

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 sol-gel et caractérisation de xérogels de silice co-dopés  
nanoparticules de ZnS/cuivre.*

Présenté par :

**Mr HARA Menad**

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

J'adresse un grand merci à mon encadreur Mr Belache Boukhalfa pour avoir dirigé mon travail tout au long de cette période. Sa disponibilité, ses conseils et son encouragement m'ont permis de mener à terme ce travail.

Je remercie également Dr Boufala Khaled, enseignant au département de Physique (Université de Bejaia) d'avoir accepté de présider le jury de ce mémoire.

Aussi, je tiens à remercier Professeur Talantikite-Touati Djahida, enseignante au département de Chimie (Université de Bejaia), pour avoir accepté de juger mon travail.

Mes remerciements vont également à Dr Souici Abdelhafid, enseignant au département de Physique, pour son aide dans la caractérisation des échantillons par DRX.

Merci aux techniciens du laboratoire de physique atomique et du laboratoire de génie de l'environnement pour leur aide technique.

Mes remerciements à Mlle YOUSFI Nassira que je considère énormément pour ces aides pour la réalisation de ce travail modeste et les bons moments passés ensemble.

Un grand merci à mes collègues pour les moments passés ensemble pendant la longue période de formation.

Mes remerciements les plus sincères vont à mes parents, mes frères, à tous mes amis et à toutes les personnes qui m'ont aidé de près ou de loin, pour la réalisation de ce mémoire.

Finalement je dédie ce travail pour mes regrettés grands-parents défunts ALOUACHE Djamila et GHILAS Lakhel que j'aime profondément.

## Liste des Tableaux

<b>Tableau II-1</b> : Liste des produits chimiques utilisés pour la synthèse .....	29
<b>Tableau III-1</b> : Liste des pics de la structure cubique du ZnS massif.....	53
<b>Tableau III-2</b> : Positions des pics, largeurs à mi-hauteur et distances inter-plans pour la poudre silice/ZnS non dopée au Cu.....	55
<b>Tableau III-3</b> : Positions des pics, largeurs à mi-hauteur et distances inter-plans pour la poudre silice/ZnS dopée à 0.2% Cu.....	55
<b>Tableau III-4</b> : Positions des pics, largeurs à mi-hauteur et distances inter-plans pour la poudre silice/ZnS dopée à 0.5% Cu.....	55
<b>Tableau III-5</b> : Positions des pics, largeurs à mi-hauteur et distances inter-plans pour la poudre silice/ZnS dopée à 1% Cu.....	56
<b>Tableau III-6</b> : Positions des pics, largeurs à mi-hauteur et distances inter-plans pour la poudre silice/ZnS dopée à 1.5% Cu.....	56
<b>Tableau III-7</b> : Estimation du paramètre de maille des cristallites de ZnS dopées au Cu à l'aide des distances interatomiques.....	57
<b>Tableau III-8</b> : Estimation de la taille moyenne des cristallites de ZnS dopées au Cu à l'aide de la formule de Scherrer dans le cas du pic (111).....	58
<b>Tableau III-9</b> : Valeurs des paramètres " $\Delta(2\theta)\cos(\theta)$ " et " $4\sin(\theta)$ " pour la poudre SiO <sub>2</sub> /ZnS/0%Cu.....	60
<b>Tableau III-10</b> : Valeurs des paramètres " $\Delta(2\theta)\cos(\theta)$ " et " $4\sin(\theta)$ " pour la poudre SiO <sub>2</sub> /ZnS/0,2%Cu.....	61
<b>Tableau III-11</b> : Valeurs des paramètres " $\Delta(2\theta)\cos(\theta)$ " et " $4\sin(\theta)$ " pour la poudre SiO <sub>2</sub> /ZnS/0,5%Cu.....	62
<b>Tableau III-12</b> : Valeurs des paramètres " $\Delta(2\theta)\cos(\theta)$ " et " $4\sin(\theta)$ " pour la poudre SiO <sub>2</sub> /ZnS/1%Cu.....	63

**Tableau III-13 :** Valeurs des paramètres " $\Delta(2\theta)\cos(\theta)$ " et " $4\sin(\theta)$ " pour la poudre  $\text{SiO}_2/\text{ZnS}/1,5\%\text{Cu}$ .....64

**Tableau III-14 :** Tailles des nano-cristallites (L et D) et micro-contraintes ( $\varepsilon$ ) .....65

## Liste des Figures

<b>Figure I-1</b> : Description schématique du processus de polymérisation sol-gel...	9
<b>Figure I-2</b> : Evolution des vitesses de réactions en fonction du pH.....	10
<b>Figure I-3</b> : Forme du gel dans un milieu acide.....	11
<b>Figure I-4</b> : Forme du gel dans un milieu basique.....	11
<b>Figure I-5</b> : Illustration de l'échelle nanométrique par rapport à l'échelle usuelle.....	13
<b>Figure I-6</b> : Illustration de la différence dans la structure des trois types de matériaux (conducteur, semi-conducteur et isolant).....	14
<b>Figure I-7</b> : Présentation cristallographique de la maille de la Blende (A) et de la Würtzite (B) de ZnS.....	16
<b>Figure I-8</b> : Présentation de la structure de bande du ZnS cubique (blende)....	17
<b>Figure I-9</b> : Structure de bande Wurtzite du ZnS à l'état massif.....	18
<b>Figure I-10</b> : Présentation de l'effet de réduction de taille.....	21
<b>Figure I-11</b> : Spectres de photoluminescence des nanoparticules de ZnS de différentes concentrations en Cu ( $\lambda_{ex} = 280 \text{ nm}$ ) : 0%, (b) 0,2%, (c) 0,5%, (d) 1%, (e) 2%, (f) 3% .....	24
<b>Figure II-1</b> : Photographie des tubes de solutions obtenues .....	34
<b>Figure II-2</b> : Photographies des solutions dans le bain-marie.....	35
<b>Figure II-3</b> : Photographie des tubes de solutions après gélification.....	36
<b>Figure II-4</b> : Photographie de la poudre obtenue après le séchage et le broyage.....	37
<b>Figure II-5</b> : Courbe de l'augmentation de la température du four en fonction du temps.....	38
<b>Figure II-6</b> : Photographie des poudres obtenues après le traitement thermique.....	39

<b>Figure II-7:</b> Schéma de diffraction des rayons X par une famille de plans (hkl), $\theta$ est l'angle de Bragg.....	41
<b>Figure II-8:</b> Photographie du diffractomètre utilisé.....	41
<b>Figure II-9:</b> Illustration montrant la définition de $\theta$ à partir de la courbe de diffraction des rayons X.....	42
<b>Figure II-10 :</b> Schéma de principe de la technique FTIR.....	45
<b>Figure II-11 :</b> Photographie du spectromètre FTIR utilisé.....	45
<b>Figure III-1 :</b> Séchage des poudres des nano-composites sur des lames de verre.....	48
<b>Figure III-2 :</b> Spectre DRX de la poudre de silice dopée à 1 % Cu sans ZnS.....	49
<b>Figure III-3 :</b> Spectre DRX de la poudre de silice/ZnS non dopée au cuivre...50	
<b>Figure III-4 :</b> Spectre DRX de la poudre de silice/ZnS dopée à 0.2 % Cu.....	51
<b>Figure III-5 :</b> Spectre DRX de la poudre de silice/ZnS dopée à 0.5% Cu .....	51
<b>Figure III-6 :</b> Spectre DRX de la poudre de silice/ZnS dopée à 1% Cu.....	52
<b>Figure III-7 :</b> Spectre DRX de la poudre de silice/ZnS dopée à 1.5% Cu.....	52
<b>Figure III-8 :</b> Présentation du spectre théorique de ZnS cristallisé dans la structure blende.....	53
<b>Figure III-9 :</b> Spectres DRX de tous les échantillons.....	54
<b>Figure III-10 :</b> Courbe de tendance donnant " $\Delta(2\theta)\cos(\theta)$ " en fonction de " $4\sin(\theta)$ " pour la poudre SiO <sub>2</sub> /ZnS/0%Cu.....	60
<b>Figure III-11 :</b> Courbe de tendance donnant " $\Delta(2\theta)\cos(\theta)$ " en fonction de " $4\sin(\theta)$ " pour la poudre SiO <sub>2</sub> /ZnS/0%Cu.....	61
<b>Figure III-12 :</b> Courbe de tendance donnant " $\Delta(2\theta)\cos(\theta)$ " en fonction de " $4\sin(\theta)$ " pour la poudre SiO <sub>2</sub> /ZnS/0.5%Cu.....	62

**Figure III-13** : Courbe de tendance donnant  $\Delta(2\theta)\cos(\theta)$  en fonction de  $4\sin(\theta)$  pour la poudre SiO<sub>2</sub>/ZnS/01%Cu.....63

**Figure III-14** : Courbe de tendance donnant  $\Delta(2\theta)\cos(\theta)$  en fonction de  $4\sin(\theta)$  pour la poudre SiO<sub>2</sub>/ZnS/1.5%Cu.....64

**Figure III-15** : Spectres FTIR obtenus pour toutes les poudres.....67

## Liste des Abréviations

**TEOS** : Tétra éthyle orthosilicate.

**pH** : Potentiel Hydrogène.

**CFC** : Cubique à Faces Centrées.

**E<sub>g</sub>** : Energie du gap ou largeur de la bande interdite.

**BV** : Bande de valence.

**BC** : Bande de conduction.

**LED** : Light Emitting Diode ou diode électroluminescente.

**ZnS /Cu** : Le composé ZnS dopé au cuivre.

**LGE** : Laboratoire de Génie de l'Environnement.

**DRX** : Diffraction des Rayons X.

**FTIR** : Fourier Transform InfraRed ou Spectroscopie InfraRouge à Transformée de Fourier.

**ATR** : Attenuated Total Reflection ou Réflectance Totale Atténuée.

## TABLE DES MATIERES

### Liste des Tableaux

### Liste des Figures

### Liste des Abréviations

### Introduction générale.....1

## Chapitre I : Etude bibliographique

I-1 Le procédé de synthèse .....	6
I-1-1 Le procédé sol-gel.....	6
I-1-1-1 Les réactions mise en jeu dans le procédé sol-gel .....	7
I-1-1-2 Processus de gélification, de vieillissement et de séchage .....	8
I-1-1-3 Influence du pH.....	9
I-1-1-4 Influence de la température .....	11
I-1-2 Techniques de dopage des matrices sol-gel par des nanoparticules semi-conductrices .....	12
I-1-2-1 Le post dopage.....	12
I-1-2-2 Le sol-dopage .....	12
I-2 Les nanoparticules .....	12
I-3 Les semi-conducteurs.....	13
I-3-1 Les différents types de semi-conducteurs .....	14
I-4 Le semi-conducteur ZnS ;.....	15
I-4-1 Structure cristalline de ZnS.....	15
I-4-2 Structure de bande de ZnS.....	17
I-4-3 Propriétés optiques et électroniques de ZnS.....	18
I-5 Les excitons.....	19
I-6 Effet de taille.....	20
I-7 Propriétés Optiques des nanoparticules semi-conductrices .....	21
I-7-1 Absorption .....	21

I-7-2 Emission .....	22
I-8 Influence du dopage sur les propriétés optiques .....	22
I-9 Les nanoparticules de ZnS dopées au cuivre (ZnS:Cu).....	23
Références.....	25

## **Chapitre II : Synthèse et techniques de caractérisation**

II-1 Mise au point de la synthèse.....	28
II-1-1 Produits chimiques.....	28
I-1-2 Verrerie utilisée.....	28
II-1-3 Autres accessoires utilisés.....	29
II-1-4 Lavage de la verrerie .....	30
II-1-5 Préparation des solutions primaires .....	30
II-1-6 Synthèse des nanoparticules de ZnS dopées au Cu dans la silice, Préparation des solutions finales.....	32
II-1-7 Gélification.....	34
II-1-8 Vieillissement et séchage.....	36
II-1-9 Le traitement thermique.....	37
II-2 Techniques de caractérisation.....	39
II-2-1 Diffraction des rayons X (DRX) .....	39
II-2-1-1 Principe de fonctionnement.....	40
II-2-1-2 Détermination de la taille des cristallites.....	42
II-2-2 La spectroscopie d'absorption infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).....	43
Références.....	46

## **Chapitre III : Caractérisation structurale et optique des nanoparticules de ZnS dopées au cuivre**

III-1 Caractérisation structurale par DRX des nanoparticules de ZnS dopées au cuivre et insérées dans la silice.....	48
III-1-1 Caractérisation par DRX .....	48
III-1-2 Identification des phases .....	49
III-1-3 Le spectre DRX théorique et les pics caractéristiques du sulfure de zinc massif.....	53
III-1-4 Présentation des spectres DRX .....	54
III-1-5 Détermination des distances interatomiques .....	55
III-1-6 Détermination du paramètre de maille.....	56
III-1-7 Détermination de la taille des cristallites.....	57
III-1-8 Taille des cristallites et micro-contrainte, formule de Williamson-Hall.....	58
III-2 Caractérisation par FTIR.....	66
Références.....	69
<b>Conclusion générale et perspectives.....</b>	<b>73</b>

## **INTRODUCTION GENERALE**

## Introduction générale

Les nanomatériaux sont utilisés par l'homme depuis des centaines d'années sans qu'il le sache. La première préparation des nanoparticules dans un laboratoire est réalisée par Michael Faraday en 1857. Pourtant, c'est durant ces dernières décennies que le sujet des nanoparticules a gagné d'importance. Ceci est apparu avec l'intérêt de la miniaturisation des objets. Les scientifiques sont fascinés par les nouvelles propriétés extraordinaires de ces matériaux nano-dimensionnels [1]. A titre comparatif, un nanomètre est 30 000 fois plus petit que le diamètre d'un cheveu et dix fois plus grand qu'un atome d'hydrogène [2].

Les nano-objets ont des nombres comparables d'atomes de surface et de volume, ce qui rend les surfaces d'échange importantes. Ainsi, la réduction de la taille fait apparaître des phénomènes quantiques. Dans le cas d'un semi-conducteur, le confinement quantique rend le gap plus grand comparé au cas du matériau massif. Ceci rend les nanoparticules semi-conductrices très intéressantes à étudier.

Le procédé sol-gel est une technique basée sur deux réactions principales (hydrolyse et condensation). Il permet d'élaborer des verres et des céramiques et permet de doper les oxydes vitreux avec des nanoparticules semi-conductrices et des ions optiquement actifs [3]. Au début des années 90, Nogami et al. ont été les premiers à préparer des verres de silicates dopés au CdS, au CdSe, au  $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ , au PbS, au CdTe, au CuCl et au CuBr [4].

Le ZnS, en tant que composé semi-conducteur important du groupe II-VI avec une énergie de bande interdite large de 3,7 eV [5], a suscité l'intérêt de nombreuses recherches en raison de ses excellentes propriétés de

luminescence. En particulier, le sulfure de zinc dopé au cuivre présente des propriétés différentes de celles des matériaux de matrice non dopés, telles que la possibilité de faire varier les spectres d'émission et les temps de décroissance de la luminescence des échantillons dopés. Ceci suscite un intérêt pour des utilisations dans les dispositifs optoélectroniques [6].

L'objectif de ce travail est la préparation de nanoparticules de ZnS dopées au cuivre et insérées dans la silice. La technique utilisée est simple et peu onéreuse. Elle combine le 'sol-dopage', la voie sol-gel et le traitement thermique. Il s'agit aussi d'étudier les propriétés structurales, mécaniques et vibrationnelles de ces nanoparticules en fonction du taux de dopage au cuivre.

Ce mémoire est constitué de trois chapitres et d'une conclusion générale.

Le premier chapitre est constitué d'une étude bibliographique sur les nanoparticules. On y trouve une description de la méthode sol-gel et les réactions chimiques mises en jeu. Les propriétés essentielles des semi-conducteurs massifs en général et du ZnS en particulier sont aussi présentées. Les effets de la réduction de taille des nanoparticules sont particulièrement abordés.

Le deuxième chapitre est consacré à la description de la synthèse des poudres de silice contenant les nanoparticules de ZnS dopées au cuivre et à la description des techniques de caractérisation utilisées. La synthèse est effectuée au laboratoire de physique atomique et nucléaire du département physique. Ces techniques incluent la diffraction des rayons X (DRX) et l'absorption infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).

Le troisième chapitre est dédié à la partie caractérisation et discussions des résultats obtenus. Il est scindé en deux parties : une caractérisation structurale par DRX et une caractérisation optique par FTIR.

Finalement, nous terminerons notre travail par une conclusion générale et des perspectives.

## Références

- [1] Indumati Rao and Jatinderkaur, “Nanoworld :Introduction to nanoscience and technology”, CNR RAO, 2010.
- [2] Imane Korichi, “Effet de CTAB et SDS sur les propriétés optiques et structurales des nanoparticules semi-conductrices de CuS”, Mémoire de Master, Université A. Mira-Bejaia, 2018.
- [3] Abderrazak Mehnana, “Elaboration et caractérisation de nanoparticules de ZnS dopées au manganès et insérées dans la silice”, Mémoire de Master, Université A. Mira-Bejaia, 2018.
- [4] M. Nogami, K. Nagasaka and K. Kotani, “Microcrystalline PbS doped silica glasses prepared by the sol-gel process”, *Journal of Non-Crystalline Solids* 126 (1990) 87–92.
- [5] Abdelhamid Hadjadj, “Synthèse de nanoparticules de ZnS et étude de leurs propriétés structurales et optiques”, Mémoire de Master, Université Mentouri-Constantine 1, 2014.
- [6] Ashish Tiwari, S. A. Khan, R. S. Kher and S. J. Dhoble, “Influences of capping molecules on optical properties of nanocrystalline ZnS:Cu”, *Journal of Applied Spectroscopy* 78(5) (2011) 680-685.

**CHAPITRE I**  
**ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE**

## I- Etude Bibliographique

### I-1 Le procédé de synthèse [1]

Depuis quelques millénaires, les matériaux inorganiques non-métalliques, comme les verres ou les céramiques, sont préparées à partir d'une source solide en appliquant des procédures à haute température avec l'utilisation des poudres.

Plusieurs dispositifs modernes en électronique ou optique requièrent une forme spécifique pour des parties céramiques mais qu'on ne peut pas façonner à haute température. En plus, dans le cas des couches minces oxydes, la combinaison avec les matériaux organiques ou biomatériaux n'est pas possible dans ces conditions extrêmes (température) de cette réaction.

Le procédé Sol-gel est un bon candidat pour une synthèse des matériaux inorganiques non-métalliques (les verres ou les céramiques) dans des conditions non critiques et sans contrainte environnementale.

#### I-1-1 Le procédé Sol-Gel

C'est une technique d'approche (Bottom-up) en phase liquide sans contraintes environnementales (ni température, ni pression). Elle est utilisée pour la synthèse des matériaux oxydes ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,...) à partir d'alkoxydes métalliques. Ce procédé peut être aussi utilisé pour la synthèse de particules métalliques ou semi-conductrices dans une matrice d'oxyde.[1]

- Le Sol est le nom de la solution colloïdale des particules de solide de quelques nanomètres de diamètre en phase liquide. [2]
- Le Gel est un sol visqueux qu'on peut considérer comme un solide macromoléculaire immergé dans le solvant. [2]

La synthèse par cette méthode fait intervenir les réactions d'hydrolyse et de condensation à partir de précurseurs  $M(OR)_n$ , des solvants (méthanol, éthanol) et de l'eau.

Les réactions chimiques d'hydrolyse et de condensation sont influencées par plusieurs paramètres dont : [3]

- Le PH
- Le solvant
- Le taux d'hydrolyse (contenu en eau)
- La température

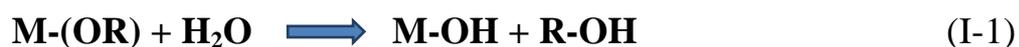
Le principal bénéfice du procédé sol-gel est le degré de pureté et de l'uniformité des matériaux réalisés à basse température.

La polymérisation se déroule en deux étapes : l'hydrolyse et la condensation.

### I-1-1-1 Les réactions mise en jeu dans le procédé sol-gel

#### Réaction d'hydrolyse

Cette réaction se produit à la suite de la dissolution dans l'eau d'une solution organique contenant un précurseur  $M-(OR)_n$ . Elle est donnée par l'équation chimique :[2]



Où

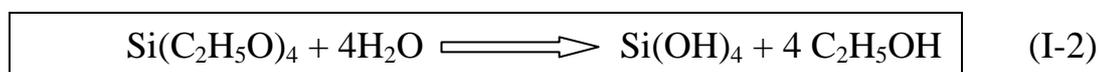
M est un élément métallique ou à prédominance métallique (Si, Zr, Ti)

R est un radical organique.

La solution ainsi obtenue est appelée 'sol'.

