

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

جامعة عمار تليجي بالاغواط

UNIVERSITE AMAR TELIDJI, LAGHOUAT



كلية العلوم

Faculté des Sciences

قسم: علوم المادة

Département : Science de la Matière

MEMOIRE DE MASTER

Domaine: Sciences de la Matière
Filière : Physique
Option : Physique des matériaux "Couche mince"

Présenté par

M^{elle} Djebrit Asma

THEME

Elaboration et caractérisation de poudre ZnS dopés par le métal (Mn)

Soutenu Publiquement devant la jurés d'examen composée de:

Mlle. AMI Yasmina	MAA	Président
Mlle. BATANA Fatima Zohra	MAA	Examineur
Mr. GUIBADJ Abdenacer	MCA	Encadreur

Promotion 2016/2017

Remerciements

Le travail présenté dans cette thèse a été effectué au laboratoire physico-chimie de laboratoire de l'Université Amar Thelidji –Laghouat.

Je voudrais, en premier lieu, remercier mon encadreur le Docteur **Abdenacer Guibadj** Vice-doyen de la Faculté des sciences de l'université de Laghouat, que j'ai eu la chance d'effectuer cette recherche avec lui. Je le remercie pour son aide dans notre orientation dans les discussions, ces conseils et l'encouragement durant mes cinq d'études. J'ai ici l'occasion de pouvoir lui exprimer toute ma gratitude et ma reconnaissance, pour m'avoir proposé ce sujet, pour m'avoir laissé une grande liberté et pour la confiance qu'il a placée en moi et me donnant la chance de travailler avec lui. Ses explications sont souvent éclairantes, et de par sa patience, sa gentillesse et son optimisme, il a joué un rôle crucial dans l'avancée de ce mémoire.

Nous remercions vivement Mlle **Batana Fatima Zohra** chargée de cours de chimie, Laghouat .qu'elle a veillé à élaborer cette recherche je témoigne de ma profonde reconnaissance pour sa bienveillante et disponibilité, ses encouragements et ses suggestions qui m'ont beaucoup aidé à contribuer à l'enrichissement de ce travail. Pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury de ce mémoire.

Je tiens à exprimer ma gratitude à Mlle **Ami Yasmina** chargée de cours de chimie, Laghouat d'avoir acceptés d'être examinateurs de ce travail.

Je voudrais exprimer mes remerciements les plus sincères à Monsieur le professeur **Saidat Boubekour**, directeur labo de physico-chimie Université -Laghouat pour toutes les qualités, tant dans le travail qu'humain, que nous avons appréciées en lui.

Je voudrais aussi exprimer mes remerciements à tous les membres du laboratoire qui, en toute circonstance, nous ont donné l'exemple de l'esprit d'équipe.

Dédicace

*A mon très cher père **Ahmed***

Aucune dédicace ne saurait exprimer l'amour, l'estime, la confiance le dévouement et le respect que j'ai toujours eu pour vous.

Rien au monde ne vaut les efforts fournis jour et nuit pour mon éducation et mon bien être. Ce travail est le fruit de ces sacrifices que tu as consentis pour mon éducation et ma formation.

Je te dois ce que je suis aujourd'hui et ce que je serai demain.

Que dieu le tout puissant t'accorde santé et bonheur, et te protège de tout mal

*A ma très chère mère **Massouda***

Affable, honorable, aimable : tu représentes pour moi le symbole même de la bonté par excellence, la source de tendresse et l'exemple du dévouement tu n'as pas cessé de m'encourager et de prier pour moi que dieu le tout puissant te préserve, sante et bonheur, et te protège de tout mal

*A mes chères frères : **Mohamed, houdifa, Chakib***

*A ma chère sœur : **Soulef***

A chère cousine : fayza Ma grand mère : fatna A insi que mes grands pères : kada, cheikh.

A mes chères copines : Mariam

A mes proches amies : Imane, fatima, Hayet, Fatiha, Hadje, Rayhana, Zineb, Nadjjet, Kaltoum, ahlam,

A toute ma promo je dédie ce travail

A tous mes enseignants

Tous ceux qui de près ou de loin ont contribué à l'élaboration de ce travail et dont les noms figurants malheureusement pas sur ces pages

Qu'ils trouvent ici le témoignage de mon estime et de ma gratitude.

Asma

Dédicace

*A mon très cher père **Ahmed***

Aucune dédicace ne saurait exprimer l'amour, l'estime, la confiance le dévouement et le respect que j'ai toujours eu pour vous.

Rien au monde ne vaut les efforts fournis jour et nuit pour mon éducation et mon bien être. Ce travail est le fruit de ces sacrifices que tu as consentis pour mon éducation et ma formation.

Je te dois ce que je suis aujourd'hui et ce que je serai demain.

Que dieu le tout puissant t'accorde santé et bonheur, et te protège de tout mal

*A ma très chère mère **Massouda***

Affable, honorable, aimable : tu représentes pour moi le symbole même de la bonté par excellence, la source de tendresse et l'exemple du dévouement tu n'as pas cessé de m'encourager et de prier pour moi que dieu le tout puissant te préserve, sante et bonheur, et te protège de tout mal

*A mes chères frères : **Mohamed, houdifa, Chakib***

*A ma chère sœur : **Soulef***

A chère cousine : fayza Ma grand mère : fatna A insi que mes grands pères : kada, cheikh.

A mes chères copines : Mariam

A mes proches amies : Imane, fatima, Hayet, Fatiha, Hadje, Rayhana, Zineb, Nadjet, Kaltoum, ahlam,

A toute ma promo je dédie ce travail

A tous mes enseignants

Tous ceux qui de près ou de loin ont contribué à l'élaboration de ce travail et dont les noms figurants malheureusement pas sur ces pages

Qu'ils trouvent ici le témoignage de mon estime et de ma gratitude.

Asma



Liste des figures

Figure I.1	Représentation des deux structures cristallines de ZnS	5
Figure I.2	Schéma simplifié d'une photopile en couches minces de type CIGS	8
Figure II.1	Poudre de sulfate de manganèse	14
Figure II.2	Poudre de chlorure de zinc	14
Figure II.3	Poudre de Thio- acétamide	14
Figure II.4	la solution de ZnS	15
Figure II.5	Protocole de synthèses ZnS	15
Figure II.6	Protocole de synthèses ZnS dopé Mn	16
Figure II.7	ZnS dopé par Mn	17
Figure II.8	Four tubulaire	17
Figure II.9	Diffraction des rayons X selon la loi de Braggref	19
Figure II.10	Dispositif expérimental de la technique de la diffraction des rayons X	20
Figure II.11	La photo du dispositif FTIR ((Fourier Transformé Infra EdSpectroscope)	21
Figure III.1	les diffractogrammes de ZnS pur avant et après recuit	24
Figure III.2	diffractogrammes de ZnS dopé au Mn après et avant recuit	25
Figure III.3	Le spectre Infra rouge de C ₂ H ₅ NS avant et après recuit	26
Figure III.4	Les spectres de ZnS pur avant et après recuit	27
Figure III.5	Les spectres de ZnS dopé Mn avant et après recuit	28

Liste de tableaux

Tableau I.1	caractéristiques structurales de structure ZnS Blende	6
Tableau I. 2	caractéristiques structurales de structure ZnS wurtzite	6

SOMMAIRE

Sommaire

Introduction générale	2
Chapitre I : Propriétés générales sur ZnS et son application	5
I.1- Introduction	5
I.2- Les Propriétés cristallographiques	5
I.2.a - Structure blende	5
I.2.b - Structure wurtzite	5
I.3- Les Propriétés physiques	7
I.3.a- Les Propriétés optiques de ZnS	7
I.3.b- Les Propriétés électriques de ZnS	7
I.4- Les applications de ZnS	8
I.4.a- Applications Optoélectroniques dans les régions visibles et UV	8
I.4.b- Applications aux dispositifs photovoltaïques	8
I.5- Conclusion	10
Reference	11
Chapitre II : Elaboration et caractéristiques des poudres ZnS	13
II.1- Introduction	13
II.2- Les produits chimiques	13
II.3- Matériaux utilisés	13
II.4- Méthodes d'élaborations	14
II.5- Élaboration de poudre de ZnS et dopé au métal	14
II.5.a- Sulfure de Zinc (Pure)	14
II.5.b- Sulfure de Zinc dopé Mn	16
II.6- Les méthodes de caractérisation	17
II.6.a- la diffraction des rayons X	18
II.6.a.1- Principe de fonctionnement	18
II.6.a.2- Principe de mesure	19
II.6.b - Spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier	20
II.6.b.1- Principe de fonctionnement FTIR	20
II.6.b.2- Mode opératoire	20
II.6.b.3- Appareillage	20
II.7- Conclusion	21
Reference	22
Chapitre III : Résultats et discussion	24
III.1- Introduction	24
III.2- Diffraction des rayons X	24
III.2.1- Diffractogrammes de ZnS pur avant et après recuit	24
III.2.2- Diffractogrammes de ZnS dopé par Mn avant et après recuit	25
III.3- L'analyse de FTIR	26
III.3.1- Les spectres de FTIR de C_2H_5NS	26
III.3.2- Les spectres de FTIR de ZnS	27
III.3.3- Les spectres de FTIR de ZnS dopé Mn avant et après recuit	28
III.4- Conclusion	29
Reference	30
Conclusion générale	31

Introduction Générale

Introduction générale

Les céramiques techniques ont fait leur apparition avec les applications industrielles qui se sont développées après la seconde guerre mondiale, par exemple dans l'aérospatial (moteurs, cellules d'avion, tête de missiles, carreaux des navettes spatiales, protection contre les débris spatiaux, tuyères propulsives de fusées), dans l'électronique (condensateurs, circuits intégrés, transducteurs, isolateurs), dans le biomédical (os artificiels, attelles biodégradables, implants) ou encore en optique (interrupteurs tactiles, amplificateurs pour laser, lentilles optiques, appareils de détection infrarouge).

