

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



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

Mémoire de Master

Présenté par : Zaabar Amina

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

Spécialité : Chimie des matériaux

Dépôt de couches mince de ZnS dopées Al par la
méthode de croissance en solution (SGT)

Soutenu le : 20/06/2013

Devant le jury composé de :

M ^r Chellouche	Azzedine	Président
M ^{me} Touati	Djahida	Examinatrice
M ^{me} Amarni	Fatiha	Examinatrice
M ^r Merzouk	Hamid	Encadreur

2012-2013

Remerciements

Je tiens à remercier particulièrement Monsieur H. Merzouk, maître de conférences à l'université A.Mira de Béjaia, pour m'avoir proposé ce sujet de fin d'études en master de chimie et pour m'avoir guidé et encouragé dans ce travail d'initiation à la recherche.

Que madame F.Amarni, chef de département adjoint de chimie, à l'Université A. Mira de Béjaia trouve ici mon profond respect et mes vifs remerciements pour avoir accepté d'être examinatrice de ce mémoire.

J'exprime ma profonde gratitude à madame D.Touati, maître de conférences à l'université A.Mira de Béjaia, pour avoir accepté d'examiner ce travail. Je lui dois beaucoup pour les précieux conseils qu'elle m'a donnés, en particulier lors de la lecture critique de mon manuscrit. Je lui adresse mes sincères remerciements pour sa disponibilité et sa patience.

J'adresse mes plus vifs remerciements à monsieur A. Chellouche, maître de conférences à l'université de Béjaia qui, malgré ses nombreuses occupations, a bien voulu de présider le jury, je le prie d'accepter mes sincères remerciements.

J'exprime enfin mes remerciements à toutes les personnes qui ont, de près ou loin, contribué à la réalisation de ce mémoire.

Enfin, je veux témoigner ici ma profonde reconnaissance et gratitude à mes chers parents et ma précieuse famille.

Merci

Liste des tableaux

Tableau.3 1: Éléments et composés semi-conducteurs de type $A^N B^{8-N}$	37
Tableau.3 2: caractéristiques des liaisons dans les matériaux.....	37
Tableau.3 3: Paramètres de maille cristallographiques des composés II-VI.....	40
Tableau.3 4: Propriétés physico-chimiques des composés II-VI [128].....	40
Tableau.3 5: Caractéristiques structurales de structure ZnS Blende [134].....	42
Tableau.3 6: Caractéristiques structurales de structure ZnS wuritzite [134].....	42
Tableau.3 7: Indice de réfraction en fonction de la longueur d'onde [135].	43

Liste des figures

Fig.1. 1: distribution en taille de différents types de particules incluant les nanoparticules [5].....	1
Fig.1. 2: Les différents types des nanomatériaux [15]	4
Fig.1. 3: Polymère renforcé par des nanotubes de carbone [18]	4
Fig.1. 4: couche formée de billes de silice, déposée sur un support en alumine [20]	5
Fig.1. 5 : NanoParticules d'oxyde de zinc en forme d'étoiles et de pompons pour l'industrie cosmétique [21].	6
Fig.1. 6 : Variation de la dureté du cuivre en fonction de la taille des grains [22]	7
Fig.1. 7: Spectres d'absorption UV-Vis de ZnS massif et de nanocristaux de ZnS de taille 3.5, 2.5 et 1.8 nm [22]	7
Fig.1. 8 : Solutions contenant des nanocristaux fluorescents classés par ordre de taille croissante, éclairés : en haut, par de la lumière visible ; en bas, par un rayonnement ultraviolet [5].	8
Fig.1. 9: Diminution de la température de fusion de nanocristaux de CdS par rapport au cristal massif [27]	8
Fig.1. 10: Approche ascendante et approche descendante [31].....	10
Fig.2. 1 : Structure des couches minces : (a) théorique, (b) réelle [47].....	16
Fig.2. 2 : Évolution d'une couche mince lors du dépôt [52]	18
Fig.2. 4: principe de dépôt physique en phase vapeur.....	19
Fig.2. 3: techniques chimiques et physiques d'élaboration des couches minces.....	19
Fig.2. 5: les méthodes de dépôt physique en phase vapeur	20
Fig.2. 6: principe de l'évaporation thermique par effet joule [56].....	21
Fig.2. 7: principe de l'évaporation par bombardement d'électron [57]	21
Fig.2. 8: Schéma de principe d'ablation laser(PLD) [60].....	22
Fig.2. 9: Schéma du principe de l'épitaxie par jet moléculaire [63]	23
Fig.2. 10: Schéma de principe de la pulvérisation cathodique [65]	23
Fig.2. 11: Les sept étapes d'une opération de CVD activée thermiquement [45].....	24
Fig.2. 12: Schéma du principe de l'électrodéposition [72].....	26
Fig.2. 13: Les différents types de mise en forme de matériaux obtenus par voie sol - gel.....	27
Fig.2. 14: Dispositif expérimental de dépôt par spin coating [78]	27
Fig.2. 15: Dépôt de couches minces par dip-coating [79].....	28
Fig.2. 16: Schéma du principe de spray pyrolyse.....	29
Fig.2. 17: schéma de principe d'un spectromètre à rayons X [112]......	32
Fig.2. 18: schéma du principe de fonctionnement du microscope électronique à balayage [5]	33
Fig.2. 19: schéma de principe d'un appareil de spectroscopie infrarouge [123].....	34
Fig.2. 20: Schéma de principe d'un spectrophotomètre UV- visible à double faisceau.....	35
Fig.3. 1: a) La structure sphalérite, b) Projection de la structure sur le plan (001) c) Représentation polyhedrale de la coordination tétraédrique dans cette structure.....	38
Fig.3. 2: 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

Fig.4. 1: Montage expérimental	46
Fig.4. 2: étuve de type Binder	47
Fig.4. 3: Schéma du protocole de lavage des lames.....	48
Fig.4. 4: four de marque Vecstar.....	49
Fig.4. 5: Schéma représentatif des étapes probables du mécanisme ion-par-ion de ZnS A: Diffusion des ions S^{2-} et Zn^{+2} sur le substrat .B: Formation des premiers cristallites de ZnS C: croissance de ZnS par l'adsorption des ions Zn^{+2} et S^{2-} de la solution D:croissance et adhésion des cristallites de ZnS [51].	51
Fig.4. 6: Schéma représentatif des étapes probables du mécanisme cluster par cluster de ZnS A: Diffusion des hydroxydes colloïdales dans le substrat. B:reaction des hydroxydes avec les ion S^{2-} et adhésion sur le substrat. C: Echange des ions hydroxydes par les ions sulfures. D: Réaction continues jusqu'à la conversion de la majorité des ions hydroxydes par des ions sulfures. E: Adhésion des particules de ZnS entre eux et sur le substrat [51].....	51
Fig.4. 7: Schéma de principe de la diffraction des rayons X par un réseau cristallin	52
Fig.4. 8: Illustration montrant la définition de β à partir de la courbe de diffraction des rayons X.....	53
Fig.4. 9: diffractomètre de type panalytical x.pert'pro	54
Fig.4. 10: Schéma de principe d'un diffractogramme des rayons X.....	54
Fig.4. 11: Microscope électronique à balayage.....	55
Fig.4. 12: Schéma de principe d'un microscope électronique à balayage	55
Fig.4. 13: Spectre de transmittance en fonction de la longueur d'onde.....	56
Fig.4. 14: Spectrophotomètre IR de type Schimadzu.....	56
Fig.4. 15: principe Spectrophotomètre IR.....	57
Fig.4. 16: Représentation schématique du spectrophotomètre UV-Visible.	57
Fig.4. 17: spectrophotomètre de type uv-visible	57
Fig.4. 18: Spectre de transmittance en fonction de la longueur d'onde.....	58
Fig.4. 19: Méthode des franges d'interférence pour la détermination de l'épaisseur	59
Fig.4. 20: détermination du gap d'énergie par la méthode d'extrapolation, à partir de la variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$	61
Fig.5. 1: Diagramme de diffraction de rayons X des couches minces de ZnS déposé à $90C^\circ$ pour différents temps de dépôt	62
Fig.5. 2: Diagramme de diffraction de rayons X des couches minces de ZnS déposé à $85C^\circ$ pour différents temps de dépôt	63
Fig.5. 3: Diagramme de diffraction de rayons X des couches minces de ZnS déposés à $80C^\circ$ pour différents temps de dépôt	63
Fig.5. 4: Variation de la transmittance en fonction de la longueur d'onde à $90C^\circ$ à de différents temps de dépôt.	64
Fig.5. 5: Variation de la transmittance en fonction de la longueur d'onde à $85C^\circ$ à de différent différents temps de dépôt.	65
Fig.5. 6: Variation de la transmittance en fonction de la longueur d'onde à $80C^\circ$ à de différents temps de dépôt.....	65
Fig.5. 7: Diagramme de diffraction de rayons X des couches minces de ZnS pour différentes concentration	67

Fig.5. 8: Variation de la transmittance en fonction de la longueur d'onde à 90C° à de différentes concentrations des précurseurs.....	68
Fig.5. 9: Morphologie de la surface de l'échantillon T=90C°, PH=12.8, t=4H (double concentration).	69
Fig.5. 10: diagramme de diffraction de rayons X des couches minces de ZnS pour différentes concentration du dopant (Al).....	70
Fig.5. 11: Diagramme de diffraction de rayons X des poudres de ZnS pour différentes concentration du dopant.....	71
Fig.5. 12: Spectre IR de ZnS :Al 1%.....	72
Fig.5. 13: Spectre IR de ZnS :Al 3%.....	72
Fig.5. 14: Spectre IR de ZnS :Al 5%.....	73
Fig.5. 15: Spectres de transmittance des couches minces de ZnS pour différentes concentration du dopant (Al)	74
Fig.5. 16: Variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ pour les couches minces de ZnS :Al.....	75
Fig.5. 17: Diagramme de diffraction de rayons X des couches minces de ZnS : Al 1% avant et après recuit.....	76
Fig.5. 18: Diagramme de diffraction de rayons X des couches minces de ZnS : Al 3% avant et après recuit.....	76
Fig.5. 19: Diagramme de diffraction de rayons X des couches minces de ZnS : Al 5% avant et après recuit.....	77

Sommaire

Liste des tableaux

Liste des figures

Introduction générale.....I

Chapitre I : Généralités sur les nanomatériaux

I.1. Définitions.....	01
I.2.Histoire de la nanotechnologie.....	02
I.3. Différents types des nanomatériaux.....	03
I.3.1. Matériaux nano-chargé ou nano-renforcés.....	04
I.3.2. Les matériaux nano-structurés en surface.....	05
I.3.3. Les matériaux nano-structurés en volume.....	05
I.4. Propriétés des nanomatériaux.....	06
I.4.1. Propriétés mécaniques.....	06
I.4.2. Propriétés optiques.....	07
I.4.3. Propriétés thermiques.....	08
I.4.4. Propriétés magnétiques.....	09
I.4.5. Propriétés de barrière.....	09
I.4.6. Propriétés catalytiques.....	09
I.4.7. Propriétés électriques.....	09
I.5.Les procédés de Fabrication des nanomatériaux.....	09
I.5.1.Elaboration par voie chimique.....	11
I.5.2.Elaboration par voie physique.....	11
I.5.3.Elaboration par voie mécanique.....	12
I.6.Application des nanomatériaux.....	13

Chapitre II : Technique de dépôt et d'élaboration des couches minces

II.1 Notion de couches minces	15
II.2 Principe de dépôt de couches minces.....	16
II.3. Mécanisme de croissance des couches minces.....	17
II.3.1 La nucléation.....	17
II.3.2. La coalescence.....	17
II.3.3. La croissance.....	18
II.4. Techniques d'élaboration des couches minces.....	18
II.4.1. Les méthodes physiques.....	19
II.4.2. Les méthodes chimiques.....	24
II.5 Techniques de caractérisations des couches minces	31
II.5.1. Diffraction des rayons X.....	31
II.5.2. Microscopie électronique à balayage MEB.....	32
II.5.3. Spectroscopie infrarouge.....	33
II.5.4. La spectroscopie UV-visible.....	35

Chapitre III : Propriétés de sulfure dz zinc et ses applications

III.1. Différentes classes des semi-conducteurs.....	37
III.2. Les semi conducteurs II-VI.....	38
III.2.1 Structure Blende.....	38
III.2.2. La structure wurtzite	39
III.3. Propriétés des constituants élémentaires des composés II-VI.....	40
III.3.1. Propriétés physiques et physico-chimiques des composés II-VI.....	40
III.4. Le sulfure de Zinc.....	41
III.4.1. Structure des bandes	41
III.4.2. Les principaux avantages de ZnS.....	41
III.4.3. Propriétés générales de ZnS.....	41
III.4.4. Différent types de défauts dans le ZnS.....	44
III.4.5. Les applications de ZnS.....	44

Chapitre IV Procédures expérimentales

IV.1. La technique de dépôt SGT.....	45
--------------------------------------	----

IV.1.1 Principes généraux de la déposition par bain chimique SGT	45
IV.1.2. Expérimentation.....	45
IV.1.3. Mécanisme réactionnel proposé.....	49
IV.2. Techniques de caractérisation des films déposés.....	51
IV.2.1. La diffraction des rayons X.....	51
IV.2.2. Microscopie électronique à balayage.....	53
IV.2.3. Spectroscopie infrarouge par transformation de fourrier.....	55
IV.2.4. Spectroscopie UV-Visible.....	56
Conclusion.....	60

Chapitre IV Résultats et discussion

V.1. Influence du temps et de la température de dépôt	61
V.1.1. Propriétés structurales.....	61
V.1.2. Propriétés optiques.....	64
V.2. Influence de la concentration.....	66
V.2.1. Propriétés structurales.....	66
V.2.2. Propriétés optiques.....	67
V.2.3. Propriétés morphologique.....	68
V.3. Influence du dopage.....	69
V.3.1. Propriétés structurales.....	71
V.3.2. Propriétés optiques.....	74
V.4. Effet de recuit sur le dopage.....	75
V.4.1. Propriétés structurales.....	75
Conclusion générale.....	78

Introduction générale

Introduction générale

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

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

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

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

L'effet de taille joue un rôle important : le nombre d'atomes en surface devient grand par rapport à celui en volume et les propriétés physico-chimiques de la matière condensée ne sont plus les mêmes que celles du domaine macroscopique. La température de fusion varie, par exemple, avec la taille des nanoparticules [2].

Les effets quantiques apparaissent dans l'étude des propriétés optiques, électriques et magnétiques. A partir d'une longueur caractéristique $L_c = 10 \text{ nm}$, appelée longueur de confinement quantique, des propriétés spécifiques aux nanomatériaux apparaissent. On peut créer des structures quasi-quantiques (intermédiaires entre macroscopiques et quantiques) pour lesquelles une, deux ou trois dimensions sont inférieures à cette longueur. Lorsqu'une seule dimension est inférieure à 10 nm , la structure obtenue est dite à deux dimensions (2D)

ou ‘mur’ quantique. Lorsque deux dimensions sont inférieures à L_c , la structure correspondante est dite à 1 dimension (1D) ; c’est le cas des nanowires (fils quantiques) ou des nanotubes. Le système est dit à zéro dimensions (0D) lorsque les trois dimensions sont inférieures à L_c ; c’est le cas des puits quantiques ou des superatomes (atomes géants).

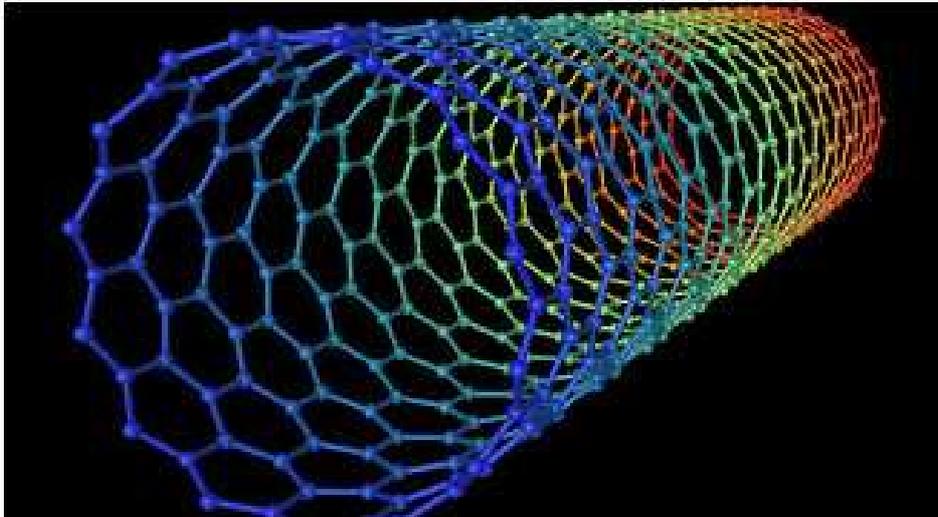
Depuis longtemps, les scientifiques se sont confrontés aux limites des propriétés des matériaux cristallins, métalliques ou céramiques. On a constaté, par exemple, que leurs limites élastiques, de rupture ou, alors, leur comportements ferromagnétiques, varient fortement avec la réduction de la taille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

Cela fait, maintenant, plus de 50 ans que sont apparues de nouvelles techniques de production de matériaux à taille de grains nanométrique. Ces techniques permettent de diminuer ou de supprimer le maintien du matériau dans des plages de températures favorables à la croissance des grains, notamment par refroidissement rapide. Les méthodes sol-gel et de chimie douce, par exemple, permettent de réduire considérablement la taille des grains. On peut citer, aussi, d’autres méthodes de fabrication de nanomatériaux sous arc électrique, laser ou plasma, etc [4].

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

Chapitre I :

Introduction aux nanomatériaux



I.1. Définitions

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

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

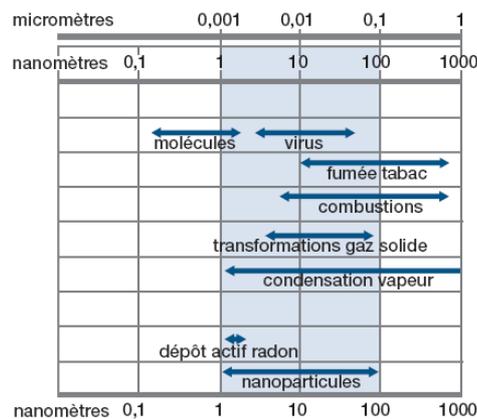


Fig.1. 1: distribution en taille de différents types de particules incluant les nanoparticules [5]

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

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

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

« Nanotechnologie » est un terme générique qui décrit des applications dans de nombreux domaines scientifiques mais recouvre d'une manière générale la recherche sur les principes et propriétés existants à l'échelle nanométrique, c'est-à-dire au niveau des atomes et des molécules. Ces nanomatériaux sont composés de nanoparticules qui, contrairement aux particules très fines d'origine naturelle ou provenant d'une combustion, sont produites intentionnellement. Les nanomatériaux peuvent être des métaux, céramiques, carbonés,

polymères ou encore des silicates qui présentent l'intérêt d'avoir des caractéristiques spécifiques par rapport au même matériau à l'échelle macroscopique [6].

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

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

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

I.2. Histoire de la nanotechnologie

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

1998 : découverte d'un rotor moléculaire ; le laboratoire de recherche d'IBM à Zürich a permis d'observer pour la première fois une seule et même molécule en rotation, ouvrant la voie à la conception de moteurs moléculaires artificiels dont les dimensions seraient de l'ordre du nanomètre. C'est le début de l'ère des nanosciences [14].

2009 : l'Institut d'Ingénierie et de Recherche en Matériaux de Singapour fabrique un nanoengrenage [14].

I.3. Différents types de nanomatériaux

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

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

Ces derniers peuvent être regroupés selon 3 familles de produits (figure 1.2):

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

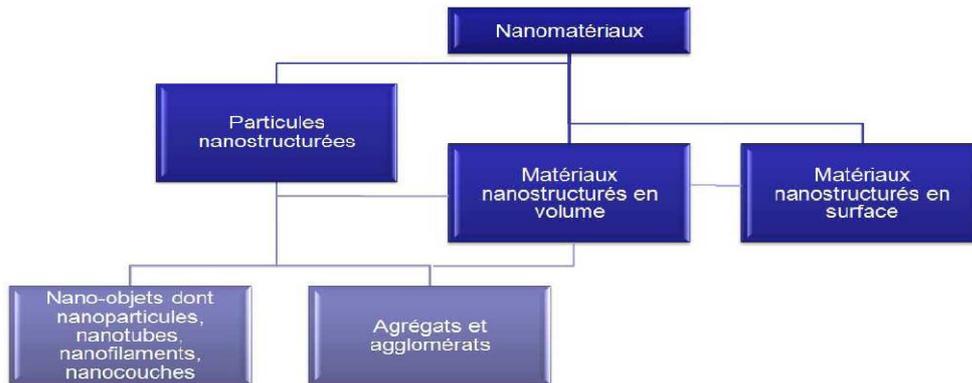


Fig.1. 2: Les différents types des nanomatériaux [15]

1.3.1. Matériaux nano-chargé ou nano-renforcés

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

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

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

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

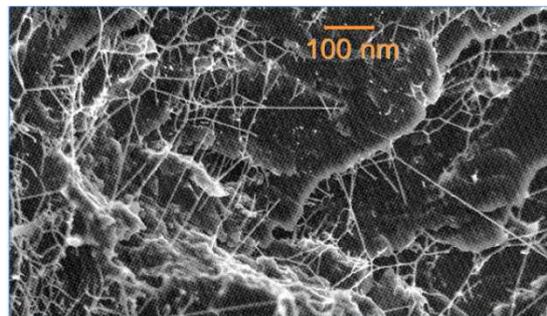


Fig.1. 3: Polymère renforcé par des nanotubes de carbone [18]

1.3.2. Les matériaux nano-structurés en surface

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

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

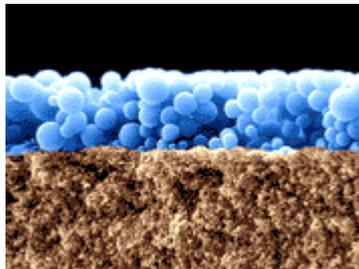


Fig.1. 4: couche formée de billes de silice, déposée sur un support en alumine [20]

1.3.3. Les matériaux nano-structurés en volume

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

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

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

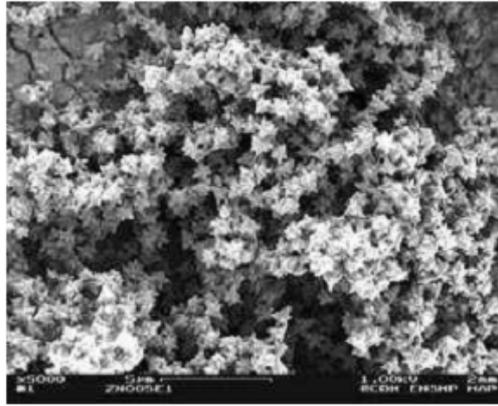


Fig.1. 5 : NanoParticules d'oxyde de zinc en forme d'étoiles et de pompons pour l'industrie cosmétique [21].

