



République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche
Scientifique



Université Amar Thelidji- Laghouat

FACULTE : TECHNOLOGIE

DEPARTEMENT : GÉNIE DES PROCÉDÉS

MEMOIRE DE MASTER

Présenté par :

Boukhalfi Kheira

Elbia Fatna Rania

DOMAINE : Sciences et Technologies

FILIERE : Génie des Procédés

OPTION : Génie des Procédés des Matériaux

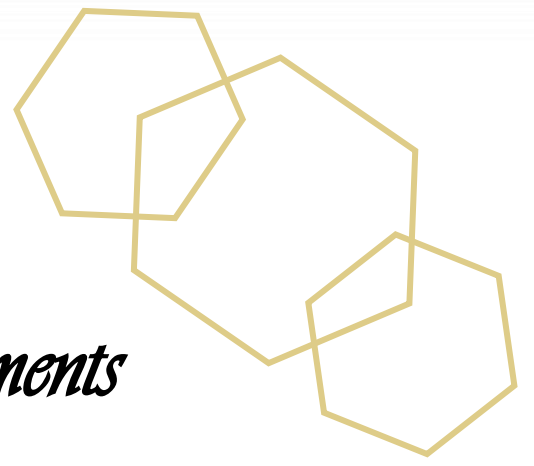
Thème

**Élaboration et caractérisation des poudres ZnS
dopés par les métaux (Mn, Cu) pour
amélioration des propriétés chimique –phasique**

Jury de soutenance :

Nom et Prénom	Grade	Qualité
Benalia Mokhtar	Pr	Président
Belhadj Soraya	MCA	Examineur
Zoukel Abdelhalim	Pr	Rapporteur
Bouchemal Nouredine	Dr Ing de Rech	Co-rapporteur

Promotion : JUIN 2022



Remerciements

الحمد لله الذي هدانا لهذا و ما كنا لنهتدي لولا أن هدانا الله

À remercions spécialement notre encadreur **Dr. Loukel Abdelhalim**, Pour son l'honneur qu'il nous a donné en acceptant de diriger ce travail

Également nos chaleureux remerciements vont au **Dr. Bouchemal Noureddine**, pour son aide, ses instructions et sa patience le long de ce travail.

Mes remerciements vont de même aux membres de jury qui ont accepté de lire le mémoire

Nous tiens à remercier tous Les ingénieurs qui ont contribué directement ou indirectement à ma formation pendant la période le stage

Dans Plateau Techniques d'Analyse Physique-chimique
(PTAPC),

Nous exprimons également notre gratitude à nos collègues et amis et à toutes les personnes qui nous ont aidés pendant notre formation.

En finir, nous remercions la **FAMILLE**





Dédicace

Je dédie ce modeste travail à ma mère, qui a sacrifiée sa vie afin de me réussir dans le parcours de l'enseignement, celle qui est toujours restée à

Mes côtés dans les moments rudes de ma vie.

Je dédie ce modeste travail à mon père, qui m'a accompagné durant les moments les plus pénibles de ce long parcours de ma formation.

À mes petits princesses: Darine Rahma, Djouiria Ghofran

Mes sœurs : Karima, Roukia, Khiera, Aicha, Khaoula

A mes frères : Aissa, Ahmed, Ibrahim

A mes amis : Djihad, Fatima,

A ma binôme et amie : Khiera et sa famille

A tous ceux qui ont, contribué de loin ou de près à la réalisation de ce mémoire.



Rania





Dédicace

*Je dédie à celui qui a décoré ma vie avec l'éclat de la pleine lune et
les bougies*

*De la joie, et a été une raison de poursuivre mes études, à celui qui
m'a appris la patience et diligence à celle qui est chère à mon cœur, **ma**
mère.*

*Je dédie ce modeste travail à **mon père**, qui m'a accompagné durant
les moments les plus pénibles de ce long parcours de ma formation.*

*Mes sœurs: **Houra, Houffa, Fatna, Wassa***

*A mes frères : **Ali, Belgacem, Mohamed***

*Ainsi que toute la famille : **boukhalfi***

*A mes amis : **Fatima, Souhila, Zineb, Rabia, Souicha,**
Dallila*

*A ma binôme et amie : **Rania** et sa famille*

*A tous ceux qui ont, contribué de loin ou de près à la réalisation de ce
mémoire.*



Zheira



LISTE D'ABREVIATION

ZnS	Sulfure de zinc
Å	Angström ($1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}$)
Cu	cuivre
°C	dégré Celsius
DRX	Diffraction Des Rayons X
P63mc	grouped'espace.
IUPAC	In union internationale Pure et Appliqué chimique
n_e	indices de réfraction extraordinaire
n_0	Indices de réfraction ordinaire
KeV	kilo électron volte
d_{hkl}	La distance entre les plans cristallographie
M	la masse molaire
KBr	Le bromure de potassium.
CuCl_2	Le chlorure de cuivre
λ	Longueur d'onde
Mn	Manganèse
MnSO_4	Manganèse de sulfate
μm	Micromètre ($1 \mu\text{m} = 10^{-6} \text{ m}$)
MEB -EDAX	Microscopie Electronique à Balayage et Energie Dispersive de Rayons X
mA	milliampère
NPs	Nanoparticules
n	ordre de la diffraction
ppm	Partie par million
2θ	position de l'angle
PDF ₂	Powder diffraction file
P	Pureté
FRX	Spectromètre à fluorescence
FTIR	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier
$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Sulfate de zinc heptahydraté
$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Sulfure de sodium non-hydraté
ml	Unité de mesure

Liste des Figure :

Figure	Titre	Page
Figure 01	Microphotographie une MEB d'une céramique	05
Figure02	Classification des céramiques techniques (optiques)	7
Figure 03	La structure cristalline blende et wurtzite	13
Figure 04	La structure ZnS blende	17
Figure 05	structure ZnS Wurtzite.	18
Figure 06	Processus de photoluminescence dans un semi-conducteur à gap Direct	24
Figure 07	schéma de Diodes électroluminescentes	25
Figure 08	Matériaux potentiels de fenêtre infrarouge pour applications en extérieur L'épaisseur des échantillons est de : 5,2 mm pour ZnS	27
Figure 09	réalisé par Maiman à 'Hughes Research Laboratories	30
Figure 10	Diffraction des rayons X	38
Figure 11	schéma principale de DRX	39
Figure 12	Principe du diffractomètre de poudres dans la géométrie	40
Figure 13	Microscope électronique à balayage (MEB)	41
Figure 14	Représentation schématique d'un microscope électronique à balayage	42
Figure 15	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, FTIR	44
Figure 16	schéma Spectroscopie infrarouge à transformé a Fourier FTIR	45
Figure 17	Spectromètre de Fluorescence (XRF)	47
Figure 18	Schéma de principe de spectromètres de fluorescence X (1-DES	48
Figure 19	Modèle : CentrifugationSigma 3-16KL	49
Figure 20	Étuve de séchage	49
Figure 21	Broyeur (Rocklabs BenchTopRing Mill	49
Figure 22	schéma général de la technique chimie douce	52
Figure 23	schéma de général des synthèses des poudres de ZnS	56
Figure 24	diffractogramme de ZnS Pur.	58
Figure 25	la structure de ZnS Pur (wurtzite).	59
Figure 26	diffractogramme de ZnS –Cu _{B1}	60
Figure 27	la structure de [ZnS –Cu] _{B1} (wurtzite).	61

Figure 28	diffractogramme de ZnS –Cu _{B2} .	62
Figure 29	la comparaison entre les diffractogramme du ZnS-Cu	63
Figure 30	diffractogramme de ZnS –Mn _{C1}	64
Figure 31	la structure de [ZnS –Mn] _{C1} (blende).	65
Figure 32	diffractogramme de ZnS –Mn _{C2} .	65
Figure 33	la structure de C ₂ [ZnS –Mn] (blende).	66
Figure 34	la comparaison entre les diffractogramme du ZnS-Mn	67
Figure 35	diffractogramme de ZnS –Mn-Cu	68
Figure 36	la comparaison entre les spectres de diffraction du ZnS.Mn-Cu	70
Figure 37	les images (TIF) pour ZnS Pur, avec grossissement à 20K, (A) unité d'échelle 30 µm ; (B) unité d'échelle 10 µm	71
Figure 38	Spectre EDAX de nanoparticules de ZnS pur	71
Figure 39	les images(TIF) de ZnS –Cu _{B1} ; grossissement à 20K, (C) unité d'échelle 30 µm ; (D) unité d'échelle 10 µm.	72
Figure 40	Spectre d'analyse EDAXde nanoparticules de ZnS - Cu _(B1) .	72
Figure 41	les images(TIF) pour ZnS –Cu _{B2} , grossissement à 20K, (E) unité d'échelle 30 µm ; (F) unité d'échelle 10 µm.	73
Figure 42	Spectre d'analyse EDAXde nanoparticules de ZnS - Cu _(B2) .	73
Figure 43	les images ZnS-Mn _(C1, C2) ; grossissement 20K, (J) unité d'échelle 30 µm;(H), unité d'échelle 30 µm	74
Figure 44	Spectre d'analyse EDAXde nanoparticules de ZnS -Mn	74
Figure 45	les images (TIF) ZnS.Mn-Cu.	75
Figure 46	Spectre d'analyse EDAXde nanoparticules de ZnS –Mn-Cu.	75
Figure 47	Spectre FTIR ZnS pur	76
Figure 48	Spectre FTIR ZnS-Cu.	77
Figure 49	Spectre FTIR ZnS-Mn	78
Figure 50	Spectre FTIR ZnS.Mn-Cu	78

Liste des Tableaux :

Tableaux	Titre	Page
Tableaux 01	Tableau récapitulatif comparant les propriétés thermiques, les propriétés mécaniques, les caractéristiques géométriques et les techniques de synthèses de différents types de matériaux (verres, monocristaux et céramiques).	8
Tableaux 02	Fiche technique de quelques propriétés physique et chimique	16
Tableaux 03	caractéristique des structures blende et wurtzite	18
Tableaux 04	Indice de réfraction des structures blende et wurtzite de ZnS à différentes longueurs d'onde	20
Tableaux 05	les paramètres initiaux de DRX.	57
Tableaux 06	les paramètres cristallographies de ZnS pur	58
Tableaux 07	Rapport de High score 2018	59
Tableaux 08	Résultats de la $.PDF_2$ de ZnS. Pur	60
Tableaux 09	les paramètres cristallographies de [ZnS-Cu] B₁ .	61
Tableaux 10	les paramètres cristallographies de [ZnS-Cu] B₂ .	62
Tableaux 11	les résultats de d_{hkl} à différent concentration de Cu .	63
Tableaux 12	les paramètres cristallographies de [ZnS-Mn] C₁ .	64
Tableaux 13	les paramètres cristallographies de [ZnS-Mn] C₂	66
Tableaux 14	les résultats de d_{hkl} à différent concentration de Mn	67
Tableaux 15	les paramètres cristallographies de ZnS.Mn-Cu .	69
Tableaux 16	les résultats de comparaison de d_{hkl} entre ZnS dopés Mn-Cu et ZnS pur	69
Tableaux 17	les résultats d'analyses par FRX	79

Sommaire

Liste D'abréviation	
Liste Des Figures	
Liste Des Tableaux	
Introduction générale.....	1
<i>Chapitre I: Propriétés Des Poudres Céramiques ZnS</i>	
I.1. Introduction.....	4
I.2. Généralité Sur Les Céramiques.....	5
I.2.1. Définition.....	5
I.2.2. Classification Des Céramiques.....	6
I.2.2.1. Les Céramiques Traditionnelles.....	6
I.2.2.2. Les Céramiques Techniques	6
I.2.3. Céramique Transparence.....	7
I.2.3.1. Définition De La Transparence	7
I.2.3.2. Types Des Céramiques Transparentes	8
I.2.3.3. Applications Des Céramiques Transparentes	9
I.2.4. Les Propriétés Des Céramiques.....	9
I.2.5. Céramique Optiques	10
I.2.5.1. Propriétés Optiques	10
I.2.5.2. Types Des Céramiques Optiques	11
I.3. Traitements Thermiques Des Céramiques.....	11
I.4. Poudres Céramiques.....	12
I.4.1. Taille Des Poudres.....	12
I.5. La Cristallographie.....	13
I.5.1. La Définition D'un Cristal	13
I.5.2. La Structure Cristalline.....	14
I.6. Le Sulfure De Zinc.....	14
I.6.1. Historique.....	14
I.6.2. Sulfure Binaire ZnS	15
6.2.1. Etat Naturel	15
I.6.3. Propriétés Physico-chimiques.....	16
I.6.3.1. Propriétés physiques.....	16
I.6.3.2. Données Cristallographiques.....	16

Sommaire

I.6.3.2.1. La Structure Blende (Cubique).....	17
I.6.3.2.2. La Structure Wurtz Ité: (Hexagonal)	17
I.6.3.3. Etats Allotropiques.....	19
I.6.3.4. Les Propriétés Optiques.....	19
I.6.3.4.1. La Donnée Optique	19
I.6.3.5. Les Propriétés Electriques.....	20
I.6.3.6. Les Propriétés Catalytiques	20
I.6.3.7. Propriétés Thermodynamiques De ZnS.....	21
I.6.4 Les Avantages Principaux De ZnS.....	21
I.6.5. Les Applications De ZnS.....	22
I.7. Dopage.....	22
I.7.1. Dopage De Type n.....	23
I.7.2. Dopage De Type P.....	23
I.7.3. Dopage De ZnS Avec Des Métaux.....	23
I.8. Caractérisation Optique Des Nano Cristaux.....	24
I.8.1. Photoluminescence.....	24
I.8.2. Diodes Electroluminescentes.....	24
I.9 .Céramiques Infrarouges Pour L'optique	25
I.9.1 Généralités	25
I.10. Historique (Matériaux Pour La Fenêtre 8-14 μm).....	26
I.10.1. Sulfure De Zinc (ZnS).....	26
I.11. Optiques Passives Externes Pour La Protection Des Systèmes Infrarouges.....	28
I.12. Céramiques Infrarouges Pour L'optique Active	28
I.12.1 Histoire Du Laser.....	28
I.12.2 Développements D'autres Types De Lasers.....	30
I.12.3. Les applications lasers (optiques actives).....	31
Référence.....	33

Chapitre II: Techniques Expérimentales De Caractérisation

II.1. Introduction.....	37
II.2. Diffraction Des Rayons X (DRX).....	37
II.2.1. Historique.....	37
II.2.2. Diffractométrie Des Rayons X (DRX).....	38
II.3. Microscopie Electronique A Balayage (MEB).....	41
II.3.1. Principe	41

Sommaire

II.3.2. Appareillage Et Préparation Des Echantillons	43
II.4. Spectromètres Infrarouge Par La Transformée De Fourier (FT-IR).....	44
II.4.1. Appareillage	45
II.4.2. Principe De La Méthode.....	45
II.5. Spectromètre De Fluorescence FRX.....	47
II.5.1. Principe De La Technique FRX.....	47
II.5.2. Méthode D'analyse Dispersive En Energie Ed-FRX.....	48
II.6. Matérielles De La Préparation Des Echantillons.....	48
 <i>Chapitre III:Elaboration et Caractérisation Des Poudres ZnS</i>	
III.1. Introduction	50
III.2. Technique Chimie Douce	51
III.3. Partie Expérimental	52
III.3.1. Les produits et les matériels utilisés.....	52
III.3.2. Préparation Des Solutions.....	53
III.3.3.Préparation de ZnS dopé à déférent la concentration.....	54
III.4. Analyse Et Caractérisation	57
III.4.1. Analyse Par La Diffraction Des Rayons X (DRX)	57
III.4.2. Analyse Par Microscopie Électronique A Balayage MEB Et Analyse EDAX	71
III.4.2. 1. Analyse Par MEB Et EDAX De ZnS Pur.....	71
III.4.2. 2. Analyse Par MEB Et EDAX De ZnS Dopes Cu _{B1}	72
III.4.2 .3. Analyse Par MEB Et EDAX De ZnS Dopes Cu _{B2}	73
III.4.2. 4. Analyse Par MEB Et EDAX De ZnS Dope Mn	74
III.4.2. 5. Analyse Par MEB Et EDAX De ZnS Dopés Mn.Cu	75
III.4.3. Analyse Par Analyse Transformée De Fourier Infrarouge (FTIR)	76
III.4.4. Analyse Par Analyse FRX	79
III.5. Conclusion	80
References.....	81
Conclusion générale	83
Résumé	

Introduction générale

Introduction générale

La fabrication et l'utilisation des céramiques remontent à plus de 5000 ans produites en façonnant de l'argile puis en la chauffant pour la figer, elles étaient essentiellement utilisées pour la construction (briques, tuiles,...). De nos jours les applications des céramiques ne se limitent plus au simple domaine de la construction, mais elles s'étendent aux domaines techniques (fibres optiques, capteurs photoélectriques, etc.) En raison de leurs propriétés exceptionnelles. Cela est dû à ses bonnes propriétés physiques (électriques, thermiques et mécaniques), à sa stabilité chimique et à son coût relativement faible. Les propriétés électriques, magnétiques et optiques des céramiques sont utilisées.

Une céramique est un matériau solide de synthèse qui nécessite souvent des traitements thermiques pour son élaboration. La plupart des céramiques modernes sont préparées à partir de poudres consolidées (mise en forme) et sont densifiées par un traitement thermique (le frittage). La plupart des céramiques sont des matériaux poly cristallins, c'est à dire comportant un grand nombre de microcristaux. Ainsi, la céramique a évolué en "**Les céramiques techniques**".

C'est ainsi que ces nouveaux matériaux sont, utilisés dans les domaines de l'électronique et développement technologique contemporain et les matériaux nanostructures.

Les céramiques sont souvent des oxydes d'élément qui se trouve à la frontière entre les métaux et non-métaux, mais les oxydes des métaux *d* et certains composés de bore et de silicium avec le carbone et l'azote sont des céramiques. La plupart des céramiques sont des isolants électriques, mais certaines sont des semi-conducteurs et d'autres des supra-conducteurs.

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, dans l'électronique, dans le biomédical ou encore en optique (interrupteurs tactiles, amplificateurs pour laser, lentilles optiques, appareils de détection infrarouge).

Nous nous sommes intéressés aux matériaux céramiques pour le domaine de l'optique qui constitue un domaine relativement récent appelé. Les céramiques optiques peuvent être classées selon leurs compositions en deux grandes catégories : les oxydes (MgO, YAG, MgAl₂O₄, Al₂O₃) et les non-oxydes (**ZnS**, ZnSe, CdTe, CdS, MgF₂, CaLa₂S₄, BaLa₂S₄). Nous sommes focalisés sur (non-oxydes) sont des semi-conducteurs.

La technologie actuelle qui traite des nanoparticules, a commencé, de nouvelles possibilités ont ouvert dans divers domaines, par exemple dans les domaines des semi-conducteurs. Les semi-conducteurs sont classés de plusieurs manières. Selon la nature du porteur de courant, on l'appelle semi-conducteurs ioniques, semi-conducteurs élémentaires ou composés 2 basés sur les atomes constitutifs et enfin sous forme amorphe, poly cristallin. Etant donné que différents semi-conducteurs sont constitués d'éléments de différents groupes de tableau périodique, les propriétés varient d'un semi-conducteur à l'autre. Des études et des développements ont été menés sur la synthèse, la modification et l'optimisation des nanostructures.

Actuellement la recherche s'oriente vers l'étude de nouvelles propriétés de ces nanomatériaux. L'élaboration des nanomatériaux sous forme de nano poudre représente un intérêt majeur dans des domaines d'applications très variés.

Les nanoparticules ont des nouvelles propriétés optiques, électroniques, magnétiques, chimiques et structurales qui pourraient trouver de nombreuses applications technologiques. Les nanocristaux à base de semi-conducteurs II-VI sont des candidats performants aux applications Optoélectronique.

Parmi ces matériaux, le sulfure de zinc (**ZnS**) est un semi-conducteur de type **n**, **ZnS**. Il est utilisé dans plusieurs dispositifs d'optique et de photoniques comme la fabrication des diodes émettrices de lumière UV, les dispositifs photovoltaïques. Grâce à ces propriétés nous avons choisi le sulfure de zinc comme matériau d'étude qui existe sous deux formes cristallines: la blende (cubique) et la wurtzite (hexagonale), il a un large gap direct, dont l'énergie 3,5eV pour la structure hexagonale et 3,7eV pour la structure cubique Son indice de réfraction $n=2,35$.

Des études sur la synthèse de poudres de **ZnS** ont été menées pour comprendre la relation entre le traitement et l'amélioration des propriétés des céramiques optiques **ZnS**

L'enjeu principal de ce travail est l'étude de l'effet du dopage sur de **ZnS** Pour améliorer ses propriétés de modification de la micro structure.

Le **ZnS** peut être dopé par L'ajout de dopants comme activateurs dans les poudres céramiques ZnS, tels que les métaux de transition en conséquence, dopé **Mn**, dopé **Cu** et **Mn-Cu**-dopés poudres **ZnS** ont reçu un grand intérêt pour la recherche, la méthode chimie douce a été utilisée pour préparer le **ZnS** dopé et le **ZnS pur**.

Ce mémoire est constitué de 3 chapitres :

❖ Le premier chapitre est dédié à une étude bibliographique. Nous commencerons par introduire les principes généraux céramiques et l'étude des propriétés structurales, morphologique, les poudres sulfure de zinc, étudier l'effet du dopage la synthèse de poudres de **ZnS**.

❖ Le deuxième chapitre : a pour les techniques et les différentes techniques de caractérisation : la diffractométrie de rayons X (**DRX**), La microscopie électronique à balayage (**MEB**) et Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (**FTIR**) Spectromètre à fluorescence rayons X (**XRF**).

❖ Le troisième chapitre: présent l'étude expérimentale et les méthodes d'élaboration des poudres et les différentes étapes avec les résultats et discussions.

Chapitre I

Propriétés des poudres céramiques ZnS

I.1. Introduction :

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 composé ZnS est un matériau semi-conducteur les plus importants et il a été largement étudié ces dernières années [1]. En raison de la large bande interdite (3,7 eV), de la non-toxicité, de la sécurité de l'environnement et de la haute transparence [2] du ZnS ; il peut être utile pour de nombreuses applications dans les dispositifs optoélectroniques, tels que la diode électroluminescente et la diode laser du bleu à Bande, ultraviolette [3] dispositifs à couche minces de fluorescence et d'électrolumine. [4] et matériau de fenêtre de type n dans les cellules solaires [6]. De plus par rapport au CdS, les couches minces de ZnS présentent une meilleure correspondance de réseau avec le CIGS en raison des avantages précédents. Dans ce chapitre, nous présentons une étude sur le céramiques, ses types et ses domaines d'utilisation, puis nous passons à une étude approfondie sur le sulfure de zinc; sa structure cristalline, ses propriétés, ses avantages, ses domaines d'utilisation...

I.2. Généralité sur les céramiques:

I.2.1. Définition :

Le terme céramique vient des grec *keramikos* que signifie terre cuite ou terre à potier. Kingery (1960) a défini la céramique comme un produit solide composé essentiellement de matériaux non métalliques et non organiques obtenus par cuisson, frittage ou calcination tels les poteries, porcelaines, réfractaires, abrasifs, émaux, verres, matériaux magnétique non métallique , matériaux ferroélectrique [6] [7] .

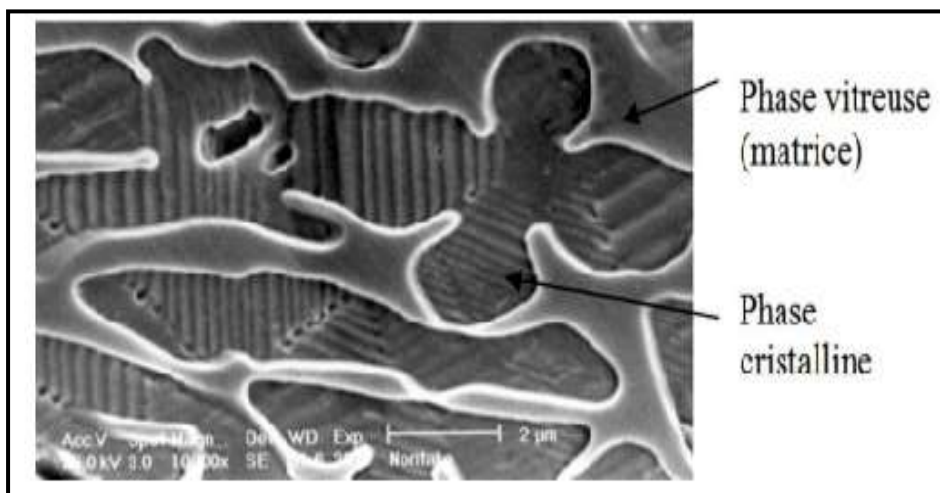


Figure (01): Microphotographie une MEB d'une céramique.

Technologie céramique: Procédé de fabrication consistant à façonner à la forme désirée un objet composé de poudres minérales, puis par cuisson à haute température, à consolider cet objet dont la forme reste conservée.

Matériaux céramique: Matériaux solides artificiels constitués de minéraux anhydres cristallisés, éventuellement associés à une phase vitreuse, formés par synthèse à haute température.

Produit céramique: pièce constitué d'un matériau céramique, obtenu généralement par procédé spécifique [8] (technologie céramique).

I.2.2. Classification des céramiques:**I.2.2.1. Les céramiques traditionnelles:**

Elles sont issues de matières premières naturelles (argiles, feldspath, kaolin,)et généralement mises en œuvre par coulée (barbotine). Les céramiques traditionnelles sont présente dans les nombreux secteurs d'activités tels que les matériaux de construction (briques, tuiles)les sanitaires, le culinaire, le revêtement.[9]

Les minéraux argileux constituent la matière fondamentale de la quasi-totalité des matériaux céramiques. Leurs propriétés spécifiques, et leur nature colloïdale en présence d'eau permet le façonnage du produit céramique dont elles assurent la cohésion des pièces en cru.

I.2.2.2. Les céramiques techniques:

Elles sont obtenues le plus souvent par frittage (trament thermomécaniques qui dans un premier temps, provoque la cohésion de granulés de poudres avec un « aggloméré » préparé par compression à froid, cette ébauche étant ensuite chauffée dans des fours spéciaux) ou électro fusion (les oxydes sont coulés directement dans un moule).

Les céramiques techniques sont présentes dans des secteurs nouveaux et en pleine expansion comme l'électroniques, l'aérospatial l'automobile, le biomédical.

Leurs composés sont essentiellement non silicatés et les matières premières employées sont synthétiques (oxydes, carbures, nitrures,.....) [10, 9,12].

Les principales fonctions des céramiques sont rappelées

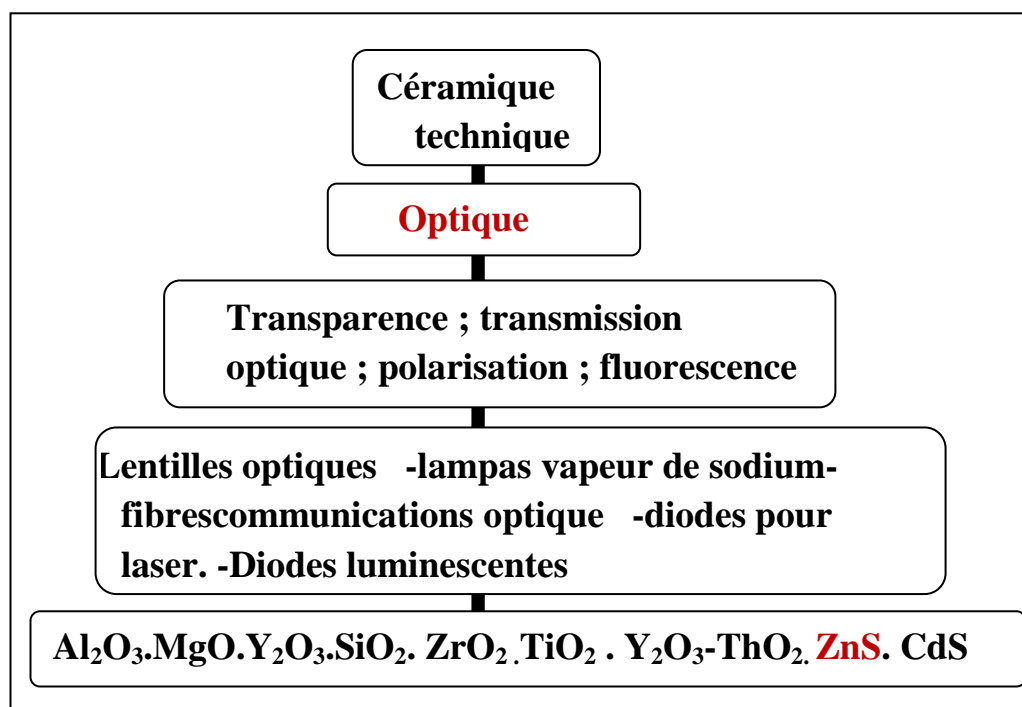


Figure (02) : Classification des céramiques techniques (optiques).

I.2.3.Céramique transparence:

I.2.3.1.Définition:

En physique, la notion de transparence est un peu plus large. Elle décrit le caractère d'un corps à se laisser traverser par un rayonnement électromagnétique et dépend de la longueur d'onde de ce rayonnement. Pour une transparence élevée, le grande partie de la lumière incidente devrait être transmise plutôt que réfléchié ou absorbé matériau est transparent s'il laisse passer la lumière sans atténuation et permet de distinguer nettement.