Le sulfure de zinc (**ZnS**) est un matériau de la famille des semi-conducteurs transparents II-VI, qui sont connus par son gap direct et large (**3.9 eV**). Il est aussi de type **n** avec une bande interdite élevée dans le domaine visible. Il est utilisé dans les applications électroluminescentes et les cellules photovoltaïques et optoélectronique [1,2]. Le sulfure de zinc a émergé en tant qu'un des matériaux les plus prometteurs, en raison de ses propriétés optiques et électriques. Ce matériau Sulfure de zinc (**ZnS**).

Pour ces raisons, nous avons choisi le sulfure de zinc comme matériau d'étude, L'objectif de ce travail porte sur la préparation des poudres de Sulfure de Zinc. On a caractérisés nos poudres par différentes techniques qui sont; diffraction de rayon X pour l'étude structurale, les propriétés optiques ont été étudiées par transmission UV-Visible.

Et pour que notre étude soit bien organisée nous avons divisé ce mémoire en Deux parties comme suit:

❖ La première partie est Suivi par une présentation générale des propriétés optiques, structurales des poudres de sulfure de zinc, ainsi que ces principales applications technologiques. Et la méthode de dépôt utilisé pour l'élaboration des poudres de sulfure de zinc, ainsi que les différentes techniques expérimentales utilisées pour la caractérisation de poudres.

❖ La deuxième partie, regroupe les résultats de caractérisation, que nous avons obtenue dans nos poudres et des discussions portant sur les résultats observés lors de cette étude. Et pour terminer cette étude, nous présentons une conclusion générale retraçant l'ensemble des résultats obtenus.

Référence

- [1] N.Fathy, M.Ichimura, Solar Energy Materials & Solar Cells, 87(2005)747–756.
[2] D. Nithyaprakasha, M. Ramamurthya, P.Thirunavukarasub, T. Balasubramaniamc, J. Chandrasekarana and P. Maadeswarana, Journal of Optoélectronique and Biomédical Materials,1-1(2009)42.

Chapitre I

Propriétés générales sur ZnS et son application

I.1- Introduction.

Dans ce chapitre nous présentons les propriétés physiques du composé du sulfure de zinc (**ZnS**) ainsi que sa structure cristalline et nous terminons ce paragraphe par les différentes applications du Sulfure de Zinc (**ZnS**) dans différents domaines scientifiques qui utilisent les techniques de pointes.

I.2 - Propriétés Cristallographiques.

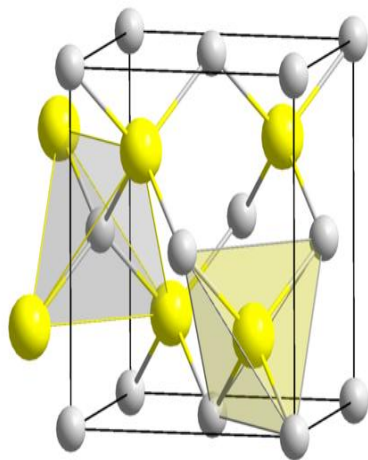
Le sulfure de zinc cristallise selon deux configurations principales représentées sur la (figure I.1) l'une est cubique et l'autre est hexagonale.

I.2.a - Structure blende.

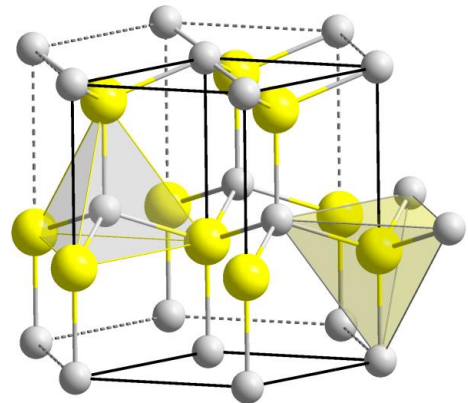
Le réseau de la blende du Sulfure de Zinc (**ZnS**) (sphalérite, structure cubique) est une variante du réseau du silicium, puisqu'il est constitué de deux réseaux cubiques faces centrés.

I.2.b - Structure wurtzite.

Le réseau de la wurtzite de **ZnS** (structure hexagonale) est constituée de l'alternance de plans de **Zn** et **S**, chacun présentant un arrangement hexagonal des atomes correspondants comme on peut le voir sur la (figure I.1) côté droit.



Structure de blende de **ZnS** [9]



Structure de wurtzite de **ZnS**[1]

Figure I.1 : Représentation des deux structures cristallines de **ZnS**

²Dans les tableaux I.1 et I.2 nous avons présentés les différents paramètres structuraux de la structure du Sulfure de Zinc (**ZnS**) Blende et de la structure Sulfure de Zinc (**ZnS**) wurtzite respectivement.

Tableau I.1 caractéristiques structurales de structure **ZnS**. [12]

Motif / Formule	ZnS	Principales données numériques
Maille et mode de réseaux	Cubique F $a = 5,409 \text{ \AA}$ $Z = 2, \rho = 4,1 \text{ g.cm}^{-3}$	Compacité : $\tau = 0.702 (0.66)$ Distances interatomiques $d_{c-c} = 2.342 \text{ \AA} (r_{\text{Zn}^{2+}} = 0.74, r_{\text{S}^{2-}} = 1.84)$ Coordinance $[\text{Zn}^{2+}] = 4 [\text{S}^{2-}] = 4$
	+ (0, 0, 0) + (1/2, 1/2, 0) + (1/2, 0, 1/2) + (0, 1/2, 1/2)	
Motif périodique	ZnS	
Positions atomiques	$\text{Zn}^{2+} + (0, 0, 0)$ $\text{S}^{2-} + (1/4, 1/4, 1/4)$	

Tableau I.2 caractéristiques structurales de structure **ZnS** wurtzite. [11]

Motif / Formule	ZnS Z=2	Principales données numériques
Maille et mode de réseaux	Hexagonale, $a=3.811 \text{ \AA}$ $c = 6.234 \text{ \AA}$ $\rho = 3.98 \text{ g.cm}^{-3}$	Compacité $\tau = 0.702$ Distances interatomiques $d_{c-c} = 2.342 \left(r_{\text{Zn}^{2+}} = 0.60, r_{\text{S}^{2-}} = 1.84 \right)$ Coordinance $[\text{Zn}^{2+}] = 4, [\text{S}^{2-}] = 4$ Densité massique
	Translation de réseaux + (0, 0, 0)	
Motif périodique	Zn₂S₂ Z=1	
Positions atomiques	$\text{Zn}^{2+} (0, 0, 0) (2/3, 1/3, 1/2)$ $\text{S}^{2-} (0, 0, 5/8) (2/3, 1/3, 1/8)$	

I.3-Les Propriétés physiques.

I.3.a- Propriétés optiques de ZnS.

La transparence optique du Sulfure de Zinc (**ZnS**) dans les régions visibles du spectre solaire est une conséquence de son large gap ($E_g = 3.65 \text{ eV}$) [1], le seuil fondamental d'absorption de **ZnS** se situant dans l'ultraviolet. Le Sulfure de Zinc (**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 **1000** et **8000 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 [2].

Le Sulfure de Zinc (**ZnS**) est un matériau à gap direct [3]. Il y a une certaine controverse dans la littérature concernant l'énergie du gap; Vamage et Yshokawa préconise que le gap d'énergie à la température ambiante du Sulfure de Zinc (**ZnS**) est de **3.6eV**, tandis qu'une bande de valence à la transition de niveau de donneur à **3.3eV** explique le fait qu'une plus petite valeur (typiquement **3.4 eV**) est souvent rapporté. Ainsi, le gap à la température ambiante de **ZnS** peut être placé dans la gamme **3.6** à **3.7 eV** [4]. L'indice de réfraction de rang Sulfure de Zinc (**ZnS**) de **2,41** à **0,5 μm** a **2,29** à **1.1 μm**. Ces indices s'étalent avec sa transparence élevée, ce qui rend proche de l'idéal comme un antireflet.

