

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

جامعة عمار تليجي بالاغواط

UNIVERSITE AMAR TELIDJI, LAGHOUAT



كلية العلوم

Faculté des Sciences

قسم: علوم المادة

Département : Science de la Matière

MEMOIRE DE MASTER

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

Présenté par

Adjila Safia

THEME

Elaboration et caractérisation des poudres ZnS dopés par les métaux (Mn, Cu)

Soutenu Publiquement devant la commission d'examen composée de:

Mr Saidat Boubekeur	MCA	Président
Mr T. Mohamed Ben abdallâh	MCB	Examineur
Mr Abdenacer Guibadj	MCA	Encadreur

Promotion 2015/2016

Dédicace

Grâce à dieu le tout puissant, qui m'a donné, la force, et qui m'a éclairé vers le bon chemin, que nul ne peut se faire sans son désir.

Je dédie ce travail :

A mes chers parents qui ont tout sacrifié pour moi,

Grâce à vous que je suis là, grâce à vous que je serais très loin,

Vous restez toujours dans mon cœur.

A mes chers frères,

A mes sœurs,

Un grand merci tout particulier à tous mes amis : Amira , Zakia, Fatna ,Zineb,

Rokia , Salma.

**Pour leurs encouragements, soutien moral, et leurs compréhension,*

Je leur souhaite tout le bonheur du monde.

Safia

Remerciements

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

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

*Je voudrais exprimer mes remerciements les plus sincères à Monsieur le Docteur **Saidat Boubekour**, directeur labo de physico-chimie Université - Laghouat pour toutes les qualités, tant dans le travail qu'humain, que nous avons appréciées en lui. pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury de ce mémoire.*

*Je tiens à exprimer ma gratitude à **Taouti Mohamed Ben abdallâh** chef département génie des procédé à l'Université de Laghouat d'avoir acceptés d'être examinateurs de ce travail.*

*Mes plus sincères remerciements vont également à Monsieur, **B. HELIFA** ainsi qu'à tous mes enseignants du Département Science de la matière qui ont fortement enrichit ma formation.*

*Nous remercions virement Mlle **Toumiat Karima** Doctorante Moléculaire Chemiserie, Laghouat .Elle a suivi pas à pas nos travaux, qu'elle a veillé à élaborer cette recherche je témoigne de ma profonde reconnaissance pour sa bienveillante et disponibilité, ses encouragements et ses suggestions qui m'ont beaucoup aidé à contribuer à enrichissement de ce travail.*

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

SOMMAIRE

Sommaire

Introduction générale	2
Chapitre I : Histoire de sulfure de zinc et son application	
I-1. Introduction	5
I-2. Les propriétés des semi-conducteurs II-VI	5
I-2.1. Les propriétés physico-chimiques	5
I-2.2. les différentes structures cristallographiques des composées II-VI	6
I-3. Le sulfure de zinc	8
I-3. 1. Les avantages principaux de ZnS	9
I-3. 2. Propriétés générales de ZnS	9
I-3. 2. 1. Les structures cristallographiques	9
I-3. 2. 2. Propriétés thermodynamiques du sulfure de zinc	11
I-3. 2. 3. Propriétés optiques de ZnS	12
I-3. 2. 4. Propriétés électriques de ZnS	12
I-4. Différent type de défauts dans le ZnS	13
I-5. Les applications de ZnS	13
I-5. 1. Application aux photopiles solaires	14
I-5. 2. Applications Optoélectroniques dans les régions visibles et UV	15
I-6. Conclusion	16
Références	17
Chapitre II : Matériels et méthodes de caractérisation	
II-1. Introduction	19
II-2. –Matériels	19
II-3. Les produits chimiques	19
II-3. 1. Le sulfure de sodium	19
II-3. 2. Le sulfate de zinc	20
II-3. 3. Le sulfate de manganèse	21
II-3. 4. Le chlorure de cuivre	22
II-4. Méthodes d'élaboration	23
II-4.1. La chimie douce	23
II-5. Les méthodes de caractérisation	25