Dans le cas de ce mémoire, nous avons utilisé un alcoxyde de silicium bien connu pour la synthèse de la silice. Il s'agit du tétraéthylorthosilicate (TEOS). Sa formule chimique est  $Si(C_2H_5O)_4$ .

La réaction hydrolyse correspondante est dans ce cas :



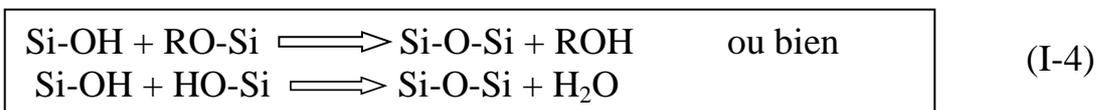
## Réaction de condensation

C'est une transition sol-gel (gélification=solidification). Au cours de cette phase, les réseaux tridimensionnels commencent à se former (la polymérisation). Une structure de chaîne interconnectée est ainsi formée. Le gel est un système biphasé dans lequel les molécules de solvant (eau ou alcool) sont piégées dans un réseau solide tridimensionnel.

La réaction de condensation s'écrit :[2]



La réaction Condensation correspondant au travail de ce mémoire est :

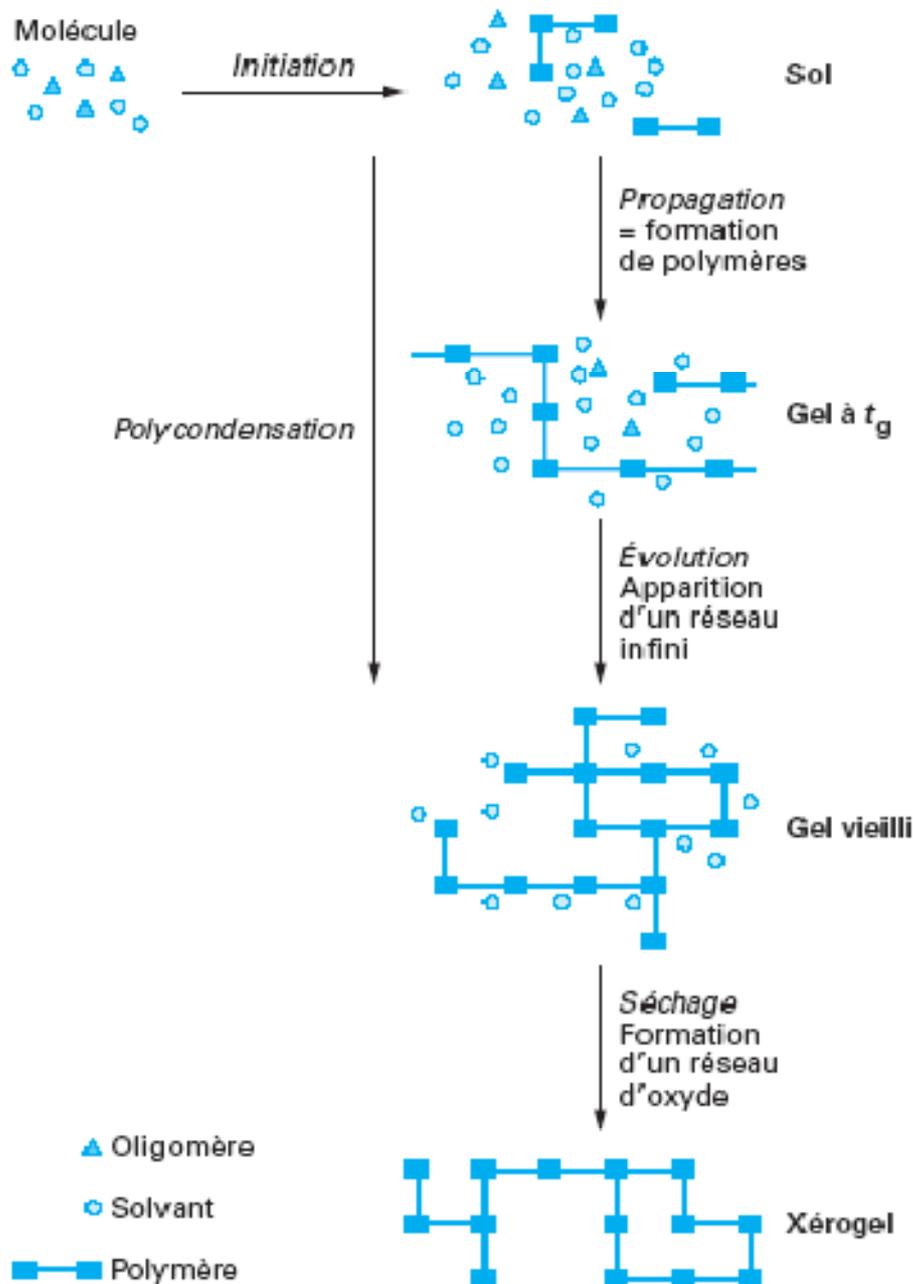


### I-1-1-2 Processus de gélification, de vieillissement et de séchage

Le gel formé reste dans sa solution mère pendant plusieurs heures voire même plusieurs jours afin de former sa structure solide et d'améliorer aussi sa résistance mécanique.

Un sol se transforme en gel en passant par un point de gélification qui correspond au moment où la viscosité du gel est infinie. La réponse mécanique du gel est alors comparable à celle d'un solide. Le temps nécessaire pour cette transition d'état est appelé **temps de gélification**. Au cours du temps, le gel vieillit et le phénomène de polymérisation/réticulation conduit à la contraction du matériau et donc à l'expulsion d'une partie du solvant : c'est la **Synérèse**. Le séchage des gels peut avoir lieu en conditions supercritiques où l'on dépasse le point critique du solvant ; le gel est alors appelé **aérogel**. Ce type de séchage conduit à des matériaux très poreux. Lorsque le séchage a lieu en conditions atmosphériques, on parle alors de **xérogel**. Dans ce cas, la contraction se poursuit pendant le séchage du gel. Les réactions de condensation se poursuivent

donc bien après la gélification [3], comme c'est schématisé sur la figure I-1 ci-dessous.

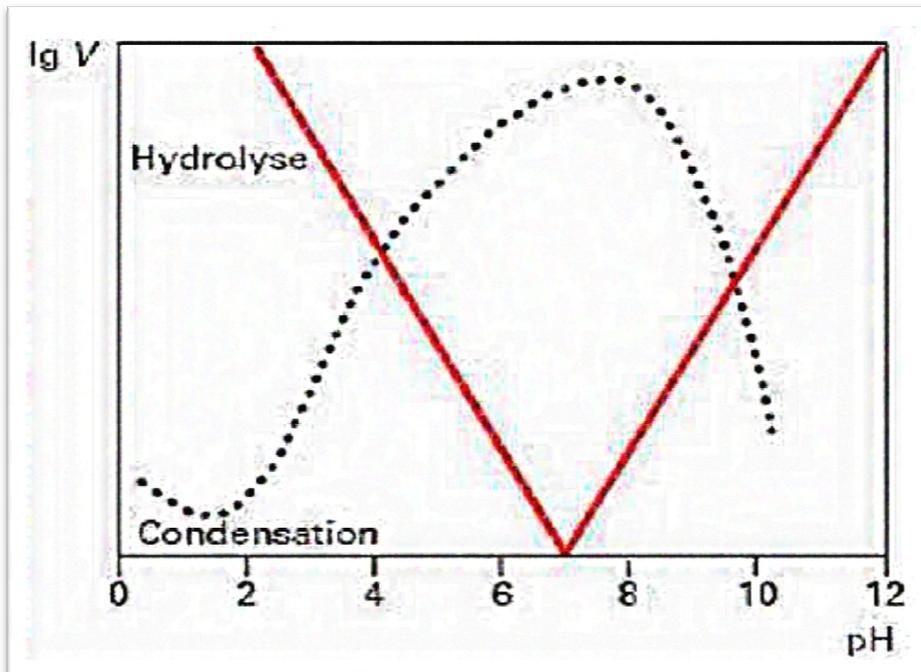


**Figure I-1** : Description schématique du processus de polymérisation sol-gel [4].

### I-1-1-3 Influence du pH

Le pH est un paramètre qui influe directement sur les réactions du procédé sol-gel ainsi que sur la structure du gel obtenu.

La figure I-2 suivante illustre l'évolution de la vitesse des deux réactions Hydrolyse et Condensation en fonction du pH.

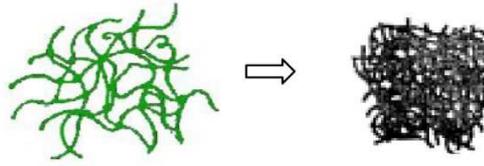


**Figure I-2:** Evolution des vitesses de réactions en fonction du pH [3].

D'après la figure I-2, on constate que :

- Pour le cas d'un milieu à forte concentration en catalyseur acide ou basique, les réactions hydrolyses sont rapides et les réactions de condensations sont très lentes.
- Pour le cas d'un milieu à pH neutre, la réaction d'hydrolyse est quasi arrêtée tandis que la réaction de condensation atteint son maximum de vitesse.
- Pour le cas d'un milieu à concentration en catalyseur acide moins forte que le précédent cas, l'hydrolyse s'accélère et la condensation ralentit.

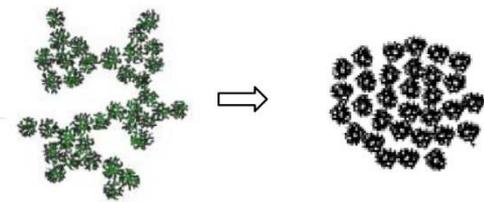
Un fort taux d'hydrolyse en pH acide favorise donc la croissance du réseau et conduit à une solution polymérique. Sous catalyse acide, le gel formé est appelé « gel polymérique » : on obtient après gélification une structure ouverte [4], comme c'est présenté sur la figure I-3 ci-dessous :



**Figure I-3** : Forme du gel dans un milieu acide [4].

- Pour le cas d'un milieu à concentration non très forte en catalyseur basique, il accélère la condensation et ralentit l'hydrolyse.

Un taux faible d'hydrolyse (pH basique) favorise plutôt la nucléation et conduit à la formation d'une solution colloïdale. Dans le cas de la catalyse basique, le gel formé est appelé « gel colloïdal » et possède une structure à larges pores [4], comme présenté sur la figure I-4.



**Figure I-4** : Forme du gel dans un milieu basique [4].

#### I-1-1-4 Influence de la température

La température est un paramètre influençant dans les réactions d'hydrolyse et de condensation. Ces réactions sont accélérées avec l'augmentation de la température ; ce qui se traduit par une réduction du temps de gélification. L'équation suivante donne l'évolution du temps de gélification en fonction de la température[5] :

$$\frac{1}{t_g} = A e^{\frac{-E^*}{RgT}} \quad (\text{I-5})$$

Où :

$E^*$  est l'énergie d'activation, généralement comprise entre 10-20 Kcal/mole.

$t_g$  le temps de gélification.

A est le facteur pré-exponentiel proportionnel à la fréquence de choc entre molécules. On peut le considérer comme une constante pour une réaction donnée.

$R_g$  est la constante des gaz parfaits.

## **I-1-2 Techniques de dopage des matrices sol-gel par des nanoparticules semi-conductrices**

### **I-1-2-1 Le post dopage**

C'est une technique qui consiste à diffuser la solution colloïdale du semi-conducteur dans la matrice solide, ou diffusion de la solution contenant les précurseurs du semi-conducteur dans la matrice hôte solide. Les nanoparticules semi-conductrices sont ensuite formées lors du traitement thermique [6].

### **I-1-2-2 Le sol-dopage**

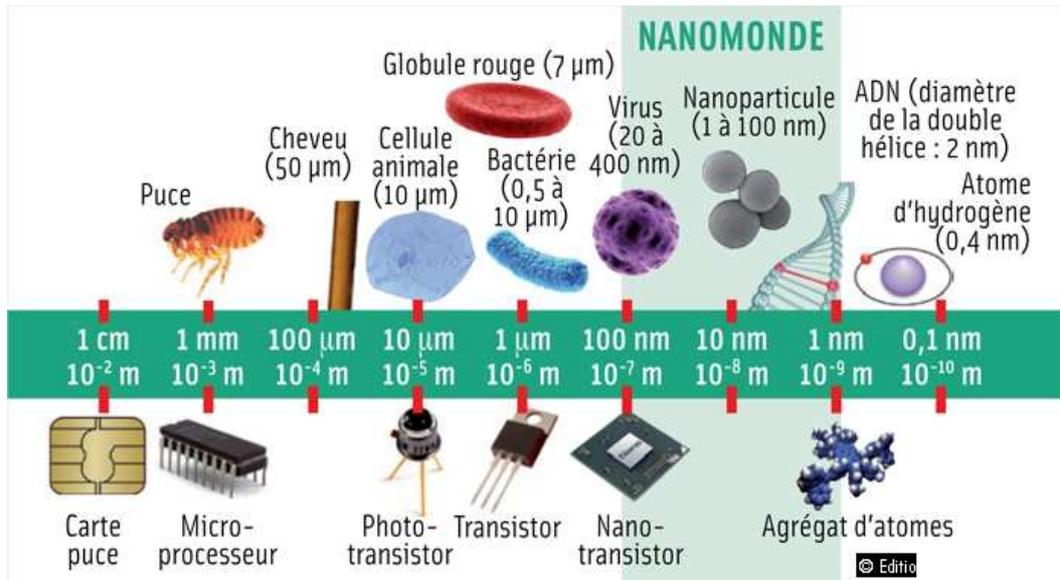
C'est une technique qui consiste à introduire dans la solution initiale les précurseurs du semi-conducteur et de la matrice. La formation des nano-cristaux semi-conducteurs se fait lors du traitement thermique [6].

Le sol-dopage permet d'obtenir un dopage homogène de la matrice, c'est la méthode utilisée dans le présent travail.

## **I-2 Les nanoparticules**

C'est une combinaison d'atomes dont les trois dimensions sont de l'ordre nanométrique (de 1 à 100 nm) comme c'est présenté dans la figure I-5. A une échelle suffisamment petite, des phénomènes quantiques apparaissent ; ce qui donne de nouvelles propriétés physiques de ces matériaux par-rapport à leur massif.

Il existe plusieurs types de nano-matériaux selon leur composition chimique, organique (polymères), inorganique (métallique ou semi-conducteur).



**Figure I-5 :** Illustration de l'échelle nanométrique par rapport à l'échelle usuelle[7].

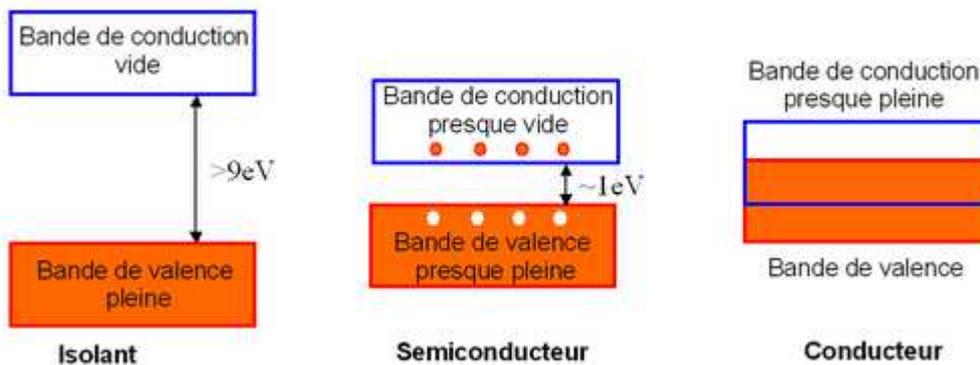
### I-3 Les semi-conducteurs

Les matériaux solides peuvent être classés en trois groupes que sont les isolants, les semi-conducteurs et les conducteurs. On considère généralement comme isolants les matériaux de conductivité  $\sigma < 10^{-8} S/cm$  ( $\sigma$  du diamant  $10^{-14} S/cm$ ), comme semi-conducteurs les matériaux telsque  $10^{-8} S/cm < \sigma < 10^3 S/cm$  ( $\sigma$  du silicium de  $10^{-5} S/cm$  à  $10^3 S/cm$ ) et comme conducteurs les matériaux tels que  $10^3 S/cm < \sigma$ .

Les semi-conducteurs sont utilisés pour la fabrication des dispositifs électroniques et optoélectroniques.

Un semi-conducteur est un isolant à 0K. Cependant, ce type de matériau ayant une énergie de gap plus faible que l'isolant ( $\sim 2$  eV) (Figure I-6), aura de par l'agitation thermique ( $T=300K$ ), une bande de conduction légèrement peuplée d'électrons et une bande de valence légèrement dépeuplée. La conduction est

proportionnelle au nombre d'électrons pour une bande d'énergie presque vide et au nombre de trous pour une bande presque pleine [8].



**Figure I-6:** Illustration de la différence dans la structure des trois types de matériaux (conducteur, semi-conducteur et isolant).[8]

### I-3-1 Les différents types de semi-conducteurs

Les semi-conducteurs existent sous plusieurs types différents :

- Les semi-conducteurs simples : sont les éléments Si et Ge de la colonne IV du tableau de Mendeleïev.
- Les semi-conducteurs binaires de type III-V : ces semi-conducteurs sont la combinaison d'un élément de la colonne III avec un autre élément de la colonne V du tableau de Mandeleïev (GaP, GaSb, AlAs...etc).
- Les semi-conducteurs binaires de type II-VI : ces semi-conducteurs sont la combinaison d'un élément de la colonne II avec un autre élément de la colonne VI (ZnS qui est l'objet de ce mémoire, ZnTe, CdTe, ZnO, etc..).
- Les semi-conducteurs ternaires : ces semi-conducteurs sont la combinaison de trois éléments différents avec une configuration similaire à la suivante :  $\text{Si}_{1-(x+y)}\text{Ge}_x\text{C}_y$  Avec  $0 \leq x \leq 1$  et  $0 \leq y \leq 1$   
Exemples :  $\text{CuGe}_2\text{P}_3$ ,  $\text{AlGaAs}$
- Les semi-conducteurs quaternaires : ces semi-conducteurs sont la combinaison de quatre éléments différents de configuration suivante :  $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$  Avec  $0 \leq x \leq 1$  et  $0 \leq y \leq 1$

Pour un cristal semi-conducteur, le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction sont caractérisés par une énergie  $E$  et un vecteur d'onde  $k$ . Dans l'espace réciproque, si ce maximum et ce minimum correspondent à la même valeur de  $k$ , on dit que le semi-conducteur est à gap direct. Le ZnS est un semi-conducteur à gap direct. Si au contraire, ce maximum et ce minimum correspondent à des valeurs de  $k$  différentes : on dit que le semi-conducteur est à gap indirect ; c'est le cas du silicium et du germanium [9].

### **I-4 Le semi-conducteur ZnS**

#### **I-4-1 Structure cristalline de ZnS [10]**

Le ZnS est le premier matériau qui a été utilisé pour améliorer les propriétés optiques de nano-cristaux colloïdaux. Avec sa largeur de bande interdite de 3,6 eV, il permet d'obtenir un alignement de bandes de type I avec de nombreux matériaux de cœur. De plus, il confère aux nano cristaux cœur une résistance importante vis-à-vis de l'oxydation. Le ZnS est donc un bon candidat pour être utilisé comme matériau de coque.

Les bandes (BC et BV) sont formées par l'hybridation  $SP^3$  des orbitales atomiques. La liaison est covalente avec un caractère ionique partiel.

La liaison entre le soufre (anion  $S^{2-}$ ) très électronégatif et le zinc (cation  $Zn^{2+}$ ) très électropositif est ionique-covalente.

Les semi-conducteurs de la famille II – VI cristallisent dans deux structures possibles : la zinc blende (appelée aussi sphalérite) et la würtzite. Ces deux structures sont présentées sur la figure I-7.

La structure zinc blende se compose de deux sous réseaux cubiques à faces centrées (cfc), décalés l'un par rapport à l'autre d'un quart de la grande diagonale [111] du cube. Dans cette structure, les sites tétraédriques non contigus sont tous occupés, soit une multiplicité de 8 atomes par maille. Dans le cas de ZnS, un sous-réseau est occupé par l'anion (soufre,  $S^{2-}$ ) et l'autre sous-réseau par le

cation  $Zn^{2+}$ . Cette structure possède les éléments de symétrie du groupe d'espace ( $F\bar{4}3m$ ) et présente 24 directions équivalentes pour une propriété physique donnée. Ainsi les semi-conducteurs ayant un tel groupe de symétrie voient les composantes de leur tenseur de susceptibilité optique réduites en un nombre restreint de composantes indépendantes ; ce qui facilite la détermination de ces coefficients.