I.3.b- Propriétés électriques de ZnS.

En général, le Sulfure de Zinc (**ZnS**) est un semi conducteurs de type **n**, beaucoup de chercheurs l'attribuent aux atomes interstitiels de zinc et au non stœchiométrie de la composition. Le dopage des cristaux du Sulfure de Zinc (**ZnS**) et possible avec des atomes comme : **Al, In, Mn,...**etc., donne un comportement de type n. La grande conductivité des couches de sulfure pures est due à la forte concentration en porteurs (électrons). Etant 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).

Le Sulfure de Zinc (**ZnS**) peut être dopé soit par un excès **Zn** ou par l'utilisation des dopants substitutionnels comme **Al** ou **In** [5,6]. La mobilité des électrons est supérieure à **750 cm²/vs**, la mobilité des trous est considérablement inférieur à **10 cm²/v**.

I.4. Les applications de ZnS.

Le sulfure de zinc présente un ensemble de propriétés physiques susceptibles de recevoir des nombreuses applications dans le domaine de l'électronique et de l'optoélectronique.

I.4.a- Applications Optoélectroniques dans les régions visibles et UV.

Les principaux objectifs sont la réalisation de détecteurs ultraviolets UV et la fabrication de diodes laser émettant dans le bleu ou l'UV. Cependant, l'enjeu du développement des émetteurs bleus est considérable puisque l'émission bleue est le dernier élément nécessaire en émetteur solide à la reconstitution de la lumière blanche. Les poudres du sulfure de Zinc (**ZnS**) peuvent alors trouver des applications dans les affiches couleurs sur écrans plats.

D'autres part, le développement de laser bleus et UV permet de réduire le diamètre de focalisation du faisceau émis, et donc, la mise au point de têtes de lecteurs capables de lire des données stockées en grande densité sulfure de zinc ont des propriétés très intéressantes, Ils trouvent des applications dans d'innombrables domaines allant du photovoltaïque aux systèmes de détection. Ils constituent donc deux matériaux clés pour le développement technologique.

I.4.b- Applications aux dispositifs photovoltaïques

Dans la filière des photopiles solaires en couches minces à base de **ZnS** sont remarquables. La structure de base d'une telle cellule est donnée par la figure (I.2).

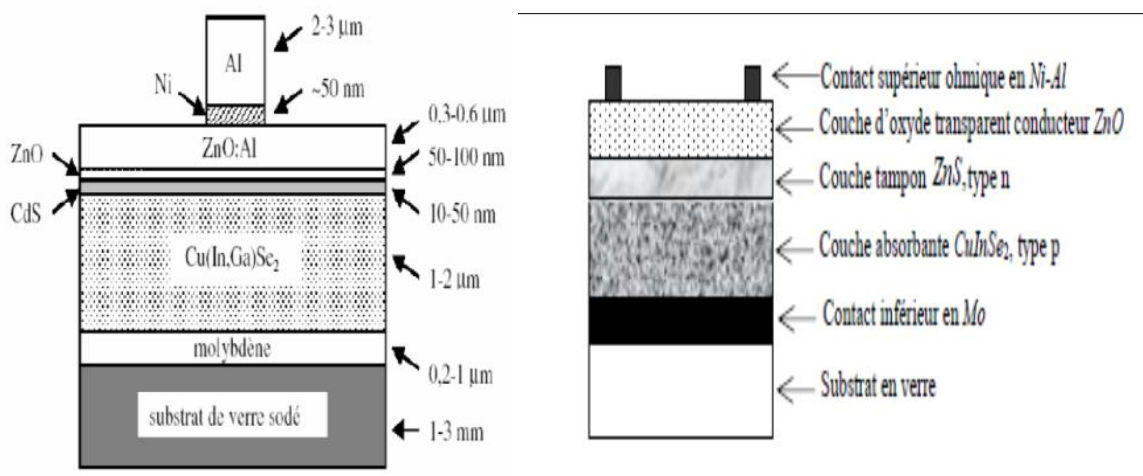


Figure I.2: Schéma simplifié d'une photopile en couches minces de type CIGS et couche tampon entre la couche absorbante et la couche d'oxyde transparent conducteur (OTC).

Ce schéma nous illustre les éléments principaux dans la photopile en couches minces, à savoir:

- le substrat : le plus utilisé est le verre ; on peut aussi utiliser des Substrats flexibles (type Upolex) ou métalliques.
- Un contact ohmique inférieur : souvent le Mo
- Une couche absorbante : dans le cas présenté, le CIGS, de type p
- une couche tampon : souvent le CdS ou bien le **ZnS**, de type n. c'est à cette interface que se situe la jonction **p-n**.
- Un oxyde transparent conducteur (OTC) : ITO, ZnO.
- Un contact ohmique supérieur (grille métallique) : Ni-Al.

Le Sulfure de Zinc (**ZnS**) est substitué à la couche CdS à cause de risque de cette dernière, et on utilise le **ZnS** comme une couche tampon entre la couche absorbante et la couche d'oxyde Transparent conducteur (OTC). Si un contact couche absorbante/OTC est directement réalisé, une jonction photovoltaïque peut exister mais son rendement sera limité par:

- ✓ l'inadaptation des bandes interdites
- ✓ les courants de fuite dus à la présence de zones désordonnées aux joints de grains.

De ce fait il est préférable d'introduire une fine couche, dite couche tampon, entre ces deux composés afin d'optimiser les performances de la cellule. Cette couche doit avoir les propriétés suivantes:

- ❖ Une bande interdite intermédiaire permettant une transition «souple » entre celle du semi-conducteur et celle de l'OTC, soit une valeur comprise entre **2,4** et **3,2 eV**.
- ❖ Une conductivité de type n pour former la jonction avec la couche absorbante qui est de type p; de plus, afin d'éviter les effets de fuites de courant, sa conductivité doit être plus faible que celle de la couche absorbante, soit de l'ordre de **10-3 ($\Omega.cm$)⁻¹**.
- ❖ Elle doit être morphologiquement très homogène pour éviter tout effet de court circuit au niveau des joints de grains [7].

I.5- Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons développé le différent paramètre du matériau Sulfure de Zinc (**ZnS**), L'objectif de ce travail va porte sur la préparation des poudres de Sulfure de Zinc et les propriétés générales ; Ce rappel sera suivi de quelque application de (**ZnS**).

Référence

- [1]- A. Bouhalouane, , thèse de magister, université des sciences et de la technologie d'Oran (2003).
- [2]-F. Gode, C. Gumus, M. Zora Journal of Crystal Growth 299 (2007) 136–141.
- [3]-L.C. Olsen et al, Appl. Phys. Lett., Vol.34, 8, (1979), 528-529.
- [4]-R. G. Kaufman and P. Dowbor, J. Appl. Phys. No. 10 (1974) 4487-4490.
- [5]- S. ZEROUAL, « dispersion des nanocristaux des semiconducteurs ZnS et CdTe dans la matrice cristalline KBr et étude de leurs propriétés optiques », thèse de magistère, université de Constantine (2000).
- [6]-F. Gode, C. Gumus, M. Zora Journal of Crystal Growth 299 (2007) 136–141.
- [7]- MM.Islam,S.Ishizuka,A.Yamada,K.Sakurai, S.Niki, T.Sakurai,et al .Sol Energy Mater Sol Cells 93(2009)970.
- [8]- E. Bacaksiz, O. Görür, M. Tomakin, E. Yanmaz, M. Altunbaş Materials Letters 61, (2007)5239–5242
- [9]- S. ZEROUAL, « dispersion des nanocristaux des semiconducteurs ZnS et CdTe dans la matrice cristalline KBr et étude de leurs propriétés optiques », thèse de magistère, université de Constantine (2000).
- [10]- A. Bouhalouane, « Elaboration et caractérisation de couches minces piézoélectrique d'oxyde de zinc obtenue par pulvérisation cathodique pour les applications SAW », thèse de magister, université des sciences et de la technologie d'Oran (2003).
- [11]- A.Kassim, S.Nagalingam, H.S. Min and N. Karrim, Arabian Journal of Chemistry, 3(2010)243–249.
- [12]-W. Daranf, M.S. Aida, A. Abdallah and H. Lekiket- Thin Solid Films, 518(2009)1082–1084.