II-5.1 la diffraction des rayons X	25
II-5.1.1. Principe de fonctionnement	25
II-5.1.2. Principes de mesure	26
II-5.2. Spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier	27
II-5.2.1. Principe de fonctionnement FTIR	27
II-5.2.2. Mode opératoire	27
II-5.2.3. Appareillage	28
II-6. Élaboration de ZnS dopé au métal et de poudre de ZnS	29
II-7. Conclusion	32
Référence	33

Chapitre III : Résultats et discussion

III-1. Introduction	34
III-2-L'observation sur l'élaboration de sulfure de zinc	34
III-2-1. Précurseur ZnS	34
III-2-2. ZnS dope par Cu précurseur	34
III-2-3. ZnS dope par Mn précurseur	35
III-2-4. ZnS codope par Cu et Mn précurseur	35
III-3-L'analyse de FTIR	36
III-3-1. Les spectres de FTIR de ZnS	36
III-3-2. Les spectres de FTIR de ZnS dopé Mn avant et après recuit	38
III-3-3. Les spectres de FTIR de ZnS dopé Cu avant et après recuit	39
III-3-4. Les spectres de FTIR de ZnS codopent Cu et Mn avant et après recuit	39
III-3-4. Les spectres FTIR avant recuit après recuit	40
III-4-Diffraction des rayons X	42
III-4-1. Diffractogrammes de ZnS pur avant et après recuit	42
III-4-2 Diffractogrammes de ZnS dopé par Cu avant et après recuit	43
III-4-3 Diffractogrammes de ZnS dopé par Mn avant et après recuit	45
III-4-4 diffractogrammes de ZnS codope aux Cu et Mn après recuit	45
III-5-Conclusion	47
Référence	48
Conclusion générale	49

Liste des figures

Figure I.1	Structure de blende de ZnS	7
Figure I.2	Structure de wurtzite de ZnS	8
Figure I.3	Les deux structures principales dans lesquelles cristallisent le composé ZnS	10
Figure I.4	Schéma simplifié d'une photopile en couches minces de type CIGS	14
Figure II 1	Sulfure de sodium en poudre	20
Figure II 2	des cristaux de sulfate de zinc	21
Figure II 3	poudre de sulfate de manganèse	22
Figure II 4	poudre de chlorure de cuivre	23
Figure II 5	Diffraction des rayons X selon la loi de Bragg	26
Figure II 6	Dispositif expérimental de la technique de la diffraction des rayons X	27
Figure II 7	La photo du dispositif FTIR ((Fourier Transformed InfraRed Spectroscopy)	28
Figure II 8	Four tubulaire	31
Figure III.1	la solution de ZnS	33
Figure III.2	ZnS dopé par Cu	35
Figure III. 3	ZnS dopé par Mn	35
Figure III.4	ZnS codope par Mn et Cu	36
FigureIII-5	Les spectres de ZnS pur avant et après recuit	37
Figure III-6	Les spectres de FTIR de ZnS dopé Mn avant et après recuit	38
Figure III. 7	Les spectres de FTIR de ZnS dopé Cu avant et après recuit	39
Figure III-8	Les spectres de FTIR de ZnS codopé Cu et Mn avant et après recuit	40
Figure III-9	Les spectres FTIR avant recuit	41
Figure III-10	Les spectres FTIR après recuit	42
Figure III-11	les diffractogramme de ZnS pur avant et après recuit	43
Figure III-12	Diffractogrammes de ZnS dopé au Cu après recuit	44
Figure III-13	diffractogrammes de ZnS dopé au Mn après recuit	45
Figure III-14	diffractogrammes de ZnS codope aux Cu et Mn après recuit	46

Liste de tableaux

Tableau I.1	propriétés physico-chimiques des composés II-VI	5
Tableau I. 2	caractéristique physico-chimique de ZnS	13
Tableau II.1	donnant quelques paramètres caractéristiques du sulfure de sodium hydraté	15
Tableau II. 2	donnant quelques paramètres caractéristiques du sulfate de zinc	21
Tableau II. 3	donnant quelques paramètres caractéristiques du sulfate de manganèse	22
Tableau II. 4	donnant quelques paramètres caractéristiques chlorure de cuivre	22

