



Mémoire de Master

Présenté par :

- NASRI Katia
- CHELGHOUM Sofia

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

Spécialité : Chimie des Matériaux

Thème :

Étude et caractérisation des couches minces
ZnS pur et ZnS dopé

Soutenu le : 28/10/2020

Devant le jury composé de :

Nom & Prénom	Département d'affiliation	Qualité
M ^{me} AIT-AHMED Nadia	Chimie	Présidente
M ^{me} MEDDOURI Melaaz	Chimie	Examinatrice
M ^{me} TOUATI-TALANTIKITE Djahida	Chimie	Encadreur

2019-2020

Remerciements

Au terme de ce travail, nous tenons en premier lieu à remercier Dieu tout puissant de nous avoir donné assez de courage, de patience et de persévérance pour accomplir ce travail.

*Nous tenons à remercier particulièrement notre encadreur madame **TALANTIKIT-TOUATI** Professeur à l'Université Abderrahmane Mira de Bejaia, pour son suivi, sa serviabilité, sa disponibilité et ses conseils constructifs tout au long de notre parcours d'études.*

Nous tenons à remercier M^{me} Ait Ahmed d'avoir accepté de présider le jury.

Nos vifs remerciements à M^{me} Meddouri d'avoir accepté d'examiner notre travail.

Nous adressons aussi nos remerciements à tous nos enseignants, l'encadrement et le personnel du Département chimie, à tous ceux qui nous ont soutenu de près ou de loin et à tous ceux qui ont participé à notre formation du primaire jusqu'à l'université.

Nos vifs remerciements aussi et surtout à nos parents qui nous ont beaucoup aidés par leur précieux soutien moral durant toute notre formation.

Un grand merci aussi à toutes les personnes qui ne sont pas citées et qui ont néanmoins contribué à ce travail.

Dédicaces

Je dédie ce travail

*À ma mère et à mon père qui m'ont toujours
soutenue affectivement et moralement, ainsi à
mes deux frères Walid et Samir.*

*À mon binôme Sofia et à mon amie Rym
particulièrement.*

*Et à tous ceux et celles qui me sont chers, ils
se reconnaîtront.*

Katia

Dédicaces

Je dédie ce travail

À la mémoire de mon père.

*À ma mère, pour son soutien et son sacrifice
durant toute mon éducation et mon parcours
universitaire.*

*À mes proches et amis pour leur
encouragement et bienveillance durant mon
travail.*

*Et à tous mes collègues de la promotion
chimie 2020.*

Sofia

Table des matières

Liste des figures

Liste des tableaux

Introduction générale.....1

Chapitre I : Généralités sur les couches minces et techniques de dépôt

I.1. Définition d'une couche mince.....2

I.2. Intérêt des couches minces.....2

I.3. Applications des couches minces.....3

I.4. Etapes d'élaboration des couches minces.....3

I.5. Méthodes générales de dépôt de couches minces.....5

I.5.1. Les méthodes chimiques.....5

a. Méthode Sol gel.....6

b .Le dépôt par bain chimique (CBD).....8

I.6. Techniques de caractérisations des couches minces.....9

CHAPITRE II : Le semi-conducteur sulfure de zinc (ZnS) - propriétés et applications

II.1. Les semi-conducteurs.....14

II.1.1 Les semi-conducteurs intrinsèques.....14

II.1.2 Semi-conducteurs extrinsèques.....15

II.2. Les semi-conducteurs II-VI.....17

II.3. Le semi-conducteur ZnS (sulfure de zinc).....18

II.3.1. Propriétés générales de sulfure de zinc(ZnS).....19

II.3.2. Les applications de sulfure de zinc (ZnS).....	22
--	----

CHAPITRE III : Élaboration et caractérisation de ZnS et ZnS dopé

III.1. Étude des propriétés des films de ZnS dopée avec La et synthétisés par la méthode Sol-gel.....	23
---	----

III.2. L'influence du temps de dépôt sur les couches minces de ZnS élaborées par CBD acide.....	29
---	----

III.3. Étude de l'effet de la concentration de dopant sur les propriétés structurales et optiques des films ZnS dopés Mn préparés par la méthode CBD basique.....	38
---	----

Conclusion générale.....	44
---------------------------------	-----------

Bibliographies

Liste des figures

Figure.I.1 : Structure des couches minces : (a) théorique, (b) réelle.....	2
Figure.I.2 : Diagramme qui montre les étapes de fabrication des couches minces.....	4
Figure.I.3 : Diagramme représentant les différentes techniques de dépôt des couches minces.....	5
Figure.I.4 : Schéma de principe de la méthode sol-gel.....	6
Figure.I.5 : Schéma représentant le principe de préparation de film mince par La méthode de trempage.....	6
Figure.I.6 : Schéma représentant le principe de préparation de film mince par La méthode de tournette.....	7
Figure.I.7 : Schéma du montage expérimental utilisé pour les dépôts par CBD.....	8
Figure.I.8 : Famille de plans cristallins en condition de Bragg.....	9
Figure.I.9 : Schéma de principe d'un spectromètre UV-visible à double faisceau.....	10
Figure.I.10 : Schéma de spectromètre infrarouge a transformée de Fourier.....	11
Figure.I.11 : Représentation schématique du principe de L'AFM.....	12
Figure.I.12 : Processus de photoluminescence dans un semi-conducteur à gap direct.....	12
Figure.I.13 : principe de microscopie électronique à balayage.....	13
Figure.II.1 : Structure en bandes d'énergie des matériaux : Isolants, Semi-conducteurs et Métaux.....	14
Figure.II.2 : Conduction par électrons et trous dans un semi-conducteur pur.....	15
Figure.II.3 : Principe de la conduction dans un semi-conducteur de type N.....	16
Figure II.4 : Principe de la conduction dans un semi-conducteur de type P.....	17

Figure.II.5 : a) structure sphalérite, b) Projection de la structure sur le plan (001) c) Représentation polyhedrale de la coordination tétraédrique dans cette structure.....	20
Figure.II.6 : a) Structure wurtzite b) Projection de la maille élémentaire de la structure sur le plan (001) c) Représentation polyhedrale de la coordination Tétraédrique dans cette structure.....	21
Figure.III.1 : Spectres de diffraction des rayons X (XRD) des couches minces de ZnS-La (0-10%).....	24
Figure.III.2 : Spectres FTIR des couches minces de ZnS : La avec différentes compositions (0-10%).....	25
Figure.III.3 : Micrographies MEB de différentes compositions de ZnS:La (0-10%).....	25
Figure.III.4 : Images AFM en 2D (a, b, c, d, e) et en 3D (a', b', c', d', e') des couches minces ZnS : La (0- 10%).....	26
Figure.III.5 : Spectre de transmittance optique des couches minces ZnS : La (0- 10%).....	27
Figure.III.6 : Spectres d'absorption optique des couche minces ZnS : La (0- 10%).....	28
Figure.III.7 : Courbes DRX de couches minces de ZnS obtenus apres differents temps de dépôt	31
Figure.III.8 : Courbes DRX rasantes de couches minces de ZnS obtenus après 2 et 3 h de temps de dépôt.....	33
Figure.III.9 : Micrographies MEB de couches minces en ZnS pour les temps de dépôt de : (a) 2 h, (b) 3 h, (c) 4 h, (d) 5 h, et (e) 6 h.....	33
Figure.III.10 : Spectres d'absorption optique des couches minces de ZnS pour différents temps de dépôt.....	35
Figure.III.11 : Spectres de transmittance des couches minces de ZnS pour différents temps de dépôt.....	36

Figure.III.12 : Graphe représentant l'énergie de la bande interdite en fonction du temps de dépôt des couches minces de ZnS déposées sur des substrats en verre.....	36
Figure.III.13 : Spectres de photoluminescence obtenus à température ambiante des couches minces de ZnS pour différents temps de dépôt.....	37
Figure.III.14 : Spectres de diffraction des films ZnS :Mn obtenus à différentes concentration.....	40
Figure.III.15 : Diffractogrammes des nanoparticules ZnS :Mn à différentes concentrations de dopant.....	40
Figure.III.16 : Micrographies MEB des nanoparticules ZnS.....	41
Figure III.17 : Spectres FTIR de nanoparticules de ZnS:Mn avec différentes concentrations de dopants.....	41
Figure III.18 : Spectres UV-visible des nanoparticules de ZnS :Mn avec différentes concentrations de dopants	42

Liste des tableaux

Tableau.II.1: Fiche technique de quelques propriétés physiques et chimiques de ZnS.....	19
Tableau.III.1 : Produits utilisés pour la préparation des différentes solutions.....	23
Tableau.III.2 : Seuil d'absorption, les valeurs de gap et la transmittance maximale des couches minces de ZnS dopées au lanthane (0-10%)	28
Tableau.III.3 : Épaisseur de la couche, taille des cristallites (D) et constantes du réseau des couches minces de ZnS sur substrats en verre.....	32
Tableau.III.4 : Valeurs cristallographiques des films ZnS : Mn.....	39
Tableau.III.5 : Seuil d'absorption (nm), valeurs de transmission (T) et énergies de bande interdite (E _g) de films dopés ZnS ZnS:Mn (1% , 3% , 5%).....	43

Introduction générale

Au cours de ces dernières années, la recherche scientifique et le développement industriel ont ouvert les voies de la miniaturisation menant à la naissance des disciplines de la nanoscience et de la nanotechnologie.

Avec le développement récent de cette dernière, les nanomatériaux envahissent de plus en plus le monde en raison de l'extraordinaire apport qu'ils procurent à savoir ; la manipulation de la matière à l'échelle nanométrique, chose qui était impossible auparavant, permettant ainsi d'explorer ce monde si mystérieux et de dévoiler les propriétés extraordinaires de la matière à cette échelle [1,2]. Les nanoparticules ont des nouvelles propriétés optiques [3,4], électroniques [5], magnétiques [6], chimiques et structurales qui pourraient trouver de nombreuses applications technologiques. Les nanocristaux à base de semi-conducteurs II-VI sont des candidats performants aux applications Optoélectronique [7,8].

L'élaboration de ces matériaux sous la forme de couches minces présente un intérêt majeur dans des domaines d'applications très variés. Ils possèdent en particulier des propriétés physico-chimiques différentes en de nombreux points de celles des matériaux massifs.

Parmi ces matériaux, le sulfure de zinc (ZnS) est un semi-conducteur de type n, à gap direct. Ces domaines d'applications sont nombreux et variés grâce à son large gap [9,10] et une transmittance élevée dans le domaine du visible [11,12]. ZnS est utilisé dans plusieurs dispositifs d'optiques et de photoniques [13] comme la fabrication des diodes émettrices de lumière UV [12], les dispositifs photovoltaïques [4,14] ou les produits phosphorescents [6]. ZnS est aussi utilisé comme filtre optique grâce à ces propriétés diélectriques [11] et comme catalyseur [15], et photos catalyseur [16,17].

Ce travail est une étude qui porte sur l'élaboration et la caractérisation des couches minces de ZnS et ZnS dopé déposées sur des substrats en verre par les deux méthodes : Sol-gel (par dip-coating) et CBD (en milieu acide et en milieu basique).

Le manuscrit est organisé en trois chapitres de la façon suivante :

Le premier chapitre est consacré à la définition, aux différentes méthodes utilisées pour l'élaboration et aux techniques de caractérisations des couches minces.

Le deuxième chapitre est consacré aux généralités sur les Semi-conducteurs et en particulier le sulfure de zinc (ZnS).

Le troisième chapitre est consacré à l'étude de quelques travaux de recherches.

Nous terminerons ce manuscrit par une conclusion générale qui résume les résultats essentiels de ce travail.

CHAPITRE I :
**Généralités sur les couches minces et
techniques de dépôt**

I.1. Définition d'une couche mince

Une couche mince est constituée d'un matériau dont l'épaisseur est très faible (quelques dizaines d'angströms à quelques dizaines de microns) comparativement à celle d'un matériau massif (épaisseur supérieure à la centaine de microns). Cette faible valeur de l'épaisseur rend l'effet de la surface très important sur les propriétés du volume de la couche. Ce qui est en général négligé dans le cas des matériaux massifs. L'effet d'anisotropie est très prononcé dans une couche mince.

A cause de son épaisseur très faible, une couche mince ne peut être formée sans l'utilisation d'un substrat qui la supportera et auquel elle devra s'accrocher (adhésion). Dans la plupart des cas, la couche mince est manipulée et utilisée avec ce substrat. La structure de ce substrat a un effet considérable sur la croissance et les propriétés physico-chimiques et électriques de la couche mince [18].

Différents matériaux peuvent être déposés par couches minces, des isolants (SiO_2 , SiN_4 , SiC , ...), des métaux (Al, Cr, Au, Ag...), des semi-conducteurs (Si, GaAs, CdTe, ZnO, ...). Ces dépôts peuvent être amorphes, nanocristallins, microcristallins ou plus rarement monocristallin.

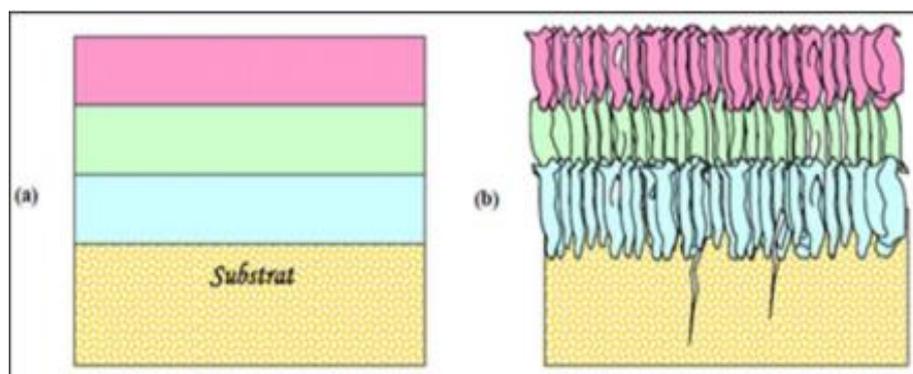


Figure.I.1: Structure des couches minces : (a) théorique, (b) réelle [19].

I.2. Intérêt des couches minces

On peut utiliser une couche mince pour ses propriétés spécifiques ou pour changer les propriétés d'un matériau massif. Lorsqu'on fabrique une couche mince, on vise généralement à réaliser un ou plusieurs des points suivants :

- Retrouver les propriétés d'un matériau massif mais à une échelle beaucoup plus réduite.

- Changer les propriétés d'un matériau massif (le substrat) par l'intermédiaire de cette couche mince qui peut être composée du même matériau que celui du substrat ou d'un matériau complètement différent.
- Dépôt sur des grandes surfaces à un rapport qualité prix parfois bas.

I.3. Applications des couches minces

Les couches minces sont une des technologies de l'avenir pour plusieurs domaines surtout en micro et nanoélectronique. Leurs avantages sont entre autres un coût de fabrication moindre et des possibilités de dépôt sur différents types de substrat (rigide, flexible...).

Les couches minces trouvent plusieurs applications en [20] :

- **Mécanique** : revêtements tribologiques (lubrification sèche ; résistance à l'usure, l'érosion, l'abrasion ; barrières de diffusion) ...
- **Optique** : couches antireflet, tain du miroir, photo détection, affichage-écrans plats, applications ophtalmiques, guides optiques (contrôles d'énergie – architecture, véhicules, conversion d'énergie...) ...
- **Microélectronique** : jonction PN, diode, transistor, matériau piézoélectrique, lampe LED, supraconducteur...
- **Chimie** : capteur à gaz, revêtements catalytiques...
- **Thermique** : l'utilisation d'une couche barrière thermique diminue par exemple la température de surface du métal des ailettes des réacteurs permettant ainsi d'améliorer les performances des réacteurs (augmentation de la température interne) ...
- **Biologie** : micro capteurs biologiques, bio puces, matériaux biocompatibles ...
- **Micro et nanotechnologies** : capteurs mécaniques et chimiques, micro fluide, actionneurs, détecteurs, optique adaptative, nano photonique...
- **Magnétique** : stockage d'information (mémoire d'ordinateur), dispositifs de sécurité, capteurs...
- **Décoration** : montres, lunettes, bijoux, équipements de maison...

I.4. Etapes d'élaboration des couches minces

Les dépôts des couches minces contiennent quatre étapes successives (Figure I.2).

Du diagramme ci-dessous (Figure I.2) nous avons :

- **La source**

La source constitue le matériau de base du film mince à élaborer qui peut être un solide, un liquide, une vapeur ou un gaz.

- **Le transport**

Lorsque le matériau est solide son transport vers le substrat s'effectue par vaporisation. Ce qui peut être réalisé par évaporation thermique, canon à électrons, ablation laser ou par des ions positifs. Dans d'autre cas, le matériau de base est sous forme d'un gaz ou d'un liquide ayant une pression de vapeur suffisante pour qu'il soit transporté à des températures modérées.

- **Le dépôt**

Le dépôt du film est déterminé par les facteurs source, transport et aussi par les conditions de la surface du substrat.

- **L'analyse**

La dernière étape dans le processus de fabrication est l'analyse du film obtenu. Le premier niveau de contrôle du matériau consiste à effectuer des mesures directes de ses propriétés importantes. Si les résultats de l'analyse sont insuffisants, il est indispensable de recourir à des expériences particulières qui permettent l'optimisation du procédé d'élaboration utilisé.

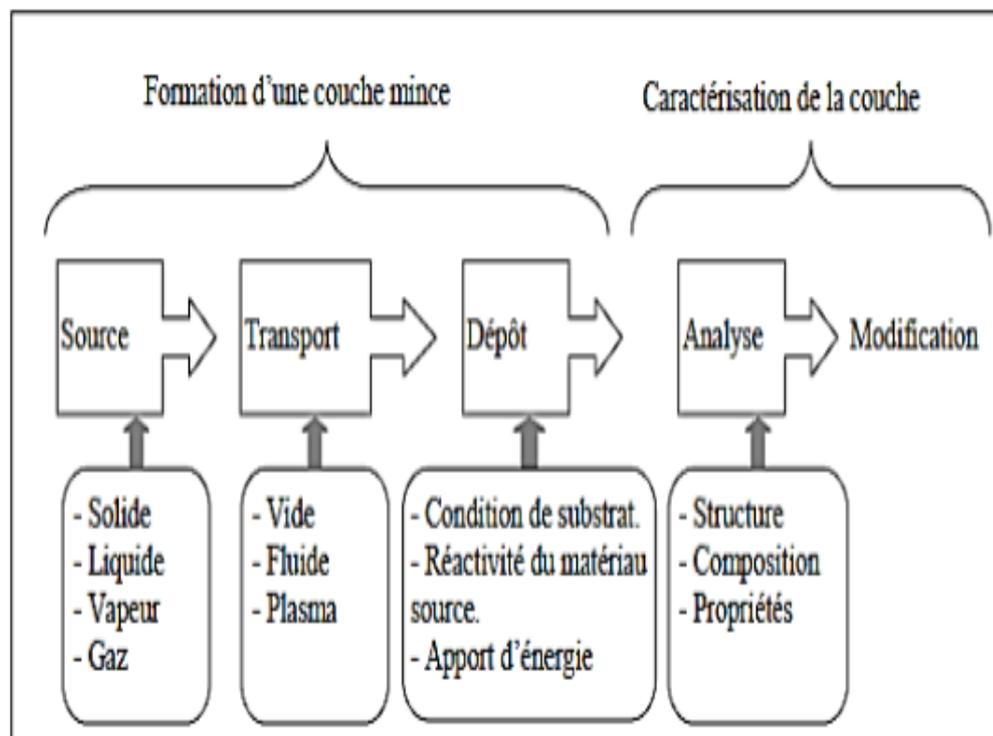


Figure.I.2 : Diagramme qui montre les étapes de fabrication des couches minces [21].

