

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université A.MIRA-BEJAIA



Faculté des Sciences Exactes

Département de PHYSIQUE

Mémoire de Master

Spécialité: Physique des Matériaux

Thème

Synthèse par CBD en milieu acide de nano-cristallites de ZnS dopées à l'aluminium.

Présenté par :

Mlle. LAIB Ouafa

Soutenu le :10/07/2019

Devant le Jury composé de :

Nom	Prénom	Département d'affiliation	Qualité
BOUFALA	Khaled	Physique	Président
TALANTIKITE-TOUATI	Djahida	Chimie	Examinatrice
BELACHE	Boukhalfa	Physique	Encadreur

Année universitaire : 2018/2019

Remerciements

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Physique Atomique et Nucléaire du département de Physique de l'Université de Béjaia.

Je voudrais tout d'abord remercier Monsieur Belache Boukhalfa, pour avoir dirigé le présent travail. Qu'il me soit permis de lui témoigner ma profonde reconnaissance pour les encouragements, la confiance et sa disponibilité ; ce qui m'a permis de mener à bien ce travail.

Je remercie également Mr Boufala Khaled, Enseignant au département de Physique (Université de Béjaia) qui me fait honneur de présider le jury et Mme Talantikite-Touati Djahida Enseignante au département de Chimie (Université de Béjaia) pour avoir accepté de juger mon travail.

Mes remerciements les plus sincères sont également adressés au Docteur Souici Abdelhafid, Enseignant au département de Physique (Université de Béjaia) qui s'est intéressé à mon travail. Il m'a également aidée à la réalisation des mesures de la DRX et l'UV-VISIBLE.

Je tiens à remercier le technicien de laboratoire de Physique Atomique et Nucléaire pour son aide.

Je tiens à remercier tous mes amis et camarades qui m'ont aidée de loin ou de près dans la réalisation de ce travail.

En fin, je dédie ce travail à toute ma famille, surtout ma mère et mon père pour l'affection qu'ils m'ont toujours portée et le réconfort moral que j'ai toujours trouvé auprès d'eux à tout moment.

Liste des abréviations

DRX : Diffraction des Rayons X.

FTIR : Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.

CBD : Technique de dépôt par bain chimique (en anglais Chemical Bath Deposition)

Eg : Energie du gap ou largeur de la bande interdite.

FWHM: Full Width at Half Maximum, largeur à mi-hauteur.

D: taille des cristallites.

Liste des Tableaux

Tableau I.1 : Les principaux secteurs d'activités et quelques exemples d'utilisation des nanomatériaux.....	9
Tableau II.1 : Liste des produits chimiques utilisés.....	27
Tableau II.2 : Tableau présentant les différents volumes de solutions primaires utilisés pour les différents taux de dopage en aluminium.....	31
Tableau III.1 : Seuils d'absorption des couches de ZnS:0%Al pour différents temps de dépôt.....	42
Tableau III.2 : Valeurs mesurées du gap de ZnS : 0% Al pour différents temps de dépôt...	44
Tableau III.3 : Seuils d'absorption des couches de ZnS dopées à l'aluminium.....	45
Tableau III.4 : Valeurs mesurées du gap des couches de ZnS dopées à l'aluminium pour un temps de dépôt de 60 min.....	46
Tableau III.5 : Largeur à mi-hauteur (FWHM), taille des cristallites (D) et paramètre de maille (a) de ZnS dans les poudres ZnS:Al.....	50

Liste des figures

Figure I.1 : Diagramme des étapes du procédé de fabrication de couches minces	10
Figure I.2 : Position de la couche tampon (en rose) dans les structures des cellules solaires de types CIGS et CZTS	12
Figure I.3 : Schéma de la classification des procédés de dépôt de couches minces	13
Figure I.4 : Les différentes étapes du mécanisme ionique de ZnS	15
Figure I.5 : Schéma des étapes du mécanisme agrégat simple de ZnS	16
Figure I.6 : Structure en bandes d'énergie des matériaux	18
Figure I.7 : Présentation des deux types de dopage d'un semi-conducteur	19
Figure I.8 : Structure cubique (blende) de ZnS	20
Figure I.9 : Structure hexagonale (wurtzite) de ZnS	21
Figure II.1 : Préparation des lames	29
Figure II.2 : Photographies montrant les béchers après dépôt et les poudres récoltées	31
Figure II.3 : Loi de Bragg donnant les directions où les interférences sont constructives ...	33
Figure II.4 : Définition des angles dans le montage de Bragg-Brentano	34
Figure II.5 : Représentation des configurations (θ - θ) et (θ - 2θ)	34
Figure II.6 : Photographie du diffractomètre utilisé	35
Figure II.7 : Représentation schématique du principe d'un spectrophotomètre UV-Vis	36
Figure II.8 : Photographie du spectromètre UV-Vis utilisé	36
Figure II.9 : Photographie de l'appareil FTIR de type Cary 630 d'Agilent Technologies pour l'identification des groupements fonctionnels	38
Figure III.1 : Transmittance des couches non dopées à l'aluminium pour différents temps de dépôt.....	42
Figure III.2 : Spectres d'absorbance des couches non dopées à l'aluminium pour différents temps de dépôt.....	42
Figure III.3 : Représentation de $(Ah\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ pour ZnS :0%Al pour différents temps de dépôt.....	43
Figure III.4 : Transmittance des couches dopées à l'aluminium.....	44
Figure III.5 : Spectres d'absorbance des couches dopées à l'aluminium pour un temps de dépôt de 60 min.....	45

Figure III.6 : Représentation de $(Ah\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ pour les couches de ZnS dopées à l'aluminium.....	46
Figure III.7 : Spectres IR des échantillons de poudres élaborées par CBD.....	47
Figure III.8 : Spectres DRX des couches minces de ZnS : Al déposées sur des substrats de verre à $T=70^{\circ}\text{C}$	48
Figure III.9 : Spectres DRX des poudres récoltées après 90 min montrant les pic de ZnS (*), de ZnO(°) et de l'alumine (+).....	49
Figure III.10 : Spectre DRX de la poudre ZnS : 0%Al lavée à l'eau et à l'éthanol.....	49

Table des matières

Liste des abréviations

Liste des Tableaux

Liste des figures

Introduction générale.....4

Chapitre I: Etude bibliographique

I-1 Les nanomatériaux	8
I.1.1 Historique.....	8
I.1.2 Définition.....	8
I.1.3 Applications des nanomatériaux.....	8
I-2 Couches minces.....	10
I.2.1 Définition d'une couche mince.....	10
I.2.2 Principe de dépôt des couches minces.....	10
I.2.3 Mécanisme de formation d'une couche mince.....	11
I.2.4 La couche tampon dans les cellules solaires.....	11
I.2.5 Différentes techniques de dépôt des couches minces.....	12
I-3 La technique de dépôt par bain chimique (CBD).....	13
I.3.1 Historique	13
I.3.2 Principe de la méthode CBD	14
I.3.3 Les mécanismes réactionnels dans le processus de CBD.....	14
I.3.4 Avantages de la méthode CBD.....	16
I-4 Les semi-conducteurs.....	17
I.4.1. Différents types de semi-conducteurs	18
I-5 Le sulfure de zinc	19
I.5.1 Propriétés et applications	19
I.5.2 Propriétés cristallographiques.....	20
I.5.3. Les avantages de ZnS.....	21
I.5.4. Applications de ZnS.....	22
Références.....	23

Chapitre II: Synthèse et techniques de caractérisation

II- Synthèse et techniques de caractérisation.....	27
II-1 Mise au point de la synthèse.....	27
II.1.1 Produits chimiques.....	27
II.1.2 Verrerie et accessoires utilisés.....	28
II.1.3. Choix du substrat.....	28
II.1.4. Nettoyage du substrat.....	28
II.1.5 Préparation et lavage des lames.....	29
II.1.6 Préparation des solutions primaires.....	29
II.1.7 Préparation des solutions finales de dépôt.....	30
II-2 Techniques de caractérisation	31
II.2.1 La diffraction des rayons X (DRX).....	31
a) Propriétés des rayons X.....	32
b) Nature des rayons X	32
c) Principe de la DRX par les poudres	32
d) Loi de Bragg	32
e) Description du montage Bragg-Brentano.....	33
f) Conditions de diffraction.....	34
II.2.2 Spectroscopie UV-visible.....	35
II.2.3 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).....	37
Références.....	39

Chapitre III: Résultats et discussions

III-1 Caractérisation optique.....	41
III.1.1 Caractérisation par UV-Visible.....	41
III.1.1.1 Couches de ZnS non dopées, effet du temps de dépôt.....	41
III.1.1.2 Couches de ZnS dopées à l'aluminium, effet du taux de dopage.....	44
III.1.2 Spectres FTIR des poudres ZnS:Al.....	46
III-2 Caractérisation structurale par DRX.....	47
III.2.1 Cas des couches minces déposées sur substrats de verre.....	47
III.2.2 Cas des Poudres.....	48
Références	51
Conclusion générale.....	53

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

Les recherches sur les nanoparticules semi-conductrices suscitent de plus en plus d'intérêt en raison de leurs propriétés optiques et électriques uniques. Parmi ces nouveaux matériaux, le sulfure de zinc, en tant que semi-conducteur II-VI important, a été longuement étudié en raison de son large spectre d'applications potentielles. Celles-ci concernent les catalyseurs [1-3], les tubes cathodiques [4,5] et les diodes électroluminescentes (LED) [6,7]. Le ZnS peut également être utilisé comme modulateur électro-optique, transistors à effet de champ ou détecteur [8].

Ces dernières années, beaucoup d'efforts ont été consacrés à la recherche de matériaux nano-structurés d'halogénures de métaux dopés [9-12]. Ce type de nanomatériaux présente des propriétés physiques et chimiques inhabituelles par rapport à leurs matériaux massifs. De nombreux travaux ont montré qu'on peut moduler les propriétés optiques et magnétiques de ces nouveaux matériaux pour donner lieu ainsi à des applications variées et exceptionnelles [13].

Les matériaux semi-conducteurs font parties de notre vie quotidienne et leur apport est d'une grande importance pour la résolution des problèmes environnementaux. Ils trouvent aujourd'hui une place de choix dans les applications pour les énergies renouvelables non polluantes comme les cellules photovoltaïques pour une énergie propre [5], mais aussi en chimie verte pour les applications de dépollution grâce à leurs propriétés photo-catalytiques [14,15].

Dans ce travail, on s'est intéressé à l'élaboration de couches minces d'un semi-conducteur de type II-VI, le sulfure de zinc (ZnS) pur et dopé à l'aluminium (Al). Ces couches ont été obtenues par la technique de croissance par bain chimique CBD (Chemical Bath Deposition) [16] sur des substrats de verre. Deux paramètres de dépôt ont été étudiés : le temps de dépôt pour le ZnS pur et le taux de dopage en Al. Les films élaborés ont été caractérisés par diffraction des rayons X (DRX) et Spectroscopie d'absorption UV-Visible. D'autres analyses supplémentaires par DRX et absorption infrarouge (FTIR) ont été également effectuées sur les poudres formées lors des dépôts.

Notre travail est divisé en deux parties principales :

- La première partie est la partie théorique composée d'un seul chapitre (Chapitre I). Dans ce dernier, nous avons rappelé les notions de base concernant les nanomatériaux et leurs applications, les couches minces ainsi que les techniques de dépôt. Nous avons aussi donné des généralités sur les semi-conducteurs et particulièrement le ZnS et ses propriétés.
- La seconde partie est la partie expérimentale composée des chapitres II et III. Dans le chapitre II, nous avons d'abord détaillé la mise au point de la synthèse. Les moyens mis en jeu et la procédure expérimentale d'obtention des solutions utilisées pour les dépôts ont été particulièrement détaillés. Ensuite, nous avons passé en revue les principes de base des techniques de caractérisation utilisées dans notre travail. Ces techniques incluent la diffraction des rayons X, la spectroscopie UV-Visible et l'absorption infrarouge.

Dans le chapitre III, nous nous sommes intéressés aux résultats expérimentaux obtenus et à la discussion de ces résultats. La DRX nous a permis d'effectuer une caractérisation structurale des couches minces de ZnS pur et de ZnS dopé Al afin de vérifier la cristallinité des échantillons, les phases en présence et la taille des grains. La spectroscopie UV-Visible a été utilisée pour déterminer la transmittance et le gap. La spectroscopie infrarouge nous a permis de déterminer les groupements fonctionnels présents dans les échantillons.

Nous terminerons notre travail par une conclusion générale.

Références

- [1] F. Ghribi, L. El Mir, K. Omri and K. Djessas, *Optik* 127 (2016) 3688-3692.
- [2] J. Díaz-Reyes, R. S. Castillo-Ojeda, R. Sanchez-Espíndola, M. Galvan-Arellano and O. Zaca-Moran, *Current Applied Physics* 15 (2015) 103-109.
- [3] A. Aloui, “Etude de la photo-décomposition de colorants industriels par le TiO₂ en solution aqueuse”, Mémoire de Magister, Université Mentouri-Constantine (2010).
- [4] I. Altin, I. Polat, E. Bacaksız and M. Sokmen, *Applied Surface Science* 258 (2012) 4861-4865.
- [5] Q. Pan, D Yang, Y. Zhao, Z. Ma, G. Dong and J. Qiu, *Journal of Alloys and Compounds* 579 (2013) 300-304.
- [6] P. Baranski, V. Klotchkov and I. Potykévitch, Aide-mémoire, Deuxième partie, Editions Mir de Moscou, 1978.
- [7] L. Qi, B. I. Lee, J. M. Kim, E. Jang and J. Y. Choe, *Journal of Luminescence* 104 (2003) 261-266.
- [8] Q. Zhang, K. Su, M. Chan-Park, H. Wu, D. Wang and R. Xu, *Acta Biomaterialia* 10 (2014) 1167-1176.
- [9] B. Poornaprakash, U. Chalapathi, M. Reddeppa, and Si-Hyun Park, *Superlattices and Microstructures* 97 (2016) 104-109.
- [10] P. Kaur, S. Kumar, C. L. Chen, K. S. Yang, D. H. Wei, C. L. Dong, C. Srivastava and S. M. Rao, *Materials Chemistry and Physics* 186 (2017) 124-130.
- [11] G. Arun Kumar, H. S. Bhojya Naika, R. Viswanatha, I. K. Suresh Gowdaa and K. N. Santhosh, “Optical Characterization of EDTA-assisted CdS:Mn Nanoparticles Synthesized by Sonochemical Method”, *Materials Today: Proceedings* 4 (2017) 8336-8344.
- [12] N. Manivannan, B. Chandar Shekar, C. K. Senthil Kumaran and R. Sathyamoorthy, *Optik* 136 (2017) 259-264.
- [13] A. Göktaş and I. Brahim Halil Mutlu, *Sol-Gel Science Technology* 69 (2014) 120-129.
- [14] D. Amaranatha Reddy, R. Maa, M. Y. Choi and T. K. Kima, *Applied Surface Science* 324 (2015) 725-735.
- [15] F. Chena, Y. Cao and D. Jia, *Ceramics International* 41 (2015) 6645-6652.
- [16] E. Gaffet, “Nanomatériaux : Une revue des définitions, des applications, des effets sanitaires et des moyens à mettre en œuvre pour un développement sécurisé”, *Nanomater. Res. Gr.* (2008) 1-20.