Chapitre II

Elaboration et caractérisation

Des poudres ZnS

II.1-Introduction

Dans ce chapitre nous présentons les principales techniques d'élaboration de caractérisation et de préparation des poudres du Sulfure de Zinc (**ZnS**) ; La **première** partie de ce chapitre aborde le système de dépôt utilisé pour la fabrication des poudres du Sulfure de Zinc (**ZnS**). Tandis que la **seconde** partie aborde les techniques de caractérisation utilisées pour mesurer les différentes propriétés des poudres du Sulfure de Zinc (**ZnS**).

II .2- Les produits chimiques

La Thio- acétamide (**C₂H₅NS**) a été acheté chez Caledon Chemical Company, Canada, Le chlorure de zinc (**ZnCl₂**), de sulfate de manganèse (**MnSO₄**) ont été achetés chez J. T. Baker Chemical Company, Canada. Qualité analytique de méthanol a été achetée chez Bioshop, Canada.

De l'eau distillée (**H₂O**) de qualité analytique a été utilisé comme solvant. Tous les réactifs Chimiques ont été utilisés tels que reçus.



Figure II.1: Poudre de sulfate de manganèse[1].



Figure II.2 : Poudre chlorure de zinc[2].



Figure II 3 : Poudre de Thio acétamide [3].

II.3-Matériels utilisés

Au cours de l'élaboration nous avons utilisé la verrerie usuelle suivante :

- Bécher.
- Eprouvette graduée
- Entonnoir
- Verre de montre (ou coupelle)
- Pissette
- Mortier et pilon
- Creuset
- Agitateur magnétique
- Potence
- Spatule
- Barreau aimanté
- Four tubulaire

II.4- Méthodes d'élaboration.

La chimie douce à précurseurs le solide et formé par des réactions de condensation en solution des précurseurs, résulte d'un processus de polymérisation inorganique effectué à basse température depuis l'ambiante jusqu'à quelques centaines de degrés dans le cas de la synthèse hydrothermale. Ces techniques présentent plusieurs intérêts: production de phases métastables conservant une inertie chimique sur de larges domaines de température ; contrôle de la morphologie et la taille de particules nanométriques permettant d'abaisser la température de frittage des poudres dans la fabrication des céramiques et la préparation de dispersions stables de particules dans des solvants.

II.5-Élaboration de poudre de ZnS et dopé au métal

La méthode choisie et basée sur des travaux antérieurs, utilise un composé organon soufré, **la Thio-acétamide**, comme agent sulfurant.

II.5.a- Sulfure de Zinc (Pure)

La poudre du Sulfure de Zinc (**ZnS**) a été préparée comme suit: **2.5g** de **C₂H₅NS** a été ajouté à **12.5 ml** d'eau distillée ; Le mélange a été (**agité + chauffage**) pendant **1 h**. En parallèle, **2.5g** de **ZnCl₂** a également été dissous dans **12.5 ml** d'eau distillée. **C₂H₅NS** Solution a ensuite été versé dans solution **ZnCl₂**. On introduit alors rapidement sous agitation magnétique une solution précipité **blanc** de sulfure de zinc et ensuite on filtre la solution et

après ça ; on donne dans le four pour chauffe la poudre du Sulfure de Zinc (**ZnS**), Mode opératoire de la synthèse du Sulfure de Zinc (**ZnS**) par précipitation à partir de **ZnCl₂** et **CH₃CSNH₂**.



Figure II. 4: la solution de **ZnS**[4].

Le rapport stœchiométrique de la réaction chimique est ci-dessous;



Nous préventions le schéma du Protocol de synthèses **ZnS**:

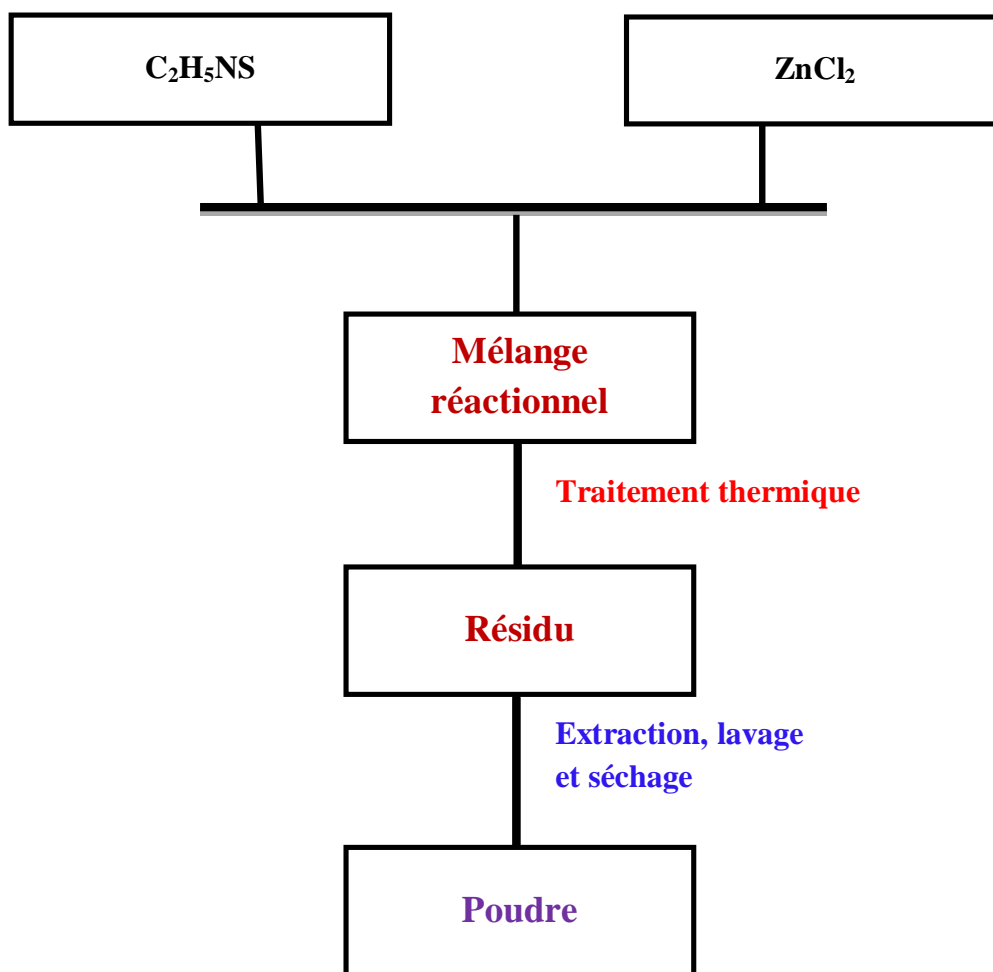


Figure II. 5 : Protocol de synthèses **ZnS**.

II.5.b- Sulfure de Zinc dopé Mn

La poudre Sulfure de Zinc (**ZnS**) : **Mn** en céramique a été préparée comme suit: **2.5g** de **C₂H₅NS** a été ajouté à **12.5 ml** d'eau distillée ; Le mélange a été (agité+chauffage) pendant **1 h**. En parallèle, **2.375g** de **ZnCl₂** on mélange **0.125mg** de **MnSO₄** a également été dissous dans **12.5 ml** d'eau distillée. **C₂H₅NS** Solution a ensuite été versé dans solution **ZnCl₂+MnSO₄**.

Dans la figure si dessous nous présentons le schéma du protocole du Sulfure de Zinc (**ZnS**). Dopé **Mn** :

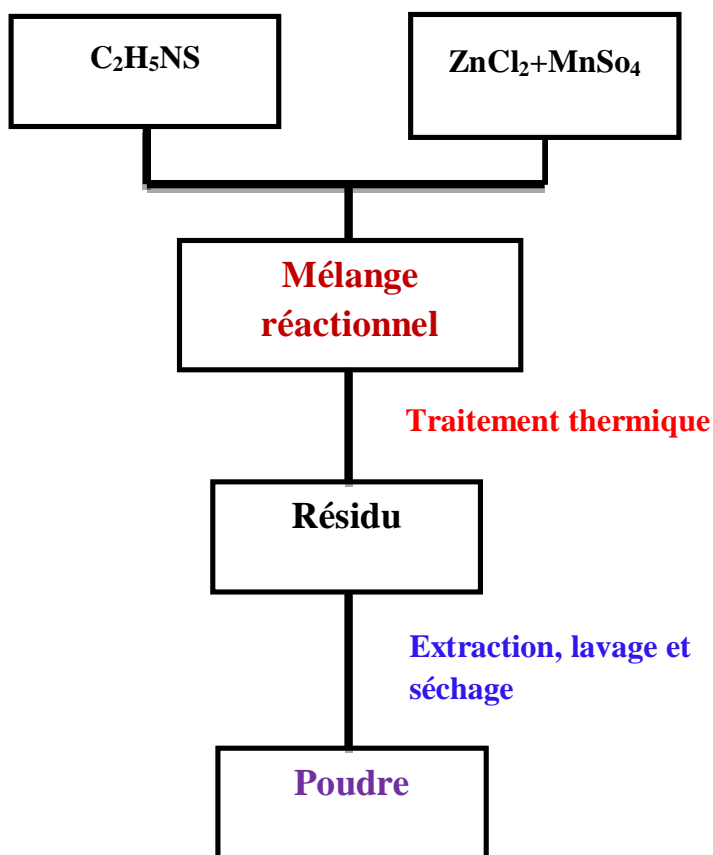


Figure II. 6 : Protocol de synthèses **ZnS** dopé **Mn**.