Introduction générale

Introduction générale

Introduction générale

Les semi-conducteur à large bande interdite de 3.6 à 3.9 eV comme **ZnS** ont été largement utilisé dans de nombreux dispositifs électroniques et optiques tels que les diodes ultraviolets électroluminescentes [1-3], des écrans plats [4] et des couches minces électroluminescence [5-7]. Diverses structures cristallines ZnS y compris en volume et des nanoparticules comme sphère, tige, tubes et fils ont été synthétisés avec succès en utilisant diverses méthodes d'élaboration. Leurs propriétés luminescentes ont été étudiées [8-10]. En conséquence ces dernières années le dopant des poudres **ZnS** au **Cu**, au **Mn** et **Mn-Cu** ont reçu beaucoup d'attention dans de nombreuses publications, où de nombreuses fonctions peuvent être ajoutées par le transport et le contrôle de nombreux types de spin [11-14]. En outre, il peut être indiqué que les propriétés sont étroitement liées à la concentration du dopant, car il peut affecter la bande d'énergie et la luminescence sous différent forme de niveau d'énergie.

Le but de cette recherche est de synthétiser les poudres de **ZnS** et dopé au **Cu**, **Mn** puis en une codopés au **Mn-Cu**. Dans cette élaboration on a utilités le procédé de la chimie douce qui est processus de synthèse classique et facile réaliser avec le sulfate de zinc et le sulfure de sodium en tant que matériau réactif.

Le premier chapitre on a présenté les différentes publications sur **ZnS** en citant les différentes propriétés du semi-conducteur sulfure de Zinc **II-VI** ainsi que sa structure cristallographique et on termine ce paragraphe par un résumé sur les principales applications technologiques de **ZnS**.

Dans le deuxième chapitre on a exposé la méthode utilisé pour l'élaboration de sulfure de zinc, en détaillant les différentes réactions chimiques pour la formation de ZnS non dopé et dopé. les différentes techniques expérimentales de caractérisation des poudres de **ZnS** ont été relaté comme l'analyse FTIR et diffraction de rayons X.

Nous terminons par un troisième chapitre où on a exposé les différents spectres de FTIR, ainsi que les différents diffractogrammes de rayons X. l'analyses et les interprétations des différentes courbes ont été faites sur les résultats observés lors de cette étude. Et pour terminer cette étude, on a présenté une conclusion générale retraçant l'ensemble des résultats obtenus.

Introduction générale

Références:

- [1] J.M. Hwang, et al., Preparation and characterization of ZnS based nano-crystalline particles for polymer light-emitting diodes, *Current Applied Physics* 5 (1) (2005) 31e34.
- [2] H. Cho, et al., Highly flexible organic light-emitting diodes based on ZnS/Ag/WO₃ multilayers transparent electrodes, *Organic Electronics* 10 (6) (2009) 1163-1169.
- [3] C.W. Lee, et al., Investigations of organic light emitting diodes with CdSe (ZnS) quantum dots, *Materials Science and Engineering: B* 147 (2-3) (2008) 307-311.
- [4] X. Liu, et al., ZnS/Ag/ZnS nano-multilayer films for transparent electrodes in flat display application, *Applied Surface Science* 183 (1-2) (2001) 103-110.
- [5] V. Dimitrova, J. Tate, Synthesis and characterization of some ZnS-based thin film phosphors for electroluminescent device applications, *Thin Solid Films* 365 (1) (2000) 134-138.
- [6] D.W. Wang, et al., The improvement of near-ultraviolet electroluminescence of ZnO nanorods/MEH-PPV heterostructure by using a ZnS buffer layer, *Organic Electronics* 12 (1) (2011) 92e97.
- [7] E.A. Mastio, et al., The effects of multiple KrF laser irradiations on the electroluminescence and photoluminescence of rf-sputtered ZnS: Mn-based electroluminescent thin film devices, *Applied Surface Science* 157 (1-2) (2000) 74-80.
- [8] B.L. Zhu, et al., Fabrication of ZnS semiconductor nanodisks in layered organic-inorganic solid templates, *Thin Solid Films* 474 (2005) 114-118.
- [9] C. Ma, et al., Nanobelts, Nanocombs, and nano-windmills of wurtzite ZnS, *Advanced Materials* 15 (2003) 228-231.
- [10] Y. Zhao, et al., Low temperature synthesis of hexagonal (Wurtzite) ZnS nanocrystals, *Journal of the American Ceramic Society* 126 (2004) 6874-6875.
- [11] B. Dong, et al., Synthesis and characterization of the water-soluble silica-coated ZnS: Mn nanoparticles as fluorescent sensor for Cu²⁺ ions, *Journal of Colloid and Interface Science* 339 (1) (2009) 78-82.
- [12] N. Uzar, S. Okur, M.C. Arıkan, Investigation of humidity sensing properties of ZnS nanowires synthesized by vapor liquid solid (VLS) technique, *Sensors and Actuators A: Physical* 167 (2) (2011) 188-193.