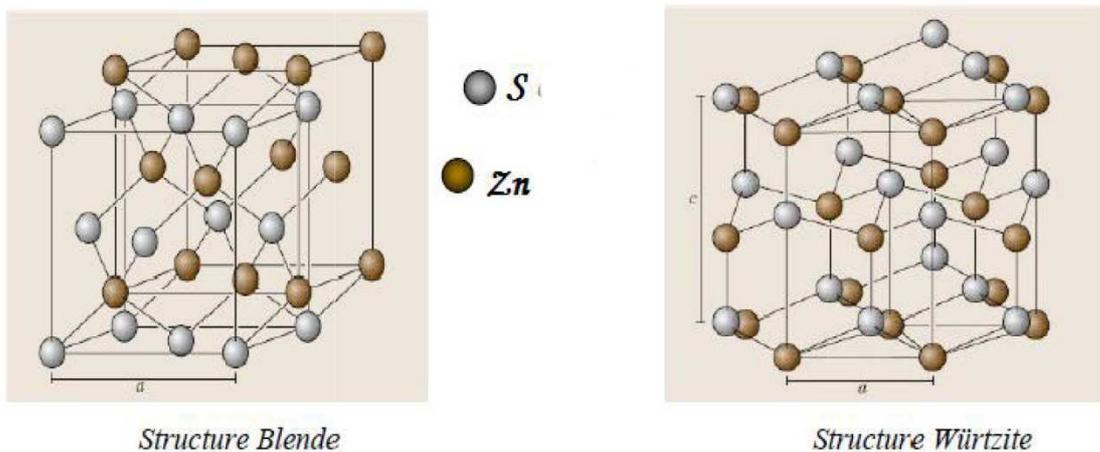
- Les atomes de zinc occupent les positions :  $(0, 0,0)$  ;  $(0,1/2,1/2)$  ;  $(1/2, 0,1/2)$  ;  $(1/2,1/2,0)$ .

-Les coordonnées des atomes S sont :  $(1/4,1/4,1/4)$  ;  $(1/4,3/4,3/4)$  ;  $(3/4,3/4,1/4)$  ;  $(3/4,1/4,3/4)$ .

Dans les conditions expérimentales de haute température [11], le ZnS massif cristallise dans la structure hexagonale de type würtzite.

La structure würtzite appartient au groupe d'espace ( $P6_3mc$ ) qui réduit considérablement le nombre des composantes indépendantes du tenseur de susceptibilité optique, avec un empilement des plans de type A,B,A,B,... suivant la direction  $[001]$ .

La stabilité relative de ces deux structures dans le cas de nano-cristallites dépend de la température et de la pression du système.



**Figure I-7:** Présentation cristallographique de la maille de la Blende (A) et de la Würtzite (B) de ZnS [12].

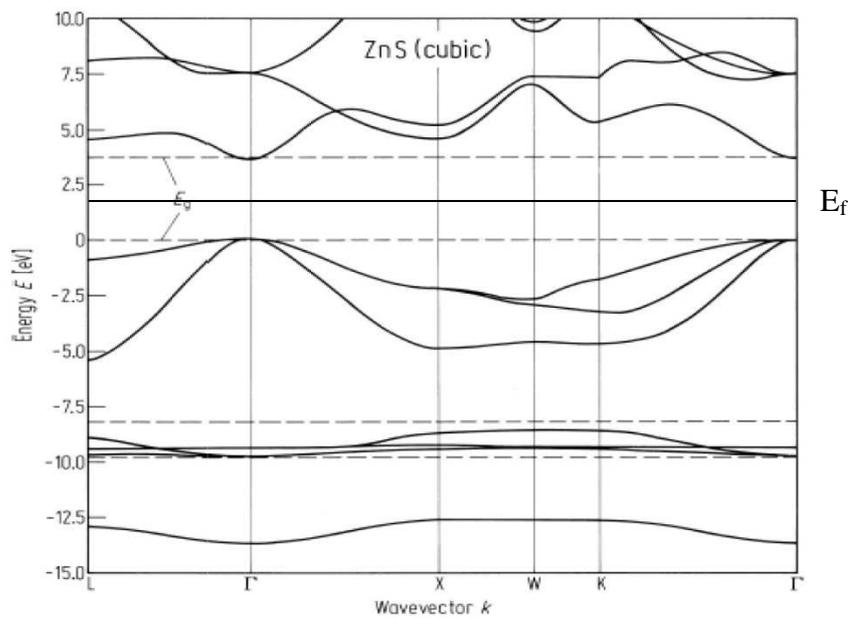
### I-4-2 Structure de bande de ZnS

L'existence de deux structures cristallographiques est à l'origine d'existence de deux structures de bandes différentes. Les configurations électroniques des atomes de zinc et de soufre sont :

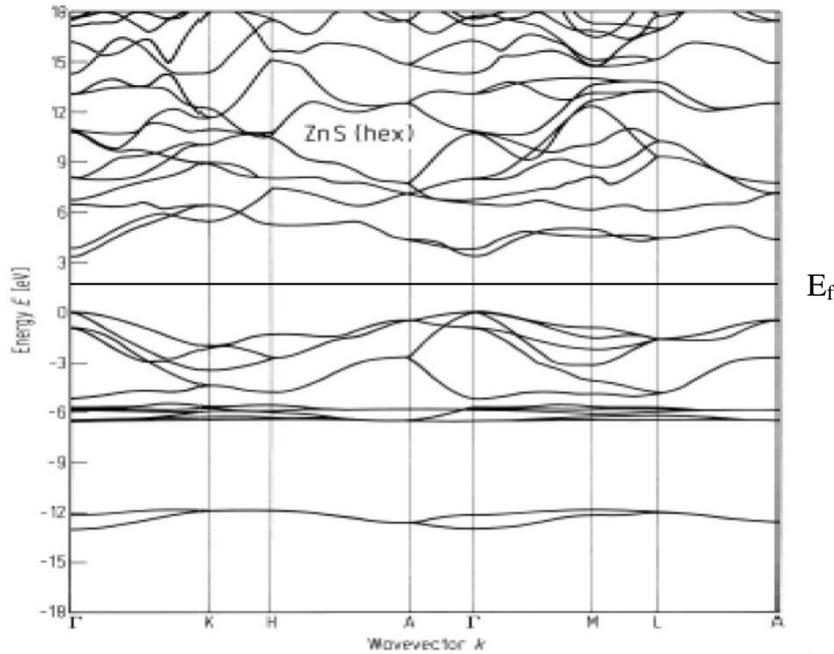


Les états 3P du soufre forment la bande de valence, les états 4S du zinc constituent la bande de conduction.

Les structures de bande résultantes (Figure I-8 et Figure I-9) montrent que le ZnS est un semi-conducteur à gap direct.



**Figure I-8** : Présentation de la structure de bande du ZnS cubique (blende) [12].



**Figure I-9** : Structure de bande Wurtzite du ZnS à l'état Massif [12].

#### I-4-3 Propriétés optiques et électroniques de ZnS [13]

Le ZnS est un semi-conducteur à gap direct. Le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont situés au point  $\Gamma$  de la zone de Brillouin. La bande interdite est de l'ordre de 3.65 eV. Ceci permet des transitions verticales et radiatives entre la bande de valence et la bande de conduction. Cette valeur de la bande interdite peut varier, suivant le mode de préparation et le taux de dopage, entre 3.6 et 3.7 eV. Le dopage est possible avec des atomes comme : Al, In, Mn,...etc, et donne un comportement de type n. La transparence optique du ZnS dans le visible et le proche infrarouge du spectre solaire est une conséquence de son large gap avec un seuil fondamental d'absorption situé dans l'ultraviolet.

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

Le ZnS possède un indice de réfraction variant de 2,29 à 1.1  $\mu\text{m}$  jusqu'à 2,41 à 0,5  $\mu\text{m}$ . Ces indices s'étalent avec la transparence, ce qui rend les films de ZnS proches de l'idéal comme couches antireflet.

### I-5 Les excitons

Lorsqu'un semi-conducteur à gap direct est éclairé par une lumière dont l'énergie est proche de celle du gap, des paires électron-trou sont générées. Si les électrons et les trous n'interagissent pas entre eux, seuls des photons ayant une énergie supérieure au gap pourraient être absorbés. L'interaction coulombienne entre porteurs abaisse l'énergie de ces excitations élémentaires à cause de la formation d'un état lié appelé 'exciton' [14].

L'image la plus simple d'un exciton dans un semi-conducteur est une paire électron-trou corrélée par l'interaction coulombienne. Cet ensemble de deux particules, de masse  $m_e^*$  et  $m_h^*$  est décrit par une équation de Schrödinger similaire à celle de l'atome d'hydrogène [10].

L'énergie potentielle d'interaction de liaison de l'exciton est :

$$E_x = -\frac{\mu}{m_0 \epsilon_r^2} E_0 \quad (\text{I-6})$$

$\mu$  : est la masse réduite de l'exciton.

$m_0$  : est la masse de l'électron.

$\epsilon_r$  : est la constante diélectrique relative du semi-conducteur.

$E_0$  : est l'énergie de liaison de l'atome d'hydrogène ( $E_0 = -13.6 \text{ eV}$ ).

La paire e-h peut se recombiner de façon radiative et donner un photon d'énergie abaissée d'une quantité  $-E_x$  ( $E_x$  est négative):

$$\hbar\omega = E_g + E_x = \Delta + E_x \quad (\text{I-7})$$

Par analogie à l'atome d'hydrogène, le rayon de Bohr de l'exciton est :

$$a_x = \frac{m_0}{\mu} a_0 \quad (\text{I-8})$$

$a_x$  est le rayon de Bohr de l'exciton ; c'est la distance moyenne entre l'électron et le trou.

$a_0$  est le rayon de Bohr de l'atome d'hydrogène ( $a_0 = 0.529 \text{ \AA}$ ).

Pour le ZnS :

$$|E_x| = 34 \text{ meV} = 0.034 \text{ eV}$$

$$a_x = 2.5 \text{ nm}$$

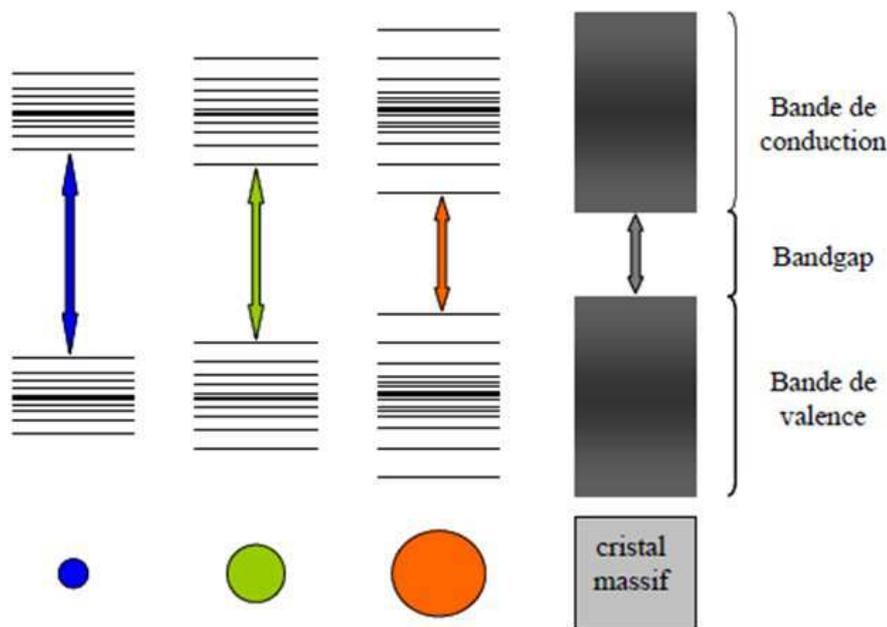
### I-6 Effet de taille :

La caractéristique principale des nanoparticules semi-conductrices est que leurs propriétés physiques dépendent de leur taille. Par exemple, la température de fusion est inversement proportionnelle au rayon et donc proportionnelle au rapport surface/volume. Ceci est dû à la diminution du nombre de coordination à la surface ; ce qui réduit l'énergie moyenne de liaison et par conséquent la température de fusion.

La propriété qui a suscité le plus vif intérêt de la communauté scientifique est la possibilité de changer la largeur de la bande interdite (en anglais gap)  $E_g$  ; c'est-à-dire la différence d'énergie entre le maximum de la bande de valence (BV) remplie d'électrons et le minimum de la bande de conduction (BC) vide, par le changement de la taille comme présenté dans la figure I-10. Dans un semi-conducteur massif, on peut exciter un électron ( $e^-$ ) de la BV à la BC par absorption d'un photon d'énergie appropriée ( $h\nu \geq E_g$ ), créant un trou ( $h^+$ ) dans la BV. Un exciton peut être ainsi formé, c'est-à-dire une paire électron-trou (appelée premier état excité en terminologie moléculaire).

La diminution de la taille du cristal conduit à la situation spécifique où le rayon de Bohr de l'exciton est plus grand que la particule. On parle alors de confinement quantique. Le déplacement des porteurs (électrons, trous) est alors limité par les dimensions du matériau [15].

En raison du confinement, les excitons sont contraints d'accepter une énergie plus élevée et ainsi la largeur de la bande interdite augmente. De plus, ce phénomène transforme la structure énergétique puisque le confinement provoque le passage d'une structure en bande à une structure en niveaux.



**Figure I-10** : Présentation de l'effet de réduction de taille [15].

## I-7 Propriétés Optiques des nanoparticules semi-conductrices

### I-7-1 Absorption [16]

L'absorption optique des semi-conducteurs est déterminée par leurs structures électroniques. Elle est le résultat d'interaction entre le matériau et la lumière quand la fréquence de la lumière est en résonance avec la différence

d'énergie entre deux états électroniques. Ceci permet la transition et le photon est absorbé par le matériau. Expérimentalement, ceci se manifeste par la décroissance de la transmittance ou croissance de l'absorbance du matériau.

Le spectre d'absorption est caractéristique d'un matériau donné.

Pour les semi-conducteurs à gap direct, le pic excitonique (absorption qui crée la paire électron-trou) est usuellement bien défini avec un décalage vers le bleu en réduisant la taille. Le décalage vers le bleu du spectre d'absorption est dû au confinement quantique. Ce décalage est observé dans beaucoup de semi-conducteurs.

L'état fondamental d'absorption change aussi avec le changement de forme de la particule.

### **I-7-2 Emission [16]**

L'émission de la lumière par des nanoparticules sert de sonde sensible de leurs propriétés électroniques. Ce phénomène d'émission est à la base de plusieurs applications (lasers, LEDs).

L'émission de la lumière peut être induite par un photon (photoluminescence) ou par un électron (électroluminescence).

La raie de photoluminescence est déplacée de quelques nm vers les grandes longueurs d'onde (décalage vers le rouge) par rapport au pic excitonique dans le spectre d'absorption. Ce décalage appelé décalage de Stokes a son origine dans la structure particulière des niveaux énergétiques des nanoparticules.

### **I-8 Influence du dopage sur les propriétés optiques**

Les semi-conducteurs dopés jouent un rôle important dans la technologie et l'industrie des semi-conducteurs. Le dopage offre la possibilité de modifier les propriétés électroniques, magnétiques et optiques des matériaux dopés.

Les nanoparticules semi-conductrices luminescentes dopées présentent de nouvelles propriétés très intéressantes et sont à la base de plusieurs applications dans la technologie de l'optoélectronique (LEDs, lasers) [17].

Les nanoparticules semi-conductrices luminescentes sont dopées avec des ions de métaux de transition et/ou de terres rares [16].

Le matériau dopé absorbe la lumière et transfère l'énergie à l'atome du métal dopant qui émet des photons avec une énergie caractéristique de ce métal. La luminescence peut être aussi le résultat d'une excitation photonique directe à travers les transitions de l'atome du métal [18].

Dans le cas idéal, chaque nanoparticule doit avoir la même quantité de dopant afin d'avoir des propriétés similaires. En pratique, les propriétés de ces nanoparticules dépendent du nombre de sites dopants. Pour une nanoparticule d'environ 100 atomes, la variation d'un ou de deux dopants peut faire de majeures différences dans les propriétés du matériau dopé [19].

Le dopant se place généralement en positions substitutionnelles ou interstitielles. Le dopage substitutionnel est en général le plus préféré. En effet, la différence de localisation (site) du dopant affecte les niveaux électroniques et la signature spectroscopique [16].

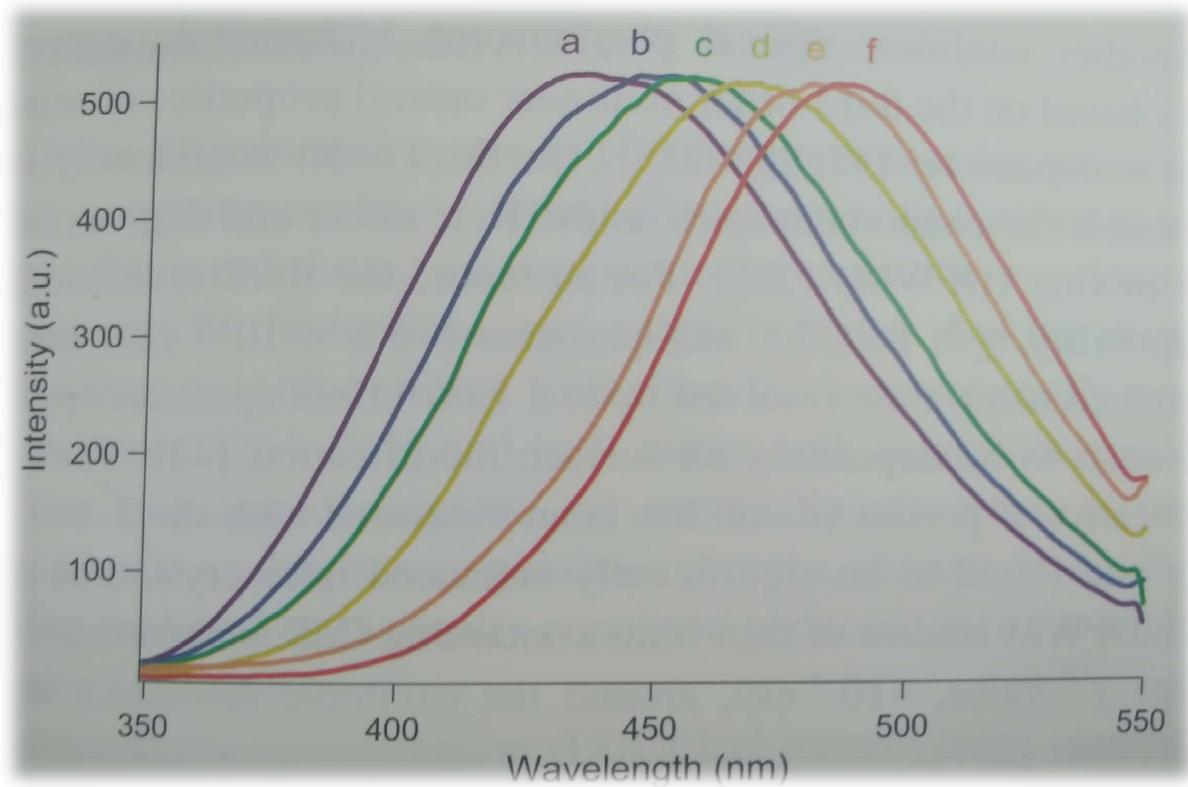
L'utilité des nano-cristaux semi-conducteurs dopés réside dans leurs propriétés photoluminescentes ou électroluminescentes. Les dopants (métaux de transition ou terres rares) agissent comme des centres de luminescence. Le domaine de luminescence est très grand et le temps d'émission est plus petit par rapport au massif [20].

### **I-9 Les nanoparticules de ZnS dopées au cuivre (ZnS :Cu)**

C'est un matériau important avec une émission forte dans le bleu du spectre visible. Le ZnS massif dopé au cuivre est connu à avoir trois bandes de

photoluminescence dans le bleu, le vert et le rouge comme présenté sur la figure I-11.

Le pic de photoluminescence de ZnS non dopé est dû à la recombinaison électron-trou.