Matériau transparent : on dit qu'un corps est transparent lorsqu'un faisceau parallèle arrive à le traverser, ce dernier restant constitué des rayons quasi-parallèles. D'une manière simple un matériau est transparent lorsqu'il nous sera possible d'y lire un texte à travers.

Matériau translucide : un matériau sera qualifié de translucide lorsque la diffusion de la lumière au sein du matériau sera dans ce cas plus importante et la transmission optique plus faible. C'est-dire ce matériau ne laisse passer qu'une partie de la lumière. [13]

Matériau opaque : un matériau sera qualifié d’opaque lorsque aucune lumière ne peut traverser, en revanche, une partie de la lumière est diffusée et l’autre partie est absorbée.

I.2.3.2. Types des céramiques transparentes :

- Amorphes (verres)
- Monocristaux
- poly cristaux.

Le tableau suivant en résumé compare les différents matériaux : verres, monocristaux et céramiques poly cristallines, en term de qualité optique, de propriétés mécaniques, d’incorporation du dopant et de propriétés physiques .

Tableau 1 : Tableau récapitulatif comparant les propriétés thermiques, les propriétés mécaniques, les caractéristiques géométriques et les techniques de synthèses de différents types de matériaux (verres, monocristaux et céramiques).

		<i>Monocristaux</i>	<i>Verres</i>	<i>Céramiques</i>
Technique de Synthèse	Mise en œuvre	Difficile	Aisée	Aisée
	production en masse	Difficile	Déjà réalisée	Possible
	Durée	Semaines	Heures	Heures
	Coût	Elevé	Faible	Faible
Caractéristiques Géométriques	Dimensions	Limitées par le Creuset	Limitées par le four	Limitées par le four
	Mise en forme	Difficile	Facile	Facile et variée
Incorporation du Dopant	Taux de Dopage	Faible	Limité	Elevé
	Homogénéité	Mauvaise	Mauvaise	Bonne
Propriétés Physiques	Conductivité Thermique	++	-	++
	Dilatation Thermique	-	+	-
	Ténacité	+	-	+
	Paramètre de choc Thermique	+	-	++

I.2.3.3.Applications des céramiques transparentes:

Les céramiques transparentes en infrarouge peuvent être classées suivant deux grandes catégories, les optiques passives et les optiques actives, qui déterminent leurs applications respectives.

a. Les céramiques passives : sont des matériaux optiques de hautes qualités, laissant passer la Lumière sans modifier sa longueur d'onde. Elles sont en général utilisées en tant qu'optiques Protectrices de dispositifs infrarouges, de blindages sur des véhicules militaires ou sur des gilets pare- Balles, de hublots en aéronautique ou encore de fenêtres de fours hautes température.

b. Les céramiques actives : sont des matériaux optiques dopés par des éléments terres rares ou métaux de transition, pour provoquer une interaction avec le matériau et engendrer une variation notable de la lumière incidente, avec modification de sa longueur d'onde en sortie. Elles sont utilisées tout particulièrement dans le domaine des lasers en tant que milieux amplificateurs pour des applications dans le médical avec les lasers chirurgicaux, dans l'industrie avec l'usinage laser ou encore pour des programmes de recherche de grande ampleur comme le laser mégajoules.

Les matériaux que nous avons choisi d'étudier dans cette thèse offrent des applications potentielles prometteuses comme optiques passives pour la protection des systèmes infrarouges et optiques actives pour l'effet laser. Un descriptif de ces applications est succinctement présenté à la Suite.

I.2.4. Les propriétés des céramiques:

Les céramiques sont des matériaux qui ont généralement les propriétés suivantes:

- Mauvais conducteurs de chaleur
- Mauvais conducteurs d'électricité
- Température de fusion élevée
- Rigidités élevé
- Faible résistance en tension
- Très résistant à la corrosion

Propriétés physiques, thermiques et chimiques des céramiques sont dominées par la nature des liaisons interatomiques **liaisons fortes, iono-covalentes** et leur structure cristalline. Dans certains matériaux **silicates, graphite**, il existe des liaisons faibles de type van der waals. Leur microstructure joue un rôle très important sur leurs propriétés.

Liaisons chimiques : on peut classer les céramiques en deux classes, cristallines ou amorphes :

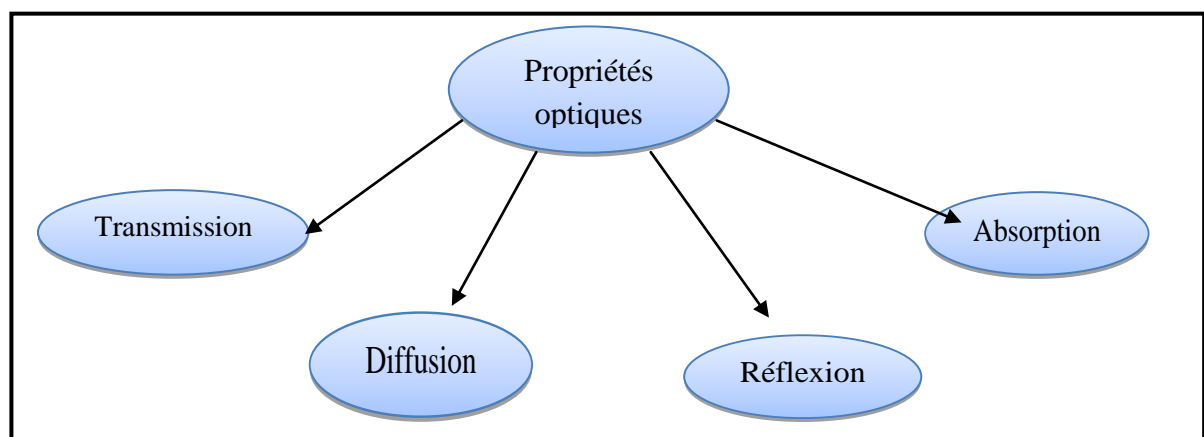
- Céramiques covalentes
- Céramiques ioniques

I.2.5. Céramique optiques :

Les céramiques transparentes sont souvent des céramiques à structure nanométrique, fabriquées à partir de nano poudres de très haute pureté et frittées par des techniques non conventionnelles de frittage. Leur transparence est fortement influencée par la tailles des grains, la présence de la porosité ;de la fissuration et par les joints de grains (nature de la phase inter granulaire, son épaisseur). on dit une céramiques optique lorsqu'elle est apte à remplir une fonction dans ce domaine (transmission, réflexion et réfraction des rayons lumineux).

I.2.5.1. Propriétés optiques :

D'après toutes les définitions précédentes, on constate que les propriétés optiques les plus importantes d'un matériau optique sont la réductance, la transmittance, l'absorption et la diffusion. Lorsque le flux de rayonnement est incident sur une surface d'un objet, plusieurs phénomènes se produisent : la transmission, l'absorption, la réflexion et la diffusion. Ces trois derniers phénomènes induisent une diminution de l'intensité lumineuse après la traversée de l'objet [14]. La somme des intensités transmises (I_T), réfléchi (I_R), diffusée (I_D) et absorbée (I_A) est égale à l'intensité du flux de rayonnement incident sur l'objet (I_0) $I_0 = I_T + I_R + I_D + I_A$



I.2.5.2. Types des céramiques optiques :

Les céramiques optiques peuvent être classés selon leurs compositions chimiques en deux grandes) catégories :

- Les oxydes (Al_2O_3 , $MgAl_2O_4$, MgO , YAG)
- Les non-oxydes (CdTe, $CaLa_2T_4$, S_4ZnSe , CdS, MgF_2 , $BaLa_2S_4$).

Les céramiques optiques non-oxydes présentent une bonne transmission dans l'infrarouge (8-12 μm).Elles sont fabriquées par la méthode CVD(procédé long et complexe).En revanche, les céramiques optiques oxydes sont des matériaux possédant de bonnes propriétés thermomécaniques, elles présentent un large domaine de transmission (U-visible-IR).Elles sont fabriquées par plusieurs méthodes telles que le frittage et le cristallogène.

I.3. Traitements thermiques des céramiques :

Séchage: Eau éliminée au séchage

a) Eau interstitielle ou eau libre:

Qui remplit les espaces libres entre les particules et dans les pores ; son départ à (100-200) C°

Entraîne un retrait

b) Eau d'humidité (eau d'adsorption):

Eau adsorbée par la surface du minéral ; son départ (vers 300 $^\circ C$) ne détruit pas la structure

Cristalline et donne lieu à des phénomènes réversibles

c) Eau zéolithique.

Eau qui reste autour de chaque particule (elle est surtout insérée entre les feuillets des argiles) par l'effet des forces de Vander Waals; son départ ne détruit pas la structure cristalline, donne lieu à des phénomènes réversibles et ne provoque pas de retrait.

I.4. Poudres céramiques :

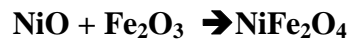
Les paramètres importants des poudres utilisées pour la mise en œuvre des céramiques sont les suivants:

- ❖ le niveau d'impureté (incluant le dopage contrôlé)
- ❖ l'homogénéité
- ❖ la taille des poudres

Les poudres d'oxydes simples sont souvent obtenues par extraction de produits minéraux. L'alumine Al_2O_3 , est fabriquée à partir de bauxite (minéral dont la composition est celle de l'hydroxyde d'aluminium). La magnésie est fabriquée à partir d'oxyde lui-même sous forme de Péri-clase, ou à partir de dolomite, $\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$, ou encore à partir des sels de magnésium contenu dans l'eau de mer. Le Si_3N_4 est obtenu par réaction du silicium pur (Si) avec l'azote entre 1250°C et 1400°C . Le carbure de silicium SiC, est fabriqué par le procédé d'achenson qui consiste à faire réagir du SiO_2 avec du coke (charbon). La plupart des poudres d'oxydes complexes sont préparées par une des méthodes suivantes:

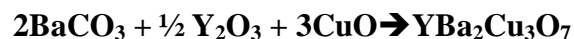
a. Synthèse directe :

Exemple : Céramiques magnétiques (ferrite). La réaction se fait à 900°C à l'état solide par diffusion :



b. Décomposition :

Exemple : supraconducteurs céramiques. La réaction se fait en présence d'oxygène à 800°C :



La décomposition du carbonate $\text{BaCO}_3 \rightarrow \text{BaO} + \text{CO}_2$ rend l'oxyde de baryum fin et réactif.

I.4.1. Taille des poudres:

Plus la poudre est fine, plus elle est réactive. Plus la distribution de la taille de la poudre autour d'une valeur moyenne est étroite et plus la microstructure de la céramique après le frittage est homogène. Le contrôle de la granulométrie se fait par des moyens techniques différents comme des broyeurs à boules, des broyeurs à attrition, des broyeurs à vibration et le tamisage. Une

poudre d'une taille Sou-macaronique se prépare souvent à partir de méthodes chimiques (dissolution et précipitation).

I.5. La Cristallographie :

Le terme Cristallographie du latin Crystallus cristal (objet de cristal, glace, ...), dérivé du grec ancien krystallos glace ; et de graphie écriture. La cristallographie est la science qui se consacre à l'étude des substances cristallines à l'échelle atomique. Les propriétés physico chimiques d'un cristal sont étroitement liées à l'arrangement spatial des atomes dans la Matière. L'état cristallin est défini par un caractère périodique et ordonné à l'échelle atomique Ou moléculaire.

I.5.1. La Définition d'un cristal :

Un cristal est un solide polyédrique, à structure régulière et périodique, formé d'un ensemble ordonné d'un grand nombre d'atomes ,de molécules ou d'ions .un cristal est constitué d'un assemblage périodique de particules .Il peut être décrit par translation suivant les trois directions de référence d'une entité de base qu'on appelé la maille .La description du cristal nécessite la connaissance du réseau et celle du motif. Il existe deux types de solides cristallisés :

-Les cristaux moléculaires -Les cristaux macromoléculaires

Les cristaux moléculaires sont formés par des empilements réguliers de molécules ; c'est le cas par exemple de diode I_2 , du dioxyde de carbone CO_2 , de l'eau H_2O .

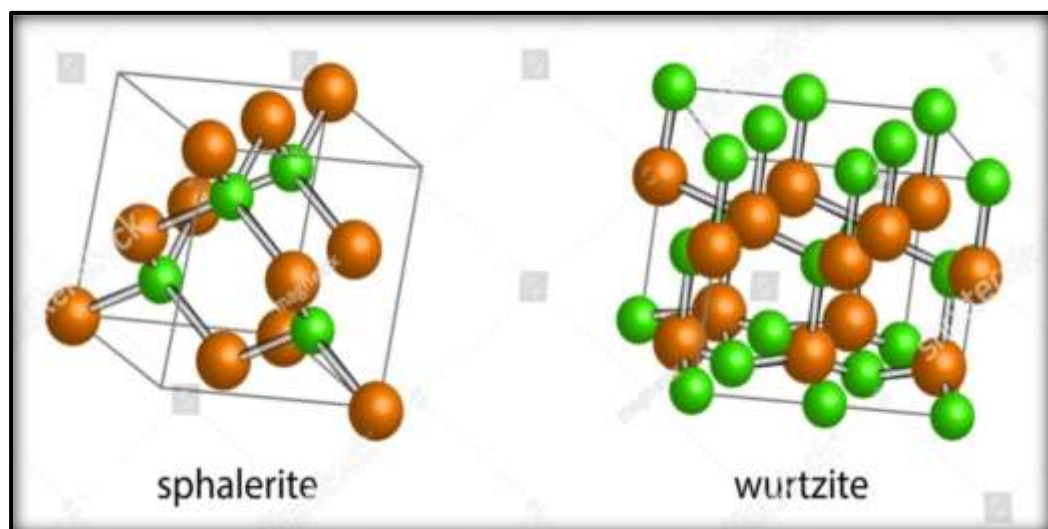


Figure (03): La structure cristalline blende et wurtzite

Dans les cristaux macromoléculaires, la notion de molécule en tant qu'entité chimique indépendante est remplacée par le cristal qui constitue ainsi une molécule.

On classe parmi les cristaux macromoléculaires :

- Les cristaux ioniques (NaCl, CsCl, CaF₂.....)
- Les cristaux covalents (carbone à l'état graphite et diamant, Si, Ge.....)
- Les cristaux métalliques (Na, Fe, Cu.....)

I.5.2. La Structure cristalline:

Suivant les conditions dans lesquelles elle s'est formée, la matière condensée peut prendre deux états solides différents: état **cristallin** ou état **amorphe**. La principale différence entre eux se situe au niveau de la structure du matériau. En effet, tandis que les atomes de la cellule cristalline sont très organisés, formant un réseau homogène, ceux de la cellule **amorphe** sont disposés d'une manière aléatoire dans la structure, formant ainsi un réseau hétérogène ou désordonné. En outre, les solides cristallisés peuvent former des **Monocristaux** ou des **polycristaux**. La différence entre ces deux formes réside, essentiellement, sur la taille des cristaux de l'intérieur de chacune de ses structures qui génère à son tour, des caractéristiques électriques différentes, lorsqu'ils sont exposés à lumière,

I.6. Le sulfure de zinc :

I.6.1. Historique :

Le sulfure de zinc a été étudié dans les années 70 avant d'être délaissé en microélectronique. L'étude et la croissance de ce matériau reviennent en force depuis ces deux dernières années en raison des propriétés fondamentales attractives, des progrès techniques réalisés en matière de synthèse et d'épitaxie de films minces et des premiers résultats indiquant la possibilité de convertir la conductivité de ce semi-conducteur du type vers le Type **p**.

Le sulfure de zinc est un semi-conducteur de large gap par conséquent, transparent. Il 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 [15], et filtre diélectrique en raison de son transmission élevée dans la gamme visible [16]. Le ZnS peut également trouver son application en optoélectronique ; comme

matériel principal pour les diodes luminescentes ; les tubes des rayons cathodiques [17 ,21] et l'électro luminescence.

La forte réponse non linéaire des nanoparticules et le déplacement vers le bleu de la bande interdite de CdS dans des échantillons de verre ont été signalés pour la première fois au début des années 1980. Les propriétés quantiques améliorées ont été confirmées par l'étude d'autres nanoparticules semi-conducteurs de **ZnS** , PbS ,ZnSe et CdSe .Des nanoparticules métalliques ont également été symétrisées en vue de préparer de meilleurs catalyseurs plusieurs nano phosphores ont été synthétisés principalement sous forme de films en utilisant différentes techniques .

Les nanoparticules semi-conducteurs également appelées clusters ont été synthétisées il y a longtemps sous forme de suspensions colloïdales et étudiées pour leurs propriétés électroniques et optiques depuis le début des 1980. Il s'agissait principalement de sulfures et de séléniures Zn, Cd, Pb, et coll. en 1994 .Ils synthétisé des nano cristaux de sulfure de zinc dopés au manganèse. Suite aux résultats encourageants de bhâgavata . Sur les nano phosphore **ZnS** dopé **Mn** khosravi et all a rapporté la synthèse de nanoparticules de **ZnS** dopées au manganèse par voie aqueuse. [21]

I.6.2.Sulfure binaire ZnS :

I.6.2.1. Etat naturel :

Le sulfure de zinc, à l'état naturel, cristallise le plus souvent dans le système **cubique** ; il est alors appelé **s blende**. Sa couleur est très variable : ZnS pur est généralement jaunâtre mais sa couleur, suivant la teneur impure, peut être observée dans des roches formées sous haute température; celle-ci cristallise dans le système **hexagonal** et est appelé **Wurtzite**.

I.6.3. Propriétés physico-chimiques:

I.6.3.1. Propriétés physiques:

Tableau (02) :Fiche technique de quelques propriétés physique et chimique.

Nom	Sulfure de zinc
Apparence	<i>Cristaux tolérèrent blanc au poudre blanc</i>
Formule moléculaire	<i>ZnS</i>
État physique	<i>Solide cristallisé</i>
Masse moléculaire	<i>97.475g/mol</i>
Densité relative	<i>Eau=1)=4,090g</i>
Point de sublimation	<i>2100K</i>
Solubilité dans l'eau	<i>Nulle</i>
L'évaporation a 20c°	<i>Est négligeable</i>
Stabilité des produits et réactivité	<i>Ce produit et stable</i>
Point de fusion	<i>Change 1973K. 2103K</i>

I.6.3.2. Données cristallographiques:

Empilement cubique à faces centrées formé par les atomes de soufre, les atomes de zinc occupant la moitié des sites tétraédriques. Chaque **Zn** est entouré par quatre **S** formant un tétraèdre. De même, La wurtzite, variété hexagonale du sulfure de zinc, de groupe d'espace P6₃mc, est stable à basse température. Cette structure est basée sur un empilement hexagonal compact d'atomes de **S**, La structure cubique de la sphalérite, de groupe d'espace F43m, est basée sur un Chaque **S** est tétracorde à quatre **Zn** situés aux sommets d'un tétraèdre. Des températures supérieures à 1020°C. Toutefois, on la trouve parfois sous forme métastable à les atomes de **Zn** occupant la moitié des sites tétraédriques de cette structure hexagonale. On peut.

I.6.3.2.1. La structure blende (cubique):

Dans cette structure, la maille de bravais contient quatre atomes de Zn^{2+} dans les coordonnées : $(0,0,0)$; $(0,1/2,1/2)$; $(1/2,0,1/2)$; $(1/2,1/2,0)$ et quatre atomes de S^{2-} dans les positions : $(1/4,1/4,1/4)$; $(1/4,3/4,3/4)$; $(3/4,1/4,3/4)$; $(3/4,3/4,1/4)$.

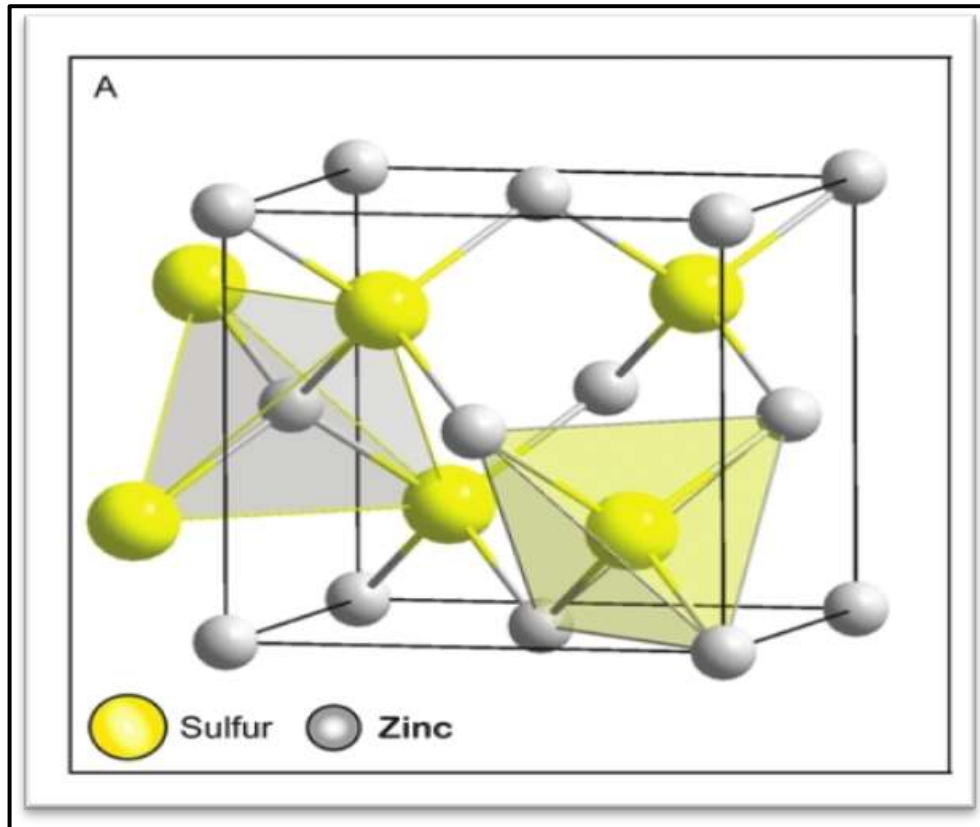
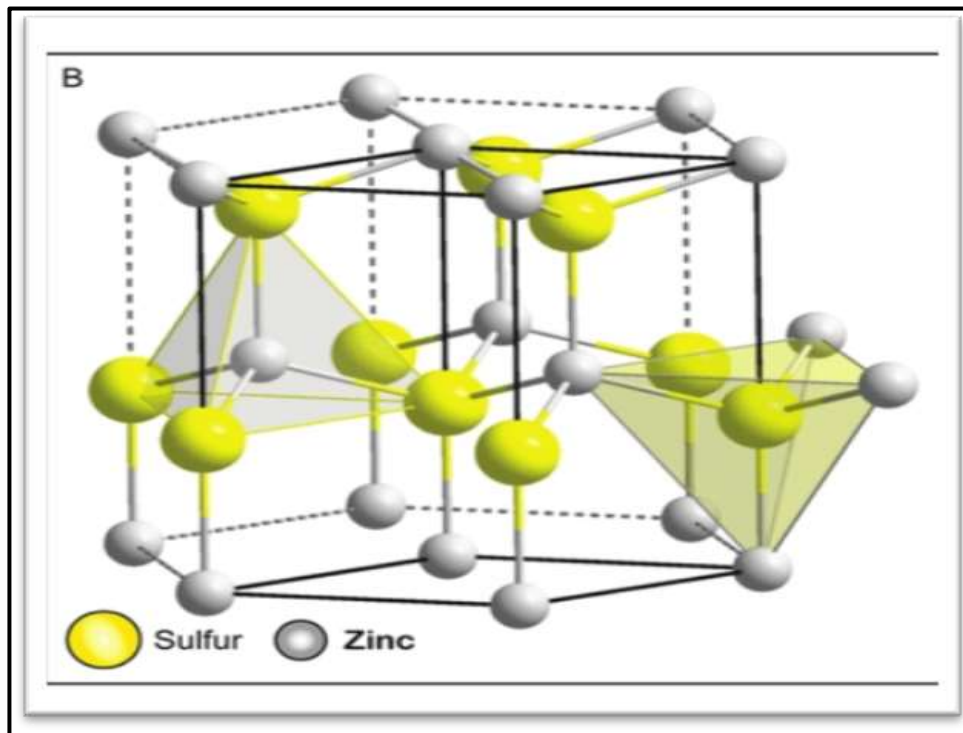


Figure (04): La structure ZnS blende.

I.6.3.2.2. La structure Wurtzite: (Hexagonal) :

Dans la Wurtzite hexagonale chaque maille élémentaire comporte deux molécules de ZnS, les atomes de Zn^{2+} occupent les positions : $(0,0,3/8)$; $(2/3,1/3,7/8)$ et pour les atomes de S^{2-} , $(0,0,0)$, $(2/3,1/3,1/2)$ si on considère l'origine sur l'anion (S^{2-}) et l'atome de Zn^{2+} est lié aux quatre atomes de S^{2-} disposés aux sommets d'un tétraèdre.



Figure(05):structure ZnS Wurtzite.

Tableau (03):caractéristique des structures blende et wurtzite.

Structure	Blende	Wurtzite
Motif formulaire	ZnS	ZnS $Z'=2$
Motif périodique	ZnS $Z=4$	Zn^2S^2 $Z=1$
Groupe spatial	F43m	P6 ₃ mc
Densité massique	$P = 4,10 \text{ g.cm}^{-3}$	$\rho = 3,98 \text{ g.cm}^{-3}$
Compacité	$t = 0,702$	$t = 0,702$
Maile et mode de réseau	Cubique FC, $a = 5.409 \text{ \AA}$	HC, $a=b= 3,811\text{\AA}$, $c = 6,234 \text{ \AA}$
Indice et coordinance	$[Zn^{2+}] = 4$, $[S^{2-}] = 4$	$[Zn^{2+}] = 4$, $[S^{2-}] = 4$
Distance d'équilibre	$D_{C-C} = R_c + R_a = (\sqrt{3}/4) a$ $(r_{Zn^{2+}} = 0.74 \text{ \AA}$, $r_{S^{2-}} = 1.84 \text{ \AA})$	$D_{C-C} = R_c + R_a = (3/8) c$ $(r_{Zn^{2+}} = 0,74\text{\AA}$, $r_{S^{2-}} = 1$

I.6.3.3. Etats allotropiques:

La forme stable du sulfure de zinc à basse température est la blende (ou β -ZnS) qui Wurtzite (ou α ZnS) Qui cristallise dans le système hexagonal compact. La température de Transformation de phase est de 1020°C. Bien que la blende et la Wurtzite soient les principales Variétés cristallines du sulfure de zinc, de nombreux poly types complexes découlent de celles-ci. [23,24]

I.6.3.4. Les propriétés optiques :

La transparence optique du ZnS dans les régions visibles du spectre solaire est une conséquence de son large gap ($E_g=3,65\text{eV}$) le seul fondamental d'absorption de ZnS se situant dans l'ultraviolet .ZnS est quelques absorption qui commencent entre 400 et 440nm ceci est du aux déviations de la stœchiométrie.

La forme des spectres d'absorption intrinsèque peut être observée seulement sur les couches minces à cause de leur grand coefficient d'absorption [25]. Le sulfure de zinc est un matériaux à gap direct [26]. Il y a une certaine anomalie dans la littérature concernant l'énergie du gap ; vamage et yshokawa réclament que le gap d'énergie à la température ambiante de ZnS est de 3,6 eV ,tandis qu'une bande de valence à la transition de niveau de donneur à 3,3 eV .Expliquer le fait que une plus petite valeur (3,4) est souvent rapporté .ainsi le gap à la température ambiante de ZnS Peut être placée dans la gamme (3,6 à 3,7) eV.[27]

L'indice de réfraction de rang 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.6.3.4.1. La donnée optique :

Les composés cristallisant dans un système cubique ,ou la symétrie est la plus élevée optiquement isotropes; ils possèdent un indice de réfraction unique .A l'inverse ,les système anisotropes sont caractérisés par deux ou trois indices .les cristaux ayant une structure hexagonal ,rhomboédrique ou tétragonale possèdent deux indices de réfraction ,conventionnellement notés n_0 et n_e pour indice ordinaire et indice extraordinaire .Les cristaux ayant une structure orthorhombique ,monoclinique ou triclinique possèdent trois indices de réfraction notés n_x , n_y et n_z .[28]

Le tableau suivant les valeurs des indices de réfraction de ZnS déterminées pour différentes longueurs d'onde à température ambiante). [29 ,30]

Tableau(4) : Indice de réfraction des structures blende et wurtzite de **ZnS** à différentes longueurs d'onde

Composé	Structure	Indice de réfraction à la longueur d'onde λ				
		Λ	589 nm	750 nm	1 μm	2 μm
ZnS	Blende	N	2,3691	2,3232	2,2932	2,2633
ZnS	Wurtzite	n_0	2,372	2.331	2,303	2,26
		n_e	2,368	2.327	2,301	-

I.6.3.5. Les propriétés électriques:

Le **ZnS** en générale est un semi-conducteur extrinsèque de type **n** [31] qui est caractérisé par la forte concentration en électron qui est la conséquence de la grande conductivité des couches de sulfure pures. La forte concentration en électrons est attribuée à la déviation par rapport à la stœchiométrie (ou défaut chimique dans la Structure). La déviation à la stœchiométrie peut être due aux vacances d'anions ou à un excès de cations en position interstitielle [32].