I.5. Méthodes générales de dépôt de couches minces

L'élaboration d'une couche mince est une étape très importante, car les propriétés physiques du matériau résultant dépendent de la technique du dépôt. Il est donc important de choisir la méthode d'élaboration la plus appropriée à l'application recherchée et de contrôler au maximum les conditions d'élaboration.

On distingue deux grandes catégories de méthodes d'élaboration de couches minces : (Figure I.3)

- Les méthodes de dépôt physiques (utilisant du matériel lourd et nécessitant un environnement sous vide) sont en général utilisées en recherche.
- Les méthodes chimiques sont également utilisées industriellement, à cause de leur meilleur rendement.

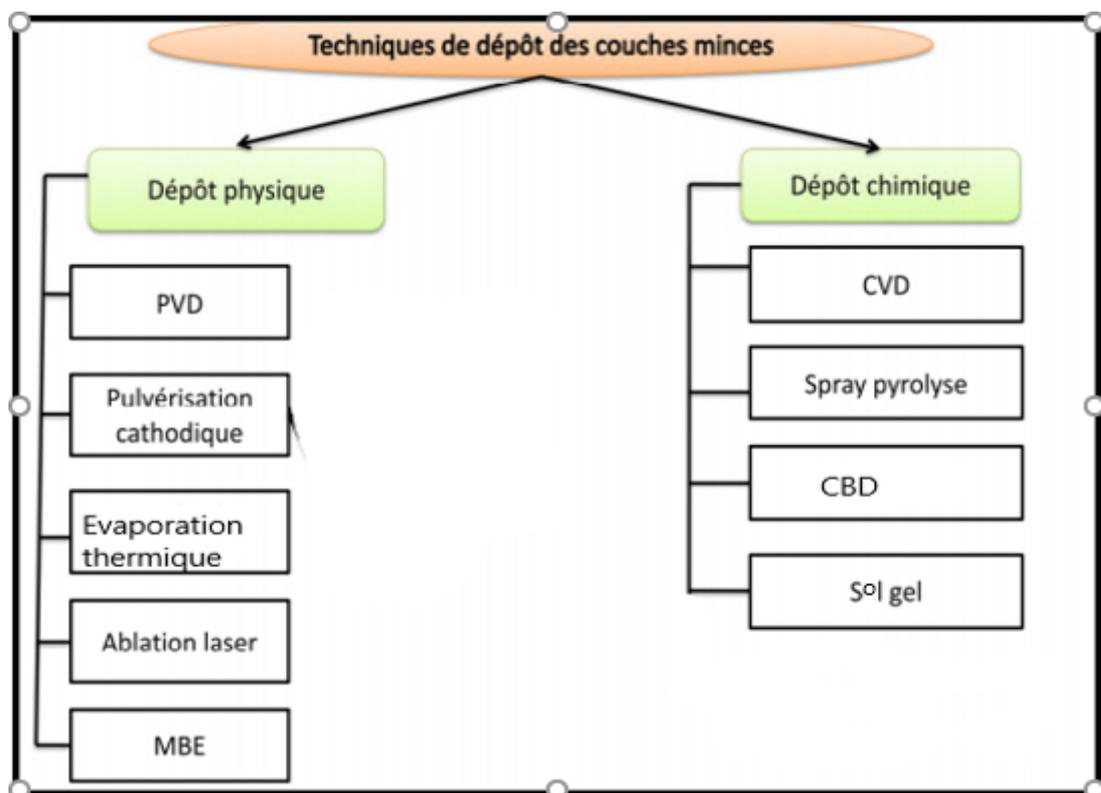


Figure.I.3 : Diagramme représentant les différentes techniques de dépôt des couches minces.

I.5.1. Les méthodes chimiques

Les méthodes chimiques consistent à élaborer la matière par réaction chimique, ou décomposition de molécules.

a. Méthode Sol gel

Le principe de base du procédé sol gel (correspondant à l'abréviation de « solution gélification ») est le suivant : une solution à base de précurseurs en phase liquide, se transforme en un solide par un ensemble de réactions chimiques de type polymérisation à température ambiante.

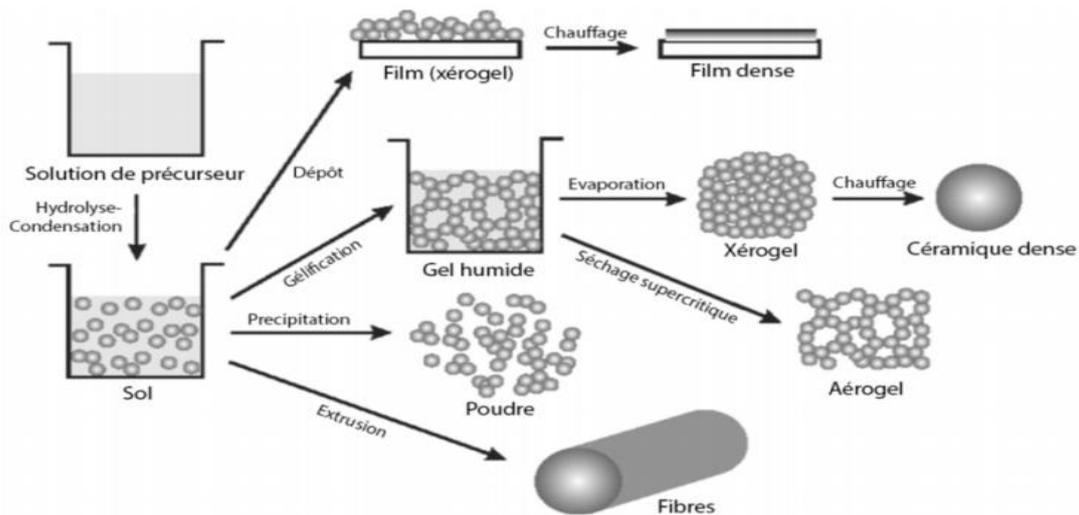


Figure.I.4 : Schéma de principe de la méthode sol-gel [22].

Les techniques de spin-coating et de dip-coating sont utilisées pour les dépôts :

- **Le dip-coating, ou trempé** : il consiste à tremper le substrat dans la solution à déposer et à le retirer ensuite avec une vitesse constante. La figure I.5 représente les trois étapes de dépôt par dip-coating à savoir le trempage, le tirage et l'évaporation du solvant à température ambiante. Cette technique offre la possibilité d'obtenir des couches épaisses en contrôlant la concentration de la solution, la vitesse de dépôt, le nombre de couches déposées et le traitement thermique adéquat.

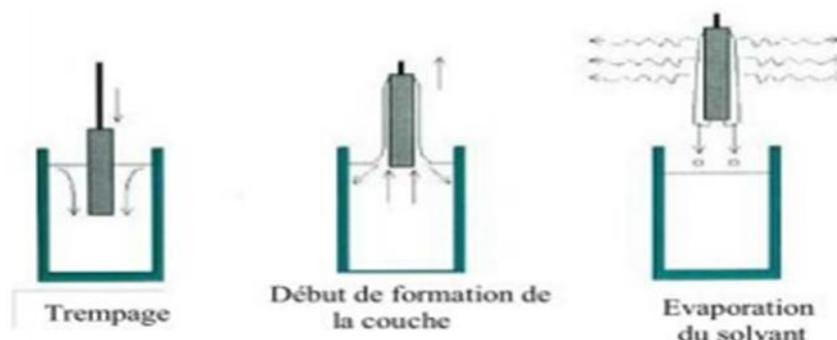


Figure.I.5 : Schéma représentant le principe de préparation de film mince par La méthode de trempage [23].

- **Le procédé de spin-coating ou centrifugation** : consiste à verser le sol ou le gel par centrifugation sur un substrat mis en rotation par une tournette à vitesse élevée (plusieurs milliers de tours par minute). Généralement, ce procédé est décrit par quatre étapes. Tout d'abord, un excès de sol est déposé sur le substrat immobile. Puis le substrat est mis en rotation et le liquide s'étale. L'excès de liquide déposé est éjecté par la centrifuge. Enfin, les solvants s'évaporent et le gel se forme.

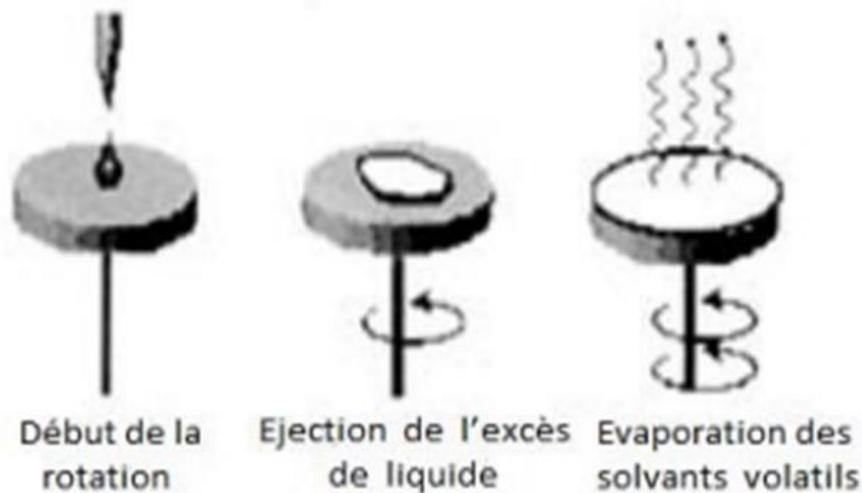


Figure.I.6 : Schéma représentant le principe de préparation de film mince par La méthode de tournette [23].

✚ Les avantages de la méthode sol-gel :

- Elle demande moins d'équipements, et est donc moins couteuse.
- La déposition d'un mélange d'oxyde est relativement facile.
- On peut déposer les couches sur une grande surface.
- Possibilité de réaliser des matériaux sous différentes formes (couches minces, fibres, poudres, monolithes...).

✚ Les inconvénients de la méthode sol-gel :

- Manipulation d'une quantité importante de solvants.
- Maîtrise du procédé souvent délicat.
- Temps du processus long.

b. Le dépôt par bain chimique (CBD)

La méthode de dépôt en bain chimique (CBD : chemical bath deposition) est l'une des méthodes économiques, simples et recommandée pour le dépôt de grande surface à faible épaisseur.

Cette technique se base sur la précipitation du composé que l'on souhaite obtenir sur un substrat plongé dans la solution chimique contenant les ions des espèces à déposer, ce processus a généralement lieu à température modérée ($T < 100^{\circ}\text{C}$).

La libération des ions ainsi que l'épaisseur des films minces est contrôlée par divers paramètres tels que : les concentrations des réactifs, le pH de la solution, le temps et la température de dépôt.

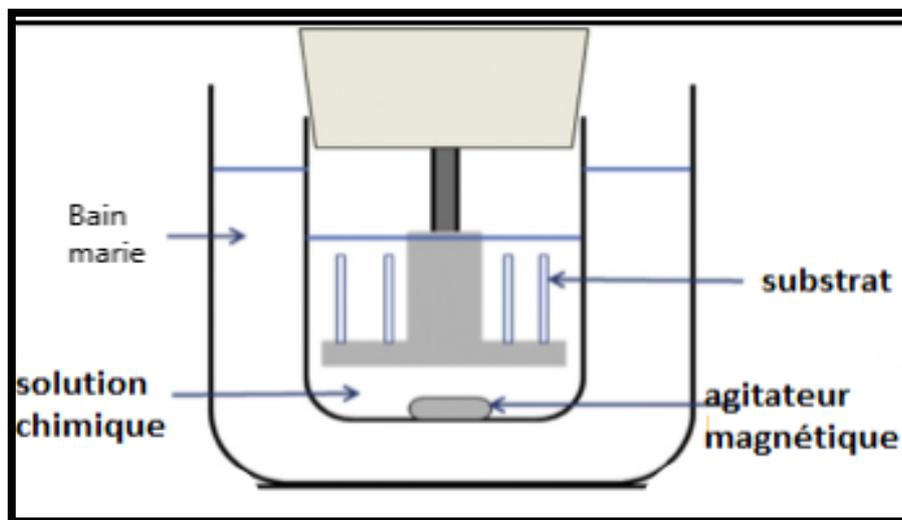


Figure.I.7: Schéma du montage expérimental utilisé pour les dépôts par CBD.

🔧 Avantages de la technique CBD :

- Un faible coût de mise en œuvre.
- Une bonne reproductibilité.
- Une maîtrise aisée de l'épaisseur déposée par le contrôle de la température du bain, du pH de la solution chimique, ou encore de la concentration en précurseurs.
- Une technique facilement adaptable à différentes configurations géométriques.
- Utilisée pour le traitement des grandes surfaces.

I.6. Techniques de caractérisations des couches minces

Plusieurs techniques d'analyses sont utilisées pour caractériser des couches minces :

➤ Diffraction des rayons X (DRX)

La diffractométrie de rayons X (DRX) est une technique d'analyse basée sur la diffraction des rayons X sur la matière. C'est une méthode d'analyse non destructive des matériaux cristallins. Elle permet d'avoir des informations sur la microstructure des couches minces, c'est-à-dire sur la nature et la phase cristallographique, sur la taille des cristallites ainsi que sur les directions cristallographiques préférentielles de croissance des cristallites (texture), et d'autres paramètres structuraux comme l'état des contraintes à l'intérieur du dépôt.

Le principe de cette méthode est basé sur la loi de Bragg qui est définie par la relation :

$$2d \sin\theta = n \lambda \quad n = 1, 2, \text{Ordre de la diffraction}$$

Cette loi relie la distance d entre les plans cristallins parallèles, la longueur d'onde λ des rayons X et l'angle θ de diffraction.

En considérant un matériau cristallin dont les plans réticulaires sont séparés par une distance (d_{hkl}). Ce matériau est bombardé par un faisceau de rayons X monochromatique de longueur d'onde (λ) et faisant un angle de diffraction (θ) avec les plans. Le principe de la diffraction des rayons X est présenté sur la figure I.8.

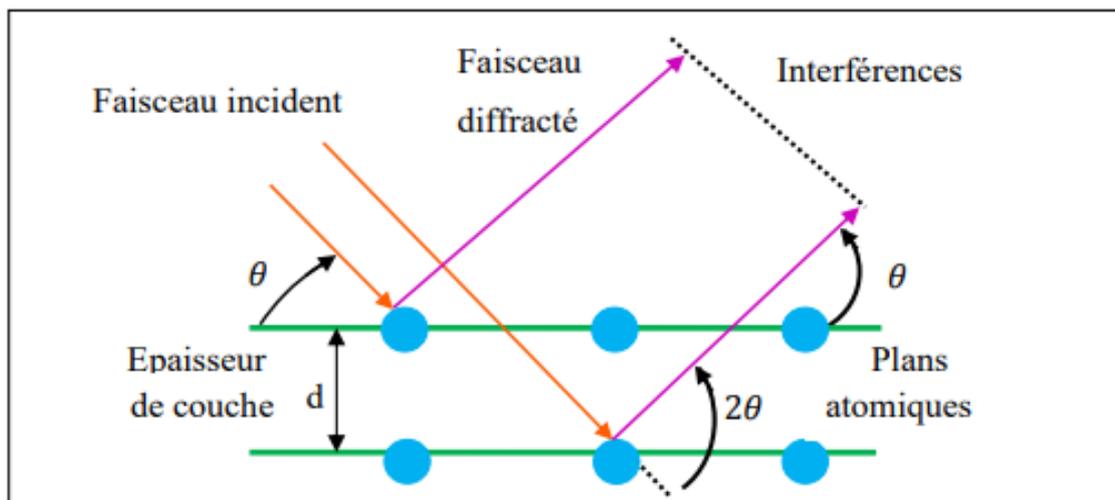


Figure.I.8 : Famille de plans cristallins en condition de Bragg [24].

➤ Spectrophotométrie UV-VIS

La spectrophotométrie UV-Vis est une technique de caractérisation utilisée pour analyser les propriétés optiques d'un matériau. Lorsqu'une lumière d'intensité I_0 passe à travers un substrat recouvert d'un dépôt, une partie de celle-ci est absorbée par le substrat et le dépôt. L'intensité I de la lumière transmise est donc inférieure à I_0 . On définit la transmission par :

$$T = \frac{I}{I_0}$$

Le principe de la spectroscopie UV-Vis repose sur la transition d'un électron d'une molécule d'un état fondamentale vers un état excité, cette transition nécessite l'absorption d'une énergie sous forme, dans ce cas, d'un photon.

L'exploitation de ces spectres permet de déterminer :

- L'épaisseur du film
- Le seuil d'absorption optique
- Le coefficient d'absorption
- Le désordre (énergie d'Urbach)
- L'indice de réfraction

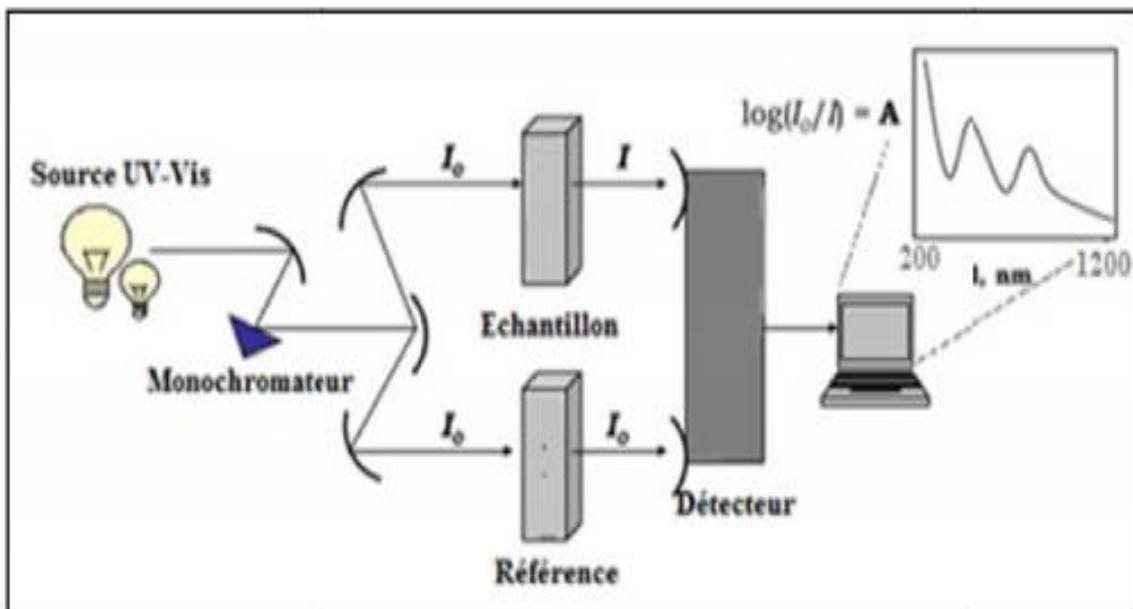


Figure.I.9: Schéma de principe d'un spectromètre UV-visible à double faisceau [25].