1.4. Propriétés des nanomatériaux

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

Du fait de leur taille, les nanomatériaux présentent des caractéristiques différentes de celles de la matière à l'état macroscopique. La diminution du diamètre des particules conduit à une augmentation de la proportion d'atomes présents en surface. Les structures nanométriques permettent alors d'obtenir des matériaux présentant des propriétés nouvelles.

1.4.1. Propriétés mécaniques

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

La diminution de la taille des grains induit une réduction de la distance entre les deux points d'ancrage d'une dislocation et donc augmente la limite d'élasticité qui entraîne une augmentation de la dureté. La figure 1.6 montre la variation de la dureté du cuivre en fonction de la taille des grains [22].

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

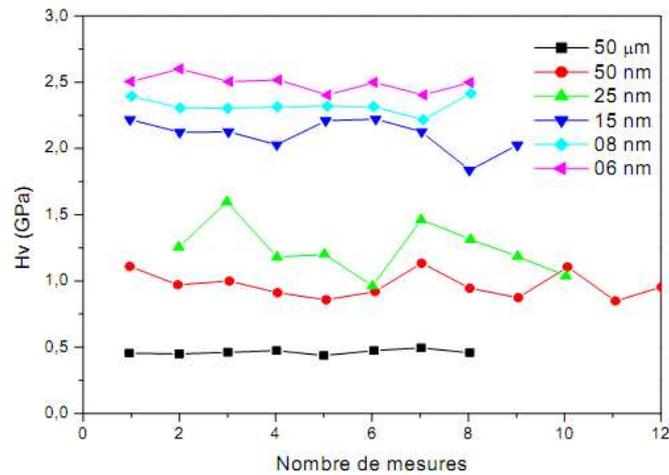


Fig.1. 6 : Variation de la dureté du cuivre en fonction de la taille des grains [22]

1.4.2. Propriétés optiques

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

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

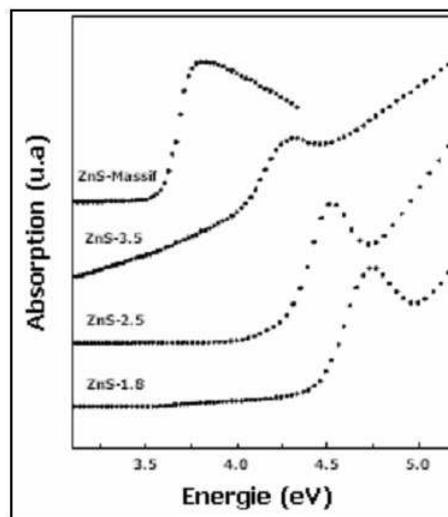


Fig.1. 7: Spectres d'absorption UV-Vis de ZnS massif et de nanocristaux de ZnS de taille 3.5, 2.5 et 1.8 nm [22]



Fig.1. 8 : Solutions contenant des nanocristaux fluorescents classés par ordre de taille croissante, éclairés : en haut, par de la lumière visible ; en bas, par un rayonnement ultraviolet [5].

1.4.3. Propriétés thermiques

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

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

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

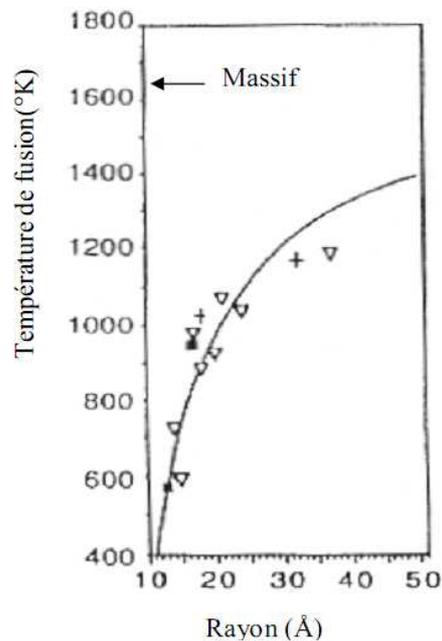


Fig.1. 9: Diminution de la température de fusion de nanocristaux de CdS par rapport au cristal massif [27]

1.4.4. Propriétés magnétiques

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

1.4.5. Propriétés de barrière

L'introduction de lamelles d'argile de taille nanométrique dans une matrice polymère retarde sa dégradation et permet la formation d'une couche superficielle carbonisée qui ne se fracture pas mais forme une nanostructure multicouche de silicate améliorant les propriétés de barrière et de résistance, jouant le rôle d'un isolant et réduisant les émissions de produits volatils issus de la combustion.

1.4.6. Propriétés catalytiques

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

1.4.7. Propriétés électriques

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

1.5. Les procédés de fabrication des nanomatériaux

On distingue trois grandes familles de nano-objets:

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

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

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

Du massif vers les nano-objets (ou top down): on part d'un matériau, on le « découpe » et on le « sculpte » pour réduire le plus possible les dimensions de l'objet ou du composant que l'on veut fabriquer. Cette technique permet notamment de fabriquer plusieurs milliers ou millions d'objets en parallèle. L'effort de miniaturisation a d'abord conduit à des composants de dimensions micrométriques pour descendre maintenant en dessous des 100 nanomètres. Il s'agit de la voie suivie par l'électronique depuis 30 ans [29]. Toujours activement exploitée, elle se heurte de plus en plus à des limites techniques en descendant vers l'échelle nanométrique. Cette méthode consiste à miniaturiser les systèmes actuels. Les structures sont ainsi graduellement sous dimensionnées jusqu'à atteindre des proportions nanométriques. Cette méthode fait appel à des procédés principalement mécaniques.

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

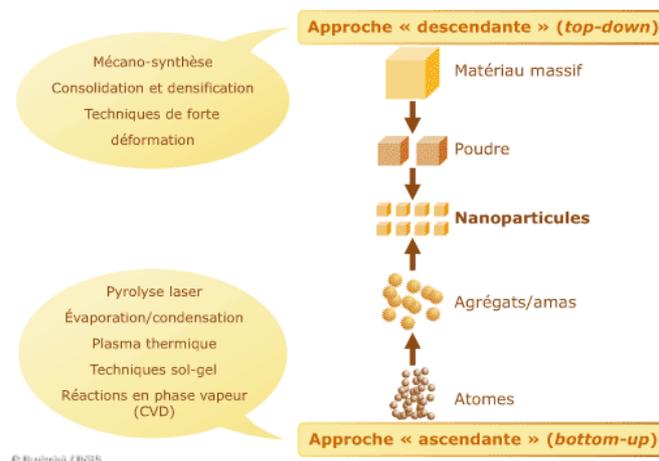


Fig.1. 10: Approche ascendante et approche descendante [31]

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

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

1.5.1. Élaboration par voie chimique

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

- ***Les réactions en phase vapeur***

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

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

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

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

1.5.2. Élaboration par voie physique

L'élaboration des nano-particules (amas) peut être réalisée à partir d'une phase vapeur. Cette phase est extraite d'un matériau source par chauffage (fusion en creuset ou sans creuset) ou par bombardement (faisceau d'électrons, pyrolyse laser). Dans la plupart des cas, la vapeur du

solide que l'on souhaite former est refroidie par collisions avec un gaz neutre et devient donc fortement sursaturante (condensation en gaz inerte) [34]. Le matériau est collecté le plus rapidement possible sur une paroi froide, de façon à éviter la croissance ou la coalescence des amas. Souvent, l'appareil d'élaboration dispose d'un sac réunissant la chambre de collecte des poudres et le dispositif de compaction afin d'éviter toute pollution atmosphérique. Les poudres nanométriques sont en effet très réactives ; elles peuvent même dans certains cas être pyrophoriques.

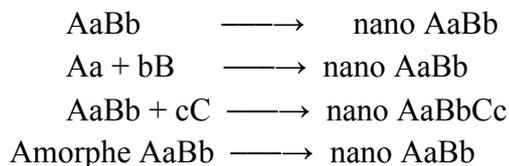
Une autre voie d'obtention de nano-poudres consiste à utiliser l'action de micro-ondes sur des poudres de taille millimétrique. Cette technique a comme avantages d'être non polluante et adaptée à une production en continu de poudres de toute nature

I.5.3. Elaboration par voie mécanique

- ***Mécanosynthèse***

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

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



- ***Consolidation et densification***

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

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

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

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

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

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

1.6. Application des nanomatériaux

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

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

Certains revêtements contenant des nanomatériaux manufacturés possèdent une fonction autonettoyante ou antiadhésive à la surface. Par exemple, l'utilisation d'un revêtement en dioxyde de titane d'une épaisseur nanométrique sur des fenêtres autonettoyantes agit par destruction de la matière organique du fait des propriétés photocatalytiques du TiO₂ (sous forme anatase) [28].

- ***Augmentation de la dureté***

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

- ***Énergie***

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

- ***Amélioration de la qualité des textiles***

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

- ***Peintures et vernis***

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

- ***Absorption des rayons ultraviolets***

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

- ***Utilisation thérapeutiques***

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

- ***Réduction de l'inflammabilité***

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

Conclusion

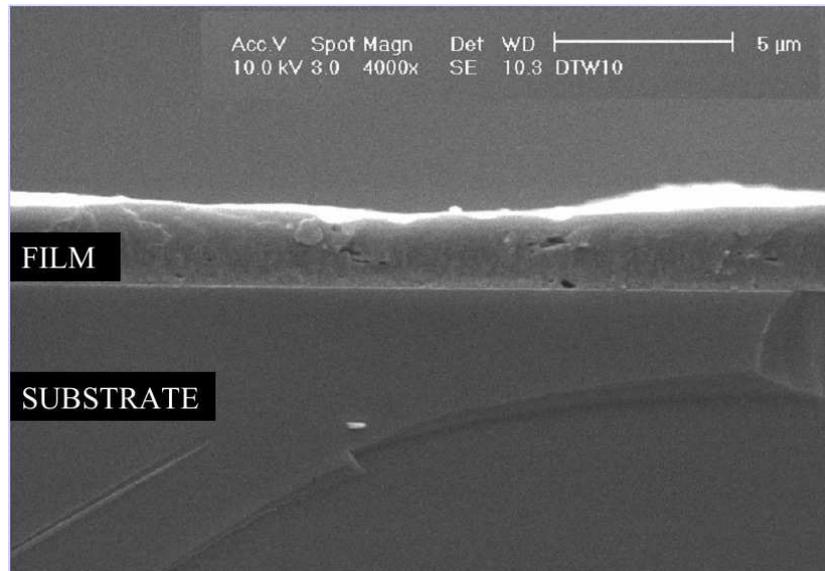
Les nanotechnologies présentent sans nul doute le nerf de la prochaine révolution technologique. En émergence depuis la fin des années 90, leurs percés vont bouleverser tous les champs technologiques et scientifiques. Les nanotechnologies et les nanosciences ont la particularité scientifique par rapport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

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

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

Chapitre II :

Techniques d'élaboration et de caractérisation des couches minces



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

II.1. Notion de couches minces

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

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

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

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

Les couches au sens de dépôts sont utilisées depuis des centaines d'année. L'émaillage constitue un exemple de réalisation de couches. Elles sont utilisées dans des domaines d'applications aussi variés que l'optique avec les couches réfléchissantes (miroirs) et antireflets, le domaine électrique avec les couches conductrices métalliques, la mécanique avec les couches abrasives ou résistantes à l'usure (nituration) et la chimie avec les couches protectrices (fluorures). Les couches minces ont connu un essor industriel important au milieu du 20^{ème} siècle, majoritairement dans les applications optiques, puis électroniques [46]. Aujourd'hui, les couches minces sont utilisées dans une logique de miniaturisation des

composants dans de nombreux domaines. On peut citer l'électronique, l'optique, la photonique, le magnétisme dans ses applications pour les capteurs, les micro-actionneurs ou encore l'enregistrement magnétique (stockage de grande densité).

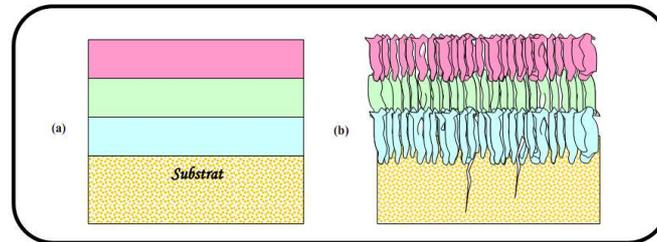


Fig.2. 1 : Structure des couches minces : (a) théorique, (b) réelle [47]

II.2. Principe de dépôt de couches minces

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

- *Solide* : dans cette situation le substrat est en contact avec le solide, seuls les particules qui diffusent du solide vers le substrat qui forment une couche. Souvent il est très difficile d'obtenir des films minces par contact entre solides. On peut citer l'exemple de la diffusion de l'oxygène dans la silice pour former une couche mince de SiO_2 sur un substrat de silicium.
- *Milieu liquide* : il est facilement utilisable que le premier cas, car le matériau est plus versatile dans cet état (épitaxie en phase liquide, électrochimique, et sol gel).
- *Gaz ou vide* : dépôt CVD ou PVD la différence entre le milieu gazeux et le vide est le libre parcours moyen des particules.

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

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

- le milieu transporteur (solide, liquide, gaz ou vide).

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

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

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

II.3. Mécanisme de croissance des couches minces

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

- La production des espèces ioniques, moléculaires ou atomiques appropriées.
- Le transport de ces espèces vers le substrat.
- La condensation sur ce même substrat se fait soit directement soit par l'intermédiaire d'une réaction chimique ou électrochimique afin de former le dépôt solide, cet étape passe souvent en trois phase : la nucléation, la coalescence puis la croissance.

II.3.1. La nucléation

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

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

II.3.2. La coalescence

Ces "clusters" appelés également germes, sont instables et tendent à se désorber. Sous certaines conditions de dépôt, ils entrent en collision avec d'autres espèces adsorbées et commencent à croître. Après avoir atteint une taille critique, ces clusters deviennent thermodynamiquement stables et la barrière de nucléation est franchie. La formation des films

en milieu liquide se réalise par deux mécanismes distincts [51]. Le premier implique la réaction des espèces atomiques sur la surface. Il correspond au processus ‘atome par atome’, appelé aussi ‘ion par ion’. Le deuxième est associé à l’agglomération des colloïdes formés dans la solution, on l’appelle ‘cluster par cluster’. Pratiquement, les deux processus peuvent interagir ensemble.

II.3.3. la croissance

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

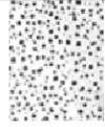
<i>Étape</i>	<i>Processus</i>	<i>Structure</i>	<i>Épaisseur</i>
<i>Nucléation</i>	Apparition sur la surface du substrat des petits îlots d’adatoms.		<5 nm
<i>Aggregation</i>	Croissance des îlots isolés ; formation d’un réseau macroscopique continu (<i>percolation</i>). Mécanisme : un atome arrivé sur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

Fig.2. 2 : Évolution d’une couche mince lors du dépôt [52]

II.4. Techniques d’élaboration des couches minces

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

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

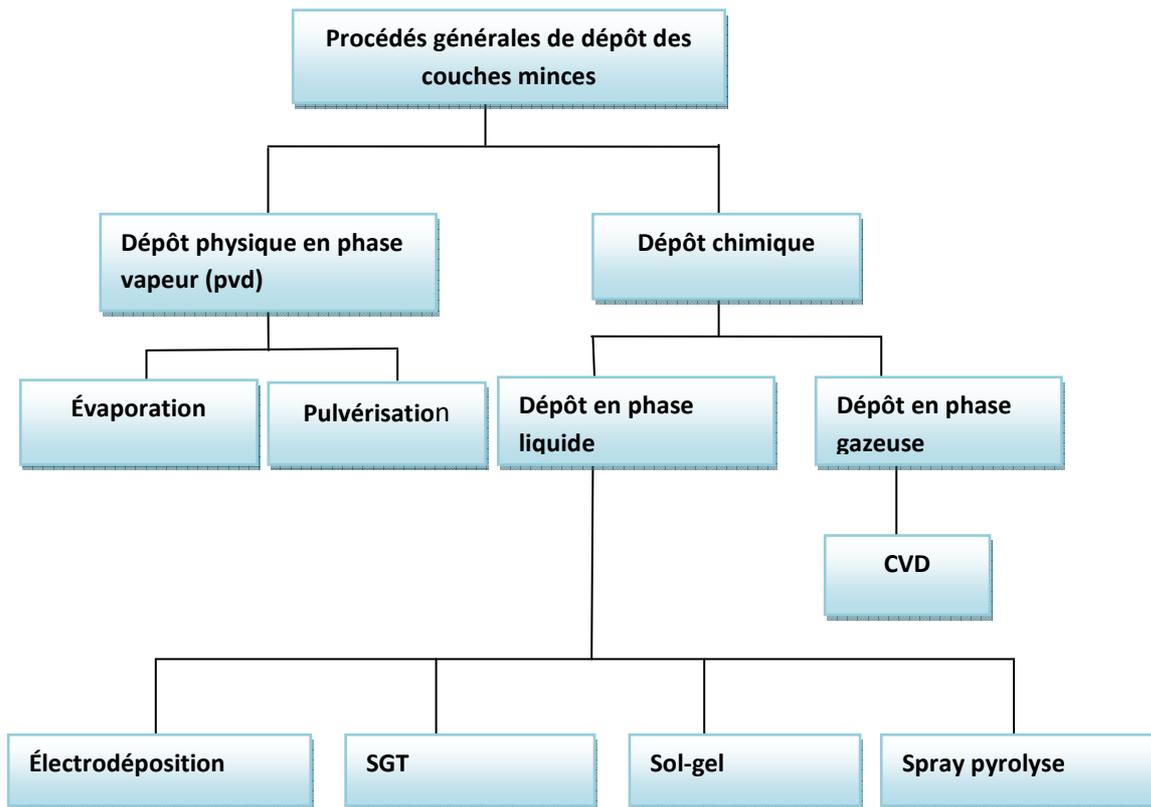


Fig.2. 3: techniques chimiques et physiques d'élaboration des couches minces

II.4.1. Les méthodes physiques

Les méthodes de dépôt physiques en phase vapeur (PVD)

Les dépôts physiques en phase vapeur consistent à utiliser des vapeurs du matériau à déposer pour réaliser un dépôt sur un substrat (Fig.2.4). Le transport des vapeurs de la source au substrat nécessite un vide assez poussé de (10^{-5} à 10^{-10} Pa) afin d'éviter la formation de poudre ou toute forme de pollution.

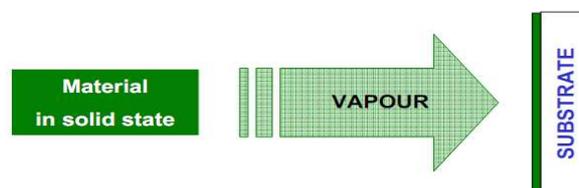


Fig.2. 4: principe de dépôt physique en phase vapeur

La technique de dépôt physique en phase vapeur englobe deux grandes catégories : l'évaporation (la sublimation) et la pulvérisation (Fig.2.5) [54].

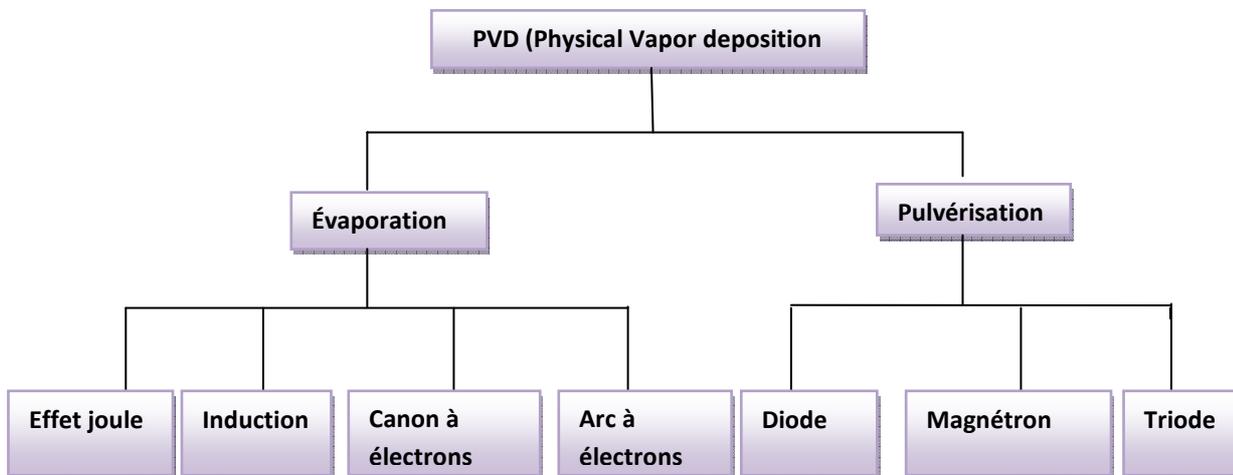


Fig.2. 5: les méthodes de dépôt physique en phase vapeur

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

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

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

1. *Évaporation par effet joule*

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

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

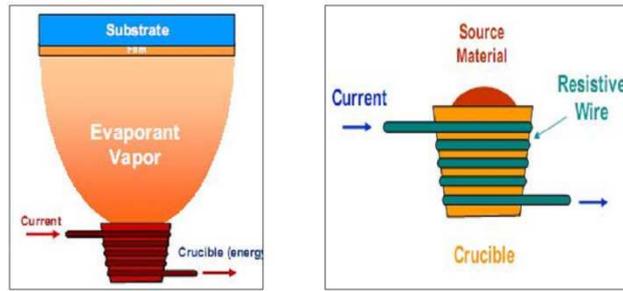


Fig.2. 6: principe de l'évaporation thermique par effet joule [56]

2. Évaporation par bombardement d'électrons

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

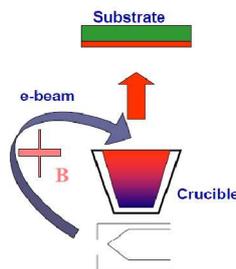


Fig.2. 7: principe de l'évaporation par bombardement d'électron [57]

3. Évaporation par induction magnétique

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

4. Ablation laser

L'ablation laser (PLD pour Pulsed Laser Deposition,.) consiste à focaliser le faisceau laser à impulsions brèves (nano, pico, femto-secondes) sur une cible massive du matériau à déposer, et de placer un substrat chauffé ou non en vis-à-vis, et de placer ensemble dans une enceinte sous atmosphère contrôlée (Fig.2.8) [58].