I.6.3.6. Les Propriétés catalytiques :

Le développement rapide de l'industrie des textiles et pharmaceutique a provoqué de Conséquences fatales sur l'environnement. Des résidus de ces industries à titre d'exemple des Colorants sont accumulés dans la nature, et leurs dégradations totales peuvent prendre des années dans les conditions naturelles.

De ce fait, plusieurs technologies ont été développées dont l'objectif est de décontaminer et catalyser la réaction de la dégradation de ces polluants.

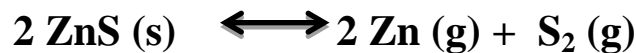
Parmi ceux, la photo catalyse via un matériau semi-conducteur à savoir **ZnS**, ZnO et TiO₂, activé par une source lumineuse. En effet, l'exposition d'un nanomatériau semi-conducteur par un rayonnement lumineux supérieure ou égale son énergie de gap, provoque un passage des électrons de la bande de valence à la bande de conduction, créant ainsi des paires électron/trou (e^-/h^+). En suspension aqueuse, ces paires piégés par l'oxygène moléculaire O₂ et la molécule d'eau H₂O a la surface du matériau, peuvent conduire à la génération des espèces réactives de

l'oxygène (ERO), à titre d'exemple : les radicaux hydroxyle OH et super-oxyde de O₂ respirables de la dégradation des polluants organiques.

Le ZnS est un candidat potentiel à la photocatalyse grâce à ces propriétés physicochimiques intrinsèques. Le tableau ci-dessous résume quelques polluants décontaminés par le processus de la photocatalyse en utilisant le ZnS comme catalyseur.

I.6.3.7. Propriétés thermodynamiques de ZnS:

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 :



La constante d'équilibre de cette réaction K_p s'écrit :

$$K_p = P^2 \text{Zn} \cdot P_{\text{S}_2}$$

Cette constante d'équilibre est reliée à l'énergie libre par :

$$K_p = \exp(-\Delta G^\circ / RT) \text{ où } \Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ$$

H et S° sont donnés expérimentalement par :

$$-\Delta H^\circ (298^\circ\text{C}) \text{ de Zn S } (\beta) = 48.5 \text{ Kcal/mol}$$

$$-\Delta H^\circ (298^\circ\text{C}) \text{ de Zn S } (\alpha) = 45.3 \text{ Kcal/mol}$$

$$-\Delta S^\circ (298^\circ\text{C}) \text{ de Zn S } (\alpha) = 13.8 \text{ Kcal/mol. [1]}$$

I.6.4. Les avantages principaux de ZnS :

- Non toxique pour l'environnement.
- Bonne stabilité thermique.
- Haute mobilité électronique

- Le gap du ZnS est plus large ce qui permet au photon d'énergie plus élevée d'être transmis et augmente l'absorption. De la lumière au niveau de la couche absorbante.
- Une énergie de liaison d'action relativement élevée (34 meV).
- Haute constante diélectrique.
- Indice de réfraction élevé (2,35 meV).
- La stabilité de cristal (module de cisaillement très grande par rapport aux ZnSe et GaAs).

Produit un meilleur accord de réseau avec des absorbants ayant des bande d'énergie des la gamme. (1.3-1,5 eV).[33,34]

I.6.5. Les applications de ZnS:

Le sulfure de zinc (ZnS) est un premier semi-conducteur. Découvert. Il a toujours montré de remarquable propriétés fondamentales polyvalents, et une promesse pour de nouvelles applications y compris des diodes électroluminescentes (LED). L'électroluminescence. Ecrans plats, fenêtre infrarouge capteurs, lasers.....ect.

Certaines propriétés se rapportent à ZnS sont uniques et avantageuses par rapport à ZnS. Pour en nommer quelques-uns. ZnS est une plus grande largeur de bande interdite 3,72 eV et 3.77 et pour le ZnS (blende) et (Wurtzite) respectivement.

Les nanostructures jouent un rôle clé sur le développement des cellules solaire photovoltaïques. ala fabrication des diodes émettrices de lumière UV et les dispositifs Photovoltaïque ,Photonique, Optique, Photo catalyseur, Tube cathodique Filtres optiques, Photo luminescence, Electro luminescent, Comme réflecteur, Produits phosphorescents.....ect. [35,36]

I.7.1. Dopage:

Afin d'améliorer la conductivité des matériaux, le nombre de porteurs de charges Est augmenté par le dopage. Selon le matériau ou le type de dopant, le dopage peut être de substitution, de vacances ou d'implantations interstitielles. Dépendant de la valence Des dopants, accepteurs ou donneurs, le dopage induira une conductivité de type n ou p. [37]

Le choix de dopant est régit par le type d'application recherchée. Certains sont destinés à améliorer les propriétés optiques et la structure. Comme le manganèse, couvrir.

nous avons utilisé par le dopage le manganèse (Mn) et le cuivre (Cu) puisque dans le proche dans le tableau périodique.

I.7.1. Dopage de type n:

Si l'atome dopant appartient à la colonne suivante que l'atome qu'il remplace, il possède un électron supplémentaire par rapport à l'atome initial. Les liaisons covalentes initiales sont restaurées, mais un des électrons n'est pas utilisé dans ces Liaisons. Il est donc sur un état libre du système. L'atome inséré est dit donneur (d'électron). C'est un dopage de type **n** [41].

I.7.2. Dopage de type p:

Si l'atome dopant appartient à la colonne précédente que l'atome qu'il remplace, il manque alors un électron périphérique pour rétablir l'ensemble des liaisons covalentes Initiales. Il apparaît alors une carence en électron, autrement dit un trou. L'atome inséré Est dit accepteur (d'électron), car il est capable de recevoir un électron supplémentaire, Provenant de la bande de valence de l'atome initiale. C'est un dopage de type **P** [41].

I.7.2.Application optiques des poudres ZnS et ZnS dopés :

Nous sommes intéressés aux matériaux céramiques pour le domaine de l'optique qui constitue un domaine relativement récent. Les céramiques transparentes trouvent aujourd'hui leur place dans le domaine militaire pour la fabrication de dômes de missiles infrarouges et pour les blindages transparents. Un marché en croissance existe également à l'heure actuelle pour la fabrication de lasers de puissance qui nécessitent des matériaux robustes pouvant dissiper la chaleur très rapidement et pouvant contenir une quantité importante de dopants (terres rares ou métaux de transition). Sur ce dernier point notamment, les céramiques ont un avantage non négligeable par rapport aux verres et aux monocristaux. [42]

I.7.3.Dopage de ZnS avec des métaux :

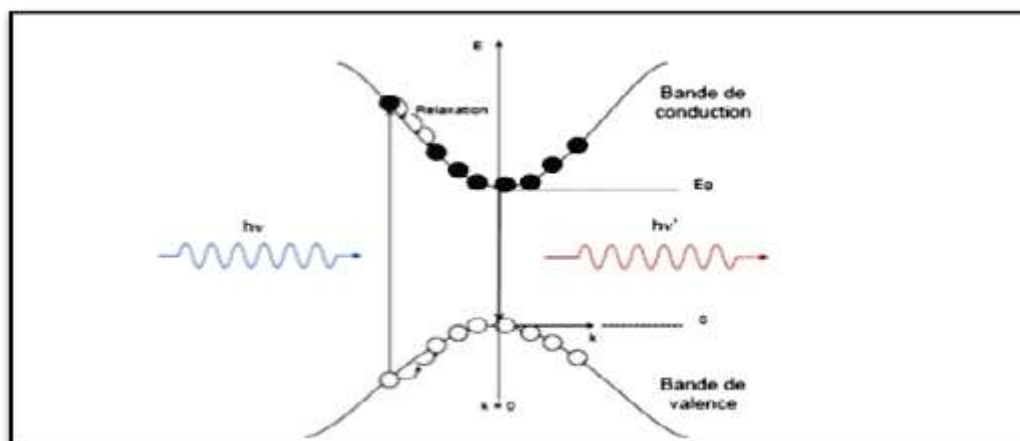
Leur dopage avec des métaux de terres rares tels que (Cu^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Eu^{2+} , Sm^{3+} , Tb^{3+} et Er^{3+}) induit des émissions différentes dans le visible. Les nanomatériaux **ZnS** dopé avec des ions Mn^{2+} Et Cu^{2+} ont des rendements quantiques efficaces et une forte intensité lumineuse. Plusieurs travaux ont montré une photoluminescence intense pour le composé ZnS dopé, Synthétisé par voies chimiques. L'intensité est liée essentiellement à la quantité importante de

Matière qu'on peut préparer par ces techniques. La structure de bande de semi-conducteurs change avec la diminution de la taille des particules. Par conséquent, la présente étude vise à caractériser Les réponses optiques des ZnS non dopé et dopé sous forme nanométrique. [43]

I.8. Caractérisation optique des nano-cristaux ZnS :

I.8.1. Photoluminescence:

Lorsqu'un matériau semi-conducteur (massif et sans défaut) absorbe un photon d'énergie supérieure à la valeur de son énergie de gap, il y a création d'une paire électron trou. Cette paire électron-trou se recombine ensuite au niveau du gap par émission spontanée (PL), c'est-à-dire avec émission d'un photon d'énergie égale à l'énergie de gap (moins L'énergie de l'exciton, déplacement de Stokes). La figure (06) présente un schéma simplifié Du processus de photoluminescence dans un semi-conducteur à gap direct. Par contre dans un Semi-conducteur à gap indirect, comme c'est le cas du silicium, le processus est assisté par des Phonons et l'efficacité de la photoluminescence est très faible.



Figure(06) : Processus de photoluminescence dans un semi-conducteur à gap Direct.

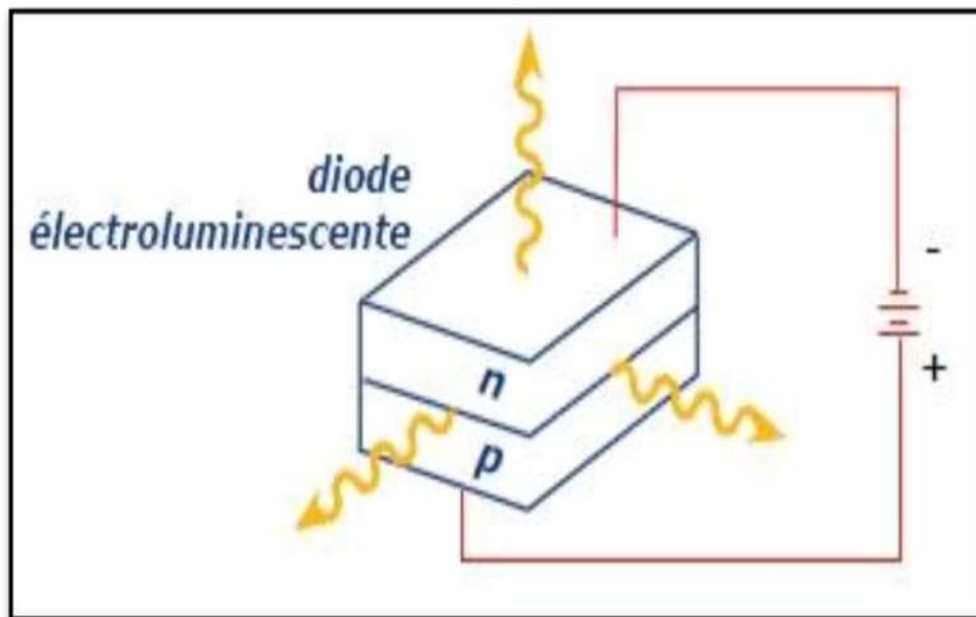
I.8.2. Diodes électroluminescentes:

A l'inverse de la cellule solaire, le principe de la diode électroluminescente (LED) consiste à convertir l'énergie électrique en énergie lumineuse. Comme le nitrure de gallium et grâce à sa large bande interdite (3,67 eV), le sulfure de zinc trouve également sa place dans la réalisation de diodes Électroluminescentes émettant en particulier dans le bleu. [44,45, 46].

Ces deux matériaux ont des propriétés similaires, mais le ZnS a quelques avantages par rapport au GaN. On peut citer par exemple sa grande énergie de liaison de l'exciton (60 meV contre 21

meV pour le GaN), lui conférant potentiellement de bonnes capacités d'émission lumineuse à température ambiante.

Cependant, contrairement au GaN, le ZnS présente des difficultés pour la réalisation de couches stables de type p, qui sont nécessaires à la réalisation des LED. Ainsi les études portent actuellement sur des hétéro structures ZnS/GaN pour profiter des avantages du ZnS et un GaN.



Figure(07) : schéma de Diodes électroluminescentes.

I.9. Céramiques Infrarouges pour l'optique :

I.9.1.Généralités :

Combinant à la fois les avantages des verres et des monocristaux, les céramiques transparentes elles trouvent aujourd'hui leur place dans le domaine militaire pour la protection de dispositifs infrarouges et les blindages transparents. Au niveau industriel, les céramiques transparentes peuvent, être utilisées comme hublots réfractaires pour fours à haute température, ainsi que pour des protections optiques, ou encore en horlogerie (verres de montres) et bijouterie (bijoux, décorations).

Un marché en pleine croissance existe également à l'heure actuelle pour des matériaux utilisés en tant que milieu amplificateur pour lasers de puissance. Cette application nécessite des matériaux

robustes pouvant dissiper la chaleur très rapidement et pouvant contenir une quantité importante de dopants (terres rares ou métaux de transition). Sur ce dernier point, les céramiques constituent une alternative très intéressante aux monocristaux et aux verres. En effet, au sein d'une céramique, le dopage est plus homogène et peut atteindre des concentrations plus élevées que dans les monocristaux et les verres. De plus les céramiques peuvent être élaborées par un procédé de synthèse relativement simple sous forme de grandes pièces complexes, tout en conservant une homogénéité chimique et des propriétés mécaniques élevées (hautes résistances aux chocs thermiques et une bonne résistance aux fractures). Enfin par rapport aux verres, les céramiques présentent de meilleures performances de conductivité thermique et de ténacité. [47][50]

I.10. Historique (matériaux pour la fenêtre 8-14 μm):

I.10.1. Sulfure de zinc (ZnS) :

L'utilisation du sulfure de zinc comme matériau pour céramiques optiques est connue depuis les années 1950 en raison de son potentiel d'application en optique infrarouge. A l'époque, les premières céramiques transparentes de ZnS étaient élaborées par la technique du "hot pressing" dans l'équipe dirigée par William Pearson à Eastman Kodak Hawk- Eye Works (Rochester, NY).

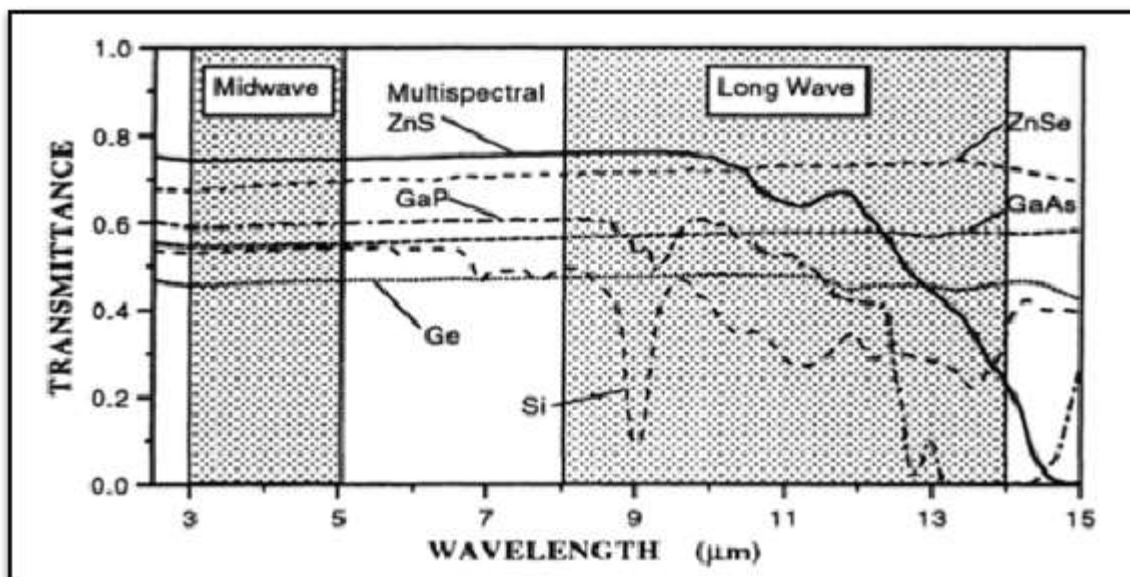
Ce travail aboutit, dans les années 1960, à la commercialisation d'une série de matériaux incluant le ZnS.

Cette technique a été ensuite remplacée par la méthode de dépôt en phase vapeur également appelé Chemical Vapor Deposition (CVD), qui permet la fabrication de céramiques de grandes dimensions avec de meilleures propriétés optiques. Ainsi, dans les années 1970 et jusqu'au début des années 1980, l'équipe de recherche de la société Raytheon (Waltham, MA), dirigée par (James Papis) et subventionnée par l'Air Force, a produit deux matériaux ZnS très performants, standard Grade et el mental. Le Standard Grade est obtenu à partir de l'élément zinc (sous forme vapeur) et d'hydrogène sulfuré, alors que l'el mental s'obtient à partir des éléments zinc et soufre. Ces deux produits possèdent une très bonne transmission en infrarouge entre 7 et 10 μm , mais une mauvaise transmission dans le visible du fait de la présence concomitante de la phase cubique et de la phase hexagonale du sulfure de zinc qui provoque de la diffusion par biréfringence aux faibles longueurs d'onde. De plus, une forte bande d'absorption à 6 μm due à

la présence d'hydrure de zinc (ZnH_2) provoquée par des lacunes de soufre entraîne une coloration dans le visible (allant de jaune à Rouge), ainsi que des pertes optiques.

Dans le but de palier à ces défauts, Chuck Gillingham de l'équipe de Raytheon trouva en 1980 le moyen d'améliorer le Standard Grade en réalisant un traitement supplémentaire par Hot

Isostatique Pressing (HIP). Ce post traitement par HIP est effectué à des températures inférieures mais proches de la transition de phase (1020°C), afin de convertir la phase hexagonale en phase cubique, de rétablir la stœchiométrie Zn : S, d'éliminer l'hydrure de zinc et donc de gagner en transmission dans le visible et le lointain infrarouge. Le matériau obtenu par CVD Suivi d'un post traitement HIP, plus transparent que les précédents, fut nommé Multi spectral et produit à grande échelle. Cependant, il est à noter que le traitement thermique par HIP provoque une augmentation de la taille des grains qui se traduit par une légère dégradation des propriétés mécaniques. Du fait de ses excellentes propriétés optiques et de ses propriétés physiques relativement bonnes, ce matériau est actuellement considéré comme le meilleur du marché pour la Fenêtre 8- 12 μm [51,52, 53].



Figure(08): Matériaux potentiels de fenêtre infrarouge pour applications en extérieur.

L'épaisseur des échantillons est de : 5,2 mm pour ZnS.

I.11. Optiques passives externes pour la protection des systèmes infrarouges:

Les céramiques passives utilisées dans le domaine de la détection infrarouge permettent de protéger un dispositif captant les rayonnements infrarouges émis par des corps chauds. En effet, tout corps ayant une température supérieure au zéro absolu (-273 C° ou 0 K) émet un rayonnement Infrarouge détectable. La longueur d'onde d'émission maximale dépend de la température du corps émetteur. Un tel dispositif permet d'observer un corps et de déterminer sa température à distance. Les caméras infrarouges qui utilisent ce principe sont par exemple utilisées sur des voitures pour la vision nocturne, par les pompiers pour déterminer l'emplacement d'une victime au sein d'un bâtiment en feu, pour déterminer la température

D'un contenu liquide ou solide à travers une citerne métallique ou encore pour guider des missiles en plein vol. Dans ce cas précis des systèmes de guidage de missiles, les capteurs infrarouges sont protégés par des céramiques répondant à un cahier des charges très strict. En effet, les céramiques déployées sur ces missiles doivent transmettre la lumière infrarouge tout en protégeant le capteur de l'environnement extérieur qui les expose à de multiples agressions, comme par exemple à l'érosion par des particules fines (pluie, sable, poussière) ou à des échauffements par frottement dans l'air, qui peuvent entraîner des dégradations et des dommages éventuels. C'est pourquoi très peu de matériaux céramiques répondent à ces critères. Parmi les matériaux céramiques présentant un potentiel important d'utilisation dans l'infrarouge lointain et une bonne robustesse, figure le sulfure de zinc qui a été le matériau d'étude de référence, mais nous sommes également intéressés au sulfure ternaire CaLa_2S_4 qui présente de bonnes potentialités. Par rapport à ZnS , CaLa_2S_4 possède des propriétés thermiques globalement un peu moins bonnes ; il présente cependant une plus grande fenêtre de transmission dans l'infrarouge lointain (jusqu'à $14\ \mu\text{m}$) et de meilleures propriétés mécaniques (dureté, ténacité).

I.12. Céramiques infrarouges pour l'optique active :**I.12.1. Histoire du laser:**

Albert Einstein réalise en 1917 que trois types d'interactions existent entre la lumière et la matière de :

- ✓ L'absorption la lumière par la matière
- ✓ l'émission spontanée de la lumière par la matière excitée
- ✓ l'émission stimulée (à la base du fonctionnement des lasers)

Au cours de la seconde guerre mondiale, les Etats-Unis travaillèrent sur la mise au point de Radar (acronyme de Radio Detecting And Ranging) de précision pour des applications en détection et télémétrie radio. Dans ce but, Charles Townes (Bell Laboratories, US) tenta de construire des émetteurs de micro-ondes à plus haute fréquence (24 GHz) que ceux utilisés à l'époque [54]. C'est en 1947, alors qu'il travaillait pour l'Université de Columbia qu'il se rendit compte de la nécessité de Posséder une nouvelle source de micro-ondes afin de pouvoir faire des études spectroscopiques plus Poussées de molécules.

Dans les anées qui suivirent, les travaux furent orientés vers les techniques d'amplification Stimulée employées dans la région des micro-ondes, les MASER ou « Microwave Amplification by Stimulated Emission of Radiation », pour des applications en tant qu'amplificateurs sensibles pour les Receveurs de micro-ondes.

Le premier maser fut construit en 1954 par C. Townes (avec ses étudiants J. P. Gordon et H.J. Zeiger). Celui-ci utilisa l'inversion de population entre deux niveaux d'énergies moléculaires de l'ammoniac pour amplifier les radiations à une longueur d'onde de 1,25 cm. L'idée novatrice fut de placer le milieu amplificateur dans une cavité résonante pour obtenir une oscillation même de faible gain, le point fondamental étant que le gain par émission stimulée devait être suffisant pour compenser les pertes de la cavité. En parallèle, les soviétiques N.G. Basov et A.M. prokhorov menèrent des activités de recherches sur la fabrication d'un maser. au cours des années qui suivirent, de nombreux masers furent fabriqués. Tous fonctionnant dans le domaine des micro-ondes, le pas vers le domaine de la lumière visible et de ses courtes longueurs d'onde semblait infranchissable.

Les chercheurs entrevoyaient les possibilités d'un maser optique mais non sa conception et sa fabrication . Le problème majeur était de trouver le moyen de produire et d'entretenir un phénomène stimulé et d'amplification lumineuse pour faire fonctionner un laser. Pour cela, il fallut trouver le moyen de maintenir une majorité d'atomes à l'état excité grâce à un mécanisme de pompage électrique, chimique ou optique. En 1950, A. Kastler et J. Brossel avaient mis en évidence le phénomène de pompage optique mais c'est en 1956 que N. Bloembergen proposa un pompage optique à trois niveaux. Cela aboutit à l'utilisation d'un pompage optique utilisant des cristaux de Rubis. En 1958, A. Schawlow et C. Townes proposèrent une extension au principe du maser pour des émissions dans l'infrarouge et le visible avec l'utilisation d'un résonateur optique de Fabry-Pérot. Cependant, ils ne réussirent pas à trouver le matériau adapté ou les moyens de l'exciter pour atteindre une population suffisante de l'état excité.

Ceci fut accompli par Theodore Maiman en mai 1960 lorsqu'il fabriqua le premier laser à solide impulsif constitué d'un rubis rose (cristal d'alumine ou corindon, Al_2O_3) artificiel cylindrique dopé avec 0,05% environ d'ions chrome Cr^{3+} et pompé optiquement par une lampe flash hélicoïdale l'entourant.

Les extrémités des faces du rubis étaient recouvertes d'une couche d'argent afin que la lumière monochromatique ainsi piégée dans le milieu actif puisse être amplifiée à chaque réflexion avant de s'en échapper par un minuscule orifice. Un faisceau d'énergie monochromatique cohérent, concentré et rectiligne fut obtenu à une Longueur d'onde de 694 nm

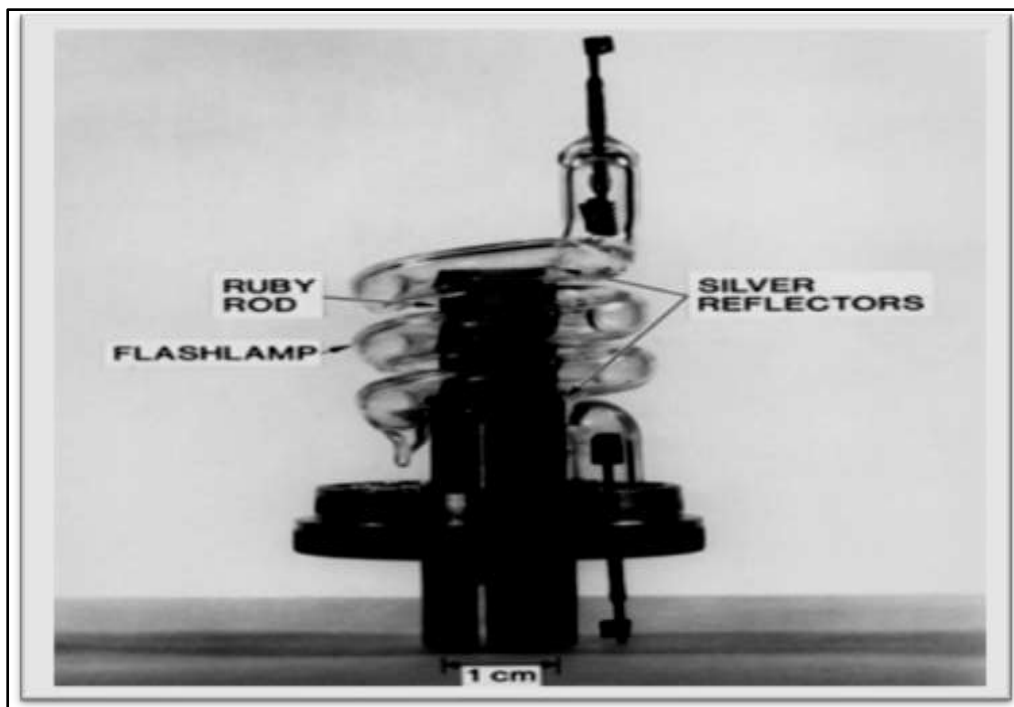


Figure (09): réalisé par Maiman à 'Hughes Research Laboratories.

I.12.2. Développements d'autres types de lasers:

- En 1961, A. Javan (élève de C. Townes) construit le premier laser à gaz continu émettant dans le rouge à 632,8 nm. Le milieu actif est alors constitué par des atomes de néon au sein d'un mélange gazeux d'hélium (85%) et de néon (15%) sous faible pression. L'inversion de population s'effectue au sein des atomes de néon par une décharge électrique dans les gaz qui porte une fraction des atomes d'hélium dans des états métastables. Les atomes d'hélium se désexcitent par collisions avec les atomes de néon et leur transmettent leur excès d'énergie.

- En 1962, R. Hall construit le premier laser à semi-conducteur (As Ga) émettant dans le proche infrarouge à 850 nm.

- En 1964, J.E. Geusic, H.M. Markos et L.G. Van Uiteit fabriquent le laser Nd : YAG ($Y_3Al_5O_{12}$ dopé par le néodyme Nd^{3+}) émettant dans le proche infrarouge (1064 nm) et dans le vert (532 nm) lorsqu'il est doublé. Ce laser reste encore aujourd'hui l'un des plus utilisés.

- En 1964, K. Pattel fabrique un laser à gaz carbonique pouvant émettre dans l'infrarouge à 10,6 μm . Le milieu actif est constitué par des molécules de gaz carbonique au sein d'un mélange de gaz carbonique, d'azote et d'hélium. Un pompage électrique est utilisé pour exciter les molécules d'azote qui se dés excitent ensuite par collisions avec les atomes de gaz carbonique en leur transférant leur excès d'énergie.

- En 1971, le premier laser à excimère est inventé par N. Basov, V.A. Danilychev et Y.M. Popov en utilisant le dimère Xe_2 excité par un faisceau d'électrons.

- En 1996, S. Nakamura fabrique la première diode laser bleu-ultraviolet qui trouva de
Nombreuses applications dans les supports de stockage optique.

I.12.3. Les applications lasers (optiques actives):

Au cours des 50 dernières années, les développements dans le domaine des lasers n'ont cessé de croître. Les sources laser couvrent aujourd'hui une multitude d'applications dans tous les domaines.