Introduction générale

[13] L. Luo, et al., A cataluminescence gas sensor for carbon tetrachloride based on nanosized ZnS, *Analytica Chimica Acta* 635 (2) (2009) 183-187.

[14] M. Geszhe, et al., Folic acid-conjugated core/shell ZnS: Mn/ZnS quantum dots as targeted probes for two photon fluorescence imaging of cancer cells, *Acta Biomaterialia* 7 (3) (2011) 1327-1338.

Chapitre I

Histoire du sulfure de Zinc et son application

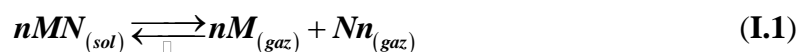
I –A Introduction

Nous présentons dans ce chapitre les différentes propriétés générales du semi-conducteur sulfure de Zinc **II-VI** ainsi que sa structure cristallographique et nous terminons par résumé sur les principales applications technologiques de ZnS.

I - 1 Les propriétés des semi-conducteurs II-VI

I - 1.1 Les propriétés physico-chimiques

A la différence de leurs éléments constituants, les composés II-VI se caractérisent par des points de fusion relativement élevés et des pressions de vapeur plus petites. Ces matériaux se dissocient par élévation de température selon l'équation d'équilibre générale:



Des recherches ont permis d'établir que la phase gazeuse est composée d'atome et de molécules des éléments constituants et que la vapeur de éléments du groupe VI est essentiellement composée de molécules diatomiques ($n = 2$) [1]. Les pressions de vapeur partielles des constituants **M (II)** et **N (VI)** sont reliées entre elles par l'équation :

$$Kp = PM^n PN^n \quad (I.2)$$

Où Kp est la constante d'équilibre de la réaction. Certaines propriétés physico-chimiques de composés MN ont répertoriées dans le tableau I.1

Tableau I.1 : propriétés physico-chimiques des composés II-VI [2].

Composé	Poids moléculaire	Densité (g/cm ³)	Température de fusion
ZnS- α	97.45	4.102	Transformation allotropique 1800-1900
ZnS- β	97.43	4.087	
ZnSe	144.34	5.42	1400
ZnTe	192.99	6.34	1239
CdS- α	144.46	4.82	1750
CdSe- α	191.36	5.81	1350
CdTe	240	6.20	1040
ZnO[5]	81.389	5.642	1975

I – 1.2 les différentes structures cristallographiques des composés II-VI

La cristallographie des composés **II-VI** pose quelques problèmes du fait du polymorphisme de ces composés. Ils peuvent avoir des structures cristallines de deux types principaux : structure cubique du type sphalérite et structure hexagonale du type wurtzite, dont toutes les deux se caractérisent par une disposition tétraédrique de atomes.

Aussi ils peuvent former différents polytypes de structure analogues, qui maintiennent la disposition tétraédrique des atomes et qui ne sont en fait que des structures dérivées de la sphalérite et de la wurtzite.

Sous l'action de fortes pressions extérieures certains de ces composés peuvent acquérir une structure de sel gemme (**NaCl**), caractérisée par une disposition octaédrique des atomes, bien que ces phases soient instables dans les conditions usuelles, elles peuvent subsister aux basses températures [1].