On introduit alors rapidement sous agitation magnétique une solution précipité blanc de sulfure de zinc apparaît et l'agitation est maintenue la température du milieu réactionnel constante.

Le précipité obtenu est lavé. La poudre est ensuite séchée. Mode opératoire de la synthèse du sulfure de zinc **ZnS** : **Mn** par précipitation à partir de **ZnCl₂+MnSO₄** et **C₂H₅SN** .

Le rapport stœchiométrique de la réaction chimique est ci-dessous;

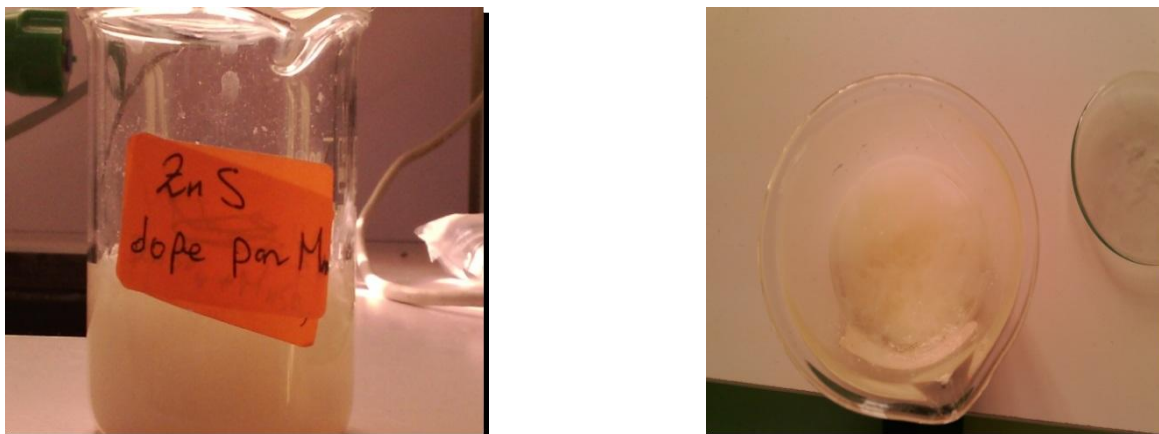


Figure II.7 : ZnS dopé par Mn.

Le Sulfure de Zinc (**ZnS**) obtenus et métaux dopés (**ZnS**) se précipiter ; Le mélange a été maintenu au four à **150 ° C** pendant 1heure la figure (II 6).



Figure II 8 :Four tubulaire [11].

II.6- Les méthodes de caractérisation

Les différentes techniques ont été systématiquement employées comme la diffraction des rayons X (DRX), microscope convoqua laser et la spectroscopie de photoluminescence. Autres méthodes d'analyses L'exploitation des résultats se fait de la manière suivante ; les diffractogrammes.

II.6.a- la diffraction des rayons X

La découverte des rayons X par Röntgen en 1895 a joué un rôle déterminant dans le développement des sciences et de la technologie modernes. La méthode de diffraction par les poudres fut introduite en 1916 par Debye et Scherrer [5].

II. 6.a.1- Principe de fonctionnement

La technique est basée sur la diffraction d'un faisceau de rayons X monochromatique de manière constructive par les plans réticulaires d'un matériau cristallin.

Un faisceau parallèle et monochromatique de rayons X frappe les plans selon un angle d'incidence θ_{hkl} . Chaque plan réfléchissant seulement une petite fraction du rayonnement. Pour une série de plans réticulaires parallèles équidistants de distance inter-réticulaire d_{hkl} dont les indices de Miller (hkl). La différence de marche entre les rayons réfléchis par deux plans consécutifs est:

$$2d_{hkl} \cdot \sin \theta_{hkl}$$

D'après la loi de Bragg : «Une interférence constructive entre ces rayons réfléchis apparaît quand la différence de marche est un multiple entier de la longueur d'onde ». L'équation de Bragg peut s'écrire simplement sous la forme [6] :

$$2d_{hkl} \cdot \sin \theta_{hkl} = n\lambda$$

Où :

d_{hkl} : Distance interatomique

λ : Longueur d'onde des rayons X

θ_{hkl} : Angle d'incidence

n : Order de la réflexion (n étant entier)

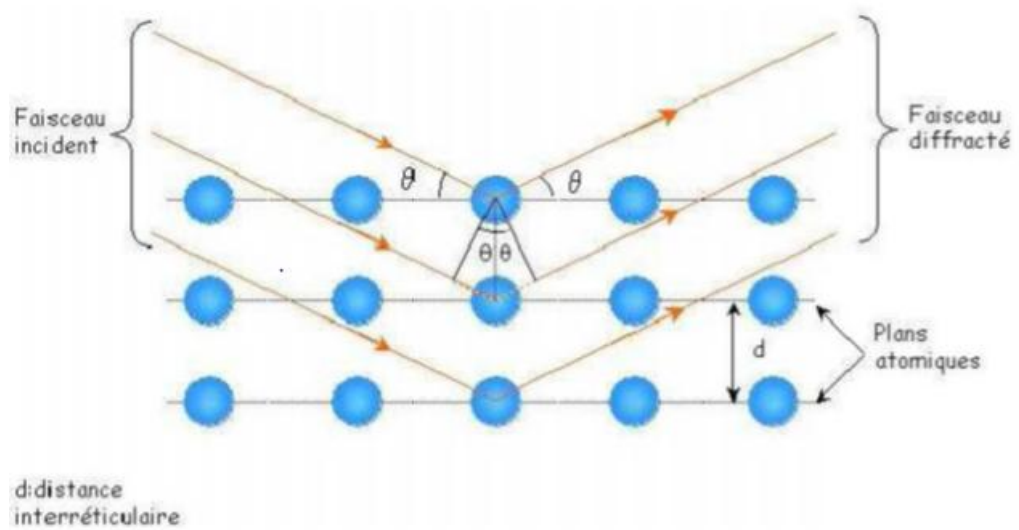


Figure II.9: Diffraction des rayons X selon la loi de Bragg [10]

II.6.a.2- Principes de mesure

La diffraction des rayons X est la méthode la plus utilisée pour l'analyse structurale des couches minces, elle consiste à bombarder l'échantillon avec des rayons X, et à détecter leur intensité qui est diffusée selon l'orientation dans l'espace. Ces derniers interfèrent entre eux, l'intensité présente donc des maxima dans certaines directions. Un détecteur de rayons X reçoit une partie du faisceau diffracté et mesure son intensité en fonction de l'angle de déviation 2θ qui doit être envoyée à un ordinateur qui traite les données. Seuls les plans réticulaires parallèles à la surface de l'échantillon diffractent en privilégiant certaines directions [6].

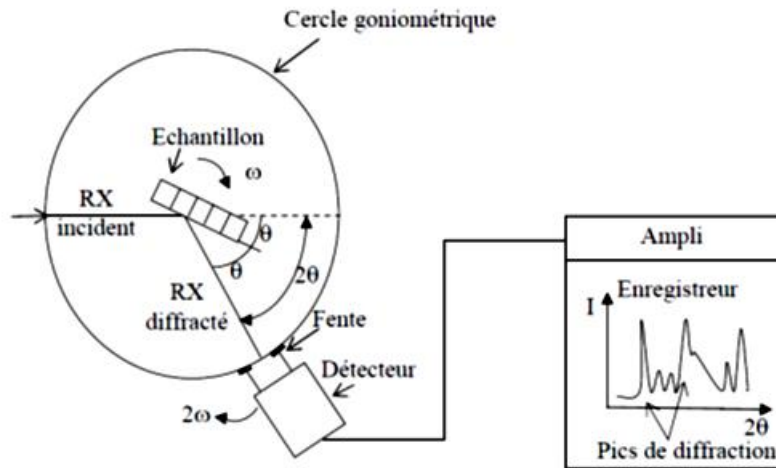


Figure II.10 : Dispositif expérimental de la technique de la diffraction des rayons X [7].