Dans l'industrie, on les utilise pour l'usinage, tel que le découpage, le perçage et la gravure. Depuis une vingtaine d'années, les lasers sont devenus les outils privilégiés/courants des chirurgiens en Raison de leur précision. Dans le domaine militaire, ils sont également utilisés dans plusieurs.

Applications, comme par exemple les systèmes de guidage ou télémétrie. Enfin, les lasers sont L'origine des progrès actuels dans les domaines de l'informatique (lecture et enregistrement de support optique numérique (CD, DVD), xérogaphie) et des télécommunications (télécommunications via des réseaux de fibres optiques, transmissions inter satellitaires les matériaux destinés à être utilisés comme milieux amplificateurs de lasers doivent Répondre à

plusieurs critères physico- chimiques. Tout d'abord, la matrice doit être transparente dans Une gamme de longueurs d'onde comportant les transitions laser et de pompage optique. En outre, La nature du milieu amplificateur détermine les propriétés optiques du laser. De ce fait, une distribution homogène de l'ion dopant au sein de la matrice est requise afin de favoriser une Absorption optique homogène.

De plus de bonnes propriétés thermiques et mécaniques sont exigées Pour permettre une bonne évacuation de la chaleur ainsi qu'une bonne résistance aux conditions Sévères de l'utilisation.

Depuis la découverte de l'effet laser dans une céramique de YAG (Y₃Al₅O₁₂) dopée Nd par Ikesue en 1995, les céramiques transparentes sont devenues une alternative intéressante aux Monocristaux et aux verres, dans le domaine des lasers, en tant que milieu amplificateur .Les Céramiques lasers combinent aujourd'hui des propriétés optiques, spectroscopiques et Thermomécaniques comparables, voire même supérieures à celles des monocristaux et des verres de Même composition chimique.

En effet, par rapport aux monocristaux, les céramiques se distinguent par une plus grande facilité de mise en forme, ce qui permet la réalisation de pièces de grandes dimensions pouvant présenter des géométries complexes. De plus, les céramiques présentent l'avantage de pouvoir contenir de manière homogène des concentrations plus élevées en ions dopants, et de posséder une meilleure résistance aux chocs thermiques et à la propagation des fissures 73 [55, 56, 57]. [Par rapport aux verres, les céramiques présentent une conductivité thermique plus élevée permettant une meilleure évacuation de la chaleur.

Les propriétés optiques d'un matériau laser dépendent non seulement de la nature de la matrice hôte (céramique, monocristal ou verre), mais également de sa composition chimique.

References

- [1] Zhong Chen, Sheng Zhou, Yang Li, Xiao Xia Li, Yang sheng Li, Wei Sun, Guihua Liu, Nan Chen, GuopingDua, Strong blue luminescence of O₂-doped ZnS nanoparticles synthesized by a low temperature solid state reaction method, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 16 (2013) 833–837.
- [2] Abdelhak Jrad, Wafa Naffouti, Tarek Ben Nasr, NajouaTurki-Kamoun, Comprehensive optical studies on Ga-doped ZnS thin films synthesized by chemical bath deposition, *J. Lumin.* 173 (2016) 135–140.
- [3] Yu-hong Huang, Wan-qi Jie, Yan Zhou, Gang-qiangZha, Structural stability, band structure and magnetic properties of ZnS and Zn_{0.75}Cr_{0.25}S under pressure, *J. Alloys Compd.* 549 (2013) 184–189.
- [4] E. Mastio, E. Fogarassy, W. Cranton, C. Thomas, Ablation study on pulsed KrF laser annealed electroluminescent ZnS:Mn/Y₂O₃ multilayers deposited on Si, *Appl. Surf. Sci.* 154 (2000) 35–39.
- [5] D. Denzler, M. Olschewski, K. Sattler, Luminescence studies of localized gap states in colloidal ZnS nanocrystals, *J. Appl. Phys.* 84 (1998) 2841–2845
- [6] A. BOULTIF, Synthèse et caractérisation de nouvelles phases oxynitrides de type Pérovskite, K₂ NiF₄, NaCl et bronze quadratique, thèse de doctorat 1993, Université
- [7] BROOK. R. J, Concise Encyclopedia of Advanced Ceramic Materials, Pergamon Press, Oxford, 1991.
- [8] G. FANTOZZI, S. LE GALLET, J.C. NIEPCE, Science & Technologie Céramique (2009) 773.EDP Sciences, ISBN : 978-2-7598-0428-3.
- [9] N. Aklouche, «Préparation et étude des composés cordiérite et anorthite». Thèse de doctorat de l'université Mentouri Constantine, (2009).
- [10] K Devineau, «Des tabilisation haute température de poudres granitiques : évolution Des propriétés minéralogiques et physiques». Thèse doctorat de l'université de Lorraine, (2002)
- [11] N. Aklouche, «Préparation et étude des composés cordiérite et anorthite». Thèse
- [12] F. Benlizidia, «Etude des phénomènes de rupture à long terme des isolants pour câbles d'énergie sous pression». Thèse de doctorat de l'université Paul Sabatie de doctorat de l'université Mentouri Constantine, (2009). Toulouse, (1992).

- [13]. PALMONARI, G. TIMELLINI, Special ceramics, Ceramica (Florence), (1986)39, 2-14.
- [14] M. BASS, E. W. VAN STRYLAND, D. R. WILLIAMS, W. L. WOLFE, Handbook of optics, 1995, mcgrawhill, inc, ISBN 0070479747.
- [15] A. Abounadi, M. Di Blasion, D. Bouchara, J. Calas, M. Averons, O. Briot, N. Briot, T. Cloitre, R. L. Aulomband, B. Gil, Phys. RevB.50 (1994)11678.
- [16] A. M. Ledger, Appl. Opt.18 (1979)2979.
- [17] S. Yamaga, A. Yoshokawa, H. Kasain, Cryst. Growth.86 (1998)250. Solid. Films.419 (2002)118
- [18] I.C. Ndukwe, Sol. Energy. Mater. Sol. Cells.40 (1996)123.
- [19] T. E. Varitimos, R.W. Tustison, Thin.Solid. Films.151 (1987)27.
- [20] J. Vidal, O. De Melo, O. Vigil, N. Lopez, G. Contreras-Puente, O. Zelaya-Angel, Thin
- [21] .Chander ,H .(2005)development of nanophosphores _A review , Materiales science and Engineering pp 113, 115
- [22] Djelloul Abedelkader ,Thèse de Doctorat, Université des Sciences et de la Technologie Mohamed Boudiaf Oran (2017)
- [23] Vecht,A; Werring, N.J.; Smith, P .J.F. High-efficiency DC electroluminescence in ZnS: Mn,Cu.Phys. D-Appl. Phys. (1986),1 , 134
- [24] Xiaosheng Fang a,bTianyouZhai b, *ZnS nanostructures* : From synthesis to applications, Progress in Materiales Science .(2010).
- [25] A.Bouhalouane,<Elaboration et caractérisation de couches minces piézoélectriques d'oxydes de zinc obtenue par polvérisation cathodique pour les applications SAW, thèse dz magister ,université des sciences et de la technologie d'oran(2003)
- [26] X.D.Gao,X.M.Li,W.D.Yu,Thin Solid Films 468 (2004) 43.
- [27] F.Gode,C.Gumus,M.Zora Journal of Crystal Growth 299 (2007)136_141.
- [28] D.C. Harris, Materials for infrared windows and domes, spie press, (1999)
- [29] High Frequency Properties of Dielectric Crystals, Piezooptic and Electrooptic Constants, Landolt-Börnstein Numerical Data and Functional Reletionship in Science and Technology, Springer-Verlag, Berlin, III/30A, (1996)

- [30] H.H. Li, Refractive Index of ZnS, ZnSe
- [31] M.A.Hernández-Fenollosa,,M.C.López,V.Donderis,M.González,B.Marí,J.R.
- [32]
T.Kirouani,«Élaborationetcaractérisationdescouchesmincesdesulfuredezinc(ZnS)RamosBarra
doThinSolidFilms516,(2008),16221625.Par électrodeposition», mémoire de master, université
de Tébessa.
- [33] S.W.Shin, S.R. Kan K.V.GURAV.J. H.YUN,J.H.MOOn,J.Y.Lee,J.H.Kim
,solarEnergy85(2011) 29032911.
- [34] X. Fang , L .WuandL .Hu,Adv. Mater ,(2011) ,23 , 585598.
- [35]M.S.Akhtar,M.A.Malik,Y.G.Alghamdi,K.S.Ahmad,S.Riaz,andS.Naseem,“Chemical Bath
DepositionofFedopedZnSthinFilms:InvestigationsoftheirFerromagneticandHalf-
MetallicProperties,”Mater.Sci.Semicond.Process,vol.39,p283–291,(2015).
- [36] E.M.Nasir,InternationalJournlofInnovativeResearchinScience,Engineering and
Technology(AnISO3297:2007CertifiedOrganization)Vol.3,Issue1,January2014
- [37] B. Khamala,L.Franklin,Y.Malozovsky,A.Stewart,H.Saleem,D.Bagayoko,
- [38] Computational Condensed Matterxxx(2016)16.
- [39] Q.Ma,Y.Wang,J.Kong,H.Jia,CeramicsInternational42(2016)p28542860.
- [40] A. TAABOUCHE, «Contribution à l'étude structurale et microstructurale de films ZnO
obtenus par ablation laser»thèse de magister, Université Mentouri Constantine, (2010)
- [41] S. BENAMRACHE, «Elaboration et caractérisation des couches minces de ZnO dopées
cobalt et indium»,thèse de doctorat, Université MohamedKhider –Biskra, (2012).
- [42] Christophe CHLIQUE, Préparation et caractérisation des poudres et céramiques (oxy)
sulfures pour applications en optique passive et active. UMR CNRS 6226,(2011).
- [43] Filsan AHMED, Étude des réponses optiques de nanocristaux à base de semi conducteurs
II-VI : ZnTe, ZnS et ZnS:Mn. U.F.R. Sciences Fondamentales et Appliquées, (2011).p 152
- [44] OguraT ,Mikami A ,Tanaka K,Tniguchi K ,Yoshida M, Nakajima S . ApplPhysLett
48(1986) 1570
- [45] Lewis JS, Davidson MR, Holloway PH. JAppelPhys 92(2002) 231.
- [46] Zhang J, Yang X, Li S, Wang D ,Qian Y . JCyst Growth 220(2000)231

- [47] D. C. Harris, *Materials for Infrared Windows and Domes, Properties and Performance*, SpiePress,USA.
- [48] L. P. Franks, *Advances in Ceramic Armor IV: Ceramic Engineering and Science Proceedings*, Wiley,29 (6) (2008).
- [49] M. N. Rahaman, *Ceramic processing and sintering*, second edition (2003).
- [50] P. Boch, J. C. Nièpce, *Ceramic materials: processes, properties and applications*, ISTE (2007).D.C. Harris, *Proc. Spie*, 6545 (2007) 654502.
- [51] J. McCloy, *Proc. Spie*, 6545 (2007) 654503.
- [52] K.L. Lewis, G.S. Arthur, S.A. Banyard, *J. Cryst. Growth*, 66 (1) (1984) 125- 136
- [53] W. Koechner, *Solid-state laser engineering*, sixth revised and updated edition, optical sciences, Springer, (2006)
- [54] A. Ikesue, Y. L. Aung, T. Taira, T. Kamimura, K. Yoshida, G. L. Messing, *Rev. Mater. Res.*, 36 (2006) 397- 429.
- [55] J. Wisdom, M. Dignonet, R.L. Byer, *Photo. Spect.*, 38 (2004) 2- 8.
- [56] T. Taira, *IEEE J. Sel. Top. Quant. Elect.*, 13 (2007) 789- 809.
- [57] S.H. Lee, S. Kochawattana, G.L. Messing, J. Q. Dumm, G. Quarles, V. Castillo, *J.Am. Ceram. Soc.*, 89 (2006)1945- 1950

Chapitre II

Techniques expérimentales de caractérisation

II.1. Introduction :

Alors que les nanotechnologies émergentes ouvrent des voies prometteuses dans plusieurs secteurs d'activité, des études suggèrent que les nanoparticules (NP) qu'elles génèrent pourraient avoir de larges applications, notamment dans la chimie de la santé, L'environnement, l'électronique ...etc. Celles-ci peuvent être générées par plusieurs méthodes de fabrication. Cependant, les techniques et méthodes de caractérisation est une étape déterminante en vu d'évalué les caractéristiques structurales, optiques et morphologiques. Il existe de nombreuses techniques de caractérisation des nanomatériaux qui reposent sur différents principes physiques à savoir : les interactions rayonnement-matière, la thermodynamique et la mécanique, nous exposons un résumé explicatif sur les techniques d'analyses utilisées lors de l'évaluation de nos nanomatériaux synthétisés.

II.2. Diffraction des rayons X (DRX) :**II.2.1. Historique :**

A la suite de la découverte des rayons X par Röntgen en 1895, les premières applications ont été tournées vers l'étude des cristaux car on espérait mettre en évidence les atomes constitutifs des molécules et confirmer ainsi la justesse du nombre d'Avogadro.

En 1912 le physicien Laüe détermine grâce à un réseau cristallin la longueur d'onde de rayons X .Il devint donc possible de faire l'inverse, c'est-à-dire de déterminer les distances entre les atomes Grâce à ces mêmes rayons. La plupart des scientifiques du début du siècle dont pasteur utilisèrent ainsi les rayons X pour étudier les corps cristallisés.

La diffraction des rayons X est une méthode universellement utilisée pour identifier la nature et la Structure des produits cristallisés. En effet, cette méthode ne s'applique qu'à des milieux cristallins (roches, cristaux, minéraux, pigments, argiles...) présentant les caractéristiques de l'état cristallin C'est-à-dire un arrangement périodique, ordonné et dans des plans réticulaires tridimensionnels des Atomes constitutifs. Les atomes s'organisent donc en plans réticulaires plus ou moins denses qui Sont désignés par leurs coordonnées (h, k, l) dans un système de repérage de l'espace. La méthode Permet ainsi clairement de distinguer les produits amorphes (verres...) des produits cristallisés.

II.2.2. Diffractométrie des rayons X (DRX) Empyrean, Malvern PANalytical:



Figure (10): Diffraction des rayons X

La diffractométrie de rayons X est une méthode couramment utilisée pour la caractérisation structurale des matériaux. Elle permet de déterminer la structure et la phase cristalline des matériaux étudiés, ainsi que la taille et l'orientation de leurs grains. Son principe repose sur la relation de Bragg :

$$n \lambda = 2 d_{hkl} \sin \theta$$

Avec :

D (hkl) : distance inter-réticulaire (distance séparant les plans cristallins d'indices (hkl)).

Θ : angle d'incidence de rayons X sur la surface du matériau étudié.

n : ordre de la diffraction.

λ : longueur d'onde du faisceau de rayons X

Cette relation prévoit les directions de diffraction des rayons X lorsqu'ils irradient un Matériau cristallin en fonction de la distance inter-réticulai

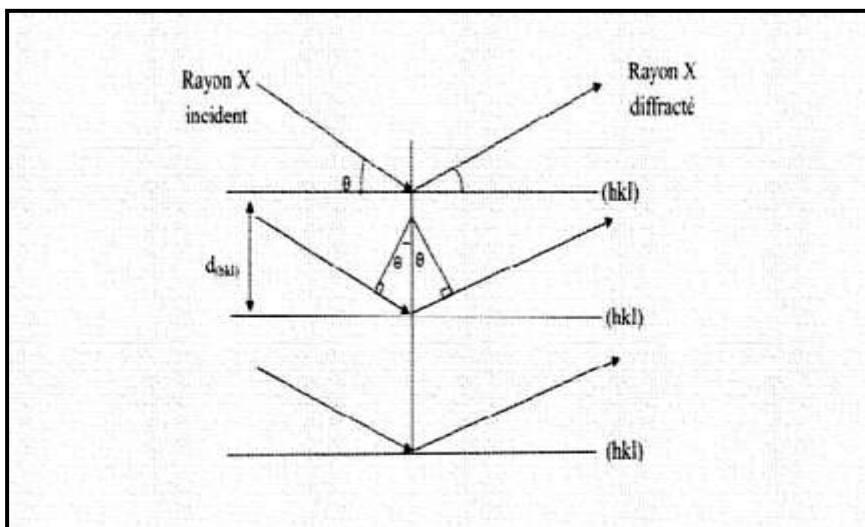


Figure (11): schéma principale de DRX.

Il existe plusieurs types de montage avec différentes configurations géométriques. La méthode de Bragg est la plus couramment utilisée. Le dispositif est représenté à la Figure (6). Ce montage comprend un tube à rayons X monochromatiques, un porte échantillon, un détecteur de rayons X et un goniomètre sur lequel se déplace le détecteur. Les rayons X incidents émis par l'anticathode sont diffractés par l'échantillon. Le détecteur de photons X mesure l'intensité du rayonnement X en fonction de l'angle 2θ qu'il forme avec le faisceau de rayons X incidents. On obtient donc des diagrammes de diffraction appelés Diffractogramme qui représente l'intensité de photons diffractés en fonction de 2θ . Ainsi, à l'aide des tables qui existent dans les bases de données (PDF₂ 2018), on peut procéder à l'identification de la phase et des paramètres de mailles.

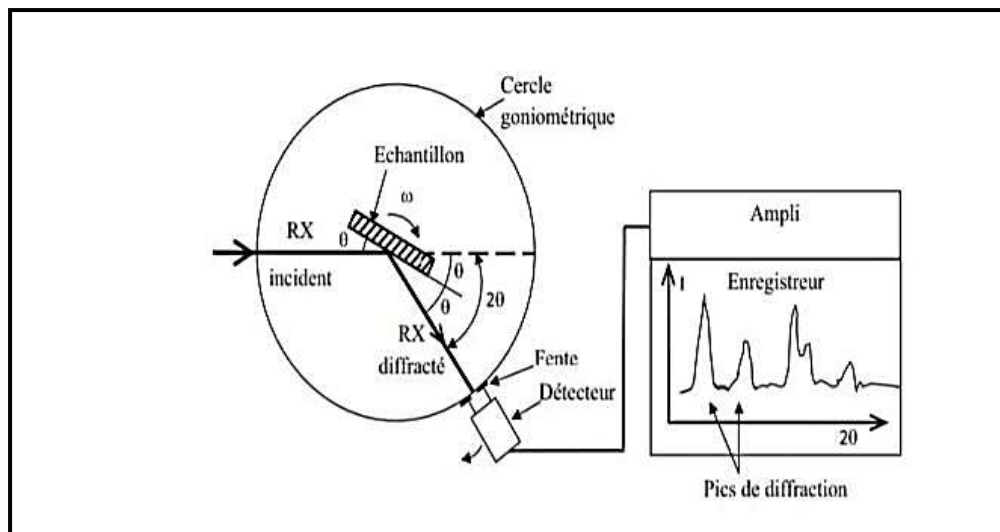


Figure (12): Principe du diffractomètre de poudres dans la géométrie.

II.2.3. Les applications :

- Identification de phases.
- Réflexion ou transmission.
- Analyses quantitatives.
- Détermination des paramètres de maille.
- Raffinement de structure.
- Micro diffraction.
- Degré de cristallinité.

II.3. Microscopie électronique à balayage (MEB) Thermo Scientifique Quatre ESEM :

Figure (13): Microscope électronique à balayage (MEB).

Cette technique présente l'outil essentiel observé et d'analysé la morphologie d'un matériau. Elle permet d'apporter non seulement un énorme d'informations sur la structure et l'ordonnance d'une poudre mais aussi sur la taille et la forme des nanostructures et leurs agglomérations selon un grossissement désiré. Elle permet d'examiner la surface d'un Echantillon à un grandissement varie de 10 000 à 30 000 fois qui constitue une résolution de l'ordre de 10 nm voir jusqu'à 1 à 2 nm dans les microscopes les plus récents « à émission de Champ »

II.3.1 Principe:

L'analyse d'un échantillon par **MEB** consiste à balayer sa surface par un faisceau d'électrons incidents convergent, par des lignes successives constitué d'un ensemble de point enchainés. Ce balayage permet d'enregistré le signal des électrons émis par la surface analysé (électrons secondaires et/ou rétrodiffusés) et le diffusé vers un écran cathodique avec lequel le Balayage est exactement adapté avec le mouvement du faisceau incident pour obtenir à la fin Une image de cette surface.

Il est à signaler que les signaux produits par l'interaction du faisceau incident d'électrons Et l'échantillon peuvent être rapporté par : des électrons secondaires, des électrons rétrodiffusés, des électrons Auger et les rayons X caractéristiques des éléments présents dans L'échantillon nommé radiations. Les différents types de radiations émises lors de l'interaction d'un faisceau d'électrons avec les nanostructures (matière).

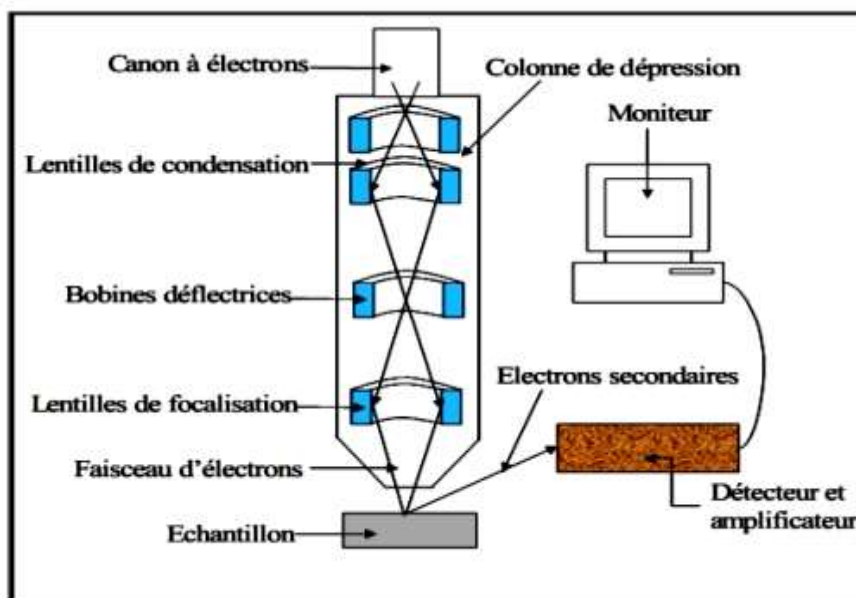


Figure (14): Représentation schématique d'un microscope électronique à balayage.

En vue d'analyser qualitativement (structure et taille), l'échantillon est provoqué par un faisceau primaire d'électrons dégagés par un canon thermoélectronique d'énergie de quelques Dizaines de **KeV** (de 10 à 25 keV). L'image résultante est réalisée soit avec des électrons Secondaires, auquel cas le contraste obtenu sera de nature morphologique, soit avec des Electrons rétrodiffusés et le contraste sera alors associé à la nature chimique du matériau Analysé selon le système de détection disponible, l'image.

En outre, cette technique permet d'analyser quantitativement dans une zone localisé la composition de la matière en utilisons juste le spectromètre à rayon X d'énergie dispersive nommé EDXS (Energie Dispersive X-Rays Spectroscopie) intégré dans l'appareil. Son principe se manifeste par la stimulation du solide par les électrons de hautes énergies une émission X caractéristique des éléments présents dans le solide est produite. En effet la concentration d'une sonde fine d'électrons en un point d'échantillon provoque une émission. L'analyse de cette dernière permet d'obtenir des informations sur la composition chimique du point considéré de

l'échantillon analysé. Parmi l'ensemble des rayonnements électromagnétiques, les rayons X sont caractérisés par des longueurs d'ondes λ comprises Entre 0.1 et 100Å.

II.3.2 Appareillage et préparation des échantillons :

Un microscope électronique à balayage a été utilisé au cours de cette étude. La génération des électrons se fait par échauffement d'une pointe de La B6 ; ces derniers sont accélérés par une tension de 10 à 15 kV dans le canon à électrons maintenu sous vide secondaire. Tandis que, le faisceau d'électrons est concentré à l'aide d'une série de lentilles électromagnétiques. La réduction de la source d'électrons en vue de l'obtention d'un faisceau plus fin s'obtenir par des limiteurs et des diaphragmes, avec l'utilisation des bobines défectrices électromagnétiques dans l'objectif d'assuré le balayage de ce faisceau.

Il faut savoir qu'une procédure de métallisation est nécessaire pour l'analyse des échantillons non conducteurs à cause de l'impossibilité de crée des charges sur ce type de matériau. Cette étape se fait par évaporation sous vide secondaire, en utilisant l'or ou le palladium comme métalliseur, qui est un des éléments qualifié de posséder une faible résistivité ($\rho = 240 \mu\Omega/m$), utilisé souvent dans les études en imagerie. Suivi par le placement de l'échantillon dans la chambre objet sur un platine goniométrique qui permet les déplacements en translation, les rotations et les inclinaisons.

En effet, l'échantillon est exposé à un faisceau primaire d'électrons délivrés par un canon thermoélectronique d'énergie de quelques dizaines de KeV (de 10 à 25 keV) et le contraste Obtenu sera de nature morphologique si l'image résultante est réalisée soit avec des électrons Secondaires, auquel cas le contraste obtenu sera de nature morphologique, soit avec des électrons rétrodiffusés et le contraste sera alors associé à la nature chimique du matériau Analysé. En plus des fonctions d'observation, en général, la microscopie électronique à Balayage est équipée d'un spectromètre à rayon X d'énergie dispersive EDXS (Énergie Dispersive X-Rays Spectroscopie) qui permet une analyse quantitative locale de la composition.

Lorsque les électrons de hautes énergies frappent un solide, il se produit une émission X caractéristique des éléments présents dans le solide. Si l'on concentre une sonde fine d'électrons en un point d'un échantillon et que l'on analyse cette émission, on peut obtenir une information sur la composition chimique du point considéré. Parmi l'ensemble des rayonnements

électromagnétiques, les rayons X sont caractérisés par des longueurs d'ondes λ comprises entre 0.1 et 100Å.

II.4.Spectromètres infrarouge par la transformée de Fourier (FT-IR) :



Figure (15): Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, FTIR.

Le rayonnement infrarouge (IR) fut découvert en 1800 par Frédéric Wilhelm Herschel. Ces radiations localisées au-delà des longueurs d'onde dans le rouge, sont situées entre la région du Spectre visible et des ondes hertziennes. Le domaine infrarouge s'étend de 0,8 μm à 1000 μm . Il Est arbitrairement divisé en 3 catégories, le proche infrarouge (0,8 à 2,5 μm soit 12500-4000 cm^{-1}), Le moyen infrarouge (2,5 à 25 μm soit 4000-400 cm^{-1}) et le lointain infrarouge (25 à 1000 μm soit 400-10 cm^{-1})

-Le Principe de La spectroscopie IR est basé sur l'interaction de la lumière IR avec le nuage électronique des liaisons chimiques. Généralement dans la majorité des spectroscopies Optiques comme la spectroscopie de fluorescence, l'absorption d'énergie permet à un électron D'une liaison chimique de passer d'un état fondamental à un excité. Dans le cas de la Spectroscopie d'absorption IR, le rayonnement émis par la source poly chromatique n'est Généralement pas assez énergétique pour provoquer des transitions électroniques, mais il induit des transitions entre les niveaux d'énergie vibrationnelle.

II.4.1. Appareillage :

L'appareillage utilisé est simple ; une source de lumière poly chromatique entre dans un dispositif de michelson appelé ; interféromètre dont un des miroirs est mobile et L'autre fixe. Après la chambre qui contient l'échantillon, l'intensité du signal est mesurée en fonction de la position du miroir mobile. S'il n'y a aucun échantillon dans la chambre, on obtient le spectre de référence en fonction du nombre d'onde. Si un échantillon est présent dans la chambre, on obtient une superposition du spectre d'émission de la source et du spectre de transmission ou d'absorption de l'échantillon. Il faut ensuite éliminer, par simple division, le spectre de référence préalablement mesuré. Pour que cela soit possible il faut que les concentrations d'H₂O et de CO soient constantes dans l'atmosphère.