Sous l'impact du laser, une certaine quantité de matière de la cible va passer de l'état solide à l'état de vapeur, conduisant à une éjection de matière sous la forme d'un panache plasma.

Cette bulle de matière qui se déplace à très grande vitesse (de l'ordre de 10 km.s^{-1}) dans une direction perpendiculaire à la surface de la cible, vient se déposer sur le substrat et conduit à la croissance d'un film mince [59].

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

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

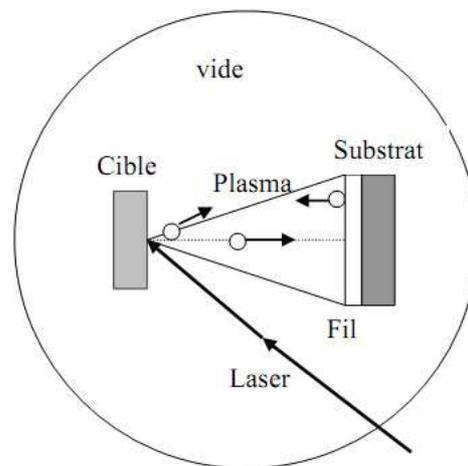


Fig.2. 8: Schéma de principe d'ablation laser(PLD) [60]

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

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

L'Épitaxie par Jets Moléculaires (EJM):

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

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

aucun choc avant de se déposer sur le substrat. C'est pour cette raison qu'on parle de jets moléculaires ou atomiques.

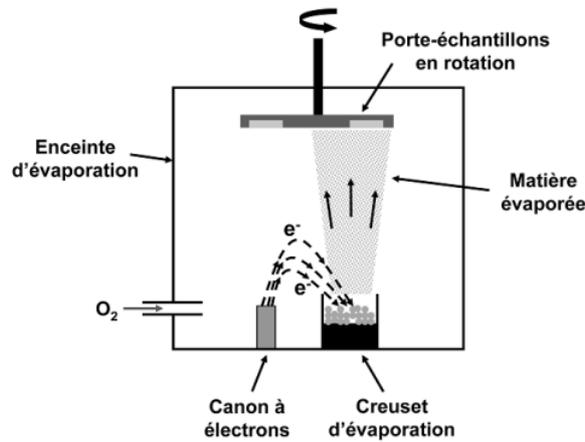


Fig.2. 9: Schéma du principe de l'épitaxie par jet moléculaire [63]

b .Pulvérisation cathodique

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

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

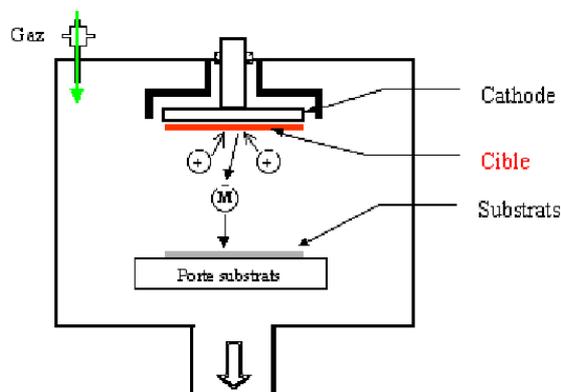


Fig.2. 10: Schéma de principe de la pulvérisation cathodique [65]

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

II.4.2. Les méthodes chimiques

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

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

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

Le procédé consiste à faire réagir des réactifs gazeux (les précurseurs) transportés en phase vapeur sur ou au voisinage d'un substrat activée énergétiquement. Ce type de dépôt fournit des matériaux solides, sous forme d'une couche mince. Les autres produits de réaction doivent être gazeux afin d'être facilement éliminés du réacteur. Cette technique permet d'obtenir des couches d'épaisseur variable de pratiquement tous les métaux, alliages ou composés métalliques sur des matériaux conducteurs ou isolants. Une opération de dépôt chimique en phase vapeur (CVD) activée thermiquement comporte schématiquement sept étapes (Fig.2.11).

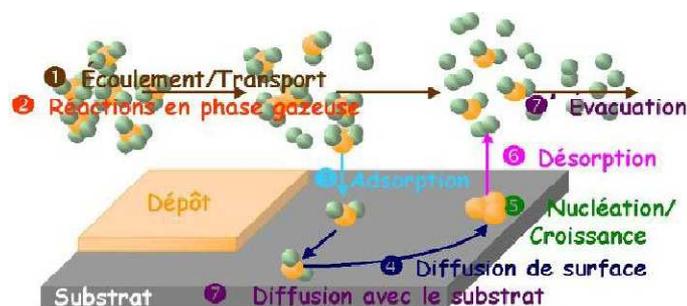


Fig.2. 11: Les sept étapes d'une opération de CVD activée thermiquement [45]

- Transfert de matière dans la phase gazeuse, de l'entrée du réacteur jusqu'à la surface du dépôt.
- Réactions en phase gazeuse (pendant le transfert).
- Adsorption (dissociative ou non) du gaz précurseur sur la surface du solide.

- Diffusion des molécules adsorbées en surface jusqu'aux sites de croissance.
- Réactions chimiques éventuelles en surface : incorporation des atomes du dépôt (nucléation-croissance).
- Désorption des produits de réaction ;
- Transfert de matière des produits de réaction depuis la zone de dépôt jusqu'à la sortie du réacteur ou diffusion éventuelle d'atomes du dépôt vers le substrat (et vice versa).

La fabrication de couches minces métalliques grâce à cette méthode s'est particulièrement développée ces dernières années à cause de la facilité de sa mise en œuvre. De plus les couches obtenues sont de bonne qualité et de bonne adaptabilité dans une chaîne de production. Le principal inconvénient de cette technique est la lourdeur des équipements, ce qui rend la synthèse des couches minces assez onéreuse. De plus, on ne peut traiter que des petites surfaces de l'ordre du centimètre carré.

b. Techniques de dépôt chimique en phase liquide

1. Les procédés électrochimiques (l'électrodéposition)

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

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

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

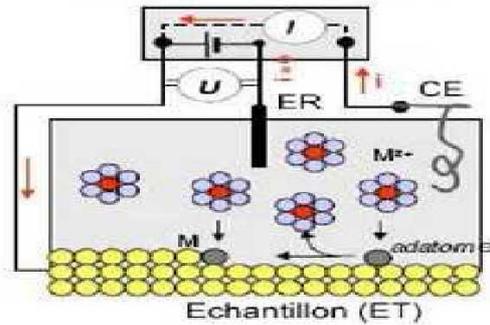


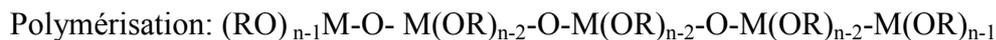
Fig.2. 12: Schéma du principe de l'électrodéposition [72]

2. Méthode sol gel

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

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

Mécanisme réactionnel générale [75] :



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

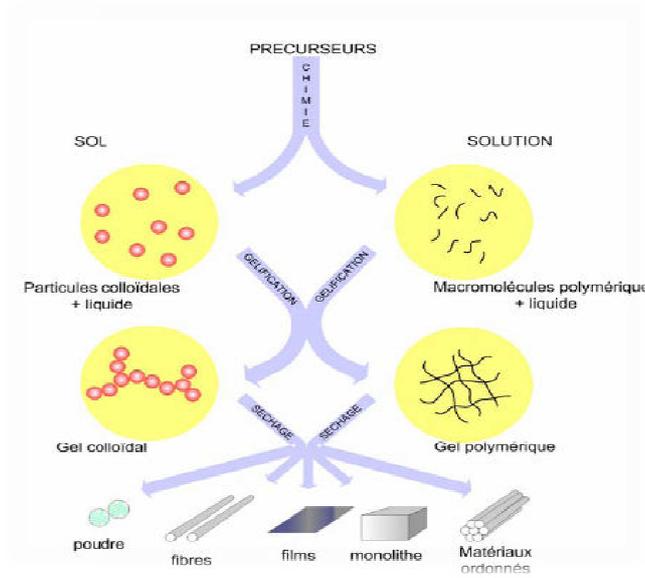


Fig.2. 13: Les différents types de mise en forme de matériaux obtenus par voie sol - gel.

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

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

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

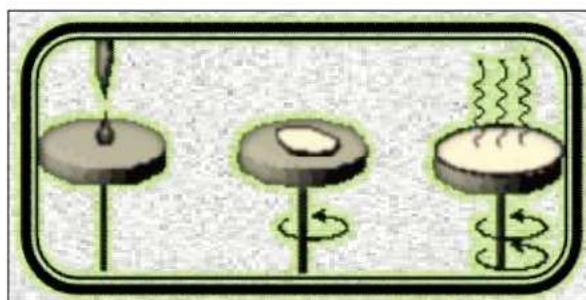


Fig.2. 14: Dispositif expérimental de dépôt par spin coating [78]

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

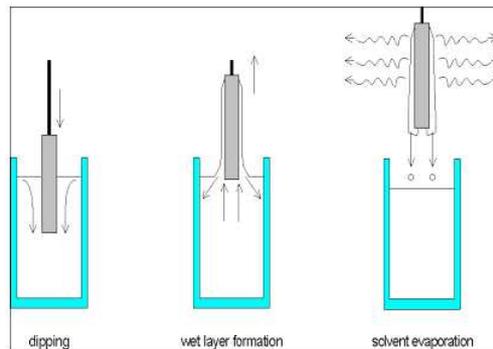


Fig.2. 15: Dépôt de couches minces par dip-coating [79]

3. La pulvérisation chimique réactive (spray pyrolysis)

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

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

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

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

- Formation des gouttelettes à la sortie du bec.
- Décomposition de la solution des précurseurs sur la surface du substrat chauffé par réaction de pyrolyse.

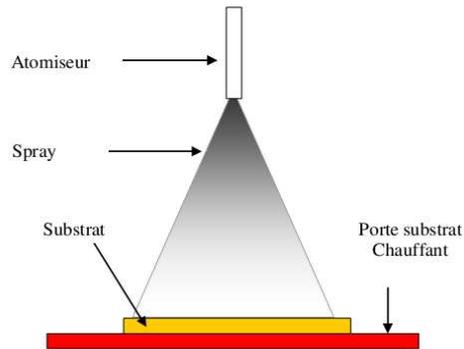


Fig.2. 16: Schéma du principe de spray pyrolyse.

4. La technique de dépôt par bain chimique (Solution growth technique: SGT)

a. Introduction

La technique de croissance en solution SGT (solution growth technique) est une technique très ancienne, nommée, également, chemical bath deposition CBD, controlled precipitation, dépôt chimique, ou chemical solution deposition CSD.

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

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

Pendant longtemps, la SGT a été essentiellement limitée à PbS et à PbSe. Le premier dépôt de CdS a eu lieu en 1960 [84]. A l'heure actuelle, c'est le matériau le plus étudié par cette technique. La gamme des matériaux déposés par dépôt chimique a été graduellement développée, en particulier dans les années 80, pour inclure des sulfures et des séléniures de beaucoup de métaux, d'oxydes et de composés ternaires. Mais depuis le milieu des années 1970 et jusqu'à présent, des travaux concernant l'extension de cette technique à l'étude de la croissance d'oxydes ont été publiés [85,86].

b. Principe de la technique

Le dépôt chimique en solution ou solution growth technique (SGT) est l'analogue en solution du dépôt chimique en phase vapeur (CVD) [87]. Cette technique se base sur la précipitation du composé que l'on souhaite obtenir sur un substrat plongé dans la solution chimique contenant les précurseurs de la réaction de précipitation. Les réactions chimiques mettent en

jeu des précurseurs dissous (solution aqueuse), généralement à température modérée ($T < 100^{\circ}\text{C}$) [88,89].

L'épaisseur de la couche déposée ainsi que la vitesse de croissance des couches dépendent des grandeurs facilement contrôlables telles que la température du bain, la vitesse d'agitation, le pH de la solution, la concentration de l'agent complexant, le temps de dépôt et la concentration des réactifs [90-93]. Ces paramètres, alliés à la capacité de la SGT à recouvrir de grandes surfaces (jusqu'à 1m^2) de façon reproductible et à faible coût, permettent d'envisager cette technique d'un point de vue industriel, comme c'est le cas pour l'élaboration de couches minces pour les cellules photovoltaïques à partir de CdS [94-96] ou CuIn(Ga)Se₂ [97-99].

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

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

c. Les avantages de la méthode

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

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

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

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

II.5. Techniques de caractérisations des couches minces

II.5.1. Diffraction des rayons X

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

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

La théorie de la diffraction des rayons X a été élaborée par W.L. Bragg et G. Wulff. La diffraction des rayons X est un phénomène de diffusion cohérente qui se produit lorsqu'un faisceau de RX incident interagit avec le nuage électronique de l'échantillon à analyser. Un faisceau de rayons X incident de longueur d'onde λ ne sera réfléchi par une famille de plan (hkl) que dans la mesure où il rencontre ces plans sous un certain angle θ dit angle de Bragg tel que [111] : $2d_{hkl} \sin\theta = n\lambda$ avec n : ordre de réflexion, λ : longueur d'onde du rayonnement incident, d : distance inter-réticulaire et θ : angle d'incidence.

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

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

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

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

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

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

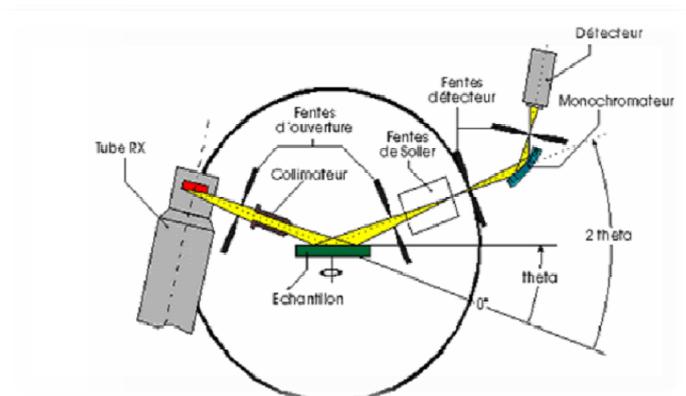


Fig.2. 17: schéma de principe d'un spectromètre à rayons X [112].

II.5.2. Microscopie électronique à balayage MEB

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

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

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

La figure 2.18 donne le schéma de principe du MEB.

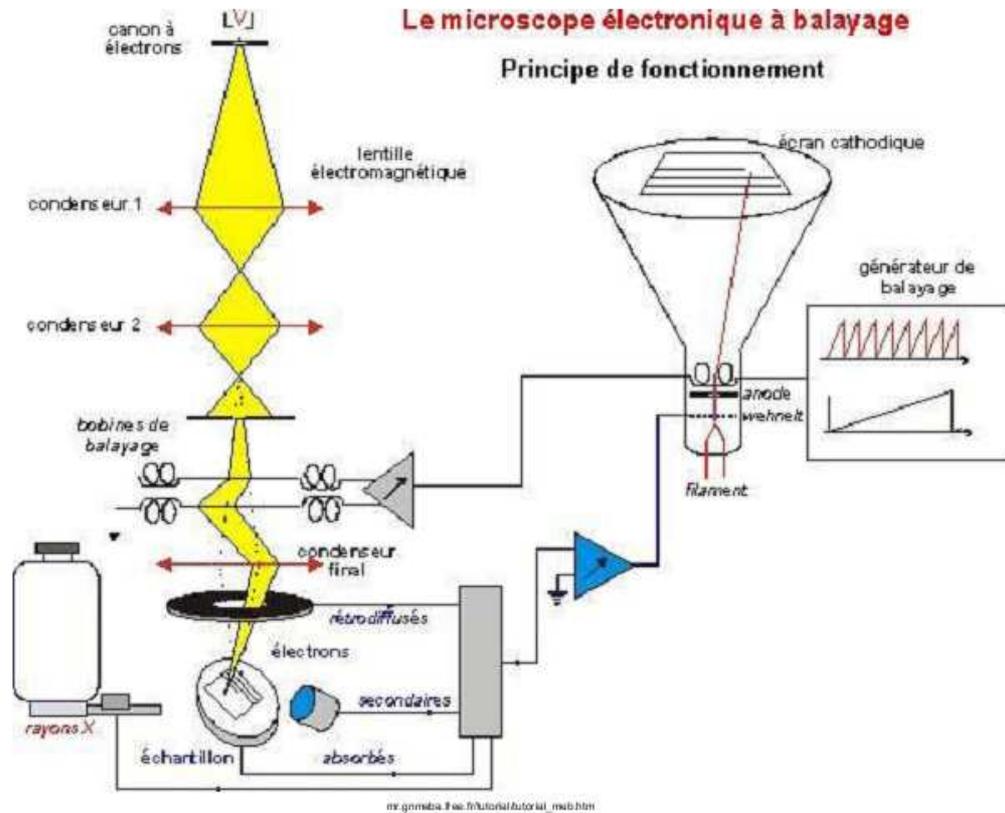


Fig.2. 18: schéma du principe de fonctionnement du microscope électronique à balayage [5]

Un microscope électronique est composé de [116] :

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

II.5.3. Spectroscopie infrarouge

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

vient de ce que l'on peut identifier un composé avec certitude, même en présence d'impuretés [118].

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

Principe de la technique

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

La spectroscopie infrarouge est basée sur l'absorption sélective par l'échantillon d'un rayonnement émis dans l'infrarouge. Le spectre d'absorption IR comporte des bandes dues aux vibrations de valence « stretching », au-dessus de 1500 cm^{-1} et d'autres dues aux vibrations de déformation « bending », en-dessous de 1500 cm^{-1} . Les modes de vibrations peuvent être en élongation ou en déformation et les fréquences auxquelles ils correspondent sont tabulées, ce qui donne l'accès à la nature de la liaison [120].

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

Principe de fonctionnement du spectrophotomètre

Le spectrophotomètre IR dispose d'une source de rayonnements infrarouge, d'un réseau et d'un système permettant de diviser le faisceau en deux : l'un servant de référence, l'autre est utilisé pour la substance étudiée, et enfin d'un photomètre transformant l'énergie reçue en énergie électrique. Le photomètre est couplé à un enregistreur (fig.2.20) [122].

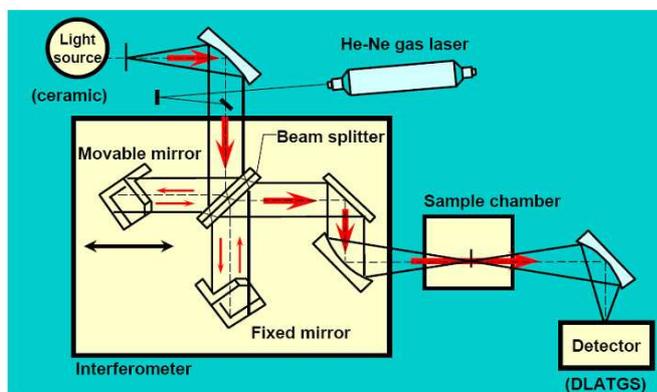


Fig.2. 19: schéma de principe d'un appareil de spectroscopie infrarouge [123]

II.5.4. Spectroscopie UV-visible

La spectrophotométrie d'absorption dans l'ultraviolet et le visible (UV-visible) est une technique très utilisée dans les laboratoires et dans l'industrie [124]. Cette technique permet la quantification des interactions entre un rayonnement électromagnétique de la matière dans une gamme d'excitation lumineuse, qui s'étend du proche UV (longueur d'onde supérieure à 200 nm) au proche infrarouge (longueur d'onde inférieure à 1100 nm) [125]. Dans cette gamme spectrale, l'absorption du rayonnement par la matière entraîne la transition des électrons depuis une orbitale moléculaire vers une autre d'énergie supérieure. Ces transitions électroniques se traduisent par des modifications de la lumière transmise et réfléchiée par le matériau, lesquelles sont notamment responsables de la couleur des objets.