➤ Spectroscopie infrarouge par transformation de fourrier (FTIR)

La spectroscopie infrarouge est l'un des outils spectroscopiques les plus utilisés pour la caractérisation des liaisons moléculaires. En effet, la position des bandes d'absorption est directement liée à la force de liaison entre les noyaux atomiques. Et comme la plupart des fréquences de vibration moléculaires correspondent au domaine infrarouge du rayonnement électromagnétique, il y aura absorption de l'onde incidente à chaque fois que la fréquence de l'onde incidente sera égale à l'une des fréquences de la molécule. L'analyse des bandes d'absorption permettra alors de remonter à la structure des molécules.

En plus de sa rapidité d'exécution, cette méthode de caractérisation est relativement sensible et non destructrice. Elle est surtout utilisée pour la détermination des groupements fonctionnels dans une solution ou un matériau solide donné. En outre, elle permet d'obtenir des informations précises sur l'organisation structurale du matériau.

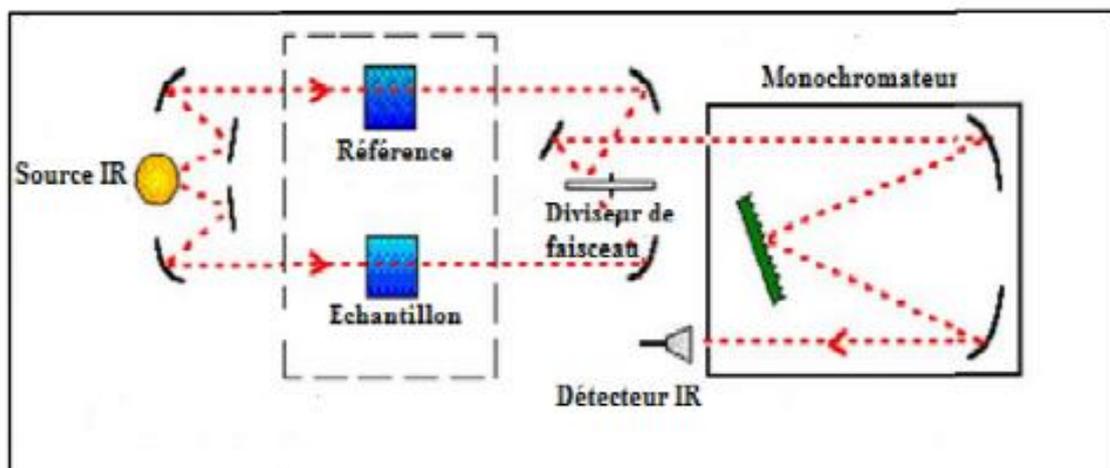


Figure.I.10: Schéma de spectromètre infrarouge à transformée de Fourier [26].

➤ La microscopie à force atomique (AFM)

Cette méthode consiste à mesurer les différentes forces d'interaction entre la surface étudiée et une pointe sonde pyramidale fixée sur un levier triangulaire. Ce levier possède une raideur en flexion souvent comprise entre 10^{-2} et 10^2 N/m, ce qui l'autorise à fléchir avec une bonne sensibilité sous l'action des forces agissant sur la pointe. Ce fléchissement du levier est mesuré à l'aide d'un faisceau laser qui, réfléchi par le levier, envoie le signal lumineux sur une photodiode. Un support piézoélectrique permet les déplacements dans les trois dimensions de

l'espace, ce qui permettra d'établir une boucle d'asservissement pour maintenir la force d'interaction pointe-échantillon constante.

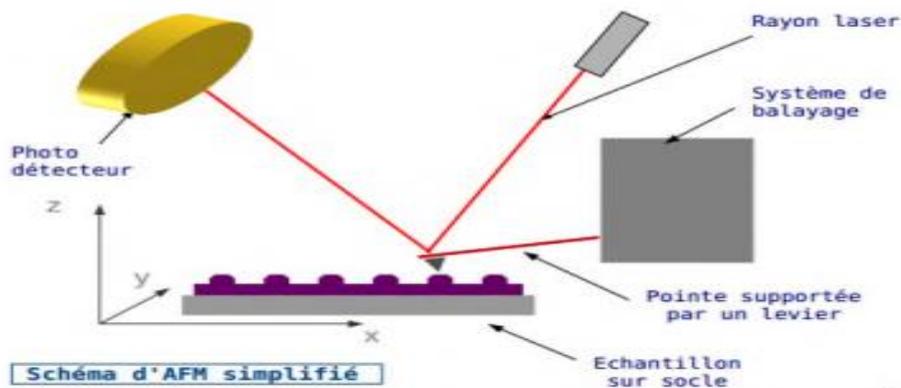


Figure.I.11: Représentation schématique du principe de L'AFM [27].

➤ Photoluminescence

La spectroscopie de photoluminescence (PL) est une technique qui permet de caractériser les centres optiquement actifs dans un matériau.

Dans le cas d'un semi-conducteur, on excite les électrons de la bande de valence à l'aide d'un laser avec une énergie supérieure à celle du gap et passent donc de la bande de valence à la bande de conduction. Les paires électrons-trous ainsi créés se recombinent avec émission de photons. La mesure de cette énergie indique la nature de la recombinaison (figure I.18). La configuration expérimentale de la PL, nous permet de collecter les photons émis et de tracer le spectre d'émission du matériau. L'étude de ce spectre nous fournira des informations sur ses différentes propriétés telles que son gap, sa composition ainsi que la présence des défauts (Schottky, Frenkel, défaut de surface...).

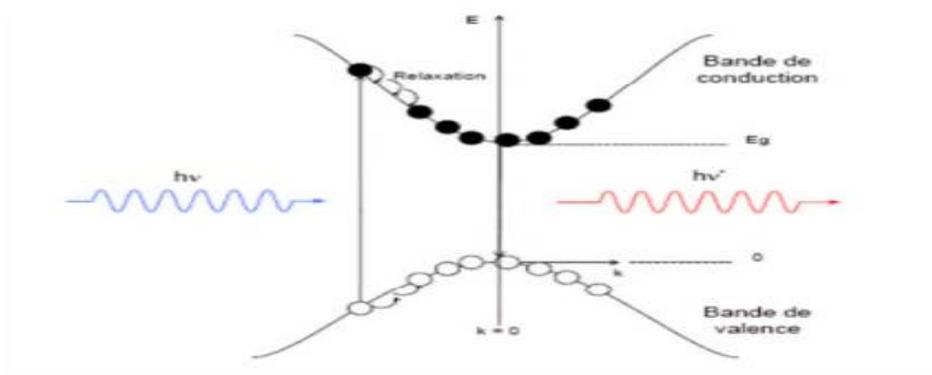


Figure.I.12: Processus de photoluminescence dans un semi-conducteur à gap direct [25].

➤ Microscope électronique à balayage (MEB)

Le microscope électronique à balayage (MEB) (scanning electron microscope-SEM en anglais) peut être utilisée pour l'étude analytique des surfaces sous fort grossissement et observer la morphologie des films minces.

Son principe est basé sur l'interaction électron-matière. Il utilise un faisceau d'électrons très fin produit par un « canon à électrons » (le diamètre du faisceau varie de 30 à 200 Å) qui balaye, point par point la surface de l'échantillon à l'aide d'un système de lentilles électroniques.

Le fonctionnement du microscope est basé sur l'émission d'électrons produits par une cathode et la détection de signaux provenant de l'interaction de ces électrons avec l'échantillon.

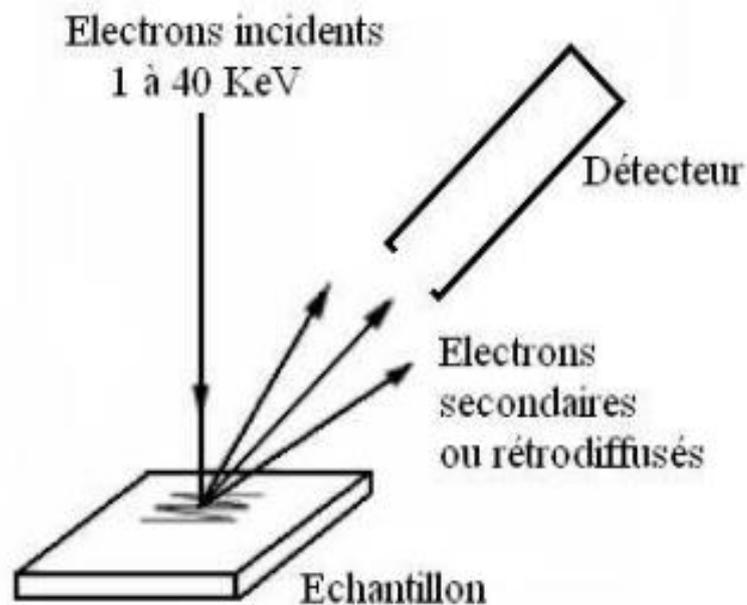


Figure.I.13: principe de microscopie électronique à balayage[28].

CHAPITRE II :

Le semi-conducteur sulfure de zinc (ZnS) - propriétés et applications

II.1. Les semi-conducteurs

Un semi-conducteur est un matériau pour lequel il existe une probabilité non nulle pour qu'un électron de la bande de valence passe dans la bande de conduction. Il est caractérisé par la largeur de sa bande interdite appelé « Gap », qui est l'écart d'énergie entre sa bande de valence (E_v) et sa bande de conduction (E_c). On définit le niveau de Fermi comme le dernier niveau d'énergie occupé par les électrons et il se situe dans la bande interdite.

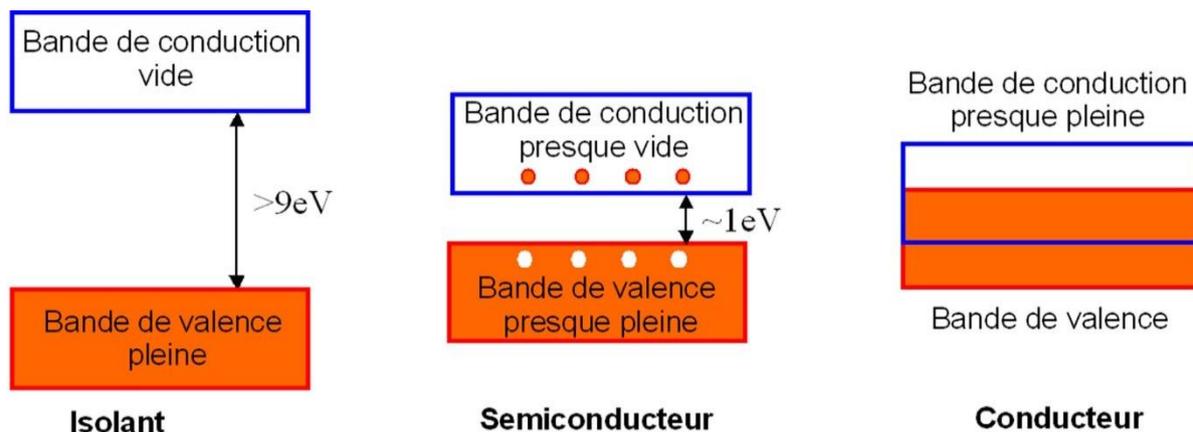


Figure.II.1 : Structure en bandes d'énergie des matériaux : Isolants, Semi-conducteurs et Métaux [29].

On voit que dans un métal, certains électrons sont à la fois dans la bande de valence et dans la bande de conduction (Les B_v et B_c se chevauchent). Cela signifie qu'un métal peut conduire le courant sans autre forme de traitement physico-chimique.

Dans un isolant, les deux bandes sont séparées par un espace appelé « **bande interdite** » : cela signifie que les électrons ne peuvent pas s'y trouver. Dans le cas des isolants, les électrons externes sont tous dans la bande de valence et aucun ne se trouve dans la bande de conduction : ces matériaux ne peuvent donc pas conduire l'électricité.

Enfin, dans le cas des semi-conducteurs, au milieu, il existe une **bande interdite** aussi, mais cette dernière est **réduite**. Il suffit d'un petit apport d'énergie pour que les électrons de valence passent dans la bande de conduction et ainsi rendre le semi-conducteur conducteur.

On distingue différents types de semi-conducteurs :

II.1.1 Les semi-conducteurs intrinsèques

Ce sont des semi-conducteurs très purs et très bien cristallisés présentant un réseau cristallin parfaitement périodique tout en ayant un taux d'impuretés très faible (moins de 1 atome

d'impureté pour 10^{13} atomes de l'élément semi-conducteur). Ils se comportent comme des isolants à très basse température et leur conductivité augmente avec la température, la figure ci-dessous donne un résumé global des semi-conducteurs pur.

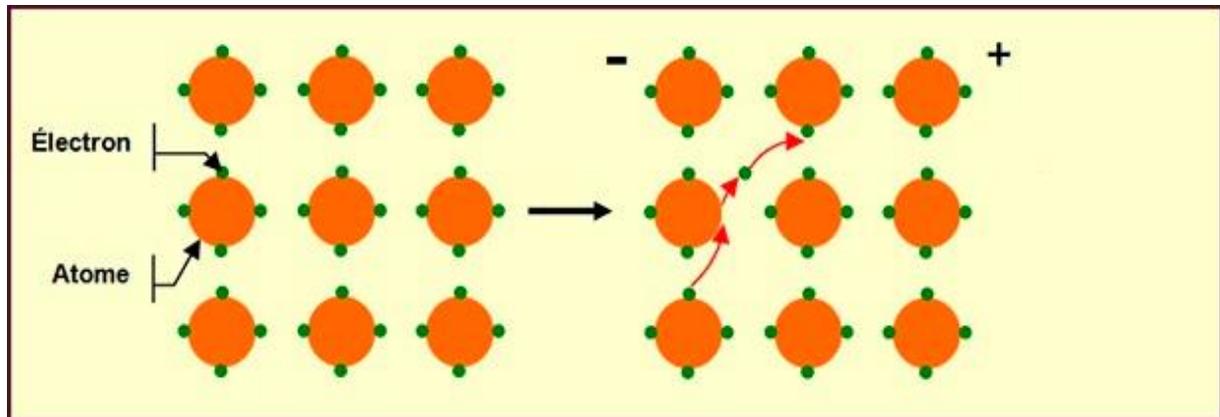


Figure.II.2 : Conduction par électrons et trous dans un semi-conducteur pur[30].

La concentration des électrons ou des trous (porteurs de charges) est donnée par :

$$n = N^* e^{\frac{-\Delta H}{2kT}} = p$$

Avec :

n : le nombre d'électrons par unité de volume dans la bande de conduction

p : le nombre de trous par unité de volume dans la bande de valence

ΔH : enthalpie de formation du défaut

T : température

K : constante de Boltzmann sa valeur est de $1,380510^{-23} \text{jk}^{-1}$

N : nombre d'états occupés dans la bande de conduction.

II.1.2 Semi-conducteurs extrinsèques

Un semi-conducteur extrinsèque est un semi-conducteur intrinsèque dopé par des impuretés spécifiques, tout en gardant le degré de pureté initial nettement supérieur au taux du dopage, lui conférant des propriétés électriques adaptées aux applications électroniques (diodes, transistors, etc....) et optoélectroniques (émetteurs et récepteurs de lumière, etc....).

➤ Dopage de type n ou donneur

Un semi-conducteur de type 'n' est obtenu en l'introduction de défauts de type donneur dans la structure du matériau ce qui conduit à un excès d'électrons dans la bande de conduction. Les électrons sont alors les porteurs majoritaires. Le niveau de Fermi est dans ce cas proche de la bande de conduction.

La densité d'électrons dans la bande de conduction dans un matériau de ce type est donnée par l'expression suivante :

$$N = \sqrt{\frac{N_c N_b}{2}} \exp - \frac{E_c - E_d}{2K_B T}$$

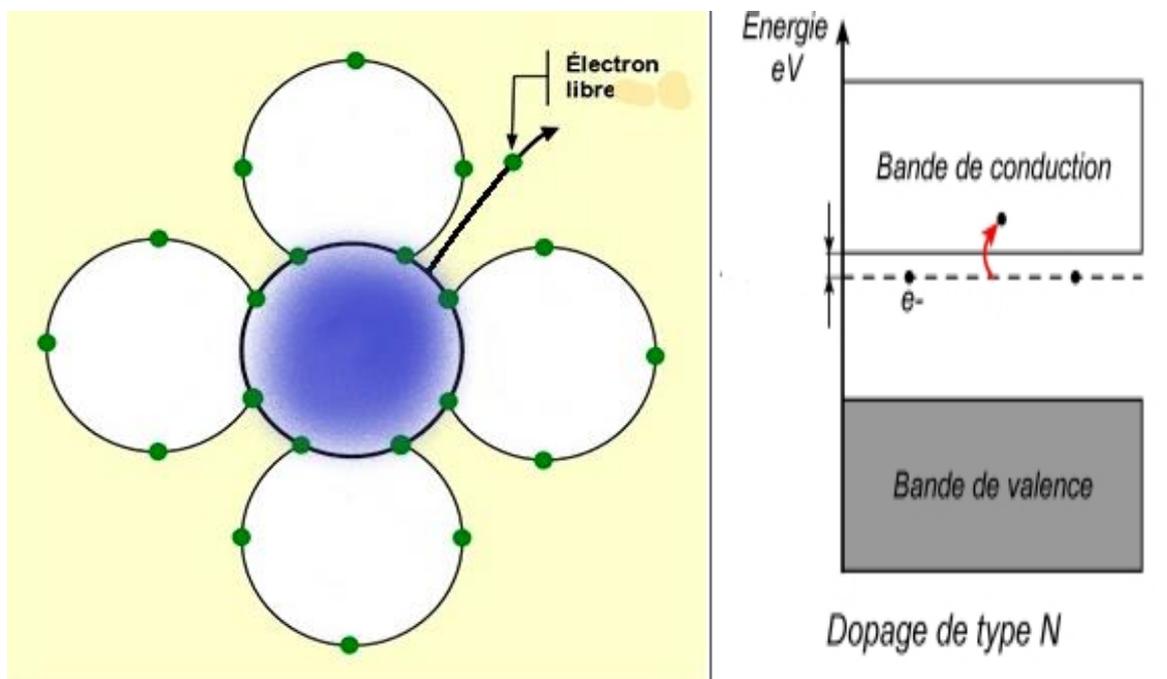


Figure.II.3 : Principe de la conduction dans un semi-conducteur de type N [30]

➤ Dopage de type p ou accepteur

Un semi-conducteur de type P est obtenu par l'introduction de défauts de type accepteurs dans la structure du matériau ce qui conduit à un excès de trous dans la bande de valence. Les trous sont alors les porteurs majoritaires. Le niveau de Fermi est dans ce cas proche de la bande de valence.