II.6.b- Spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier

II.6.b.1-Principe de fonctionnement FTIR

Les spectres les plus couramment utilisés en analyse fonctionnelle sont les spectres infrarouges qui correspondent à la variation simultanée des énergies de vibration et de rotation. Les groupements fonctionnels sont généralement détectés par l'absence ou la présence des bandes d'absorption enregistrées sur un spectre infrarouge. L'absorption de ce rayonnement infrarouge par cette substance, dépend de ses constituants et du type de liaisons qui les relie [8].

II. 6.b.2-Mode opératoire

A fin de viser une saturation du signal, les poudres sont diluées du **KBr** anhydride, dans la proportion de **5%** transparent au rayonnement IR, sous formes de pastilles constitués de **200 mg** de **KBr** et **2 mg** de poudre. Le mélange est pastillé sous une pression de **10 tonnes cm^{-2}** . Une lame à faces parallèles est ainsi obtenue. Les spectres sont enregistrés entre **1000** et **8000 cm^{-1}** à l'aide d'un spectromètre.

II.6.b.3-Appareillage

Nous avons utilisé un spectromètre d'absorption FTIR (**Fourier Transformed Infra Red Spectroscopie**), de marque Thermo Nicolet disponible au LMDM. Les spectres enregistrés $A = f(\nu)$ présentent des bandes caractéristiques. L'axe des ordonnées représente l'absorbance et l'axe des abscisses représente les nombres d'ondes [8].



Figure II. 11 : La photo du dispositif FTIR ((Fourier Transformé Infra Ed Spectroscopie)

Cette méthode d'analyse est simple à mettre en œuvre et non destructrice. Elle permet d'analyser aussi bien les matériaux organiques que les matériaux inorganiques. La grande diversité des montages expérimentaux permet la caractérisation de pratiquement tout type d'échantillon, quel que soit leur état physique ou de surface :

- ❖ Couches déposées sur un substrat transparent en infrarouge : montage en transmission.
- ❖ Couches déposées sur un substrat non-transparent en infrarouge : montage de Réflexion Totale Atténuée (ATR).
- ❖ Films polymères : montage en transmission (si épaisseur faible $<10\mu\text{m}$), montage de Réflexion Totale Atténuée (ATR).
- ❖ Poudres (dispersée dans une pastille de **KBr**) : montage en transmission .Cependant, dans le cas de couches inférieures à **500 Å** d'épaisseur, la spectroscopie IRTF conventionnelle atteint ses limites de sensibilité et de détection [9].

II.7-Conclusion

Nous présentons dans ce chapitre toutes les démarches expérimentales qu'on a eu à effectuer afin de réaliser nos poudres commençant par la préparation de la solution précurseur, Les différentes méthodes de caractérisation employées Nous avons caractérisé Ces couches minces dopées et non dopées par des méthodes variées :

La diffraction de rayons X(DRX) pour l'étude structurale,

La spectroscopie UV-Visible pour l'étude des propriétés optiques

Référence

[1]-[https://fr.wikipedia.org/wiki/ Sulfure de sodium](https://fr.wikipedia.org/wiki/Sulfure_de_sodium).

[2]-[https://fr.wikipedia.org/wiki/ Sulfate de zinc](https://fr.wikipedia.org/wiki/Sulfate_de_zinc).

[3]-[https://fr.wikipedia.org/wiki/Sulfate de mangan %C3%A8se\(II\)](https://fr.wikipedia.org/wiki/Sulfate_de_mangan_%C3%A8se(II)).

[4]-[https://fr.wikipedia.org/wiki/Chlorure de cuivre\(II\)](https://fr.wikipedia.org/wiki/Chlorure_de_cuivre(II)).

[5]- A. Bougrine, A.Elhichou, M. Addou, J. Ebothé, A. Kachouna, M.Troyon, *Material Chemistry and Physics*. 80 (2003) 438-445.

[6]- H. Benamra, L'effet de la température du substrat et de la molarité sur les propriétés des couches minces de sulfure de zinc déposées par spray ultrasonique ; Université. Mohamed. Kheider-Biskra, 13/06 / 2013.

[7]-H. Moualkia, « Elaboration et Caractérisation de Couches Minces de Sulfure de Cadmium (CdS), thèse de doctorat, université Constantine, 2010.

[8]- D.KAMEL, '' étude des caractéristiques structurales et optiques des nanoparticules de ZnS encagées dans la zéolithe Y'', thèse de magister en physique, université Mentouri Constantine 2011.

[9]-Spectroscopie Infrarouge A Transformée De Fourier (IRTF), BiophyResearch .

[10]- Soutiendra publiquement son mémoire de Magister intitulé : Elaboration et caractérisation des couches minces conductrices et transparentes pour les cellules solaire de type TCO/ZnS/CIS Soutenu le : .../.../2011. Année Universitaire 2010/2011.

[11]- Zouhair Sofiani. Contributions `a l`étude des propriétés optiques nonlinéaires de nanoparticule sen couches minces `a base de ZnO. *Physique Atomique [physics.atom-ph]*. Université d'Angers, 2007. Français. <tel-00152894>

Chapitre III

Résultats et discussions

III.1- Introduction

Dans ce dernier chapitre est consacré à l'exposition des analyses, des explications et des discussions sur l'élaboration des poudres de **ZnS**, **ZnS** dopé **Mn**. Les résultats sont portés sur l'analyse des différents diffractogrammes de rayons X et l'analyse des spectres de FTIR. Où par la suite nous avons entaillé les légendes et discussions sur ces courbes.

III.2-Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X a été utilisée pour caractériser les différentes structures et identifier les composés **ZnS**, **ZnS : Mn** et aussi pour avoir l'influence de dopage sur le composé **ZnS**. Toutes ces poudres ont été élaborées par le procédé de la chimie douce.

III.2.1- Diffractogrammes de ZnS pur avant et après recuit.

Dans la figure III-1 nous présentons les différents diffractogrammes de rayons X pour les poudres **ZnS** pures avant recuit (couleur rouge) et après recuit la poudre a subi un traitement de **150°C** pendant **1** heure.

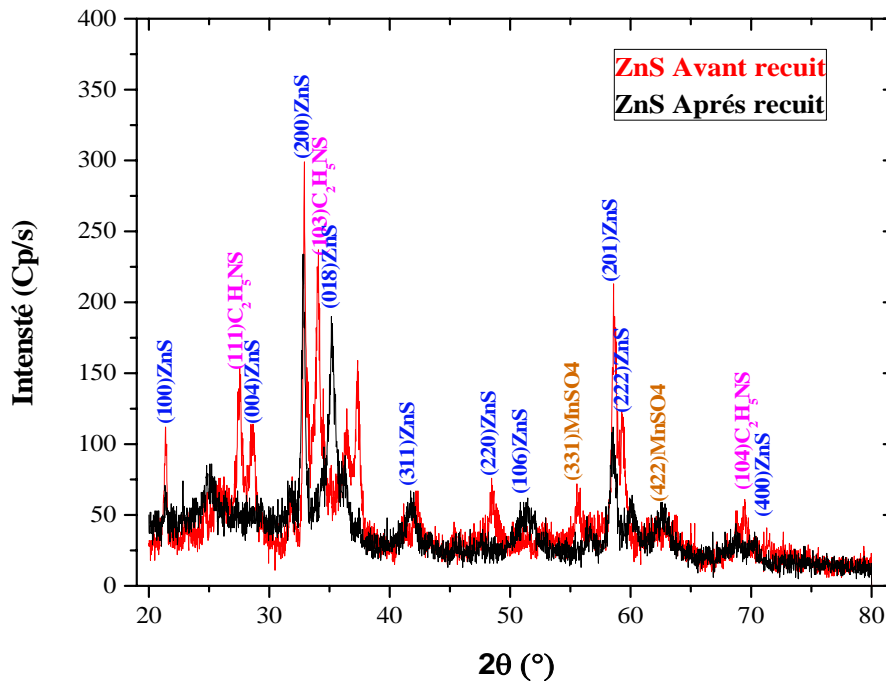


Figure III.1 : les diffractogrammes de **ZnS** pur avant et après recuit.

Sur les diffractogrammes des poudres du Sulfure de Zinc (**ZnS**) non dopé avant et après recuit figure III-1, nous constatons sur ces courbes avant recuit la présence de C_2H_5NS , $MnSO_4$ avec un mélange. Le Sulfure de Zinc (**ZnS**) et après recuit la présence de C_2H_5NS et $MnSO_4$ est complètement disparaît nous avons obtenu uniquement les raies du au composé **ZnS** avec une petite partie amorphe. On attribut cette partie amorphe au traitement qui n'est pas adéquat ou bien au composé C_2H_5NS

III.2.2-Diffractogrammes de ZnS dopé par Mn avant et après recuit.

Dans les figures III.2 nous montrons les diffractogrammes de rayons X pour les poudres **ZnS** dopés au manganèse (**Mn**) avant recuit (couleur noir) et après recuit la poudre a subi un traitement de $150^\circ C$ pendant 1 heure.