II.4.2 .Principe de la méthode :

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) est une technique d'analyse physico-chimique qui permet de donner des informations sur les liaisons entre les noyaux atomiques et leurs arrangements. Cette méthode permet d'accéder directement à l'information Moléculaire, à la nature chimique et à l'organisation structurale des matériaux analysés. La spectroscopie infrarouge est basée sur l'existence de modes propres de vibration ou d'élongation de molécules dans l'infrarouge. Une molécule d'eau (H₂O) a plusieurs modes d'élongation et de flexion. On désigne en anglais par 'mode stretching' quand il s'agit d'une élongation symétrique ou bien antisymétrique des liaisons H-O ou par 'mode ben ding' quand on est dans le cas d'une flexion de la molécule. Chaque mode est caractérisé par une fréquence d'absorption ν du rayonnement infrarouge et donc par un nombre d'onde absorbé (inverse de la Longueur d'onde). Par exemple, les nombres d'onde associés aux modes décrits, sont de 3652 cm⁻¹ et 3756 cm⁻¹

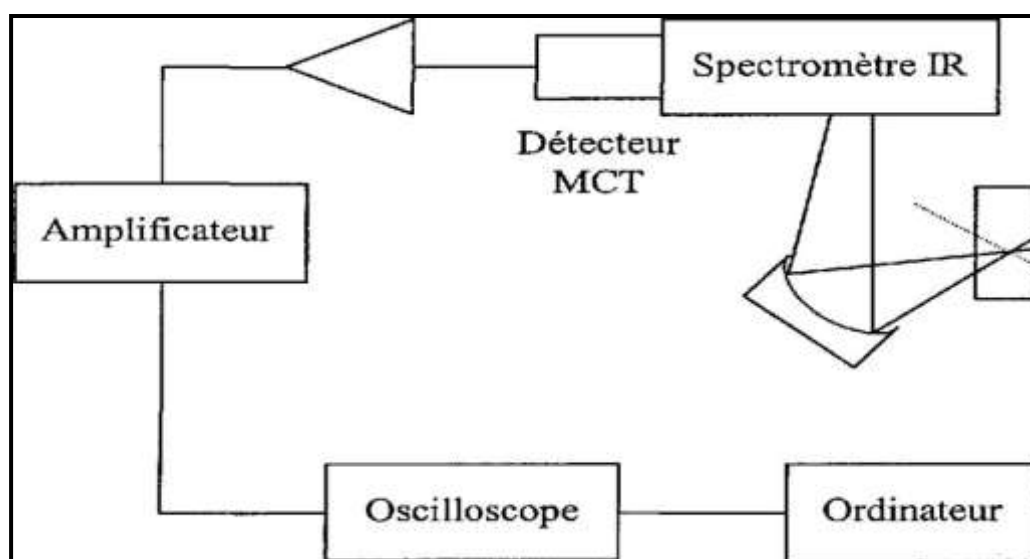


Figure (16): schéma Spectroscopie infrarouge à transformé a fourrier FTIR.

Pour les modes ‘stretching’ symétrique et antisymétrique et 1595 cm^{-1} pour le mode ‘ben ding’ de la molécule d’eau. De la même manière, une impureté dans un cristal parfait peut être considérée comme une pseudo-molécule et avoir un ou des nombres d’onde associés. Pour plus de clarté Prenons le cas du cristal de silicium, un atome d’oxygène en position interstitielle est caractérisé par un nombre d’onde de 1106 cm^{-1} . Un atome de carbone en position de substitution est caractérisé par un nombre d’onde de 607 cm^{-1}

L’existence de pics d’absorption infrarouge à ces nombres d’onde indique la présence d’impureté d’oxygène ou de carbone. . 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 $<10\text{ }\mu\text{m}$), montage de Réflexion Totale Atténuée (ATR).
 - Poudres (dispersée dans une pastille de KBr) : montage en transmission FTIR
- Conventionnelle atteint ses limites de sensibilité et de détection

II.5. Spectromètre de Fluorescence (ED XRF S2 puma bruker) :

Figure (17): Spectromètre de Fluorescence (XRF)

II.5.1. Principe de l'analyse par FRX :

X du Spectre d'énergie, tandis que la détermination de la teneur des éléments le principe de l'analyse repose sur la comparaison de l'aire d'une raie X d'un élément d'un Echantillon standard de concentration connue avec celle de la même raie X de l'élément de l'échantillon. L'identification des éléments présents dans un échantillon Est appelée analyse qualitative et se traduit par l'identification des différentes raies correspond à l'analyse quantitative qui est réalisée à partir de la mesure de l'aire des raies X. La précision des mesures peut varier de quelques ppm jusqu'à quelques %. L'analyse du spectre peut se faire de deux manières: Analyse dispersive en énergie (ED-XRF).

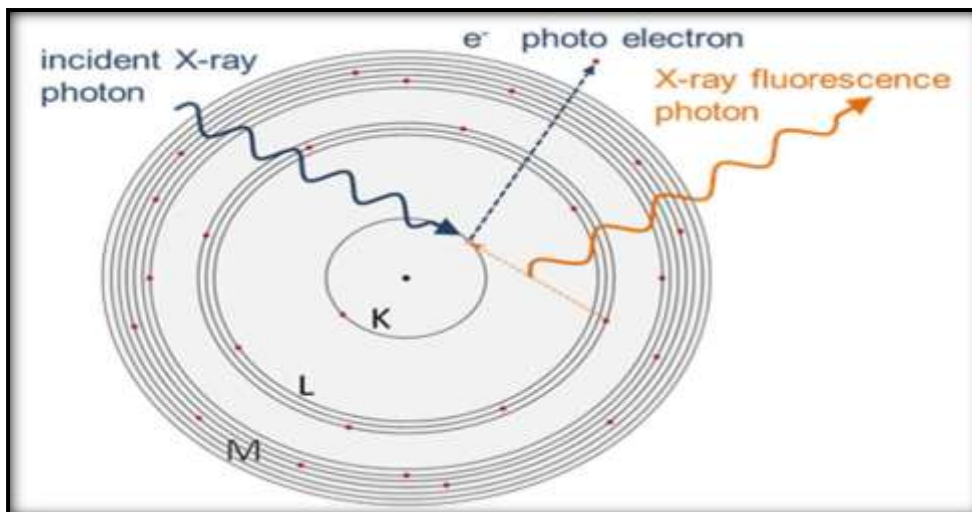


Figure (18): Schéma de principe de spectromètres de fluorescence X (1-DES

II.5.2 .Méthode d’analyse dispersive en énergie ED-XRF:

Cette méthode est basée sur le bombardement de l’échantillon par le rayonnement X roduit par une source radioactive ou un générateur de rayons X. Les rayons X produits sont Caractéristiques des éléments présents dans l’échantillon analysé. L’analyse qualitative des Eléments est basée sur l’identification des raies X caractéristiques. Pour l’analyse quantitative, on utilise différentes méthodes telles que la méthode du standard externe, celle du standard interne et la méthode d’addition. Les raies mesurables sont en général : $K\alpha$ et $K\beta$ du béryllium jusqu’à l’antimoine et $L\alpha$ et $L\beta$ pour les éléments plus Lourds que l’antimoine.

II.6. Matérielles des préparations des échantillons :

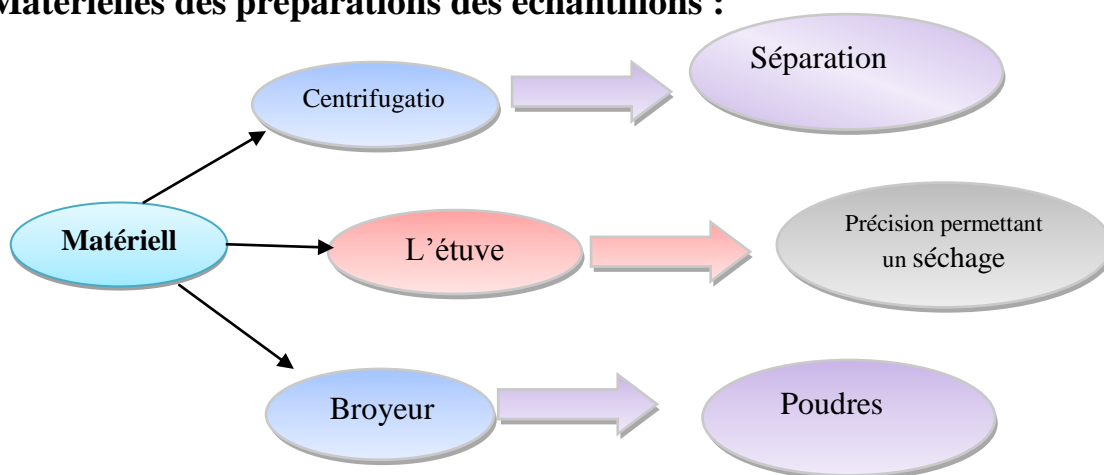




Figure (19) Modèle : Centrifugation Sigma 3-16KL



Figure (20): Étuve de séchage



Figure (21): Broyeur

Chapitre III

Elaboration et caractérisation des poudres ZnS

III.1.Introduction :

Dans un passé récent, les nanoparticules semi-conductrices ont attiré beaucoup d'attention en raison de leurs propriétés optiques uniques par rapport aux cristaux massifs. En particulier, sur les propriétés optiques de nanoparticules semi-conductrices dopées [1].les semi-conducteurs nanostructures sont des matériaux qui ont un énorme potentiel pour le développement scientifique et technologique, les progrès récents de la technologie à l'échelle nanométrique devraient promouvoir de nombreux matériaux/dispositifs nouveaux et complexes, qui peut éventuellement être appliquée dans de nombreux domaines technologiques, compris les nano-dispositifs et les nano-systèmes ;la microstructure, la morphologie, les caractéristiques optiques, et électroniques s'accordent incroyablement en raison de l'effet de taille quantique et de l'augmentation du rapport surface/volume ,Par conséquent, les semi-conducteurs nanométriques à large bande interdite sont les matériaux les plus prometteurs pour la production de dispositifs multifonctionnels. Ils ont une importance extraordinaire pour les préoccupations scientifiques, environnementales et industrielles, ainsi que pour leurs diverses applications de revêtement en raison de leur respect de l'environnement [2].

Ce type de nanomatériaux présente des propriétés physiques et chimiques par rapport à leurs matériaux en vrac, telles que la variation en fonction de la taille de l'énergie de la bande interdite. De plus, les ions d'impuretés dopés dans ces nanostructures peuvent influencer et les probabilités de transition, En particulier [3]. Le **ZnS** est un halogénure métallique ,Il a suscité le plus grand intérêt pour la recherche en raison de son grand potentiel dans divers domaines d'application de la photo catalyse, des diodes électroluminescentes, des écrans plats, des capteurs, des luminophores électroluminescents, de l'optoélectronique, du photovoltaïque; Il présente également des structures cristallines comportant une phase cubique (blende de zinc) à température ambiante et une phase hexagonale (wurtzite) à des températures plus élevées, De plus, la bande interdite de celui-ci peut être ajustée en fonction du type, de la nature et de la concentration des ions dopés; Il existe de nombreux stimulants de différents métaux (**Mn** ,**Cu** ,**Al** ,**Co** ,**Fe** ,**K** ,**Cr** ,**Nd** ,**Ce** ,**La**) ,Ces dopants agissent à l'intérieur des différentes nanostructures semi-conductrices et peuvent entraîner un changement, une modification et une amélioration de la structure cristalline ;Les poudres de ZnS dopées au **Mn** , **Cu** et **Mn-Cu** ont fait l'objet de beaucoup d'attention dans la recherche car de nombreuses fonctions peuvent être ajoutées en transportant et en contrôlant de nombreux types d'états de spin De plus, on peut indiquer que les propriétés sont étroitement liées à la concentration de métal

Dopé car il peut changer la bande d'énergie et former une luminescence de niveau d'énergie différent.

De nombreuses approches ont été utilisées pour la préparation de **ZnS pur** et de **ZnS dopé** au métal et le contrôle de leur morphologie [4]. Dans ce travail de recherche, se concentre sur la préparation et la caractérisation des poudres **ZnS** dopés par métaux [**Cu ; Mn**] et application optique active et passive. Par méthode chimie douce en utilisant à l'aide des matériaux réactifs comme de sulfate de zinc et de sulfate de sodium. Le dopage par (**Cu, Mn**) Ce processus se fait en contrôlant les concentrations d'ions (**Cu ; Mn**) Ajouté à la substance pure pour améliorer la structure cristalline et les propriétés.

Des analyses des poudres ZnS pur et ZnS dopés Cu et ZnS dopés Mn et ZnS dopés Cu-Mn par **FTIR** pour identifier la liaison et **DRX** (diffraction des rayons X) peut être utilisé pour découvrir la structure cristallographique et **MEB** Affiche l'image morphologique des échantillons et **FRX** analyses élémentaire pour confirmée le protocole expérimental.

-L'intérêt porté aux propriétés des matériaux a entraîné le développement d'une grande variété de méthode pour leur préparation. La technique choisie pour former un solide ne dépend pas seulement de la composition, mais aussi de l'état sous lequel il doit être utilisé. à l'échelle industrielle. [5]. Il y a plusieurs méthodes de synthèse dont en va citer.

III.2. Technique chimie douce :

La méthode de chimie douce consiste en un mélange de plusieurs matériaux solides dans une solution appropriée pour le faire réagir et former le produit désiré. Cette méthode est largement utilisée dans l'industrie et les laboratoires. La méthode de synthèse est généralement similaire aux interactions qui entrent dans la polymérisation organique et sont basées sur la formation de solutions réactives sans apport d'énergie de base. Ce type de polymérisation du métal est obtenu à température ambiante. Les produits obtenus par chimie douce, appelés procédés sol-gel, peuvent être classés en plusieurs types nous nous concentrons sur les structures métalliques qui enveloppent et prennent tout en maintenant ou en améliorant leurs propriétés utiles.

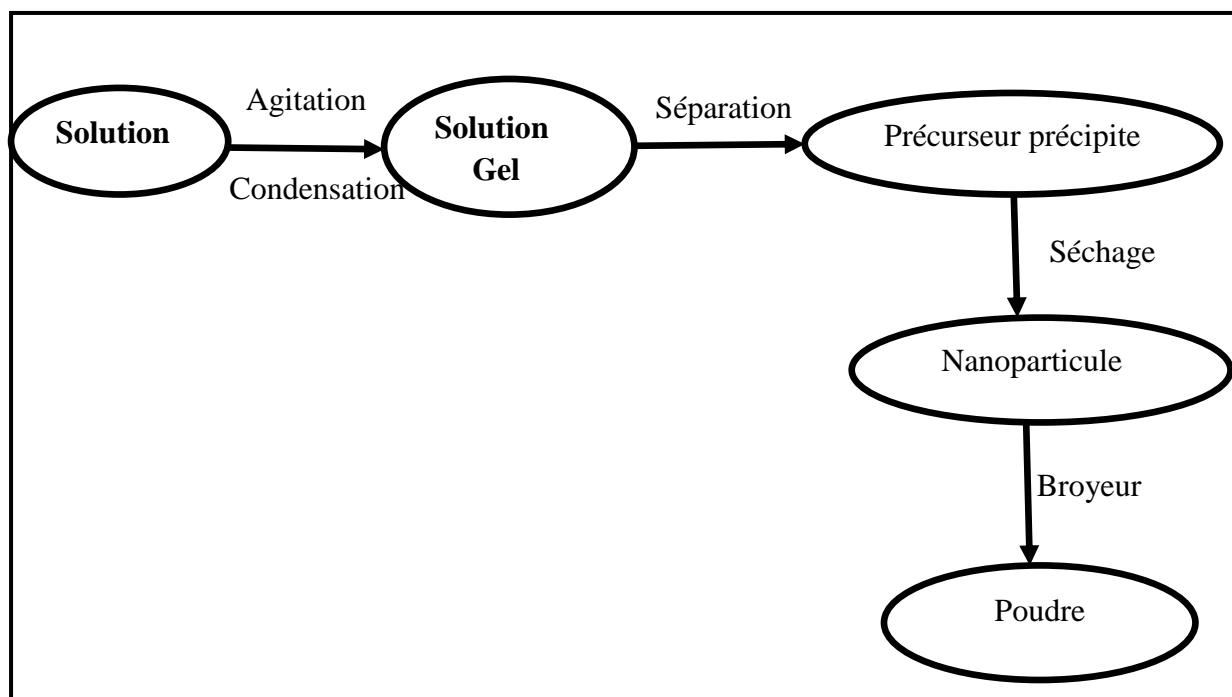


Figure (22) : schéma général de la technique chimie douce.

III.3. Partie Expérimentale :

III.3.1. Les produits et les matériels utilisés :

➤ les produits :

- Sulfate de zinc heptahydraté $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ $M_{\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}} = 287.57\text{g/mol}$; P=99.5%
- Sulfure de sodium non-hydraté $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ $M_{\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}} = 304.17\text{g/mol}$; P=99%
- Le chlorure de cuivre CuCl_2 $M_{\text{CuCl}_2} = 134.45\text{g/mol}$; P=99%
- Manganesa de sulfate MnSO_4 $M_{\text{MnSO}_4} = 151.001\text{g/mol}$; P=99.5%
- Ultra purificateur ; éthanol ;

➤ Les matérielles :

- agitateur magnétique
- balance
- centrifugeuse
- le four
- broyeur

III.3.2. Préparation des solutions :

Pour préparer les poudres du **ZnS pur** et dopés par **Cu** et **Mn** et **ZnS-Cu-Mn** ; on a utilisé un mélange de quatre solutions Par les étapes suivantes :

➤ **La solution (A) [ZnS pur] :**

A₁ : on met 10 g de **ZnSO₄.7H₂O** dans 50 ml d'eau distillée agitée pendant 1 h, En parallèle,

A₂ : on met 10 g de **Na₂SO₄.9H₂O** a été ajouté à 50 ml d'eau distillée agitée pendant à 1h et versé la solution A₁ dans A₂ agitée 1 h.

La réaction chimique :



Ensuite on

- ➔ Sépare dans centrifugeuse {on donne 2 phase (liquide ; solide)}
- ➔ Utilisé l'éthanol pour éliminer les impuretés.
- ➔ Analyse par **DRX, MEB, FTIR, FRX**

Remarque : avant de travailler sur le lavage et la séparation de la solution (A) on trouve quelques particules, donc ajoute 15 min pour agitée les mélangés, Il n'est pas séparé par centrifugation {Parce que la solubilité **Na₂SO₄** très forte} on utilise séchage dans four à 24 h Puis nous avons des cristaux pour former une poudre du **ZnS** on utilise broyeur {Cette étape consiste à se débarrasser des molécules d'éthanol liées avec **ZnS** et à donner les nanoparticules}.

Après avoir obtenu la poudre **ZnS** divise la quantité par 2 :

- ➔ Poudre du **ZnS pur** normal (pas lavage par l'éthanol).
- ➔ Poudre du **ZnS pur** éthanol.

III.3.3. Préparation de ZnS dopé à différent la concentration :

➤ **La solution (B) [ZnS dopés par Cu] :**

• 1^{er} concertation B₁ :

Il a été préparé comme suit:

On ajouté 10 g de **Na₂SO₄.9H₂O** à 50 ml d'eau distillée. Le mélange a été agitée pendant 1 h.

En parallèle, 9,5 g de **ZnSO₄.7H₂O** et chacun de 0,5 g de **CuCl₂** dans 50 ml d'eau distillée.

Après mélange les 2 solutions agitée à 1 h.

La réaction chimique :



Remarque : Après, une solution est séparée par centrifugeuse et lavage par l'éthanol

Et séchée.

Les mêmes étapes pour la concentration et analyse par **DRX, MEB, FTIR, FRX.**

• 2^{ème} concertation B₂ :

Il a été préparé comme suit: On a ajouté 10 g de **Na₂SO₄.9H₂O** à 50 ml d'eau distillée. Le

mélange a été agitée pendant 1 h. En parallèle, 9 g de **ZnSO₄.7H₂O** et chacun de 1 g de **CuCl₂**

dans 50 ml d'eau distillée. Après mélange les 2 solutions agitée 1 h.

La réaction chimique :

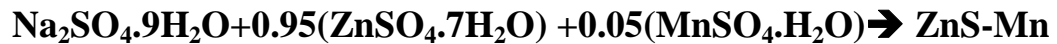


➤ **La solution (C) [ZnS dopés par Mn] :**

• 1^{er} concertation C₁ :

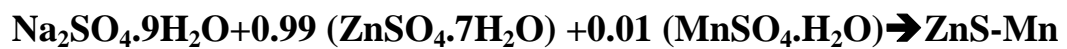
Pour **ZnS** dopé **Mn**, il a été préparé comme suit: On met 10 g de **Na₂SO₄.9H₂O** dans 50 ml d'eau distillée agitée pendant 1h en même temps. Ajouté 9,5g **ZnSO₄.7H₂O** et 0,5g **MnSO₄.H₂O** dans 50 ml d'eau distillée. En suite été versé la solution 1 dans 2.

La réaction chimique :



• 2^{ème} concertation C₂ :

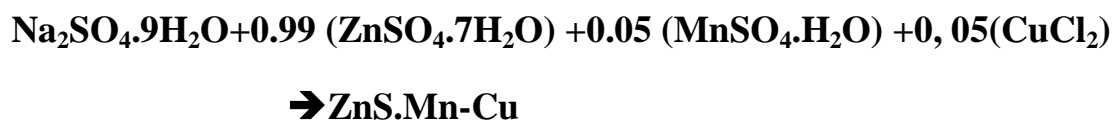
Il a été préparé comme suit: ajouté 10 g de **Na₂SO₄·9H₂O** dans 50 ml d'eau distillée agitée pendant 1h. En parallèle ajouté 9 g **ZnSO₄·7H₂O** et 1g **MnSO₄·H₂O** dans 50 ml d'eau distillée. la solution de **Na₂SO₄·9H₂O** en suite été versé dans la solution **ZnSO₄·7H₂O + MnSO₄·H₂O**.
la réaction:



➤ **La solution (D) [ZnS dopés par Mn-Cu] :**

Pour la poudre dopée **Mn-Cu**, a été préparée comme suit: On ajoute 10 g de **Na₂SO₄·9H₂O** à 50 ml de l'eau distillée. Agitée mélange pendant 1 h. En parallèle, 9 g **ZnSO₄·7H₂O** et chacun 0,5 g de **CuCl₂** et **MnSO₄·H₂O** a été également dissous dans 50 ml d'eau distillée, versée les 2 solutions agite 1h dans la solution.

La réaction chimique:



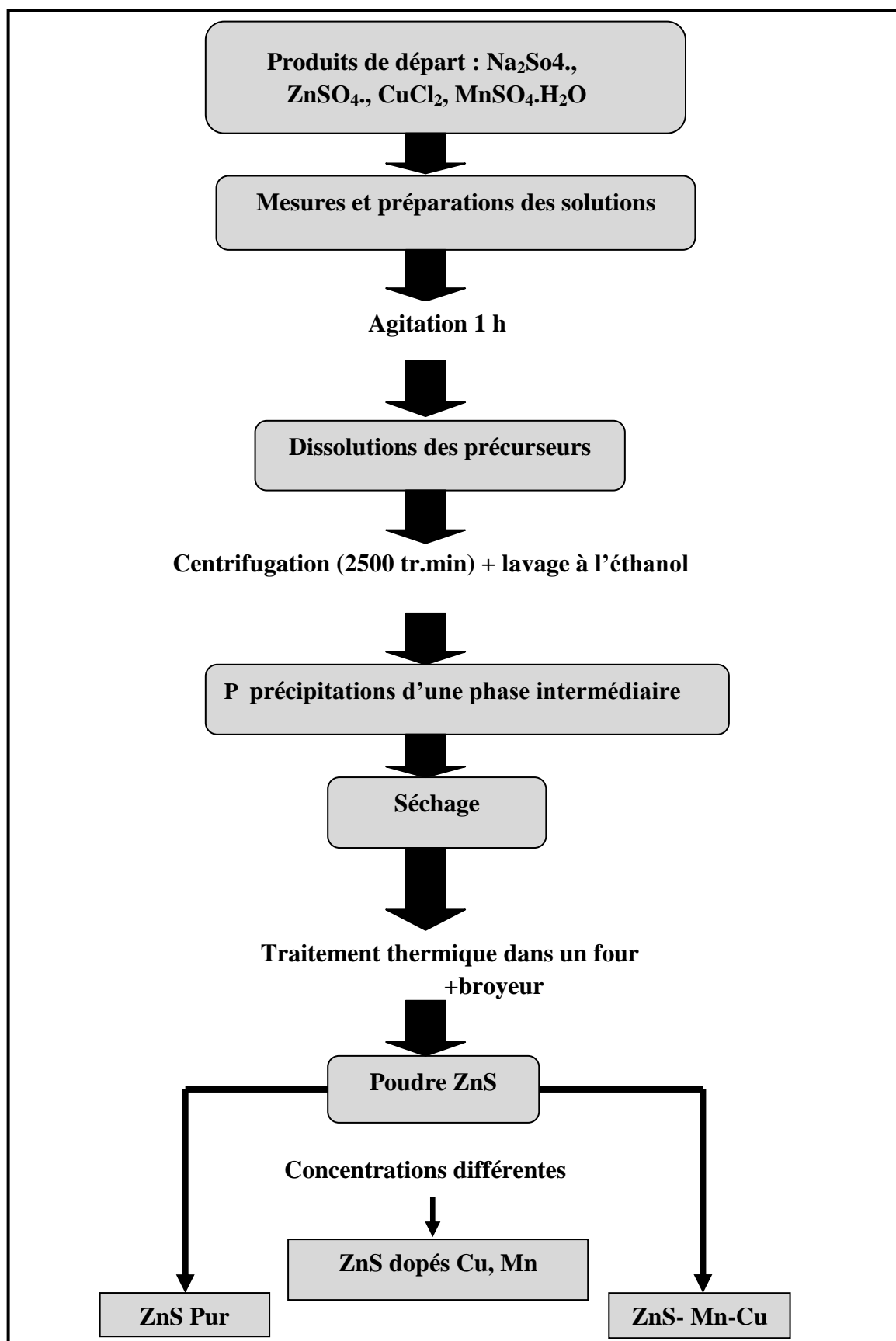


Figure (23) : schéma de général des synthèses des poudres de ZnS.

III.4. Analyse et caractérisation :

Dans cette partie se concentrent sur les éléments suivants : Étudier les propriétés et la structure et le système cristalline des poudres et l'étendue de leurs effets par dopés par des métaux.

III.4.1. Analyse par la diffraction des rayons X (DRX) :

Pour l'analyse des échantillons, utilisons diffractomètre des rayons X. PANlytical empyrean la troisième génération.

Tableau (05) : les paramètres initiaux de DRX.

l'angle 2θ	[5 _ 80] C°
l'anode de Cu	1.54443 A°
Paramètres du générateur	40 mA, 45 kV
Temps total	15.46 min
Taille de pas	0,0130 °/S

➤ **1^{er} diffractogramme de poudre [ZnS pur normal] :**

Le spectre de diffractogramme de poudre **ZnS pur normal** Trois pics peuvent être observés à la position **2θ** [28.4792 ; 47.2183 ; 58.5533] Ces valeurs sont en bon accord avec les valeurs de la recherche, qui montrent que la poudre est du sulfure de zinc pur (**ZnS**), qui a une structure hexagonale donc wurtzite, les impuretés sont facilement éliminées par traitement de séchée et broyeur.

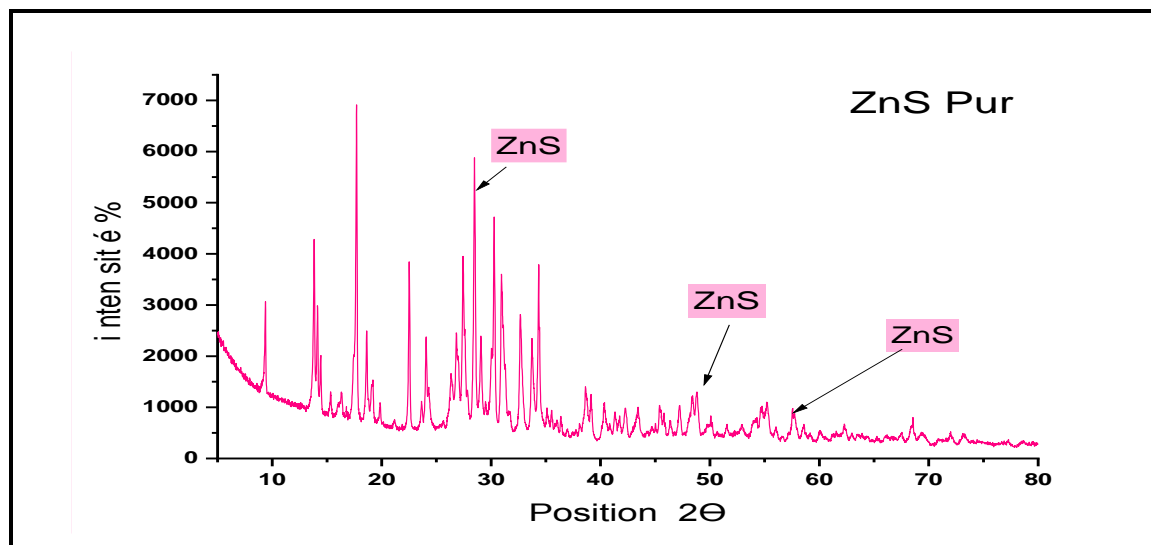
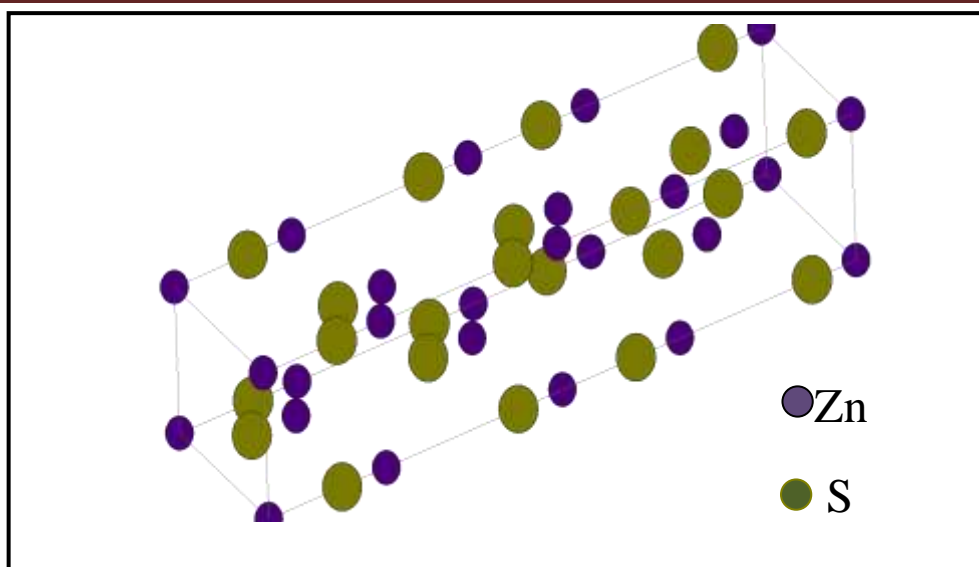


Figure (24): diffractogramme ZnS Pur.