**Figure I-11:** Spectres de photoluminescence des nanoparticules de ZnS de différentes concentrations en Cu ( $\lambda_{ex} = 280 \text{ nm}$ ) : 0%, (b) 0.2% , (c) 0.5%, (d) 1%, (e) 2%, (f) 3%. [16]

## Références

- [1] Massimo Gueglielmi, Guido Kikelbick and Alessandro Martucci, “Advances in Sol-Gel Derived Materials and Technologies”, Springer-Verlag, New York, 2014.
- [2] Techniques for Synthesis of nanomaterials (II), [https://www.google.com/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=10&cad=rja&uact=8&ved=2ahUKEwjfvormk9PiAhXZDmMBHacFB18QFjAJegQIABAC&url=https%3A%2F%2Fwww.ttu.ee%2Fpublic%2Fm%2FMehaanikateaduskond%2FInstituudid%2FMaterjalitehnika\\_instituut%2FMTX9100%2FLecture12\\_Synthesis2.pdf&usg=AOvVaw3ay0oBW3ua03aBuOpeU1Rz](https://www.google.com/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=10&cad=rja&uact=8&ved=2ahUKEwjfvormk9PiAhXZDmMBHacFB18QFjAJegQIABAC&url=https%3A%2F%2Fwww.ttu.ee%2Fpublic%2Fm%2FMehaanikateaduskond%2FInstituudid%2FMaterjalitehnika_instituut%2FMTX9100%2FLecture12_Synthesis2.pdf&usg=AOvVaw3ay0oBW3ua03aBuOpeU1Rz)
- [3] Ouaret Abdel Ghani, “Synthèse et caractérisation de nanoparticules de ZnS enfouies dans la silice sol-gel”, Mémoire de Master, Université A. Mira-Bejaia, 2017.
- [4] Dossier technique, Le procédé sol gel.  
<http://rescoll.fr/blog/wpcontent/uploads/2009/04/dossier-technique-sol-gel-blog-rescoll1.pdf>
- [5] Mehnana Abderrazak, “Elaboration et caractérisation de nanoparticules de ZnS dopées au manganèse et insérées dans la silice”, Mémoire de Master, Université A. Mira-Bejaia, 2018.
- [6] 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.
- [7]<https://lewebpedagogique.com/doitonavoirpeurdesnanoparticules/2017/11/15/i-quest-ce-quune-nanoparticule/>
- [8][http://www.optiqueingenieur.org/fr/cours/OPI\\_fr\\_M05\\_C02/co/Contenu\\_02.html](http://www.optiqueingenieur.org/fr/cours/OPI_fr_M05_C02/co/Contenu_02.html)

- [9] Djebli Kamel, “Etude des caractérisations structurales et optiques des nanoparticules de ZnS encagées dans la zéolithe Y”, Mémoire de Magister, Université de Constantine, 2011.
- [10] Hadjadj Abdelhamid, “Synthèse de nanoparticules de ZnS et étude de leurs propriétés structurales et optiques”, Mémoire de Magister, Université de Constantine, 2014.
- [11] [http://cmcp.uca.ma/solide\\_cristallin/solide\\_ionique.html](http://cmcp.uca.ma/solide_cristallin/solide_ionique.html)
- [12] Abider Houda et Sabri Siham, “Nanocomposites ZnS/PS, ZnTe/PS et PbS/PS: Elaboration et caractérisations structurales, morphologiques et optiques”, Mémoire de Master, Université A. Mira-Bejaia, 2016.
- [13] Lekiket Hichem, “Elaboration et caractérisation des films ZnS par bain chimique”, Thèse de Doctorat, Université de Constantine, 2016.
- [14] Lucien Besombes, “Spectroscopie optique de boîtes quantiques uniques de semi-conducteurs II-VI”, Thèse de Doctorat, Université de Grenoble, 2001.
- [15] <https://onconano2.webnode.fr/ciblage/imagerie-%C3%A0-1%27echelle-quantique/confinement-quantique/>
- [16] Jin Zhong Zhang, “Optical properties and spectroscopy of nanomaterials”, World Scientific, University of California, Santa Cruz, USA, 2009.
- [17] N. Feltin, L. Levi, D. Ingerter and M. P. Pileni, *Journal of Physical Chemistry B*103 (1999) 4.
- [18] W. Chen, A. F. Jolyand and J. Z. Zhang, *Physical Review B*64 (2001) 41202.
- [19] T. J. Norman, D. Magana, T. Wilson, C. Burns, J. Z. Zhang, D. Cao and F. Bridges, *Journal of Physical Chemistry B*107 (2003) 6309.
- [20] R. N. Bhargava, D. Gallagher, X. Hong, and A. Nurmikko, “Optical properties of manganese-doped nanocrystals of ZnS”, *Physical Review Letters* 72 (1994) 416.

**CHAPITRE II**  
**SYNTHÈSE ET TECHNIQUES DE CARACTÉRISATION**

## II- Synthèse et techniques de caractérisation

Dans le présent chapitre, nous allons d'abord détailler la procédure de synthèse de nos échantillons. Cette synthèse combine le sol-gel et le traitement thermique. Ensuite, une description des techniques de caractérisation utilisées sera présentée.

### II-1 Mise au point de la synthèse

#### II-1-1 Produits chimiques

Le travail expérimental présenté dans ce mémoire requiert des produits chimiques pour procéder à la synthèse. Une partie des produits chimiques a été fournie par les départements de Physique et de Chimie, Faculté des Sciences Exactes, Université de Bejaia. Une autre partie a été obtenue au niveau du Laboratoire de recherche de Génie de l'Environnement (LGE), Université de Bejaia. L'élaboration des poudres a été effectuée au Laboratoire pédagogique de Physique atomique et nucléaire du département de Physique. La liste des produits chimiques utilisés pour la synthèse de nos échantillons est présentée dans le Tableau II-1.

#### II-1-2 Verrerie utilisée

La verrerie utilisée inclut principalement :

- Des pipettes.
- Des béchers.
- Des tubes à essai.
- Des fioles.

**Tableau II-1** : Liste des produits chimiques utilisés.

Produit	Formule chimique	Masse molaire	Densité	Etat
TEOS	$\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4$	208.32	0.98	Liquide
Ethanol Absolu	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	46	0.79	Liquide
Méthanol	$\text{CH}_4\text{O}$	32	0.76	Liquide
Eau bi-distillée	$\text{H}_2\text{O}$	18	1	Liquide
Thiourée	$\text{SC}(\text{NH}_2)_2$	76		Poudre
Nitrate de Zinhexahydraté	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	297.48		Poudre
Nitrate de Cuivre Tetra-hydraté	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	241.60		Poudre
Acide Chlorhydrique (36% masse)	$\text{HCl}$	36.46	1.18	Liquide

### II-1-3 Autres accessoires utilisés

Les autres accessoires utilisés pour la synthèse sont :

- Barreaux magnétique pour l'agitation de solutions.
- Deux agitateurs magnétiques chauffants.
- Une microbalance à 0.0001 g pour la pesée.
- Un bain-marie avec régulation de température à 0,1°C.
- Un four pour le traitement thermique.
- Six creusets en porcelaine 50 ml.

### II-1-4 Lavage de la verrerie

L'étape de nettoyage de la verrerie est déterminante pour assurer la reproductibilité des expériences. Toute trace de composé organique, ions ou germe métallique doit être éliminée.

La verrerie a été nettoyée avec un détergent liquide puis rincée avec de l'eau. Un rinçage final à l'eau bi-distillée puis à l'éthanol termine la phase de lavage de la verrerie. Le séchage s'est effectué à l'air dans une hôte ou forcé dans une étuve. Ces étapes sont répétées à chaque réutilisation de la verrerie.

### II-1-5 Préparation des solutions primaires

Pour la synthèse des nanoparticules de ZnS dans la silice avec le procédé sol-gel, nous avons d'abord préparé une solution d'acide chlorhydrique (HCl) 2M à partir d'une solution HCl concentrée à 36 % en masse et de densité 1,18. Nous avons alors préparé environ 29,2 ml de HCl 2M par addition de 5 ml d'HCl concentré (36% en masse) à 24,2 ml d'eau bi-distillée. Ensuite, quatre solutions primaires (A), (B), (C) et (D) ont été préparées comme suit :

- **Solution primaire (A)**

Cette solution contient le précurseur de la silice. Elle est obtenue par dissolution du TEOS dans l'alcool parent (éthanol). En utilisant deux pipettes, on verse dans

un bécher 52 ml de TEOS puis 75ml d'éthanol comme solvant. Cette solution est maintenue sous agitation à température ambiante et à vitesse constante pendant 30 minutes. On verse cette solution dans une fiole (A).

- **Solution primaire (B)**

La solution primaire (B) sert à l'hydrolyse et à la catalyse du TEOS. Elle contient de l'eau bi-distillée, de l'éthanol et de l'acide chlorhydrique. Une solution de volume final de 54ml est préparée à partir de 37,5ml d'éthanol, de 15 ml d'eau bi-distillée et de 1,5 ml d'acide chlorhydrique (2M). Cette solution est agitée, sans chauffage, pendant 30 minutes. Elle est ensuite mise dans une fiole (B).

- **Solution primaire (C)**

Cette solution contient les précurseurs de Zn et S. Dans un bécher, on dissout 20,775g de nitrate de zinc hexa-hydraté et 10,65g de thiourée dans 75ml de méthanol et 7,5 ml d'eau bi-distillée. Sous agitation magnétique pendant 3 heures et avec une vitesse constante sans chauffage, la solution devient transparente et homogène. La solution est ensuite mise dans une fiole (C). Le rapport molaire  $[S] / [Zn] = 2$ .

- **Solution primaire (D)**

Cette solution contient le précurseur de Cu. Dans un bécher de 100ml, on dissout 0,21g de nitrate de cuivre Tetra-hydraté dans 30ml de méthanol et 22,5ml d'éthanol. Sous agitation magnétique pendant 3 heures avec une vitesse constante sans chauffage, la solution devient alors transparente et homogène. Cette solution a été versée dans une fiole (D).

## II-1-6 Synthèse des nanoparticules de ZnS dopées au Cu dans la silice,

### Préparation des solutions finales

- **Silice/ZnS non dopé (0% Cu)**

En utilisant des pipettes, on verse successivement dans un bécher 16,9 ml de solution primaire (A), 7,2ml de solution primaire (B) et 11ml de solution primaire (C). On complète à 50ml avec de l'éthanol (15ml). La solution finale obtenue est transparente.

La solution finale a été versée dans deux tubes à essais.

- **Silice/ZnS dopé à 0,2% de Cu**

En utilisant des pipettes, on verse dans un bécher 16,9 ml de solution primaire (A), 7,2ml de solution primaire (B), 11ml de solution primaire (C) et 1.1ml de solution primaire(D). On complète à 50ml avec l'éthanol. La solution obtenue est transparente.

La solution transparente et homogène a été ensuite versée dans deux tubes à essais.

- **Silice/ZnS dopé à 0,5% de Cu**

A l'aide de pipettes, on verse successivement dans un bécher 16,9 ml de solution primaire (A), 7,2ml de solution primaire (B), 11ml de solution primaire (C) et 2,8ml de solution primaire (D). On complète à 50ml avec de l'éthanol. La solution obtenue est transparente.

La solution transparente et homogène a été versée dans deux tubes à essais.

- **Silice/ZnS dopé à 1% de Cu**

En utilisant des pipettes, on verse successivement dans un bécher 16,9 ml de solution primaire (A), 7,2ml de solution primaire (B), 11ml de solution primaire (C) et 5.6ml de solution primaire (D). La solution obtenue est complétée à 50ml avec de l'éthanol. La solution obtenue est transparente.

Elle a été versée dans deux tubes à essais.

- **Silice/ZnS dopé à 1,5% de Cu**

On verse successivement dans un bécher 16,9 ml de solution primaire(A), 7,2ml de solution primaire (B), 11ml de solution primaire (C) et 8.4ml de solution primaire(D). Cette solution a été ensuite complétée à 50ml avec de l'éthanol. La solution obtenue est transparente.

Elle a été finalement versée dans deux tubes à essais.

- **Silice dopée à 1% de Cu**

Dans ce cas, la solution primaire (C) contenant les précurseurs de Zn et S n'a pas été utilisée. A l'aide de pipettes, on verse successivement dans un bécher de 100ml 16,9ml de solution primaire (A), 7,2ml de solution primaire (B), 2,8ml de solution primaire (D) et 1ml d'eau bi-distillée. On complète ensuite à 50ml avec de l'éthanol. Sous agitation magnétique, la solution obtenue est transparente et homogène. Cette solution finale a été versée dans deux tubes à essais.

La figure II-1 montre les douze tubes de solutions finales obtenues. Celles-ci sont transparentes et homogènes.



**Figure II-1** : Photographie des tubes de solutions obtenues.

### II-1-7 Gélification

Le processus de gélification est le processus le plus long de notre travail de laboratoire en raison du pH faible des solutions. A température ambiante, ce processus peut prendre plusieurs mois. Pour une gélification thermique forcée, on a donc mis les échantillons dans un bain marie comme présenté dans la figure II-2, à des températures allant de 40 à 60 °C pendant environ quinze jours en prenant le soin d'ouvrir les bouchons des tubes à essais pour l'évaporation des solvants (eau et alcools).

Après ce traitement, les solutions sont devenues des gels transparents, comme présenté sur la figure II-3.



**Figure II-2:** Photographies des solutions dans le bain-marie.



**Figure II-3 :** Photographie des tubes de solutions après gélification.

### II-1-8 Vieillissement et séchage

Une fois les solutions gélifiées, un séchage forcé (pendant 4 jours) dans une étuve à 40°C et un broyage sont effectués pour obtenir des poudres blanches comme représenté dans la figure II-4. La couleur des poudres obtenues est blanche pour tous les échantillons sauf pour le cas de de la silice dopée au cuivre qui manifeste une coloration de nuance bleu (Azurin). Cette dernière est apparue lors du séchage et elle est probablement due à la formation de CuO.

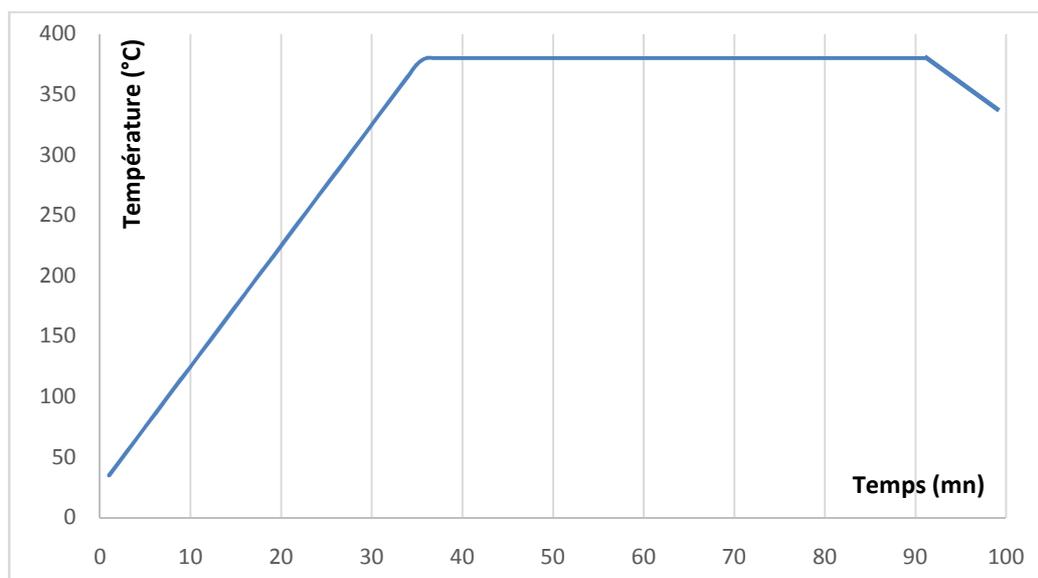


**Figure II-4 :** Photographie de la poudre obtenue après le séchage et le broyage.

### II-1-9 Le traitement thermique

La formation des nanoparticules de ZnS se produit lors du traitement thermique avec la décomposition thermique du précurseur de soufre (thiourée) et la réaction chimique avec le zinc.

Les poudres placées dans des creusets en céramique ont été introduites dans un four. Le cycle thermique (sous air) est composé d'une pente de température de 10°C/min, d'un plateau d'une durée de 60 mn à 380°C et d'un refroidissement lent comme présenté dans le graphe de la figure II-5 suivante.



**Figure II-5 :** Courbe de l'augmentation de la température du four en fonction du temps.

Les poudres récupérées après le traitement thermique, juste avant de passer à la phase de caractérisation, sont présentées dans la figure II-6 suivante.

La poudre de silice dopée au cuivre manifeste une coloration clair de la nuance de bleu (Azurin) par-rapport au cas d'avant traitement thermique ; ce qui indique une augmentation de formation de CuO. Pour les cas des autres poudres, on a constaté la présence de colorations marron de différentes nuances en fonction de leur dopage de cuivre. Plus le dopage est grand, plus la nuance est plus foncée.



**Figure II-6:** Photographie des poudres obtenues après le traitement thermique.

## II-2 Techniques de caractérisation

Pour analyser les propriétés structurales et optiques des poudres, nous avons utilisé respectivement les techniques de diffraction des rayons X (DRX) et d'absorption infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).

### II-2-1 Diffraction des rayons X (DRX)

La méthode de diffraction des rayons X par les poudres fut introduite en 1916 par Debye et Scherrer [1]. Cette méthode a permis d'ouvrir un nouvel horizon dans le domaine des sciences des matériaux avec les nouveaux avantages offerts par cette nouvelle technique (précision de la structure, mesure des paramètres de maille, taille des cristallites et contraintes).

### II-2-1-1 Principe de fonctionnement

La technique DRX est basée sur la diffraction d'un faisceau de rayons X monochromatique de manière constructive (c'est-à-dire que la différence de marche des ondes diffusées est égale à un nombre entier de longueurs d'onde) par les plans réticulaires d'un matériau cristallin.

Cette méthode consiste en l'envoi d'un faisceau de rayons X de longueur d'onde  $\lambda$  sous un angle  $\theta$  sur la surface d'un cristal (qui contient un ensemble de plans (hkl)). Pour une famille de plans (hkl) donnée, on obtient un faisceau diffracté, comme représenté dans la figure II-7, lorsque la condition de Bragg est satisfaite [2]:

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda \quad (\text{II-1})$$

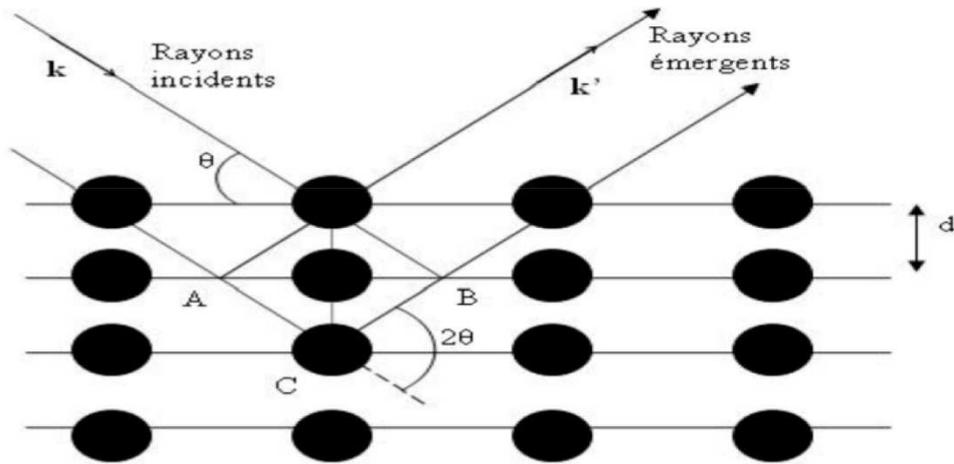
Où :

-n est un entier appelé ordre de diffraction.

- $\theta$  est l'angle formé entre le faisceau incident et la famille de plans (hkl) ou angle de Bragg.

- $\lambda$  est la longueur d'onde des rayons X incidents.

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



**Figure II-7:** Schéma de diffraction des rayons X par une famille de plans (hkl),  $\theta$  est l'angle de Bragg [3].

La figure II-8 représente la photographie de l'appareil DRX utilisé pour l'analyse structurale des échantillons.