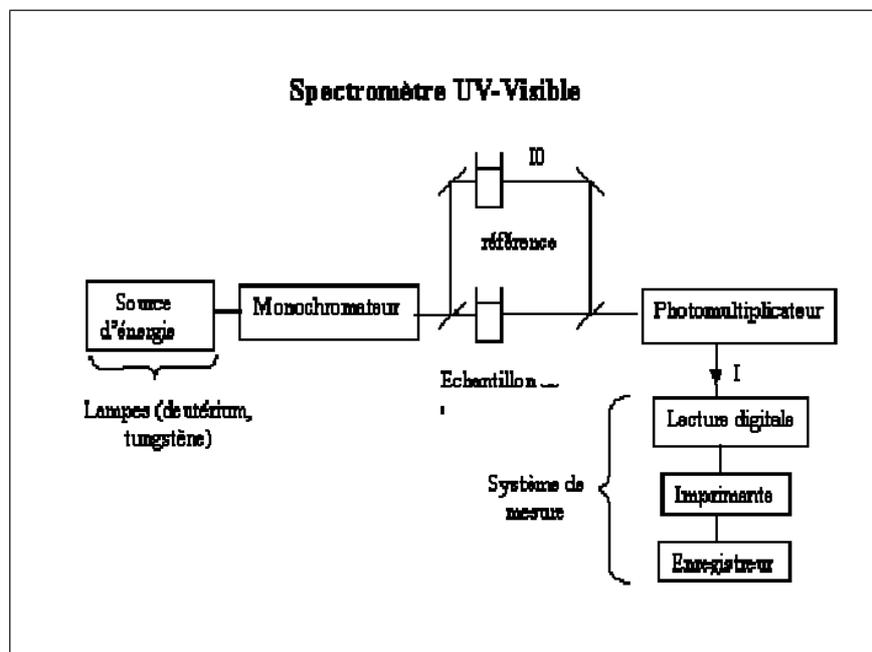


Fig.2. 20: Schéma de principe d'un spectrophotomètre UV- visible à double faisceau

Principe de la technique

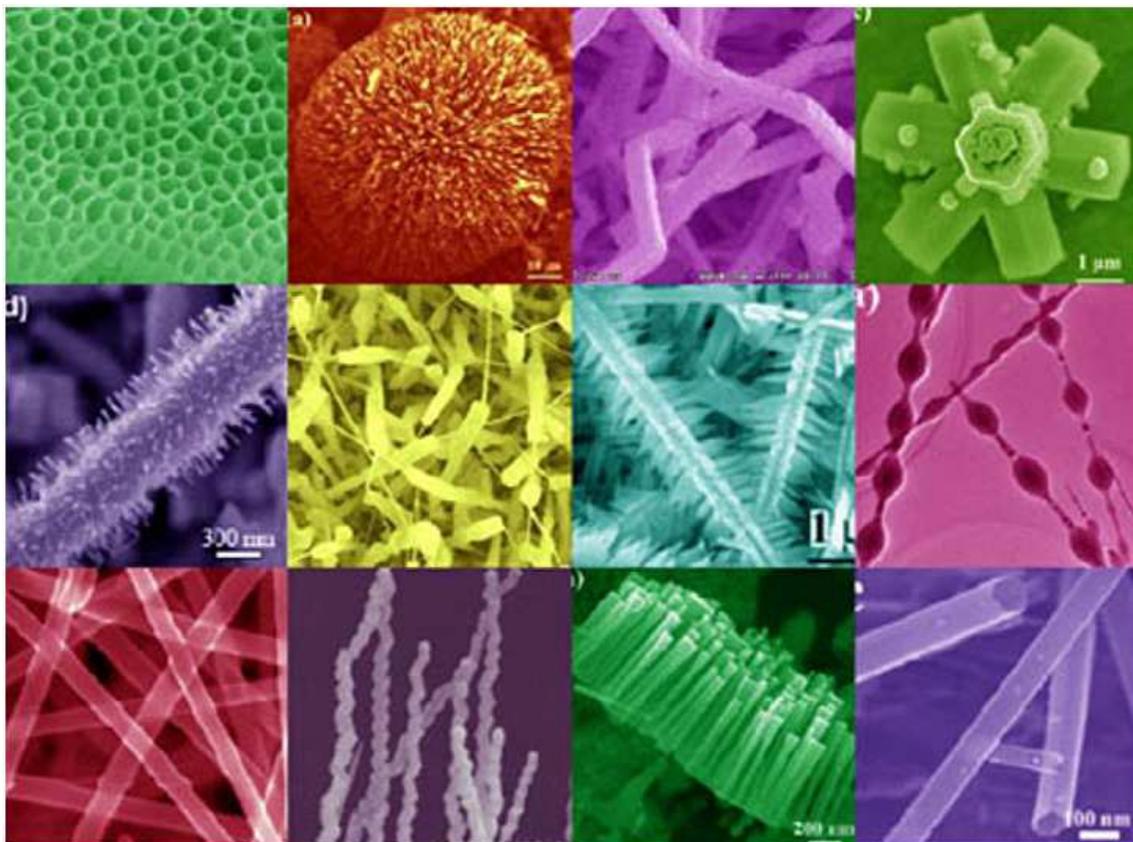
L'absorption optique d'un matériau reflète les bandes d'énergie de celui-ci. Un photon d'énergie E absorbé par le matériau, induit des transitions électroniques entre les différents états. Ainsi, pour chaque photon absorbé, un transfert d'énergie E est réalisé du faisceau lumineux incident vers le milieu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

Le principe de cette technique repose sur l'interaction de la lumière émise avec l'échantillon à analyser. Une partie du faisceau incident sera absorbée ou transmise par l'échantillon. Lorsqu'une substance absorbe de la lumière dans le domaine de l'ultraviolet et du visible, l'énergie absorbée provoque des perturbations dans la structure électronique des atomes, ions ou molécules. Un ou plusieurs électrons absorbent cette énergie pour sauter d'un niveau de basse énergie à un niveau de plus haute énergie. Ces transitions électroniques se font dans le domaine du visible, de 350 à 800 nm et de l'ultra-violet entre 200 et 350 nm [78].

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

Chapitre III :

Propriétés physiques de sulfure de zinc et ses applications



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

III.1. Différentes classes de semi-conducteurs

Les semi-conducteurs peuvent être constitués d'un seul élément de la IV^{ème} colonne de la classification du tableau périodique (Ge, Si). Comme ils peuvent être composés d'éléments de deux colonnes ou plus, par exemple II et VI, dont fait partie le ZnS qui fait l'objet du présent travail.

Le tableau 3.1 donne quelques exemples de semi-conducteurs.

Tableau.3 1: Éléments et composés semi-conducteurs de type A^NB^{8-N}

IV	III-V	II-VI	I-VI
Si	AIP	MgS	NaCl
Ge	GaAs	ZnSe	KBr
α -Sn	InSb	CdTe	RbI
SiC	InP	CdS	NaI

Les matériaux semi-conducteurs sont des cristaux covalents. Ce sont des corps solides constitués par des atomes maintenus ensemble par des forces de liaisons de type covalent ou homopolaire. L'étude globale des électrons de valence dans les corps solides suggère que la liaison covalente est en quelque sorte intermédiaire entre la liaison métallique et la liaison ionique. Le tableau 3.2 donne quelques caractéristiques des liaisons dans les matériaux [126].

Tableau.3 2: caractéristiques des liaisons dans les matériaux.

Structure	Métallique	Covalente	ionique
Liaison	Métallique non directionnelle	Homopolaire directionnelle	Hétéropolaire non directionnelle
Saturation de la liaison	Délocalisé	Interatomique	locale
coordination	6 ou plus	4	locale
Densité	Elevé	Basse	élevé
Propriétés mécanique	Ductile	Dur	cassant
Température de fusion	Basse	Elevé	basse
Energie de cohésion	Petite	Grande	petite
Conduction électrique	Conducteur	semi-conducteur	isolant

III.2. Les semi conducteurs II-VI

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

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

III.2.1. Structure Blende

Tous les composés II-VI peuvent former de cristaux à structure blende ZnS (figure.3.1). Le groupe spatial de ces composés est F43m. La maille élémentaire comporte quatre molécules de ZnS, dont les atomes occupent des positions :

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

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

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

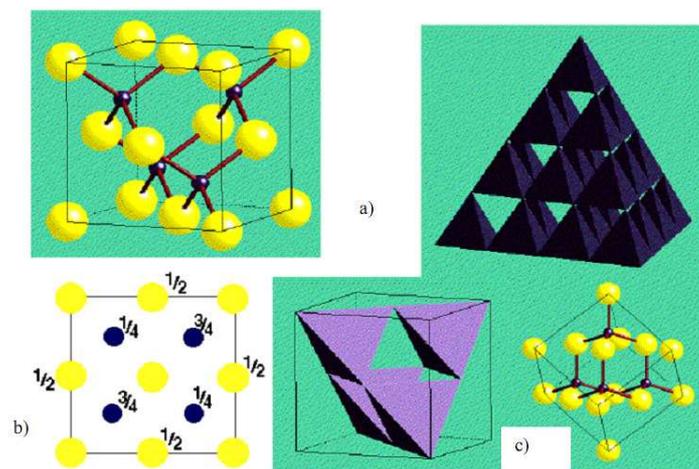


Fig.3. 1: a) La structure sphalérite, b) Projection de la structure sur le plan (001) c) Représentation polyhedrale de la coordination tétraédrique dans cette structure

III.2.2. Structure wurtzite

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

Il existe une corrélation étroite entre les structures blende et wurtzite qui permet d'établir une relation précise entre les paramètres de la maille élémentaire du réseau hexagonal et ceux de la variété cubique du même composé:

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

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

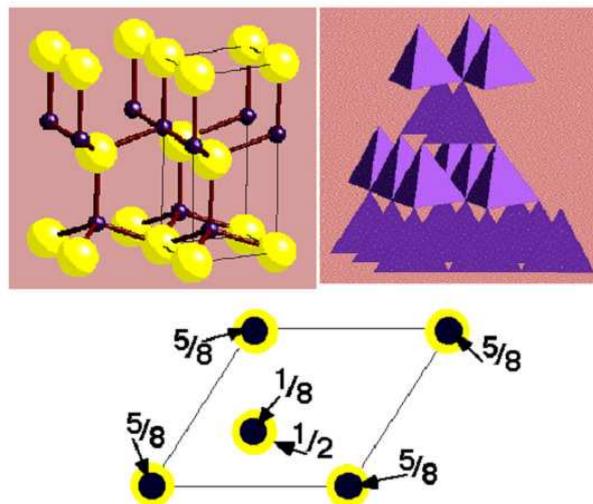


Fig.3. 2: a) Structure wurtzite **b)** Projection de la maille élémentaire de la structure sur le plan (001) **c)** Représentation polyhedrale de la coordination Tétraédrique dans cette structure

Les valeurs des paramètres du réseau des différents composés sont regroupées dans le tableau (3.3).

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

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

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

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

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

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

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

Tableau.3 4: Propriétés physico-chimiques des composés II-VI [128]

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

III.4. Le sulfure de Zinc

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

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

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

III.4.1. Structure des bandes

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

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

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

III.4.2. Les principaux avantages de ZnS

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

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

III.3.4. Propriétés générales de ZnS

a. Propriétés cristallographiques

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

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

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

Tableau.3 5: Caractéristiques structurales de structure ZnS Blende [134]

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

Tableau.3 6: Caractéristiques structurales de structure ZnS wuritzite [134]

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

b. Propriétés thermodynamiques de sulfure de zinc

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

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

La constante d'équilibre de cette réaction K_p s'écrit : $K_p = p_{2Zn} \cdot p_{S_2}$. Cette constante d'équilibre est reliée à l'énergie libre par : $K_p = \exp(-\Delta G^\circ)/KT$ où $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ$

H° et S° sont donné expérimentalement par : $\Delta H^\circ (298^\circ\text{C})$ de ZnS (β) = 48.5 Kcal/mol, $\Delta H^\circ (298^\circ\text{C})$ de ZnS (α) = 45.3 Kcal/mol, $\Delta S^\circ (298^\circ\text{C})$ de ZnS (α) = 13.8 Kcal/mol

c. Propriétés optiques de ZnS

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

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

Le tableau (3.7) résume les valeurs de l'indice de réfraction en fonction de la longueur d'onde, à température ordinaire de 20 °C.

Tableau.3.7: Indice de réfraction en fonction de la longueur d'onde [135].

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

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

d. Propriétés électriques de ZnS

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

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

Le ZnS non dopé a une résistivité très élevée (~ 70000 Ωcm). Le ZnS peut être dopé soit un excès Zn ou par l'utilisation des dopants substitutionnels comme Al ou In. La mobilité des

électrons est supérieure $750\text{cm}^2/\text{vs}$, la mobilité des trous est considérablement inférieure $10\text{cm}^2/\text{vs}$ [50].

III.4.4. Différent type de défauts dans le ZnS

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

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

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

III.4.5. Les applications de ZnS

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

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

A l'heure actuelle, les chercheurs s'investissent en particulier dans les propriétés phosphorescentes pour remplacer par le sulfure de zinc les matériaux radioactifs destinés à la fabrication des aiguilles [145].

Chapitre IV :

Procédures expérimentales

La première partie de ce chapitre aborde la technique de dépôt utilisé pour la fabrication des couches minces de ZnS tandis que la seconde partie aborde les techniques de caractérisation utilisées pour étudier les différentes propriétés.

IV.1. La technique de dépôt SGT

IV.1.1. Principes généraux de la déposition par bain chimique SGT

Dans la technique **SGT**, il est essentiel de contrôler le taux de réaction afin de contrôler la taille des grains déposés sur le substrat. Ce fait est régi par le produit de la solubilité qui doit être supérieur au produit ionique. Le taux de réaction peut être contrôlé par un certain nombre de paramètres à savoir, le pH, la concentration du précurseur qui forme le sulfure, du complexant, de la température du bain, etc...

Nous avons réalisé au sein de notre laboratoire un montage expérimental simple et efficace pour déposer des couches minces de ZnS sur des substrats en verre.

Montage utilisé



Fig.4. 1: Montage expérimental

IV.1.2. Expérimentation

Choix des substrats

Le choix des substrats est dicté par :

- l'adhésion : la solution doit adhérer au substrat,
- la composition chimique du substrat: celui-ci ne doit pas contaminer les couches déposées par diffusion.

- les propriétés physiques : les propriétés physiques des substrats doivent être en accord avec le type d'étude qu'on veut mener, par exemple pour l'étude des propriétés optiques de guidage d'onde il est impératif de choisir un substrat ayant un indice de réfraction inférieur à celui du matériau à déposer. Un autre exemple est celui du coefficient de dilatation thermique, ce dernier doit être adéquat avec les températures d'élaboration.

Nettoyage des substrats

Les substrats en verre sont systématiquement dégraissés avant d'être placés dans le bain. La qualité des couches déposées dépend de l'état de surface et de la propreté du substrat. Le nettoyage de ce dernier est donc une étape très importante dans la préparation des échantillons. Les substrats utilisés dans ce travail sont des lames en verre de dimensions ($2 * 1 * 0.1 \text{ cm}^3$).

Une fois coupés à l'aide d'un stylo à pointe en diamant selon les dimensions voulues, les substrats sont nettoyés comme suit :

- immersion dans un bain acide (HCl dilué) pendant 24H,
- nettoyage avec du savon liquide,
- rinçage avec de l'eau distillée,
- nettoyage avec de l'éthanol dans un bain ultrason pendant 15 min,
- rinçage avec de l'eau distillée,
- nettoyage avec l'acétone dans un bain ultrason pendant 15 min,
- rinçage avec de l'eau distillée,
- nettoyage avec le méthanol dans un bain ultrason pendant 15 min,
- Rinçage avec l'eau distillée.
- Les lames sont ensuite séchées à l'étuve avant leur introduction dans le bain. On évite de toucher la surface du substrat pour éviter toute contamination.



Fig.4. 2: étuve de type Binder

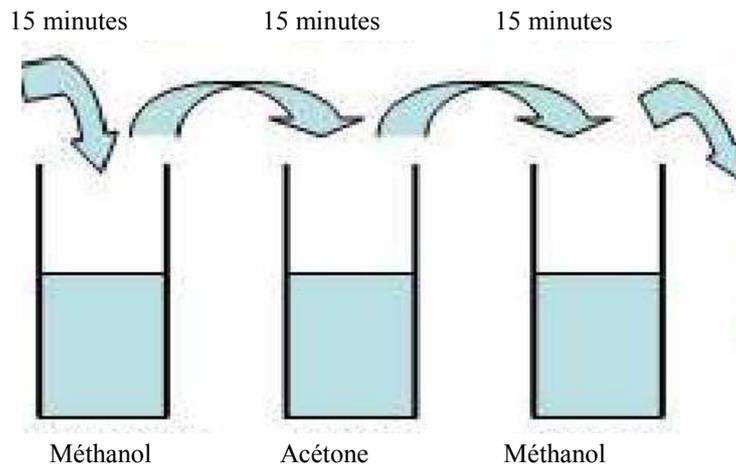


Fig.4. 3: Schéma du protocole de lavage des lames.

Procédés expérimentaux

Pour former le sulfure de zinc, nous avons utilisé les réactifs suivants :

- Sulfate de zinc ($ZnSO_4(H_2O)_7$) : source d'ions de zinc
- Thiourée ($SC(NH_2)_2$) : source d'ions de soufre.
- Triéthanolamine (TEA) $C_6H_{15}NO_3$: complexant.
- La soude (NaOH): pour ajuster le pH de la solution.
- Sulfate d'aluminium ($Al_2(SO_4)_3,8H_2O$): utilisé pour amener les ions métalliques du dopant(aluminium).

Dans un bécher de 100mL, on met 0,575g de sulfate de zinc dans 10 mL d'eau distillée (0.2M) sous agitation magnétique. Après 15min, on ajoute les 20 gouttes de TEA et la soude doucement jusqu'à l'obtention du pH=12.8 mais toujours sous agitation magnétique. Puis on ajoute les 10mL de la thiourée de concentration de 0,2M (0.152g dissout dans 10ml d'eau distillée). Après 15min on récupère la solution dans un bécher de 50mL. On met deux lames collées suspendues verticalement dans le bécher de la solution, ce dernier doit être bien fermé. Le bécher est laissé dans le bain marie à la température T pendant un temps de dépôt t_d .

Préparation de la solution de concentration doublée

Dans un bécher de 100mL, on met 1.15g de sulfate de zinc dans 10 ml d'eau distillée (0.4M) sous agitation magnétique. Après 15min, on ajoute les 20 gouttes de TEA et la soude doucement jusqu'à l'obtention du pH=12.8 mais toujours sous agitation magnétique. Puis on ajoute les 10mL de la thiourée de concentration de 0,4M (0.304g dissout dans 10mL d'eau distillée). Après 15min on récupère la solution dans un bécher de 50mL.

Préparation de la solution de dopage

Dans un bécher de 100ml, on met 1,15g de sulfate de zinc et 0.1603g de Sulfate d'aluminium dans 10ml d'eau distillée sous agitation magnétique. Après 15min, on ajoute les 20 gouttes de TEA (0.2M) et la soude doucement jusqu'à l'obtention du ph=12.8 mais toujours sous agitation magnétique. Puis on ajoute les 20ml de la thiourée (0,2M). Après 15min on récupère la solution dans un bécher de 50ml.

Dopage à 5% : $\frac{m_{Al}}{m_{Zn}} = \frac{5}{100}$ donc $m_{(Al_2(SO_4)_3,8H_2O)}=0,1603g$

Dopage à 3% : $\frac{m_{Al}}{m_{Zn}} = \frac{3}{100}$ donc $m_{(Al_2(SO_4)_3,8H_2O)}=0,0968g$

Dopage à 1% : $\frac{m_{Al}}{m_{Zn}} = \frac{1}{100}$ donc $m_{(Al_2(SO_4)_3,8H_2O)}= 0,0323 g$

Procédure de recuit

Les films dopés ont subi des recuits sous air dans un four de type Vecstar Ltd pour voir l'effet du traitement thermique sur les propriétés optiques de ZnS dopé avec de l'aluminium. Pour chaque série de dépôt (concentration du dopant), les échantillons ont été traités à des températures allant de 25°C à 400°C pendant 1 heure et avec une vitesse de chauffage de 10C°/min.



Fig.4. 4: four de marque Vecstar

Conditions expérimentales

Dans notre travail, un certain nombre de paramètres ont été variées pour l'étude du dépôt des couches de ZnS, ces paramètres expérimentaux sont les suivants:

- La température du bain qui varie entre 80C° et 90C°
- Le temps de dépôt : 1H, 2H, 3H, et 4H
- La concentration du dopant : 1%, 3%, et 5% en masse.
- La molarité de la solution : on a fait deux essais, le premier avait les concentrations suivantes : 0,2 M pour ZnSO₄(H₂O)₇ , 0,2 pour (Sc(NH₂)₂). Pour le deuxième essai on a doublé les concentrations : 0,4M pour ZnSO₄(H₂O)₇, 0,4 M pour (Sc(NH₂)₂). On a fixé le pH, pH=12,8.

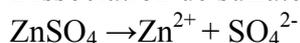
IV.1.3. Mécanisme réactionnel proposé

En dépit du fait que l'utilisation du SGT a survécu longtemps et que les réactions impliquées paraissent tout à fait correctes, le mécanisme du processus SGT reste souvent ambigu. En utilisant la thiourée comme précurseur chalcogénure dans la déposition du ZnS, les mécanismes du SGT peuvent être alors divisés en deux types fondamentaux et différents.

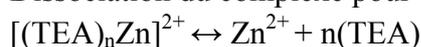
Dans ce qui suit, nous allons nous intéresser aux réactions chimiques de ces deux types de mécanismes.

Le sulfate de zinc (ZnSO₄) est utilisé comme la source de Zn²⁺ et la thiourée SC(NH₂)₂ est utilisée comme source de S²⁻.

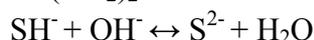
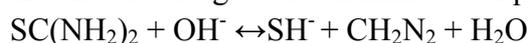
Dissociation de sulfate de zinc :



Dissociation du complexe pour donner les ions Zn²⁺

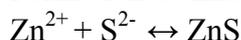


La thiourée réagit dans un milieu basique selon l'équation [146] :



1. Mécanisme d'ion par ion :

Formation de ZnS par une réaction ionique



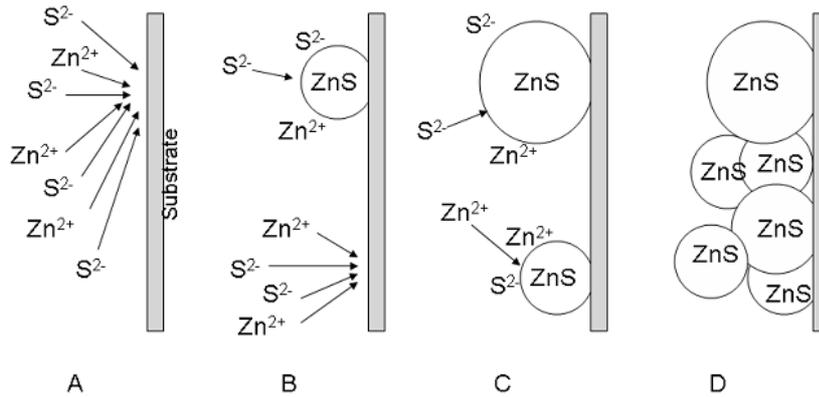
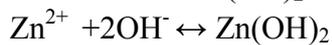


Fig.4. 5: Schéma représentatif des étapes probables du mécanisme ion-par-ion de ZnS A: Diffusion des ions S^{2-} et Zn^{+2} sur le substrat .B: Formation des premiers cristallites de ZnS C: croissance de ZnS par l'adsorption des ions Zn^{+2} et S^{2-} de la solution D:croissance et adhésion des cristallites de ZnS [51].