CHAPITRE I
ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I- Etude bibliographique

I-1 Les nanomatériaux

I.1.1 Historique

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

Enfin en 1991, S. Iijima découvre les nanotubes de carbone qui sont des éléments incontournables des nanotechnologies. A partir de ce moment, jusqu'en 1996, les nanosciences sont reléguées au titre de « science-fiction » car les applications ne sont pas publiquement connues. En 1998, il a été créé le « Interagency Working Group » en nanotechnologie, qui deviendra plus tard en 2000 le NNI (National Nanotechnology Initiative) ; ce qui marque le début de l'ère des nanosciences [1,2].

I.1.2 Définition

Les nanomatériaux sont considérés comme un assemblage de nano-objets plus ou moins compacts et denses [3], dont au moins une dimension est comprise entre 1 et 100 nm. Le préfixe « nano » se réfère au nanomètre (nm), soit le millième de micromètre (ou 10^{-9} m) [4]. Les nano-objets sont des matériaux présentant une, deux ou trois dimensions dans le domaine nanométrique. Parmi ces nano-objets, les nanoparticules comprennent leurs trois dimensions dans le domaine nanométrique. Les nano-fibres sont des nano-objets présentant deux dimensions nanométriques ; la troisième dimension étant plus longue de façon significative. Les nano-plaques ont une seule dimension nanométrique [3].

I.1.3 Applications des nanomatériaux

Aujourd'hui, les nanomatériaux sont présents en masse dans des domaines divers et variés. Le Tableau I.1 suivant présente les principaux secteurs d'activités dans lesquels on retrouve les nanomatériaux ainsi que quelques exemples d'utilisation actuelle.

Tableau I.1 : Principaux secteurs d'activités et quelques exemples d'utilisation des nanomatériaux [5].

Secteur d'activité	Exemples d'utilisation
Automobile et aéronautique	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Matériaux renforcés et plus légers. ➤ Peintures anti-rayures/salissures/corrosion. ➤ Additifs pour diesel permettant une meilleure combustion. ➤ Pneumatique plus durable et recyclable.
Electronique et communication	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Mémoires hautes densités. ➤ Processeurs miniaturisés. ➤ Ordinateurs rapides. ➤ Technologies sans fil. ➤ Ecrans plats.
Chimie et matériaux	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Vitres autonettoyantes ➤ Textiles antibactériens et ultra-résistants ➤ Isolation thermique
Pharmacie, biomedical et biotechnologies	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Médicaments sur mesures délivrés uniquement à des organes précis. ➤ Régénération des os et tissus.
Cosmétiques	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Crèmes solaires transparentes. ➤ Rouge à lèvres meilleure tenue.
Santé	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Destruction de tumeurs par chauffage ➤ Thérapie génique : nano vecteurs pour transfert de gènes ➤ Microchirurgie : nano-implants et prothèses
Energie	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Nouveaux types de batterie ➤ Photosynthèse artificielle
Environnement et écologie	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Diminution des émissions de dioxyde de carbone ➤ Production d'eau ultra-pure à partir d'eau de mer.

I-2 Couches minces

I.2.1 Définition d'une couche mince

Une couche mince est une fine pellicule d'un matériau déposé sur un autre matériau, appelé « substrat ». Lorsque l'épaisseur est réduite jusqu'à l'échelle nanométrique, la majorité des propriétés physiques peut être perturbée [6].

A l'état massif, on néglige généralement le rôle des limites dans les propriétés du matériau ; par contre à l'état des couches minces ce rôle est dominant. C'est l'effet de bi-dimensionnalité. Cet effet différencie essentiellement les deux états du matériau. L'effet de bi-dimensionnalité devient plus exacerbé en rendant l'épaisseur plus faible. Inversement, lorsque l'épaisseur de la couche mince franchi un certain seuil, cet effet est minimisé et le matériau retrouve ses propriétés de l'état massif.

I.2.2 Principe de dépôt des couches minces

Il existe toujours quatre (parfois cinq) étapes successives dans la formation d'un dépôt en couche mince, comme le montre la figure I.1 ci-dessous.

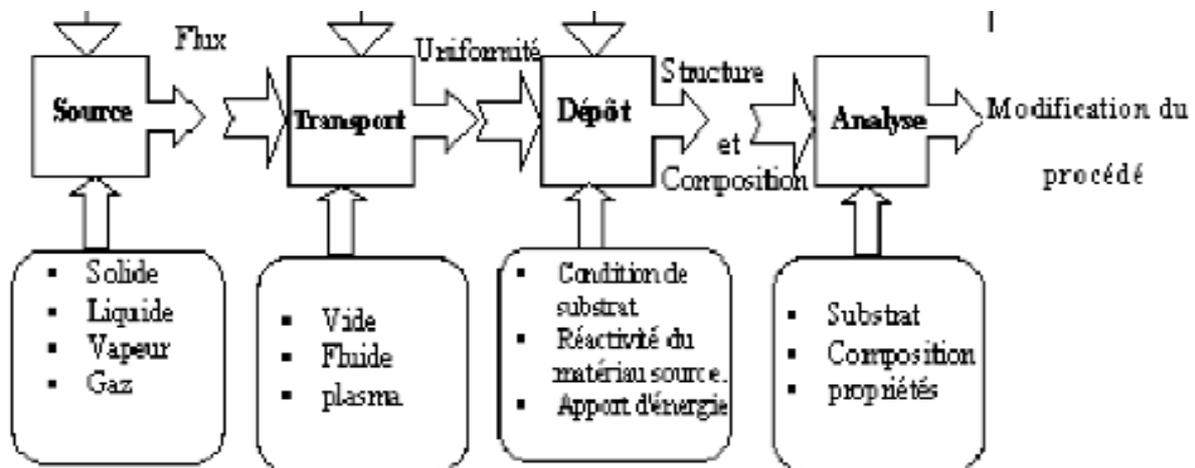


Figure I.1 : Diagramme des étapes du procédé de fabrication de couches minces [7].

Ces étapes sont les suivantes :

1. La source qui constitue le matériau de base du film mince à élaborer.
2. Transport de ces espèces de la source vers le substrat.
3. Dépôt et croissance de la couche sur le substrat.
4. L'analyse du film obtenu.

I.2.3 Mécanisme de formation d'une couche mince

La formation d'une couche mince se réalise par l'association des processus de nucléation et de croissance. Au moment de l'impact sur le substrat, les espèces sont adsorbées physiquement sur la surface du substrat. Au début, les espèces ne sont pas en équilibre thermodynamique avec le substrat ; c'est pour cela qu'elle se déplace sur la surface, ce qui induit la formation des amas qu'on appelle aussi îlots ou noyaux. Ces îlots se développent jusqu'à ce qu'ils atteignent une taille stable. Ce dernier processus est appelé nucléation. L'étape d'après est la coalescence. Les îlots commencent à s'agglomérer les uns aux autres en réduisant la surface du substrat non recouverte. Les îlots deviennent des îles qui continuent à croître, ne laissant que des trous de faibles dimensions entre elles. Lorsque les trous se remplissent la couche est formée.

I.2.4 La couche tampon dans les cellules solaires

Une cellule solaire est constituée de plusieurs couches ayant chacune un rôle particulier. La figure I.2 illustre ces différentes couches. La couche tampon est une couche mince (de 30 à 150 nm) située entre la couche absorbante et la couche d'oxyde transparent conducteur (OTC) de la cellule solaire. Si un contact couche absorbante/OTC est directement réalisé, une jonction peut exister mais son rendement sera limité par l'inadaptation des bandes interdites et l'existence de courants de fuite dus à la présence de zones désordonnées aux joints de grains. De ce fait, il est préférable d'introduire une fine couche, dite couche tampon, entre ces deux composés afin d'optimiser les performances de la cellule solaire. Cette couche doit avoir les propriétés suivantes :

- une bande interdite intermédiaire permettant une transition « souple » entre celle du semi-conducteur et celle de l'OTC.
- une conductivité de type n pour former la jonction avec la couche absorbante de type p ; de plus, afin d'éviter les effets de fuite de courant, sa conductivité doit être plus faible que celle de la couche absorbante.
- elle doit être morphologiquement très homogène pour éviter tout effet de court circuit au niveau des joints des grains [8].

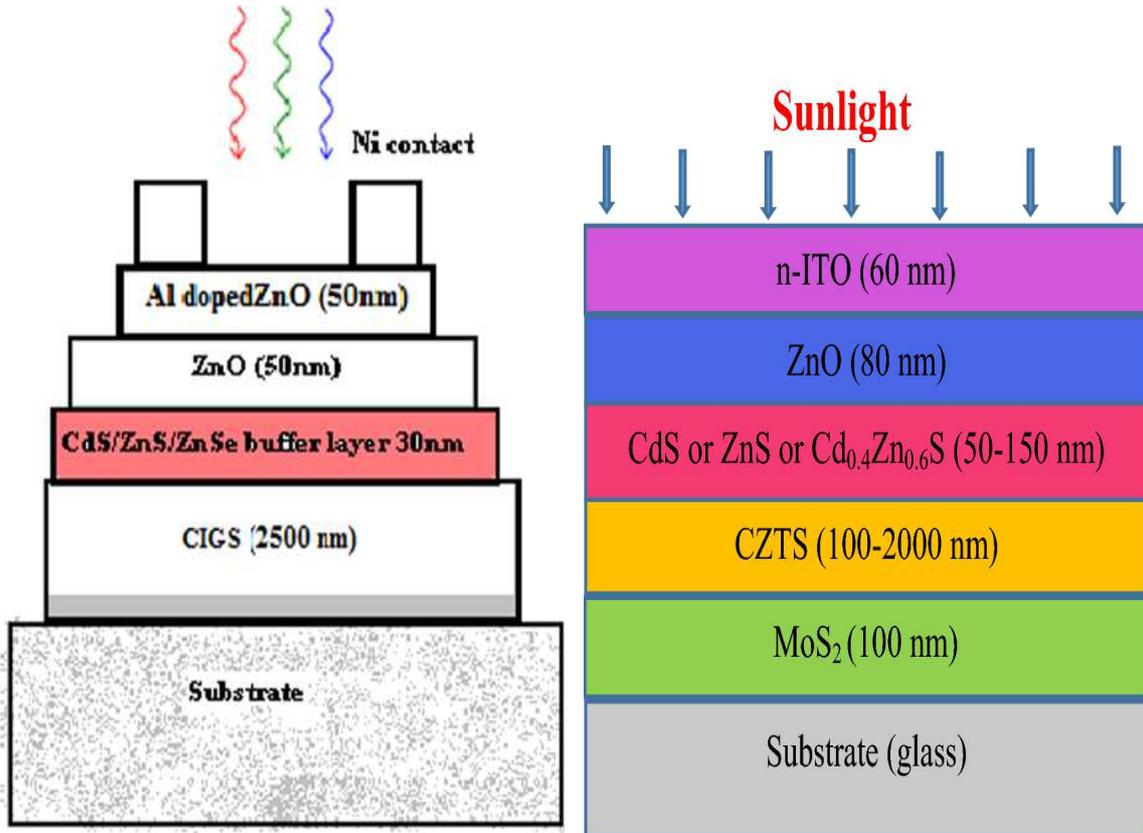


Figure I.2 : Position de la couche tampon (en rose) dans les structures des cellules solaires de types CIGS et CZTS [9].

I.2.5 Différentes techniques de dépôt des couches minces

Il existe différentes techniques de dépôt des couches minces sur des différents substrats pour des applications diverses en photo-catalyse, en optique et dans le domaine photovoltaïque [10,11]. Ces techniques sont données dans la figure I.3. L'utilisation d'une technique dépend des propriétés des couches déposées pour des applications données.

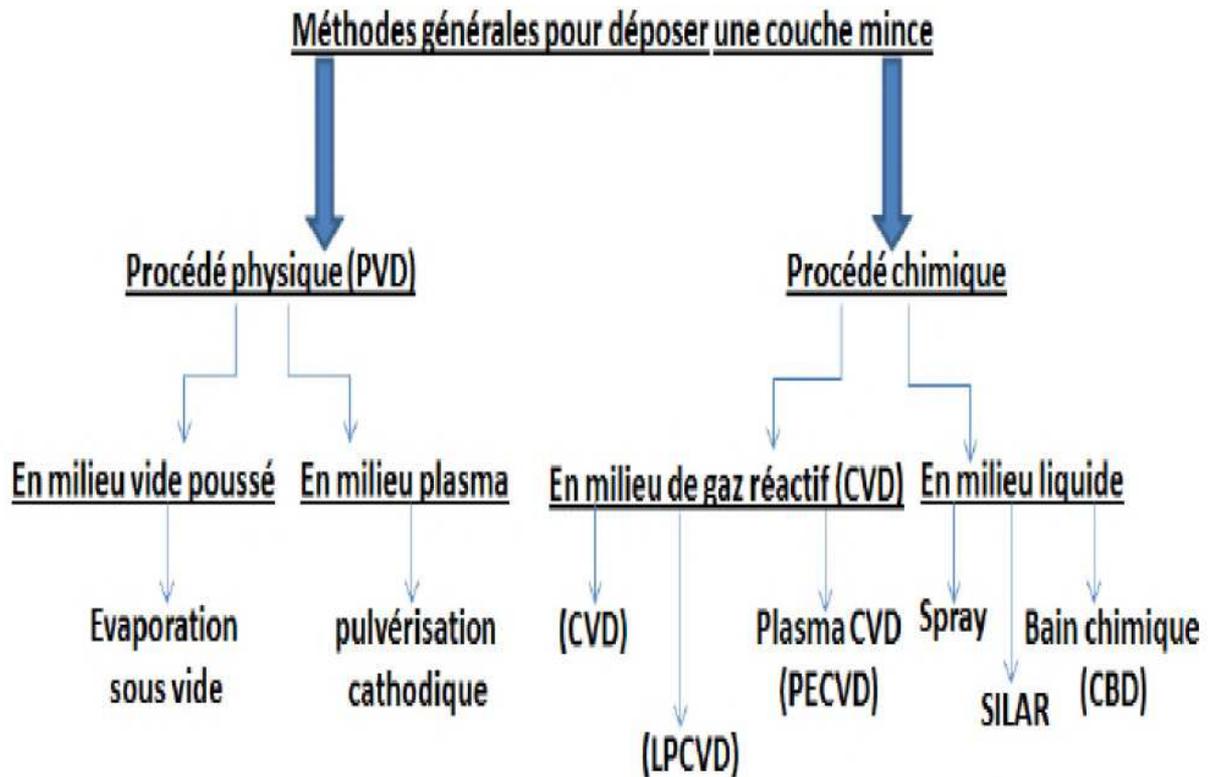


Figure I.3 : Schéma de la classification des procédés de dépôt de couches minces[12].