➤ Structure blende :

Tous les composés **II-VI** peuvent former de cristaux à structure blende **ZnS** (figure I.1). Le groupe spatial de ces composés est $F43m$. Chaque maille élémentaire comporte quatre molécules de **ZnS**, dont les atomes occupent des positions bien déterminées, définies par les coordonnées suivantes :

Quatre atomes de **S** dans les positions :

$$(0,0,0) ; (0,1/2,1/2) ; (1/2,0,1/2) ; (1/2,1/2,0)$$

Quatre atomes de **Zn** dans les positions :

$$(1/4,3/4,3/4) ; (3/4,1/4,3/4) ; (3/4,3/4,1/4) [1].$$

Tout atome possède un entourage de quatre atomes de l'autre espèce (constituant) placés aux sommets d'un tétraèdre régulier, et se trouvant à une distance $\sqrt{3}/4a$. Tout atome est entouré de **12** atomes de la même sorte dans la deuxième sphère de coordination, ces derniers se trouvent à une distance de $1/\sqrt{2}a$ de l'atome considéré. Une caractéristique importante de la structure de la blende est dépourvue de centre d'inversion [1].

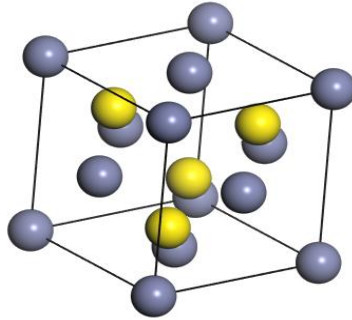


Figure I.1 : Structure de blende de ZnS [1]

➤ Structure Wurtzite :

Les composés **II-VI** peuvent former des cristaux ayant la structure de la wurtzite ou du zincate (**ZnO**). Chaque maille élémentaire comporte deux molécules de **ZnS** (figure I.2), les deux atomes de **Zn** occupent les positions : $(0,0,0)$; $(1/2, 2/3, 1/2)$ et les deux atomes de **S** occupent les positions : $(0,0,u)$ et $(1/2, 2/3, 1/2+u)$ avec $u \approx 3/8$. Chaque atome de **Zn** est lié à quatre atomes de **S** disposés aux sommets d'un tétraèdre, l'un se trouve à une distance égale à uc ($u \approx 3/8, c = 6.23 \text{ \AA}$) et les autres à des distances égales à $[1/3 a^2 + c(u - 1/2)^2]^{1/2}$ [1]

Autour de chaque atome on trouve **12** voisins de la **2^{ème}** sphère de coordination. Les cristaux à structure wurtzite n'ont pas de centre de symétrie.

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

$$\begin{aligned} a(\text{hexagonal}) &= 1/2(\sqrt{2}a)(\text{cubique}) = (1/\sqrt{2}a)(\text{cub}) \\ c(\text{hexagonal}) &= (2\sqrt{3}/3a)(\text{cubique}) = (2/\sqrt{3}a)(\text{cub}) \end{aligned} \quad [17]$$

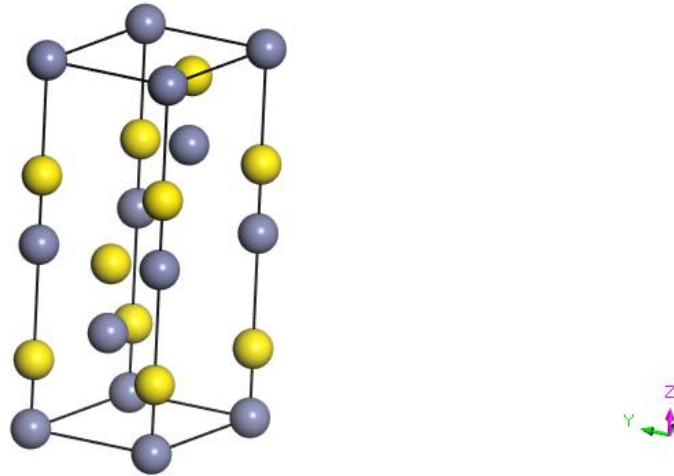


Figure I.2 : Structure de wurtzite de **ZnS** [17].

