityuttakan, Journal of Metals, Materials and Minerals, Vol.18 No.2 pp.49(2008)
- [105]: X.Obradors, T.Puig, A.Pomar, F.Sandiumenge, S.Pinol, N.Mestres, O.Castano, M.Coll, A. Cavallaro, A.Palau, J.Gazquez, J.C.Gonzalez, J.Gutierrez, N.Roma, S. Ricart, J.M.Moreto, M.D.Rossell et G .van Tendeloo, Supercond. Sci. Technol. 17(2004) 1055
- [106]: H. Khallaf, G. Chai, O. Lupan,, H. Heinrich, S. Park, A. Schulte et L. Chow, J. Phys. D: Appl. Phys. 42(2009) 135304 (1)
- [107]: C. C. Uhuegbu, E. B, Babatunde, C.O.Oluwafemi, Turk J Phys 32 (2008) , 39
- [108]: G. Nabiyouni, R. Sahraei, M. Toghiany, M.H. Majles Ara and K. Hedayati, Rev.Adv.Mater.Sci. 27(2011) 52

- [109]: P. A. Ilenikhena, African Physical Review (2008) 2:0007
- [110]: R.Ouahes, éléments de radiocristallographie, ed OPU ; Alger(1995)
- [111]: C.Kittel, physique de l'état solide, ed Dunod, paris, 1998 .
- [112]: C.Ballif, thèse de doctorat, Ecole polytechnique fédérale de Lausanne, 1998
- [113]: H. Paqueton,J.Ruste, Techniques de l'ingénieur (2006) 866.
- [114] : J. Oudenhoven, thèse de doctorat, Université Eindhoven, allemagne (2011)
- [115] : H. Paqueton,J.Ruste ,Dossier techniques de l'ingénieur ,p865 ,2006
- [116] : J.L.Martin, A.George, caractérisation expérimentale des matériaux II ; ed presses polytechnique et universitaires romandes, 1998
- [117] : P.Colomban, Dossier techniques de l'ingénieur, rec5, 2002
- [118] : E.Lancelot, J.Yim,Dossier techniques de l'ingénieur, 2012
- [119] :J .Barbillat, D.Bougeard, G.Buntinx, M.Delhay, P.Dhamelincourt, techniques de l'ingénieur, p2865;1999.
- [120] : M.Legrand, Dossier de techniques de l'ingénieur, r3340, 1982
- [121] : D.H.Whiffen, spectroscopie, ed Flammarion sciences, France, 1973
- [122] : E.Biémont , Spectroscopie moléculaire , ed De Boeck, Belgique,2008
- [123] :N.S.Benchikh, thèse doctorat, Université Jean Monnet de Saint Etienne, 2007
- [124] : B.F.Mentzen, Spectroscopie infrarouge et raman, ed Masson et C<sup>ie</sup>, Paris(1974)
- [125] :A. Chelouche , thèse de doctorat , Université Mentouri de Constantine (2007)
- [126] : Cours de P.Lévêque, Université Louis Pasteur, 2006
- [127] : D.D.Benedetto, P.Breuil, techniques de l'ingenieur, p2795, 2007
- [128] : F.Rouessac,A.Rouessac ;analyse chimique, ed.dunod ,Paris,2009
- [129] : S.Carayon, thèse de doctorat, Université Joseph Fourier – Grenoble I, 2005

- [130] : Francis Lévy ; physique et technologie des semiconducteurs, ed presse polytechnique et universitaire romandes (1995)
- [131] : Gérald Roosen, Matériaux semi-conducteurs III-V,II-VI et nitrures pour l'optoélectronique ; Lavoisier (2003).
- [132] : S.Abed ; thèse de magister ; université Mentouri Constantine ; 2011
- [133] : P Bugnet, J Deforges et S Durand ; J. Phys. D: Appl. Phys., Vol. 6, 1973. Printed in Great Britain.
- [134]: A. Mukherjee ; Progress in Theoretical and Applied Physics Vol. 1, 2013, 11-16
- [135]: S. Ummartyotin, N. Bunnak, J. Juntaro, M. Sain, H. Manuspiya, Solid State Sciences 14 (2012) 299
- [136]: : A.H. Eid, S.M. Salim, M.B. Sedik, H. Omar, T. Dahy, H.M. Abou\_elkhair, Journal of Applied Sciences Research, 6(6):, (2010) 777
- [137] : G.Marchal ; Le journal de physique, tome 31,p 779 ;1970.
- [138]: X.Fang, T. Zhai, U. K. Gautam, L. Li, L. Wu, Y. Bando, D. Golberg, Progress in Materials Science 56 (2011) 175
- [139]: M. K. M. Berrada, these de doctorat, l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 2007
- [140] : J. Cheng,, D. Fan, H.Wang,,B.W. Liu,Y.C ; Zhang , H.Yan, Semicond. Sci. Technol. 18(2003) 676–679
- [141]: I.C. Ndukwe, Solar Energy Materials and Solar Cells 40 (1996) 123
- [142]: U. G angopadhyay,K. Kim,S. K. Dhungel,H. S aha,et J . Yi, Hindawi Publishing Corporation Advances in OptoElectronics Volume 2007, Article ID 18619, 5 pages
- [143]: W. Cai-feng,H.Bo, Y. Hou-hui, L. Wei-bing, Optics & Laser Technology 43 (2011) 1453
- [144]: W.L. Liu,,W.J. Chen , S..H. Hsieh, J.H.Yu, Procedia Engineering 36 (2012) 46
- [145]: S W Shin, S. R Kang,, K.V. Gurav, J. H. Yun, J-H. Moon, J. Y.Lee, J. H. Kim, Solar Energy 85 (2011) 2903–2911