I-3 La technique de dépôt par bain chimique (CBD)

I.3.1 Historique

La technique de dépôt par bain chimique (en anglais Chemical Bath Deposition ou CBD) est l'une des plus anciennes méthodes. Elle a été utilisée dès 1835. A l'époque, elle était utilisée pour le dépôt de l'argent. Le premier film semi-conducteur a été obtenu par CBD à partir d'une solution contenant l'acétate de plomb $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb}$, le sulfate de cuivre (CuSO_4) et le tartrate d'antimoine déposé sur divers métaux ; donnant les films de PbS , de CuS ou de SbS .

En 1884, par la réaction entre la thiourée et le tartrate de plomb alcalin, des films de PbS ont été déposés sur une large série de substrats tels que la porcelaine, l'ébonite ou le fer. Pendant longtemps, la technique CBD s'est limitée essentiellement au dépôt de PbS et PbSe et c'est à partir de 1961 que la gamme des matériaux déposés par CBD a été progressivement étendue aux sulfures et séléniures de nombreux métaux, aux oxydes, et aussi à de nombreux composés ternaires [13].

I.3.2 Principe de la méthode CBD

Cette technique est basée 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 mettant en jeu les précurseurs dissous (solution aqueuse) a généralement lieu à température modérée ($T < 100^{\circ}\text{C}$) [14].

Plusieurs travaux ont montré que le taux de réaction, le taux de déposition, l'épaisseur de la couche et la vitesse de croissance des films déposés dans la CBD sont contrôlés par plusieurs paramètres tels que : la vitesse d'agitation [15], la nature des réactifs [16], la température [17,18], le pH de la solution [19,20], la concentration des réactifs[21,22] et le temps de déposition [23, 24].

Pour empêcher la précipitation des hydroxydes métalliques dans la solution de dépôt, l'ion métallique doit être complexé. Le complexant ne doit pas être trop faible afin d'empêcher la précipitation en solution de l'hydroxyde, et pas trop fort pour ne pas empêcher le dépôt du film [25,26].

La méthode de dépôt en bain chimique (CBD) a été utilisée avec succès pour déposer des films de ZnS. Le processus de la CBD peut être réalisé en milieu acide ou basique [27,28]. Le dépôt dans un bain acide évite la formation d'hydroxydes $\text{Zn}(\text{OH})_2$ et la formation de liaisons Zn-O. Ces films peuvent donc être beaucoup plus proches de la stœchiométrie ZnS. Différents complexants peuvent également être utilisés. Dans notre travail, nous avons utilisé l'acide acétique.

I.3.3 Les mécanismes réactionnels dans le processus de CBD

Les mécanismes réactionnels qui conduisent à la croissance de la couche de ZnS sont donnés ci-dessous [29,30,31,32] :

- Dissociation du chlorure de zinc :

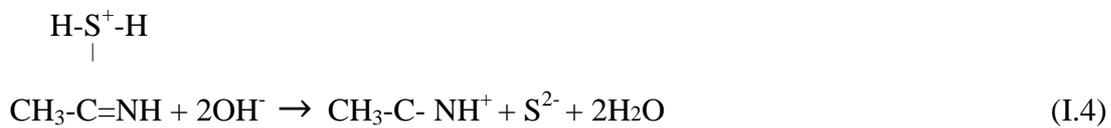


- Dissociation du complexe pour donner les ions Zn^{2+} :

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



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



La dernière étape se fait selon deux mécanismes possibles :

➤ **Mécanisme dans le processus d'ion par ion**

La formation de ZnS se fait par une réaction ionique.



La figure I.4 illustre les étapes présentes (de A à D) dans le processus d'ion par ion.

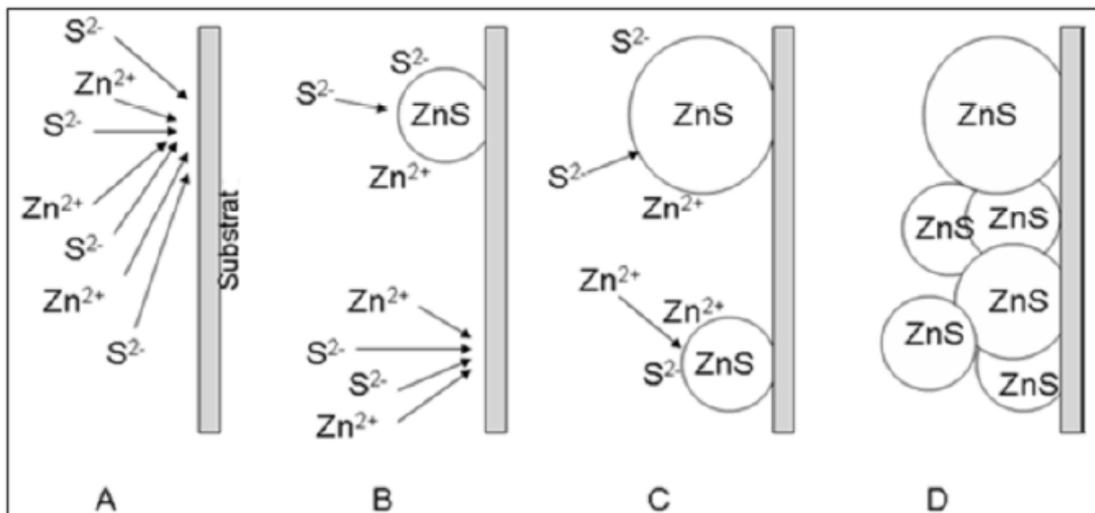


Figure I.4 : Les différentes étapes du mécanisme ionique de ZnS [33].

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

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

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

D : Croissance des cristaux de ZnS qui adhèrent les uns aux autres .

➤ **Mécanisme simple de groupe d'hydroxyde (cluster)**



Réaction d'échange :



Les étapes du processus de croissance de l'hydroxyde sont illustrées dans la figure I.4.

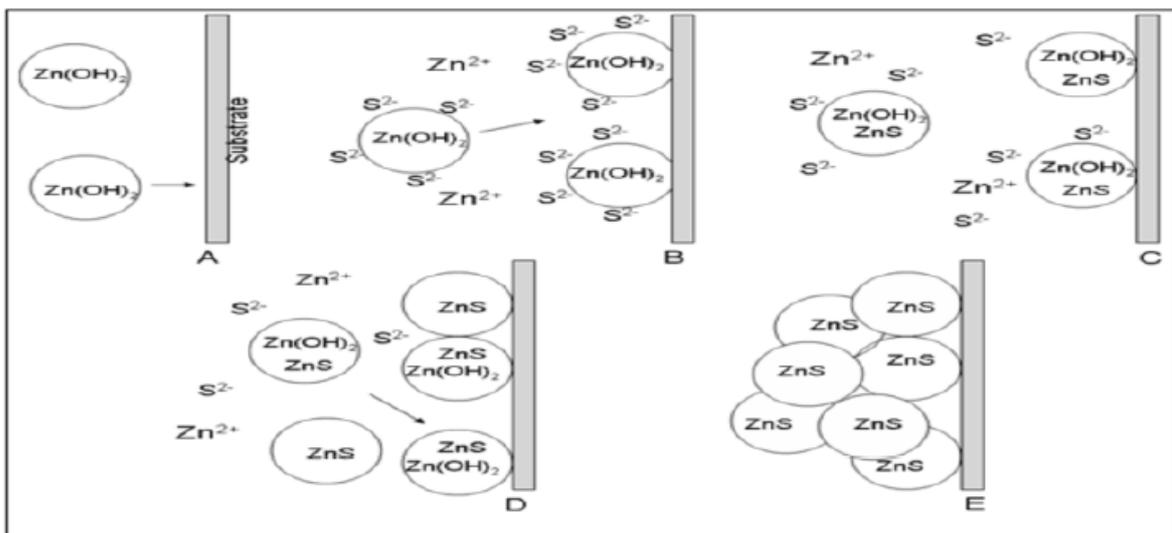


Figure I.5 : Schéma des étapes du mécanisme agrégat simple de ZnS [34]

A : Diffusion des agrégats d'hydroxyde vers le substrat.

B : Adhésion au substrat et réaction avec les ions S^{2-} .

C : Echange des hydroxydes par des sulfures.

D : Les cristaux de ZnS adhèrent aux autres cristaux et forment une couche mince.

E : Croissance des cristaux de ZnS.

I.3.4 Avantages de la méthode CBD [35,36, 14]

a. Une mise en œuvre facile.

- b. Peu couteuse.
- c. Facile à utiliser à l'échelle industrielle.
- d. Permet d'obtenir un bon dépôt en termes d'homogénéité, d'adhérence et même de transparence.
- e. Obtention de matériaux stœchiométriques.
- f. Les faibles températures de dépôt (<100°C) donne un large choix pour la nature du substrat, elle permet ainsi d'éviter l'oxydation et /ou la corrosion des substrats métalliques.
- g. La lenteur des réactions dans la CBD qui prend jusqu'à plusieurs heures, permet une meilleure orientation des cristallites.

I-4 Les semi-conducteurs

Dans le modèle classique, un cristal est isolant s'il ne contient pas de charge libre. Mais dans un conducteur (cristal métallique), les charges libres qui sont des électrons de valence, se déplacent dans le cristal et autour des ions positifs (les noyaux des atomes plus les électrons internes). La conduction électrique est ainsi assurée. Le modèle classique à été remplacé par le modèle quantique des bandes d'énergie.

Dans l'atome isolé, les électrons occupent des niveaux d'énergie discrets. Dans un cristal, les électrons occupent des bandes d'énergies permises séparées par des bandes interdites. La répartition des électrons sur les différents niveaux obéit à la statistique de Fermi-Dirac est la suivante :

$$f(E) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E-E_f}{K_b T}\right)} \quad (I.8)$$

K_b : constante de Boltzmann ($K_b = 1,38 \times 10^{-23}$ J/K).

T : température absolue (K).

E_f : niveau de Fermi.

La valeur de l'énergie du gap (E_g) permet de classer les solides en métal, semi-conducteur et isolant.

$f(E)$: fonction de distribution de Fermi-Dirac.

Dans les isolants, les bandes d'énergies les plus faibles sont entièrement pleines. La hauteur de la bande interdite est très importante (E_g diamant = 5,4 eV). Il n'y a pas de

conduction. Si on essaie de faire passer l'électron de la bande de valence (BV) à la bande de conduction (BC), le cristal peut être détruit (phénomène de claquage).

Dans les conducteurs, il n'y'a pas de bande interdite ($E_g = 0\text{eV}$), la conduction est donc grande.

Pour les semi-conducteurs, le taux de remplissage de la dernière bande occupée est soit très faible soit très important. La hauteur de la bande interdite est faible, la conduction est faible et varie avec l'évolution de la température et du dopage.

La figure I.5 donne les différentes positions de la bande de valence et de la bande de conduction pour les métaux, les semi-conducteurs et les isolants.

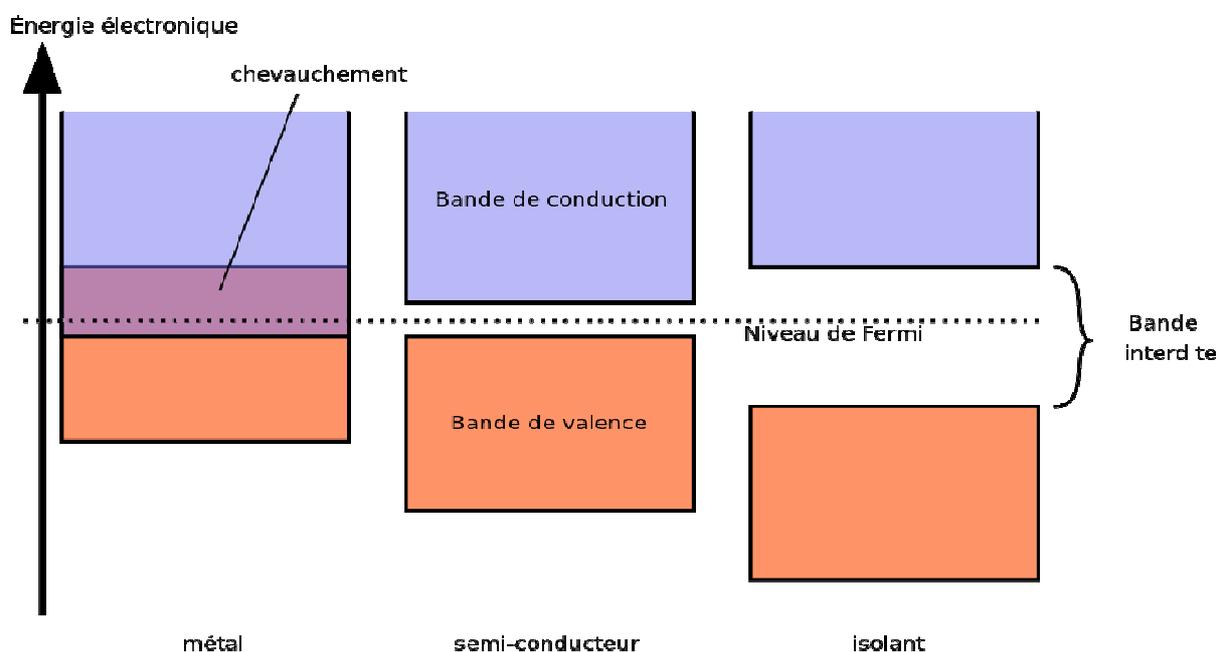


Figure I.6 : Structure en bandes d'énergie des matériaux [37].