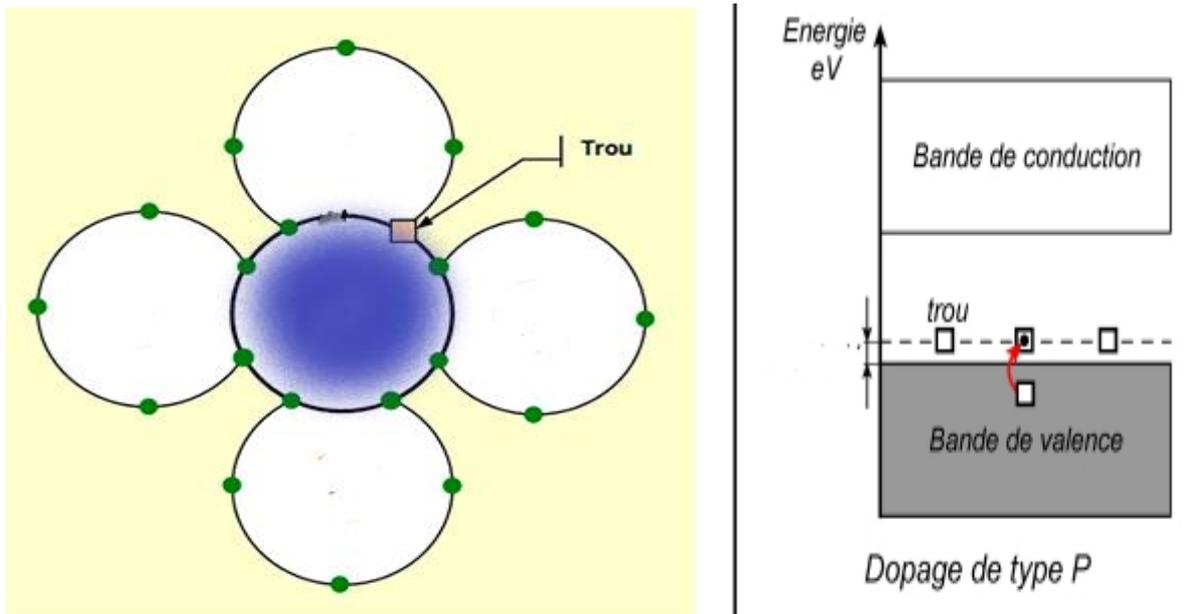


Figure II.4 : Principe de la conduction dans un semi-conducteur de type P [30].

La densité de trous dans la bande de valence dans un matériau de ce type est donnée par la relation suivante :

$$p = \sqrt{\frac{N_v N_c}{2}} \exp - \frac{E_a - E_v}{2K_B T}$$

Avec :

- N_c**: nombre d'état occupé dans la bande de conduction.
- N_d**: nombre d'état donneur dans la bande interdite.
- N_v**: nombre d'état receveur dans la bande de valence.
- E_c** : énergie la plus basse dans la B_c.
- E_d** : énergie de l'état donneur.
- E_a**: énergie de l'état accepteur.
- E_v** : énergie la plus haute dans la B_v.
- K_b** : constante de Boltzmann
- T** : température absolue (K)

II.2. Les semi-conducteurs II-VI

Ces dernières années, les semi-conducteurs II-VI ont attiré l'attention des chercheurs en raison de leurs excellentes propriétés électroniques et optoélectroniques, telles qu'une large

bande interdite, une stabilité chimique élevée, des coefficients d'absorption et une énergie de liaison significatif, et des applications respectueuses de l'environnement [31].

Les semi-conducteurs II-VI sont constitués par l'association d'un élément de la colonne II avec un élément de la colonne VI de la classification périodique de Mendeleiev.

La dernière orbitale 's' des atomes du groupe II ne possède que deux électrons ; tandis que la couche électronique périphérique des atomes du groupe VI renferme six électrons de valence dont deux sur l'orbitale 's' et quatre sur l'orbitale 'p'. Un matériau II-VI comportera donc des liaisons hybrides de type sp^3 où chaque cation (élément II) se retrouve dans un environnement tétraédrique d'anions (élément VI) et inversement. Ces liaisons sont polaires, avec un caractère intermédiaire entre la liaison ionique et la liaison covalente [32].

II.3. Le semi-conducteur ZnS (sulfure de zinc)

ZnS est l'un des premiers semi-conducteurs découverts et il a toujours montré de remarquables propriétés fondamentales. Le ZnS appartient au groupe II-VI, c'est un matériau semi-conducteur de type n et à gap optique direct de l'ordre de 3.6 eV, sa résistivité électrique est assez élevée à la température ambiante. Il présente une grande transparence optique dans la région du visible [33]. ZnS est non-toxique [34], abondant et pas cher. Les études sur les couches minces de ZnS ainsi que la forme des nanoparticules font l'objet d'études approfondies [7]. ZnS présente un ensemble de propriétés qui permettent son utilisation dans un certain nombre d'applications. Dans le domaine optique, ZnS peut être employé comme réflecteur, en raison de son indice de réfraction élevé et filtre diélectrique, en raison de sa transmittance élevée dans la gamme du visible, Le ZnS p peut également trouver son application en optoélectronique comme matériel principale pour les diodes [35,36], électroluminescence [37].

Les avantages principaux de ZnS :

- Non toxique pour l'environnement, bas cout et abondance.
- Large gap de ZnS.
- Bonne stabilité thermique.
- Haute constante diélectrique.
- Indice de réfraction élevé.

II.3.1. Propriétés générales de sulfure de zinc (ZnS)

Le sulfure de zinc (ZnS) présente une grande importance dans l'industrie à cause des meilleures propriétés structurales, optiques et électriques.

➤ **Propriétés physiques et chimiques de Sulfure de Zinc**

Le tableau (II.1), résume quelques propriétés physiques et chimiques de sulfure de zinc [38],

Tableau.II.1: Fiche technique de quelques propriétés physiques et chimiques de ZnS.

Nom IUPAC	Sulfure de zinc.
Apparence	Cristaux légèrement blanc ou poudre blanc.
Formule moléculaire	ZnS
État physique	Solide cristallisé
Masse moléculaire	97,475 g.mole ⁻¹
Densité relative	(eau = 1) : 4,090 g. cm ⁻³
Point de sublimation	2100 K
Point de fusion	change : 1973 K, 2103 K
Solubilité dans l'eau	Nulle
L'évaporation à 20°C	est négligeable
Stabilité du produit et réactivité	Ce produit est stable

➤ **Propriétés Structurales de sulfure de zinc (ZnS)**

Le sulfure de zinc à l'état naturel se présente le plus souvent cristallisé dans le système cubique ; il est connu sous le nom de blende ou sphalérite, appartient à la classe F43m. On rencontre également une autre variété de sulfure de zinc, cristallisant dans le système hexagonal, que l'on appelle wurtzite appartient à la classe P6₃mc ; cette forme est plus rare à température ambiante.

Dans les structures blende et wurtzite, chaque atome de zinc est entouré par quatre atomes de soufre disposés aux sommets d'un tétraèdre ; de même chaque atome de soufre est entouré de quatre atomes de zinc.

Dans la blende, les atomes de soufre constituent un empilement cubique de densité maximale, les atomes de zinc occupant un site tétraédrique sur deux ; quatre ZnS par maille.

- Les atomes de S dans les positions : $(0, 0,0)$; $(0,1/2,1/2)$; $(1/2, 0, 1/2)$; $(1/2,1/2,0)$.
- Les atomes de Zn dans les positions : $(1/4,1/4,1/4)$; $(1/4,3/4, 3/4)$; $(3/4,1/4,3/4)$; $(3/4,3/4,1/4)$.

Dans la wurtzite, les atomes de soufre forment un empilement hexagonal compact ; deux ZnS par maille.

- Les atomes de S dans les positions: $(0, 0, 0)$; $(1/3, 2/3, 1/2)$.
- Les atomes de Zn dans les positions: $(0, 0, 3/8)$; $(1/3, 3/8, 7/8)$.

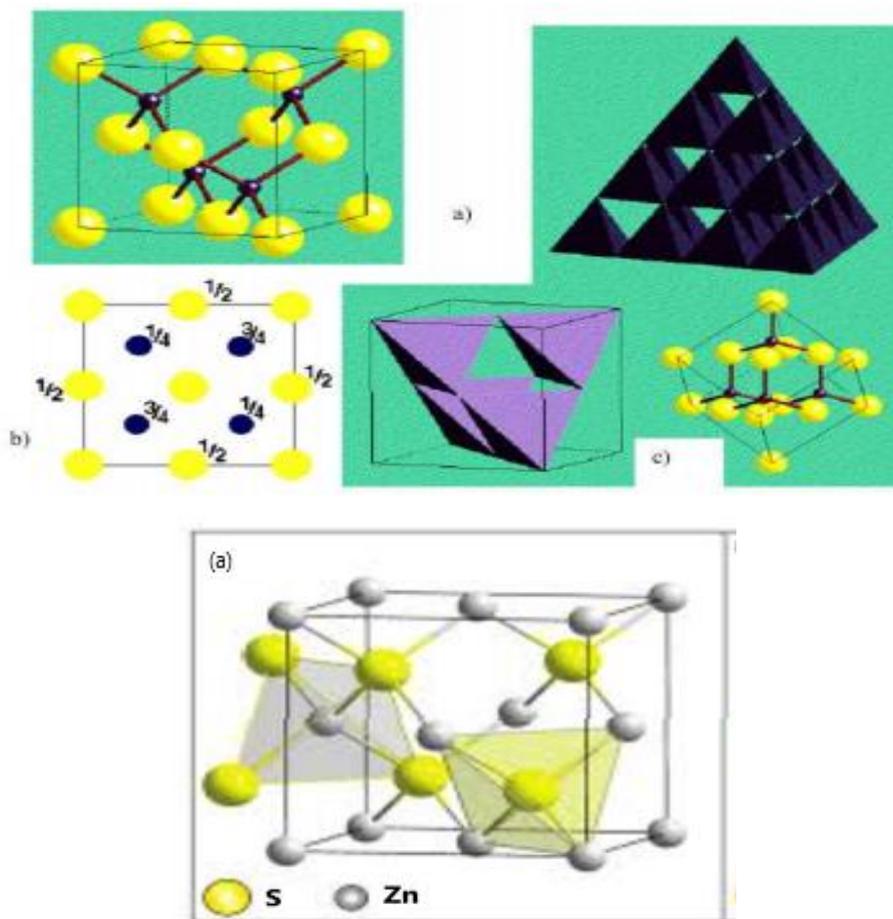


Figure.II.5: a) La structure sphalérite, b) Projection de la structure sur le plan (001) c) Représentation polyhedrale de la coordination tétraédrique dans cette structure [39].

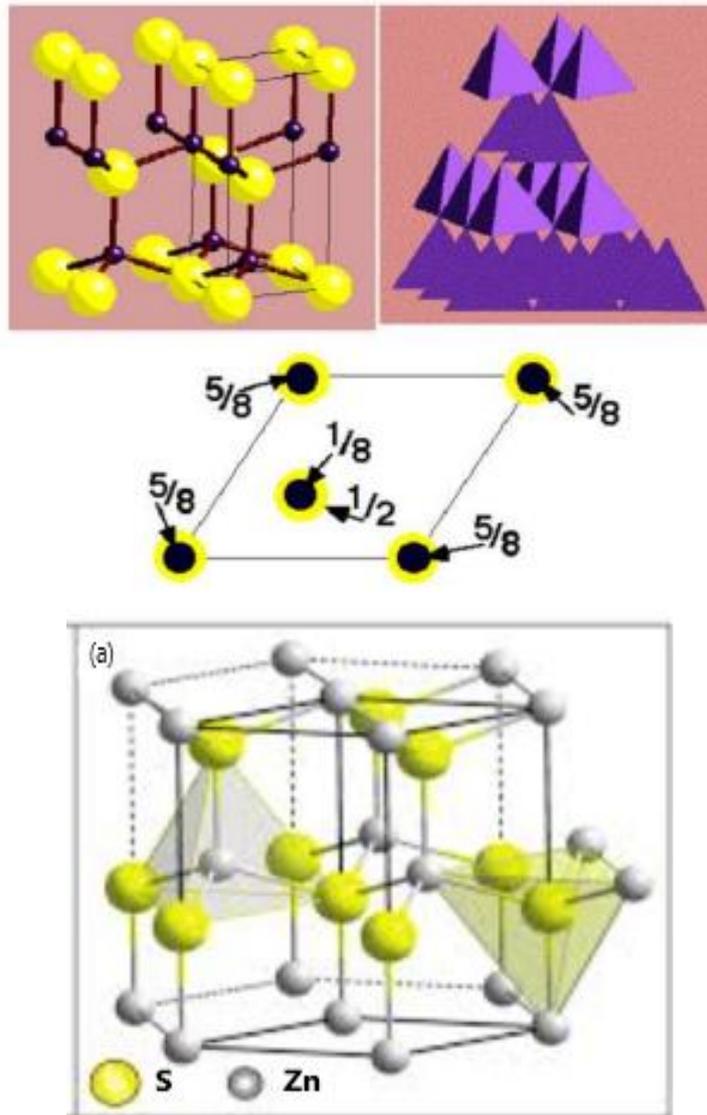


Figure.II.6: a) Structure wurtzite b) Projection de la maille élémentaire de la structure sur le plan (001) c) Représentation polyhedrale de la coordination Tétraédrique dans cette structure[39].

➤ **Propriétés optiques**

Le ZnS est un semi-conducteur à gap direct. La transparence optique du ZnS dans les régions visibles du spectre visible est une conséquence de son large gap ($E_g = 3.65$ eV), le seuil fondamental d'absorption de ZnS se situant dans l'ultraviolet. ZnS est transparent au-dessous du niveau de l'absorption.

➤ **Propriétés électriques**

En général, le ZnS est un semi-conducteur de type n, avec une grande conductivité des couches de sulfure qui est due à la forte concentration en électrons. Puis la mobilité dans ces

couches est considérablement plus faible que celle en volume du matériau correspondant. Cette forte concentration en électrons est attribuée à la déviation par rapport à la stœchiométrie qui est peut-être due aux vacances d'anions ou à un excès de cations en position interstitielle. La nature exacte des défauts de structure dans la plupart des cas est encore incertaine.

II.3.2. Les applications de sulfure de zinc (ZnS)

Le ZnS a toujours montré de remarquable propriétés fondamentales polyvalentes et une promesse pour de nouvelles applications :

- Diodes électroluminescentes (LED) [4].
- Photocatalyseur [16, 17].
- Détecteurs infrarouges [33].
- Cellules solaires photovoltaïques [4,14].
- Produits phosphorescents [6].
- Capteurs et biocapteurs [12].
- Ecrans plats, fenêtres infrarouges [35].

CHAPITRE III :
Synthèse des travaux réalisés

III.1. Étude des propriétés de ZnS dopé La et synthétisé par la méthode Sol-Gel [40]

Nous avons étudié l'effet du dopant La sur les propriétés structurales et optiques des films ZnS et nous présentons la préparation et la caractérisation des films ZnS et ZnS dopés La.

➤ Nettoyage des substrats

Les couches minces de sulfure de zinc pur et dopé sont déposées sur des substrats en verre. Le choix du verre comme substrat de dépôt a été fait en vue de sa caractéristique optique et électrique. Ces substrats sont nettoyés suivant ces étapes :

1. Immersion des lames en verre dans un bain d'acide dilué (HCl) pendant 24h.
2. Nettoyage avec du savon liquide.
3. Rinçage avec de l'eau distillée.
4. Nettoyage avec l'éthanol dans des tubes en utilisant un bain ultrason pendant 15 min.
5. Rinçage avec l'eau distillée.
6. Nettoyage à nouveau avec l'acétone dans un bain ultrason pendant 15 min pour éliminer les traces de graisses et d'impuretés.
7. Laisse sécher à l'aire libre dans une boîte pour éviter la contamination par la poussière.

➤ Préparation des solutions

- **Produits utilisés** : le tableau ci-dessous représente les différents produits utilisés pour la préparation des solutions.

Tableau.III.1 : Produits utilisés pour la préparation des différentes solutions.

Produits utilisé	Leurs Formules chimiques	Leurs concentrations	Leurs rôles
Acétates de zinc di hydraté	$Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$	0,1M	Source de (Zn^{2+})
Thio-urée	$SC(NH_2)_2$	0,3M	Source de (S^{2-})
Triéthanolamine (TEA)	$(C_2H_5OH)_3n$	20 gouttes	Complexant
Propanol-1	$CH_3CH_2CH_2OH$	0,1M	Solvant
Nitrates de lanthane(III) hexa-hydraté	$La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	0,1M	Source de (La^{3+})
Hydroxyde de sodium	NaOH	20 gouttes	Ajuster le pH

➤ Mode opératoire

Les couches minces de ZnS dopé 'La' à différentes concentrations (0, 2, 4, 6, 8 et 10%) ont été préparées avec les précurseurs suivants : Acétate de zinc di-hydraté, le nitrate de lanthane (III) hexa-hydraté et la thiourée. La Triéthanolamine (TEA) a été utilisée comme complexant, une solution de soude NaOH (3M) a été utilisée pour ajuster le pH (12).

Les couches minces de ZnS dopées 'La' ont été déposées sur un substrat en verre par la méthode dip-coating à une vitesse de $170 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$. L'opération s'est répétée dix fois. Enfin, le dépôt des couches a été séché à 423 K pour éliminer les solvants mixtes et les substances organiques telles que C, H et N.

➤ Résultats et discussions

La figure (III.1) représente les diffractogrammes des couches minces ZnS : La déposées sur un substrat en verre. Les spectres RX ont été enregistrés en 2θ entre 20° et 80° .

L'analyse des couches minces élaborées pour toutes les compositions ($x= 0 ; 2 ; 4 ; 6 ; 8$ et 10%) a montré que les différentes compositions sont amorphes. L'analyse n'a révélé aucun pic de diffraction. Cela s'explique par la présence d'un désordre dans les matériaux de dépôt, et par la taille nanométrique des particules élaborées.

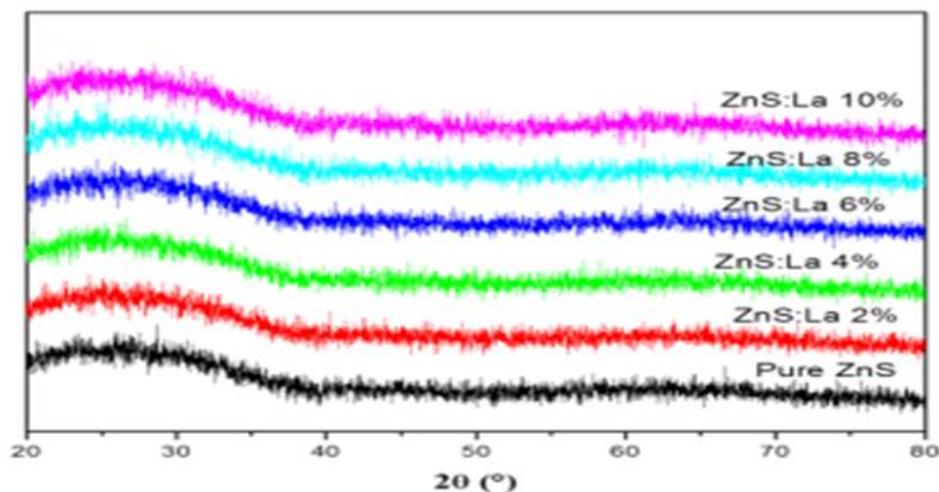


Figure.III.1 : diffractogrammes des couches minces de ZnS-La (0-10%).