2. Mécanisme d'hydroxyde (cluster par cluster)

Formation de $Zn(OH)_2$



Réaction d'échange

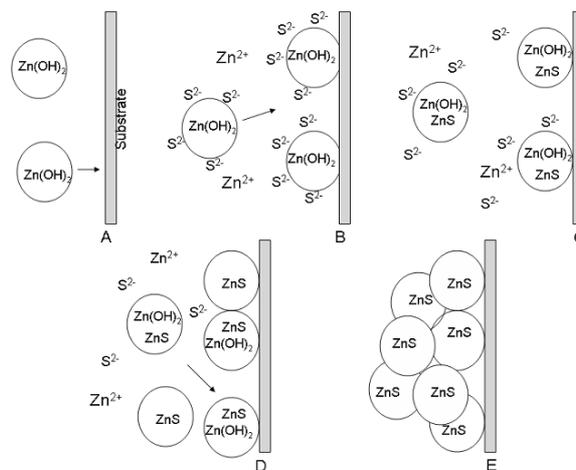
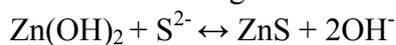
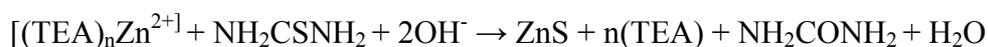


Fig.4. 6: Schéma représentatif des étapes probables du mécanisme cluster par cluster de ZnS A: Diffusion des hydroxydes colloïdales dans le substrat. B: réaction des hydroxydes avec les ion S^{2-} et adhésion sur le substrat. C: Echange des ions hydroxydes par les ions sulfures. D: Réaction continues jusqu'à la conversion de la majorité des ions hydroxydes par des ions sulfures. E: Adhésion des particules de ZnS entre eux et sur le substrat [51].

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



IV.2. Techniques de caractérisation des films déposés

Dans cette partie, les techniques utilisées pour l'étude de nos couches sont présentées. La majorité des moyens de caractérisation étaient disponible niveau de notre université, ce qui nous a permis d'exécuter une grande partie de mesures sur place. Nous avons caractérisé les couches minces de sulfure de zinc par des méthodes variées : la spectrométrie infra rouge à transformé de fourier IR) pour l'analyse en composition, la diffraction de rayons X (DRX) pour l'étude structurale, la microscopie électronique à balayage (MEB) pour l'étude de la microstructure, la spectroscopie UV-visible

IV.2.1. La diffraction des rayons X

Le diffractomètre des rayons x est utilisé comme un outil d'analyse structurale. Cet instrument est appelé diffractomètre quand les longueurs d'onde des rayons x utilisés pour la détermination des structures cristallines sont connus. Les rayonnements utilisés sont souvent monochromatique et les échantillons utilisés peuvent être monocristallins ou polycristallins. La diffraction des rayons x permet de déterminer la structure et d'en différencier les phases. Elle permet aussi de déterminer la taille des grains et les paramètres de maille des matériaux étudiés.

Le principe repose sur la diffraction des rayons x monochromatiques par les plans atomiques des cristaux du matériau étudié. La diffraction a lieu seulement dans les matériaux cristallisés et lorsque la relation de Bragg est vérifié [147] :

$$2d \sin\theta = n \lambda \quad (\text{IV.1})$$

Avec :

d : distance interréticulaire, c'est-à-dire distance séparant 2 plans consécutifs d'indice (hkl)

θ : angle d'indice des rayons x sur la surface du matériau étudié.

n: ordre de la réflexion.

λ : longueur d'onde du faisceau de rayons X.

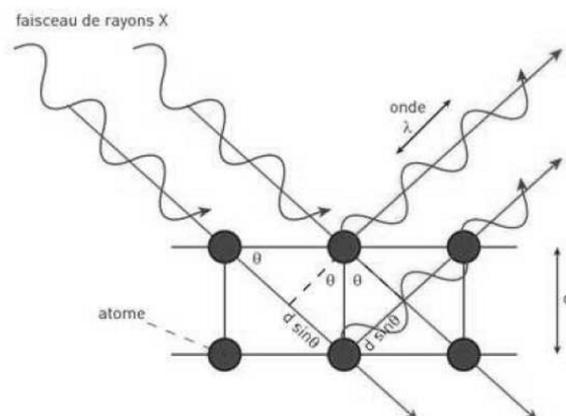


Fig.4. 7: Schéma de principe de la diffraction des rayons X par un réseau cristallin

Pour obtenir la valeur des différentes distances interréticulaire, il suffit de déterminer les valeurs de λ , pour les quelles le matériau diffracte.

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

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

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

$$D = 0,9 \lambda / \beta \cos \theta \quad (\text{IV.2})$$

D : diamètre moyen des cristallites en Å,

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

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

θ : Angle de diffraction de la raie (hkl) en degrés.

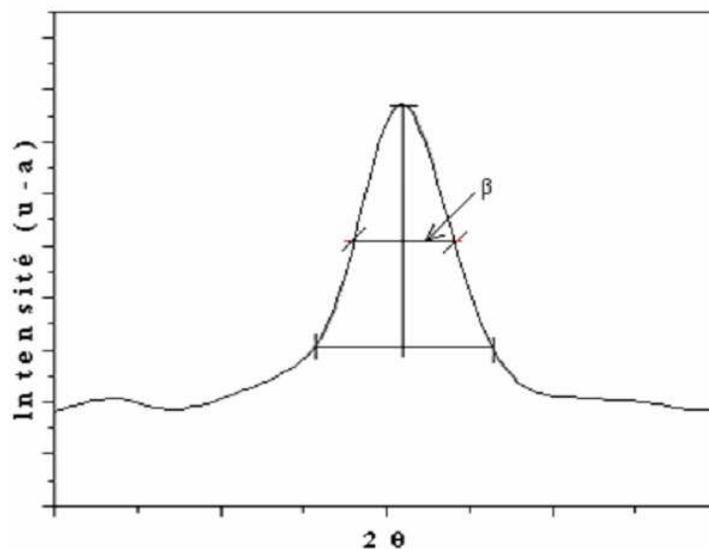


Fig.4. 8: Illustration montrant la définition de β à partir de la courbe de diffraction des rayons X.

Les analyses de diffraction des rayons X ont été effectuées à l'aide d'un diffractomètre de marque panalytical x'pert pro de l'Université de A.Mira de Bejaia. Le balayage a été fait pas à pas, entre 10 et 80°. Les spectres de diffraction des rayons X ont été enregistrés avec une anticathode de cuivre (I =30 mA et V = 40 KV), en utilisant la radiation $K\alpha$ de longueur d'onde $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$.



Fig.4. 9: diffractomètre de type panalytical x.pert'pro

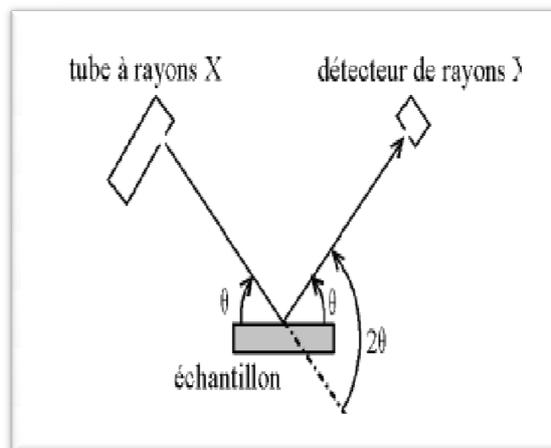


Fig.4. 10: Schéma de principe d'un diffractogramme des rayons X

IV.2.2. Microscopie électronique à balayage :

La microscopie électronique à balayage (MEB) réalise l'imagerie d'un échantillon en balayant sur sa surface un fin faisceau d'électrons.

L'étude de la morphologie de nos couches a été faite, en utilisant un microscope électronique à balayage de l'université de Tizi-ouzou.



Fig.4. 11: Microscope électronique à balayage

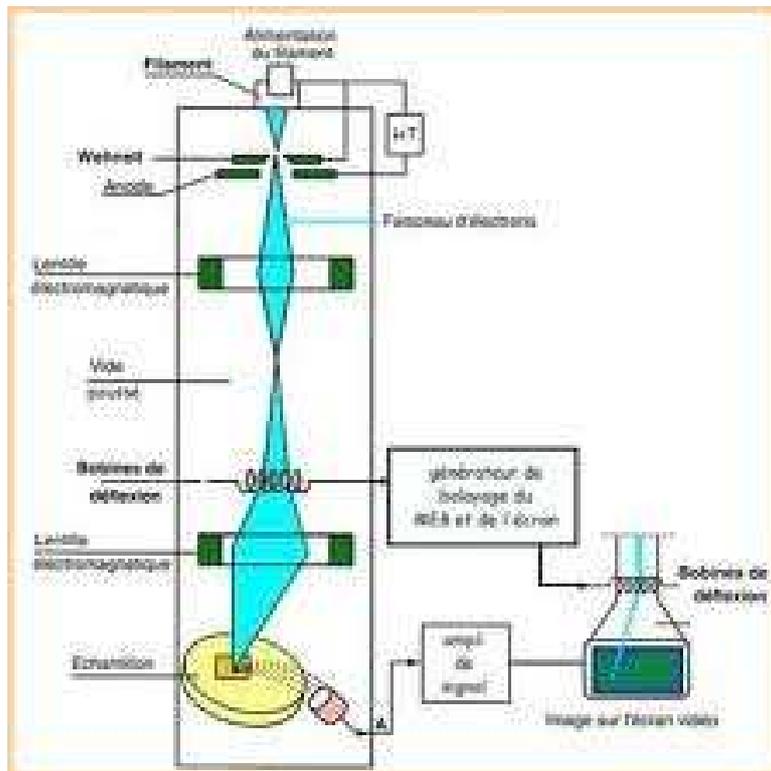


Fig.4. 12: Schéma de principe d'un microscope électronique à balayage

IV.2.3. Spectroscopie infrarouge par transformation de fourrier :

Dans notre memoire, nous avons utilisé un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier de type Schimadzu, dont la gamme spectrale est dans l'intervalle $[4000\text{cm}^{-1} - 400\text{cm}^{-1}]$. Le traitement des spectres est réalisé à l'aide du logiciel IRsolution

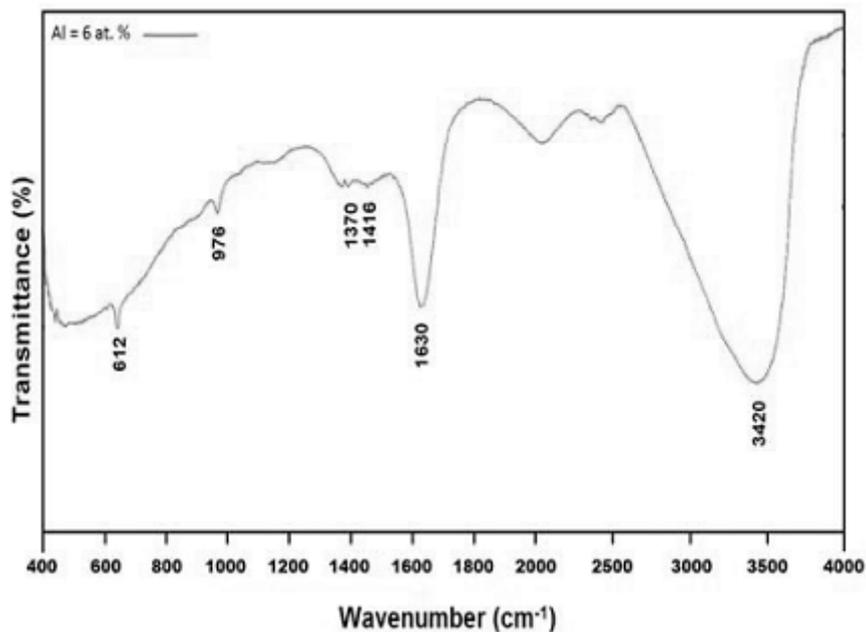


Fig.4. 13: Spectre de transmittance en fonction de la longueur d'onde.



Fig.4. 14: Spectrophotomètre IR de type Shimadzu

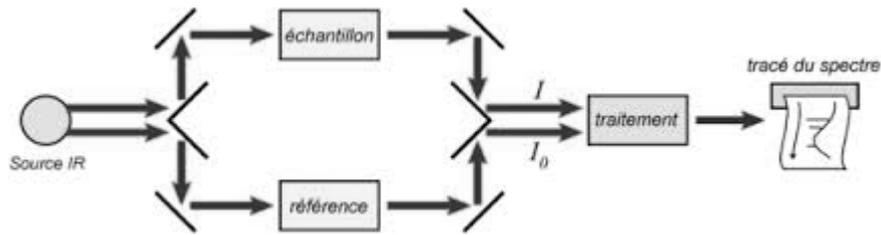


Fig.4. 15: principe Spectrophotomètre IR

IV.2.4. Spectroscopie UV-Visible :

Les techniques spectroscopiques qui reposent sur l'interaction des radiations lumineuses et de la matière dans le domaine s'étendant du proche ultraviolet au très proche infrarouge, domaine qualifié d'UV-Visible, utilisent des longueurs d'onde comprise entre 180nm et 1100nm.

Nous avons utilisé un spectrophotomètre enregistreur à double faisceau, SCHIMADZU UV3101PC, dont le principe de fonctionnement est représenté par le schéma de la figure Piloté par ordinateur, il peut effectuer un balayage entre 200 nm et 1100 nm. Le traitement des spectres s'effectue à l'aide du logiciel UVProbe.

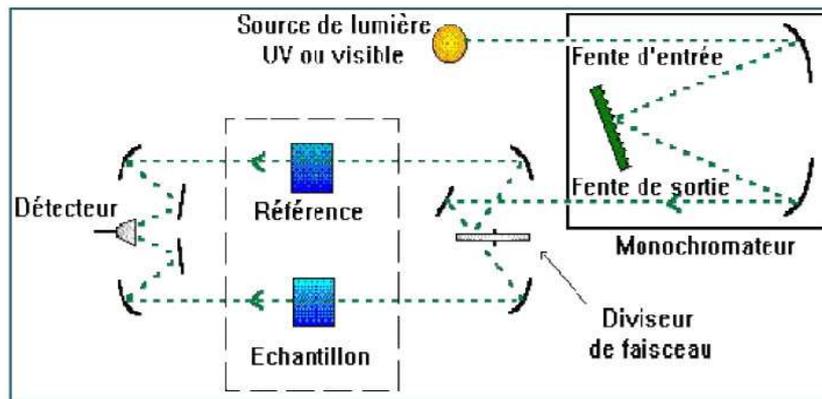


Fig.4. 16: Représentation schématique du spectrophotomètre UV-Visible.



Fig.4. 17: spectrophotomètre de type uv-visible

Le type de spectre obtenu est en fait l'évolution de la transmittance en fonction de la longueur d'onde. En exploitant ces courbes, nous avons pu calculer l'épaisseur des films. Ainsi que certaines caractéristiques optiques de la couche mince de ZnS: seuil d'absorption optique, coefficient d'absorption ou absorbance, largeur de la bande de valence et l'indice de réfraction.

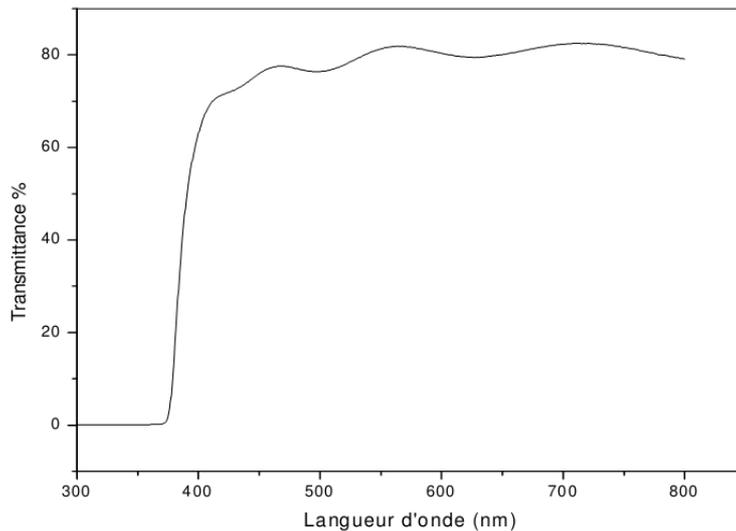


Fig.4. 18: Spectre de transmittance en fonction de la longueur d'onde.

Exploitation des résultats

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

- *Loi de Lambert*

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

$$I = I_0 e^{-\alpha l} \quad (IV.3)$$

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

- *Loi de Beer*

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

$$I = I_0 e^{-\epsilon lc} \quad (IV.4)$$

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

Loi de Beer-Lambert :

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

$$\text{Log}_{10} I/I_0 = -ecl \quad (\text{IV.5})$$

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

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

$$T = I/I_0 \quad (\text{IV.6})$$

- Calcul de l'indice de réfraction :

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

$$n = \left[\sqrt{n_0 n_2} \left(\frac{1 + \sqrt{1 - T_{\min}}}{\sqrt{T_{\min}}} \right) \right] \quad (\text{IV.7})$$

Avec :

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

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

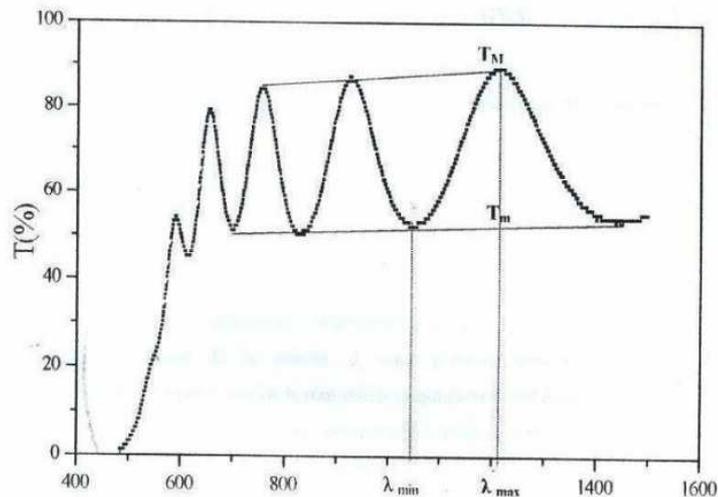


Fig.4. 19: Méthode des franges d'interférence pour la détermination de l'épaisseur

- Calcul de l'épaisseur

L'épaisseur de la couche est donnée par la relation [148] :

$$d = \frac{1}{4n}(2m+1)\lambda \quad (\text{IV.8})$$

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

- Calcul du coefficient d'absorption optique

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

$$T = \frac{I}{I_0} \times 100 \quad (\text{IV.9})$$

Où

$$\frac{I}{I_0} = e^{-\alpha d} = \frac{T}{100} \quad (\text{IV.10})$$

I est l'intensité de la lumière incidente, I l'intensité lumineuse transmise, α le coefficient d'absorption et d l'épaisseur de la couche. Cette relation peut s'écrire [137] :

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

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

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \frac{100}{T} \quad (\text{IV.12})$$

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

- Calcul du seuil d'absorption optique

Connaissant le coefficient d'absorption α , on peut déterminer le gap optique E_g en utilisant la relation [149,150]:

$$(\alpha h\nu) = B(h\nu - E_g)^r \quad (\text{IV.13})$$

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

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

- 2 pour un gap indirect
- $\frac{1}{2}$ pour un gap direct (cas de ZnS)

- 3/2 pour transition interdite directe
- 3 pour transition interdite indirecte

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

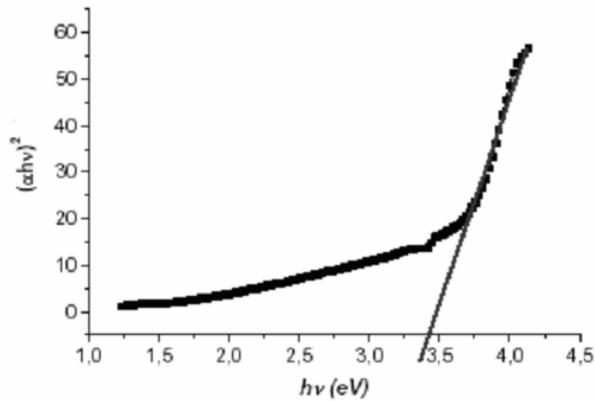


Fig.4. 20: détermination du gap d'énergie par la méthode d'extrapolation, à partir de la variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$

Chapitre V :

Résultats et discussion

Nous présentons dans ce chapitre les résultats issus de l'élaboration et de la caractérisation des couches minces de sulfure de zinc (ZnS) déposées, sur substrats de verre, par la technique de dépôt en bain chimique SGT (solution growth technique).

De multiples paramètres tels que la température de bain, le temps de dépôt et la concentration des précurseurs ont été variés afin d'optimiser cette technique. On étudie également l'influence du dopage de ZnS avec des ions métalliques d'aluminium.

L'influence de chaque paramètre de dépôt sur les propriétés structurales et optiques a été étudiée.

Pour étudier la structure, la morphologie ainsi que les propriétés optiques des films minces obtenus, nous avons utilisé les techniques d'analyse suivantes : diffraction des rayons x, microscopie électronique à balayage, spectroscopie infrarouge et spectroscopie uv-visible. Ces différentes méthodes de caractérisation ont été développées dans le chapitre IV.

V.1. Influence du temps et de la température de dépôt

Trois séries d'échantillons ont été élaborées dans les proportions suivantes : $[\text{SC}(\text{NH}_2)_2]=0.2$ M, $[\text{ZnSO}_4(\text{H}_2\text{O})_7] = 0.2$ M, nombre de gouttes de TEA = 20 gouttes. Tous les dépôts ont été effectués en milieu basique avec le pH de 12,8.