**Figure II-8:** Photographie du diffractomètre utilisé.

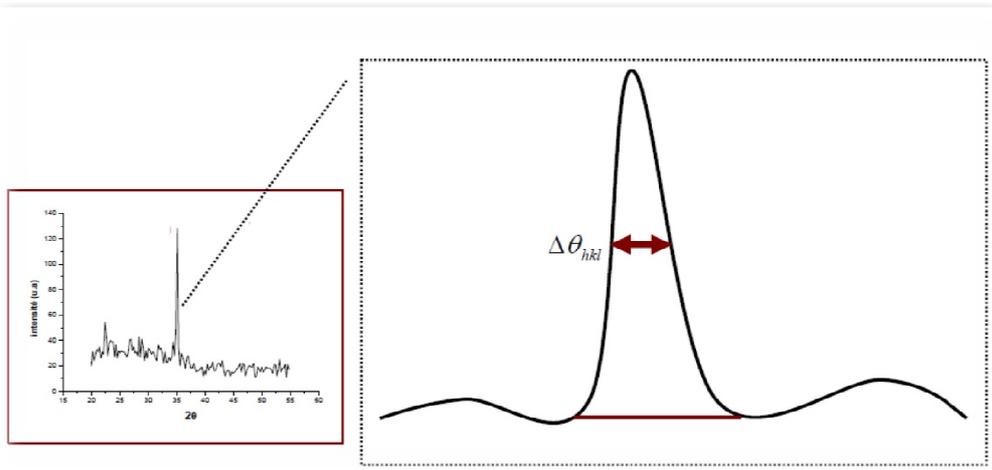
### II-2-1-2 Détermination de la taille des cristallites

Lorsque la taille des grains est nettement inférieure au micron, le nombre de plans cohérents participant à une réflexion (hkl) devient suffisamment petit pour qu'il y ait un relâchement des conditions de diffraction. Ceci provoque un élargissement des raies du diagramme de diffraction (figure II-7). Pour une orientation aléatoire, la taille moyenne 'L' des grains est alors donnée par la formule de Laue-Scherrer [4] :

$$L = \frac{0.9\lambda}{\Delta(2\theta)\cos\theta} \quad (\text{II-2})$$

Où :

- $\theta$  est l'angle de diffraction de Bragg.
- $\Delta(2\theta)$  est la largeur à mi-hauteur de la raie de diffraction comme représenté dans la figure II-9.
- $\lambda$  est la longueur d'onde du faisceau des rayons X incidents.
- L est la taille moyenne des cristallites.



**Figure II-9:** Illustration montrant la définition de  $\theta$  à partir de la courbe de diffraction des rayons X [1].

## II-2-2 La spectroscopie d'absorption infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) [5,6]

La spectroscopie infrarouge est une technique d'analyse rapide et non destructive utilisée en analyse chimique. Elle permet, via la détection de vibrations caractéristiques, d'identifier les fonctions chimiques des molécules présentes dans les matériaux analysés. Ces derniers peuvent être sous forme solide, liquide ou gazeuse. Cette technique repose sur l'absorption (ou la réflexion) par l'échantillon de radiations électromagnétiques infrarouges comprises entre 1 et 50  $\mu\text{m}$ . Cette bande spectrale est divisée en proche infrarouge (de 1 à 2.5  $\mu\text{m}$ ) et en moyen infrarouge (de 2.5 à 50  $\mu\text{m}$ ). Le moyen infrarouge est utilisé pour identifier des molécules organiques dont il permet de garder une sorte d'empreinte digitale.

Lorsque le rayonnement infrarouge passe à travers la substance, les énergies des photons infrarouges sont suffisantes pour provoquer des rotations et des vibrations (élongation ou déformation) de la molécule et des groupes chimiques mis en jeu autour de leurs positions d'équilibre. Selon la longueur d'onde de la radiation incidente, certains photons infrarouges seront effectivement absorbés par la molécule provoquant la vibration de certains groupes caractéristiques et d'autres seront simplement transmis.

Toutes les vibrations ne donnent pas lieu à une absorption. Cela va dépendre aussi de la géométrie de la molécule et en particulier de sa symétrie. Pour une géométrie donnée, on peut déterminer les modes de vibration actifs en infrarouge grâce à la théorie des groupes. La position de ces bandes d'absorption va dépendre en particulier de la différence d'électronégativité des atomes et de leur masse. Par conséquent, à un matériau de composition chimique et de structure donnée, va correspondre un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques permettant d'identifier le matériau. On compare l'intensité  $I$  du

rayonnement transmis par l'échantillon étudié à l'intensité du rayonnement incident  $I_0$  à différentes longueurs d'onde dans le domaine infrarouge. On obtient ainsi un spectre d'absorption qui donne la transmittance  $T$  ou l'absorbance  $A$ . Ces quantités sont définies respectivement par :

$$T = I/I_0 \quad (\text{II.3})$$

$$A = -\text{Log}_{10}\left(\frac{I}{I_0}\right) \quad (\text{II.4})$$

Où  $I$  et  $I_0$  sont respectivement les intensités transmise et incidente.

L'absorbance  $A$  et la transmittance  $T$  sont généralement données en fonction du nombre d'onde (inverse de la longueur d'onde).

Etant donné le nombre et la complexité des bandes d'absorption, le spectre infrarouge d'une molécule donnée est caractéristique de celle-ci et peut donc être utilisé pour l'identifier. Ceci peut se faire en consultant des tables de correspondance ou par comparaison avec des spectres de référence enregistrés dans une 'spectrothèque'. Ainsi, lors d'études comparatives de deux substances, des spectres infrarouges identiques indiquent des substances identiques.

La figure II-10 présente le principe de fonctionnement de la technique FTIR. Une photographie de l'appareil FTIR utilisé pour l'analyse de nos échantillons est donnée dans la figure II-11.

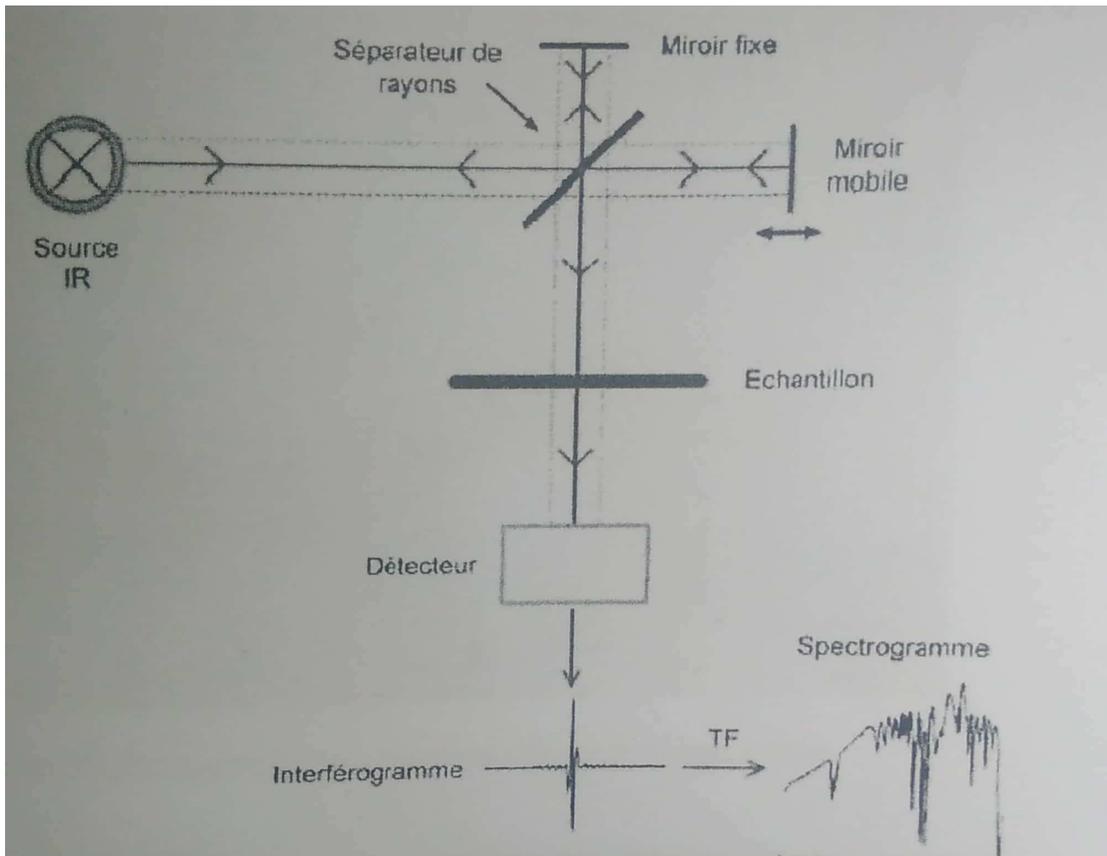


Figure II-10 : Schéma de principe de la technique FTIR [7].



Figure II-11 : Photographie du spectromètre FTIR utilisé.

## Références

[1] Benamra Habiba, “Effet de la température du substrat et de la molarité sur les propriétés des couches minces de sulfure de zinc déposées par spray ultrasonique”, Mémoire de Magister, Université Mohamed Kheider-Biskra, 2013.

[2] Pierre Gravereau, “Introduction à la pratique de la diffraction des rayons X par les poudres, Diffraction des rayons X par les poudres”, Université de Bordeaux, France 2011, pp.209. <cel-00671294>.

[3] Souad Chemache et Radia Slimani, “Elaboration par CBD en milieu basique de couches minces de ZnS dopés avec le Lanthane et l’Erbium”, Mémoire de Master, Université A. Mira-Bejaia, 2017.

[4] Aksas Ali, “Elaboration des nano-cristaux semi-conducteurs et étude de leur propriétés structurales et optiques”, Thèse de Doctorat, Université A. Mira-Bejaia, 2011.

[5]<https://www.lpc-expert.fr/instrumentation/84-spectrometre-infrarouge-a-transformee-de-fourier>

[6]<https://docplayer.fr/16219059-Spectroscopie-infrarouge-a-transformee-de-fourier-irtf.html>.

**CHAPITRE III**  
**CARACTERISATION STRUCTURALE ET OPTIQUE DES**  
**NANOPARTICULES DE ZnS DOPEES AU CUIVRE**

### III- Caractérisation structurale et optique des nanoparticules de ZnS dopées au cuivre

Ce chapitre est consacré aux caractérisations structurale et optique des nano-composites de ZnS/Silice et au calcul de la taille des cristallites de ZnS obtenues. La préparation des nano-composites obtenues à base de ZnS dopé au cuivre dans la silice est réalisée par la méthode ‘Sol-dopage’ décrite au chapitre I.

#### III-1 Caractérisation structurale par DRX des nanoparticules de ZnS dopées au cuivre et insérées dans la silice

##### III-1-1 Caractérisation par DRX

La caractérisation des nano-composites a été réalisée par diffraction des rayons X. La DRX a été enregistrée avec un diffractomètre de marque Rigaku Miniflex dont les rayons X proviennent de la raie  $K\alpha$  du Cuivre. La poudre récupérée est séchée sur une lame de verre pour l’analyse par rayons X comme présenté sur la photographie de la figure III-1.

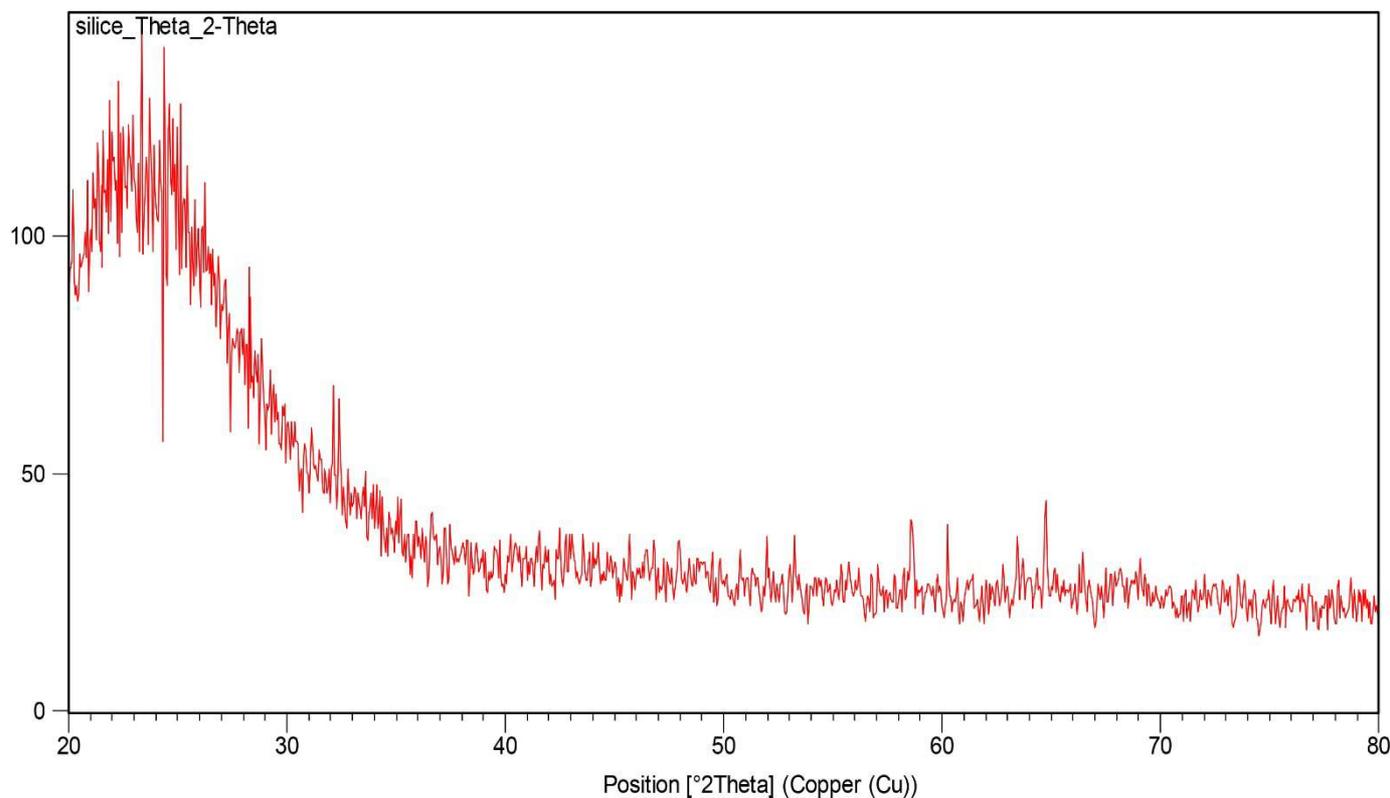


**Figure III-1** : Séchage des poudres des nano-composites sur des lames de verre.

La DRX reste la méthode la plus efficace pour l'étude des structures et la détermination des phases. L'indexation des différents pics sur le spectre de DRX enregistré se fait en comparant les positions  $2\theta$  et les intensités relatives observées avec les valeurs des composés standards dans une base de données [1]. Cette technique sert aussi à la détermination des tailles des cristallites et des micro-contraintes à l'aide des caractéristiques des pics enregistrés en utilisant les formules de Scherrer et Williamson-Hall [2].

#### III-1-2 Identification des phases

Le spectre de diffraction dans l'intervalle  $2\theta$  allant de  $20^\circ$  à  $80^\circ$  est présenté sur la figure III-2 pour la poudre de silice dopée au cuivre sans ZnS. Ce dernier est caractérisé par la présence d'un pic large entre  $25^\circ$  et  $30^\circ$  (hallo) dû à la structure amorphe de la silice [4].

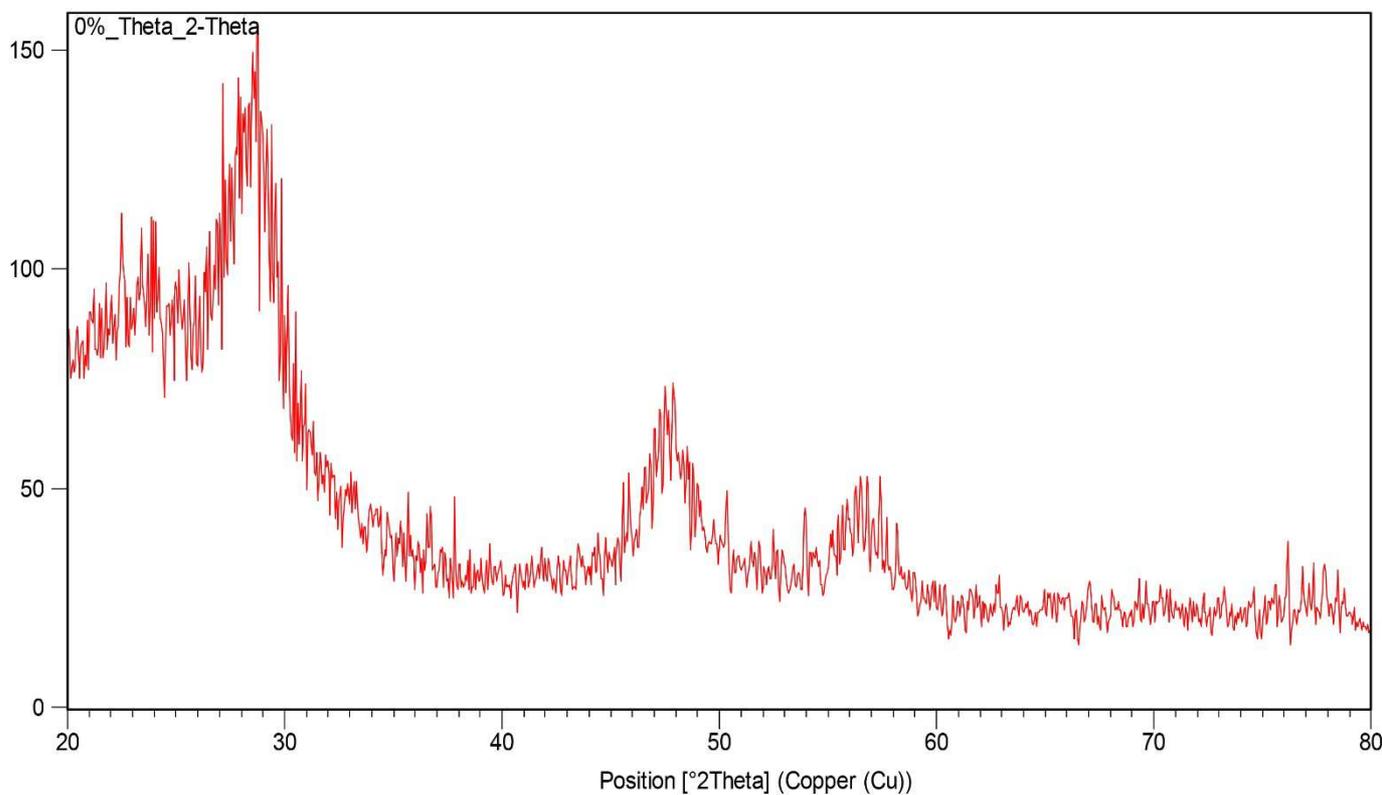


**Figure III-2** : Spectre DRX de la poudre de silice dopée à 1 % Cu sans ZnS.

### CHAPITRE III : CARACTERISATION DES NANOPARTICULES DE ZnS DOPEES AU CUIVRE

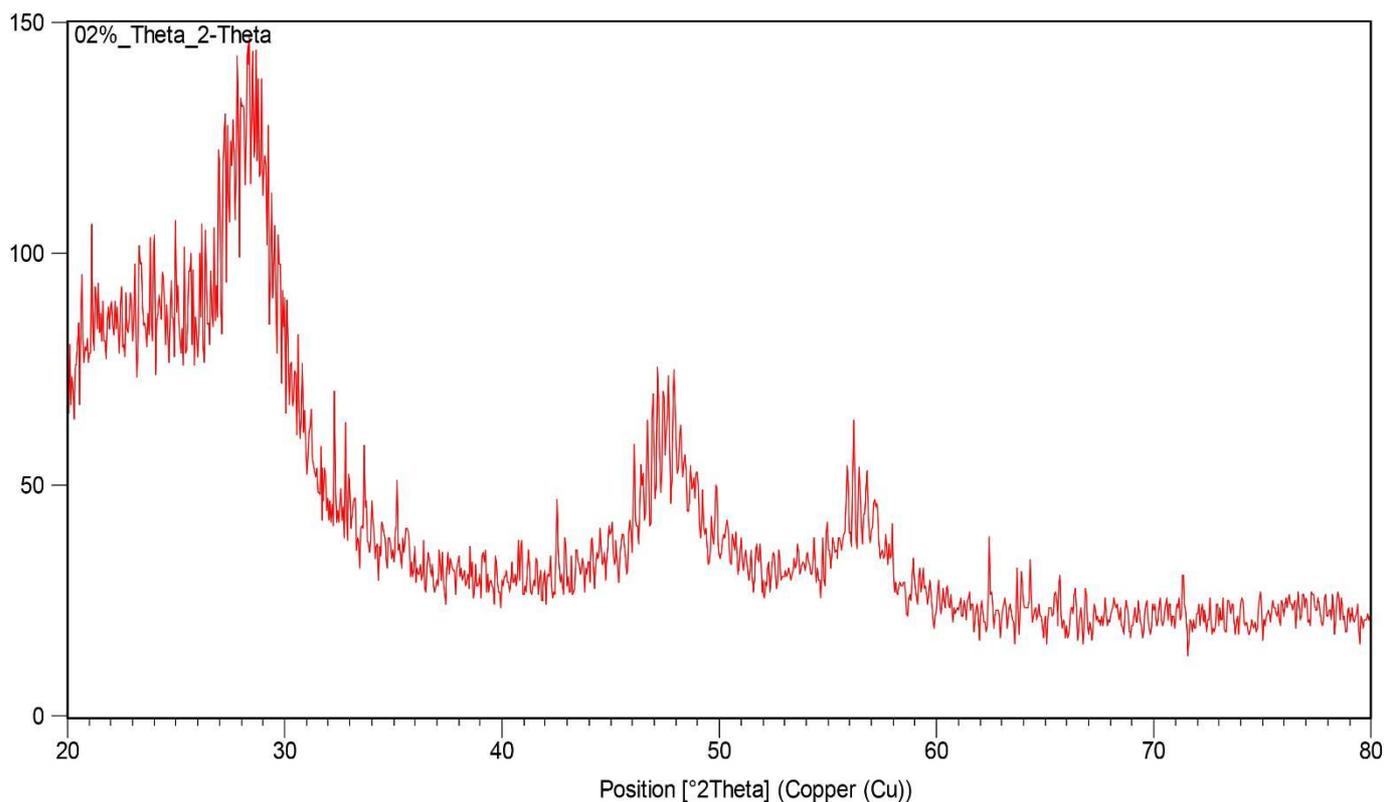
Les spectres de diffraction, dans l'intervalle  $2\theta$  de  $20^\circ$  à  $80^\circ$ , sont présentés sur les figures III-3, III-4, III-5, III-6 et III-7 pour les poudres de silice dopées au ZnS et cuivre. Sur toutes ces figures, on constate la présence du pic large (hallo) dû à la silice autour de  $25^\circ$  ainsi que la présence de trois raies caractéristiques de ZnS situées aux angles de diffraction deux thêta proches des valeurs  $28,376^\circ$ ,  $47,644^\circ$  et  $56,386^\circ$ . Ces raies correspondent respectivement aux réflexions (111), (220) et (311) de la structure cubique de ZnS [5,6].