I.4.1 Différents types de semi-conducteurs

Un semi-conducteur est un matériau dont la conduction se situe entre le conducteur et l'isolant. Cette conduction augmente avec la température. Les semi-conducteurs les plus utilisés sont les éléments du groupe IV (Si et Ge), les III-V (GaP, GaAs, InP) et le groupe des II.VI (ZnO, ZnS, CdS, ZnSe). Il existe deux types de semi-conducteurs [34] :

- Les semi-conducteurs intrinsèques sont des semi-conducteurs très purs. Ils se comportent comme des isolants à $T=0\text{K}$ et leur conductivité augmentent avec la température.

- Les semi-conducteurs extrinsèques (ou dopés) sont obtenus par dopage de semi-conducteurs intrinsèques avec des atomes d'impuretés. On obtient alors des semi-conducteurs extrinsèques de type n ou p possédant des défauts électroniques. Ces défauts sont dus à la présence d'un excès d'électrons dans la bande de conduction et des trous dans la bande de valence.

- Un semi-conducteur type n est obtenu par le remplacement d'un atome du réseau par un atome étranger de valence supérieure. La densité d'électrons dans la bande de conduction dans un matériau de ce type est donnée par l'expression suivante :

$$n = \sqrt{\frac{N_C N_D}{2}} \exp\left(-\frac{E_C - E_D}{2K_B T}\right) \quad (I.9)$$

- Un semi-conducteur type p est obtenu par le remplacement d'un atome du réseau par un atome étranger de valence inférieure. La densité des trous dans la bande de valence dans un matériau de ce type est donnée par la relation suivante :

$$p = \sqrt{\frac{N_V N_A}{2}} \exp\left(\frac{E_V - E_A}{2K_B T}\right) \quad (I.10)$$

La figure I.6 illustre les différents types de dopage d'un semi-conducteur.

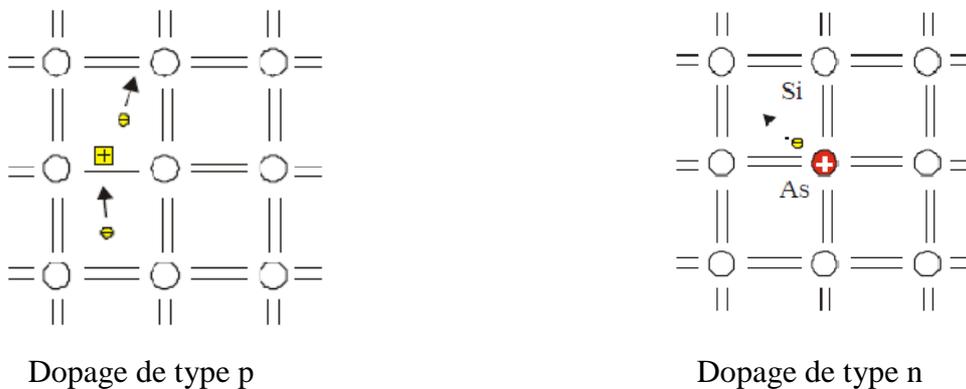


Figure I.7 : Présentation des deux types de dopage d'un semi-conducteur.

I-5 Le sulfure de zinc

I.5.1 Propriétés et applications

Dans les années précédentes, beaucoup d'attention a été concentrée sur la synthèse des semi-conducteurs II-VI, tels que, ZnS, CdS, ZnO et CdTe. Ces matériaux trouvent leurs

applications en optoélectroniques comme dans la fabrication des diodes émettrices de lumière UV et les dispositifs photovoltaïques ou comme phosphore dans les écrans plats [38,39].

Le sulfure de zinc (ZnS) est un semi-conducteur optique important du groupe II-VI, il possède des propriétés physiques excellentes et à large bande interdite de l'ordre de 3,68 eV à T=300K. Par conséquent, il est transparent dans le domaine du visible et peut être employé comme anti-rélecteur, en raison de son indice de réfraction élevé $n=2,35$ [40].

I.5.2 Propriétés cristallographiques

Le sulfure de zinc cristallise selon deux configurations principales, l'une est cubique et l'autre est hexagonale. Cette différence est due à l'arrangement des atomes.

a/ Structure Blende

La maille cubique de ZnS est définie par l'arête $a=5,4102\text{\AA}$ [41] et le groupe spatial F43m. C'est une structure voisine de celle du diamant. Les anions S^{2-} occupent les nœuds du réseau cubique à faces centrées (CFC) et les cations Zn^{2+} la moitié des sites tétraédriques du réseau. Ces deux sous-réseaux sont décalés l'un par rapport à l'autre de $(1/4, 1/4, 1/4)$ le long de la diagonale du cube.

Les atomes occupent des positions définies par les coordonnées :

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

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

Le réseau de la blende de ZnS (structure cubique) est une variante du réseau du silicium puisqu'il est constitué de deux réseaux cubiques à faces centrés, l'un de Zn et l'autre de S, décalés du quart de la diagonale principale comme schématisé sur la figure I.7:

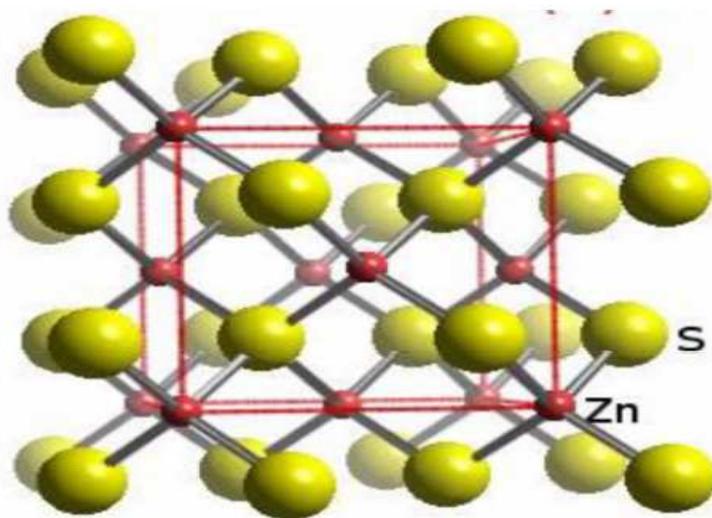


Figure I.8 : Structure cubique (blende) de ZnS [42].

b/ Structure wurtzite

La maille hexagonale est définie par les paramètres : $a = 3,8230\text{\AA}$ et $c = 6,2605\text{\AA}$ [43].

La structure wurtzite est composée de deux réseaux de type hexagonal simple décalés l'un par rapport à l'autre de $3/8$ de c . Les atomes occupent des positions définies par les coordonnées :
 $(\text{Zn}^{2+})\text{S}^{2-} : (0, 0,0) ; (2/3,1/3,1/2)$.

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

Le groupe spatial de la structure ZnS wurtzite est $P63mc$ et le nombre de groupements formulaires par maille $Z=2$ ZnS. La distance d'équilibre est donnée par :

$$R_c + R_a = \frac{3}{8} c \quad \text{et} \quad \text{le rapport} \quad \frac{c}{a} = 1,6378 \quad \text{où} :$$

R_c et R_a sont respectivement les rayons du cation et de l'anion.

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 comme on peut le voir sur la figure I.9.

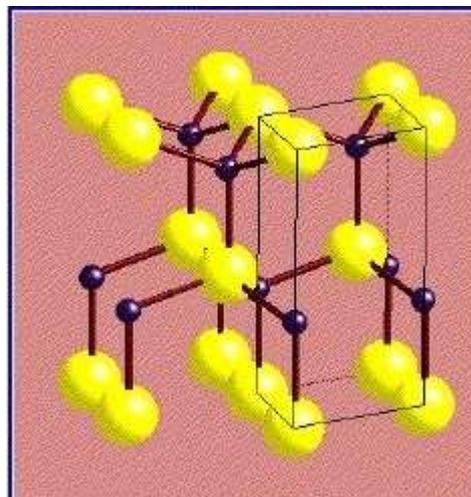


Figure I.9 : Structure hexagonale (wurtzite) de ZnS [44].

I.5.3. Les avantages de ZnS

- Bonne stabilité thermique [40].
- Haute mobilité électronique [40].
- Bande de gap large [45].
- Indice de réfraction élevé [43].

- Il est non toxique [46].
- Haute constante diélectrique [43].
- Bas cout [46].

I.5.4. Applications de ZnS

- Optoélectronique
- Photonique
- Diodes émettrices de lumière et lasers
- Optique
- Photo catalyse
- Tubes cathodiques
- Filtres Optiques
- Photoluminescence
- Appareils cellulaires solaires
- Photovoltaïque
- Electroluminescence

Références

- [1] M. Wautelet et Coll, “Les nanotechnologies”, Editions Dunod (2006).
- [2] D. Feigenbaum, A. Nsamirizi, B. Sinclaire-Desgagné, “Les nanotechnologies : leurs bénéfices et leurs risques potentiels”, Editions du Centre Interuniversitaire de Recherche en Analyse des Organisations (CIRANO) (2004).
- [3] M. P. -G. G. Lespes, I. Lehecho, “Défis Analytiques Liés aux Nanomatériaux”, *Techniques de l'ingénieur* 193(194) (2012) 64-99.
- [4] M. Wautelet, “Les Nanotechnologie du Fondamentale aux Applications”, *Techniques de l'ingénieur* 193(194) (2013) 3.
- [5] <https://sites.google.com/site/nanotechnologietpe/les.../application-nanomatériaux>, consulté le 9/06/2019.
- [6] S. Hariech, “Elaboration et caractérisation des couches minces de sulfure de cadmium (CdS) préparées par bain chimique (CBD)”, Thèse de Magister, Université Mentouri-Constantine, 2009.
- [7] “www.Memoireonline.com/11/10/4089/m-Etude-du-Dopage-des-Couches-Mincesde-ZnO-Elaborees-Par-Spray-Ultrasonique0.html.”
- [8] A. Djelloul, “Elaboration et caractérisation d'une couche tampon ZnS pour les applications cellules solaire”, Thèse de Magister, Université d'Oran, 2011.
- [9] <https://revues.univ-ouargla.dz/index.php/volume-7-numero-1-ast-2015/2480-simulation-d-une-cellule-solaire-en-couche-mince-a-base-de-cuivre-zinc-etain-sulfure-seleniure-cu2znsn-s-se-4-benmir-a-et-aida-m-s>, consulté le 10/06/2019
- [10] L. Sujata Devi, K. Nomita Devi, B. Indrajit Sharma, H. Nandakumar Sarma, *Journal of Applied Physics* 6(2) (2014) 06-14.
- [11] F. Chen, Y. Cao, D. Jia, *Ceramics International* 41 (2015) 6615-6652.
- [12] [www.Phys.polymtl.ca/Desjardins/Docs/Cristallo/Chapitre\(2015\).20/20Partie/20B.Pdf](http://www.Phys.polymtl.ca/Desjardins/Docs/Cristallo/Chapitre(2015).20/20Partie/20B.Pdf).
- [13] E. Beutel, A. kutzelnigg. *Monats.* 58 (1931) 295.
- [14] H. Lekiket, “Elaboration et caractérisation des films ZnS par bain chimique”, Thèse de Doctorat, Université Mentouri-Constantine (2016).
- [15] Y. Zhang, X.Y. Dang, J. Jin, T. Yu, B. Z. Li, Q. He, F. Y. Li, Y. Sun, *Applied Surface Science* 256 (2010) 6871-6875.
- [16] Tingzhi Liu, Huan Ke, Hao Zhang, Shuwang Duo, Qi Sun, Xiaoyan Fei, Guyue Zhou, Hui Liu, Lijuan Fan, *Materials Science in Semiconductor Processing* 26 (2014)301-311.
- [17] Huan Ke, *Materials Science in Semiconductor Processing* 18 (2014) 28-35.

- [18] Limei Zhou , Nan Tang, Sumei Wu, *Surface & Coatings Technology* 228 (2013) S146-S149.
- [19] H. Lekiket, *Materials Science in Semiconductor Processing* 16 (2013) 1753-1758.
- [20] P. A. Luque, A. Castro-Beltran, A. R. Vilchis-Nestor, M. A. Quevedo-Lopez, A. Olivas, *Materials Letters* 140 (2015) 148-150.
- [21] D. Talantikite-Touati, H. Merzouk, H. Haddad, A. Tounsi, *Optik* 136 (2017) 362-367.
- [22] T. E. Manjulavalli, A. G. Kannan, *Chem. Tech. Res.* 8(11) (2015) 396-402.
- [23] P. A. Luque, M. A. Quevedo-Lopez, A. Olivas, *Materials Letters* 106 (2013) 49-51.
- [24] H. Haddad, A. Chelouche, D. Talantikite, H. Merzouk, F. Boudjouan, D. Djouadi, *Thin Solid Films* 589 (2015) 451-456.
- [25] Seung Wook Shin, G. L. Agawane, Myeng Gil Gang, A. V. Moholkar, Jong-Ha Moon, Jin Hyeok Kim, Jeong Yong Lee, *Journal of Alloys and Compounds* 526 (2012) 25-30.
- [26] C. S. Pathak, P. K. Pathak, P. Kumar, M. K. Mandal, *Journal of Ovonic Research* 8(1) (2012) 15-20.
- [27] H. Lekiket, M. S. Aida, *Materials Science in Semiconductor Processing* 16 (2013) 1753-1758.
- [28] S. M. Pawar, *Current applied physics* 11 (2001) 117.
- [29] D. Amaranatha Reddy, G. Murali, B. Poornaprakash, R. P. Vijayalakshmi, B. K. Reddy, *Applied Surface Science* 258 (2012) 5206-5211.
- [30] M. Buffiere, “Synthèse et caractérisation de couches minces de Zn(O,S) pour application au sein des cellules solaires à base de Cu(In,Ga)Se₂”, Thèse de Doctorat, école doctorale matière, molécules et matériaux en pays de la Loire, 2011.
- [31] Y. J. Hsiao, T. H. Meen, L. W. Ji, J. K. Tsai, Y. S. Wu, C. J. Huang, *Journal of Physics and Chemistry of solids* 74 (2013) 1403-1407.
- [32] A. Mohammad, A. M. Mohammad, P. O. Brien, *New J. Chem.* 31 (2007) 2029.
- [33] X. Fang, L. Wu and L. Hu, *Advanced Materials* 23 (2011) 585-598.
- [34] A. Djelloul, “Etude des propriétés morphologiques, structurales et optiques des couches de CdS, ZnS et CIS pour application cellules solaires de type métal/TCO/CdS/CIS”, Thèse de Doctorat, Université d’Oran, 2017.
- [35] C. A. Rodríguez, M. G. Sandoval-Paz, G. Cabello, M. Flores, H. Fernández, C. Carrasco, *Materials Research Bulletin* 60 (2014) e313-e321.
- [36] Alireza Goudarzi, Ghaffar Motedayen Aval, Reza Sahraei, Hiva Ahmadpoor, *Thin Solid Films* 516 (2008) 4953-4957.