La première série est déposée à la température constante du bain marie de 90C° , Alors que la deuxième et la troisième série sont déposées dans les mêmes conditions de concentration de réactifs et de PH du bain, a des températures respectives de 85C° et de 80C° .

Pour chacune de trois séries nous avons varié le temps de dépôt de 1 heure à 4 heures.

V.1.1. Propriétés structurales

Le sulfure de Zinc existe sous deux formes allotropiques, une cubique (zinc blinde) et l'autre hexagonale (wurtzite). La structure cubique est stable à la température ambiante tandis que la structure hexagonale est stable à une température supérieure à 1020C° à pression atmosphérique [132].

La figure 5.1 montre les différents spectres de diffraction de rayons x des échantillons déposés à 90C° pour des temps de dépôt correspondants à 1, 2, 3 et 4 heures.

Pour les échantillons déposés pendant 1 et 2 heures, l'essentiel de dépôt est amorphe. Seules trois pics de diffraction, de faibles intensités, situés aux angles 2θ de 36.276, 34.598 et 31.840 apparaissent. Ces pics correspondent, selon les fiches de la base de données PDF2 utilisée, non pas aux cristallites de ZnS mais à celles de ZnO. Ceci est dû au fait que la sulfuration du zinc n'a pas eu le temps de se faire.

La taille moyenne des cristallites de ZnO, calculée selon la formule de Debye-Scherrer énoncée dans le chapitre IV, est dans l'intervalle 10-15 nm.

Par contre, pour l'échantillon déposé pendant 3 heures, à côté des trois pics de ZnO cités plus haut, apparaissent deux pics de ZnS aux angles correspondants 29,045 et 56,446. On remarque, aussi, l'apparition de deux pics de Zn(OH)₂ situés à 25,523 et 46,402.

La taille moyenne des cristallites de ZnS est estimée à 20 nm.

Pour l'échantillon déposé pendant 4 heures, on observe la disparition des clusters d'hydroxyde de zinc. De plus, on observe une diminution du taux de cristallisation et de la taille des cristallites de ZnS qui passe de 20 à 7 nm, par rapport à l'échantillon obtenu après 3 heures de bain.

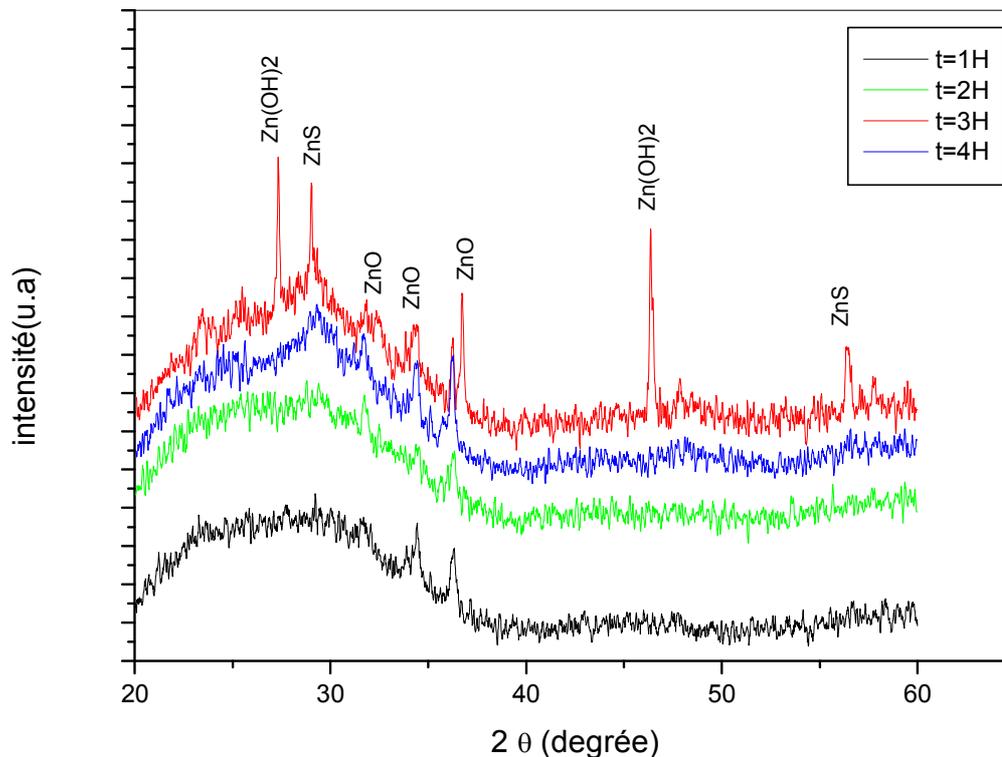


Fig.5. 1: Diagramme de diffraction de rayons X des couches minces de ZnS déposé à 90°C pour différents temps de dépôt

La figure 5.2 représente le diagramme de diffraction des échantillons déposés à 85°C. Les quatre échantillons présentent cinq pics qui apparaissent aux mêmes angles de diffraction. Les trois premiers pics de ZnO apparaissent à 31,774 ; 34,431 ; 36,243. Les deux autres pics apparaissent à 47,507 et à 56,612 ces deux pics peuvent correspondre soit au ZnS soit au ZnO. Le pic le plus intense apparaît à $2\theta = 36,243$ pour l'échantillon déposé pendant 2 heures. On remarque aussi que la taille des cristallites est presque la même pour tous les échantillons, elle est de l'ordre de 15 nm.

Sur la figure 5.3 montrant le diagramme de diffraction des échantillons déposés à 80°C, on n'observe aucun pic de ZnS. Par contre, on remarque que le pic de ZnO situé à 36,237 est très intense. On remarque, aussi, que le pic de ZnS situé à 56,612 est disparu.

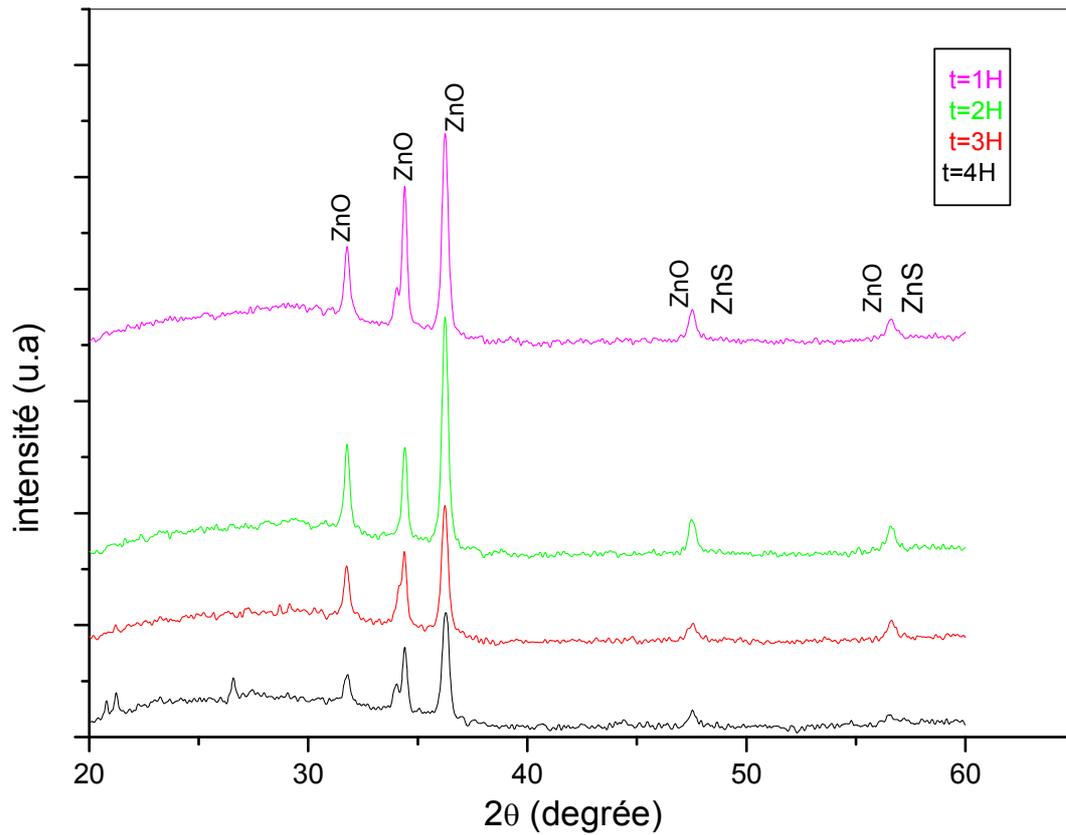


Fig.5. 2: Diagramme de diffraction de rayons X des couches minces de ZnS déposé à 85°C pour différents temps de dépôt

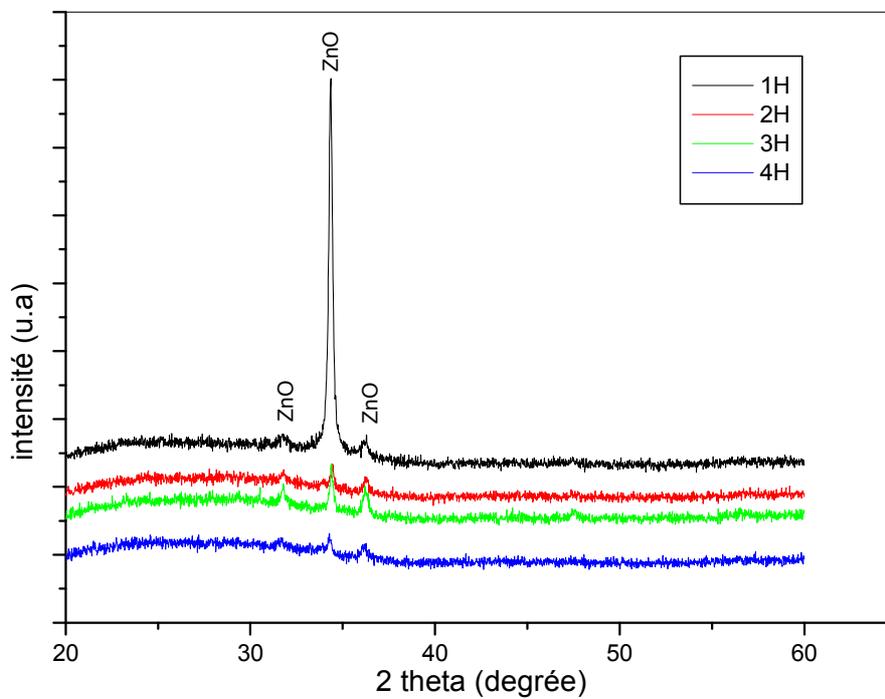


Fig.5. 3: Diagramme de diffraction de rayons X des couches minces de ZnS déposés à 80°C pour différents temps de dépôt

V.1.2. Propriétés optiques

L'ensemble des spectres de transmission obtenus sont représentés sur les figures 4, 5 et 6, ou l'on remarque deux régions : une de forte transparence comprise dans le visible et même dans l'infrarouge ($\lambda > 350$ nm) et une autre de forte absorbance dans l'ultraviolet ($\lambda < 350$ nm).

La figure 5.4 présente la variation de la transmittance en fonction de la longueur d'onde pour les échantillons préparés à 90° à différents temps de dépôt.

Le spectre contient la région de forte transparence ($\lambda > 350$ nm) où la valeur de la transmission maximale avoisine les 60 %. Les maxima et les minima dus aux interférences optiques montrent bien que l'épaisseur des couches déposées est homogène le long du substrat en verre.

L'échantillon déposé à 4 heures montre la transmittance la plus forte.

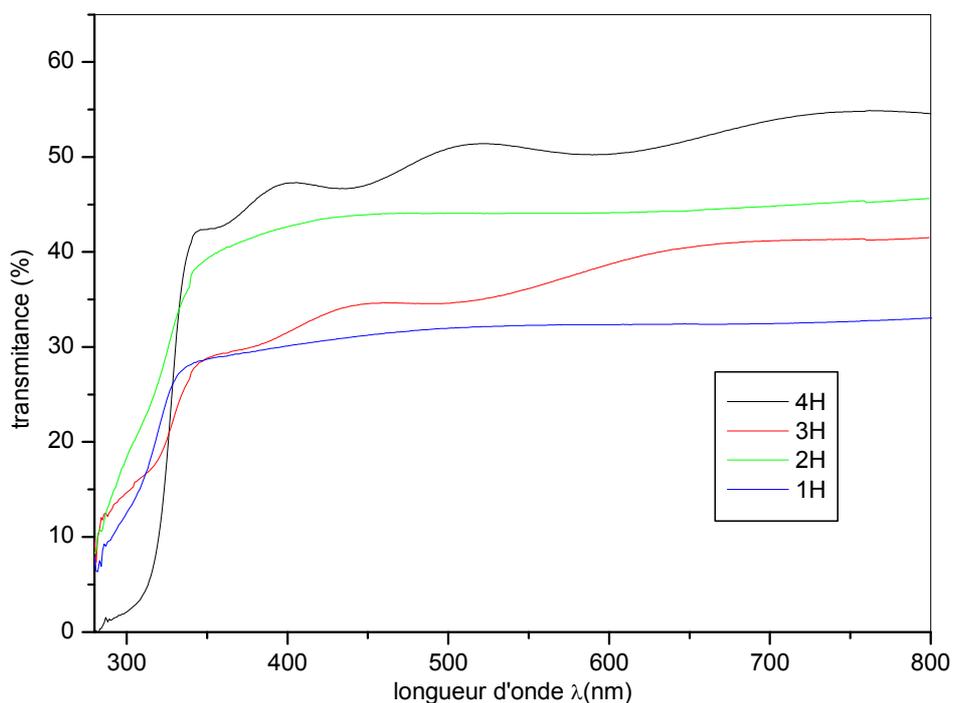


Fig.5. 4: Variation de la transmittance en fonction de la longueur d'onde à 90° à de différents temps de dépôt.

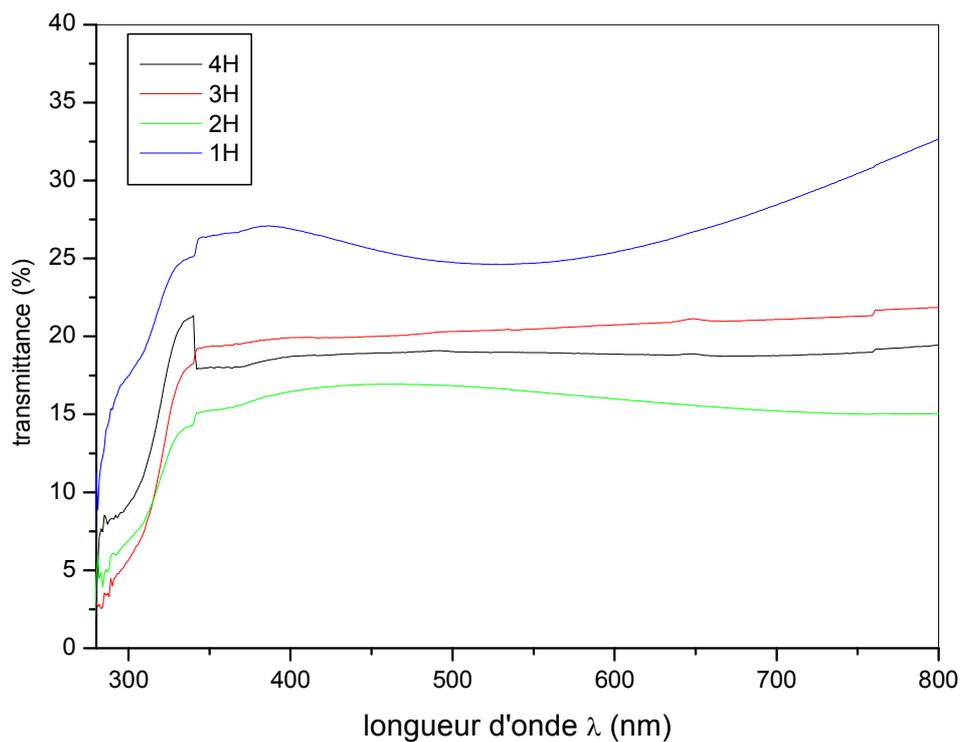


Fig.5. 5: Variation de la transmittance en fonction de la longueur d'onde à 85C° à de différents temps de dépôt.

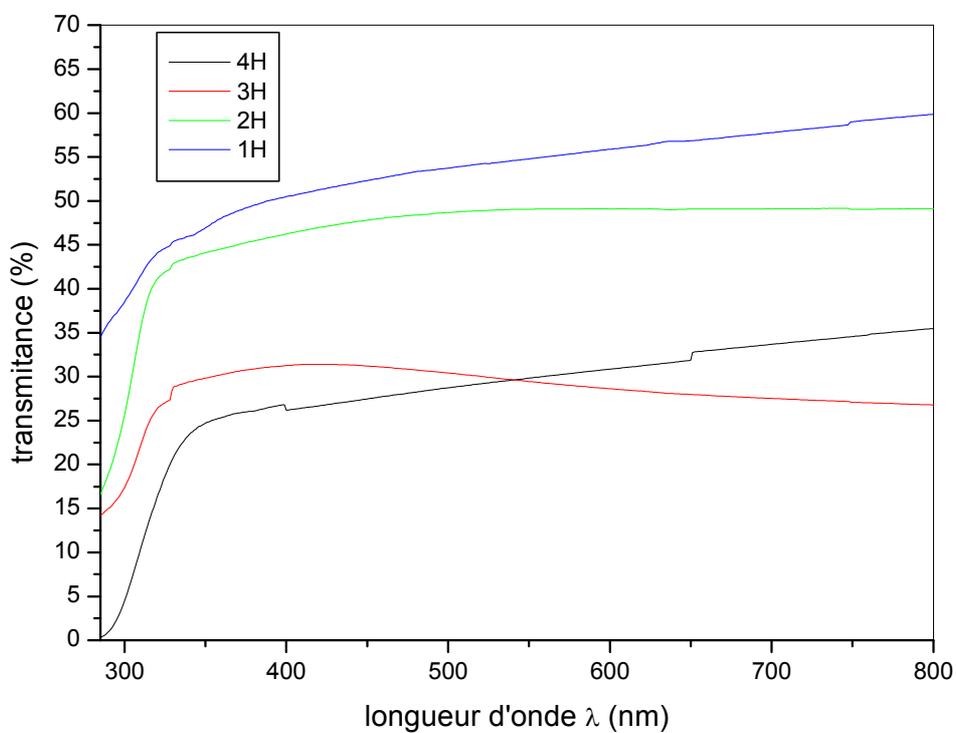


Fig.5. 6: Variation de la transmittance en fonction de la longueur d'onde à 80C° à de différents temps de dépôt.

En résumé, on peut avoir le sulfure de Zinc (ZnS) à la température de bain de 90°C pour des temps de dépôt correspondants à 3 et 4 heures. Notre choix s'est porté sur un temps de dépôt de 4 heures car les composés hydroxydes ($\text{Zn}(\text{OH})_2$) disparaissent et la transmittance est meilleur.

V.2. Influence de la concentration

On cherche à augmenter le nombre de cristallites de ZnS et faire disparaître les pics secondaires (les pics de ZnO) présentes dans l'échantillon déposé à 90°C pendant 4H, en doublant la concentration des précurseurs de zinc ZnSO_4 et de soufre $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$.

V.2.1. Propriétés Structurales

La figure 5.7 montre les spectres de diffraction de rayons x des deux échantillons déposés à 90°C à concentration différente des précurseurs. Quand on double la concentration des précurseurs, on observe la disparition des pics de ZnO et l'amplification des pics de ZnS. Les pics de ZnS sont enregistrés pour des angles de diffraction égaux à 2θ de 28.559 ; 47.516 ; et 56.291 Ces pics correspondent aux plans de diffraction (111), (220) et (311) respectivement de la structure cubique (zinc blinde). De nombreux auteurs ont signalé que la structure cristalline de sulfure de Zinc à partir de ZnSO_4 ou ZnCl_2 déposé par la technique SGT est principalement cubique [151]

On observe, clairement sur le spectre, que le pic le plus intense de ZnS de structure cubique est situé à $2\theta = 28,559^{\circ}$. Il correspond aux plans (111), ce qui montre que la majorité des cristallites de ZnS est orienté selon la direction [111]. On peut dire que les cristaux de ZnS présente une orientation préférentielle selon le plan (111).

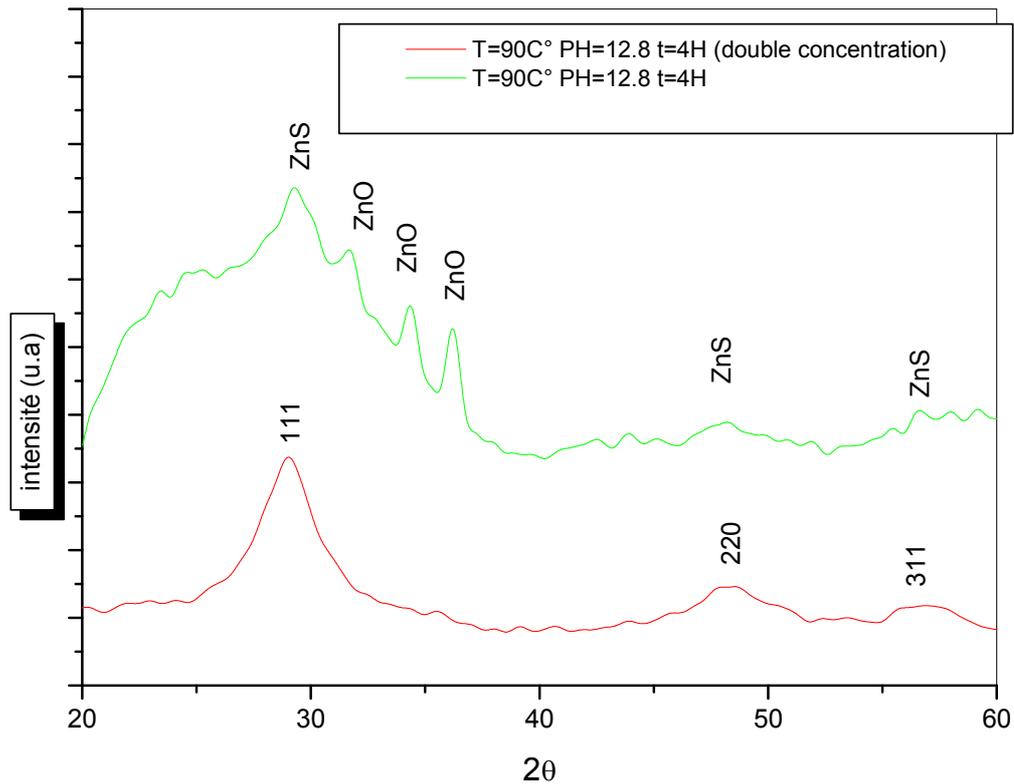


Fig.5. 7: Diagramme de diffraction de rayons X des couches minces de ZnS pour différentes concentration

V.2.2. Propriétés Optiques

Les deux films montrent une transmission moyenne de 55% dans la région visible du spectre (figure 5.8).