- [146] Hannane BENELMADJAT, Elaboration et caractérisation de matériaux cristallins ou amorphes purs et dopés, Thèse de Doctorat, Université de Constantine, 2011.
- [147]: Y. Liu, W. Sang, Z. Meng, et X. Liu, Journal of Macromolecular Science part B—Physics Vol. B43, No. 3, (2004) 625
- [148] Abdellah MOUSTAGHFIR, Elaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc. Application à la photoprotection du polycarbonate, Thèse de Doctorat, Université Blaise Pascal, 2004.
- [149] F. Ben Slimen, Caractérisation des verres luminescents préparés par la méthode sol-gel, thèse de doctorat Université d'Angers (2016)
- [150] :S.kawar and B. pawer, J.mater. Sci.Mater.Electron.21, 906(2010)
- [151]: M. Y. Nadeem, Waqas Ahmed, M. F. Wasiq, Journal of Research (Science), Bahauddin Zakariya Université de, Multan, Pakistan. Vol.16, No.2, (2005), pp. 105-112
- [152]: V. Dimitrova, J. Tate, Thin Solid Films 365 (2000) 134
- [153]: F.Gode, C.Gumus, M.Zor, Journal of Cristal Growth 2009(2007) 136



## RÉSUMÉ

Dans ce mémoire, nous avons déposés des couches minces de ZnS, d'épaisseurs voisines de 200nm, par la méthode sol gel, en utilisant deux techniques différentes : le spin-coating et le dip-coating. Les deux automates spin-coter et dip-coater étant disponibles dans notre laboratoire nous a permis de maîtriser les deux techniques d'élaboration de couches minces.

Pour comparer les deux techniques de dépôt sol-gel, nous avons utilisé les trois types d'analyse d'échantillons disponibles in situ : la diffraction par rayons X ( pour l'analyse des propriétés structurales), l'infrarouge ( FT-IR), pour les liaisons moléculaires intervenants dans le processus et enfin l'UV-visible), pour déterminer les taux de transmittance des couches minces en fonction des longueurs d'onde allant de l'ultra- violet (300nm) jusqu'à 800 nm pour faire tout le visible. Comme les dépôts sont homogènes et adhèrent bien aux lames de verre, il est apparu sur les courbes de transmittance des franges d'interférences, nécessaires à l'application des formules de calcul, de l'énergie du gap, de l'indice de réfraction, de l'épaisseur des couches déposées et du coefficient d'absorption.

Les analyses aux rayons X ont donnés des dépôts amorphes (non cristallins), sauf pour la poudre de ZnS de peu d'intérêts comme nanomatériaux ; quant aux analyses optiques : l'infrarouge a donné des liaisons moléculaires identiques pour le spin coating et le dip coating. L'UV-visible a donné des épaisseurs de couches minces, identiques à ce qui est donné dans la bibliographie, de même ordre de grandeur (autour de 200 nm), des énergies du gap quasi identiques. Au su de ces résultats on ne peut conclure sur quelle technique sol gel est préférable. Évidemment de plus amples investigations sont nécessaires pour conclure sur l'intérêt de l'une ou de l'autre technique de dépôt sol gel.

**MOTS CLES : Méthode Sol-gel comparaison technique spin co-ting dip coating ZnS couches minces nanomatériaux**

## ABSTRACT

In this study, we have deposited thin films of ZnS by sol-gel method, using two techniques sping-coating and dip-coating. In order to compare the two techniques, we have used three types of analyses of obtained samples: X ray diffraction( for structural properties), fast infrared transform ( FT-IR for molecular bonds) and finaly (UV-Vis to determine the transmittance of thin films as a function ofwavelengths, going from ultra violet( 300nm) to 800nm to scan everything visible .As the deposits are homogeneous and adhere well to glass substrate, it appeared on the transmittancecurves fringes, used to calculate gap energy, refractive indiex, layer thickness and absorption coefficient.

XRD analyses show amorphous deposits for all samples, except the powder; with regard to optical analyzes: the infrared gave similar molecular bonds, while the UV-vis gave similar thickness of films( about 200nm in agree with literature) and similar gap energy. It's obvious that more inverstigations are necessary to conclude which technique is the best.

**Key words : Sol-gel method comparison technique sping coating dip-coating ZnS thin films nanomaterials.**