I - 2. Le sulfure de zinc

Le sulfure de zinc est un important semi-conducteur à large bande interdite dont le gap direct est de l'ordre de **3.65 eV**. Il a un vaste potentiel d'utilisation dans les dispositifs photo luminescents et électroluminescents, il est aussi utilisé comme fenêtre optique de type n dans les cellules solaires. Le matériau sulfure de zinc peut être élaboré en utilisant différentes techniques de croissance [3].

Le sulfure de zinc existe sous deux formes cristallines qui ont été fréquemment décrites, par exemple par Roth (1967) : la blende cubique et la wurtzite hexagonale. Ce sont l'une et l'autre des structures compactes, que l'on peut considérer comme un empilement de double-couches, une d'atomes de zinc et une d'atomes de soufre, avec une périodicité de trois double-couches pour la blende, et deux pour la wurtzite [4].

De nombreuses approches ont été utilisées pour la préparation de ZnS pur et dopé au métal ZnS et contrôler leur morphologie n'a été rapporté. En 2001, Jiang et al ont montré la formation in situ de la méthode de nanofils de ZnS dans le modèle à cristaux liquides [5]. En 2005, Charinpanitkul a synthétisé des nanoparticules de ZnS en microémulsion et étudie l'effet du tensioactif sur la taille des particules [6]. En 2009, Li et Salavati-Niasari et al ont préparé **ZnS** par couche par couche par la technique auto-assemblage [7] et la synthèse hydrothermique [8], respectivement. Récemment, en 2010, Uekawa et al ont également constaté que les

nanoparticules de **ZnS** peuvent être préparées avec succès en chauffant le mélange de précipité **ZnS** et d'éthylène glycol [9].

I - 2. 1. Les avantages principaux de ZnS

Les principaux avantages de **ZnS** sont les suivants :

- Non toxique pour l'environnement.
- 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 [10].
- Une énergie de liaison d'exciton relativement élevée (**34 meV**).
- Module de cisaillement très grand ~ **45.5 Gpa** (indique la stabilité de cristal), par exemples : **18.35** pour **ZnSe**, **32.60** pour la **GaAs**, **51.37** pour le silicium.
- Indice de réfraction élevé (**2.35**) [11].
- produit un meilleur accord de réseau avec des absorbons ayant des bandes d'énergie dans la gamme (**1,3-1,5 eV**) [12].

I - 2. 2. Propriétés générales de ZnS

I - 2. 2. 1. Les structures cristallographiques

Les propriétés de sulfure de zinc sont très importantes tant que matériau transparent dans la région visible. Les principaux types de structure de **ZnS** se présentent sous deux formes, α -phase (structure hexagonale de Wurtzite) et β -phase (structure cubique de sphalérite) [13]. La bande interdite est de l'ordre de **3.72 eV** pour forme cubique et **3.77eV** pour forme hexagonale [14]. Le réseau de la blende ZnS (sphalérite, structure cubique) est une variante du réseau du silicium, puisqu'il est constitué de deux réseaux cubiques faces centrés, l'un de **Zn** et l'autre de **S**, décalés du quart de la diagonale principale. Le réseau de la Wurtzite de **ZnS** (structure hexagonale) est structures principales dans lesquelles cristallisent le composé ZnS constitué de l'alternance de plane de **Zn** et **S**, chacun présentant un arrangement hexagonale des atomes correspondants comme on peut le voir sur la (figure I.3) [15].