Les analyses FTIR ont confirmé la présence de ZnS. Tous les spectres observés sur la Figure (III.2) ne montrent qu'un seul pic intense à 668 cm^{-1} qui est attribué par plusieurs auteurs à la liaison vibration Zn-S [41,42].

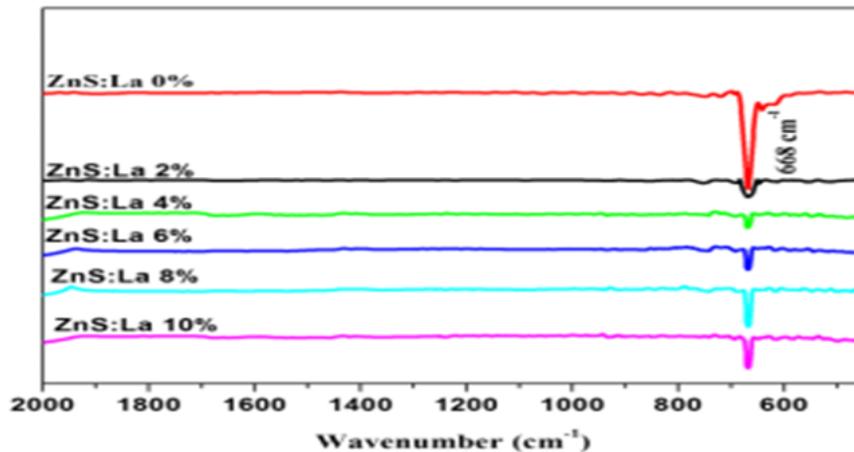


Figure.III.2 : Spectres FTIR des couches minces de ZnS : La avec différentes compositions (0-10%).

La figure III.3 montre les micrographies des différentes compositions de ZnS : La (0, 4, 6, 8 et 10%) à température ambiante.

Le ZnS pur présente quelques points lumineux dispersés sur la surface qui sont des particules cristallines de ZnS. La composition de 4% montre que la surface est recouverte d'une corolle sous forme de grain qui a le bord et le centre phosphorescents.

Des agglomérats de différentes tailles et formes sont données par l'échantillon de 6 %, et l'échantillon de 8% est formé par un grain long et hexagonal. La composition de 10 % présente un dépôt uniforme et homogène.

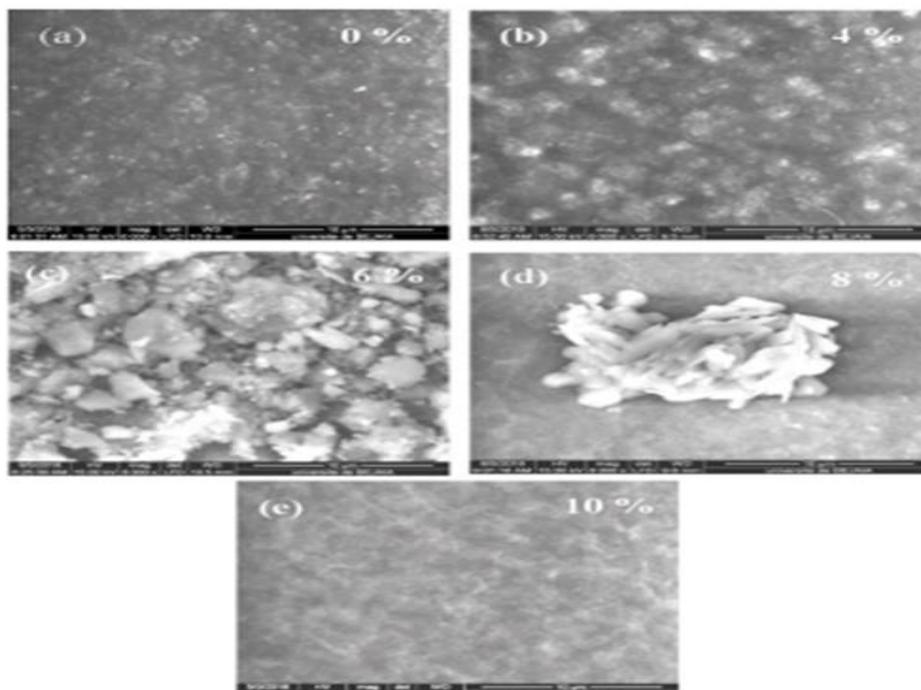


Figure.III.3 : Les micrographies MEB de différentes compositions de ZnS: La (0-10%).

La figure III.4 montre la morphologie en 2D et en 3D de la surface des couches minces des différentes compositions $(1-x) \text{ZnS}-x\text{La}$ ($x=0, 2, 4, 6, 8$ et 10%), déposées sur un substrat en verre.

Les couches minces de ZnS pur ne présentent aucune surface plane avec des valeurs importantes de la rugosité moyenne quadratique de la surface (RMS).

Ces photos ont montré clairement que la surface de l'échantillon ZnS:La est plus homogène et moins rugueuse que ZnS pur. La surface des couches de ZnS:La est formée de petits grains répartis d'une manière uniforme.

Le dopage diminue la rugosité, et on obtient des valeurs de RMS (nm) suivantes : 90,504 ; 82,19 ; 12,331 ; 79,848 ; 69,665 pour respectivement 0 ; 4 ; 6 ; 8 et 10 %. L'image de l'AFM en 3 dimensions montre une taille de grain nanométrique avec une forme colonnaire.

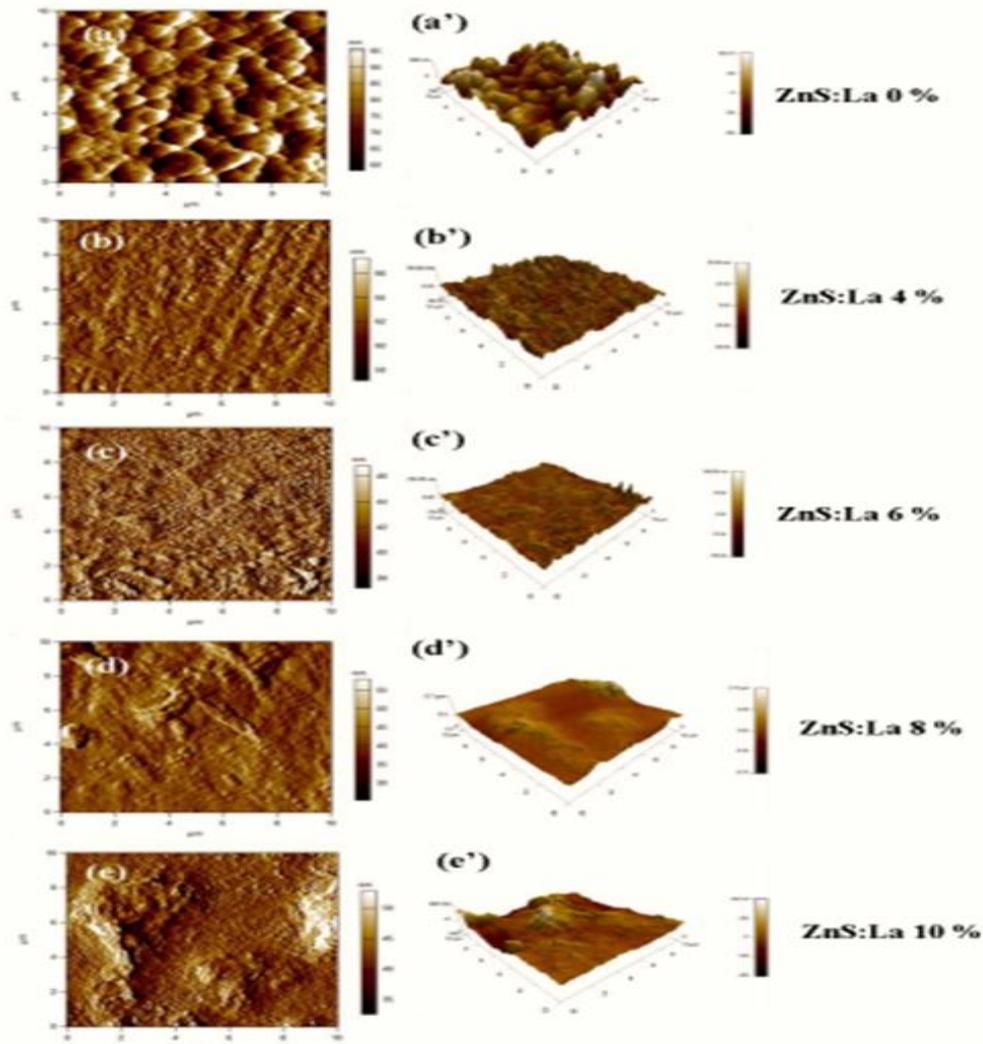


Figure.III.4 : Images AFM en 2D (a, b, c, d, e) et en 3D (a', b', c', d', e') des couches minces ZnS : La (0- 10%).

Les propriétés optiques des couches minces du sulfure de zinc dopées La (ZnS : La) ont été déterminées à partir des mesures de la transmittance dans la gamme de 200-1100 nm à température ambiante. La figure III.5 montre le spectre de transmittance de ZnS : La en fonction de la longueur d'onde. Le comportement des courbes montre une bonne homogénéité des dépôts des couche minces ZnS:La.

Toutes les compositions (1-x) ZnS-xLa ont une bonne transmission dans le domaine visible (plus de 50 %). L'absorption maximale est observée en épaulement sur les courbes entre 300 et 450 nm pour toutes les compositions dopées.

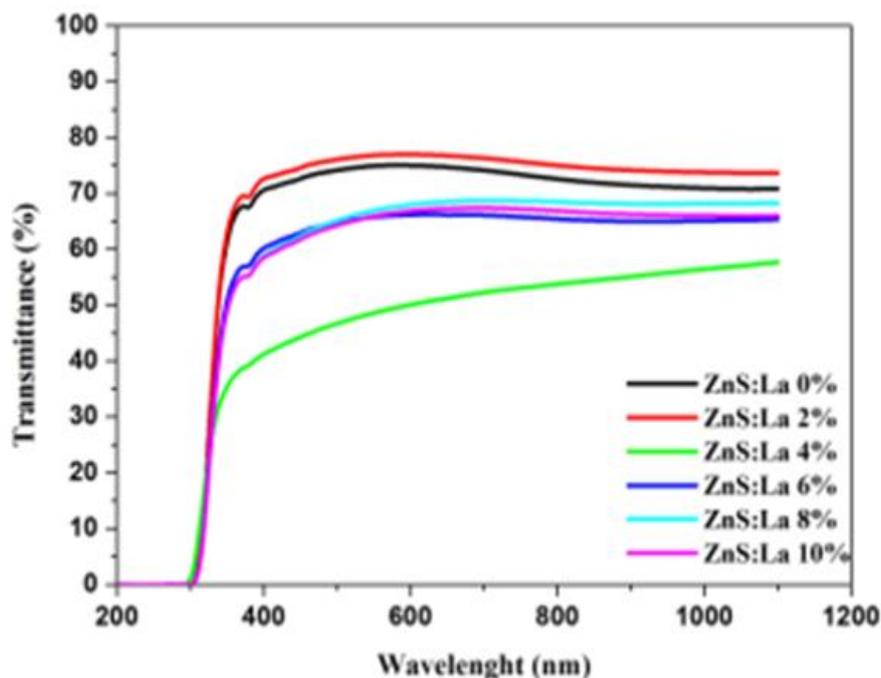


Figure.III.5 : Spectre de transmittance optique des couches minces ZnS : La (0- 10%).

La figure III.6 représente les courbes d'absorption UV-visible des couches minces ZnS : La. Nous avons observé une augmentation considérable de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde pour les compositions de (1-x) ZnS-xLa par rapport au ZnS pur. En revanche, un décalage vers le bleu est obtenu pour le film mince de ZnS pur par rapport à la forme massive qui est donnée dans la littérature à 345 nm. Le seuil d'absorption est obtenu à partir de l'intersection de la partie linéaire de l'absorbance (A) en fonction de la longueur d'onde (λ). L'énergie de gap est calculée à l'aide de la formule suivante :

$$E_g = h\nu = hc / \lambda$$

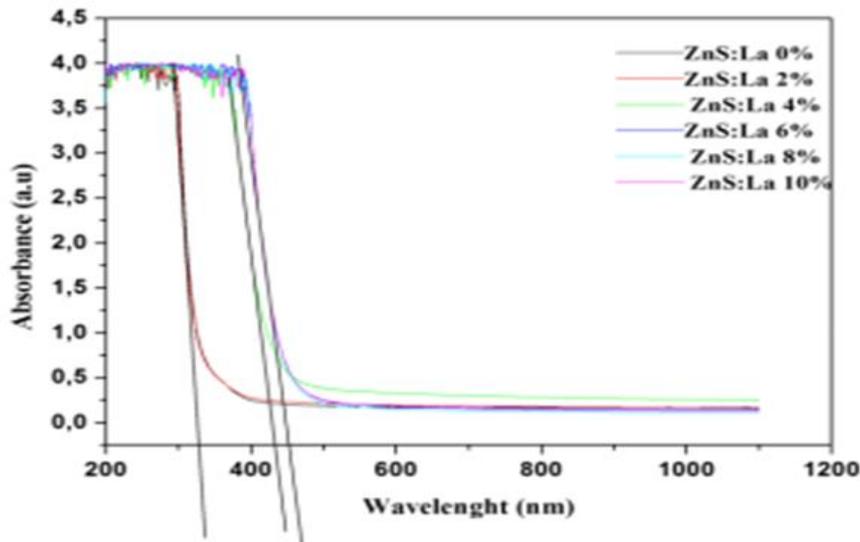


Figure.III.6 : Spectres d'absorption optique des couches minces ZnS : La (0- 10%).

Le tableau III.2 présente la transmission (T), seuil d'absorption (λ) et les énergies de bande interdite (E_g) pour diverses compositions à température ambiante. Ces valeurs sont conformes aux analyses AFM et MEB et ce comportement est lié à la taille nanométrique des particules qui est due à l'effet de confinement quantique. Ces résultats sont en accord avec ceux trouvés par d'autres auteurs. Dans d'autres cas, la diminution de l'énergie de la bande interdite avec la composition peut être induite à la métallisation du système la-dopé.

Tableau.III.2 : Le seuil d'absorption, les valeurs de gap et la transmittance maximale des couches minces de ZnS dopées au lanthane (0-10%).

Compositions	Absorption thresholds λ (nm)	Optical Gap E_g (eV)	Maximal Transmittance T_{\max} (%)
ZnS:La 0%	337	3.68	75
ZnS:La 2%	335	3.70	77
ZnS:La 4%	447	2.77	57
ZnS:La 6%	451	2.75	66
ZnS:La 8%	452	2.74	68
ZnS:La 10%	455	2.73	67

➤ Conclusion

Les couches minces de sulfure de zinc dopées (ZnS : La) avec différentes concentrations (0 ; 2 ; 4 ; 6 ; 8 et 10 %) étaient déposées sur des substrats en verre par la méthode sol-gel dip-coating.

L'analyse par diffraction des rayons X a révélé que les couches minces pour toutes les compositions sont amorphes. Les images de microscopie à force atomique des films ont révélé une structure homogène et granulaire. Le dopage diminue la rugosité. Les spectres de transmittance optique dans le domaine de l'UV - visible ont montré que tous les films dopés présentent une bonne transmission optique dans le visible. Les valeurs calculées de l'écart étaient comprises entre 3,70 et 2,73 eV. L'analyse FTIR des poudres confirme la présence de la bande de vibration du Zn-S à 668 cm^{-1} .

III.2. L'influence du temps de dépôt sur les couches minces de ZnS élaborées par CBD acide [43].

➤ Mode opératoire

Les couches minces de ZnS sont déposées sur des substrats en verre par la méthode CBD en utilisant un bain de solution acide (pH=4) aqueuse se composant de :

-40 ml d'acétate de zinc di hydraté (utilisé comme source d'ion Zn^{2+})

-40 ml de Na_2EDTA (0,055M) (agent complexant)

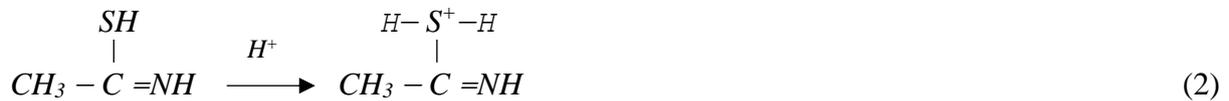
-80 ml de Thio acétamide (TAA) (0,4M) (utilisé comme source d'ion S^{2-})

Les solutions sont placées dans un bain chauffé à 95°C . On varie le temps de dépôt entre 2H et 6H.

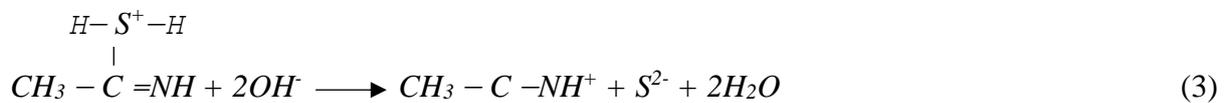
➤ Mécanisme

L'acétate de zinc est utilisé comme source de Zn^{2+} , la Thio acétamide (TAA) comme source de soufre S^{2-} et le Na_2EDTA comme agent complexant. Le procédé de dépôt est basé sur la libération lente des ions de Zn^{2+} et S^{2-} dans la solution, qui ensuite vont se condenser suivant le mécanisme 'ion par ion' ou 'Cluster by Cluster' sur le substrat (en verre) :

Dans une solution aqueuse, la Thioacétamide est connue pour se décomposer selon la réaction suivante :



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



Pour le dépôt des films minces de ZnS par la CBD, l'ion de zinc se combine facilement avec de l'EDTA pour former un complexe comme suit :



La combinaison des réactions (3) et (4) donne :



➤ Résultats et discussions

La figure III.7 présente le diffractogramme obtenu en analysant les couches minces de ZnS déposées sur des substrats en verre à des temps de dépôt différents. Il est montré que les spectres

de diffraction dépendent du temps de dépôt. Les films obtenus après 4, 5 et 6 h de temps de dépôt présentent de larges pics de diffraction. Ces pics appartiennent à la structure hexagonale ZnS (wurtzite) avec une orientation préférentielle le long de l'axe c. L'intensité des pics augmente avec l'augmentation du temps de dépôt indiquant une amélioration de la cristallinité des couches obtenues. On observe que les films déposés pendant 2 et 3H semblent être amorphes.