- [37] A. Ouaret, “Synthèse et caractérisation de nanoparticules de ZnS enfouies dans la silice sol-gel”, Mémoire de Master, Université A. Mira - Bejaia, 2017.
- [38] R. Maity, U. N. Maiti, M. K. Mitra, K. K. Chattopadhyay, *Physica E* 33 (2006) 104-109.
- [39] G. Varughese and K. T. Usha, *Chemical Science Transactions* 3(4) (2014) 1354-1359.
- [40] 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.
- [41] G. Nabiyouni, R. Sahraei, M. Toghiany, M. H. Majles Ara and K. Hedayati, *Review of Advanced Materials Science* 27 (2011) 52-57.
- [42] Jean-Francis Marucco, “Chimie des solides”, EDP Sciences, France, 2004.
- [43] C. -Y. Yeh, Z. W. Lu, S. Froyen and A. Zunger .(Received 16 July 1992).Zincblende — wurtzite polytypism in semiconductors, National Renewable Energy Laboratory, Golden, Colorado 80401, Vol. 46, P. 16.
- [44] O. Daranfad, “Elaboration et caractérisation des couches minces de sulfure de zinc préparées par spray ultrasonique”, Mémoire de Magister, Université Mentouri-Constantine.
- [45] J. Li, K. Liu, X. Zhu, M. Meng, W. Qin, Q. Liu, C. Xu, *Journal of Alloys and Compounds* 658 (2016) 616-620.
- [46] A. Jrad, W. Naffouti, T. BNasr, N. Turki-Kamoun, *Journal of Luminescence* 173 (2016) 135-140.

CHAPITRE II
SYNTHÈSE ET TECHNIQUES DE CARACTÉRISATION

II- Synthèse et techniques de caractérisation

Ce chapitre est consacré à la description de la méthode de synthèse et au passage en revue des techniques de caractérisation que nous avons utilisées.

II-1 Mise au point de la synthèse

Dans notre travail, nous avons déposé des couches minces de ZnS dopées à l'aluminium (ZnS:Al) par la méthode CBD en milieu acide. Dans ce qui suit, nous détaillerons la méthode de préparation des solutions utilisées pour les dépôts et la procédure de synthèse.

II.1.1 Produits chimiques

Tous les produits chimiques sont fournis par les départements de Physique et de Chimie, Faculté des Sciences Exactes, Université de Bejaia. L'élaboration des couches minces et des poudres a été effectuée au Laboratoire pédagogique de Physique Atomique et Nucléaire du département de physique mentionné ci-haut. Le tableau II.1 donne la liste de tous les produits chimiques utilisés pour la synthèse de nos échantillons.

Tableau II.1 : Liste des produits chimiques utilisés.

Produit utilisé	Formule chimique	M (g/mol)	Densité (g/cm ³)	Etat
Chlorure de zinc	ZnCl ₂	136,286	2,9	Solide
Méthanol	CH ₃ OH	32,04	0,79	Liquide
Acide acétique glacial	C ₂ H ₄ O ₂	60	1,05	Liquide
Acide chlorhydrique Concentré	HCl	36,46	1,8	Liquide
Eau bi-distillée	H ₂ O	18	1	Liquide
Thioacétamide	C ₂ H ₅ NS.	75,13	1,27	Solide
Chlorure d'aluminium	AlCl ₃	133,34	2,44	Solide

II.1.2 Verrerie et accessoires utilisés

La verrerie inclut principalement :

- Des pipettes (1ml, 2ml, 5ml, 10ml).
- Des béchers (25ml, 50ml, 100ml).
- Des tubes à essai.

Les autres accessoires utilisés sont :

- Barreaux magnétiques pour l'agitation de la solution.
- Quatre agitateurs magnétiques chauffants.
- Une microbalance à 0.0001 g pour la pesée.
- Un bain-marie avec régulation de température à 1 °C.
- Les verres à montre.

II.1.3. Choix du substrat

L'élaboration des couches minces de sulfure de zinc pur et dopé est effectuée sur les substrats en verre. Ce choix a été fait en raison du bon accord de dilatation thermique qu'il présente avec le ZnS. On minimise ainsi les contraintes à l'interface couche-substrat. De plus, le substrat en verre a une très bonne transparence dans le domaine UV-Visible ; ce qui nous permet d'effectuer une bonne caractérisation optique de nos films.

II.1.4. Nettoyage du substrat

Pour avoir une bonne adhérence du matériau déposé sur le substrat, sa surface ne doit comporter ni rayures ni défaut de planéité. Il faut éliminer toute trace de graisse et de poussières. Le nettoyage est minutieux et il nécessite les étapes suivantes :

- Immersion dans un bain acide (HCl) dilué pendant 24h,
- Nettoyage avec du savon liquide,
- Rinçage avec de l'eau distillée,
- Nettoyage avec de l'éthanol puis de l'acétone dans un bain ultrason pendant 10 min, Rinçage avec de l'eau bi-distillée et enfin séchage à l'air libre.

Une fois lavées, les lames de verre sont conservées dans une boîte à l'abri de la poussière pour éviter toute contamination.

II.1.5 Préparation et lavage des lames

Les lames de verre utilisées sont de format 12x40 mm et d'environ 1mm d'épaisseur. Elles sont obtenues en découpant des lames de microscope avec un stylo à pointe de diamant montré sur la figure II.1 ci-dessous.

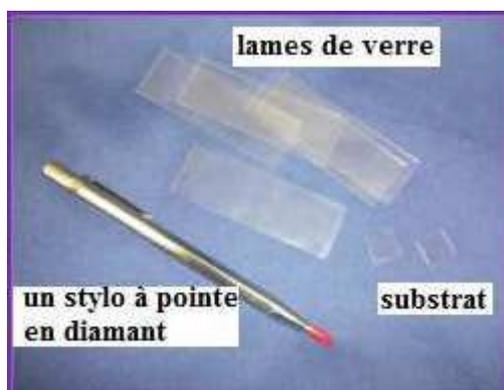


Figure II.1 : Préparation des lames.

Les substrats doivent être dépourvus de graisse, de poussières et de rayures. Dans l'objectif de bien préparer les substrats, on a suivi le mode opératoire suivant:

- Immersion dans un bain acide (HCl dilué) pendant 24h.
- Nettoyage avec du savon liquide.
- Rinçage avec de l'eau distillée.
- Nettoyage avec de l'éthanol dans un bain à ultrasons pendant 10min.
- Rinçage avec de l'eau bi-distillée,
- Nettoyage avec de l'acétone dans un bain à ultrasons pendant 10min.
- Étuvage à l'aide d'une étuve pendant 20 minutes (substrats en verre); les substrats ainsi obtenus sont conservés à l'abri de la poussière pour éviter toute contamination.

II.1.6 Préparation des solutions primaires

A partir des produits chimiques utilisés, nous avons préparé dans un premier temps trois solutions primaires (A), (B) et (C) comme suit :

Solution primaire (A)

La solution (A) contient 0.84 g de $ZnCl_2$ dissout sous agitation dans 20ml de méthanol, 4.8ml d'acide acétique, 0.8ml HCl (2M) et 55ml d'eau bi-distillée. La solution obtenue est maintenue sous agitation à température ambiante et à vitesse constante pendant 1 heure.

Solution primaire (B)

La solution (B) contient 9 g de thioacétamide (TAA) dissout dans 120 ml d'eau bidistillée. Elle est maintenue sous agitation à température ambiante et à vitesse constante pendant une heure.

Solution primaire (C)

Cette solution (C) contient 0.1086 g d' $AlCl_3$ dissout dans 50 ml d'eau bidistillée. Elle est maintenue sous agitation à température ambiante et à vitesse constante pendant 1 heure.

II.1.7 Préparation des solutions finales de dépôt

Les solutions primaires nous ont servi pour la préparation des solutions finales utilisées pour les dépôts.

ZnS non dopé

Les étapes de préparations sont les suivantes :

On verse 10ml de (A) et 15ml de (B) dans un bécher de 25ml. Ce mélange a été maintenu sous agitation magnétique pendant 1h. Ensuite, on plonge les lames qui sont fixées à des bouchons en caoutchouc dans la solution. Les béchers sont plongés dans un bain marie chauffé à $70^\circ C$ pendant le temps de dépôt (45min, 60min et 90min).

ZnS dopé Al

Dans notre travail, deux paramètres ont été variés pour étudier l'influence de ces derniers sur la qualité des couches minces de ZnS dopé Al :

- Variation du temps de dépôts pour ZnS non dopé (45, 60 et 90min).
- Variation du pourcentage du dopant (0, 3, 5 et 9%) pour un temps de dépôt de 60 min.

Le dopage consiste à introduire dans le cristal des quantités faibles d'un atome étranger pour améliorer les propriétés optiques ou électriques des couches minces de ZnS. Le même mode opératoire a été suivi que pour la synthèse de ZnS pur mais avec l'ajout d'un volume de

la solution primaire (C) qui contient le chlorure d'aluminium. On a préparé les solutions de ZnS dopées à l'aluminium avec différentes concentrations en aluminium (0, 3, 5 et 9%). Ces concentrations représentent des rapports molaires entre Al et Zn. Le Tableau II.2 résume les volumes de solutions primaires utilisés pour la préparation des solutions de dépôt.

Tableau II.2 : Tableau présentant les différents volumes de solutions primaires utilisés pour les différents taux de dopage en aluminium.

X(%)	(A)	(B)	(C)
0	10ml	15ml	0ml
3	10ml	15ml	1.5ml
5	10ml	15ml	2.5ml
9	10ml	15ml	4.5ml

La figure II.2 présente des photographies des béchers juste après le dépôt ainsi que les poudres récoltées.



Figure II.2 : Photographies montrant les béchers après dépôt et les poudres récoltées.

II-2 Techniques de caractérisation

II.2.1 La diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est une méthode universellement utilisée pour identifier la nature et la structure des produits cristallisés. En effet, cette méthode ne s'applique qu'à des milieux cristallins (roches, cristaux, minéraux, pigments, argiles...). Ces milieux présentent les caractéristiques de l'état cristallin, c'est-à-dire d'un arrangement périodique ordonné et dans

des plans réticulaires tridimensionnels des atomes constitutifs. La méthode permet ainsi clairement de distinguer les produits amorphes (verres) des produits cristallisés [1].

a) Propriétés des rayons X

Les rayons X ont été découverts en 1895 par W. Röntgen à Würzburg en Allemagne. Il baptise les rayons qu'il a découverts "Rayons X" avec le "X" comme l'inconnue en mathématiques. Le pouvoir des rayons X, qui a semblé merveilleux, de traverser des parois opaques et de révéler l'intérieur du corps humain a immédiatement donné un grand retentissement populaire à cette découverte scientifique. Les premières applications ont été tournées vers l'étude des cristaux car on espérait mettre en évidence les atomes constitutifs des molécules et confirmer ainsi la justesse du nombre d'Avogadro.

b) Nature des rayons X

La radiographie repose sur l'utilisation des rayons X. Ceux-ci se dénomment X car lors de leur découverte, leur nature était inconnue. Il s'agit en fait d'ondes électromagnétiques dues à la combinaison de deux champs perpendiculaires en phase : l'un électrique et l'autre magnétique. Il existe un grand nombre d'ondes électromagnétiques classées sur une échelle allant des ondes électriques et radio jusqu'aux rayons X, gamma ou cosmiques en passant par les rayons ultraviolets.

c) Principe de la DRX par les poudres

La méthode de diffraction sur poudre a été mise en place par P. Debye et P. Scherrer. Comme son nom l'indique, la méthode consiste à étudier une poudre se présentant sous forme de petits grains monocristallins [2] dont les orientations sont aléatoires. Le nombre de ces petites cristallites pouvant atteindre plusieurs milliers voire millions. On observe statistiquement que plusieurs d'entre eux seront orientés de telle sorte que des familles de plans seront en condition de Bragg.

d) Loi de Bragg [3]

- La loi de Bragg interprète la diffraction des ondes électromagnétiques par un cristal. Le processus de diffraction désigne la réaction des ondes en contact avec un obstacle qui n'est pas totalement transparent. La loi de Bragg détermine une corrélation entre la distance séparant les atomes d'un cristal et les angles sous lesquels sont principalement diffractés les rayons X transmis sur le cristal.

- Les directions dans lesquelles les interférences sont constructives, appelées pics de diffraction, peuvent être déterminées par la loi de Bragg (figure II.3):

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

Où D est la distance inter-réticulaire, θ est l'angle d'incidence des rayons X, n est un entier et λ est la longueur d'onde des rayons X.

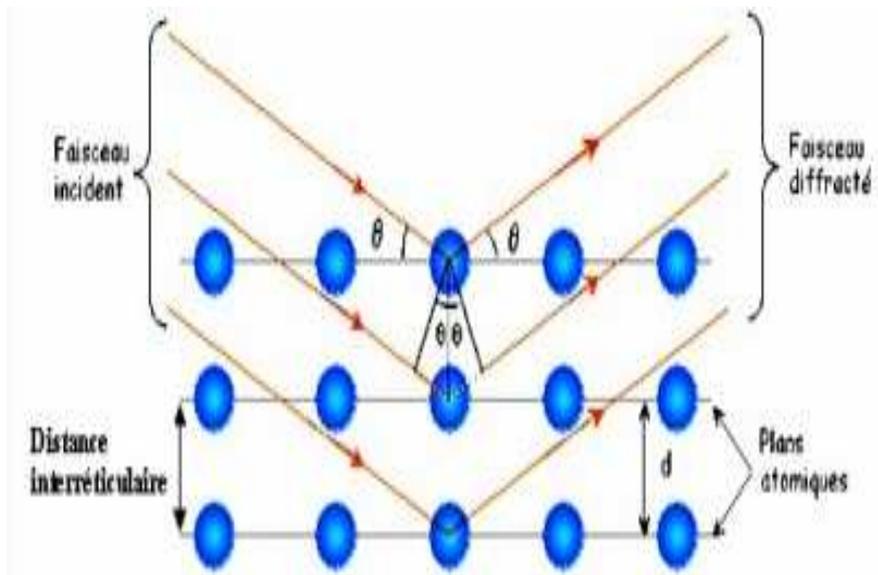


Figure II.3 : Loi de Bragg donnant les directions où les interférences sont constructives [3].

e) Description du montage Bragg-Brentano

C'est le montage le plus courant (figure II.4). L'échantillon se présente comme une plaquette. Celle-ci peut être effectivement une plaquette solide, ou bien une coupelle remplie de poudre avec un niveau bien plan.