Le Tableau III-1 est un extrait de la fiche correspondant à la structure cubique de ZnS dans la base de données du logiciel utilisé.

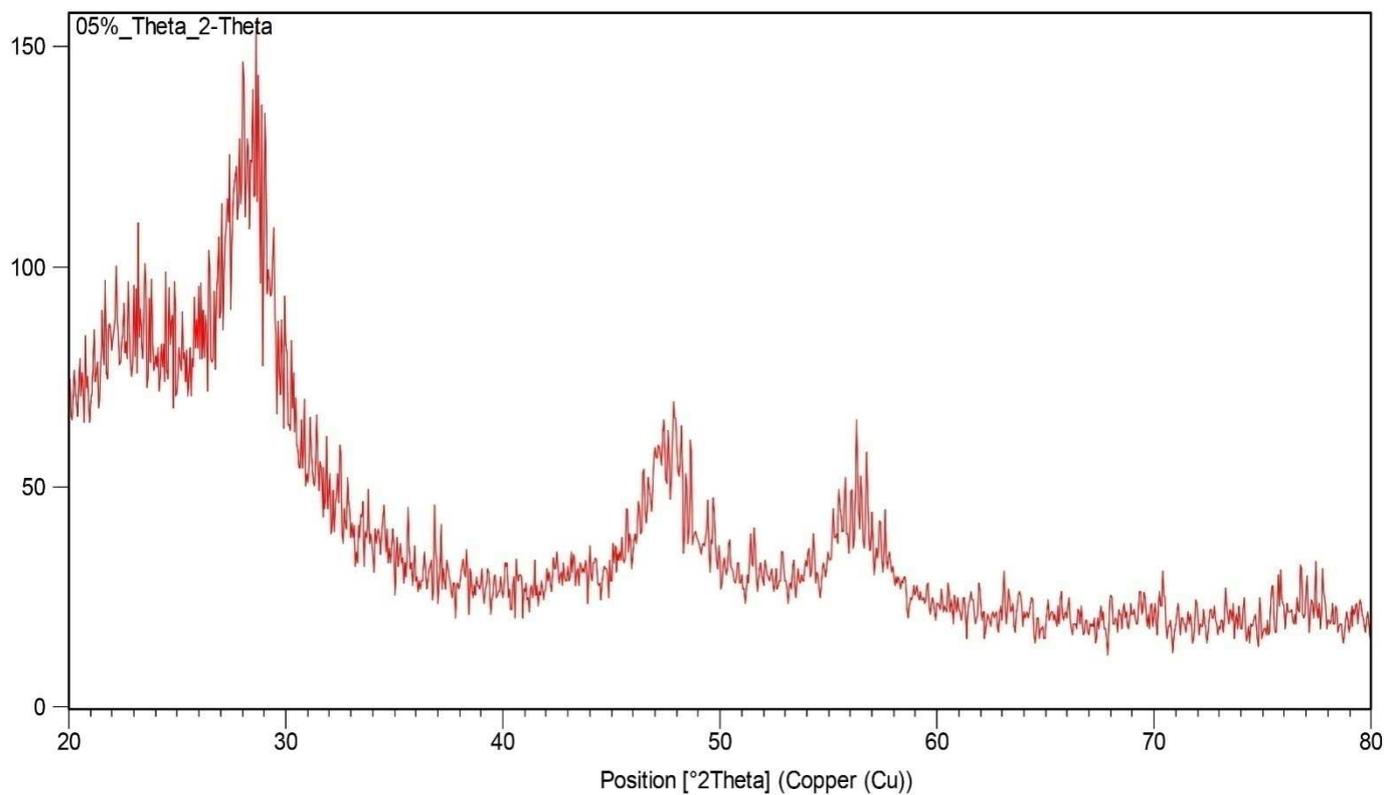


**Figure III-3** : Spectre DRX de la poudre de silice/ZnS non dopée au cuivre.

### CHAPITRE III : CARACTERISATION DES NANOPARTICULES DE ZnS DOPEES AU CUIVRE

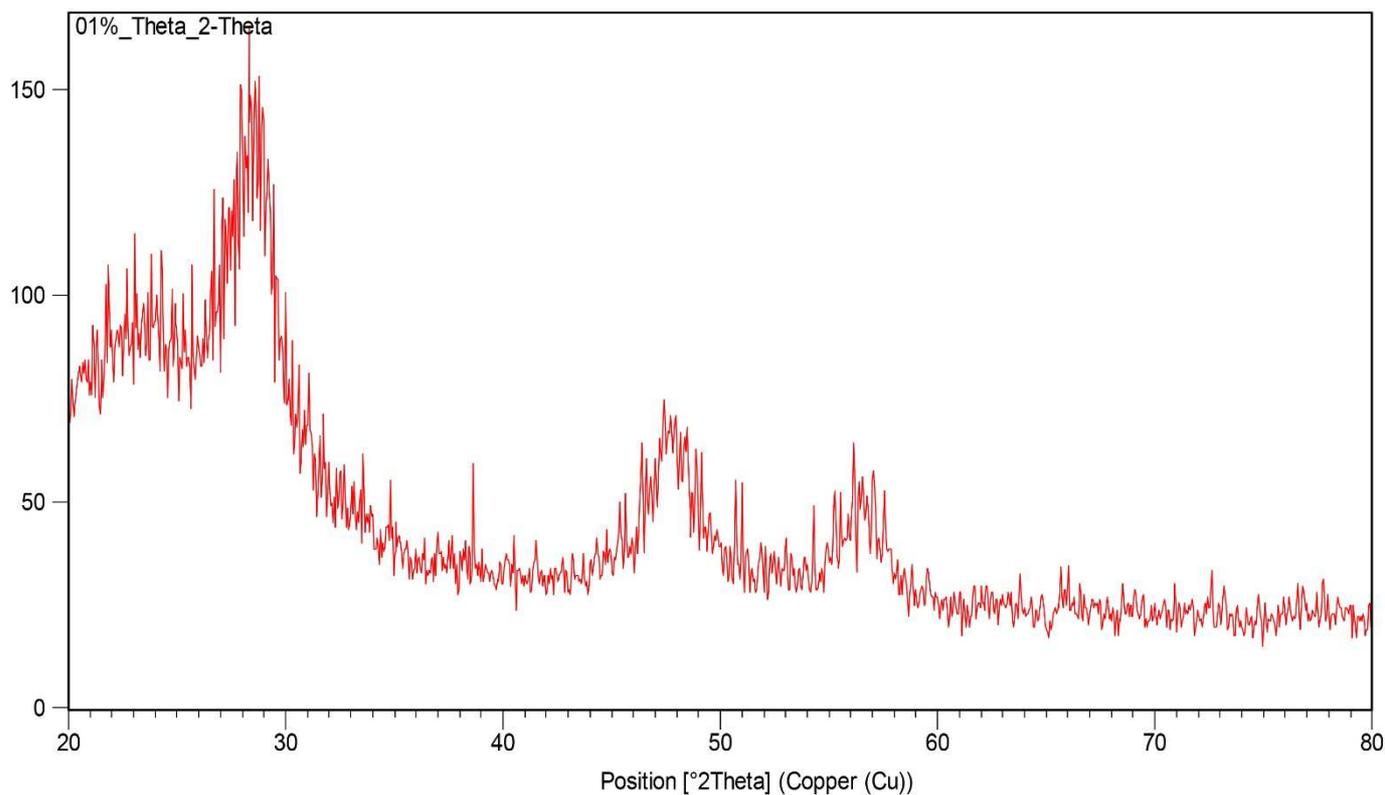


**Figure III-4** : Spectre DRX de la poudre de silice/ZnS dopée à 0.2 % Cu.

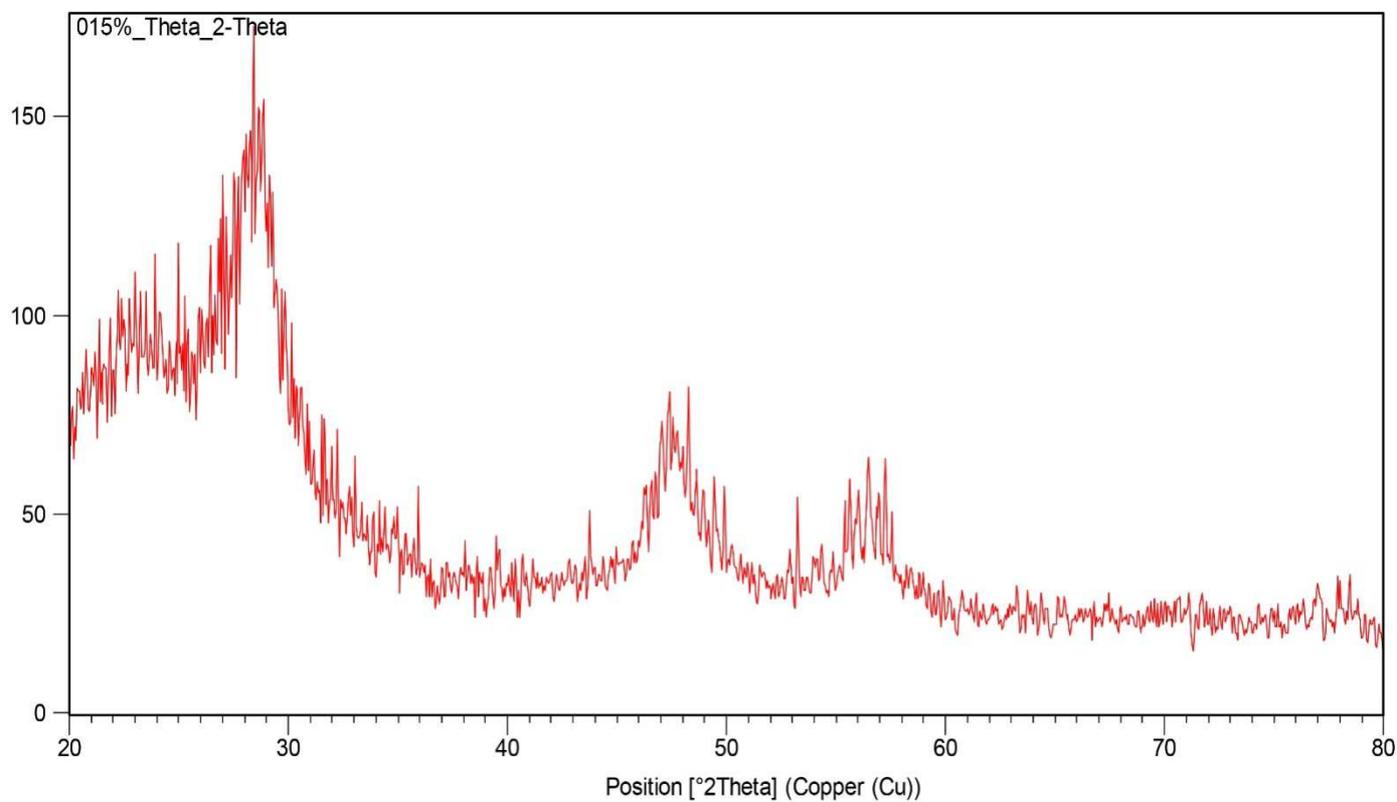


**Figure III-5** : Spectre DRX de la poudre de silice/ZnS dopée à 0.5% Cu.

### CHAPITRE III : CARACTERISATION DES NANOPARTICULES DE ZnS DOPEES AU CUIVRE



**Figure III-6 :** Spectre DRX de la poudre de silice/ZnS dopée à 1% Cu.



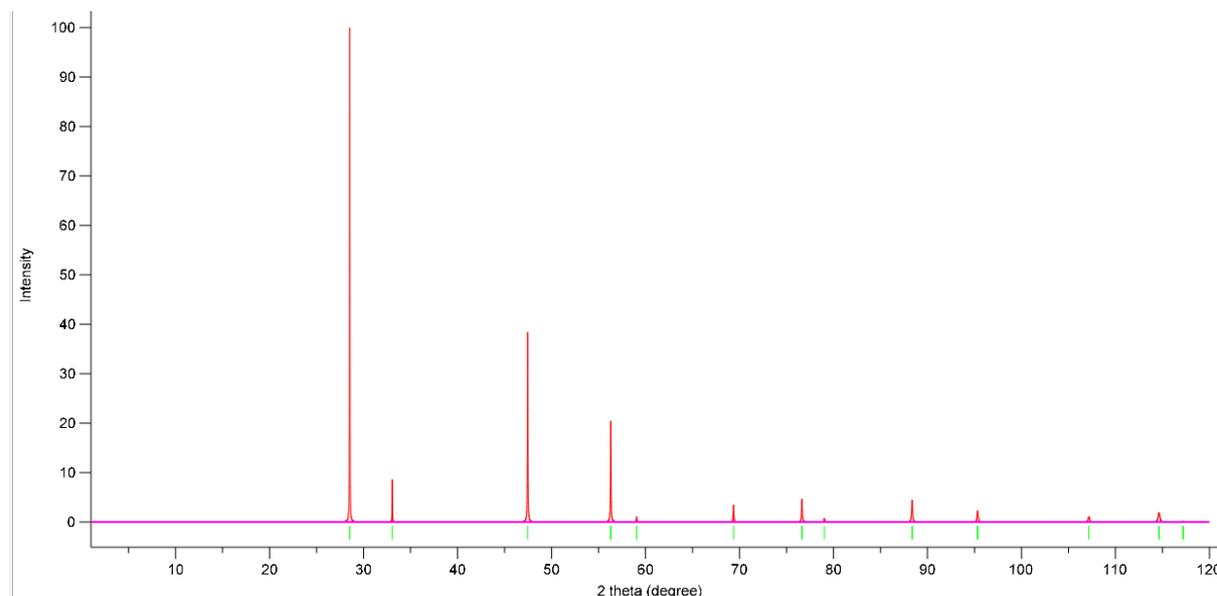
**Figure III-7 :** Spectre DRX de la poudre de silice/ZnS dopée à 1.5% Cu.

**Tableau III-1** : Liste des pics de la structure cubique du ZnS massif [7].

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	1	1	1	3,12289	28,560	100,0
2	0	2	0	2,70450	33,096	9,5
3	0	2	2	1,91237	47,506	58,9
4	1	3	1	1,63087	56,370	37,1
5	2	2	2	1,56144	59,119	2,2
6	0	4	0	1,35225	69,451	8,1
7	1	3	3	1,24091	76,742	12,9
8	0	4	2	1,20949	79,119	2,1
9	2	4	2	1,10411	88,480	15,6

### III-1-3 Le spectre DRX théorique et les pics caractéristiques du sulfure de zinc massif

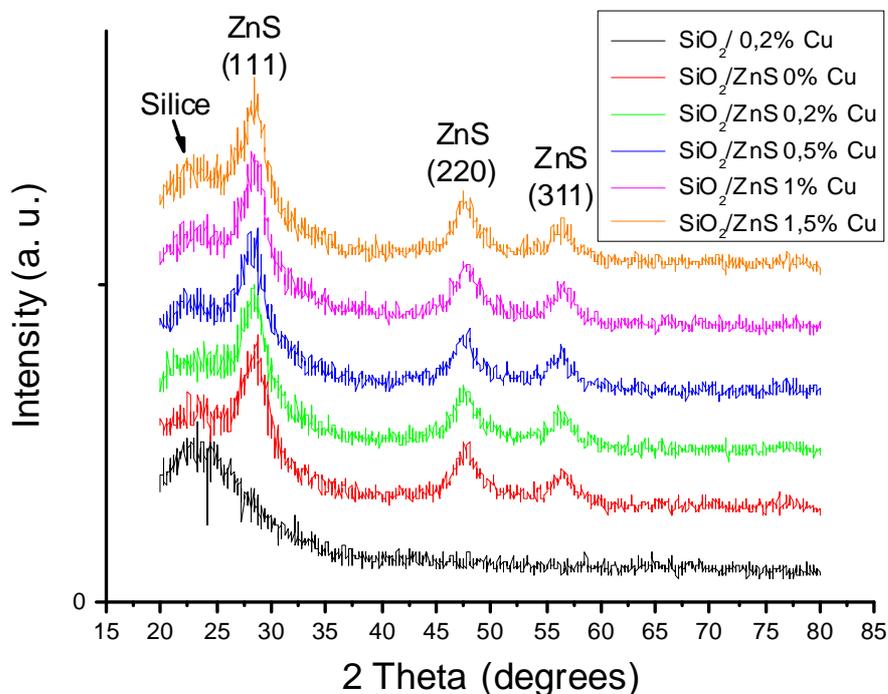
A l'aide du logiciel vista et la base de données en ligne COD dont j'ai obtenu le fichier 1100043.cif [3] qui correspond au sulfure de zinc, nous avons obtenu le spectre théorique DRX de ZnS comme présenté dans la figure III-8 :



**Figure III-8** : Présentation du spectre théorique de ZnS cristallisé dans la structure blende.

### III-1-4 Présentation des spectres DRX

Les spectres DRX de tous les échantillons sont présentés sur la figure III-9



**Figure III-9** : Spectres DRX de tous les échantillons.

La largeur des pics de ZnS est un indice de la taille nanométrique des cristallites de ZnS. Le traitement thermique est à l'origine de la formation de ZnS qui est indiquée par un changement de couleur des poudres. Cette formation est le résultat de la décomposition de la thiourée (provenance de Soufre) qui a permis de libérer le soufre pour permettre la formation de la liaison covalente Zn-S.

Au cours du traitement thermique, la croissance de ZnS a eu lieu avec une densification de la silice et l'évaporation des solvants piégés. On obtient alors une matrice de silice amorphe relativement pure co-dopée par des cristallites de ZnS et différents pourcentages de cuivre.

### III-1-5 Détermination des distances interatomiques

La loi de Bragg (citée dans le paragraphe II-2-1-1) nous permet de remonter à la distance interatomique  $d$ . Les Tableaux (III-2, III-3, III-4, III-5, III-6) ci-dessous nous donnent les résultats de calcul de  $d$ .

**Tableau III-2 :** Positions des pics, largeurs à mi-hauteur et distances inter-plans pour la poudre silice/ZnS non dopée au Cu.

Pics	$2\theta(^{\circ})$	$d(\text{Å})$
1. ZnS (111)	28.5637	3.12251
2. ZnS (220)	47.6403	1.90731
3. ZnS (311)	56.3966	1.63018

**Tableau III-3 :** Positions des pics, largeurs à mi-hauteur et distances inter-plans pour la poudre silice/ZnS dopée à 0.2% Cu.

Pics	$2\theta(^{\circ})$	$d(\text{Å})$
1. ZnS (111)	28.2628	3.15506
2. ZnS (220)	47.7148	1.90451
3. ZnS (311)	56.3234	1.63212

**Tableau III-4 :** Positions des pics, largeurs à mi-hauteur et distances inter-plans pour la poudre silice/ZnS dopée à 0.5% Cu.

Pics	$2\theta(^{\circ})$	$d(\text{Å})$
1. ZnS (111)	28.2408	3.15748
2. ZnS (220)	47.5847	1.90941
3. ZnS (311)	56.2249	1.63475

**Tableau III-5 :** Positions des pics, largeurs à mi-hauteur et distances inter-plans pour la poudre silice/ZnS dopée à 1% Cu.