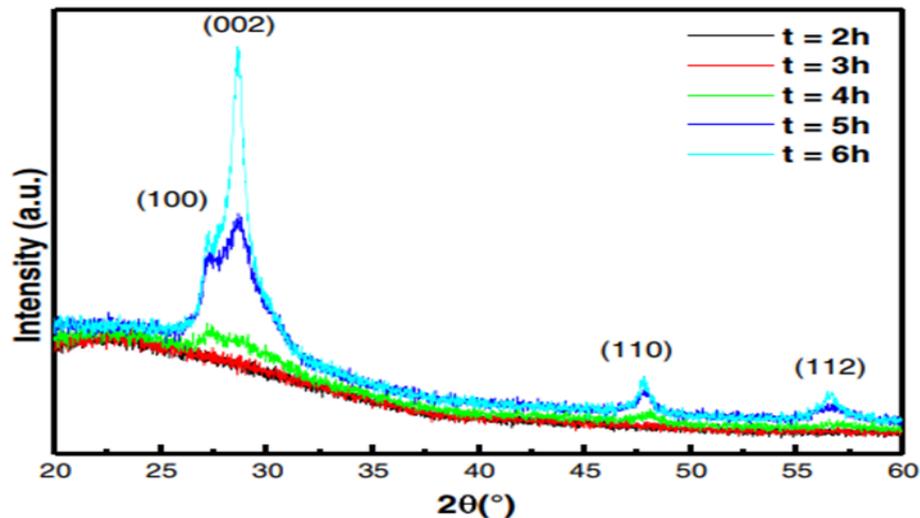


Figure.III.7 : Diffractogramme des couches minces de ZnS obtenues après différents temps de dépôt.

La Figure III.8 montre les spectres de diffraction des films déposés pendant 2 et 3H, en incidence rasante. L'analyse DRX révèle la co-existence des structures hexagonales ZnS et ZnO.

Nakada et Al [44] ont trouvé que, pendant le processus de CBD, les couches minces de ZnS contiennent de l'oxygène sous forme de Zn(OH)_2 et ZnO.

Neveux et Al [45] ont suggéré qu'au niveau de la réaction chimique partielle, les couches de ZnS se forment entour des particules de ZnO, vers la fin de la réaction, le ZnS est majoritairement formé à partir du mécanisme de sulfidation. Ce mécanisme a lieu au cours de la diffusion de l'oxygène depuis l'interface interne de ZnO-ZnS jusqu'à la surface de ZnS.

Dans notre cas, on peut suggérer qu'à la première étape de déposition (après quelques min) il y a formation de nucléons ZnO qui sont entourés par les ions S^{2-} avec l'augmentation du temps de dépôt, il y aura plus d'ions S^{2-} qui vont entourer les nucléons ZnO (faible liaison entre Zn et O) et au même temps les ions O^{2-} vont diffuser depuis la surface interne jusqu'à formation du ZnS par sulfuration.

Les films obtenus après 3H de dépôt montrent l'absence de ZnO, cela indique que la durée du processus de sulfuration est inférieure à 3H. Pour des temps de dépôt plus longs, la croissance ultérieure des cristallites de ZnS a lieu.

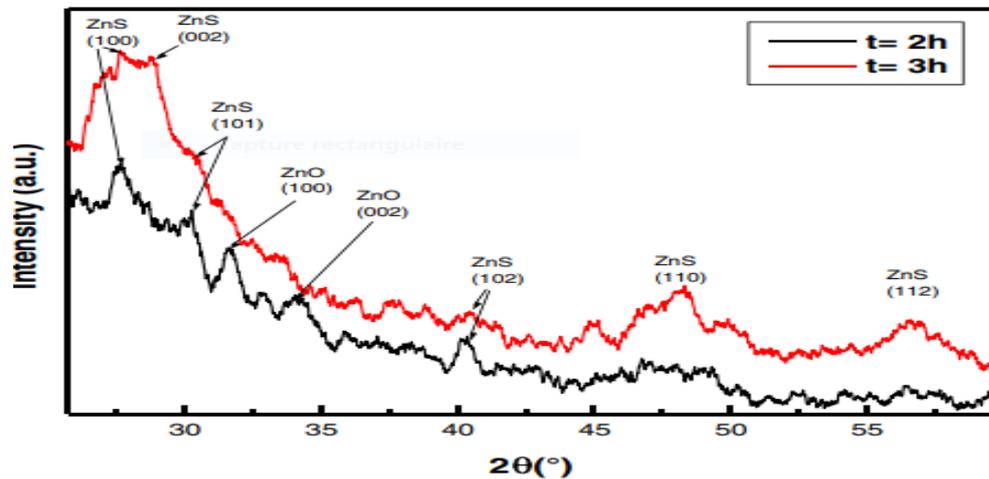


Figure.III.8 : diffractogramme des couches minces de ZnS obtenus après 2 et 3 h de temps de dépôt.

D'après le tableau III.3 les résultats révèlent que la taille des cristallites a augmenté de 2,6 nm à 10 nm avec l'augmentation du temps de dépôt de 4 à 6H pendant que les paramètres *a* et *c* diminuent. La diminution de ces derniers peut être causée par l'augmentation des lacunes de Zn pour des temps de dépôt prolongés. Ce comportement est probablement dû au fait que la nucléation de ZnS au cours de l'augmentation du temps de dépôt s'arrête et la croissance du film ZnS est associée à une augmentation de la taille moyenne de la particule, plutôt que la nucléation continue et la déposition de nouvelles particules primaires durant le processus. Ces résultats s'accordent avec la littérature.

Tableau.III.3 : Épaisseur de la couche, taille des cristallites (D) et paramètres de la maille des couches minces de ZnS sur substrats en verre.

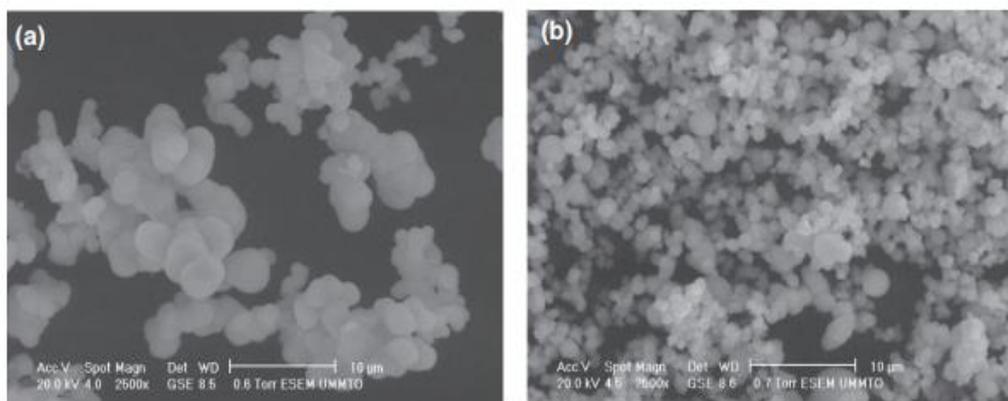
Deposition time (h)	Film thickness (nm)	Crystallites size D (nm)	Parameter <i>a</i> (nm)	Parameter <i>c</i> (nm)
2	120	–	–	–
3	170	–	–	–
4	300	2.6 (2)	0.389 (1)	0.640 (5)
5	610	6.8 (1)	0.3851 (5)	0.635 (1)
6	530	10.0 (1)	0.3823 (3)	0.6299 (7)

D'après la figure III.9, les micrographies révèlent que la morphologie de la surface du film est influencée par le temps de dépôt. Le film obtenu à 2H de dépôt affiche une faible compacité de surface, constituée de particules sphériques indiquant que le processus de déposition se produit cluster by cluster (nucléation homogène). En outre, une faible partie couverte (quelques grains sphériques sur la surface du substrat) est observée indiquant une épaisseur plus petite.

Il est aussi noté que le nombre de grains augmente avec l'augmentation du temps de dépôt. En plus une grande dispersion granulométrique est observée dans les films déposés pendant 3 et 4H tandis qu'une couverture totale de la surface du substrat est obtenue pour un temps de dépôt supérieur à 4H.

Ces résultats indiquent que pour des temps de dépôt supérieurs à 3H, les précipitations homogènes et hétérogènes participent simultanément à la croissance des films. Il a été trouvé que la couverture augmente avec l'augmentation du temps de dépôt conduisant à une morphologie plus compacte. Comme on peut le voir dans la figure III.10, la compacité des films minces de ZnS s'améliore avec l'augmentation du temps de dépôt jusqu'à 5H puis diminue. A 6H de dépôt, le même comportement a été observé au niveau de l'épaisseur des films, sa valeur augmente de 300 à 610 nm puis redescend à 530 nm pour des dépôts de 4, 5 et 6H respectivement. Ce comportement suggère que la nucléation hétérogène devient le processus principal d'où l'augmentation rapide de la taille des cristallites (de 2.6 à 6.8 nm) avec une bonne compacité.

D'une part, la diminution de l'épaisseur des couches pour des temps de dépôt assez longs est due à l'augmentation de la cristallisation, qui est liée à l'augmentation de la taille des grains. De ce fait, les dépôts n'adhèrent plus aux substrats. Ceci est en accord avec les résultats de la DRX.



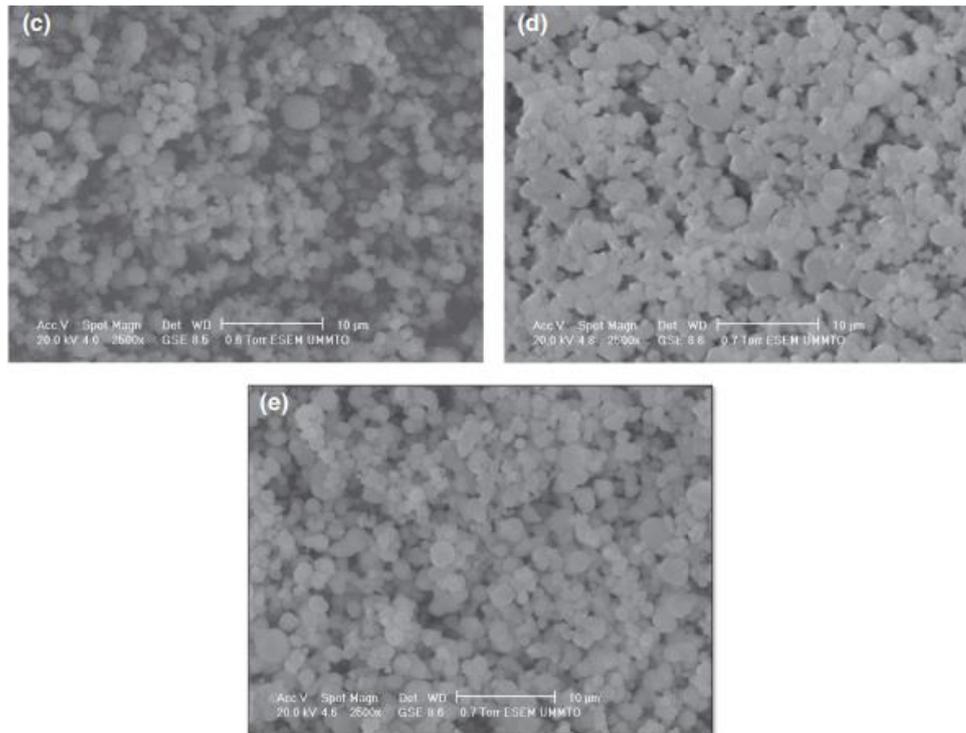


Figure.III.9 : Micrographies MEB de couches minces en ZnS pour les temps de dépôt de : (a) 2 h, (b) 3 h, (c) 4 h, (d) 5 h, et (e) 6 h.

La figure III.10 présente le spectre d'absorption optique des couches minces de ZnS élaborées à des durées différentes de déposition.

Comme on peut le voir, tous les films ZnS montrent des pics d'absorption excitoniques dont la position dépend du temps de dépôt, on observe aussi que le bord d'absorption se déplace vers des longueurs d'onde plus grandes à mesure que le temps de dépôt augmente jusqu'à 5H, puis passe à des longueurs d'onde plus courtes pour une durée plus longue. Le déplacement vers le rouge (red shift) de la longueur d'onde d'absorption indique l'augmentation de l'épaisseur du film ZnS.

Ces résultats sont en accord avec les mesures des valeurs d'épaisseur. La dépendance de l'absorption optique par rapport à l'épaisseur des polymères conjugués et les couches minces organiques de Cr[III] a été étudiée par Gaudin et Al [46] et Yakuphanoglu et Al [47] respectivement.

Les deux études ont démontré que le spectre d'absorption optique est déplacé vers le bleu (blue shift) avec la diminution de l'épaisseur du film.

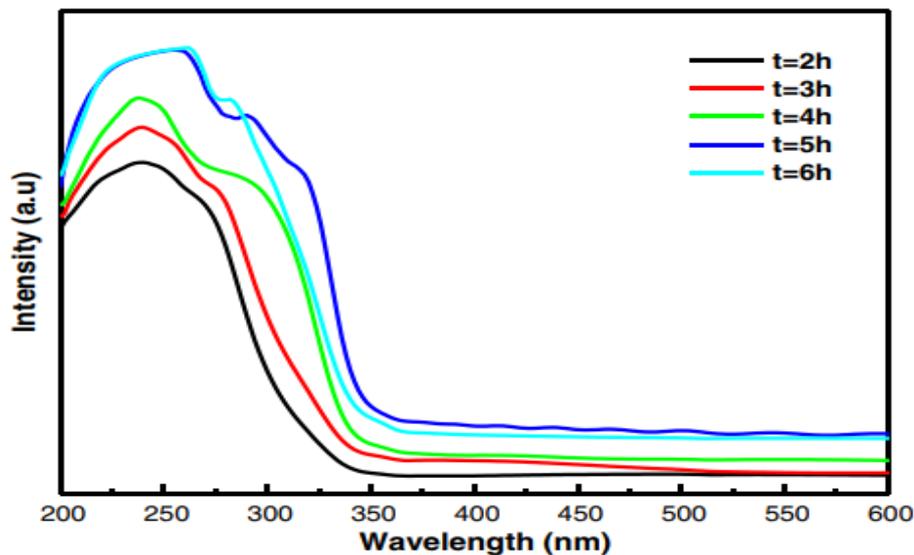


Figure.III.10 : Spectres d'absorption optique des couches minces de ZnS pour différents temps de dépôt.

La figure III.11 présente la transmittance optique des couches minces obtenues à différents temps de dépôt.

Les résultats montrent une dépendance significative de la transmittance par rapport aux temps de dépôts. Comme on peut le voir, les courbes des films obtenus à des durées supérieures à 3H, présentent des oscillations dues aux multiples réflexions internes. De plus, le nombre d'oscillations est maximal pour le film déposé pendant 5H indiquant un film plus épais. La transmittance moyenne du spectre visible allant de 400nm à 800nm varie de 60 à 80%.

On observe une grande transmittance moyenne pour le film déposé pendant 6H alors que le plus faible est détecté dans l'échantillon déposé pendant 5H. La diminution de la transmittance moyenne de ce film peut s'expliquer par l'augmentation de l'intensité de la lumière diffusée due à la large couverture et la compacité de ce film. Ce résultat est en accord avec les micrographies obtenues avec le MEB.

Le Gap optique des couches minces de ZnS déposées à différents moments a été estimé à partir des spectres de transmittance en utilisant la méthode de la première dérivée de la transmittance. Les valeurs trouvées sont situées entre 3.62 et 3.93 eV. La figure III.12 illustre la variation de E_g en fonction du temps de dépôt.

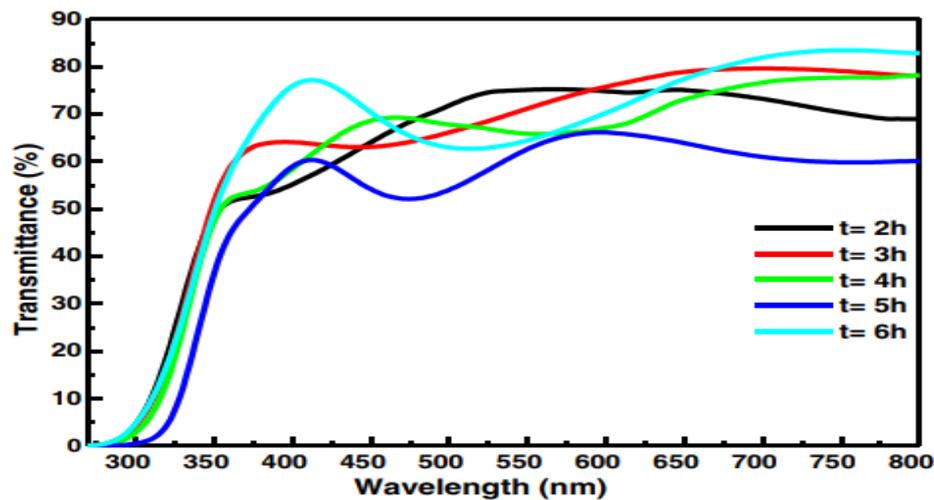


Figure.III.11 : Spectres de transmittance des couches minces de ZnS pour différents temps de dépôt.

Comme on peut le voir sur la figure III.12, la valeur de la bande interdite diminue avec l'augmentation du temps de dépôt jusqu'à 5H, puis augmente. La diminution de la valeur du Gap optique est liée à l'augmentation de la taille des cristallites de ZnS. Ces résultats sont conformes à ceux trouvés dans la littérature [48,49,50].

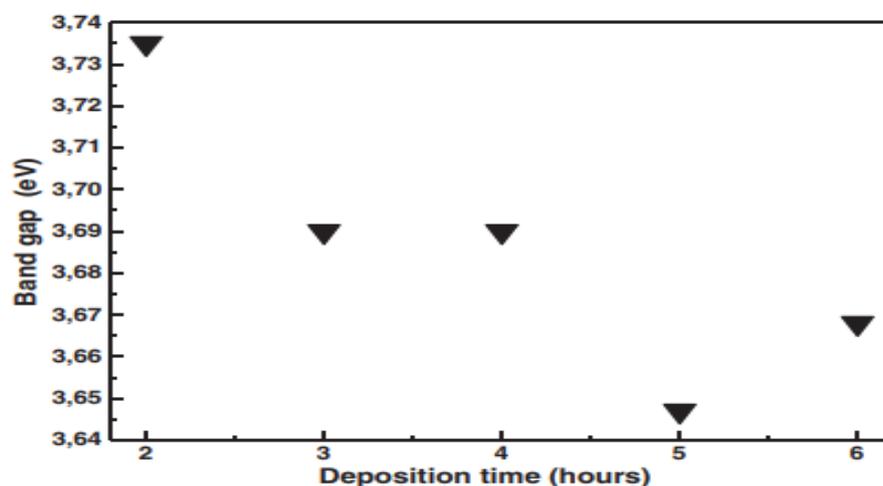


Figure.III.12 : Graphe représentant l'énergie de la bande interdite en fonction du temps de dépôt des couches minces de ZnS déposées sur des substrats en verre.

La figure III.13 illustre le spectre PL (obtenu à température ambiante) des couches minces de ZnS déposées à des durées différentes.