Dans la configuration dite « θ - θ », l'échantillon est horizontal et immobile. Le tube et le détecteur de rayons X bougent symétriquement. Si 2θ est la déviation du faisceau, l'angle entre l'horizontale et le tube vaut donc θ de même que l'angle entre l'horizontale et le détecteur, d'où le nom du montage [3].

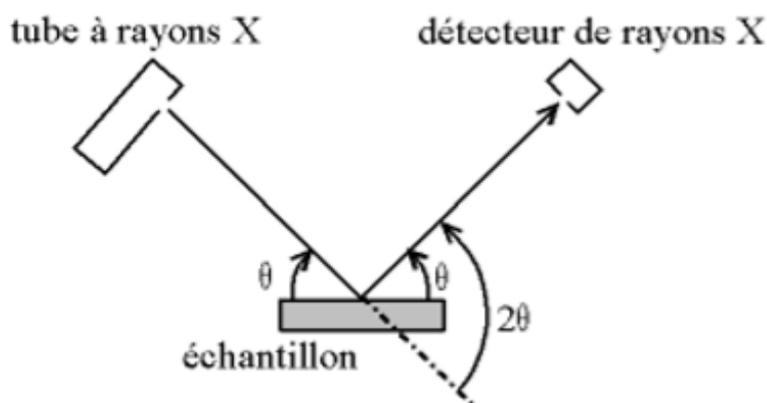
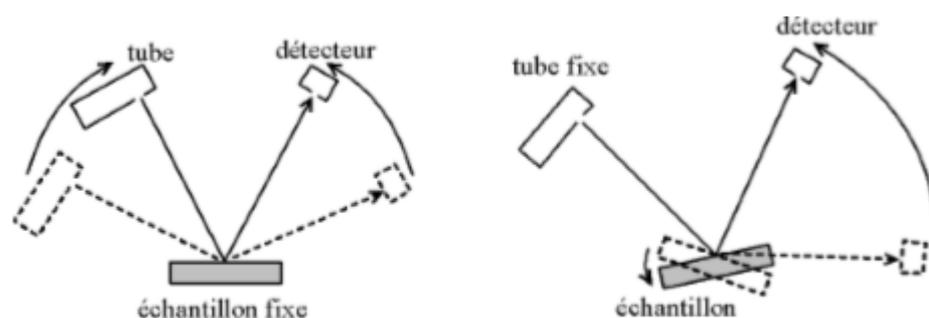


Figure II.4 : Définition des angles dans le montage de Bragg-Brentano.

Comme le tube à rayons X est la partie la plus lourde, on préfère souvent garder le tube fixe et faire bouger l'échantillon et le détecteur. On a alors le montage dit « θ - 2θ » [4]. Dans ce cas, le plan de l'échantillon fait un angle θ avec le faisceau incident et le détecteur fait un angle 2θ avec le même faisceau.



(a) Montage (θ - θ).

(b) Montage (θ - 2θ).

Figure II.5 : Représentation des configurations (θ - θ) et (θ - 2θ).

f) Conditions de diffraction

Pour une diffraction idéale, on peut citer les conditions suivantes [5]:

- le faisceau de rayons X est strictement monochromatique.
- l'ordre tridimensionnel du volume diffractant est parfait.
- les dimensions du cristal sont infinies par rapport à la distance séparant deux centres diffractant adjacents.
- l'appareillage est parfait.

En réalité, les conditions géométriques de diffraction ne sont jamais satisfaites :

- Le faisceau incident comporte une divergence et une dispersion.

- l'ordre tridimensionnel est perturbé par la présence d'imperfections dans le réseau cristallin provenant des défauts d'empilement ou des déformations de réseau tels que les dislocations ou les contraintes ou micro-contraintes ou encore les défauts plans.
- la dimension des cristallites ne peut être infinie, c'est l'effet de taille.
- les aberrations instrumentales influent sur la position et la forme des raies de diffraction.

La figure II.6 ci-dessous présente le diffractomètre de type MiniFlex de Rigaku utilisé dans le présent travail.



Figure II.6 : Photographie du diffractomètre utilisé.

II.2.2 Spectroscopie UV-visible

La spectroscopie d'absorption UV-visible (UV-Vis) est une technique d'analyse optique permettant d'étudier la réflexion, la transmission et l'absorption des matériaux. Elle permet d'identifier une substance chimique et de déterminer la concentration d'un soluté dans une solution par l'interaction des électrons des molécules du soluté avec la lumière. Elle constitue aussi un outil puissant dans la caractérisation des nanoparticules. Cette technique enregistre les transitions électroniques entre un état fondamental et un état excité lorsque le matériau est soumis à une radiation électromagnétique.

Les domaines de la spectroscopie sont généralement distingués selon l'intervalle de longueur d'onde. Dans notre cas, nous avons utilisé un spectrophotomètre enregistreur à double faisceaux dont le principe de fonctionnement est représenté sur la figure I.7 ci-dessous.

Les spectres ont été enregistrés à température ambiante dans le domaine 190nm-1100nm.

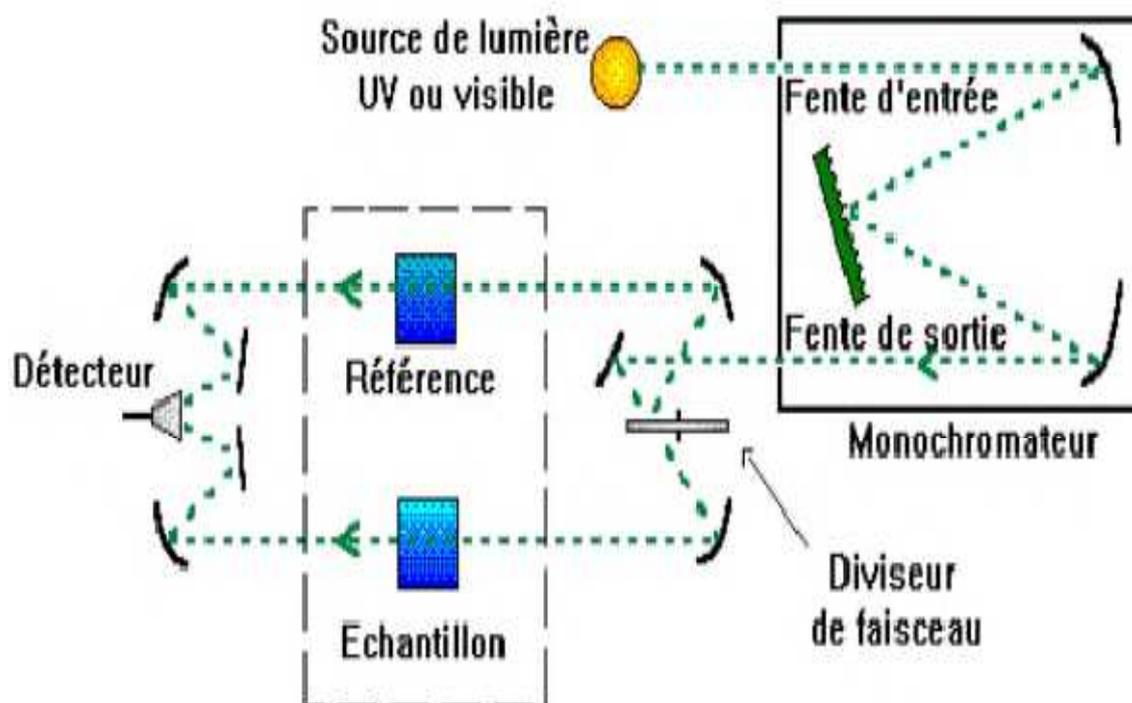


Figure II.7 : Représentation schématique du principe d'un spectrophotomètre UV-Vis [6].

La figure II.8 présente une photographie du spectromètre UV-Vis (de type Specord 200 Plus de analytik jena) que nous avons utilisé.



Figure II.8 : Photographie du spectromètre UV-Vis utilisé.

II.2.3 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier permet d'obtenir des informations sur la nature des liaisons chimiques et peut être employée pour l'identification de composés. En effet, cette technique sensible aux vibrations des liaisons présentant un moment dipolaire, produit des spectres comportant des bandes d'absorption dont la position est caractéristique des liaisons mises en jeu. La position d'une bande d'absorption donnée dépend de la masse des atomes mis en jeu et de la force de la liaison [7,8].

Le spectre infrarouge d'un échantillon est établi en faisant passer un faisceau de lumière infrarouge à travers cet échantillon. Lorsque la longueur d'onde du faisceau émis est proche de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière absorbe le rayonnement et on enregistre une diminution de l'intensité réfléchie ou transmise.

De ce fait, l'énergie du rayonnement infrarouge se trouve diminuée après l'interaction, conduisant à l'apparition d'une bande d'absorption à cette fréquence. Cette absorption n'est pas systématique, elle dépend de la géométrie de la molécule ainsi que de sa symétrie. Les modes de vibration actifs en infrarouge peuvent être déterminés pour une géométrie donnée en utilisant les relations décrites par la théorie des groupes. La position de ces bandes d'absorption dépend de la différence d'électronégativité des atomes (force de la liaison) et de leur masse. Par conséquent, un matériau donné présentera un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques permettant de l'identifier.

Dans le présent travail, nous avons utilisé un spectrophotomètre de type Cary 630 d'Agilent Technologies. La gamme spectrale est dans l'intervalle $[400 \text{ cm}^{-1} - 4000 \text{ cm}^{-1}]$ et le traitement des spectres est réalisé à l'aide du logiciel IR solution. L'analyse a été effectuée sur des échantillons en poudres.



Figure II.9 : Photographie de l'appareil FTIR de type Cary 630 d'Agilent Technologies pour l'identification des groupements fonctionnels.

Références

- [1] H. et A. Rebbah, “Technique de diffraction des rayons X et interprétation des diagrammes”, (3ème fascicule), Office des publications universitaires, 1993.
- [2] Christophe Chlique, “Préparation et caractérisation de poudres et céramiques (oxy) sulfures pour applications en optique active et passive”, Thèse de Doctorat, Université de Rennes, 2012.
- [3] Jean P. Mercier, Gerald Zambelli, Wilfried Kurz, “introduction à la science des matériaux”. Troisième édition Presses Polytechniques et Universitaires Romandes (PPUR), 1999.
- [4] M. Zater, “Synthèse, caractérisation et étude structurale par diffraction des RX des oxalates mixtes à base de cuivre, de titane et de plomb”, Mémoire de Magister, Université Mentouri-Constantine, 2005.
- [5] Bekhbekh Souhila, “Etude Structurale par la méthode de Rietveld des précurseurs de faible stabilité thermique”, Mémoire magister, Université Mentouri-Constantine, 2012.
- [6] O. Daranfad, “Elaboration et caractérisation des couches minces de sulfure de zinc préparées par spray ultrasonique”, Mémoire de Magister, Université Mentouri-Constantine.
- [7] A. Djelloul, “Etude des propriétés morphologiques, structurales et optiques des couches de CdS, ZnS et CIS pour application cellules solaires de type métal/TCO/CdS/CIS”, Thèse de Doctorat, Université d’Oran, 2017.
- [8] K. Benyahia, “Contribution à l’étude de la fréquence et la fertilité des kystes hydatiques chez les ovins dans la région de Batna”, Thèse de Doctorat Université Hadj Lakhdar-Batna, 2015.

CHAPITRE III
RESULTATS ET DISCUSSIONS

III- Résultats et discussions

Dans ce chapitre, nous allons présenter et discuter les résultats obtenus au cours de notre travail. Ces résultats concernent une caractérisation structurale par DRX et une caractérisation optique par spectroscopie UV-Visible et absorption infrarouge (FTIR). Les échantillons élaborés et caractérisés sont des poudres ou des couches minces déposées par la technique CBD sur des substrats de verre.

Les paramètres qui ont été variés dans notre étude sont le temps de dépôt et la concentration du dopant (aluminium). La température du bain (70°C) a été maintenue fixe tout au long de notre travail. L'influence du taux de dopage en aluminium sur les propriétés structurales et optiques a été particulièrement étudiée.

Les poudres et les couches obtenues ont été caractérisées par des méthodes de caractérisation structurales (DRX) et des méthodes de caractérisation optiques (UV-visible, FTIR).

III-1 Caractérisation optique

III.1.1 Caractérisation par UV-Visible

III.1.1.1 Couches de ZnS non dopées, effet du temps de dépôt

Dans un premier temps, nous avons déposé à 70°C des couches minces de ZnS non dopées à l'aluminium pour différents temps de dépôt : 45 min, 60 min et 90 min. Les spectres de transmittance des couches déposées sont représentés sur la figure III.1. Les valeurs de la transmittance vont de 0 à 60%. Dans l'intervalle 300nm-675nm, le dépôt à 60 min présente la plus haute transmittance. Par contre, entre 675 et 1050nm c'est la couche déposée pendant 45 min qui montre une plus grande transmittance.

La figure III.2 présente les spectres d'absorbance de ces couches. Les seuils d'absorption enregistrés sont donnés dans le Tableau III.1. On peut constater que le seuil d'absorption est proche de celui du ZnS massif ($E_g = 3,66$ eV, $\lambda = 338$ nm) pour les dépôts 45 et 60 min. De plus, le spectre de la couche déposée pendant 45 min présente un pic supplémentaire d'absorbance à environ 425 nm. Ce pic est dû à une espèce absorbante autre que le ZnS massif.

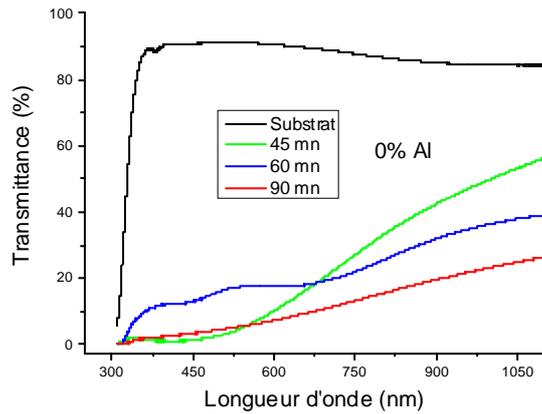


Figure III.1 : Transmittance des couches non dopées à l’aluminium pour différents temps de dépôt.