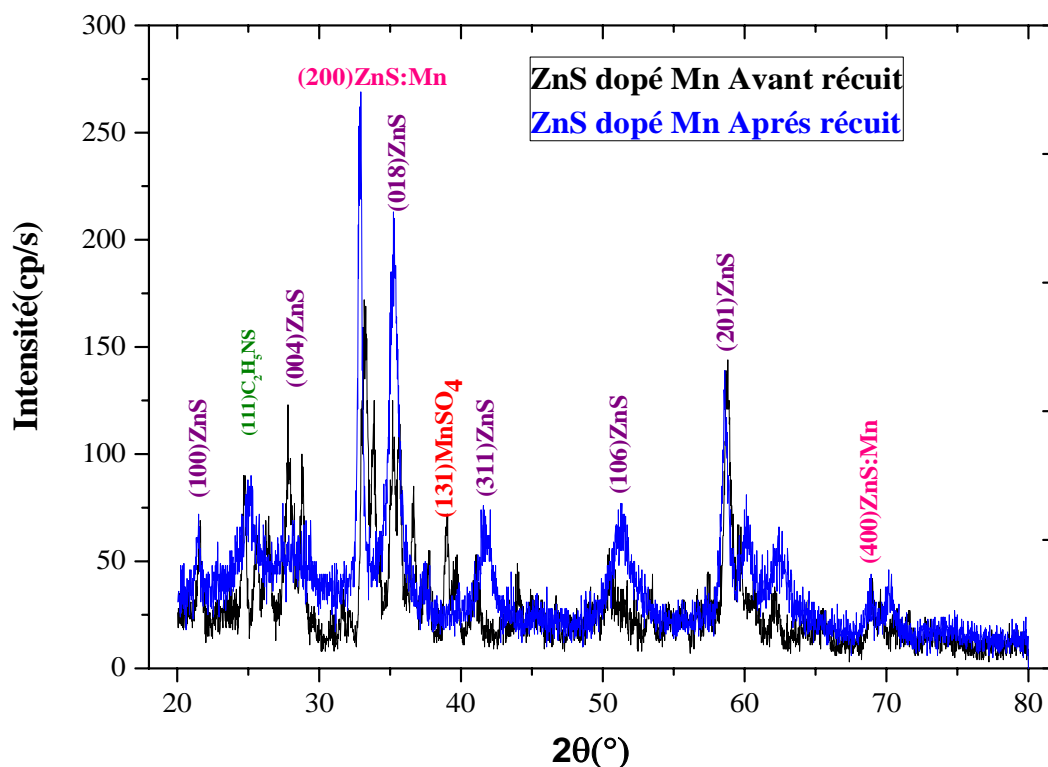


Figure III-2:diffractogrammes de **ZnS** dopé au **Mn** après et avant recuit.

Dans la figure III-2 nous avons représenté les diffractogrammes des poudres **ZnS** dopé au **Mn** avant et après recuit. Les mêmes remarques de la figure III.1 ; ont été constaté, par

contre la présence d'une partie dans le composé est toujours présente dans le composé Sulfure de Zinc (ZnS) dopé au Mn.

III.3-L'analyse de FTIR

III.3.1- Les spectres de FTIR de Thioacétamide

Dans la figure III.3 on donne le spectre Infra rouge du composé **Thioacétamide** pur. Nous remarquons avons effectués des analyses de FTIR de poudre **Thioacétamide**, ce spectre ont été réalisé sur de poudre.

Les spectres de FTIR de C_2H_5NS pur avant et après recuit

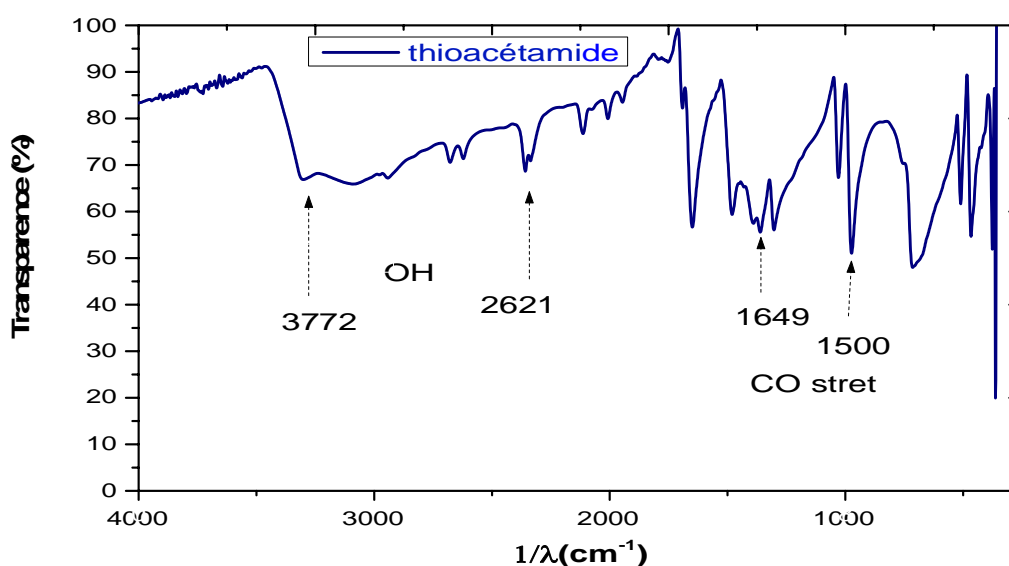


Figure III-3:Le spectre Infra rouge de C_2H_5NS après recuit.

Dans la figure III-3 nous avons représenté les spectres de FTIR de la poudre (C_2H_5NS) où la transmission en fonction de ($1/\lambda$) est tracée. Le pic d'absorption dans la plage large de $3772-2630\text{ cm}^{-1}$ correspondant de **groupe O-H** indique l'existence de l'eau absorbée dans la surface des nanocristaux. Les bandes à $1500-1649\text{ cm}^{-1}$ est en raison de l'étirement **C=O** modes résultant de l'absorption du CO_2 atmosphérique sur la surface des nanocristaux [3,4]. Les pics caractéristiques C_2H_5NS vibrations peuvent être observés à $1120, 972, \text{ et } 720\text{ cm}^{-1}$. Les pics à $2621, 2335\text{ cm}^{-1}$ et 1649 c'est à la formation microstructure des échantillons [1,2]. Et après recuit le groupe **OH** a été éliminé.

III.3.2- Les spectres de FTIR de ZnS

Nous avons effectués des analyses de FTIR des tous les poudres **ZnS pur**, **ZnS est dopé au Mn**. Ces spectres ont été réalisés sur des poudres avant et après recuit à **150°C** pendant **1 h** ; Dans la (figure III).

Sur la figure (III. 4) nous présentons les analyses de FTIR pour les poudres **ZnS pur** avant et après recuit

Les spectres de FTIR de ZnS pur avant et après recuit

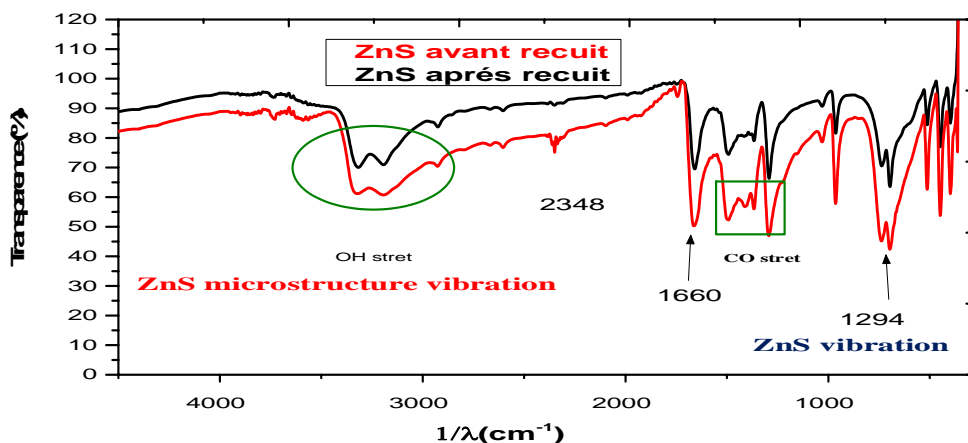


Figure III-4: Les spectres de **ZnS** pur avant et après recuit

Dans la figure III-4 nous avons représenté les spectres de **FTIR** de la poudre **ZnS** où la transmission en fonction de $(1/\lambda)$ est tracée. Le pic d'absorption dans la plage large de $3792\text{-}2923\text{cm}^{-1}$ correspondant de **groupe -OH** indique l'existence de l'eau absorbée dans la surface des nanocristaux. Les bandes à 1cm^{-1} est en raison de l'étirement **O =C** modes résultant de l'absorption du **CO₂** atmosphérique sur la surface des nanocristaux [3,4]. Les pics caractéristiques **ZnS** vibrations peuvent être observé à **1294, 691, et 600 cm^{-1}** . Les pics à **2348, 2850, 2365 cm^{-1}** et **1660** c'est à la formation microstructure des échantillons [1 ,2]. Et après recuit le groupe **OH** a été éliminé.