Pics	$2\theta(^{\circ})$	$d(\text{Å})$
1. ZnS (111)	28.4371	3.13613
2. ZnS (220)	47.7754	1.90223
3. ZnS (311)	56.3906	1.63034

**Tableau III-6 :** Positions des pics, largeurs à mi-hauteur et distances inter-plans pour la poudre silice/ZnS dopée à 1.5% Cu.

Pics	$2\theta(^{\circ})$	$d(\text{Å})$
1. ZnS (111)	28.4797	3.13369
2. ZnS (220)	47.5714	1.90991
3. ZnS (311)	56.4500	1.62872

D'après les Tableaux III-2, III-3, III-4, III-5 et III-6, on remarque que les positions des pics de ZnS et leurs largeurs sont influencées par le dopage au cuivre.

Ceci indique que la distance réticulaire ( $d$ ) change en fonction du dopage au Cu. Ceci est aussi valable pour le paramètre de maille  $a$  et la micro-contrainte.

### III-1-6 Détermination du paramètre de maille

Le paramètre de maille  $a$  est calculé à partir de la distance  $d$  entre deux plans consécutifs de la famille  $(hkl)$  en utilisant la formule suivante :

$$a = d\sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (\text{III-1})$$

Les résultats obtenus pour le pic le plus intense (111) sont donnés dans le Tableau III-7 pour les cinq échantillons. Ces paramètres de maille diffèrent de la valeur correspondant au ZnS massif (5,4150 Å).

**Tableau III-7 :** Estimation du paramètre de maille des cristallites de ZnS dopées au Cu à l'aide des distances interatomiques.

Taux de dopage %	Distance interatomique d (Å)	Paramètre de maille a (Å)
0	3.12251	5.4083
0.2	3.15506	5.4647
0.5	3.15748	5.4689
1	3.13613	5.4319
1.5	3.13369	5.4277

Comme indiqué dans le Tableau III-7, les paramètres de maille mesurés sont de 5,4083 Å (0% Cu), 5,4647 Å (0.2%Cu), 5,4689 Å(0.5%Cu), 5,4319Å (1%Cu) et 5,4277 Å (1.5% Cu). D'après ces valeurs, on remarque que les paramètres de maille des échantillons dopés au Cu restent globalement supérieurs à celui de l'échantillon non dopé. Un maximum du paramètre de maille a été obtenu pour le dopage à 0,5% Cu.

### III-1-7 Détermination de la taille des cristallites

Le traitement des spectres DRX a été effectué à l'aide du logiciel Highscore. Ce traitement nous a permis d'extraire les positions des différents pics et les largeurs à mi-hauteur. Les détails concernant les étapes du traitement sont donnés dans les références [1,2]. La valeur de la taille moyenne des cristallites de ZnS est obtenu en utilisant la position du pic le plus intense (111) et sa largeur à mi-hauteur.

Le diamètre moyen des cristallites de ZnS pour les cinq échantillons a été calculé en utilisant la formule de Scherrer (Citée dans le paragraphe II-2-1-2). Le Tableau III-8 ci-dessous donne les résultats du calcul.

**Tableau III-8** : Estimation de la taille moyenne des cristallites de ZnS dopées au Cu à l'aide de la formule de Scherrer dans le cas du pic (111).

Taux de dopage en Cu(%)	$\theta(^{\circ})$	$\Delta(2\theta)(^{\circ})$	$\Delta(2\theta)(\text{rad})$	L(nm)
0%	14.28185	1.57	0.0274	5.2081
0.2%	14.1314	1.92	0.0335	4.2667
0.5%	14.1204	1.92	0.0335	4.2676
1	14.21855	1.92	0.0335	4.2695
1.5	14.23985	1.92	0.0335	4.2699

Les tailles des cristallites obtenues sont 5.2081 nm (0% Cu) ,4.26678 nm (0.2%) ,4.2676 nm (0.5%), 4.2695 nm (1%) et 4.2699 nm (1.5%). D'après ces résultats, il y a une diminution de la taille en fonction de l'augmentation du dopage. Ceci est en contradiction avec le résultat obtenu pour la variation de la distance interatomique avec l'augmentation du taux de dopage. En effet, la formule de Scherrer ne tient pas compte de la contribution de la micro-contrainte à l'élargissement des raies de diffraction.

### III-1-8 Taille des cristallites et micro-contrainte, formule de Williamson-Hall [8]

La déformation induite dans les poudres due à une imperfection et à une distorsion cristalline a été calculée à l'aide de la formule suivante :

$$\varepsilon = \frac{\Delta(2\theta)}{4\tan(\theta)} \quad (\text{III-2})$$

$\varepsilon$  est la micro-contrainte.

$\theta$  est l'angle de diffraction.

$\Delta(2\theta)$  est la largeur à mi-hauteur.

La formule III-2 et la formule de Scherrer montrent que la largeur du pic varie respectivement en  $\frac{1}{D \cos \theta}$  et comme  $\varepsilon \tan \theta$ .

En supposant que la taille des cristallites et la micro-contrainte contribuent indépendamment l'une de l'autre à la largeur des pics, l'élargissement global d'une raie est la somme des deux contributions :

$$\Delta(2\theta) = \frac{0.9\lambda}{D \cos(\theta)} + 4\varepsilon \tan \theta \quad (\text{III-3})$$

En réarrangeant l'équation ci-dessus, on obtient l'équation suivante :

$$\Delta(2\theta) \cos(\theta) = \frac{0.9\lambda}{D} + 4\varepsilon \sin(\theta) \quad (\text{III-4})$$

A l'aide de l'équation (III-4), les tracés sont dessinés avec  $4\varepsilon \sin(\theta)$  sur l'axe des abscisses et  $\Delta(2\theta) \cos(\theta)$  sur l'axe des ordonnées. L'équation (III-4) se présente alors sous la forme :

$$Y = A + BX \quad (\text{III-5})$$

Avec  $Y = \Delta(2\theta) \cos(\theta)$ ,  $A = \frac{0.9\lambda}{D}$ ,  $B = \varepsilon$  et  $X = 4 \sin \theta$ .

La taille des cristallites est estimée à partir du point d'intersection du graphe avec l'axe des ordonnées, la micro-contrainte est estimée à partir de la pente B.

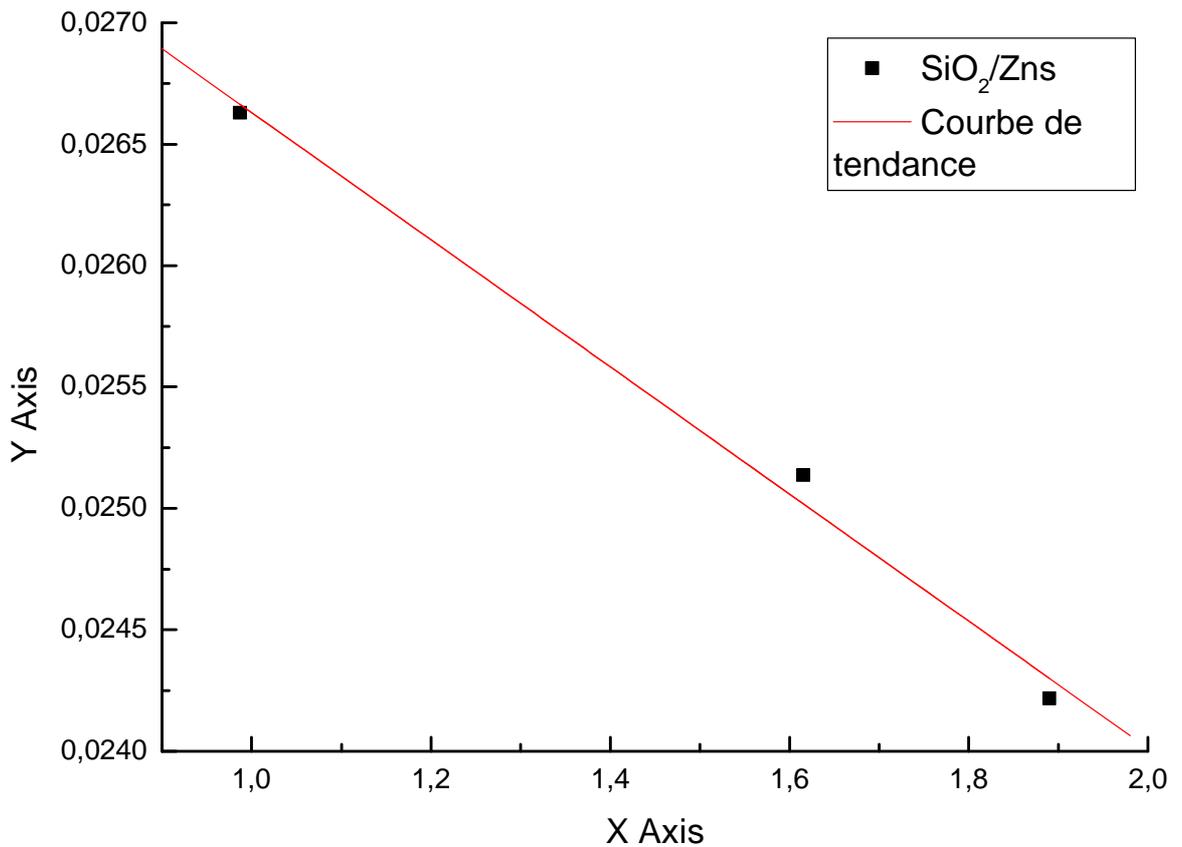
Les tableaux III-9, III-10, III-11, III-12, III-13 ainsi que les figures III-10, III-11, III-12, III-13 et III-14 présentent les résultats de calcul de X et Y pour les cinq échantillons.

**Tableau III-9 :** Valeurs des paramètres ''  $\Delta(2\theta)\cos(\theta)$ '' et ''  $4\sin(\theta)$ '' pour la poudre SiO<sub>2</sub>/ZnS/0%Cu.

(hkl)	$\theta_{hkl}$	$\Delta(2\theta)$ (rad)	X	Y
(111)	14.2818	0.02747	0.98676	0.02662
(220)	23.8201	0.02747	1.61546	0.02513
(311)	28.1983	0.02747	1.89009	0.02421

La courbe de tendance (Figure III-10), donnant ''  $\Delta(2\theta)\cos(\theta)$ '' en fonction de ''  $4\sin(\theta)$ '' pour la poudre SiO<sub>2</sub>/ZnS/0%Cu, est une droite qui ne passe pas par l'origine. Elle possède une fonction linéaire de la forme :

$$Y_{0\%} = 0.0292 - 0.0026X \quad (\text{III-6})$$



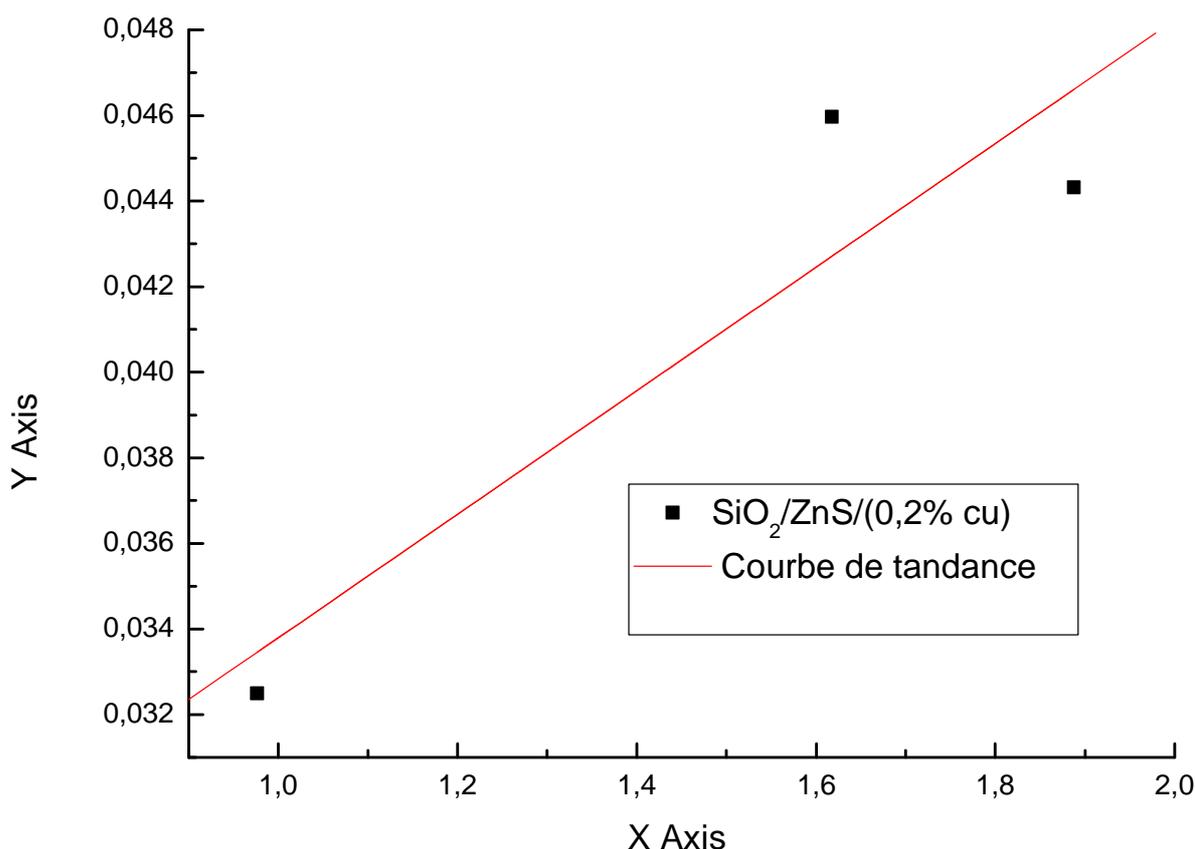
**Figure III-10 :** Courbe de tendance donnant ''  $\Delta(2\theta)\cos(\theta)$ '' en fonction de ''  $4\sin(\theta)$ '' pour la poudre SiO<sub>2</sub>/ZnS/0%Cu.

**Tableau III-10** : Valeurs des paramètres " $\Delta(2\theta)\cos(\theta)$ " et " $4\sin(\theta)$ " pour la poudre  $\text{SiO}_2/\text{ZnS}/0.2\%\text{Cu}$ .

(hkl)	$\theta_{hkl}$	$\Delta(2\theta)$	X	Y
(111)	14.1314	0.03351	0.97658	0.03249
(220)	23.8574	0.05026	1.61784	0.04597
(311)	28.1617	0.05026	1.88784	0.04431

La courbe de tendance (Figure III-11), donnant " $\Delta(2\theta)\cos(\theta)$ " en fonction de " $4\sin(\theta)$ " pour la poudre  $\text{SiO}_2/\text{ZnS}/0.2\%\text{Cu}$  est une droite qui ne passe pas par l'origine. Elle est de la forme:

$$Y_{0.2\%} = 0.0193 + 0.0144X \quad (\text{III-7})$$



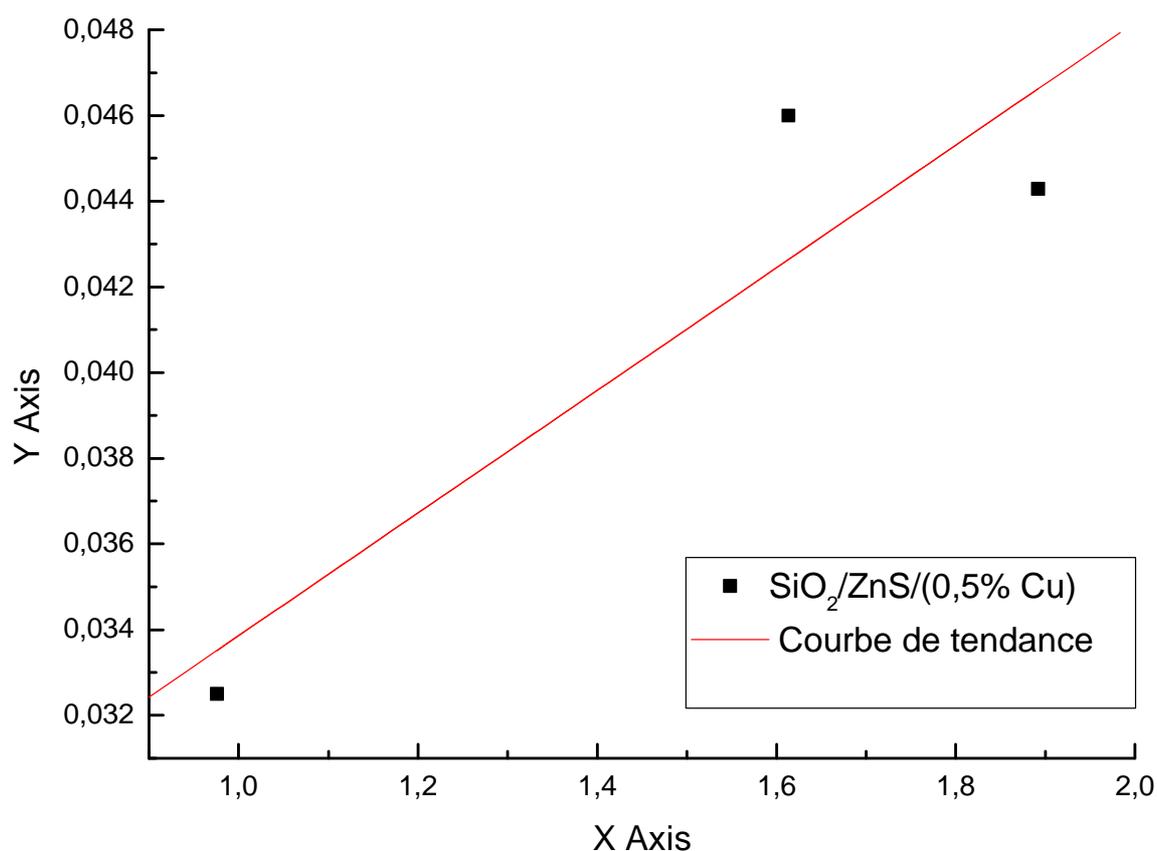
**Figure III-11** : Courbe de tendance donnant " $\Delta(2\theta)\cos(\theta)$ " en fonction de " $4\sin(\theta)$ " pour la poudre  $\text{SiO}_2/\text{ZnS}/0.2\%\text{Cu}$ .

**Tableau III-11** : Valeurs des paramètres " $\Delta(2\theta)\cos(\theta)$ " et " $4\sin(\theta)$ " pour la poudre  $\text{SiO}_2/\text{ZnS}/0.5\%\text{Cu}$ .

(hkl)	$\theta_{hkl}$	$\Delta(2\theta)$	X	Y
(111)	14.1204	0.03351	0.97584	0.03249
(220)	23.7923	0.05026	1.61369	0.04599
(311)	28.2249	0.05026	1.89173	0.04428

La courbe de tendance (Figure III-12), donnant " $\Delta(2\theta)\cos(\theta)$ " en fonction de " $4\sin(\theta)$ " pour la poudre  $\text{SiO}_2/\text{ZnS}/0.5\%\text{Cu}$  est une droite qui ne passe pas l'origine et qui est une fonction linéaire de la forme :

$$Y_{0.5\%} = 0.01955 + 0.0131X \quad (\text{III-8})$$



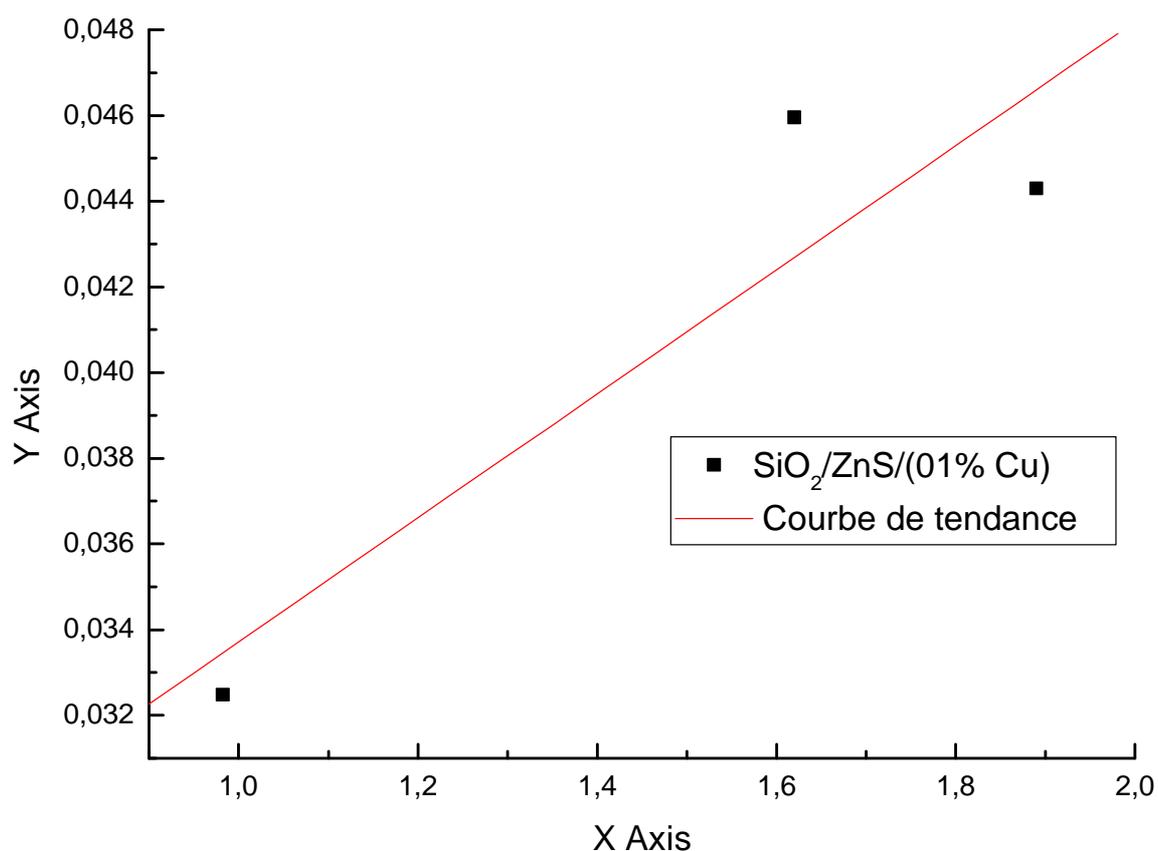
**Figure III-12** : Courbe de tendance donnant " $\Delta(2\theta)\cos(\theta)$ " en fonction de " $4\sin(\theta)$ " pour la poudre  $\text{SiO}_2/\text{ZnS}/0.5\%\text{Cu}$ .