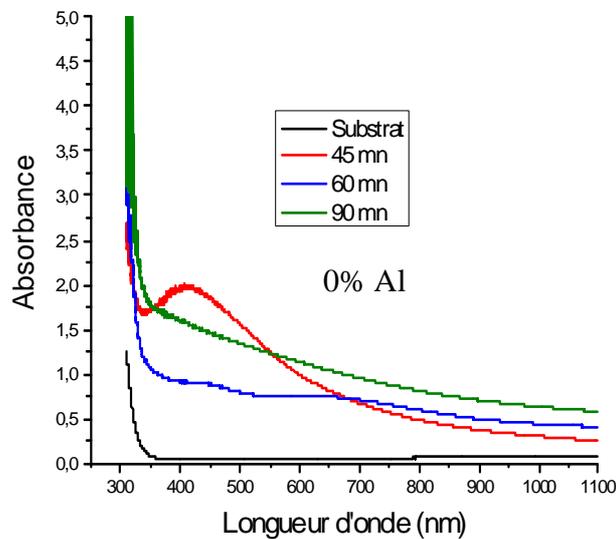


Figure III.2 : Spectres d’absorbance des couches non dopées à l’aluminium pour différents temps de dépôt.

Tableau III.1 : Seuils d’absorption des couches de ZnS : 0% Al pour différents temps de dépôt.

Composition	λ (nm)
Substrat	326
45min	338
60min	340
90min	359

L’absorption fondamentale d’un semi-conducteur est due à la transition des électrons de la bande de valence à la bande de conduction. La valeur de la bande interdite ou gap (E_g) des

nanoparticules est déterminée à partir des courbes d'absorbance (A) en fonction de la longueur d'ondes (λ).

Dans le cas d'un semi-conducteur à gap direct comme le ZnS, la valeur E_g de la bande interdite peut être déterminée à partir de la loi de Tauc suivante [1] :

$$(A hv)^2 = K (hv - E_g) \quad (III.1)$$

Où A est l'absorbance de la couche déposée, h est la constante de Planck, ν est la fréquence et K une constante.

Les seuils d'absorption du substrat de verre et de ZnS sont assez proches. Il faut donc séparer l'absorbance de la couche de celle mesurée. L'absorbance de la couche est la différence entre l'absorbance totale A_{tot} (couche+substrat) et l'absorbance du substrat de verre A_{sub} :

$$A = A_{tot} - A_{sub} \quad (III.2)$$

D'après l'équation (III.1), la valeur de E_g peut être déduite de l'intersection avec l'axe $h\nu$ (axe des X) de la partie linéaire de la courbe représentant $(A hv)^2$ en fonction de $h\nu$. Le passage de la longueur d'onde (en nm) en énergie (en eV) est effectué à l'aide de la formule approximative :

$$h\nu \text{ (eV)} = 1240/\lambda \text{ (nm)} \quad (III.3)$$

La figure III.3 donne les tracés de $(A hv)^2$ en fonction de $h\nu$ pour différents temps de dépôts. Les valeurs de E_g mesurées sont données dans le Tableau III.2. Pour le temps de dépôt de 45 min, aucune forme linéaire n'est observée autour du seuil d'absorption du ZnS massif. Dans ce cas, le ZnS est probablement formé mais pas cristallisé en couche mince. De plus, pour un temps de dépôt de 60 min, le gap mesuré est légèrement supérieur à celui du ZnS massif ; ce qui indique que des nano-cristallites de ZnS sont alors formées.

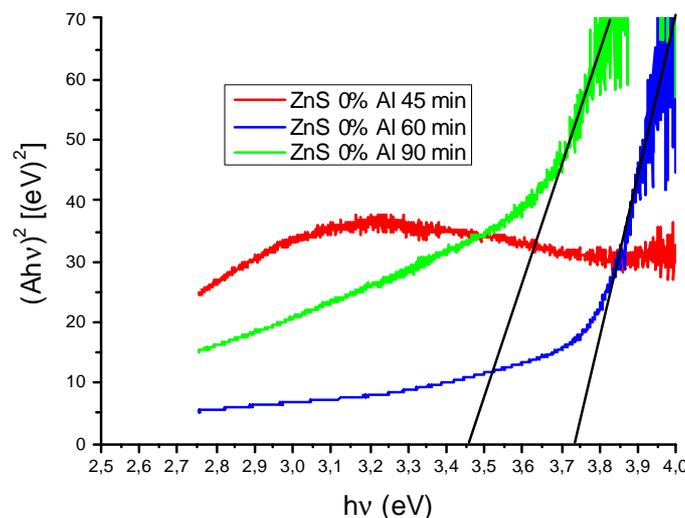


Figure III.3 : Représentation de $(Ahv)^2$ en fonction de $h\nu$ pour ZnS :0%Al pour différents temps de dépôt.

Tableau III.2 : Valeurs mesurées du gap de ZnS : 0% Al pour différents temps de dépôt.

Temps de dépôt	E_g (eV)	λ (nm)
45 min	-----	-----
60 min	3.73	332
90 min	3.46	358

III.1.1.2 Couches de ZnS dopées à l'aluminium, effet du taux de dopage

Suite aux résultats d'absorption UV-Visible du paragraphe précédent, nous avons décidé d'opter pour un temps de dépôt de 60 min et d'étudier l'effet du taux de dopage en aluminium sur les spectres UV-Visible. Trois dopages en Al ont été considérés : 3%, 5% et 9%. La figure III.4 donne les spectres de transmittance des couches déposées. On peut constater, d'une part, que la couche dopée à 3%Al présente la plus grande transmittance sur tout l'intervalle des longueurs d'onde considéré (y compris devant la couche non dopée à l'aluminium). D'autre part, pour les dopages plus élevés (5 et 9%), la transmittance diminue avec le taux de dopage sur presque tout l'intervalle considéré.

Sur la figure III.5 sont représentés les spectres d'absorbance avec les taux de dopage considérés pour un temps de dépôt de 60 min. L'absorbance est minimale dans le cas du dopage à 3%Al (substrat non considéré). Le spectre de la couche dopée à 9%Al présente deux pics d'absorption prononcés à environ 375 et 800 nm. Le premier pic est probablement dû à la formation de ZnO. Le Tableau III.3 donne les seuils d'absorption mesurés. L'échantillon dopé à 3%Al présente la plus petite longueur d'onde d'absorption (seuil).

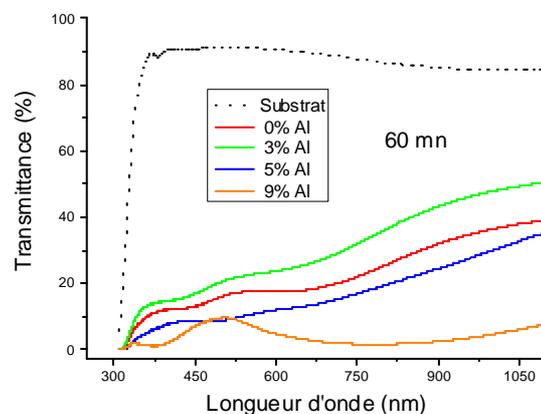


Figure III.4 : Transmittance des couches dopées à l'aluminium.

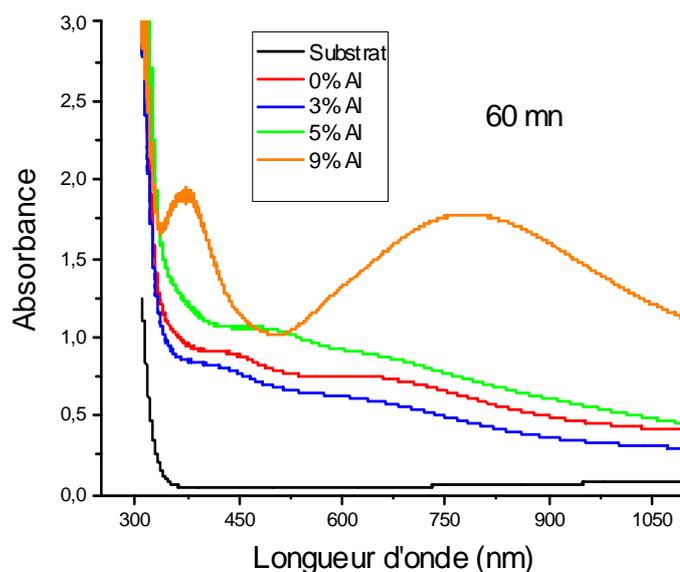


Figure III.5 : Spectres d'absorbance des couches dopées à l'aluminium pour un temps de dépôt de 60 min.

Tableau III.3 : Seuils d'absorption des couches de ZnS dopées à l'aluminium.

Echantillon	λ (nm)
Substrat	326
0%	354
3%	350
5%	364
9%	373

Sur la figure III.6 sont donnés les tracés $(Ah\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ pour les couches de ZnS dopées à l'aluminium. Les valeurs du gap extraites des parties linéaires des courbes sont données dans le Tableau III.4. Dans les cas des couches dopées à 5 et 9%Al, les valeurs du gap obtenues sont plus faibles que celle de ZnS massif donnée dans la littérature [2]. Ceci est probablement dû à la formation de ZnO dans ces échantillons particulièrement le plus dopé (9%Al). Par contre, pour les couches 0 et 3%Al, les valeurs du gap sont entre 3,7 et 3,75 eV qui sont légèrement supérieures au gap du ZnS massif. Les nano-cristallites de ZnS sont alors plus petites comparées à celles dans les échantillons dopés à 5 et 9%.

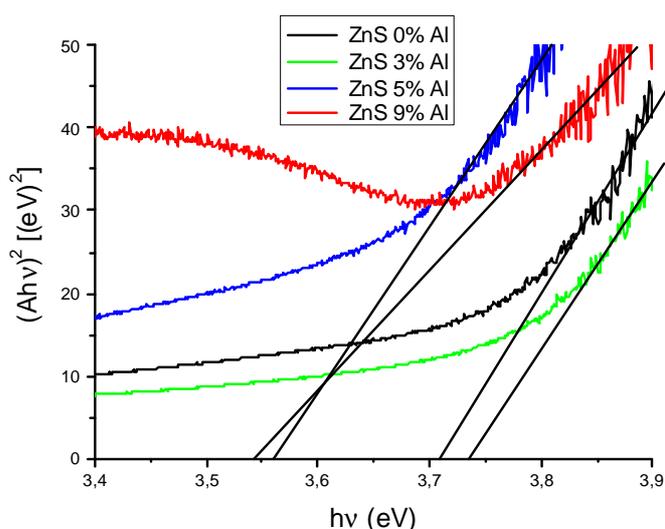


Figure III.6 : Représentation de $(Ahv)^2$ en fonction de hv pour les couches de ZnS dopées à l'aluminium.

Tableau III.4 : Valeurs mesurées du gap des couches de ZnS dopées à l'aluminium pour un temps de dépôt de 60 min.

Dopage Al	E_g (eV)	λ (nm)
0 %	3.71	332
3 %	3.73	331
5%	3.56	346
9%	3.54	350

III.1.2 Spectres FTIR des poudres ZnS:Al

L'analyse FTIR est une méthode spectrale qui nous permet d'identifier les groupes fonctionnels absorbants présents dans les échantillons. L'appareil utilisé est un spectromètre de type IR Affinity-1- de Shimadzu.

La figure III.7 donne les spectres IR des poudres récoltées obtenues par la méthode CBD. Les spectres montrent une série de bandes d'absorption situées à 461, 520, 590, 760, 993, 1010, 1290, 1378, 1490, 1673, 2117 et 3073 cm^{-1} . Les bandes d'absorption à 993 et 1378 cm^{-1} correspondent respectivement aux vibrations d'élongation C-O et de déformation C-H.

Le pic d'absorption à 1673 cm^{-1} est attribué aux vibrations d'élongation des groupes C=O dans les acétates [3]. Une large bande observée autour de 3073 cm^{-1} est attribuée aux vibrations d'élongation O-H des molécules d'eau et des liaisons SiO-H des silanols.

L'analyse IR a confirmé l'existence de ZnS. En effet les vibrations d'élongation de la liaison Zn-S font apparaitre deux bandes d'intensité faible à 590 et 1010 cm^{-1} [4]. Les bandes étroites localisées à 461 et 520 cm^{-1} sont attribuées à la formation de ZnO [5,6]. Les spectres des poudres de ZnS dopé à l'aluminium montrent deux bandes d'absorption situées à 760 et 1490 cm^{-1} . Le pic à 760 cm^{-1} est dû à la liaison Al-O suite à la formation de l'alumine Al_2O_3 [7]. La seconde bande à 1490 cm^{-1} est due aux vibrations de déformation C-H. Le pic à 2117 cm^{-1} présent dans tous les spectres FTIR n'a pas été identifié. La bande d'absorption à 1290 cm^{-1} correspond aux vibrations de déformation O-H.

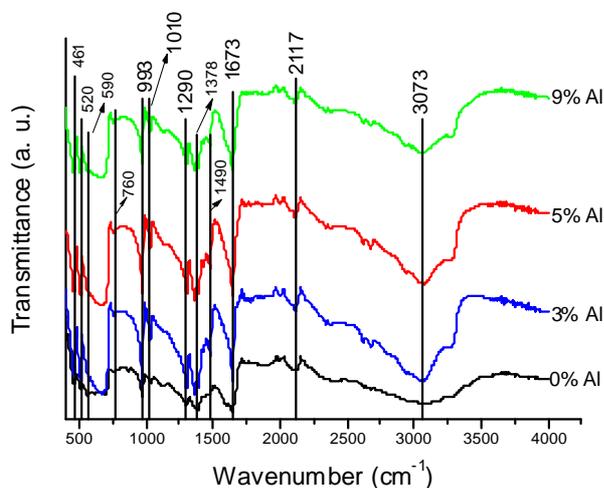


Figure III.7 : Spectres IR des échantillons de poudres élaborés par CBD.

III-2 Caractérisation structurale par DRX

• III.2.1 Cas des couches minces déposées sur substrats de verre

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

L'analyse des couches minces élaborées à 70°C pendant (45min, 60min et 90min) pour les différentes compositions ZnS : Al(x=0-9%) a montré que ces dernières sont presque amorphes.