III-3-3. Les spectres de FTIR de ZnS dopé Mn avant et après recuit

Dans la figure III.5 on donne le spectre Infra rouge du composé Sulfure de Zinc dopé manganèse (**ZnS:Mn**). Nous remarquons avons effectués des analyses de **FTIR** de poudre (**ZnS:Mn**) ce spectre ont été réalisé sur de poudre avant et après recuit pour des poudres de **ZnS dopé Mn**.

Les spectres de FTIR de ZnS dope Mn avant et après recuit

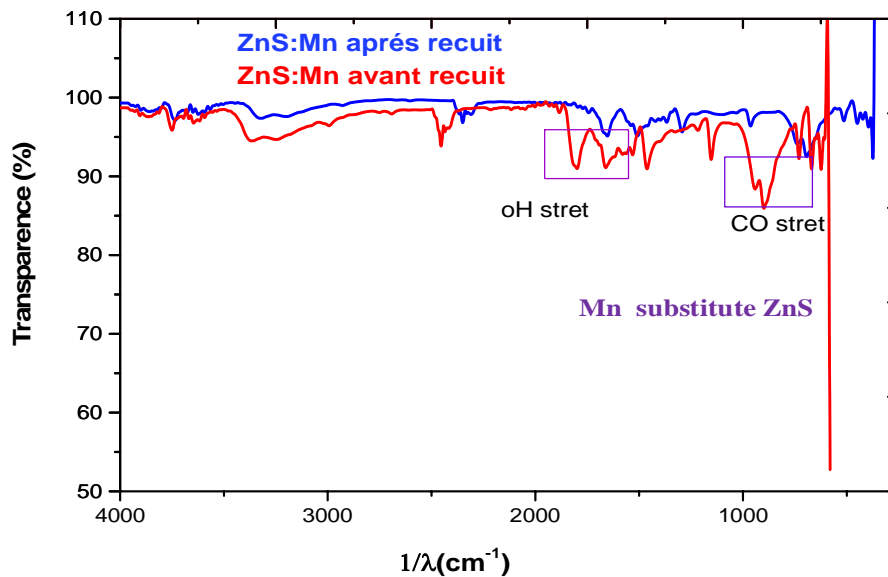


Figure III.5: Les spectres de **ZnS** dopé **Mn** avant et après recuit

Dans la figure III.5 nous montrons le spectre de **FTIR** d'une poudre **ZnS** dopé par **Mn** en présentant la transmission en fonction de $(1/\lambda)$. Le pic d'absorption dans la plage large de $3772-2630\text{ cm}^{-1}$ correspondant de **groupe-OH** indique l'existence de l'eau absorbée dans la surface des nanocristaux. Le spectre **FTIR** de **ZnS** dopés avec **Mn** montre des pics semblables à celles du spectre des particules du spectre avant et après recuit. Le pic à 1646 cm^{-1} dédoublement en deux pics, à savoir 1646 à 1493 cm^{-1} , ce qui indique que la dopé au **Mn** affecté la structure de la partie des particules de **ZnS**. Il peut être expliqué que l'atome **Mn** peut être partiellement substitué en position **Zn** dans le cristal de **ZnS**. Et après recuit le **groupe OH** a été éliminé.

III-5-Conclusion

Après analyse des différents diffractogrammes de **ZnS** et **ZnS** dopés nous pouvons conclure en disant qu'il y a une quantité non négligeable d'un composé amorphe. Cette phase qui peut être engendré par le processus d'élaboration de la chimie douce. Afin de remédier à cela il faut voir tous les paramètres de l'élaboration. C'est-à-dire de voir l'influence du temps de la formation du produit, la température de chauffage, la pression, la température de recuit, le temps de recuit, la pression partiel d'oxygène. En quelle sorte de voir en générale de voir une nouvelle approche de la méthode elle-même.

Réference

- [1]- B.S. Rema Devi, R. Raveendran, A.V. Vaidyan, Synthesis and characterization of Mn^{2+} -doped ZnS nanoparticles, *Pramana Journal of Physics* 68 (2007) 679.
- [2]-M. Kuppayee, G.K. VanathiNachiyar, V. Ramasamy, Synthesis and characterization of Cu^{2+} -doped ZnS nanoparticles using TOPO and SHMP as cappingagents, *Applied Surface Science* 257 (2011) 6779-6786.
- [3]- K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 5 ed. John Wiley, New York, 1997.
- [4] -S.B. Qadri, et al., Size-induced transition-temperature reduction in nano-particles of ZnS, *Physical Review B* 44 (1999) 153.
- [5]-DN Sathyanarayana-E Ganeshsrinivas Depeartement of Inorganige and physical chemistry,Institude of Science Bangalore 560012 India,Received 4 junc 2002.
- [6]-Introduction to technique 25 (p. 833-834 in lab textbook).
- [7]- Uses of the Infrared Spectrum (p. 847-853)

Conclusion générale

Conclusion générale

Dans cette recherche sur l'étude et l'élaboration des poudres **ZnS** et **ZnS** dopé au **Mn**, par la méthode de la chimie douce et l'analyse de ces poudres FTIR et diffraction de rayons X. Nous a permis le bon rôle joué par le dopant. Au mouvement de travail on a négligé que dans le composé final il y a l'occupation d'une quantité amorphe de **ZnS** malgré le recuit de ce dernier. Afin de sauver à cette situation il faut changer les conditions expérimentales (concentrations, temps de réaction, température de chauffage, température de recuit, pression partiel d'oxygène,...). Dans cette nouvelle approche il faut aussi revoir la méthode elle-même. Dans un proche avenir nous allons réaliser des couches minces de **ZnS** non dope et dope au **Mn** pour une application dans le domaine de l'énergie photovoltaïque ou le domaine électroluminescence de ces couches ou nanoparticules.

تلخيص

كبريت الزنك المتحصل عليه بواسطة الترسيب المتجانس قدم أهمية كبيرة في تصنيع المواد ذات الخصائص البصرية والالكترونية و التي ستتحكم في عملية تصنيع .يتم تحضير كبريت الزنك بواسطة الكيمياء البسيطة باستعمال Thioacetamide . كحفز وقمنا بعملية التشخيص بواسطة تحليل اطياف الأشعة تحت الحمراء والأشعة السينية قبل وبعد الصلب .تحليل اطياف الأشعة تحت الحمراء لمساحيق كبريت الزنك ,وكبريت الزنك المخدر بواسطة المنغنيز قبل الصلب انه المركب رطب وموجه نحو جميع المركبات القائمة على كبريت الزنك .في المقابل نجد أن حياد الأشعة السينية اثبت وجود المركب مع كمية ضئيلة من المركب ليست مبلور .

الكلمات المفتاحية

حياد الأشعة السينية ; أطياف الأشعة تحت الحمراء ;كبريت الزنك المخدر بواسط المنغنيز
كبريت الزنك

Résumé

Le Sulfure de Zinc obtenu par précipitation homogène présente une grande importance dans l'industrie des matériaux à propriétés optiques et électroniques, laquelle souhaiterait maîtriser son procédé de fabrication. Le sulfure de zinc a été élaboré par la chimie douce on utilisant thioacétamide comme catalyseur. Un dopé par manganèse a été synthétisé ou la préparation via la décomposition thermique de la thioacétamide dans une solution aqueuse contenant le sulfate de zinc. La précipitation est effectuée dans un réacteur fermé et parfaitement agité. La diffraction de rayons X et l'analyse infra rouge ont été utilisés pour caractérisés des poudres ZnS non dopés et dopés au Mn.

Mots clés : le sulfure de zinc (ZnS); thioacétamide comme catalyseur ; ZnS dopé au Mn ; l'analyse infra rouge ; La diffraction de rayons X.

Abstract

Zinc Sulphide obtained by homogeneous precipitation has a great importance in the industry of materials with optical and electronic properties, which one would like to control its manufacturing process. The zinc sulphide was worked out by soft chemistry using thioacetamide as a catalyst. One manganese-doped was synthesized where the preparation via the thermal decomposition of the thioacetamide in an aqueous solution containing zinc sulphate. The precipitation is carried out in a closed engine and perfectly agitated. The diffraction of x-rays and the infrared analysis were used to characterise ZnS un doped powders and doped with Mn.

Keyword : zinc sulfure (ZnS) ; Mn-doped ZnS ; analysis FTIR ; X-ray diffraction XRD ; catalyst a thioacetamide.