Le spectre montre que l'intensité de la PL dépend du temps de dépôt. Tous les spectres PL présentent trois pics très prononcés centrés à 365, 410 et 470 nm, en plus des deux épaulements qui sont à 450 et 519 nm.

Il est observé que l'intensité de l'émission UV-bleu des films ZnS déposés à 5H est deux fois plus importante que pour ceux déposés à 2, 3 et 6H. Cependant, l'émission verte des films déposés à 5 et 6H est plus prononcée par rapport aux autres échantillons.

Egalement, la plus faible intensité d'émission UV bleu est enregistrée pour les films ZnS obtenus à 4H de déposition. Une telle diminution de l'intensité UV bleu est causée par l'augmentation des émissions non radiatives dans les limites des grains de l'échantillon déposé pendant 4H. Ces résultats sont en accord avec le travail rapporté par Zang et Al [50].

Les pics de luminescence centrés à 365 peuvent être dus à la transition bande par bande (E_g) dans les cristallites de ZnS. Tandis que l'émission à 470 nm est probablement due à des lacunes de soufre dans le cristal. L'émission bleue centrée à environ 450 nm a été attribuée à la présence de lacunes de Zinc.

Le pic de PL observé à 410 nm est associé à la recombinaison radiative des états d'énergie des différents défauts dans le ZnS alors que celui à 519 nm est probablement dû aux lacunes de zinc. Kumar et al. [51] et Lu et al [52] ont observé un pic intense situé à 410 nm et un large pic centré à 519 nm, qu'ils ont attribué à l'activation optique de la lacune de soufre et à la transition à partir de l'état d'énergie de la lacune de zinc, respectivement. Dans notre cas, la mise en valeur de l'émission verte des couches minces de ZnS déposées pendant 5 et 6 h peut s'expliquer par l'augmentation de la densité des lacunes de Zn, causée par l'épuisement de la source de zinc pour des durées de dépôt prolongées. Le résultat est en accord avec les mesures obtenues par DRX.

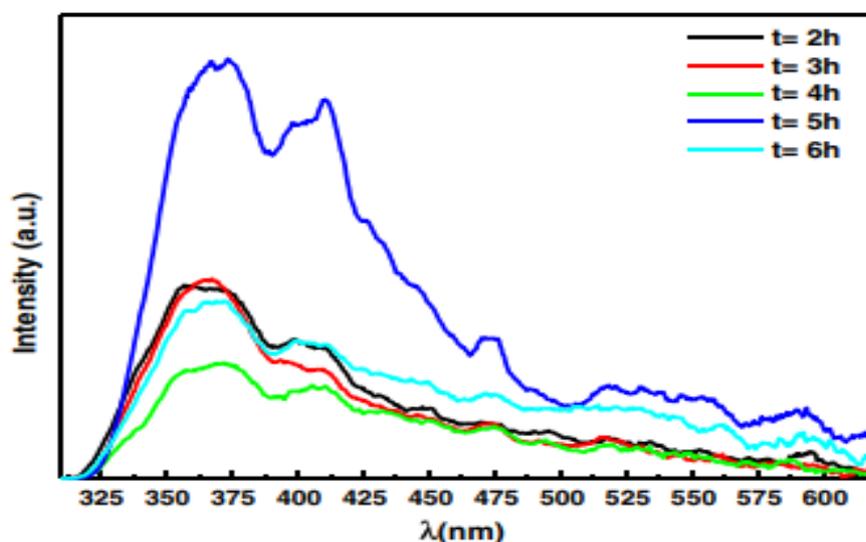


Figure.III.13 : Spectres de photoluminescence obtenus à température ambiante des couches minces de ZnS pour différents temps de dépôt.

➤ Conclusion

Dans ce travail, les effets du temps de dépôt sur les propriétés structurales, morphologiques, optiques et photoluminescentes des couches minces ZnS élaborées par CDB en solution acide ont été étudiés. Les spectres de diffraction montrent que les films ZnS obtenus ont une structure hexagonale et aussi la présence d'une phase ZnO au sein du film obtenu après 2h de dépôt. Les micrographies MEB montrent que la couche mince de ZnS déposée pendant 5 h a une morphologie uniforme et une plus grande compacité. Les spectres UV-visible indiquent que l'absorption de couches minces de ZnS dépend du temps de dépôt, ce qui indique une diminution de la bande interdite optique avec un temps de dépôt croissant.

Les résultats de la PL à température ambiante ont montré que les émissions des couches minces de ZnS sont clairement influencées par le temps de dépôt. En particulier, l'émission dans le bleu UV la plus élevée est obtenue à partir du film déposé pendant 5 h et la plus faible est observée dans le film déposé pendant 4 h.

III.3. Étude de l'effet de la concentration de dopant Mn sur les propriétés structurales et optiques des films ZnS préparés par la méthode CBD basique [53].

➤ Mode opératoire

Les films de ZnS dopés au Mn sont préparés par la méthode de dépôt en bain chimique, pour différentes concentrations de dopant ($0 \leq x \leq 5\%$). Les films minces sont déposés sur des substrats en verre préalablement nettoyés.

La thiourée est utilisée comme source d'ions sulfures, le sulfate de zinc comme source d'ions zinc et le sulfate de manganèse comme source d'ions manganèse en bain alcalin. La triéthanolamine (TEA) est ajoutée goutte à goutte pour former le complexe. Le pH de la solution du bain est ajusté à 12,83 par l'ajout de NaOH. Les processus de dépôt ont été effectués à 90 °C pendant 4 h. Ensuite, les films ZnS:Mn ont été lavés à l'eau bi-distillée et séchés à l'air.

➤ Résultats et discussion

La figure III.14 présente les diffractogrammes des couches minces ZnS: Mn élaborées pour toutes les compositions (0%, 1%, 3%, 5%) déposées sur des substrats en verre à 90° C

pendant 4h dans un bain alcalin (pH=12,83). Trois pics apparaissent approximativement à 28,61 ; 47,70 ; 56,55 respectivement. Ces pics sont attribués à la structure cubique de ZnS et qui correspond à (111), (220), et (311) respectivement.

Ces résultats correspondent aux modèles standards de ZnS. Aucune seconde phase n'a été observée et les pics révèlent la nature nanocristalline des films. La taille cristalline moyenne est déterminée à partir de la formule de Scherrer :

$$D = \frac{K \lambda}{B \cos \theta}$$

D : taille de la particule ; **λ** : longueur d'onde ; **K** : facteur de forme 0,9 ; **B** : largeur à mi-hauteur maximum ; **θ** : angle de diffraction.

Le tableau III.4 présente les informations cristallographiques du ZnS:Mn. Les paramètres des films ZnS:Mn sont proches de ceux des films ZnS pur. Ces valeurs correspondent aux valeurs standards (JCPDS card n°. 01-080-0020). L'augmentation de la taille cationique de Zn²⁺ jusqu'à Mn²⁺ dans la coordination 4 est non significative ($r_{ZnS^{2+}} = 0,074$ nm et $r_{Mn^{2+}} = 0,080$). D'une autre part, la taille cristalline des films ZnS est plus grande que celle des films ZnS : Mn. Cela peut être attribué à une déformation ou défaut intérieur induit par l'incorporation de Mn dans le cristal. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par d'autres auteurs. La figure III.15 montre les variations des paramètres et la taille des grains de ZnS : Mn.

Tableau.III.4 : Les valeurs cristallographiques des films ZnS : Mn.

x (%)	2θ (°)	d _{hkl} (nm)	hkl	a(nm)	D(nm)
0	28,7800	0,3995	111	0,5350	25
	48,0478	0,1892	220		
	57,3015	0,1607	311		
1,	28,9950	0,3077	111	0,5339	8,4
	48,3030	0,1883	220		
	56,9130	0,1617	311		
3	28,8084	0,3097	111	0,5363	14,6
	47,9058	0,1897	220		
	56,9360	0,1616	311		
5	28,9867	0,3078	111	0,5353	18,3
	48,0743	0,1891	220		
	56,6954	0,1622	311		

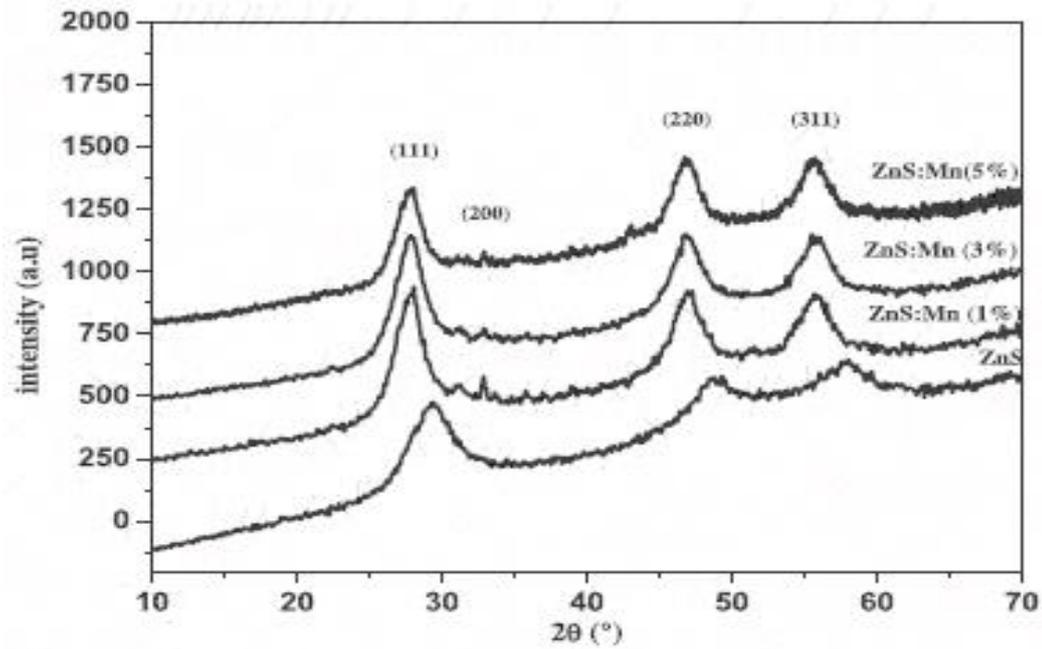


Figure.III.14 : Diffractogramme des films ZnS :Mn obtenus à différentes concentrations de dopant.

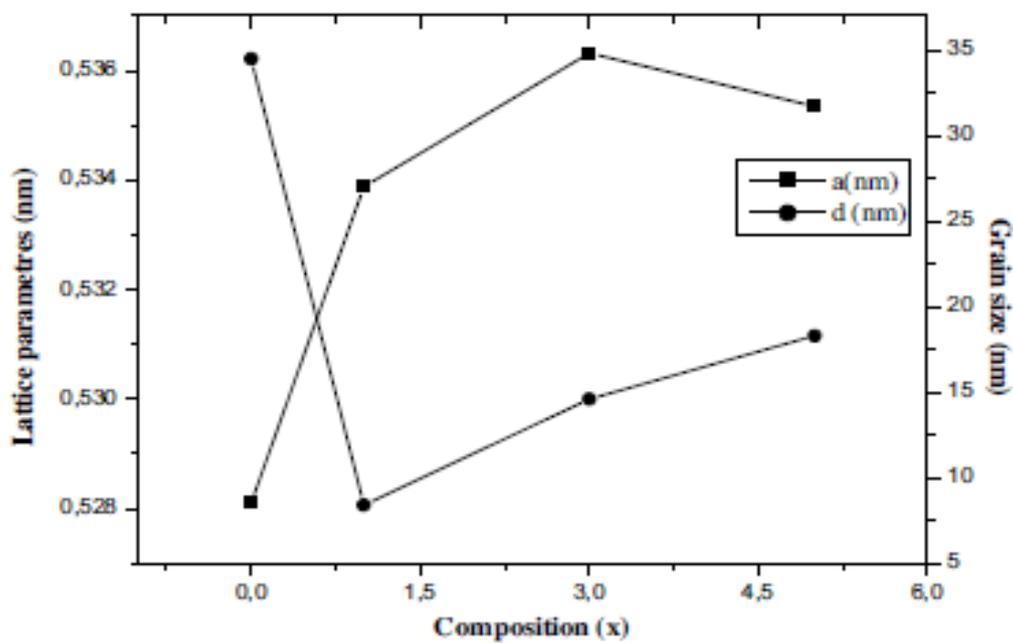


Figure.III.15 : les variations des paramètres et la taille des grains de ZnS : Mn.

La figure III.16 présente les micrographies MEB des films de ZnS pur déposés à 90°C durant 4h dans un bain alcalin (pH= 12,83). Aucune phase secondaire n'a été observée. Ce résultat est

en accord avec ceux obtenus par DRX. Les micrographies présentent des grains homogènes avec une forme sphérique et régulière. La taille des grains est entre 140-280 nm.

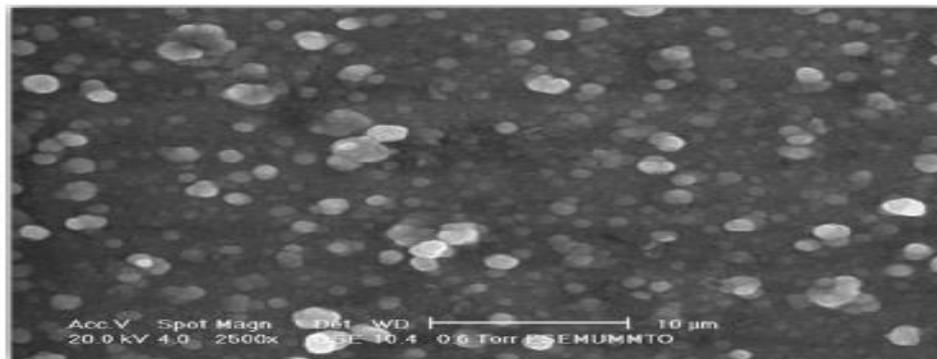


Figure.III.16 : Micrographies MEB des nanoparticules ZnS.

Afin de confirmer la formation du film ZnS, nous effectuons les analyses infrarouges par transformée de Fourier. Tous les spectres de ZnS:Mn obtenus (Figure III.17) présentent un large pic à 3400 cm^{-1} qui est attribué au groupe -OH de H_2O dû à l'adsorption de l'eau à la surface des films. Nous n'avons pas observé la bande d'absorption du ZnO qui apparaît généralement à 525 cm^{-1} . La bande de vibration typique du C=O dans l'acétate apparaît autour de $1500\text{-}1650\text{ cm}^{-1}$ et $1400\text{-}1475\text{ cm}^{-1}$ respectivement. Le faible pic à 2361 cm^{-1} est dû à l'adsorption du CO_2 sur les films de surface. Le pic de vibration ZnS caractéristique est observé à 617 cm^{-1} . Le pic à 1120 cm^{-1} se divise en deux pics (1120 et 1130 cm^{-1}) et correspond respectivement à Zn-S et Zn-S-Mn. Les spectres IR montrent que le film avec la concentration 3% montre la meilleure substitution partielle de Zn par Mn dans le cristal ZnS.

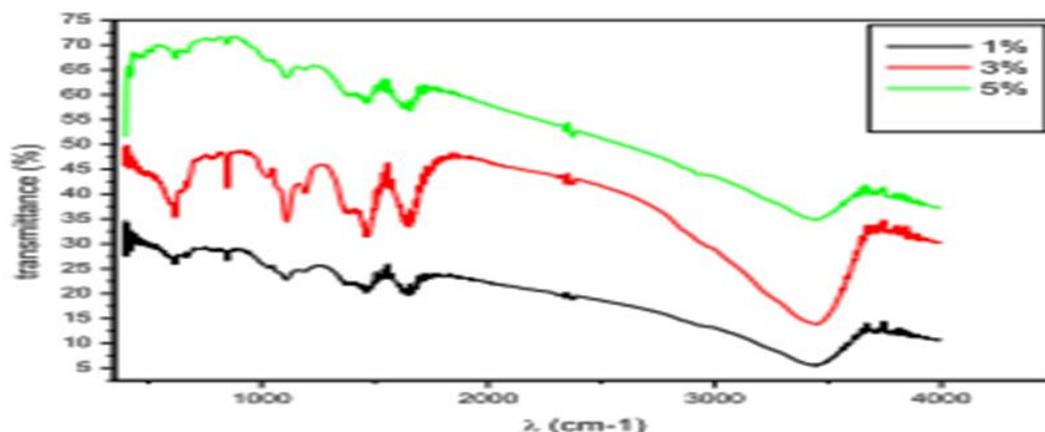


Figure III.17 : Spectres FTIR de nanoparticules de ZnS:Mn avec différentes concentrations de dopants.

La figure III.18 montre les spectres de transmission UV-vis dans la gamme 200-800 nm de films minces dopés ZnS: Mn préparés à 90 °C pendant 4 h en bain alcalin (pH = 12,83) avec différentes concentrations de dopant. Les spectres de toutes les compositions ont le même comportement, mais les échantillons avec x = 0% et 3% montrent une bonne homogénéité par rapport aux autres. De plus, nous avons observé sur les spectres, un épaulement entre 316 et 355 nm correspondant au seuil d'absorption de la bande interdite du ZnS et du ZnS:Mn. Le décalage vers le bleu de l'absorption est induit par taille nanométrique des particules des couches minces de ZnS:Mn. Cela est probablement dû au confinement quantique. Le dopage améliore la transmission et ses valeurs augmentent avec la composition du Mn de 50 à 83% dans la région visible. La meilleure valeur est obtenue pour un film mince dopé à 5% de Mn. Le comportement des couches minces de ZnS-Mn synthétisées est en accord avec les résultats obtenus par d'autres auteurs [54,55,56].

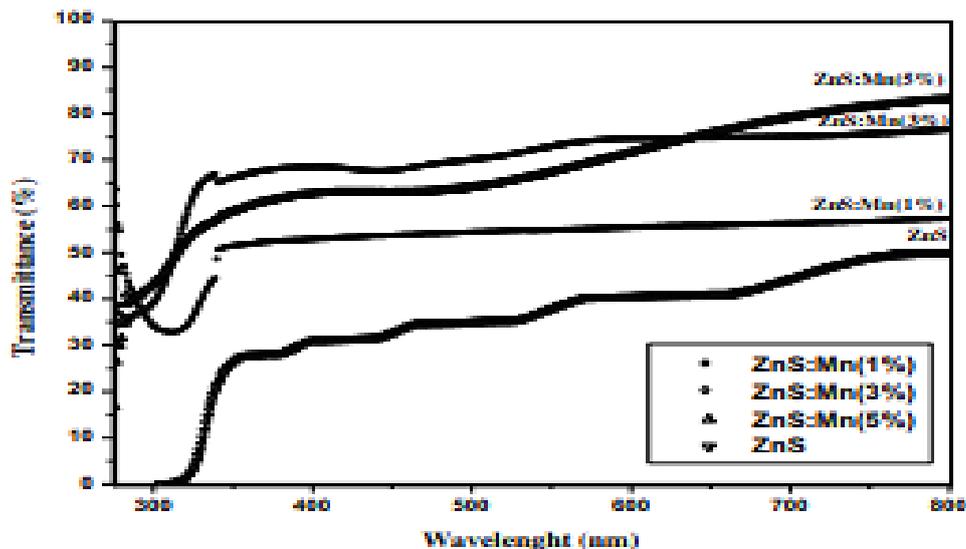


Figure III.18 : Spectres UV-vis des nanoparticules de ZnS:Mn avec différentes concentrations de dopants.