La Figure (24) représente diffractogramme des poudres **ZnS** préparés ont été obtenus et sont illustrés à la fig.(24). Le diffractogramme montre de 3 pics proéminents, correspondant à (100), (111), (220) ces pics correspondent bien à des pics principaux de **ZnS** à 2θ [28,47; 47,21; 58,55][6].Le diffractogramme DRX est bien compatible avec le **ZnS** hexagonal standard. Aucune phase d'impureté n'a été observée dans le spectre confirme qu'effectivement la poudre obtenue du sulfure de zinc (**ZnS**), structure hexagonale (wurtzite), et les résultats obtenus et compilés dans les tableaux suivants :

Tableau (06) : les paramètres cristallographiques de **ZnS pur**.

Le nom chimique	Sulfate de zinc
Structure chimique	ZnS wurtzite
Système cristalline	Hexagonale
Le paramètre	$a(\text{Å}) = 3.8230; b(\text{Å}) = 3.82; c(\text{Å}) = 199.6800$
	$\alpha = 90.0000 ; \beta = 90.0000 ; \delta = 120.0000$
Volume la maille cristalline (10^6 pm^3)	2527.40



Figure(25) : la structure de ZnS Pur (wurtzite).

Tableau(07) : rapport de High score 2018.

Pos. [$^{\circ}2\theta$]	d_{hkl} [Å]	Int. [%]
9.3465	9.45465	35.26
13.8867	6.37727	37.21
21.1513	4.20051	2.25
27.4877	3.24494	52.18
28.4792	3.13417	100.00
30.2162	2.95785	48.69
45.5117	1.99309	5.00
47.2183	1.92496	9.87
48.4021	1.88061	5.70
48.7616	1.86758	9.56
50.1062	1.82058	4.41
57.6507	1.59899	5.15
58.5533	1.59647	4.47
60.0708	1.54023	2.87
62.2985	1.49040	3.02
63.6103	1.46279	0.93

-La comparaison entre les valeurs de d_{hkl} de ZnS et les valeurs de d_{hkl} de la PDF₂ :

Tableau (08) : Résultats de la. PDF₂ de ZnS. Pur.

Angle (θ)	Valeurs de $d_{hkl}(A^\circ)$ de ZnS pur	Valeurs de $d_{hkl}(A^\circ)$ par .PDF ₂ de Zns.pur	Identification possible des plans
28.4792	3.13417	3.12670	1 1 1
47.2183	1.92496	1.93097	2 2 0
58.5533	1.57647	1.59647	3 1 1

➤ 2^{ème} diffractogramme de poudre [ZnS dopés par Cu] :

✚ 1^{er} concertation à B₁ :

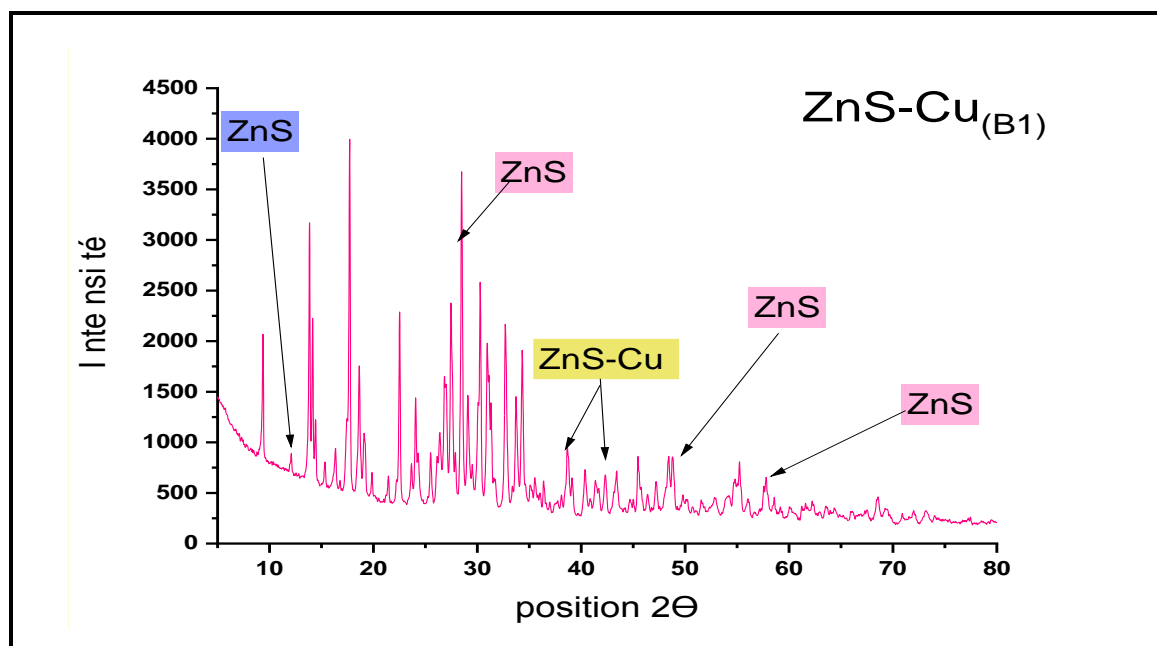


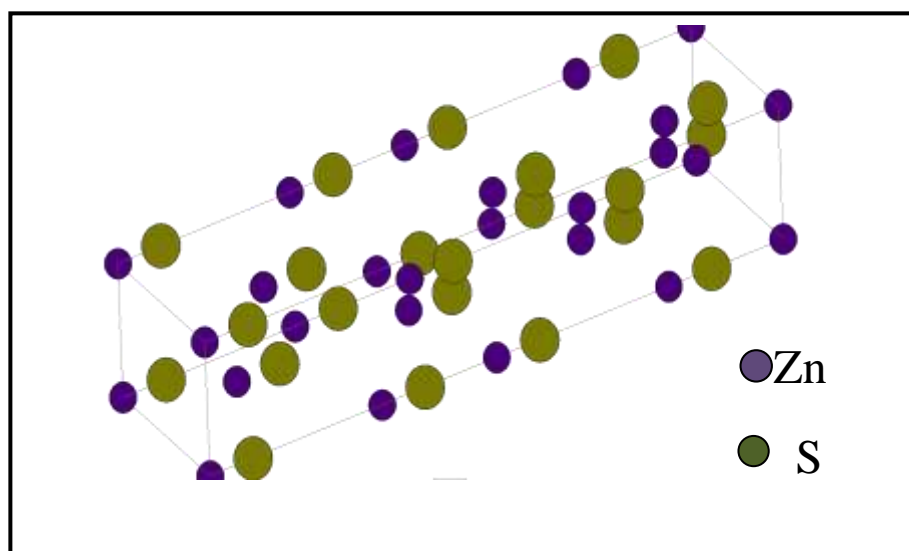
Figure (26): diffractogramme ZnS–Cu_{B1}.

La Figure (26) représente diffractogramme de la poudre ZnS dopé Cu à B₁. Le diffractogramme montre de 3 pics proéminents, correspondant à (100), (111), (220) et on peut observer que ces pics correspondent bien à des pics principaux de ZnS [28.4902 ; 47.2160 ; 57.7445] .le diffractogramme montre de nouveaux pics de phases

Cristallines de **ZnS** formées à la position 2θ [13.9214] (c'est-à-dire qu'une phase cristallin est formé) en plus des spectres de diffraction de nouveaux pics de **ZnS-Cu** dopés à la position 2θ [38.6885 ; 43.3531] Cela indique le dopage par **Cu** est concentré à l'intérieur du **ZnS** indiquant que l'interface cristalline a été améliorée, bien sûr il a une structure hexagonale (**wurtzite**), les résultats obtenu et regroupes dans les tableaux suivant :

Tableau (09) : les paramètres cristallographiques de **[ZnS-Cu]_{B1}**.

Le nom chimique	Cuivre sulfure de zinc
Structure chimique	ZnS-Cu [B ₁]
Système cristalline	Hexagonale
Le paramètre	$a(\text{Å}) = 2.6773; b(\text{Å}) = 2.6773; c(\text{Å}) = 4.8317$
	$\alpha = 90.000 ; \beta = 90.000 ; \delta = 120.000$
Volume la maille cristalline (10^6 pm^3)	29.99



Figure(27) : la structure de **[ZnS-Cu]_{B1}** (wurtzite).

2^{ème} concertation à B₂ :

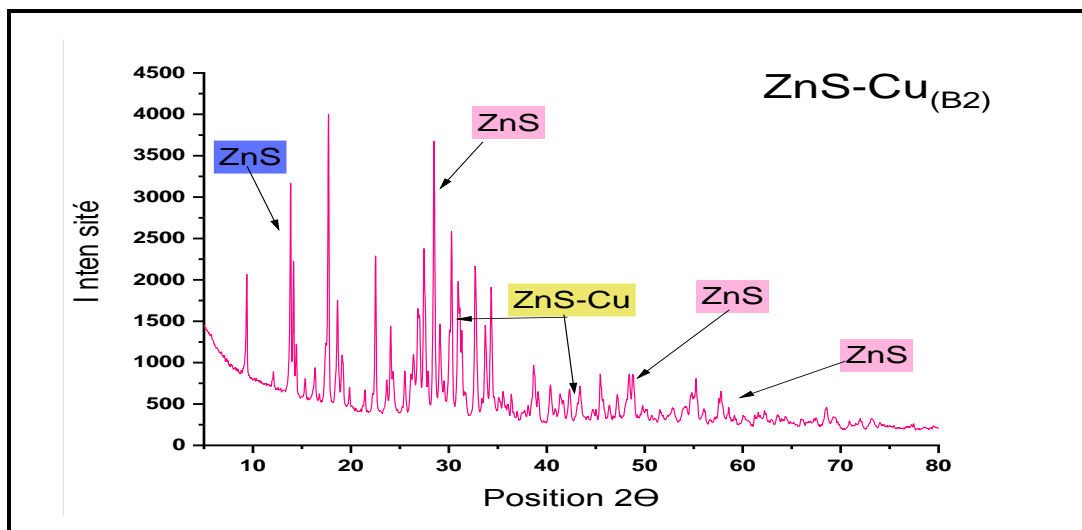


Figure (28):diffractogramme de ZnS –Cu B₂.

Figure (28), représente diffractogramme de la poudre ZnS dopé Cu à B₂. Le diffractogramme montre de 3 pics proéminents, correspondant à (100), (111), (220) et on peut observer que ces pics correspondent bien à des pics principaux de ZnS [28,6017 ; 47,2141 ; 57.8044] sont légèrement modifiés altérés par les ions dopants, donc d_{hkl} ça a changé. Les phases cristallines de ZnS formées à position 2θ [12.0317] . le diffractogramme montre les pics ZnS-Cu à la position 2θ [30,9799 ; 44.8583] .La preuve que des ions dopés ont été incorporés dans la structure cristalline hexagonale (dans le réseau cristallin) de ZnS-Cu est une structure cubique dans la structure cristalline hexagonale (wurtzite) donc la structure de ZnS-Cu est cubique les résultats obtenu et regroupés dans les tableaux suivant :

Tableau (10) : les paramètres cristallographiques de [ZnS-Cu] B₂.

Le nom chimique	Cuivre sulfure de zinc
Structure chimique	ZnS-Cu [B ₂]
Système cristalline	Hexagonale- Cubique
Le paramètre	$a(\text{Å}) = 2.9539; b(\text{Å}) = 2.9539; c(\text{Å}) = 2.9539$
	$\alpha = 90.000; \beta = 90.000; \delta = 90.000$
Volume la maille cristalline (10 ⁶ pm ³)	25.77

-Le tableau suivant représente la comparaison entre les valeurs de d_{hkl} de différentes concentrations de ZnS dopés par Cu. La figure (28) montre le spectre de diffraction du ZnS-Cu à différentes concentrations et l'identification des principaux pics ZnS.

Tableau(11) : les résultats de d_{hkl} à différentes concentrations de Cu.

Concentration de Cu (g/ml)	Angle (θ)	valeurs de d_{hkl} (Å°) de ZnS-Cu	valeurs de d_{hkl} (Å°) par le PDF ₂ de (ZnS)
B ₁	13.9214	6.36147
	26.9126	3.31295	3.30356
	28.4902	3.13299	3.15782
	38.6885	2.32740	2.32777
	43.3531	2.08719	2.07478
	47.2160	1.92505	1.93097
	57.7445	1.57661	1.59647
B ₂	12.0317	7.35602
	28.6017	3.12104	3.12670
	30.9799	2.88665	2.90447
	45.6256	1.98838	1.99307
	47.2141	1.92512	1.93097
	57.8044	1.59510	1.59647

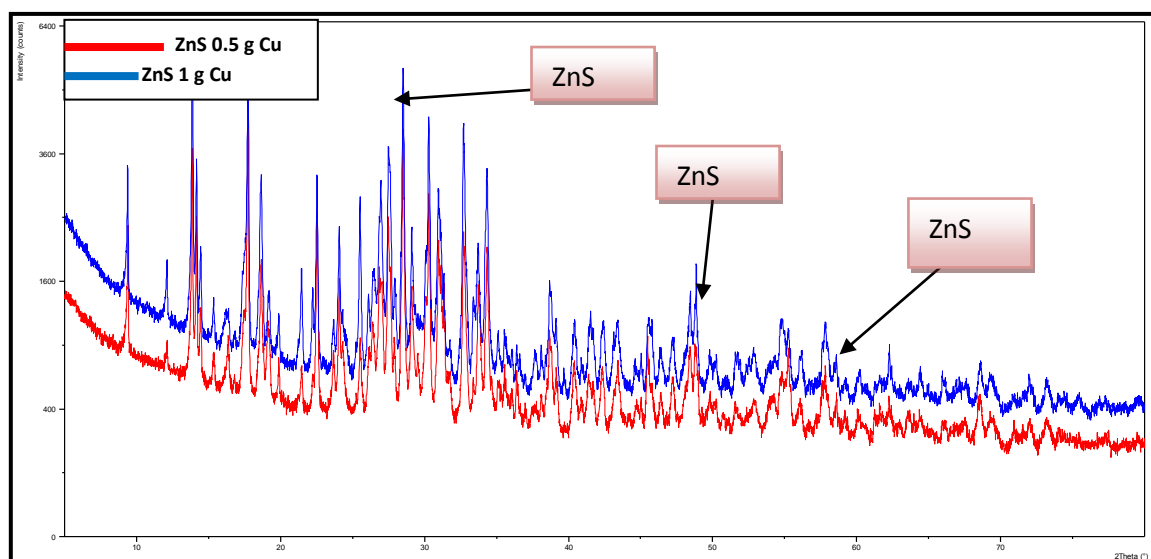


Figure (29) : la comparaison entre les diffractogramme du ZnS-Cu.

➤ 3^{ème} diffractogramme de poudre [ZnS dopés par Mn] :

1^{er} concertation C₁ :

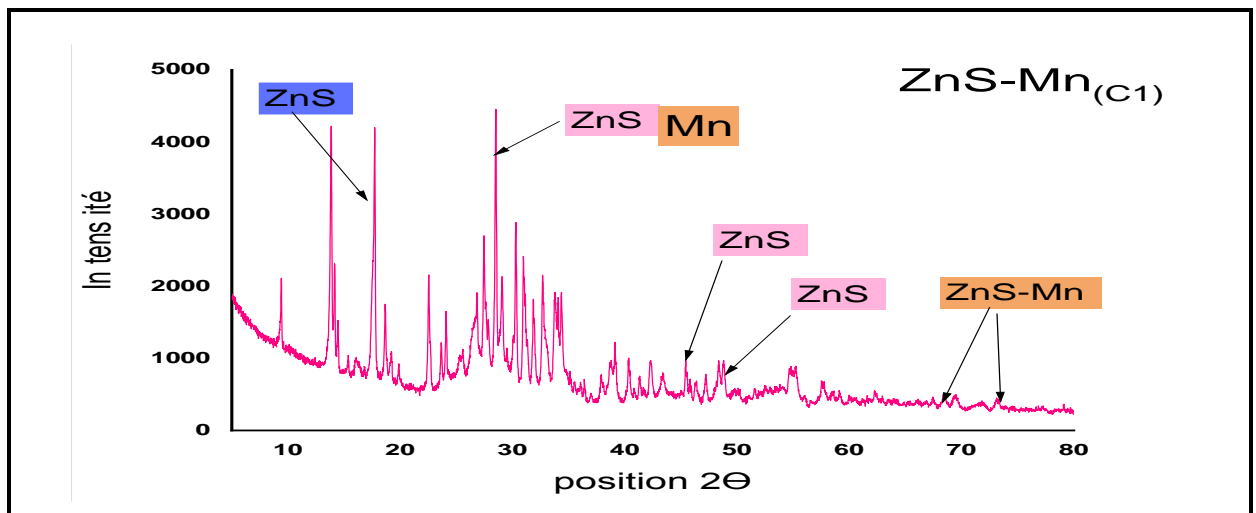
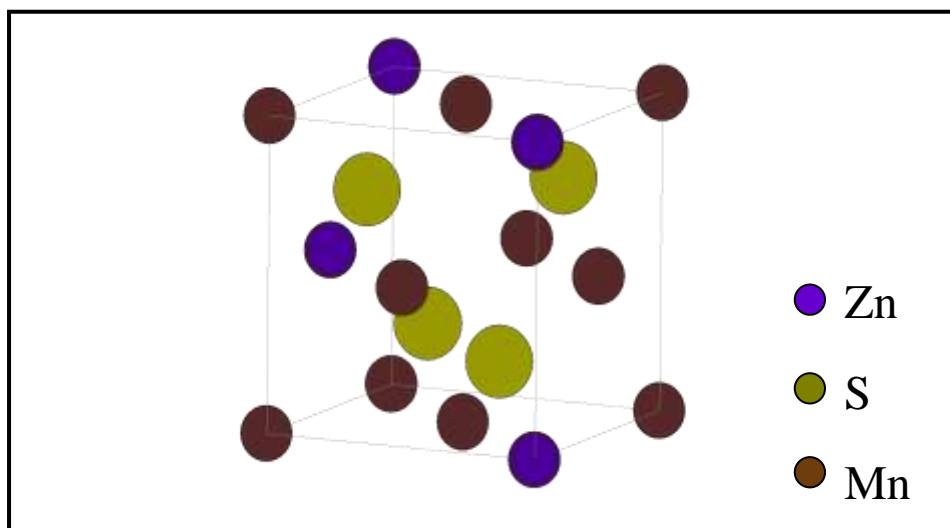


Figure (30):diffractogramme de ZnS–Mn_{C1}.

Figure (30) représente diffractogramme de la poudre ZnS dopé Mn_{C1}. On peut voir qu'il y a 3 plans à (100), (111), (220) ces pics correspondent en fait aux pics principaux de ZnS à 2θ [28.6884; 47.2405; 58.5329] est bien compatible avec la phase cubique standard ZnS [7]. Les ions manganèse apparaissent aux mêmes pics principaux, indiquant que la taille des cristaux diminue avec l'ajout Mn dans le ZnS. La raison est un changement de d_{hkl} par rapport au spectre de ZnS pur. Alor la structure cristalline amélioration et modifiée, Obtenu deux pics de ZnS-Mn à [69,4309 ; 79,076] .Montre nouveaux pics des phases cristallines ZnS formées à la position 2θ [18.6677]. Les résultats obtenus et regroupés dans les tableaux suivants :

Tableau (12) : les paramètres cristallographies de [ZnS-Mn]_{C1}.

Le nom chimique	Manganèse Zinc Sulfide
Structure chimique	ZnS-Mn [C ₁]
Système cristalline	Cubique
Le paramètre	a(Å) = 5.4110;b(Å) =5.4110;c(Å) =5.4110
	α =90.000 ; β =90.000; δ =90.000
Volume la maille cristalline (10 ⁶ pm ³)	158.43



Figure(31) : la structure de $[ZnS - Mn]_{c1}$ (blende).

2^{ème} concertation C_2 :

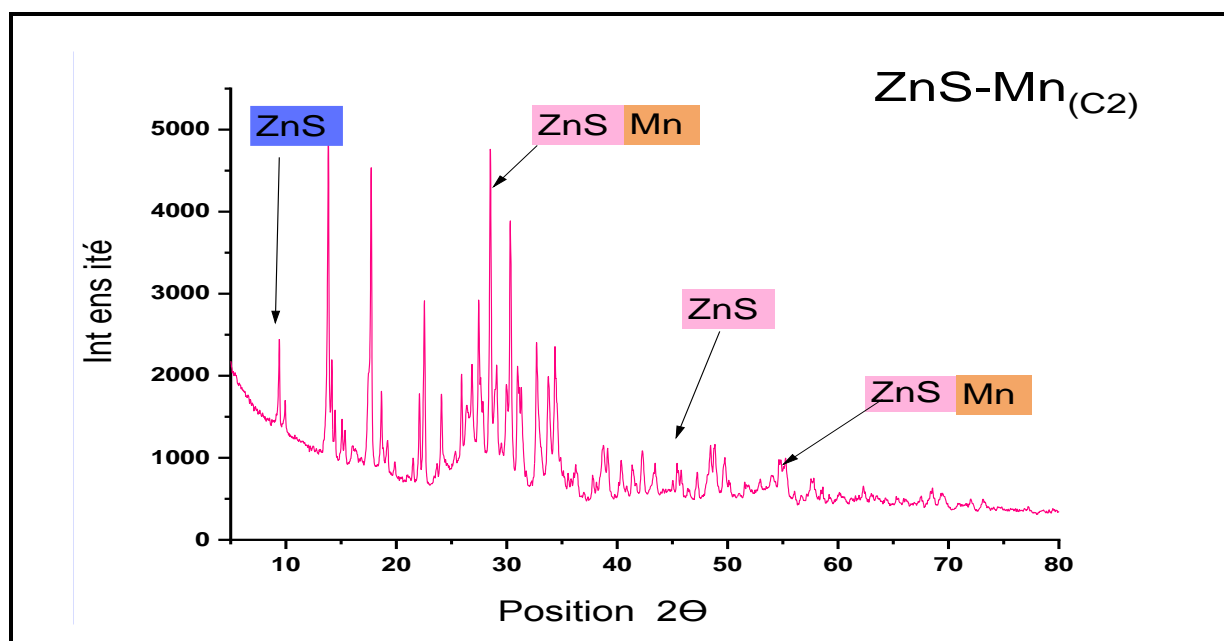


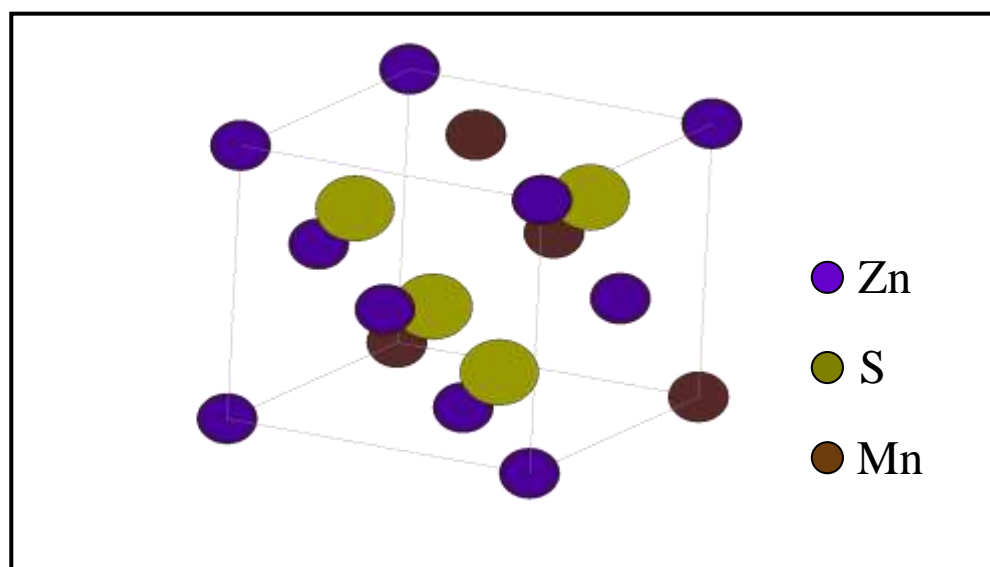
Figure (32):diffractogramme de $ZnS - Mn_{c2}$.

La figure (32) représente diffractogramme de poudre **ZnS** dopé **Mn** à C_2 , trois pics de diffraction correspondant à (111), (220) et (311). Ces pics correspondent bien à la structure cubique à position 2θ [28.2443; 48.3867; 58.5492] Pour confirmer la pureté complexe de **ZnS** et **ZnS-Mn**, Formées [8]. .Les pics de diffraction sont légèrement altérés par les ions dopants

Mn. Il a été efficacement intégré dans la structure ZnS pendant la synthèse pour former des liaisons afin de modifier la structure cristalline [4]. indique que d_{hkl} à déplace alors la structure cristalline a été modifiée, Il a des nouveaux pics ZnS à 2θ [9.3832]. Les résultats obtenu et regroupés dans les tableaux suivant :

Tableau (13) : les paramètres cristallographiques de [ZnS-Mn] c_2 .

Le nom chimique	Manganèse Zinc Sulfide
Structure chimique	ZnS-Mn [C ₂]
Système cristalline	Cubique
Le paramètre	$a(\text{Å}) = 5.4350; b(\text{Å}) = 5.4350; c(\text{Å}) = 5.4350$
	$\alpha = 90.000 ; \beta = 90.000; \delta = 90.000$
Volume la maille cristalline (10^6 pm^3)	160.55



Figure(33) : la structure de C2 [ZnS -Mn] (blende).

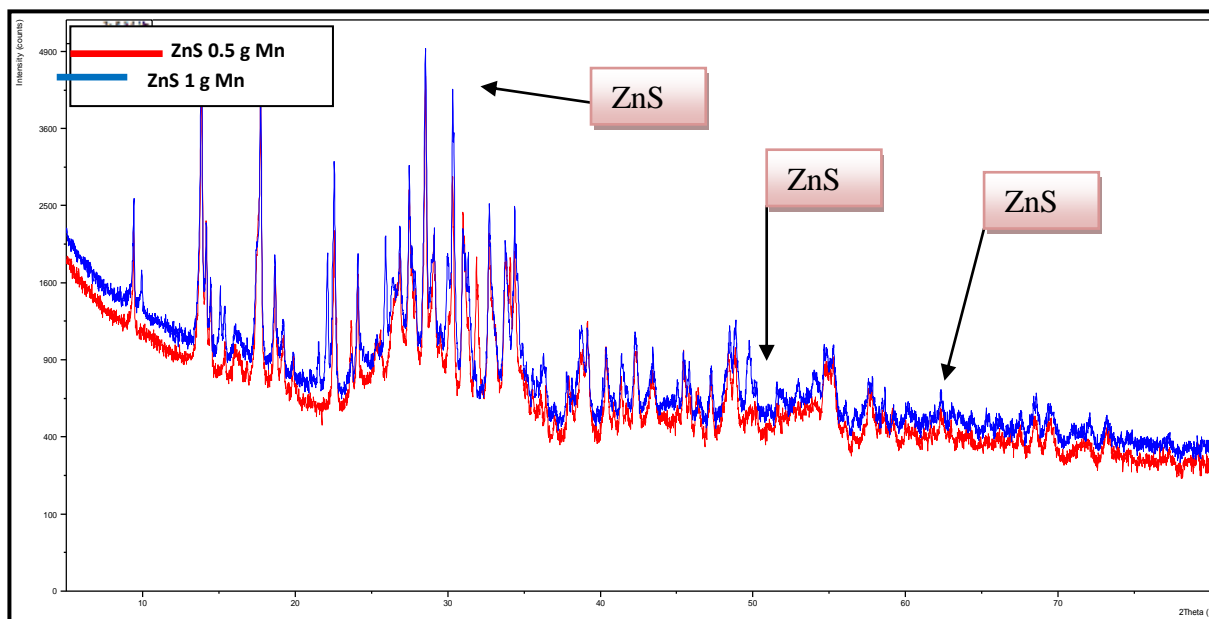
-la comparaison entre les valeurs de d_{hkl} de différente concentration du ZnS dopés Mn

Dans le tableau sauent avec la loi de Bragg $\lambda = 2d \sin \theta$

Tableau (14): les résultats de d_{hkl} à différente concentration de Mn.

Concentration de Cu (g/ml)	Angle (2θ)	valeurs de d_{hkl} (Å°) de ZnS-Mn	valeurs de d_{hkl} (Å°) par le PDF ₂ de (ZnS)
C ₁	18,6677	6.36147
	3.31295	3.30356
	28.4902	3.13299	3.15782
	47.2160	1.92505	1.93097
	57.7445	1.57661	1.59647
	69,4309
	79,0766
C ₂	9.3832	9.41776	9.50857
	28.6017	3.12104	3.12670

	47.2141	1.92512	1.93097
	57.8044	1.59510	1.59647



Figure(34) : la comparaison entre les diffractogramme du ZnS-Mn.