**Tableau III-12** : Valeurs des paramètres " $\Delta(2\theta)\cos(\theta)$ " et " $4\sin(\theta)$ " pour la poudre  $\text{SiO}_2/\text{ZnS}/1\%\text{Cu}$ .

(hkl)	$\theta_{hkl}$	$\Delta(2\theta)$	X	Y
(111)	14.2185	0.03351	0.98248	0.03248
(220)	23.8877	0.05026	1.61978	0.04595
(311)	28.1953	0.05026	1.88991	0.04430

La courbe de tendance (Figure III-13), donnant " $\Delta(2\theta)\cos(\theta)$ " en fonction de " $4\sin(\theta)$ " pour la poudre  $\text{SiO}_2/\text{ZnS}/1\%\text{Cu}$  est une droite qui ne passe pas l'origine et qui possède une fonction linéaire de forme:

$$Y_{1\%} = 0.01923 + 0.01448X \quad (\text{III-9})$$



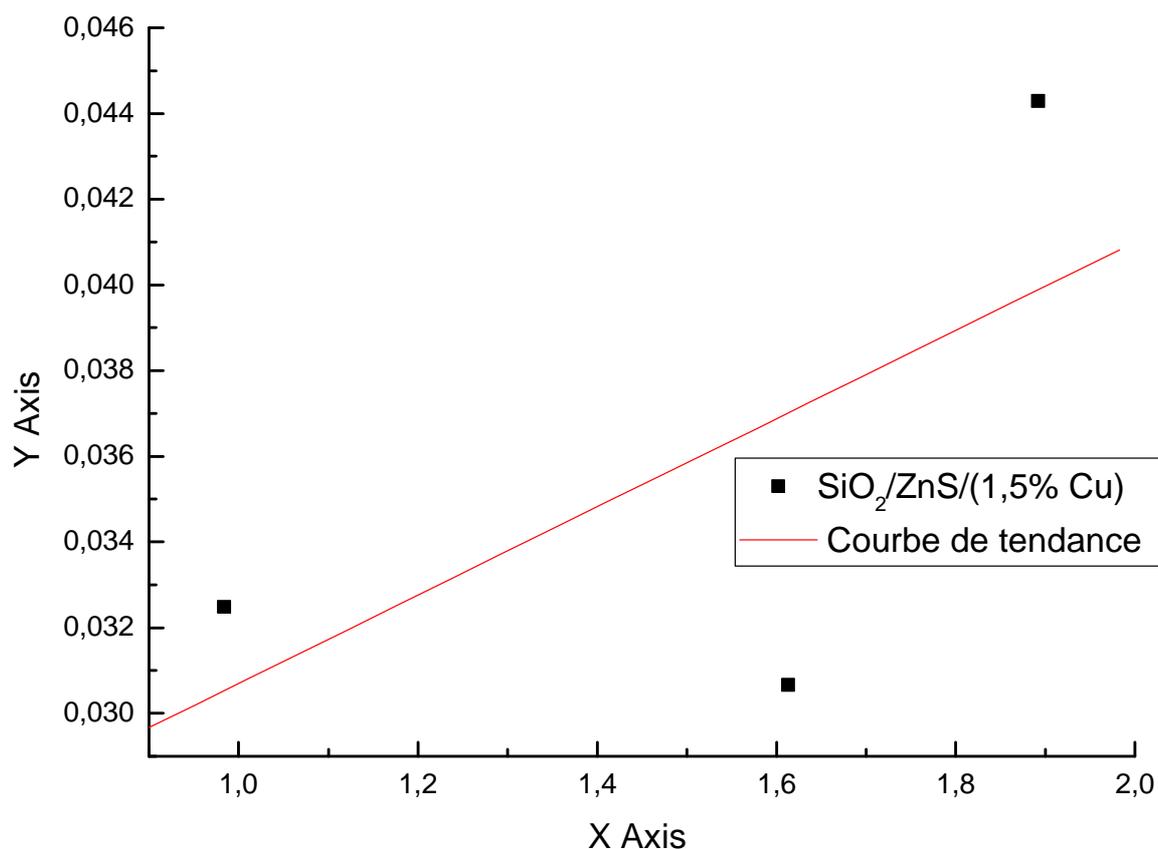
**Figure III-13** : Courbe de tendance donnant " $\Delta(2\theta)\cos(\theta)$ " en fonction de " $4\sin(\theta)$ " pour la poudre  $\text{SiO}_2/\text{ZnS}/01\%\text{Cu}$ .

**Tableau III-13** : Valeurs des paramètres " $\Delta(2\theta)\cos(\theta)$ " et " $4\sin(\theta)$ " pour la poudre  $\text{SiO}_2/\text{ZnS}/1.5\%\text{Cu}$ .

(hkl)	$\theta_{hkl}$	$\Delta(2\theta)$	X	Y
(111)	14.2398	0.03351	0.98392	0.03248
(220)	23.7857	0.03351	1.61326	0.03066
(311)	28.225	0.05026	1.89174	0.04428

La courbe de tendance (Figure III-14), donnant " $\Delta(2\theta)\cos(\theta)$ " en fonction de " $4\sin(\theta)$ " pour la poudre  $\text{SiO}_2/\text{ZnS}/1.5\%\text{Cu}$  est une droite qui ne passe pas l'origine et qui possède une fonction linéaire de la forme:

$$Y_{1.5\%} = 0.0204 + 0.0103X \quad \text{(III-10)}$$



**Figure III-14** : Courbe de tendance donnant " $\Delta(2\theta)\cos(\theta)$ " en fonction de " $4\sin(\theta)$ " pour la poudre  $\text{SiO}_2/\text{ZnS}/1.5\%\text{Cu}$ .

Le Tableau III-14 résume les valeurs de la taille et de la micro-contrainte en fonction du dopage au Cu.

**Tableau III-14 :** Tailles des nano-cristallites (L et D) et micro-contraintes ( $\epsilon$ ).

Taux de dopage au Cu	L(nm)	D(nm)	$\epsilon(\%)$
0%	5.2081	4.7496	-0.0026
0.2%	4.2667	7.1860	0.0144
0.5%	4.2676	7.0941	0.0131
01%	4.2695	7.2121	0.0144
1.5%	4.2699	6.7985	0.0103

A partir du Tableau III-14 et d'après les deux formules de Scherrer et Williamson-Hall, on remarque que les deux formules donnent de différentes évolutions de la taille en fonction du dopage. La formule de Scherrer néglige la contribution de la micro-contrainte dans la largeur des pics.

On peut constater aussi (d'après le Tableau III-14) avec l'analyse par la formule de Williamson-Hall que les nanoparticules de ZnS sans dopage au Cu sont les plus petites. Le dopage conduit à l'augmentation de la taille des nanoparticules de ZnS.

La taille des particules reste dans le même ordre de grandeur que le rayon de Bohr du ZnS massif (2.5 nm).

L'analyse avec la formule de Williamson est plus cohérente vis-à-vis de la littérature par rapport à la formule de Scherrer pour la détermination de la taille des cristallites [9].

On peut constater aussi que l'analyse par la formule de Williamson-Hall donne des micro-contraintes positives (extensives) d'environ 1.44 %, 1.31%,1.448%,

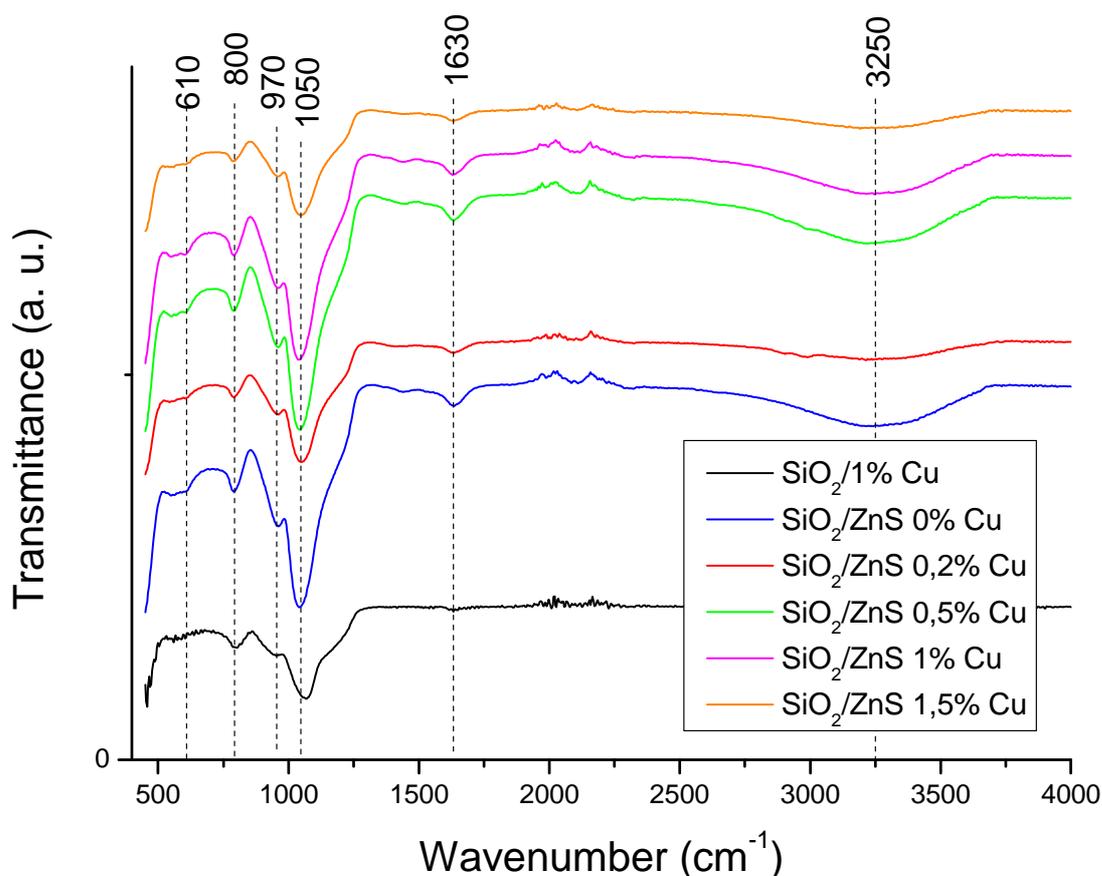
1.03% pour les échantillons dopés respectivement à 0% Cu, 0.2% Cu, 0.5% Cu, 1% Cu et 1.5% Cu. La contrainte effective est minimale pour le dopage à 1.5 %. La micro-contrainte est négative pour les nanoparticules non dopées au cuivre (compressive).

### **III- 2 Caractérisation par FTIR**

Pour compléter notre étude sur la composition de nos échantillons, nous avons eu recours à l'analyse infrarouge par transformée de Fourier (FTIR) en mode d'absorption. Cette analyse a été effectuée au sein du laboratoire de pédagogie du département de chimie avec un spectrophotomètre infrarouge, en mode ATR. L'appareil utilisé est le modèle Cary 630 FTIR de Agilent Technologies.

Pour éviter la contamination des échantillons, un nettoyage à l'éthanol de la surface d'analyse est nécessaire avant chaque opération.

La figure III-15 présente les spectres infrarouges pris entre 400 et 4000  $\text{cm}^{-1}$  de toutes les poudres de la silice avec les différents dopages.



**Figure III-15** : Spectres FTIR obtenus pour toutes les poudres.

La bande large à environ 3250 cm<sup>-1</sup> correspond aux vibrations d'élongation O-H des molécules d'eau liées par la liaison hydrogène [10] et aux vibrations d'élongation SiO-H des silanols liés aux molécules d'eau par liaison H [11,12]. Elle est présente dans tous les spectres.

Le pic d'absorption à 1630 cm<sup>-1</sup> est dû à la vibration de déformation des molécules d'eau absorbées à la surface des grains [13].

Les bandes à 800 et 1050 cm<sup>-1</sup> sont attribuées respectivement aux vibrations d'élongation Si-O-Si symétriques et antisymétriques [11,14].

Le pic à  $970\text{ cm}^{-1}$  correspond aux vibrations d'élongation Si-O (dans le plan) des groupes silanols Si-OH [11]. Il apparaît pour tous les spectres.

Le pic de faible intensité à  $610\text{ cm}^{-1}$  correspond aux vibrations de ZnS. Il apparaît uniquement dans les spectres des poudres dopées au ZnS [15-17]. Aussi, ce pic peut être attribué aux vibrations d'élongation Cu-O [13] dans tous les spectres avec un dopage au Cu.

## Références

- [1] Ouaret Abdel Ghani, “Synthèse et caractérisation de nanoparticules de ZnS enfouies dans la silice sol-gel”, Mémoire de Master, Université A.Mira-Bejaia, 2017.
- [2] Mehnana Abderrazak, “Elaboration et caractérisation de nanoparticules de ZnS dopées au manganèse et insérées dans la silice”, Mémoire de Master, Université A. Mira-Bejaia, 2018.
- [3] <http://www.crystallography.net/cod/1100043.cif>
- [4] A. Mukherjee and P. Mitra, “Preparation of Zinc Sulphide thin Films by Spin Coating and their Characterization”, *Journal of Physical Sciences* 6 (2012) 171-175.
- [5] Fengjuan Chena, Yali Cao and Dianzeng Jia, “Facile synthesis of ZnS nanoparticles and their excellent photocatalytic performance”, *Ceramics International* 4 (2015) 6645-6652.
- [6] Bodo Bhaskarjyoti and Kalita P.K, “Structural and Optical Properties of ZnS:Cu Transparent Nanosheets”, *Research Journal of Physical Sciences* 1(1) (2013) 2-5.
- [7] B. J. Skinner, *American Mineralogist* 46 (1961) 1399-1411.
- [8] “Williamson-Hall analysis in estimation of lattice strain in nanometer-sized ZnO particles”, *Journal of Theoretical and Applied Physics* (2012) 6:6.  
<https://link.springer.com/content/pdf/10.1186%2F2251-7235-6-6.pdf>

[9] Yendrapati Taraka Prabhu, Kalagadda Venkateswara Rao, Vemula Sesha Sai Kumar and Bandla Siva Kumari, "X-Ray Analysis by Williamson-Hall and Size-Strain Plot Methods of ZnO Nanoparticles with Fuel Variation", *World Journal of Nano Science and Engineering* 4 (2014) 21-28.

[10] Ashish Tiwari, S. A. Khan and R. S. Kher, "Synthesis, surface characterization and optical properties of 3-thiopropionic acid capped ZnS:Cu nanocrystals", *Bull. Mater. Sci.* 34(5) (2011) 1077-1081.

[11] C. J. Brinker and G. W. Scherrer, "Sol-Gel Science. The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing", Academic Press, 1990.

[12] Ashish Tiwari, S. A. Khan, R. S. Kher and S. J. Dhoble, "Influence of capping molecules on optical properties of nanocrystalline ZnS:Cu", *Journal of Applied Spectroscopy* 78(5) (2011) 680-685.

[13] R. Al-Oweini and H. El-Rassy, "Synthesis and characterization by FTIR spectroscopy of silica aerogels prepared using several  $\text{Si}(\text{OR})_4$  and  $\text{R}'\text{Si}(\text{OR})_4$  precursors", *Journal of molecular Structure* 919(1-3) (2009) 41-48.

[14] Jian-Yang Lin and Bing-Xun Wang, "Room-Temperature Voltage Stressing Effects on Resistive Switching of Conductive-Bridging RAM Cells with Cu-Doped  $\text{SiO}_2$  Films", *Advances in Materials Science and Engineering* (2014) 6 pages, Article ID 594516, Hindawi Publishing Corporation.

[15] K. Nagamani, P. Prathap, Y. Lingappa, R. W. Miles, K. T. R. Reddy, "Properties of Al-doped ZnS Films Grown by Chemical Bath Deposition", *Physics Procedia*, 25 (2012) 137-142.

[16] G.Murugadoss, Synthesis, “Optical, Structural and thermal characterization of Mn<sup>2+</sup> doped ZnS nanoparticles using reverse micelle method”, *Journal of Luminescence* 131(10) (2011) 2216-2223.

[17] 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.

## **CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES**

## Conclusion générale et perspectives

En raison de la large gamme d'applications, les nanoparticules semi-conductrices constituent un domaine d'actualité en pleine expansion.

Notre étude consiste à l'élaboration des xérogels de ZnS par la technique, sol-gel pour la synthèse de la matrice (silice) et le traitement thermique classique pour la formation du semi-conducteur (ZnS). La caractérisation est faite par les deux techniques DRX et FTIR.

L'objectif de ce travail est d'élaborer des poudres xérogels de ZnS dopées au cuivre et étudier l'influence du dopage sur les propriétés structurales des nanoparticules.

Dans une première partie, nous nous sommes intéressés à l'étude bibliographique sur la méthode sol-gel, les nanoparticules de semi-conducteurs II-VI et la théorie de l'influence de la taille sur les propriétés des nanoparticules semi-conductrices.

L'étape suivante est la préparation des poudres par le procédé « sol-gel », qui nous a permis de préparer les poudres à partir du gel. La poudre final est obtenue après que le gel broyé a subi un traitement thermique à la température de 350 ° C pour former le semi-conducteur en question (ZnS). Ceci est indiqué par le changement de couleur des poudres après ce traitement.

Ensuite, nous avons caractérisé par deux techniques physico-chimiques ( DRX et FTIR) les poudres xérogels de silice dopés ou non au ZnS et co-dopée ou non au cuivre.

La technique de DRX nous a permis d'identifier la présence du composé ZnS par l'analyse du spectre obtenu avec le logiciel Highscore, il nous a permis aussi d'estimer la taille des nanoparticules de ZnS par la formule de Scherrer et

Williamson-Hall. Une structure de type zinc blende a été observée pour les nano-cristallites de ZnS avec un rayon moyen de 4.75 nm pour les nanoparticules non dopées au cuivre, pour les échantillons dopés au cuivre possèdent un rayon moyen allant de 6.79 nm à 7.21 nm. Il a été montré ainsi que la micro-contrainte est négative (compressive) de valeur -2.6% pour la poudre xérogel non dopée au cuivre, pour les xérogels dopés au cuivre les micro-contraintes sont positives (extensive) et allant de 1.03% à 1.44%. Ces variations sont influencées par la variation de dopage selon la formule de Williamson-hall qui donne de résultats cohérents par rapport à la formule de Scherrer qui ne tient pas compte de la contribution de la micro-contrainte dans la largeur des pics. La caractérisation par FTIR a aussi identifié des liaisons chimiques situées dans la gamme 400 et 4000  $\text{cm}^{-1}$ .

En fin, ce travail a permis de dégager certains résultats préliminaires relatifs aux nano-cristaux de ZnS insérés dans la silice et dopés au cuivre. Il doit être poursuivi en ce qui concerne la production de ces nano-cristaux avec d'autres métaux de transition capables de modifier et d'améliorer considérablement leurs propriétés optiques.