Bien que l'allure générale des spectres soit identique, ceux-ci sont composés de deux régions: Une région de forte transparence située entre 350 et 800 nm, la valeur de la transmission est de l'ordre de 45 à 60% suivant la concentration des précurseurs.

Une région de forte absorption correspond à l'absorption dans l'ultraviolet ($\lambda < 350$ nm) dans les films. Cette absorption est due à la transition électronique inter bande.

Quand on double la concentration des précurseurs, on observe que la transmittance diminue en moyenne de 10%.

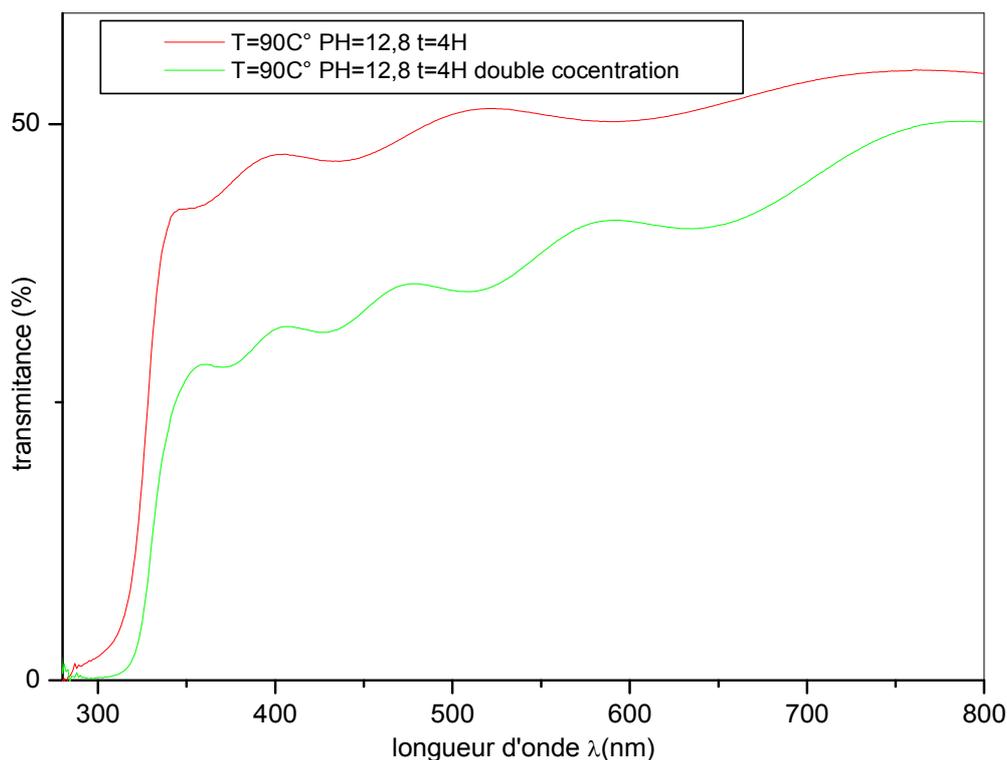


Fig.5. 8: Variation de la transmittance en fonction de la longueur d'onde à 90°C° à de différentes concentrations des précurseurs.

Quand on double la concentration des précurseurs, les pics de ZnO disparaissent, alors que la transmittance diminue légèrement.

5.2.3. Propriétés morphologiques

La figure 5.9, représente les images de microscopie électronique à balayage(MEB) à différent agrandissement de 250, 1000, 1500 et 2500% d'un film ZnS déposé à 90 °C pendant 4 heures avec la concentration doublé des précurseurs.

La morphologie du film est dense et homogène. Elle est formée de granulés en surface. Ces granulés peuvent être des cristallites de ZnS.

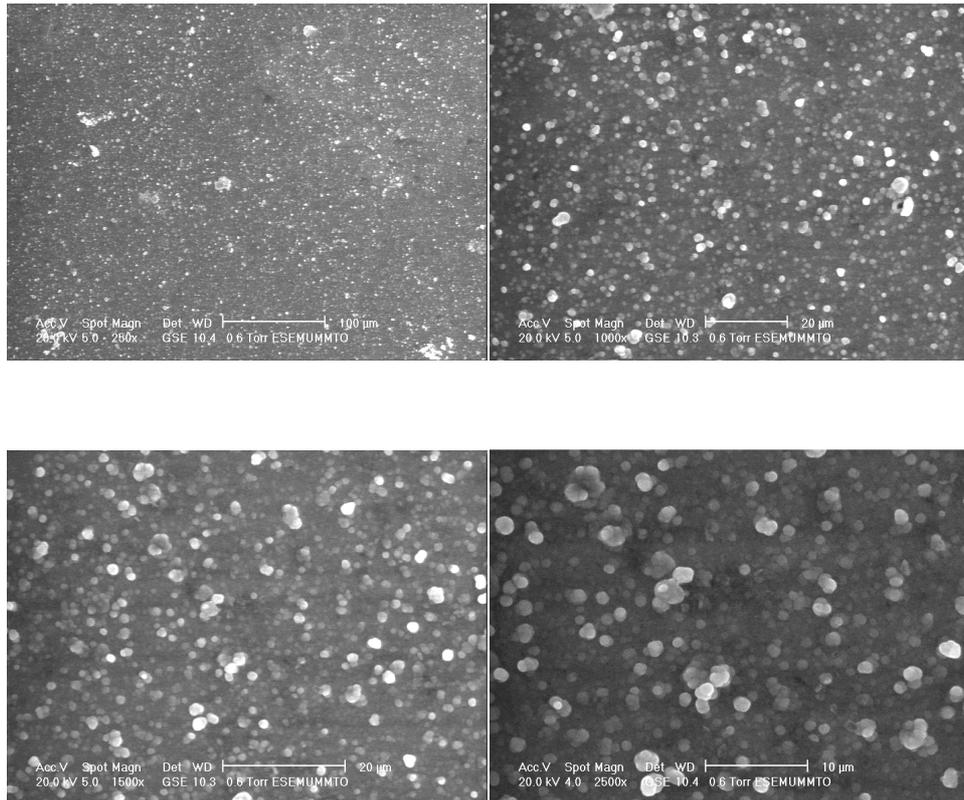


Fig.5. 9: Morphologie de la surface de l'échantillon T=90°C, PH=12.8, t=4H (double concentration).

V.3. Influence du dopage

Le dopage est l'action d'incorporer des impuretés en nature et en quantité contrôlées dans les semiconducteurs. Une impureté de dopage ou dopant est le nom donné à l'impureté incorporée, à laquelle correspond un niveau discret d'énergie. Afin de conserver l'intégrité des paramètres électroniques du semiconducteur (mobilité, durée de vie des porteurs, etc.), les impuretés de dopage sont introduites substitutionnellement [126]. Dans ce travail on a dopé le sulfure du zinc avec les ions d'aluminium.

V.3.1. Propriétés structurales

Sur la figure V.10, nous avons superposé les spectres DRX des échantillons, obtenus à la température 90°C pendant 4H, pour différentes concentrations du dopant (aluminium) ZnS :Al 0%, ZnS :Al 1%, ZnS :Al 3%, ZnS :Al 5% .

Trois pics de diffraction sont enregistrés pour des angles de diffraction égaux à 2θ de 29,04, de 47,74 et de 56,26. Ces pics correspondent aux plans de diffraction (111), (220) et (311) de la structure cubique zinc blende respectivement. On remarque que l'échantillon du sulfure de zinc dopé 3% est amorphe et que les deux autres échantillons sont cristallins. On remarque également l'élargissement et la diminution de l'intensité du pic (111) pour les échantillons dopé 1 et 5%, ce qui implique la diminution de la taille des grains. A partir de ces diagrammes

de diffraction, on peut conclure que l'incorporation de l'aluminium comme élément dopant perturbe le réseau des plans (220) et 5311) alors qu'il laisse inchangé le plan (11) (dans le cas d'un échantillon avec 1 et 5% Al en masse).

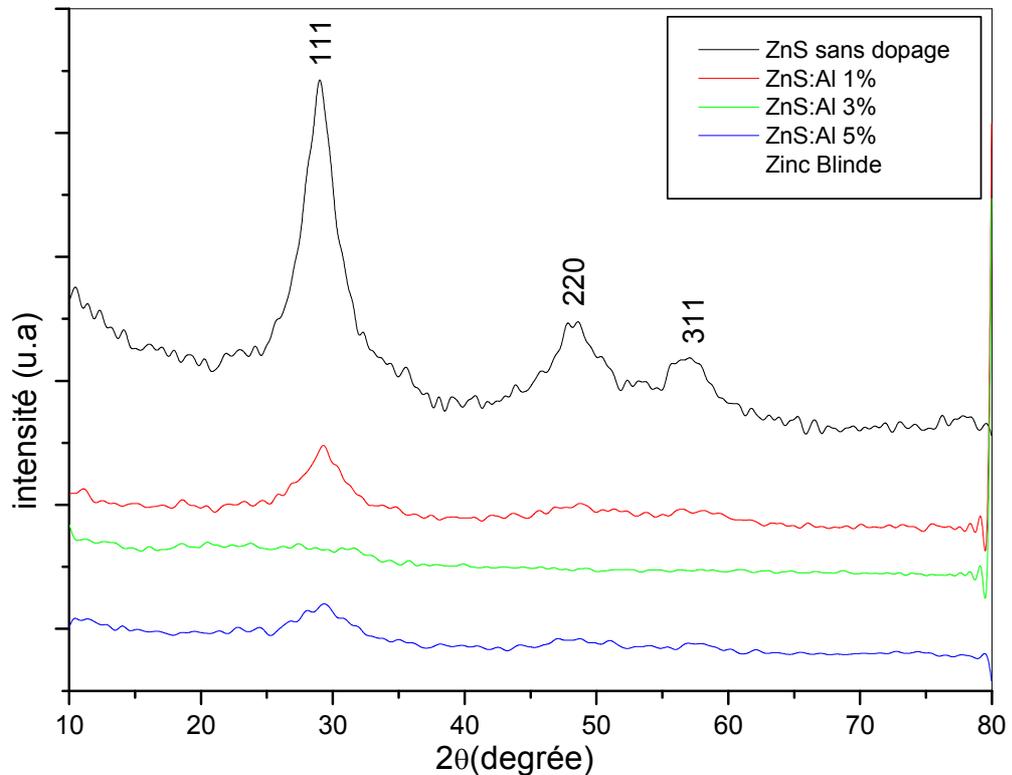


Fig.5. 10: diagramme de diffraction de rayons X des couches minces de ZnS pour différentes concentration du dopant (Al)

Les valeurs calculées de la taille des grains sont données dans le tableau suivant :

Echantillon	FWHM (°)	D(nm)
ZnS :Al 0%	0,68	11
ZnS :Al 1%	1,37	6
ZnS :Al 5%	1,89	4

Propriétés structurales des poudres de ZnS :Al

La figure 5.12 présente le diffractogramme de la poudre obtenue après filtration et séchage de la poudre de ZnS dopé à 1%, 3% et 5%. Les spectres obtenus sont similaires, les échantillons ont la même taille des grains et présentent le même taux de cristallisation.

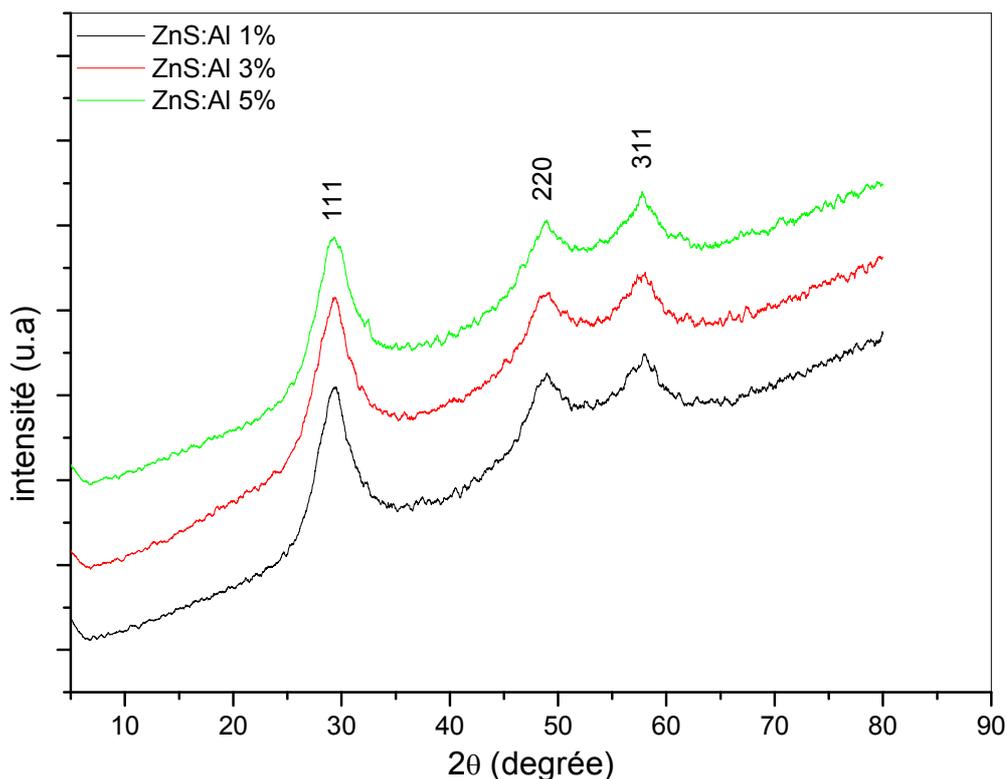


Fig.5. 11: Diagramme de diffraction de rayons X des poudres de ZnS pour différentes concentration du dopant

Les valeurs calculées de la taille des grains sont données dans le tableau suivant :

échantillon	FWHM (°)	D (nm)
ZnS : Al 1%	1,99	4,1
ZnS : Al 3%	2,2	3,9
ZnS : Al 5%	1,39	4,2

Spectres FTIR des poudres de ZnS :Al

Les spectres FT-IR des poudres de la poudre de ZnS dopés avec de l'aluminium préparés par la méthode SGT avec différentes concentrations sont représentés sur les figures 5.13, 5.14 et 5.15.

La figure V.13 représente le spectre FT-IR d'une couche mince de ZnS :Al 1%. La bande large à 3420 cm^{-1} est attribuée à la liaison -OH de la molécule d'eau H_2O [152]. Les bandes situées à 1477 cm^{-1} et 1644 cm^{-1} sont dues respectivement aux vibrations de déformation et d'élongation des liaisons C-H dans CH_2N_2 et C-O dans NH_2CONH_2 respectivement [153]. Les bandes situées à 1076 et 1360 correspondent aux liaisons $\text{O-SO}_2\text{-O}$ et S=C-N= respectivement [154]. La bande à 616 cm^{-1} est assignée à la vibration caractéristique de la liaison Zn-S dans le réseau de ZnS [155].

Les mêmes résultats sont obtenus pour les trois échantillons.

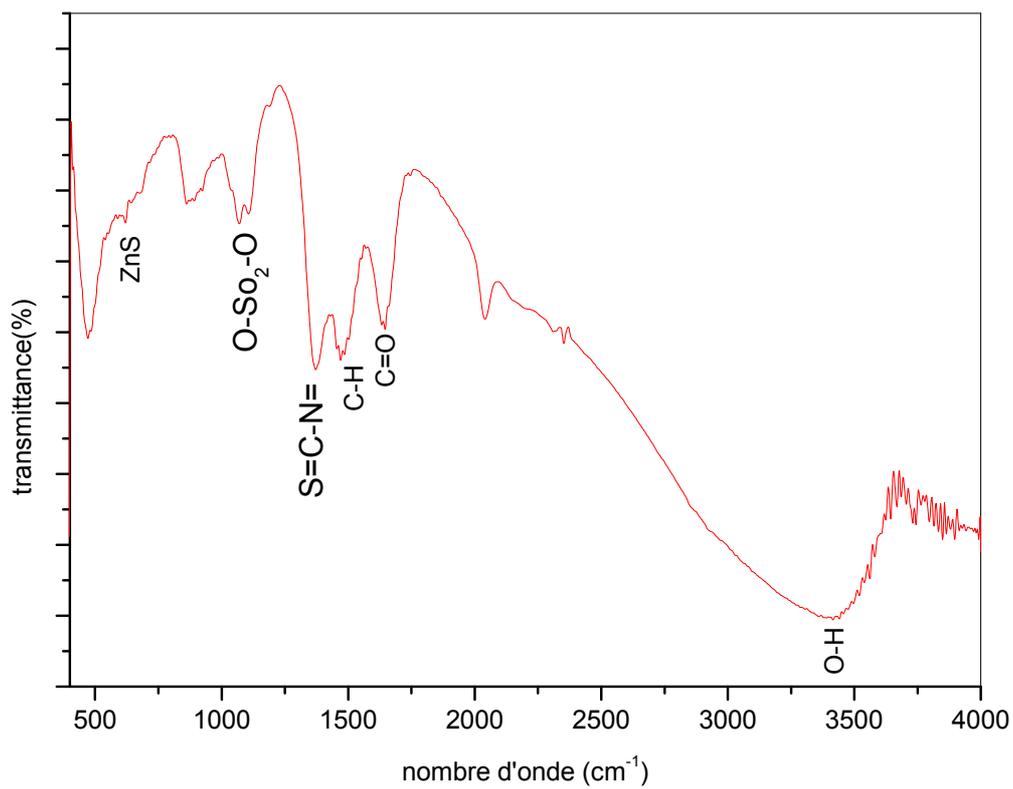


Fig.5. 12: Spectre IR de ZnS :Al 1%

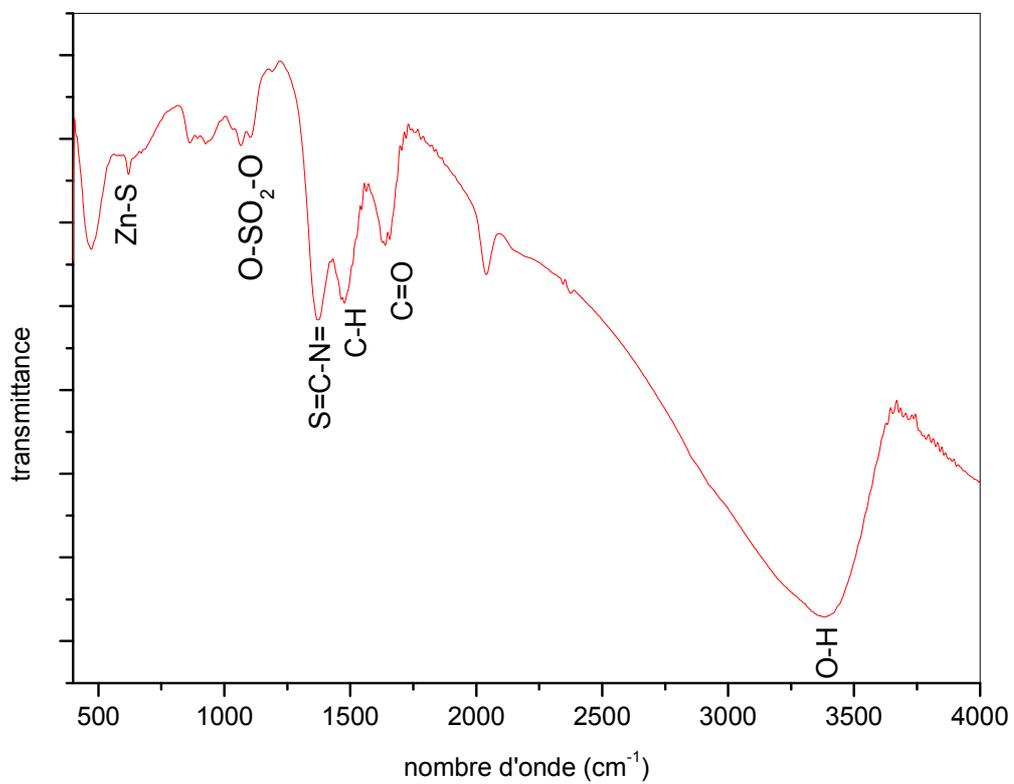


Fig.5. 13: Spectre IR de ZnS :Al 3%

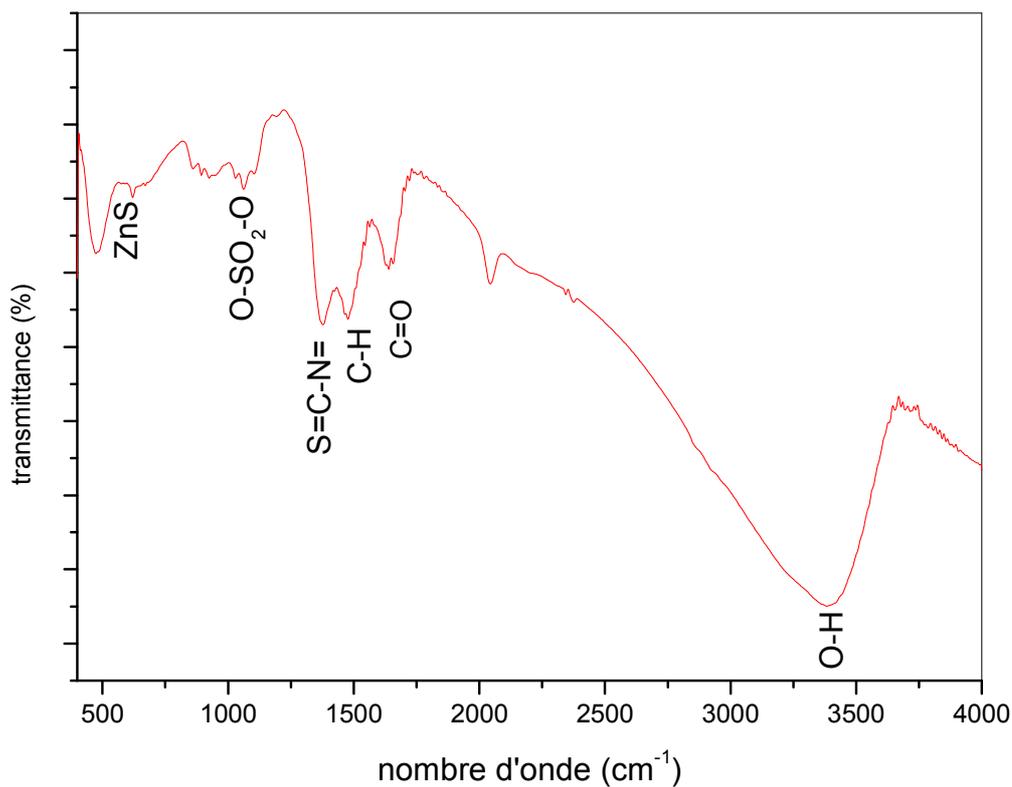


Fig.5. 14: Spectre IR de ZnS :Al 5%

V.3.2. Propriétés optiques

La modification de la structure des films dopés avec différentes concentrations en aluminium (Al) et la variation de leurs propriétés optiques ont été suivies par spectroscopie d'absorption UV/Visible (Figure V. 11).