➤ 4^{ème} diffractogramme poudre [ZnS dopés Mn-Cu] :

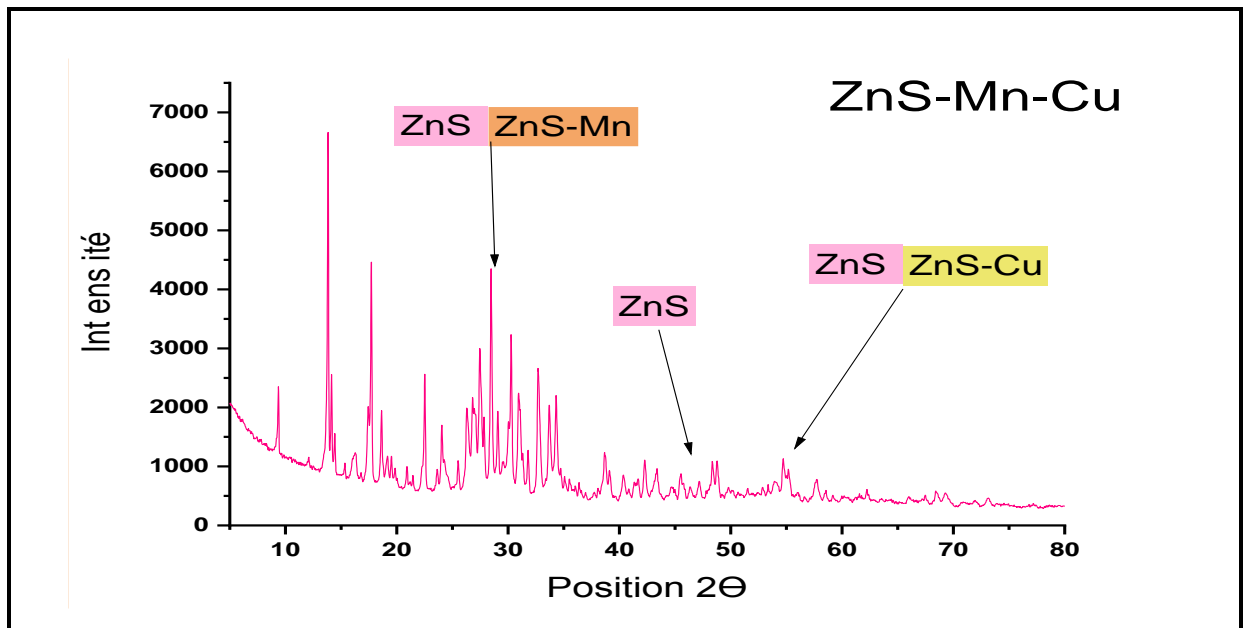


Figure (35):diffractogramme de ZnS.Mn-Cu

Figure (35) représente diffractogramme de la poudre **ZnS** dopé. **Mn-Cu** montre le spectre a trois principaux pics de diffraction (111), (0 22) et (311) [1]. [4]. montre pic dopé **ZnS-Mn** à 2θ [28.4816] c'est phase est un pic principal indiquant que la structure cubique et le pic **ZnS-Cu** à la position 2θ [38.6937; 57.7039] c'est pic que correspondent bien sur les pics principaux de la structure hexagonale. en plus, les pics de la nouvelle phase cristalline se forment au site 2θ [32,69 ; 47.15] .L'explication en est que les éléments dopes ou bien le dopage C'est arrivé dans les pics principaux c'est modification dans la maille cristalline et se sont formés multiphase La structure cristalline est différente selon la position 2θ .Les résultats obtenu et regroupes dans les tableaux suivant :

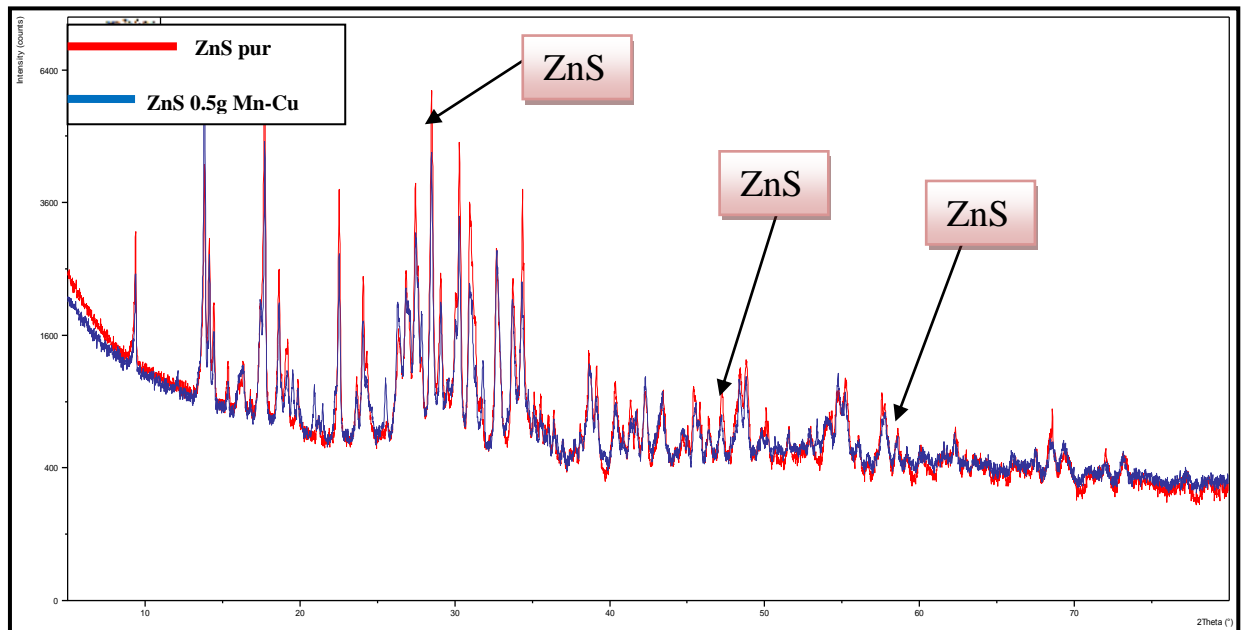
Tableau(15) : les paramètres cristallographiques de ZnS.Mn-Cu.

Le nom chimique	Manganèse –Cuivre Zinc Sulfide		
Structure chimique	ZnS.Mn-Cu [D]		
Système cristalline	ZnS	ZnS-Mn	ZnS-Cu
De la multiphase	Cubique	Cubique	hexagonal
Le paramètre	a(Å) = 5.3300 b(Å) =5.3300 c(Å) =5.3300	a(Å) = 5.4110 b(Å) =5.4110 c(Å) =5.4110	a(Å) = 2.6773 b(Å) =2.6773 c(Å) =4.8317
	$\alpha =90 ; \beta =90;\delta =90$	$\alpha =90 ; \beta =90;\delta =90$	$\alpha =90 ; \beta =90;\delta =120$
Volume la maille cristalline (10^6 pm^3)	151.42	158.43	29.99

-la comparaison entre les valeurs de d_{hkl} de ZnS.Mn-Cu et d_{hkl} de ZnS pur dans le tableau :

Tableau (16): les résultats de comparaison de d_{hkl} entre ZnS dopés Mn-Cu et ZnS pur

Angle (θ)	Valeurs de $d_{hkl}(A^\circ)$ de ZnS .Mn-Cu	valeurs de $d_{hkl}(A^\circ)$ par la PDF ₂ de Zns.pur	Identification possible des plans
28.4816	3.13392	3.12670	1 1 1
47.1587	1.92725	1.93097	2 2 0
57.7039	1.59764	1.59647	3 1 1



Figure(36) : la comparaison entre les spectres de diffraction du ZnS.Mn-Cu

III.4.2. Analyse par Microscopie Électronique à Balayage MEB et analyse EDAX :

Dans cette partie on analyse les échantillons par MEB « Microscopie Électronique à Balayage Thermo Scientifique Quatre ESEM » pour affichée à voir l'image morphologique (TIF) ; La machine fonctionne à une accélération tension de 20 keV à une distance de travail de 7.3mm sous pression 1.00E-3 Pa , à identifier les propriétés morphologiques des poudres Avant l'enquête, sont placé les échantillons sur la barre de [carbone] pour améliorer l'électrique conductivité.

III.4.2. a. Analyse par MEB et EDAX de ZnS pur :

Les figures suivantes représentent les images (TIF) de sulfure de zinc [ZnS].

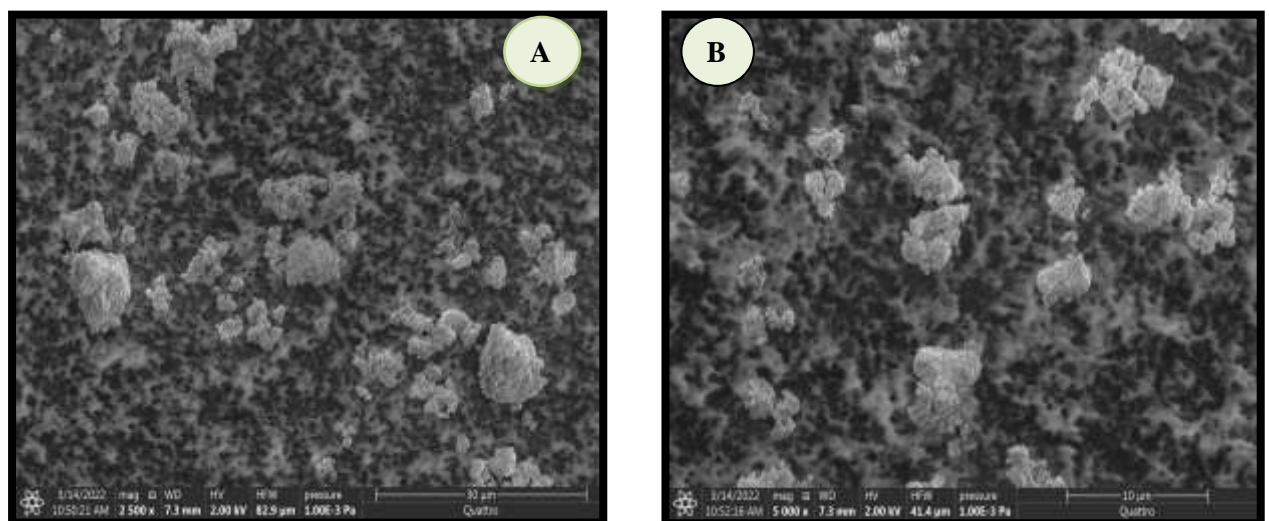


Figure (37) : les images (TIF) pour ZnS Pur, avec grossissement à 20K, (A) unité d'échelle 30 µm ; (B) unité d'échelle 10 µm.

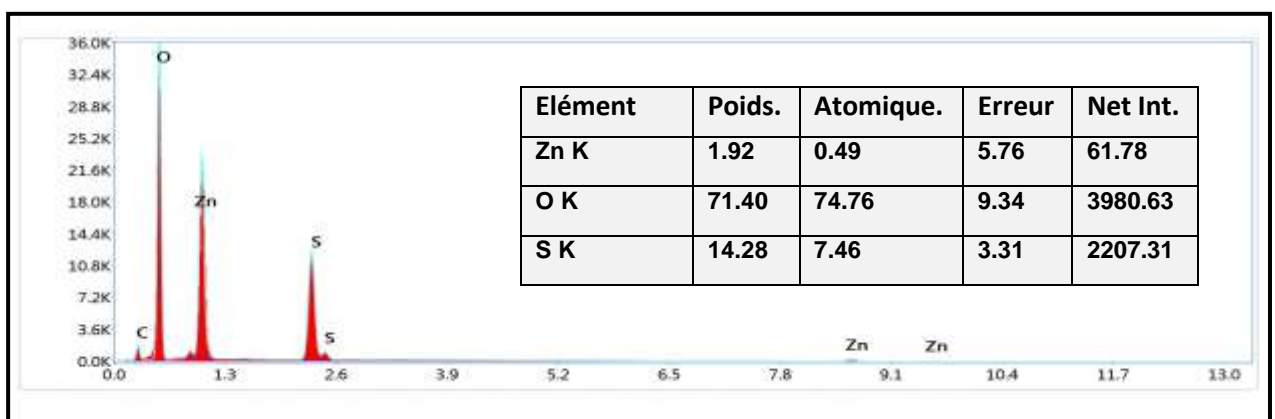


Figure. (38). Spectre EDAX de nanoparticules de ZnS pur.

- Identification la morphologique de **ZnS pur** :

Les figures (37); (a) et (b) montrent les images (TIF) obtenues à différents grossissements L'analyse de la microstructure MEB montre que le **ZnS** synthétisé contient principalement des grains de particules de **ZnS** de forme régulière (cristalline). Un grossissement plus élevé en 10 µm montre que comme dans la figure (37.b) indique que les nanoparticules de **ZnS** sont sphériques et homogènes. [9] et la figure (38) montre le spectre EDX, de forts pics de **Zn** et **S** se trouvent dans le spectre EDAX. Cela a confirmé la composition de l'échantillon de ZnS pur [6].

III.4.2. b. Analyse par MEB et EDAX de ZnS dopes Cu_{B1}:

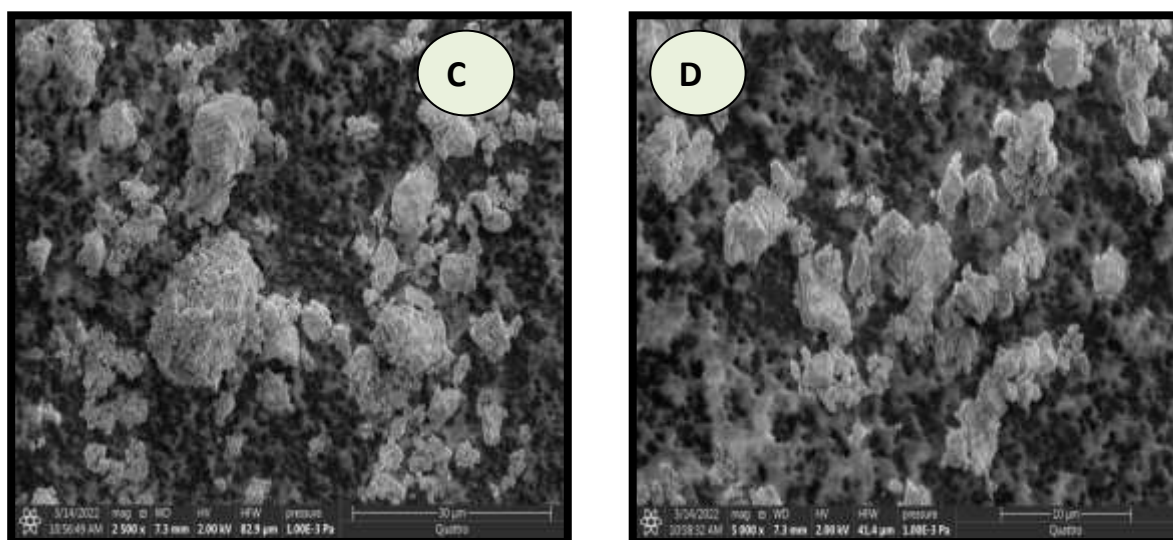


Figure (39) : les images(TIF) de **ZnS –Cu_{B1}** ; grossissement à20K, (C)unité d'échelle30 µm ; (D)unité d'échelle 10 µm.

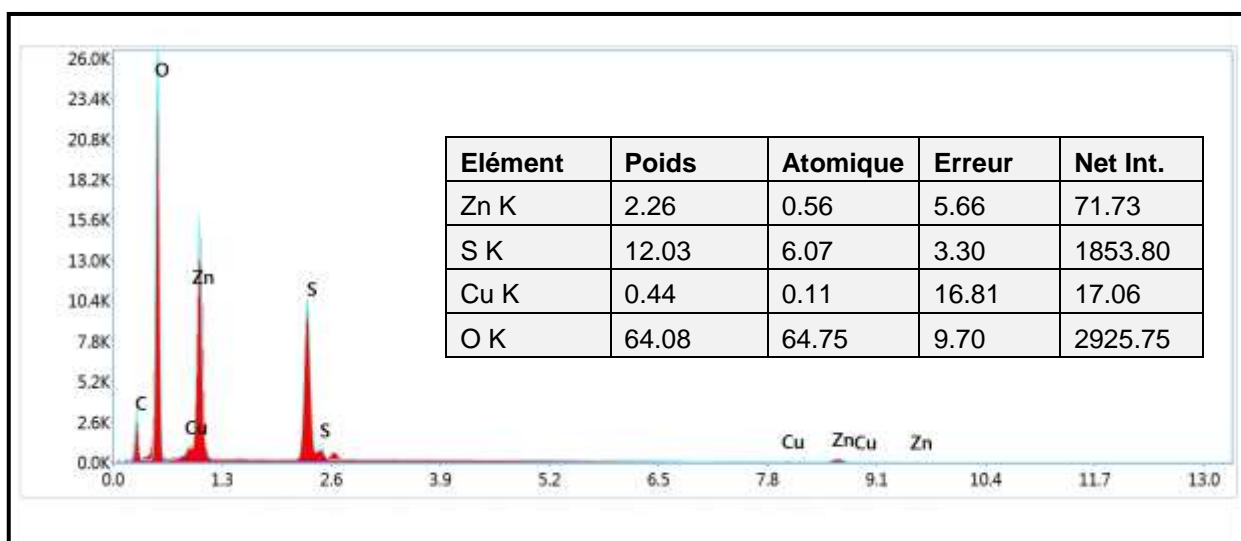


Figure (40). : Spectre d'analyse EDAX de nanoparticules de **ZnS- Cu_{B1}**.

- Identification la morphologique de ZnS - Cu_{B1}:

La figure (39) montre les images (TIF) de poudres ZnS dopent Cu : montre qu' aucune modification de la taille des agglomérats et les particules sont proches et interconnectées les unes aux autres particules presque sphériques agrégées [10] ; Comme pour la figure (40) le spectre EDAX montre les pics de Zn et S en plus de le cuivre (Cu_{B1}) apparaît au même pic avec Zn.

4.2.c. Analyse par MEB et EDAX de ZnS dopes Cu_{B2} :

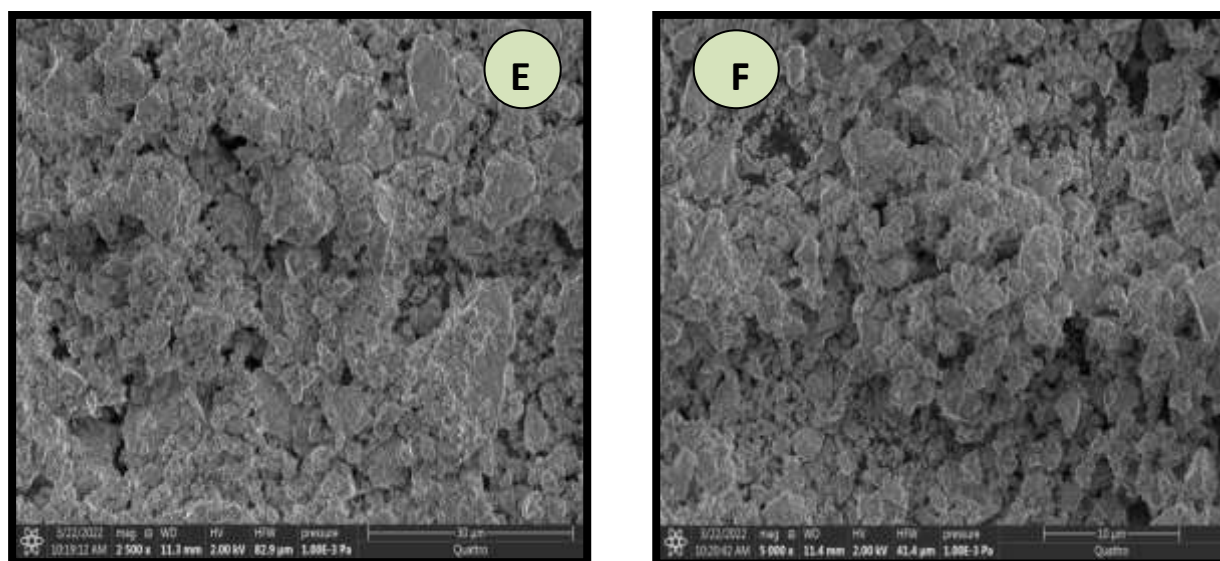


Figure (41) : les images(TIF) pour ZnS –Cu_{B2}, grossissement à20K, (E) unité d'échelle30 µm ; (F) unité d'échelle 10 µm.

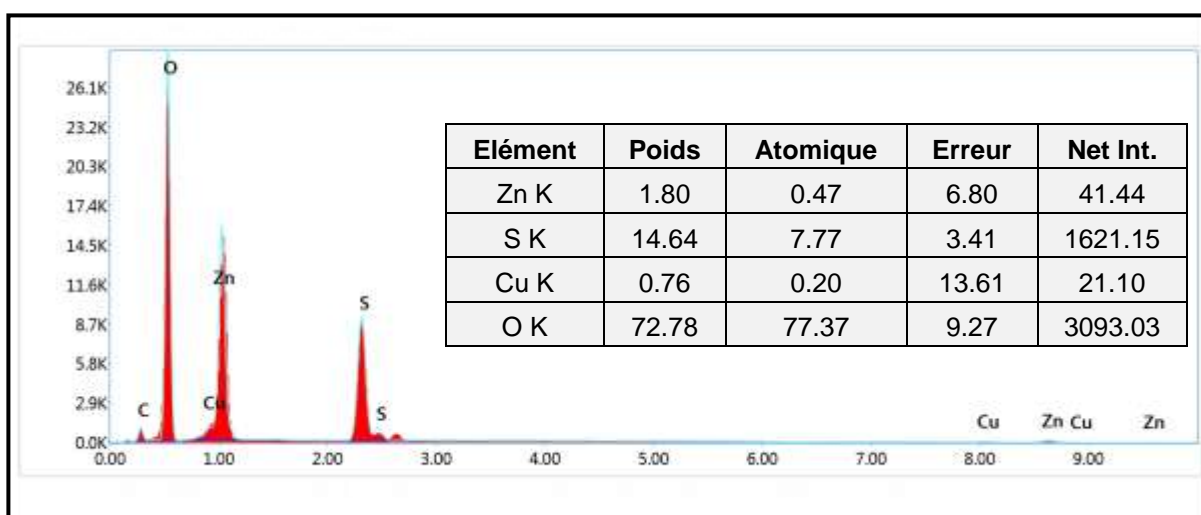


Figure (42). : Spectre d'analyse EDAX de nanoparticules de ZnS- Cu_(B2).

- Identification la morphologique de **ZnS - Cu_{B2}**:

La figure (41) montre les images (TIF) les particules diffuses et denses et homogènes (agglomérats) qui apparaissent comme des taches superficielles lorsqu'elles sont agrandies, elles apparaissent clairement. De plus, les particules présentent une morphologie sphérique et une distribution relativement étroite. [11], et la figure (42), le spectre d'analyse EDAX montre les pics **Zn-S** et **Cu_{B2}** ainsi qu'une augmentation du pourcentage de l'atome au même pic avec **Zn**.

4.2. d. Analyse par MEB et EDAX de ZnS dopés Mn :

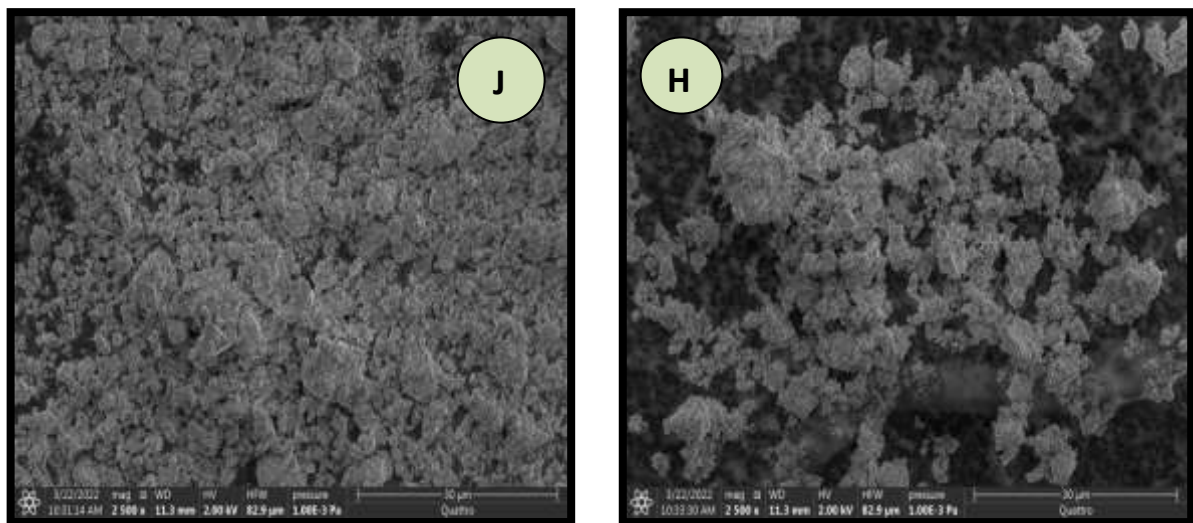


Figure (43) : les images **ZnS-Mn** (c₁, c₂) ; grossissement 20K, (J) unité d'échelle 30 µm; (H), unité d'échelle 30 µm.

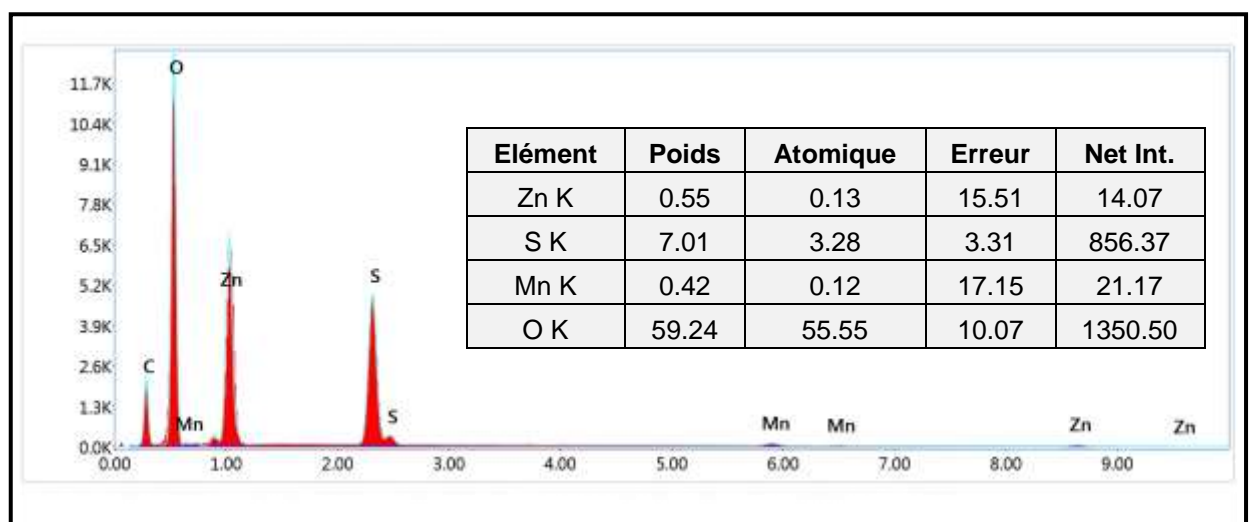


Figure. (44): Spectre d'analyse EDAX de nanoparticules de ZnS -Mn.

- Identification la morphologique de ZnS – Mn :

Figure (43) montre les images (TIF) les particules agglomérées la taille des particules est sphérique. Cela indique également que les particules sont formées par l'agglomération d'un groupe de nano cristaux granulaires présents sous forme de motte. La taille des particules diminue avec l'augmentation de la teneur en manganèse [voir Fig. (43.H)]. [7] Dans une partie de la micrographie montrant des bords réticulés, il semble que de petites particules isolées s'assemblent en particules secondaires formant des chaînes. Comme pour la figure (44), le spectre EDAX montre les pics de Zn et S, en plus de le manganèse il apparaît dans pic Zn et par un petit pourcentage pic avec Zn. [12].