Le même résultat a été obtenu avec les mêmes concentrations du dopant en changeant le temps de dépôt. L'analyse relève deux pics de diffraction larges correspondant à la réflexion

(111) de ZnS et à la structure amorphe du verre de substrat utilisé. Ces pics sont situés respectivement à $2\theta = 28.31$ et 25.44° . Aucune autre phase n'est détectée.

Le diffractomètre utilisé n'est pas équipé d'une optique primaire et secondaire pour opérer en incidence rasante.

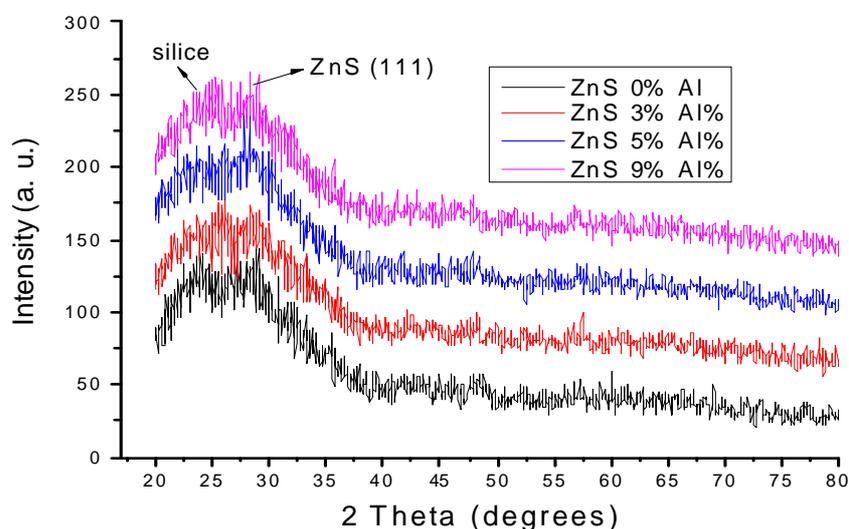


Figure III.8 : Spectres DRX des couches minces de ZnS : Al déposées sur des substrats de verre à $T=70^\circ\text{C}$.

• III.2.2 Cas des Poudres

La figure III.3 donne les spectres DRX de différentes compositions, à la température 70°C . Cette analyse montre la présence d'impuretés dans différentes concentrations. Dans le cas des échantillons dopés à l'aluminium, les poudres brutes sont récoltées après séchage et sans aucun lavage. Pour le cas non dopé, nous avons préparé une grande quantité de poudre qui a été ensuite lavée à l'eau bi-distillée et à l'éthanol. Les spectres DRX des poudres dopées à l'aluminium montrent plusieurs pics liés à une phase complexe dont la composition exacte sort du cadre du présent travail. Cette phase est composée principalement de ZnS, de ZnO et de l'alumine ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) [8]. Nous n'avons pas pu établir si l'alumine et le ZnO sont apparus lors du dépôt ou lors du séchage des poudres. La plupart des pics ont été indexés par comparaison avec les fiches du ZnS (JCPDS 96-153-8618), du ZnO (JCPDS 5-0664) et de l'alumine (JCPDS 46-1212). Sur la figure III.9, les pics de ZnS sont globalement plus larges que ceux des deux autres phases (ZnO et alumine). Ceci indique que le ZnS est sous forme de cristallites de taille nanométrique.

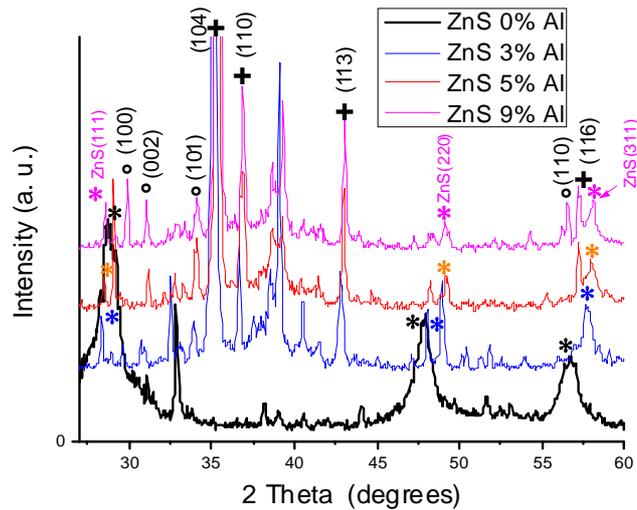


Figure III.9 : Spectres DRX des poudres récoltées après 90 min montrant les pic de ZnS (*), de ZnO(°) et de l'alumine (+).

La figure III.10 présente le spectre DRX de la poudre non dopée et sur lequel on peut identifier les trois pics de la structure cubique de ZnS. Ces pics sont assez larges et témoignent donc de la taille nanométrique des cristallites de ZnS. Un pic non identifié est observé à environ $2\theta = 33^\circ$. Aucun pic significatif de ZnO n'est observé. Il est donc probable que la formation de ZnO dans les poudres résiduelles dopées à l'aluminium est apparue lors du processus de séchage. De plus, les pics intenses de l'alumine observés dans les spectres de la figure III.9 ne sont pas présents dans les spectres des couches minces de la figure III.8.

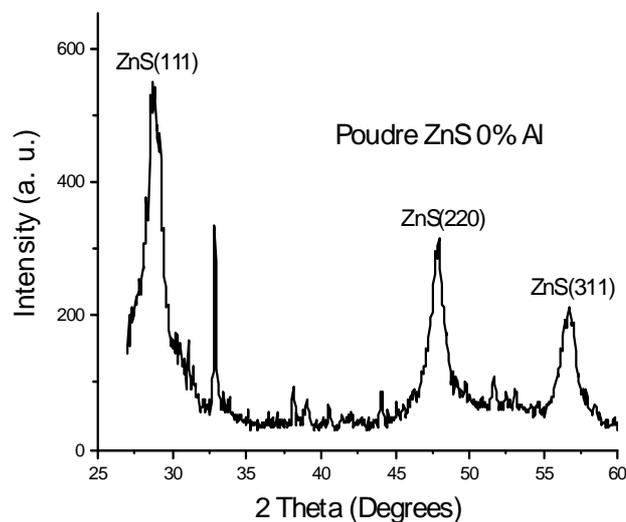


Figure III.10 : Spectre DRX de la poudre ZnS : 0% Al lavée à l'eau et à l'éthanol.

Le traitement à l'aide du logiciel Highscore nous a permis d'extraire les informations liées aux pics de ZnS (positions 2θ et largeurs à mi-hauteur FWHM) [9]. La taille des cristallites D a été obtenue à l'aide de la formule de Scherrer :

$$D = \frac{0.9 \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (\text{III.4})$$

Où λ est la longueur des rayons X incidents, β est la largeur à mi-hauteur et θ l'angle de Bragg.

Le paramètre de maille a été évalué en utilisant la relation suivante :

$$a = d_{hkl} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (\text{III.5})$$

Où d_{hkl} est la distance entre deux plans consécutifs de la famille (hkl).

D'après ce Tableau, on remarque que le paramètre de maille augmente avec l'augmentation du taux de dopage à l'aluminium.

Le Tableau III.5 résume les différents paramètres de la phase ZnS. On peut constater que la taille des cristallites est au dessous de 100 nm. De plus, cette taille croit avec le taux de dopage à l'aluminium

Tableau III.5 : Largeur à mi-hauteur (FWHM), taille des cristallites (D) et paramètre de maille (a) de ZnS dans les poudres ZnS:Al.

X(%)	2θ	FWHM(°)	D (nm)	D _{moy} (nm)	a (nm)	a _{moy} (nm)
0	28.8471	0.96	8.5	8.36	5.3563	5.3648
	47.8325	0.96	9.1		5.3743	
	56.6946	1.2	7.5		5.3638	
3	29.1072	0.1968	41.7	23.53	5.3137	5.3691
	47.7437	0.4920	17.7		5.3881	
	56.4578	0.7872	11.5		5.4057	
5	28.6692	0.2952	27.8	27.03	5.3932	5.4073
	47.2022	0.1968	44.1		5.4463	
	56.7223	0.9840	9.2		5.3826	
9	28.6898	0.2952	27.8	35.95	5.3895	5.4177
	47.2058	0.1968	44.1		5.4459	

Références

- [1] Belache Boukhalifa, “Effets du traitement thermique sur les propriétés structurales, morphologiques et optiques de xérogels de silice dopés par des nanoparticules de ZnS”, Thèse de Doctorat, Université A. Mira-Bejaia, 2016.
- [2] C. Kittel, “Introduction to solid-state Physics”, 8th Edition, John Wiley & Sons, New York, 2005.
- [3] K. Nagamani, P. Prathap, Y. Lingappa, R. W. Miles and K. T. R. Reddy, “Properties of Al-doped ZnS Films Grown by Chemical Bath Deposition”, *Physics Procedia* 25 (2012) 137-142.
- [4] Murugadoss, “Synthesis, optical, structural and thermal characterization of Mn²⁺ doped ZnS nanoparticles using reverse micelle method”, *Journal of Luminescence* 131(10) (2011) 2216-2223.
- [5] Tender Pangilinan-Ferolin and Reynaldo M. Vequizo, “Synthesis of Zinc Silicate Using Silica from Rice Hull Ash (RHA) Through Solid-State Reaction”, *Proceedings of the IETEC'13 Conference*, Ho Chi Minh City, Vietnam, 15 pages.
- [6] T. Ivanova, A. Harizanova, T. Koutzarova, B. Vertruyen and B. Stefanov, “Structural and morphological properties of sol-gel ZnO:Ni films”, *Journal of Physics : Conference Series* 992 (2018) 012044.
- [7] Eva Marlina Ginting and Nurdin Bukit, “Synthesis and characterization of alumina precursors derived from aluminum metal through electrochemical method”, *Indonesian Journal of Chemistry* 15(2) (2015) 123-129.
- [8] Bong-Ki Min, Young-Ki Kim, Seung Woo Lee and Woo-Sik Jung, “Formation of Cube-shaped α -Al₂O₃ Microstructures by the Reaction of Carbon Monoxide with Aluminum Sulfide”, *Bulletin of the Korean Chemical Society* 31(12) (2010) 3864-3865.
- [9] A. Ouaret, “Synthèse et caractérisation de nanoparticules de ZnS enfouies dans la silice sol-gel”, Mémoire de Master, Université A. Mira - Bejaia, 2017.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Notre étude avait pour objectif l'élaboration et la caractérisation des couches minces semi-conductrices de sulfure de zinc dopé à l'aluminium par la technique de dépôt par bain chimique. Le choix de cette méthode est justifié par sa simplicité et sa facilité de mise en œuvre.

Le dépôt par bain chimique en milieu acide permet l'obtention de films de ZnS à composition stoechiométrique. La concentration d'espèces résiduelles comme le ZnO est significativement plus faible sous conditions acides.

Dans notre étude, nous avons d'abord fait varier le temps de dépôt sans dopage à l'aluminium. Ensuite, pour un temps de dépôt optimal, nous avons étudié les effets de la concentration du dopant sur les différentes propriétés.

Nos échantillons ont été caractérisés par différentes techniques : l'absorption UV-visible, l'absorption infrarouge (FTIR) et la diffraction des rayons X (DRX).

Les propriétés optiques des échantillons ont été étudiées par spectroscopie UV-visible et FTIR. Dans le cas des couches minces non dopées à l'aluminium, l'analyse par UV-Visible montre que la valeur du gap est légèrement plus grande que celle du ZnS massif pour un temps de dépôt de 60 min. De plus, pour ce temps de dépôt, aucune autre espèce absorbante n'est détectée. Pour les couches dopées Al, le dopage à 3% montre le plus petit seuil d'absorption (longueur d'onde). Les couches dopées à 9% présentent deux pics prononcés liés à d'autres espèces absorbantes.

Les groupements présents dans les différents échantillons en poudres ont été déterminés par FTIR. L'analyse a confirmé la présence de ZnS dans tous les échantillons. Aussi, d'autres liaisons comme Zn-O et Al-O sont présentes dans les poudres. Il est donc probable que les espèces absorbantes détectées dans les couches minces sont le ZnS et l'alumine.

La DRX nous a permis de vérifier la cristallinité, les phases en présence et aussi d'estimer la taille des cristallites de ZnS. La phase ZnS est présente dans les poudres et les couches minces. Dans les poudres, la taille des nanocristallites augmente avec le taux de dopage et varie de 8 à 36 nm. Les phases de ZnO et d'alumine ont été identifiées dans les poudres. Ces deux phases sont probablement formées lors du séchage des poudres puisqu'elles n'ont pas

été révélées dans les spectres DRX des couches minces. Aussi, la phase ZnO n'a pas été trouvée dans les poudres lavées à l'eau et à l'éthanol.

Le présent travail nous a permis d'obtenir certains résultats préliminaires relatifs au dépôt par CBD de couches minces de ZnS dopées à l'aluminium. Une caractérisation plus complète des couches déposées par plusieurs autres techniques est souhaitable. Il s'agit de la DRX sous incidence rasante, de la mesure de la conductivité électrique et de la photoluminescence.

Résumé

Les nano-cristaux semi-conducteurs dopés suscitent un intérêt particulier pour des applications dans l'optique non linéaire, l'amplification optique et le photovoltaïque. Notre étude dans ce mémoire consiste à synthétiser par CBD en milieu acide des nano-cristallites de ZnS dopées à l'aluminium pour des taux d'Al allant de 0 à 9%. Les échantillons ont été caractérisés par spectroscopie UV-Visible, FTIR et DRX. L'analyse par UV-visible montre que les propriétés optiques sont optimales pour un temps de dépôt de 60 min et un dopage de 3% Al. Dans ce cas, une longueur d'onde seuil minimale est mesurée. Cependant, les couches fortement dopées Al (9%) contiennent d'autres phases absorbantes autres que le ZnS. L'analyse des poudres par FTIR montre la présence de ZnS, de ZnO et d'alumine. Les spectres DRX des couches minces ont révélé la présence de ZnS dans les couches minces sans présence des phases de ZnO et d'alumine. Dans les poudres, les phases de ZnS, ZnO et alumine ont été identifiées par DRX. La taille des nano-cristallites augmente d'environ 8 nm pour 0%Al à 36 nm pour 9%Al. L'incorporation de l'aluminium à forte concentration (9%) fait probablement apparaître, en quantités faibles, les phases de ZnO et d'alumine dans les couches minces.

Mots-clés : nanocristallites de ZnS, dépôt par bain chimique, couches minces, dopage à l'aluminium, propriétés structurales, propriétés optiques