Dans le domaine visible, les échantillons présentent une transmission moyenne (30 et 70 %, selon la concentration en Al). Un décalage de la transmission vers les courtes longueurs d'ondes est observé avec une augmentation de la teneur en Al qui peut être dû aux nouveaux défauts mis en place lors de la substitution (ou insertion) d'atomes Al au réseau ZnS.

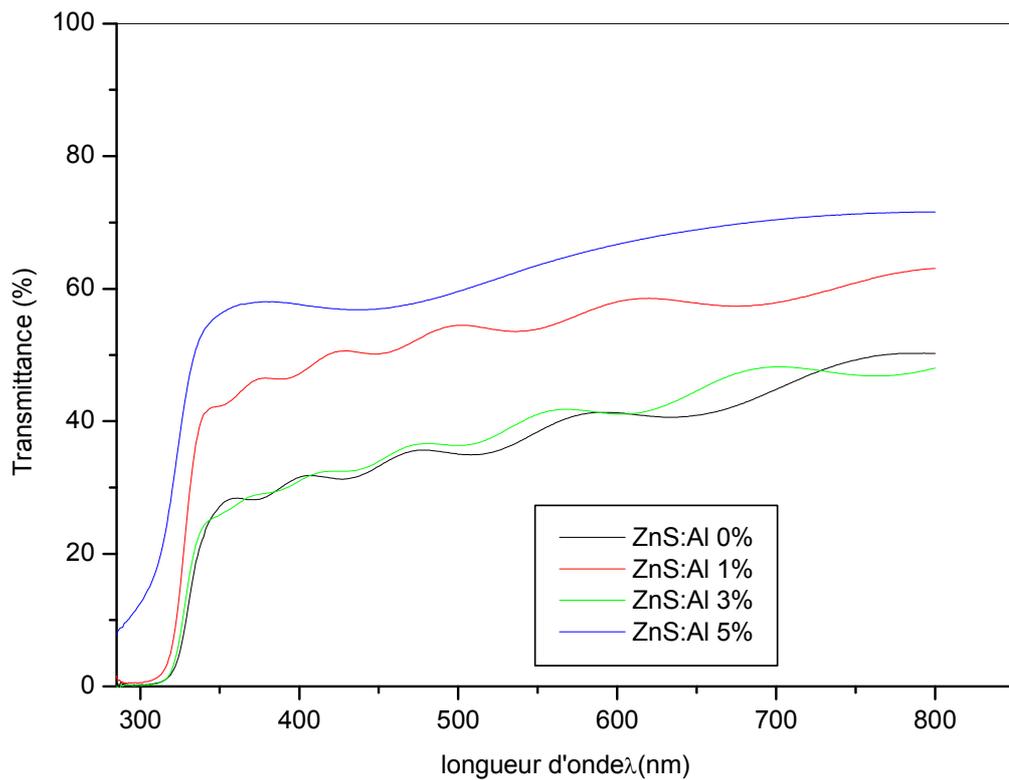


Fig.5. 15: Spectres de transmittance des couches minces de ZnS pour différentes concentration du dopant (Al)

Les valeurs calculées de l'indice de réfraction (n), de l'épaisseur de la couche (d) et de l'énergie du gap (E_g) sont données dans le tableau suivant.

On constate que le gap d'énergie augmente de 3,66 à 3,80 eV avec l'augmentation de la concentration en aluminium de 0% jusqu'à 3%. Par contre, pour la concentration 5% en aluminium on observe la diminution du gap (3.63eV).

L'effet de confinement quantique est donc observé.

Tableau : variation de l'indice de réfraction, de l'épaisseur et du gap en fonction de la concentration de l'aluminium :

échantillon	N	d (nm)	E_g (eV)
ZnS :Al 0%	3.37	145,42	3.66
ZnS :Al 1%	2.66	190.1667	3.67
ZnS :Al 3%	3.10	184.4561	3,80
ZnS :Al 5%	2.69	123.0025	3,63

La figure (5.17) présente la variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ pour les couches minces de ZnS :Al.

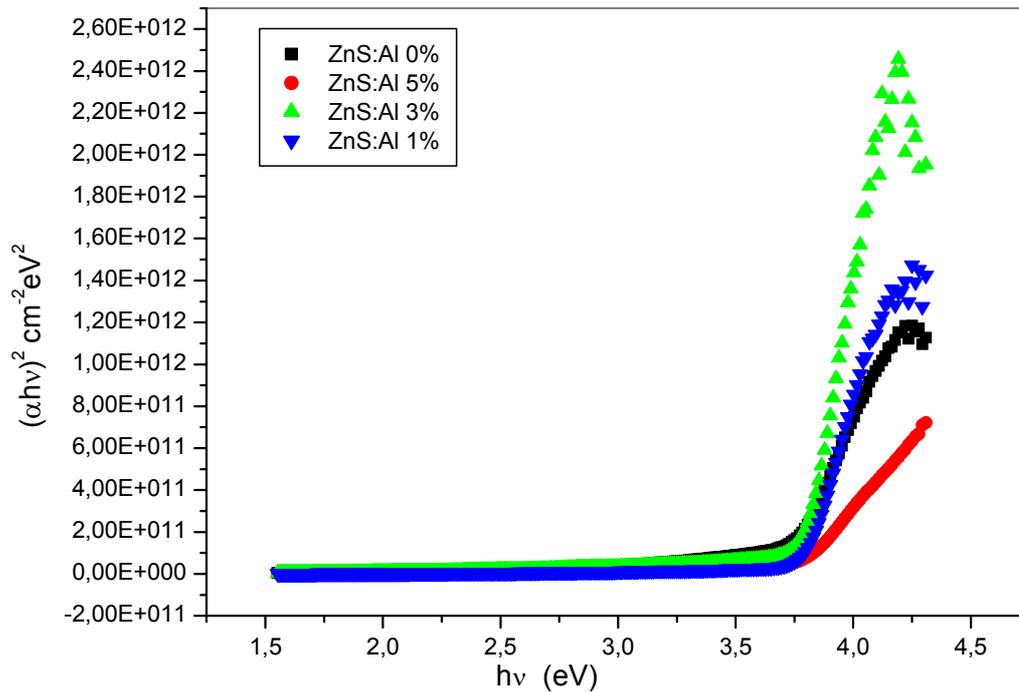


Fig.5. 16: Variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ pour les couches minces de ZnS :Al.

V.4. Effet de recuit sur le dopage

V.4.1. Propriétés structurales

Sur les figures 5.16, 5.17, 5.18, nous avons présenté les spectres de diffraction des couches minces de ZnS dopé avec de l'aluminium avant et après recuit, et pour différentes concentrations de dopant : ZnS : 1%, ZnS : 3% et ZnS : 5%. Dans ce qui suit, nous étudierons donc l'effet de la température sur la structure cristallographique de la couche mince de sulfure de zinc dopé avec de l'aluminium.

Le recuit des couches minces de ZnS :Al 1% et 5% à 400°C n'affecte pas la structure cristallographique, alors que celle de l'échantillon dopé à 3% subit des changements importants (figure 5.17). Avant recuit, le dépôt était amorphe, une augmentation de la température jusqu'à 400 °C suffit pour initier une cristallisation significative des films de ZnS.

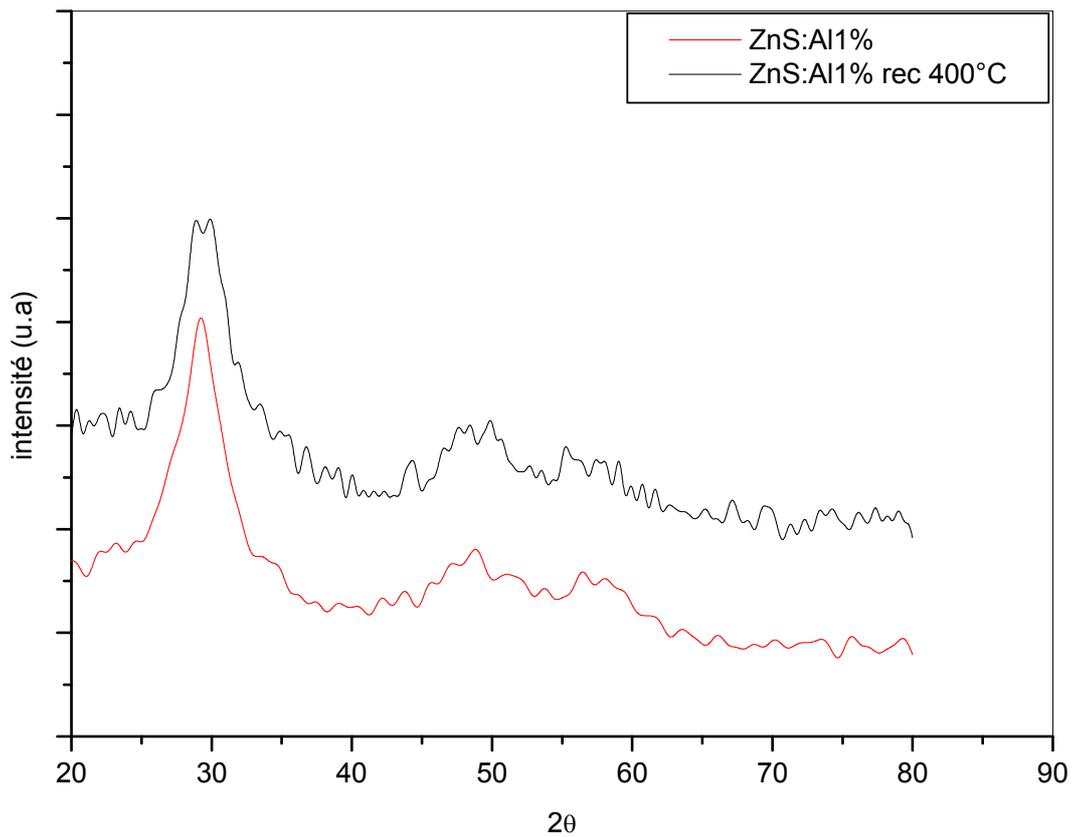


Fig.5. 17: Diagramme de diffraction de rayons X des couches minces de ZnS : Al 1% avant et après recuit

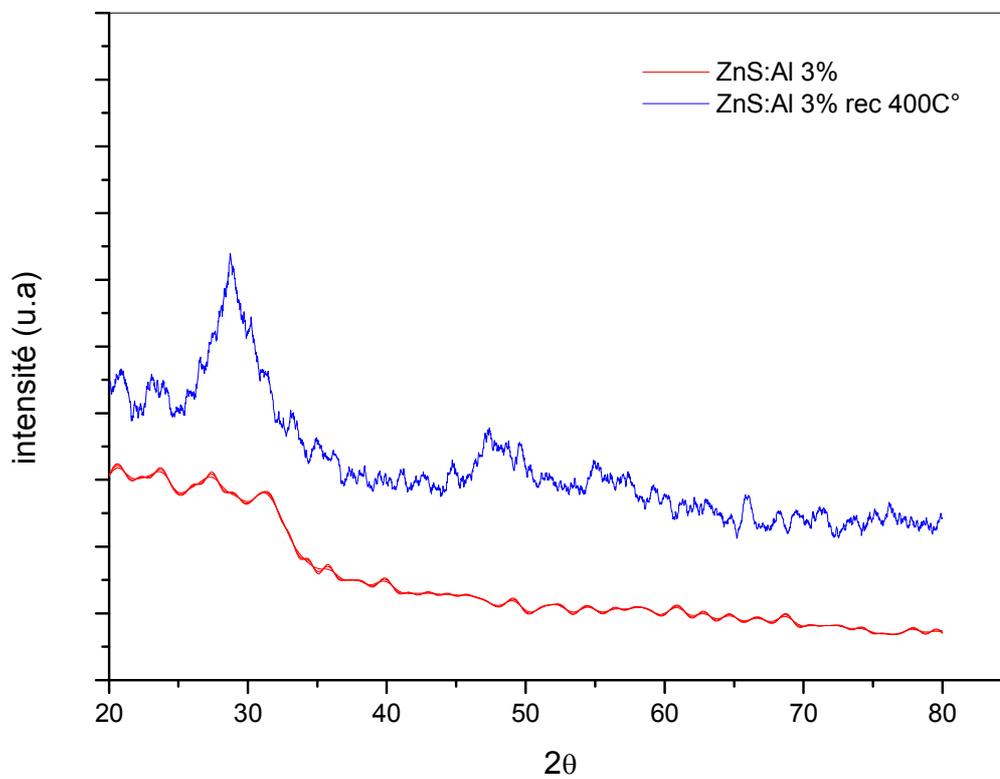


Fig.5. 18: Diagramme de diffraction de rayons X des couches minces de ZnS : Al 3% avant et après recuit

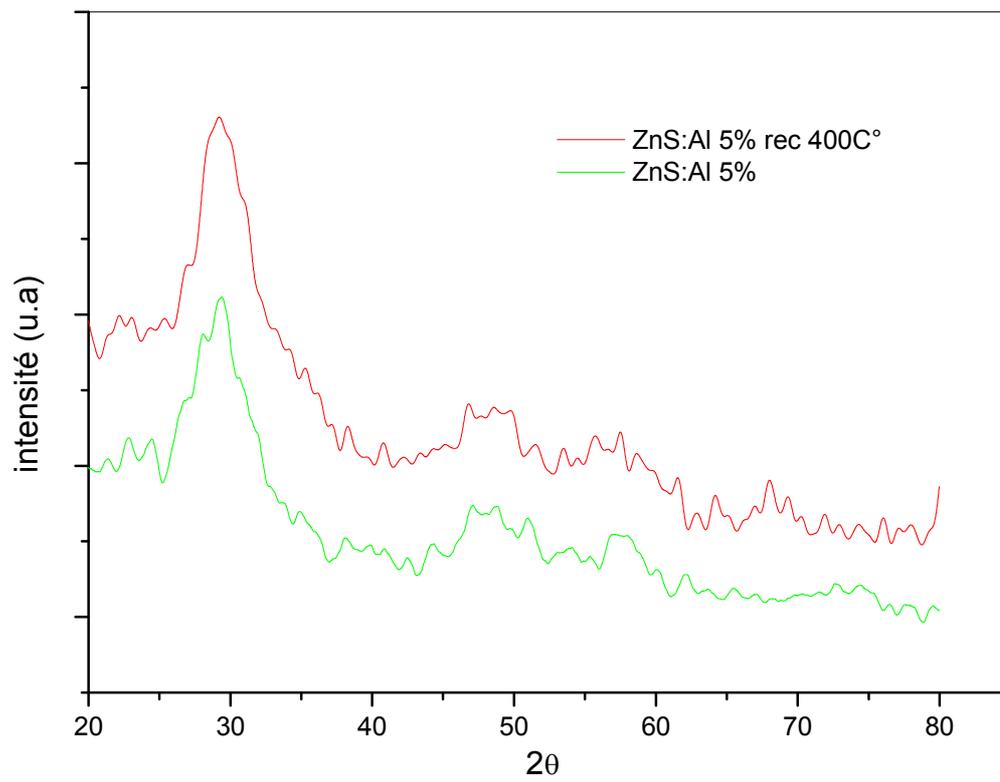


Fig.5. 19: Diagramme de diffraction de rayons X des couches minces de ZnS : Al 5% avant et après recuit

Conclusion générale

Conclusion générale

Notre étude a pour objectif l'élaboration et la caractérisation des couches minces de sulfure de zinc non dopées et dopées avec des atomes d'aluminium sur des lames en verre par la technique, SGT (solution growth technique). Le choix de cette méthode est justifié par sa simplicité, sa facilité de mise en œuvre et son faible coût de revient.

Dans ce travail, nous avons estimé la sensibilité des propriétés optiques et structurales des nanomatériaux de ZnS déposés sur substrats en verre sous forme de couches minces. Un certain nombre de paramètres influents ont été variés tels que : le temps de dépôt (1,2, 3 et 4 heures), la température de bain (80, 85, 90 °C), les concentrations de précurseurs et le pourcentage du dopant en atomes d'aluminium (1, 3 et 5%).

Pour étudier la structure, la morphologie ainsi que les propriétés optiques des films minces obtenus, nous avons utilisé les techniques d'analyse suivantes : diffraction des rayons x, microscopie électronique à balayage, spectroscopie infrarouge et spectroscopie UV-visible. Ces différentes méthodes de caractérisation ont été développées dans le chapitre IV.

Pour les échantillons déposés dans un bain chauffé à la température constante de 90°C pendant 1 heure et 2 heures, l'essentiel des dépôts est amorphe. Seuls trois pics de diffraction de faibles intensités apparaissent. Ces pics ne correspondent pas à des cristallites de ZnS mais à celles de ZnO, selon les fiches de la banque de données PDF2 utilisées. La sulfuration du zinc n'a pas eu le temps de se faire et c'est la réaction d'oxydation qui l'emporte pour former le ZnO. La taille moyenne des cristallites, calculée selon la formule de Scherrer énoncée dans le chapitre IV, varie entre 10 et 15 nm.

Par contre, pour l'échantillon déposé pendant 3heures, à coté des trois pics de ZnO cités plus haut, apparaissent deux pics de ZnS de structure blende et deux de $Zn(OH)_2$. La taille moyenne des cristallites de ZnS est estimée à 20 nm.

Pour l'échantillon déposé pendant 4heures, on observe que les clusters d'hydroxyde de zinc disparaissent. De plus, on observe une diminution du taux de cristallisation et de la taille des cristallites de ZnS qui passe de 20 à 7 nm, par rapport à l'échantillon obtenu après 3 heures de bain.

Pour les échantillons déposés à 80°C, la variation du temps de dépôt ne permet pas la formation des cristallites de ZnS. On peut remarquer cependant que l'intensité du pic de ZnO correspondant à $2\theta=34,4^\circ$ augmente considérablement.

Pour les échantillons élaborés à 85°C, les tendances observées sont les mêmes que celles obtenues à 90°C mais à moindres intensités.

L'analyse du changement de concentration des précurseurs révèle la disparition complète des pics de ZnO et l'augmentation du taux de cristallisation de ZnS dans les différents plans hkl.

Nous remarquons que le dopage en atomes d'aluminium diminue de façon drastique le taux de cristallisation des grains de ZnS. Même après recuit à 400°C pendant 1 heure, la dégradation de la cristallisation persiste sauf pour le cas particulier de l'échantillon dopé à 3%.

La bande à 616 cm^{-1} , obtenue par l'analyse FTIR des poudres, est assignée à la vibration caractéristique de la liaison Zn-S dans le réseau de ZnS pour les trois échantillons dopés.

L'échantillon déposé à 90°C pendant 4 heures manifeste la plus forte transmission du ZnS dans le visible. La présence des maxima et des minima sur la courbe $T=f(\lambda)$, dus aux interférences optiques, montre bien que l'épaisseur des couches déposées est homogène le long du substrat en verre. Par contre l'échantillon déposé à 80°C pendant 1 heure présente la meilleure transmittance pour le ZnO. Quant à la variation de la concentration sa diminution augmente la transmission des échantillons dans le visible.

Le dopage de ZnS en atomes d'aluminium n'augmente la transmittance que pour les échantillons 5% Al et, dans la moindre mesure, pour ceux 1% Al.

L'indice de réfraction diminue pour tous les échantillons dopés, la plus grande valeur (3.1) est obtenue pour ceux à 3%Al. Quant à l'énergie du gap, un élargissement considérable est obtenu : de 3,66 pour ZnS : 0%Al jusqu'à 3,80 eV pour ZnS :3%Al. L'état de confinement quantique est obtenu pour tous les échantillons.

Malgré la consistance du travail effectué et les résultats obtenus, il est souhaitable d'approfondir ce travail, en étudiant plus en détail les effets produits par la variation des paramètres influents, tels la variation du pH de la solution, l'apport en oxygène dans le bain, le dopage avec différents métaux et terres rares et la variation des rapports de concentration des précurseurs entre autres.

Evidemment, il faudrait utiliser des techniques d'analyse plus approfondies pour conforter ou préciser certains des comportements déjà observés ou d'autres à trouver. On peut citer l'analyse des propriétés électriques et magnétiques, l'analyse par force atomique (AFM) pour spécifier la rugosité des dépôts, la RBS pour compléter les résultats de pourcentage des éléments présents, etc.