Afin de comprendre la performance des couches minces ZnS avec la concentration de dopant, il est nécessaire de déterminer la bande interdite directe (E_g). La relation entre le coefficient d'absorption (α) et l'énergie du photon ($h\nu$) pour la transition directe autorisée est donnée par la théorie de l'absorption optique :

$$\alpha(h\nu) = A(h\nu - E_g)^{n/2}$$

Où A est constant et n est égal à 1 pour les semi-conducteurs de bande interdite directe. La valeur de la bande interdite optique directe est déterminée à partir de l'intersection de la ligne droite de l'axe $(\alpha hv)^2$ par rapport au graphique et à l'axe (hv).

Le tableau III.5 donne le seuil d'absorption (nm), les valeurs de transmission (T) et les énergies de bande interdite (E_g) des couches minces dopées ZnS:Mn. La bande interdite du film mince des nanoparticules de ZnS est plus grande que celle du ZnS massif, qui est donnée dans la littérature à 3,66 eV. Dans notre cas, la bande interdite des couches minces de ZnS dopées au Mn diminue avec l'augmentation de la concentration en Mn. Ce comportement est lié à la taille des grains et qui peut être expliqué par l'effet de confinement quantique. Les résultats obtenus sont en accord avec ceux trouvés par d'autres auteurs [57,58]. Les légères différences de nos valeurs et de celles obtenues par ces auteurs, sont probablement dues aux méthodes de préparation des couches minces ainsi qu'aux précurseurs choisis et aux conditions d'élaboration.

Tableau.III.5 : Seuil d'absorption (nm), valeurs de transmission (T) et énergies de bande interdite (E_g) de films dopés ZnS ZnS:Mn (1% , 3% , 5%)

	ZnS	ZnS:Mn(1%Mn)	ZnS:Mn(3%Mn)	ZnS:Mn(5%Mn)
Absorption edge (nm)	355	341	340	316
E_g (eV)	3.75	3.42	3.73	3.58
T (%)	50	57	76	83

➤ Conclusion

Les couches minces de ZnS dopées au Mn (0 ; 1 ; 3 ; 5%) ont été déposées sur un substrat en verre par la CBD à 90 °C pendant 4H, en bain alcalin (pH = 12,83). Les spectres de diffraction montrent que les matériaux de dépôt ont la structure cubique du ZnS et l'analyse révèle la nature nanocristalline des couches minces. La spectroscopie IR confirme la présence de ZnS. Les spectres de transmission UV-vis montrent une bonne transparence dans le domaine visible et une bonne homogénéité des films. Le dopage a amélioré les propriétés optiques des couches minces de 30%. La meilleure valeur de transmission est obtenue pour ZnS:Mn 5% dans le visible (83%). Les valeurs de la bande interdite sont obtenues entre 3,75 et 3,43 eV.

Conclusion générale

L'objectif de ce mémoire a été l'étude de quelques travaux de recherches de l'équipe de recherche photonique de madame Touati.

La caractérisation des échantillons élaborés a été effectuée par la diffraction des rayons X (DRX) pour les propriétés structurales. La spectroscopie Infrarouge (FTIR) a permis d'identifier les groupements fonctionnels. L'étude des propriétés optiques a été effectuée par spectroscopie UV-visible. La microscopie électronique à balayage (MEB) et la microscopie à force atomique (AFM) ont été utilisées pour l'étude des surfaces et de la morphologie des couches minces, enfin la photoluminescence pour déterminer la configuration des bandes d'énergie et leurs niveaux d'impuretés.

Pour les couches minces ZnS dopées La avec différentes concentrations déposées par la méthode sol-gel et déposées par Dip-coating, les images de l'AFM ont révélé une structure homogène et granulaire. Les spectres de transmittance optique ont montré que tous les films dopés présentent une bonne transmission optique dans le visible. L'analyse FTIR confirme la présence de la bande de vibration de Zn-S à 668 cm^{-1} .

Pour les couches minces déposées par la technique CBD en milieu acide, les spectres de diffraction montrent que les films ZnS obtenus ont une structure hexagonale, le MEB montre que les couches déposées pendant 5h ont une morphologie uniforme et une plus grande compacité. Les spectres UV-visible indiquent que l'absorption de couche minces ZnS dépend du temps de dépôt ce qui indique une diminution de la bande interdite avec un temps de dépôt croissant. Les résultats de la PL à température ambiante ont montré que les émissions des couches de ZnS sont clairement influencées par le temps de dépôt.

Les couches minces de ZnS dopées Mn déposées par la CBD en milieu basique, cristallisent dans une structure cubique blende et l'analyse révèle la nature nanocristalline des couches minces. Les spectres de transmission UV-visible montre une bonne homogénéité des films. Le dopage a amélioré les propriétés optiques des couches minces de 30%. La meilleure valeur de transmission est obtenue pour ZnS : Mn 5% dans le visible (83%).

Références bibliographiques

- [1] A.I. Cadis, I. Perhaita, V. Munteanu, L. Barbu-Tudoran, DT. Silipas, L E. Muresal, influence of preparative condition for obtaining ZnS: Mn nanoparticles using ultrasound-assisted precipitation, *Colloid polym Sci*, 295 (2017)2337-2349.
- [2] J. Tian, G. Cao, Design, fabrication and modification of metal oxide semiconductor for improving conversion efficiency of excitonic solar cells, *coordination chemistry reviews*,320-321(2016)193-215.
- [3] S. Kakarndee, S. Juabrum, S Nanan, Low temperature synthesis, characterization and photoluminescence study of plate-like ZnS, *Materials Letters*, 164(2016) 198-201.
- [4] G. Wary, M P. Sarma, optical properties of ZnS and Cr-doped ZnS thin films prepared by chemical bath deposition method, *Indian journal of pure and applied physics*, 54(2016)379-385.
- [5] S. Saha, K. Bera, P C. Jana, Growth time dependence of size of nanoparticles of ZnS, *International Journal of Soft Computing and Engineering*, 1(2011) 2231-2307.
- [6] A A. Zarandi, A S. Alvani, R. Salimi, H. Sameie, S. Moosakhani, D. Poelmanc and F. Roseide, Self-organization of an optomagnetic CoFe₂O₄-ZnS nanocomposite: preparation and characterization, *J. Mater. Chem. C*,3 (2015),3935.
- [7] R. Sahraei, S. Darafarin, an investigation on optical characteristics of nanocrystalline ZnS: Ni thin films prepared by chemical deposition method, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 149 (2015) 941–948.
- [8] Q. Zhang, C. Wei, X. Li, M. Hafeez, L. Gan, H. Li, X. Wei, Y. Zhao, Y. Ma, T. Zhai, Polar-surface-driven growth of ZnS microsprings with novel optoelectronic properties, *NPG Asia Materials* (2015) 7.
- [9] R. Sahraei n, S. Darafarin, Preparation of nanocrystalline Ni doped ZnS thin films by ammonia-free chemical bath deposition method and optical properties, *Journal of Luminescence*,149 (2014) 170–175.
- [10] E. Balantseva, B. Camino, A M. Ferrari, G. Berlier, Effect of Post-Synthesis Treatments on the Properties of ZnS Nanoparticles: An Experimental and Computational Study, *IFP energies nouvelles*, 70 (2015) 817-829.
- [11] N. Soltani, A. Dehzang, A. Kharazmi, E. Saion, W.M MAT YUNUS, B Y. Majlis, M R. ZARE, E. Gharibshahi, N K. ZADEH, Structural, Optical and electrical proprities of ZnS nanoparticles affecting by organic coating, *Chalcogenide Letters*, 11(2014) 79 – 90.

Références bibliographiques

- [12] Y. Hu, Z. Wei, B. Wu, B. Shen, Q. Dai, P. Feng, Photoluminescence of ZnS: Mn quantum dot by hydrothermal method, *AIP Advances*, 8, (2018) 1-7.
- [13] S. Sadeghi, M. Jahani, F. Belador, the development of a new optical sensor based on the Mn doped ZnS quantum dots modified with the molecularly imprinted polymers for sensitiverecognition of flor fenicol, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 159 (2016) 83–89.
- [14] Z.J. Shanan, H F. Al-Taay, N. khaleel, R. Nader, E. kaddum, S. Talal, Structural and Optical Properties of Chemically Sprayed ZnS Nanostructure, *IOSR Journal of Applied Physics*, 8(2016)66-72.
- [15] Y. Tong, F. Cao, J. Yang, M. Xu, C. Zheng, X. Zhu, D. Chen, M. Zhang, F. Huang, J. Zhou, L. Wang, Urchinlike pristine and Er-doped ZnS hierarchical nanostructures: Controllable synthesis, photoluminescence and enhanced photocatalytic performance, *Materials Chemistry and Physics*, 151(2015)357-363.
- [16] G. Hitraki, S. Singh, G. Pandey, Photoluminescence behavior and visible light photocatalytic activity of ZnO, ZnO/ZnS and ZnO/ZnS/ α -Fe₂O₃ nanocomposites, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 28(2018) 1386–1396.
- [17] F. Chen, Y. Cao, D. Jia, Facile synthesis of ZnS nanoparticules and their excellent photocatalytic performance, *Ceramics International*, 41 (2015) 6645–6652.
- [18] A. Derbali, Élaboration et Caractérisations Physico-chimiques des Couches Minces de Sulfure de Zinc (ZnS) En Vue d'applications Photovoltaïques, thèse de doctorat Université Mohamed Kheider Biskra (2018).
- [19] S. Ismat Shah, D. Glocker, *Handbook of Thin Film Process Technology*, Institute of Physics Publishing Bristol & Philadelphia (1995).
- [20] S. Hariech, Elaboration et caractérisation des couches minces de sulfure de cadmium (CdS) préparées par bain chimique (CBD), mémoire magister en physique, Université Mentouri-Constantine (2009).
- [21] F. Khelfaoui, Etude du mécanisme de croissance des couches a-Si :H élaborées par pulvérisation cathodique : interaction plasma-substrat, Thèse de doctorat Université de Constantine 1 (2014).
- [22] D. CHATEAU, étude de l'influence de la structure et de la composition de matériaux hybrides monolithiques sur les propriétés optiques (luminescence et absorption non-linéaire), thèse de doctorat Université de Lyon (2013).

Références bibliographiques

- [23] S. Attia, J. Wang, G. Wu, J. Shen, J. Hua, process techniques and optical applications, *J. Mater. Sci. Technol*, 18 (2002)211-217.
- [24] F. Ben Slimen, Caractérisation des verres luminescents préparés par la méthode sol-gel, thèse de doctorat Université d'Angers (2016).
- [25] A. Hadjadj, « Synthèse de nanoparticules de ZnS et études de leurs propriétés structurales et optiques », mémoire magister en physique, Université Mentouri Constantine 1 (2014).
- [26] R. Achour, Elaboration des verres conducteurs par déposition de ZnO sur des verres ordinaires, mémoire magister en physique, université de d'El ouadi (2013).
- [27] K. Benyahia, Elaboration et réalisation des couches anti reflets par voie physique, thèse de doctorat, Université Hadj Lakhdar Batna (2015).
- [28] K. Hocine, Caractérisation de couches minces de siliciure de métaux réfractaires, Thèse de Doctorat Université Ferhat Abbas de Sétif (2007).
- [29] L. Meriem, Simulation numérique des cellules solaires de troisième génération pour des applications spatiales, mémoire magister en instrumentation, université Ferhat abbas de Sétif 1 (2014).
- [30] A. Fakhreddine, Méthode Itérative pour la Modélisation et la Conception des Composants, mémoire magister en physique, université Larbi ben m'hidi d'Oum El bouaghi (2014).
- [31] K. Ou, S. Wang, G. Wan, M. Huang, Y. Zhang, L. Bai, L. Yi, A study of structural, morphological and optical properties of nanostructured ZnSe/ZnS multilayer thin films, K. Ou et al, *Journal of Alloys and Compounds*, 726 (2017) 707-711.
- [32] N. M. Ridene, Effet de la concentration des nanoparticules sur la fluorescence et: l'électroluminescence de nanocomposites organiques-inorganiques Aspects expérimentaux et modélisation : Editions Publibook, 2016 - 80.
- [33] D.A. Reddy, C. Liu, R.P. Vijayalakshmi, B.K. Reddy, Effect of Al doping on the structural, optical and photoluminescence properties of ZnS nanoparticles, *Journal of Alloys and Compounds*, 582 (2014) 257–264.
- [34] A.I. Inamda, S. Cho, Y. Jo, J. Kim, J. Han, S.M. Pawar, H. Woo, R.S. Kalubarme, C. Park, H. Kim, H. Im, Optical properties in Mn-doped ZnS thin films: Photoluminescence quenching, *Materials Letters*, 163(2016)126–129.
- [35] S. Saha, K. Bera, P. C. Jana, Growth time dependence of size of nanoparticles of ZnS, *International Journal of Soft Computing and Engineering*, 1 (2011)2231-2307.

Références bibliographiques

- [36] K.T. Al- Rasoul, N.K. Abbas, Z.J. Shanan, Structural and optical characterization of Cu and Ni doped ZnS nanoparticles, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 8 (2013) 5594-5604.
- [37] A.I. Inamdar, S. Cho, Y. Jo, J. Kim, J. Han, S.M. Pawar, H. Woo, R.S. Kalubarme, C. Park, H. Kim, H. Im, Optical properties in Mn-doped ZnS thin films: Photoluminescence quenching A.I. Inamdar, *Materials Letters*, 163(2016)126–129.
- [38] S. Besra, S. Afif, Elaboration Et Caractérisation de Couches minces De Sulfure De Zinc Obtenues Par Spray Pyrolyse, mémoire magister en Physique, Université kasdi Merbah Ouargla (2017).
- [39] L. Salmi, Caractérisation des états d'interfaces des joints de grains dans CdTe, mémoire magister en science des matériaux, Université Mentouri – Constantine (2006).
- [40] A. Tounsi, D. Talantikite-Touati, H. Merzouk, H. Haddad, R. Khalfi, Study of the properties of La-doped ZnS thin Films synthesized by Sol-gel method, *Advanced Materials Letters*, 9(3) (2018) 216-219.
- [41] D.A. Reddy, C. Liu, R.P Vijayalakshmi, B.K. Reddy, Effect of Al doping on the structural, optical and photoluminescence properties of ZnS nanoparticles, *Journal of Alloys and Compounds*, 582 (2014) 257.
- [42] R. Viswanath, B. Naik, Y K.G. Somalanaik, P.K.P. Neelanjeneallu, K.N. Harish, M C. Prabhakara, *Journal of Nanotechnology*, (2014) 1.
- [43] H. Haddad, A. Chelouche, D. Talantikite, H. Merzouk, F. Boudjouan, D. Djouadi, Effects of deposition time in chemically deposited ZnS films in acidic solution, *Thin Solid Films*, 589 (2015) 451–456.
- [44] T. Nakada, M. Mizutani, Y. Hagiwara, A. Kunioka, High-efficiency Cu (In, Ga) Se₂ thin film solar cells with a CBD-ZnS buffer layer, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 67 (2001) 255–260.
- [45] L. Neveux, D. Chiche, J. Perez-Pellitero, L. Favergeon, A.-S. Gay, M. Pijolat, New insight into the ZnO sulfidation reaction: mechanism and kinetics modeling of the ZnS out ward growth, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 15 (2013) 1532–1545.
- [46] O.P.M. Gaudin, I.D.W. Samuel, S. Amriou, P.L. Burn, Thickness dependent absorption spectra in conjugated polymers: morphology or interference? *Appl. Phys. Lett.*, 96 (2010) 053305–053307.
- [47] F. Yakuphanoglu, M. Sekerci, A. Balaban, The effect of film thickness on the optical absorption edge and optical constants of the Cr (III) organic thin films, *Opt. Mater*, 27 (2005) 1369–1372.

Références bibliographiques

- [48] P.A. Luque, M.A. Quevedo-Lopez, A. Olivas, Influence of deposition time on ZnS thin film growth over SiO₂ and glass substrates, *Mater. Lett.*, 106 (2013) 49–51.
- [49] A. Wei, J. Liu, M. Zhuang, Y. Zhao, Preparation and characterization of ZnS thin films prepared by chemical bath deposition, *Mater. Sci. Semi cond. Process*, 16 (2013) 1478–1484.
- [50] Y. Zhang, X.Y. Dang, J. Jin, T. Yu, B.Z. Li, Q. He, F.Y. Li, Y. Sun, ZnS thin film deposited with chemical bath deposition process directed by different stirring speeds, *Appl. Surf. Sci.*, 256 (2010) 6871–6875.
- [51] S.S. Kumar, S.A. Khadar, S.K. Dhara, T.R. Ravindran, K.G.M. Nair, Photoluminescence and Raman studies of ZnS nanoparticles implanted with Cu⁺ ions, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B*, 251 (2006) 435–440.
- [52] H.Y. Lu, S.Y. Chu, S.S. Tan, The characteristics of low-temperature-synthesized ZnS and ZnO nanoparticles, *J. Cryst. Growth*, 269 (2004) 385–391.
- [53] D. Talantikite-Touati, H. Merzouka, H. Haddad, A. Tounsi, Effect of dopant concentration on structural and optical properties Mn doped ZnS films prepared by CBD method, *Optik* 136 (2017) 362–367.
- [54] G. Murugadoss, B. Rajamannan, V. Ramasamy, Synthesis, characterization and optical properties of water-soluble ZnS: Mn²⁺ nanoparticles, *J. Lumin.*, 130 (2010) 2032–2039.
- [55] R. Viswanath, H.S. Bhojya Naik, G.S. Yashavanth Kumar, P.N. Prashanth Kumar, G. Arun Kumar, R. Praveen, EDTA-assisted hydrothermal synthesis, characterization and photoluminescent properties of Mn²⁺-doped ZnS, *J. Lumin.*, 153 (2014) 446–452.
- [56] R. Kripal, A.K. Gupta, S.K. Mishra, R.K. Srivastava, A.C. Pandey, S.G. Prakash, Photoluminescence and photoconductivity of ZnS: Mn²⁺ nanoparticles synthesized via co-precipitation method, *Spectrochim. Acta A*, 76(2010) 523–530.
- [57] T.T.Q. Hoa, N.D. The, S. McVitie, N.H. Nam, L. Van Vu, T.D. Canh, N.N. Long, Optical properties of Mn-doped ZnS semiconductor nanoclusters synthesized by a hydrothermal process, *Opt. Mater*, 33 (2011) 308–314.
- [58] J. Li, K. Liu, X. Zhu, M. Meng, W. Qin, Q. Liu, C. Xu, Competitive mechanism of electron transition in Mn-doped ZnS, Nanoribbons, *J. Alloys Compd.*, 658 (2016) 616–620.