III.4.2. e. Analyse par MEB et EDAX de ZnS dopés Mn-Cu :

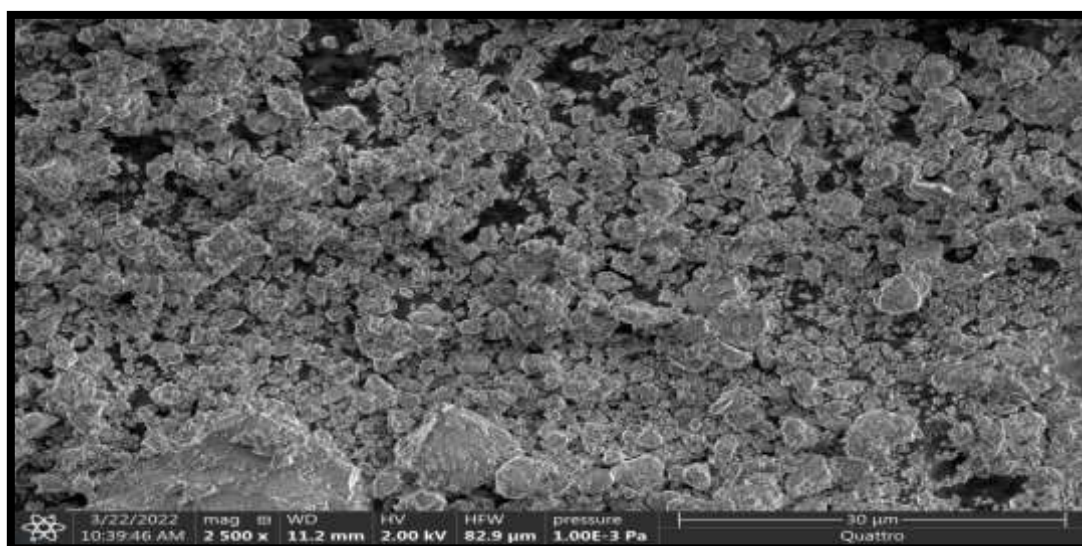


Figure (45) : les images (TIF) ZnS.Mn-Cu.

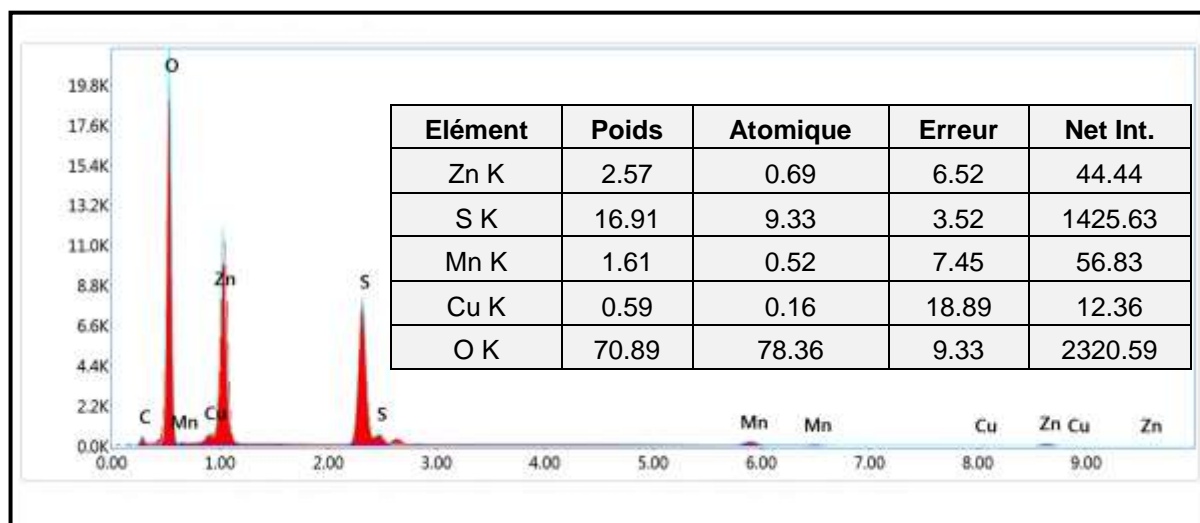


Figure. (46).: Spectre d'analyse EDAX de nanoparticules de ZnS.Mn-Cu.

- Identification la morphologique de **ZnS – Mn-Cu** :

La figure (45), Présente l'image microstructure de (TIF) pour synthétisé non dopé **ZnS** et **ZnS** dopé-**Mn -Cu**. Les poudres présentent des particules en forme de bloc avec des formes irrégulières [4], D'autre part, un spectre de (EDAX) la Figure. (46) Acquis à partir du **ZnS** métal dopé confirme que les particules sont constituées de **Zn**, **S** et d'un dope métallique apparenté (**Mn** et **Cu**) avec principalement une composition stœchiométrique de **ZnS**. La substitution successive de **Mn** et **Cu**-dopés en **ZnS** [7].

III.4.3. Analyse par Analyse transformée de Fourier infrarouge (FTIR):

En utilisée JASCO FT/IR-4200 pour déterminer la liaison chimique et les mouvements de vibration des liaisons dans la structure cristalline Cette technique est basée sur absorption par les matériaux d'ondes électromagnétique dans le infrarouge et les paramètres suivantes :

-Système intelligent d'auto-alignement. ; - Excellente sensibilité. ; -Dimensions de la caméra : 200 x 260 x 185 **mm**. (Largeur x Profondeur x Hauteur) ; -Voie optique : Mise au point centrale, axe lumineux de **70 mm** de haut ; -Vitesse : auto, **1, 2, 3, 4 mm / s**. - Matériau du substrat du diviseur de faisceau : Le bromure de potassium **KBr** ; -Gamme de numéros d'onde 500 à 4500 **cm⁻¹**.

➤ 1^{er} spectre FTIR [**ZnS pur**]:

Le spectre suivant déterminé l'analyse se **ZnS pur** par FTIR :

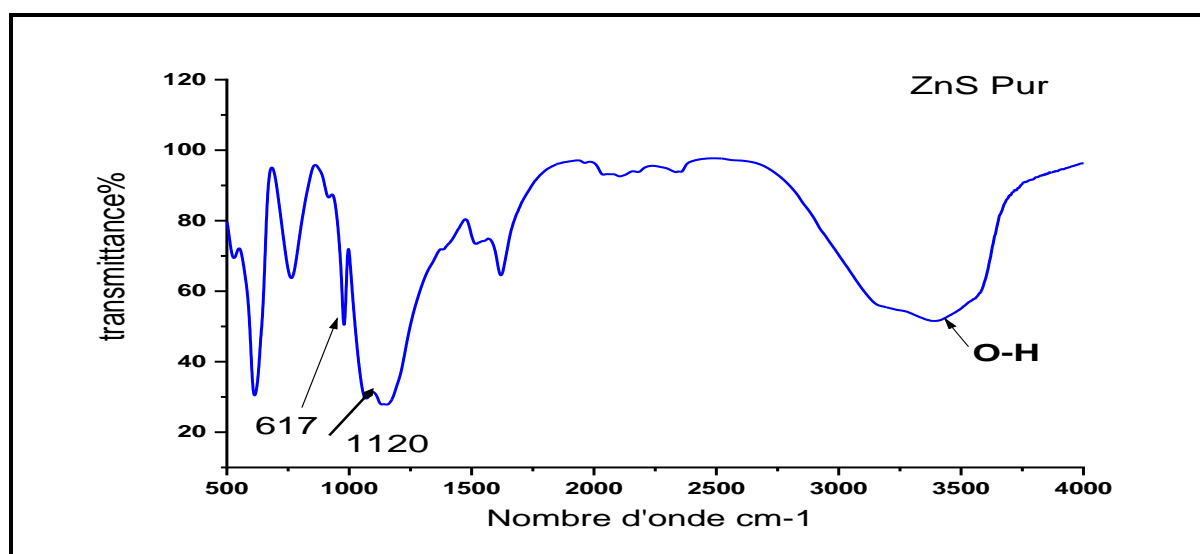


Figure (47) : Spectre FTIR ZnS pur.

La figure. (47) représentées spectres des FTIR du **ZnS Pur** montre les bandes de vibration caractéristiques du **ZnS** à (1120 ; 617) cm^{-1} et les bandes à (1624 ; 2364 ; 2850 ; 2924) cm^{-1} sont dus à la formation de la microstructure des échantillons. Les valeurs maximales obtenues sont en bon accord avec la littérature [9]. Des bandes larges apparaissent à (3000 ; 3600) cm^{-1} Ces pics appartiennent au groupe hydroxyle **O-H** de **H₂O** et cela est dû à l'absorption d'humidité à la surface de l'échantillon absorbée à la surface. [9].

➤ **2^{ème} Les spectres FTIR de ZnS-Cu :**

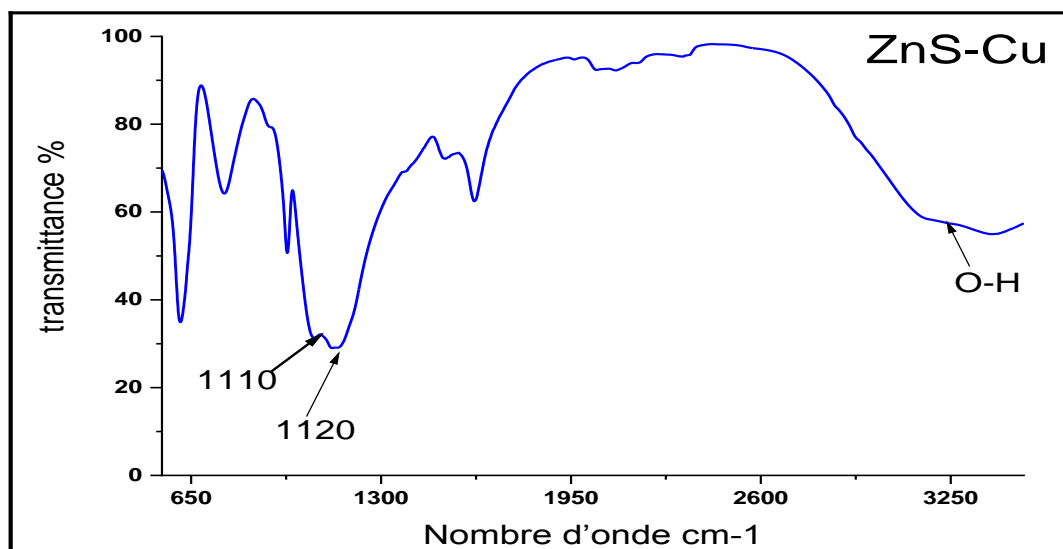


Figure (48) : Spectre FTIR ZnS-Cu.

La figure (48) Les spectres FTIR du **ZnS-Cu** montre des bandes apparaissent aux nombres d'onde (1110 ; 1120) cm^{-1} correspondent aux vibrations de valence, qui sont en bon accord avec les valeurs rapportées. Avec un large bande d'absorption de (3170 à 3500) cm^{-1} au mode d'étirement **O-H**, qui est due aux molécules **H₂O** absorbées sur la surface. Les changements dans les valeurs observées sont dus à la formation de la nano phase de **ZnS-Cu**. [13]

➤ 3^{ème} Les spectres FTIR de ZnS-Mn :

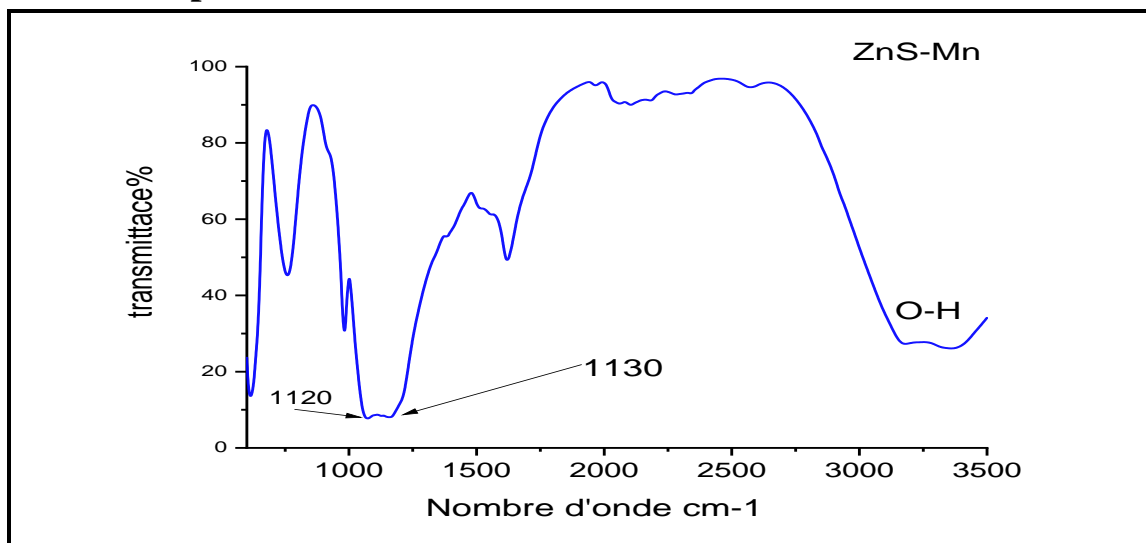


Figure (49) : Spectre FTIR ZnS-Mn.

Figure (49) Le spectre FTIR du **ZnS** dopé **Mn** présente des bandes similaires à ceux du spectre des particules de **ZnS pur.** à (1120et 1130) cm^{-1} , indiquant que le manganèse dopé a affecté la structure d'une partie des particules de **ZnS**. Les spectres FTIR montrent une large bande d'absorption de (3370 à 3551) cm^{-1} . Ces larges bandes appartiennent aux groupes hydroxyles **O-H** de **H₂O**, en raison de l'absorption d'humidité à la surface des échantillons. [7][14].

➤ 4^{ème} Les spectres FTIR de ZnS.Mn-Cu

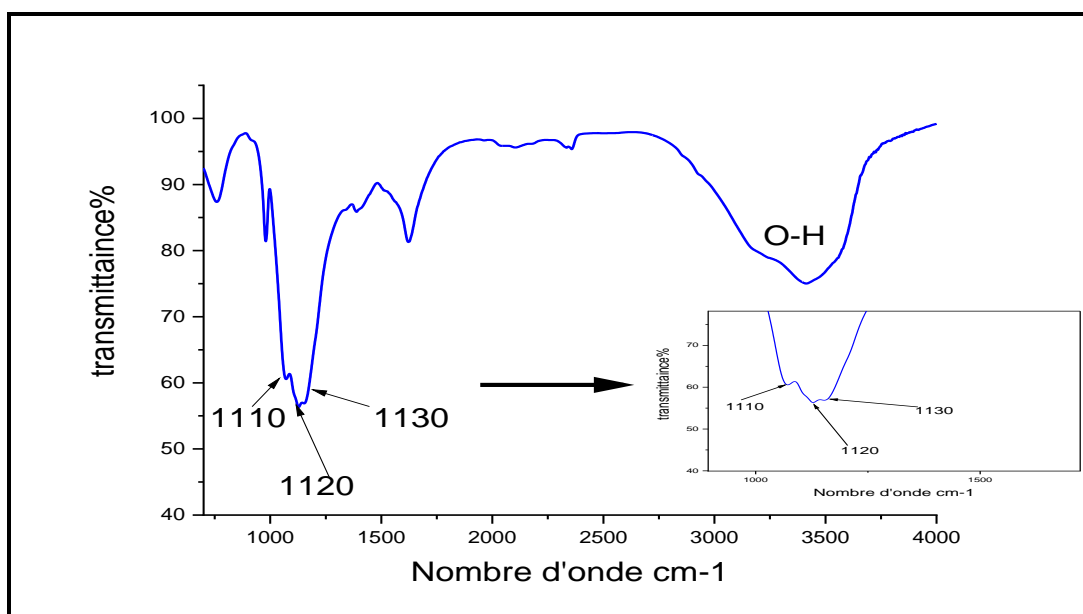


Figure (50) : Spectre FTIR ZnS.Mn-Cu.

Figure (50) Le spectre FTIR du **ZnS** dopé **Mn -Cu** présente les bandes similaires à ceux du spectre de la particule de **ZnS pur** à $(1120) \text{ cm}^{-1}$. Montre aussi deux bande c'est-à-dire à $(1110 ; 1120 \text{ et } 1130) \text{ cm}^{-1}$, indiquant que les atomes de **Mn** et de **Cu** ont été remplacés avec succès dans le cristal principal de **ZnS**, une large bande d'absorption de $(3370 \text{ à } 3551) \text{ cm}^{-1}$. Ces larges bandes appartiennent aux groupes hydroxy les **O-H**. absorbées sur la surface.

III.4.4. Analyse par Analyse FRX :

Il a été utilisé Spectromètre à fluorescence S₂PUMA pour déterminé l'analyse quantitative de tous les échantillons .Les paramètres initiaux de **FRX**.

-Éléments détectés (**Be–Am**) ; -Seuils de détection: **ppm** à 100 %

-Modes atmosphériques : Air, Hélium, Vide ; -Max. tension du générateur : 30 et 50 **kV**

Le tableau (17) représente les concentrations en élément **ZnS** et les poudres de **ZnS** dopés en métal. Les éléments principaux de tous les échantillons sont **Zn** et **S**, tandis que les éléments mineurs sont **Mn**, **Cu** et certaines impuretés .Cette méthode d'analyse est précise avec une erreur expérimentale de 100 %. Cela est dû au décompte du décompte lors de la mesure.

Remarquer

(B₁ ; C₁)→ZnS-Cu et ZnS- Mn à concentration 0.5 **g /L**

(B₂ ; C₂)→ZnS-Cu et ZnS-Mn à concentration 1 **g /L**

Tableau (17) : les résultats d’analyses par FRX.

Elément		Zn	S	Cu	Mn	impérities
ZnS		56.89	42.02	****	****	1.09
ZnS-Cu	B ₁	49.95	40.79	3.97	****	5.28
	B ₂	46.0.1	37.84	8.16	****	7.28
ZnS-Mn	C ₁	50.93	44.51	****	2.88	1.67
	C ₂	48.64	43.81	****	5.92	1.61
ZnS.Mn-Cu		50.10	37.99	4.17	2.84	4.9

Les mesures de **FRX** ont confirmé qu'il s'agit du protocole expérimental et d'après les résultats qu'il est correct et valide, car les résultats ont confirmé que le zinc est pur et exempt d'impuretés et d'éthanol, ainsi que le dopage du cuivre et du manganèse avec une efficacité d'intégration proche de l'unité, c'est-à-dire que tous les ions cuivre et manganèse ajoutés à la réaction ont été incorporés dans **ZnS**. Cela semble être légèrement plus élevé que prévu en termes quantitatifs. Or, au niveau qualitatif, les mesures d'un programme),

III.4. Conclusion

Les poudre céramiques ou nanoparticules sont l'un des plus les matériaux ont été étudiés pour leurs énormes applications dans les dispositifs optique Nous avons préparé des particules de zinc pur et dopés par méthode chimie douce. Les spectres de **DRX** représente la présence de ZnS pur sans impuretés et ZnS- Cu ont montré une structure hexagonale et **ZnS** dopés Mn montré la nouvelle structure cristalline, qui est une forme hexagonale à l'intérieur de une structure cubique. Les dopages de manganèse augmentent la taille des cristaux. La d_{hkl} du réseau est augmentée à certains emplacements du réseau. Le manganèse a pour effet d'améliorer la structure cristalline par rapport au zinc dopés de cuivre, le zinc dopés (Mn, Cu) mixte s'est formée multiphase et la structure différent selon la position 2θ

Le dopage amélioré la structure cristalline .**MEB** a révélé est une particule grumeleuse avec une acuité irrégulière. **FTIR** montré que petite quantité de métal (Mn, Cu) peut être complètement remplacée en ZnS réseau. Enfin, **FRX** Le protocole expérimental et les résultats ont montré qu'il y a du ZnS dopés de métaux à la concentration appliquée.

Référence

- [1] V. Ramsey, K. Prada, G. Murugadoss “Synthesis and study of optical properties of transition metals doped ZnS nanoparticles“ *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Bimolecular Spectroscopy* 96 (2012) 963–971. **Journal Elsevier**
- [2] A. Goktas^{a,*}, A. Tumbul^b, Z. Aba^a, A. Kilic^c, F. Aslan^a “Enhancing crystalline/optical quality, and photoluminescence properties of the Na and Sn substituted ZnS thin films for optoelectronic and solar cell applications; a comparative study “ *Optical Materials* 107 (2020) 110073. **Journal Elsevier**
- [3] W.Q. Peng^{*}; G.W. Cong, S.C.; Qu, Z.G. Wang “Synthesis and photoluminescence of ZnS: Cu nanoparticles “*Optical Materials* 29 (2006) 313-317. **Journal Elsevier.**
- [4] S. Ummartyotin^a, N. Bunnak^a, J. Juntaro^b, M. Sain^b, **, H. Manuspiya^{a,*} “Synthesis and luminescence properties of ZnS and metal (Mn, Cu)-doped-ZnS ceramic powder “*Solid State Sciences* 14 (2012) 299-304. **Journal Elsevier.**
- [5] E. Moor, LesLeysmart, « Introduction de la Chimie du Solide », (1997).
- [6] C.S.Pathak^a, D.D. Mishra^b, V. Agarwala^b, M.K. Mandal^a “Optical properties of ZnS nanoparticles les produced by mechanochemical method“*Ceramics International* 38 (2012) 6191–6195. **Journal Elsevier.**
- [7] Lakshmi Kumari^{*}, Asit Kumar Kar “Excitonic Enhancement of Colour Emission and Förster Resonance Energy Transfer in Chemically Synthesized Mn-doped ZnS Nanomaterials” **Journal Dalton Transactions.**
- [8] Kamal Bera^{*}, Satyajit Saha, Paresh Chandra Jana “Investigation of Structural and Electrical properties of ZnS and Mn doped ZnS nanoparticle ”, *Materials Today: Proceedings* 5 (2018) 6321–6328. **Journal Elsevier.**
- [9] Tashi Dawa “Synthesis and Characterization of ZnS Nanoparticles” MASTER OF SCIENCE (M.Sc.) IN PHYSICS (2014-16). **ACADEMIA**
- [10] Mingwen Wang, Lingdong Sun, Xuefeng Fu, Chunsheng Liao, Chunhua Yan^{*} “Syntheses and optical properties of ZnS: Cu (II) nanoparticles “*Solid State Communications* 115 (2000) 493–496. **PERGAMON.**
- [11] G. Murugadoss “Luminescence properties of co-doped ZnS: Ni, Mn and ZnS: Cu, Cd nanoparticles “*Journal of Luminescence* 132 (2012) 2043-2048. **Journal Elsevier.**
- [12] M. A. Avilés¹, J. M. Córdoba^{1, 2}, M. J. Sayagués¹ and F. J. Gotor¹” Synthesis of Mn²⁺ doped ZnS by a mechanically induced self-sustaining reaction “*J Mater Sci* (2020) 55:1603–1613.

[13] LEKIKET HICHEM « ELABORATION ET CARACTERISATION DES FILMS ZnS PAR BAIN CHIMIQUE » Université Freres Mentouri.

[14] B S REMA DEVI, R RAVEENDRAN and A V VAIDYAN**“Synthesis and characterization of Mn²⁺-doped ZnS nanoparticles “Academy of Sciences Vol. 68, No. 4 —April 2007 pp. 679–687. **PRAMANA journal of physics.**

Conclusion générale

Conclusion générale

De nos jours, il devient clair que les céramiques ont une grande importance dans divers domaines en particulier dans le domaine électronique et optique, grâce aux performances et différentes propriétés qu'ils présentent la progression de recherche scientifique et technologie et l'évolution des techniques de fabrication des céramiques, il est désormais possible de découvrir des nouvelles applications de ce genre de matériaux.

Le travail présenté dans ce mémoire sur l'étude et l'élaboration et la caractérisation et préparées des poudres de sulfure de zinc non dopées et dopées (**Mn** et **Cu**) par le procédé chimie douce

Le premier objectif est de donner une étude complète sur l'effet des paramètres de dépôt sur les propriétés physiques et chimiques de cette poudre.

Le deuxième objectif est d'améliorer la structure de ces poudres en étudiant l'effet de dopage sur les propriétés physiques et chimiques. Par conséquent, nous avons utilisé deux sources différentes de dopant (**Mn** et **Cu**), une concentration différente analysée par différentes techniques de caractérisation structurelle, **DRX**, **MEB –EDAX**, **FTIR**, **FRX**.

Les diffractogramme de **DRX** indiquent que la poudre ZnS pur et les poudres synthétisées différent structurent, cependant les poudres synthétisées présentent les mêmes pics principaux, sauf qu'il y a une différence dans l'intensité et dans les pics secondaires.

Nous confirmons que les diffractogramme obtenus sont ceux de ZnS pur, Ceci suggère que les paramètres de dépôt influent sur la maille à travers leur influence sur la liaisons. Ces résultats montrent que lorsque il y changement le (d_{hkl}).

L'observation de la surface par **MEB** : L'image (**TIF**) montre l'aggloméré forme sphérique de la morphologie des poudres surface devient dense et rugueux en augmentant le pourcentage de dopage. L'analyse **EDAX** montre composition de **Zn** et **S** avec les ions **Cu** et **Mn**.

L'analyse de spectroscopie infrarouge (**FTIR**) des poudres confirme la présence de ZnS par l'apparition de la bande de vibration de la liaison **Zn-S** à (1120 ; 613) cm^{-1} et **ZnS** dopes **Cu** et **Mn** **ZnS.Mn-Cu** (1110 ; 1120 ; 1130) cm^{-1} ; l'analyse quantitative par **FRX** a été utilisé pour confirmer la validité du protocole expérimentales résultats ont confirmé que le zinc est pur et exempt d'impuretés et le dopage a un rôle dans l'amélioration de la structure cristalline des poudres.

Résumé :

L'objectif de notre travail a été l'élaboration et la caractérisation de la poudre céramique ZnS. Comme les nanoparticules, on étudie les propriétés physiques chimiques et optiques et l'influence des dopants dans la structure. Pour ce faire, on a choisi une méthode de synthèse : chimie douce. Nous commencerons par introduire les principes généraux de la céramique et l'étude des propriétés structurales, morphologiques, les poudres de zinc, l'étude de l'effet du dopage sur la synthèse de poudres de ZnS. La caractérisation des échantillons obtenus a été réalisée par DRX, par MEB et par FTIR et XRF. La DRX a permis de confirmer la formation de ZnS pur sans impuretés avec différentes structures de type (wurtzite blende) pour les poudres synthétisées. L'exploitation des MEB a permis de montrer des particules en forme sphériques et des blocs avec des formes irrégulières diffuses et denses. L'analyse de (FTIR) des poudres confirme la présence de ZnS par l'apparition de la bande de vibration de la liaison Zn-S et ZnS dopés, confirmer que ZnS sont transparents dans le visible. Enfin, en confirmant le protocole expérimental par XRF, il s'avère que l'effet du dopage sur ZnS améliore ses propriétés de la modification de la structure cristalline. Tous ces résultats ont confirmé la qualité et la pureté des poudres obtenues lors de cette mémoire, avec des applications potentielles diversifiées. Ce travail est loin d'être terminé. Concernant l'optique active et passive.

Mots-clés: poudre céramiques, ZnS, nanoparticule, amélioration, structure.

Abstract:

The objective of our work has been the development and characterization of the ceramic powder ZnS. As nanoparticles and studying the physical chemical and optical properties and the influence of dopants in the structure to do this we have chosen a method of synthesis: soft chemistry. We will begin by introducing the general ceramic principles and the study of structural properties, morphological, zinc sulphide powders, studying the effect of doping the synthesis of ZnS powders. The samples obtained were characterized by DRX, SEM and FTIR and XRF. DRX confirmed the formation of pure ZnS without impurities with different types of structures (wurtzite blende) for synthesized powders. The exploitation of the SEM allowed showing spherical particles and blocks with diffuse and dense irregular forms. The analysis of (FTIR) powders confirms the presence of ZnS by the appearance of the vibration band of the Zn-S and ZnS doped, confirm ZnS are transparent in visible. Finally, confirm the experimental protocol by XRF it turns out that the effect of doping on ZnS improve its properties of modifying the crystalline structure. All these results confirmed the quality and purity of the powders obtained during this memory, with diverse potential applications. This work is far from finished. Concerning active and passive optics.

Keywords: céramique Powder, ZnS, nanoparticule, improvement, structure

ملخص:

كان الهدف من عملنا هو تطوير وتوصيف مسحوق السيراميك (ZnS) كجسيمات نانوية ودراسة الخصائص الكيميائية-الفيزيائية والبصرية وتأثير المنشطات في الهيكل للقيام بذلك اخترنا طريقة التخليق الكيميائي اللينة .

سنبدأ بإدخال المبادئ العامة للسيراميك ودراسة الخصائص الهيكلية و المورفولوجية لمساحيق كبريتات الزنك ودراسة تأثير التطعيم عليها. تم تحديد خصائص العينات بواسطة تقنيات التحليل التجريبية DRX. MEB. FTIR. XRF.

تحاليل DRX تكوين مساحيق ZnS نقي بدون شوائب مع أنواع مختلفة من الهياكل (blende ; wurtzite) للمساحيق المصنعة، سمح استغلال MEB بإظهار الجسيمات كروية وكتل ذات أشكال غير منتظمة ومنتشرة وكثيفة تحليل FTIR وجود مركب ZnS وكذلك ZnS مطعم بالمعادن (Mn. Cu) من خلال ظهور نطاق الاهتزاز روابط Zn-S-Cu-Mn

يؤكد شفافية ZnS. أخيرا يتم تأكيد البروتوكول التجريبي بواسطة XRF اتضح أن تأثير المنشطات على ZnS يحسن من البيئة البلورية للمساحيق. كل هذه النتائج أكدت نقاوة وجودة المساحيق السيراميك التي تم تحضيرها. هذا العمل لم ينتهي فيما يتعلق بالبصريات النشطة والسلبية.

الكلمات المفتاحية: مساحيق السيراميك، كبريتات الزنك ZnS، جسيمات النانوية، تحسين الهيكل.