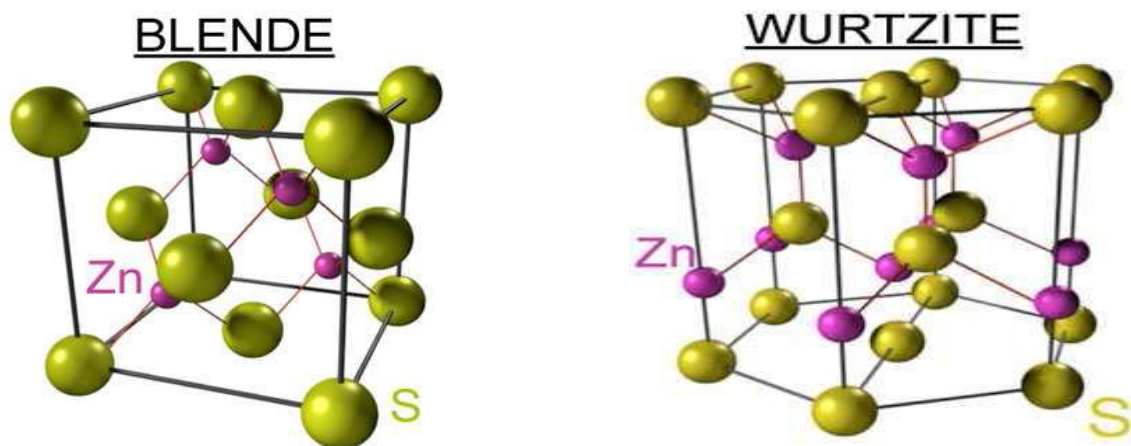


Figure I.3 : Les deux structures principales dans lesquelles cristallisent le composé ZnS

➤ **Caractéristiques structurales de structure ZnS Blende**

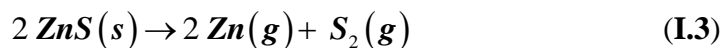
Structure	Blende	Wurtzite
Motif formulaire	ZnS	ZnS $Z'=2$
Maille et mode de réseaux	Cubique F, $a = 5.409 \text{ \AA}$ $Z = 4$	Hexagonale, $a=3.811 \text{ \AA}$ $c = 6.234 \text{ \AA}$ Translation de réseaux $+(0,0,0)$
Motif périodique	ZnS	Zn_2S_2 $Z=1$
Position atomique	Zn^{2+} $(0,0,0)$ S^{2-} $(1/4,1/4,1/4)$	Zn^{2+} $(0,0,0)$ $(2/3,1/3,1/2)$ S^{2-} $(0,0,5/8)$ $(2/3,1/3,1/8)$
Principales données numériques	Compacité $\tau = 0.702$	Compacité $\tau = 0.702$
	Distances interatomiques $d_{c-c} = 2.342 \begin{pmatrix} r_{\text{Zn}^{2+}} = 0.74, \\ r_{\text{S}^{2-}} = 1.84 \end{pmatrix}$ Coordinance $[\text{Zn}^{2+}] = 4, [\text{S}^{2-}] = 4$ Densité massique $\rho = 4.10 \text{ g.cm}^{-3}$	Distances interatomiques $d_{c-c} = 2.342 \begin{pmatrix} r_{\text{Zn}^{2+}} = 0.60, \\ r_{\text{S}^{2-}} = 1.84 \end{pmatrix}$ Coordinance $[\text{Zn}^{2+}] = 4, [\text{S}^{2-}] = 4$ Densité massique $\rho = 3.98 \text{ g.cm}^{-3}$

➤ **Caractéristiques structurales de structure ZnS wurtzite**

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

I– 2. 2. 2. Propriétés thermodynamiques du sulfure de zinc

Le sulfure de zinc possède, la plus haute température de fusion parmi tous les autres semiconducteurs 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 **KP** s'écrit :

$$Kp = p_{\text{Zn}}^2 \cdot p_{\text{S}}^2 \quad (\text{I.4})$$

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

$$Kp = \exp(\Delta G^0 / KT) \quad \text{où} \quad \Delta G^0 = \Delta H^0 - TS^0 \quad (\text{I.5})$$

H^0 et S^0 sont donné expérimentalement par :

ΔH^0 (298°C) de $\text{ZnS}(\alpha) = 48.5 \text{ Kcal/mol}$, ΔH^0 (298°C) de $\text{ZnS}(\beta) = 45.3 \text{ Kcal/mol}$,
 ΔS^0 (298°C) de $\text{ZnS}(\beta) = 13.8 \text{ Kcal/mol}$ [16]

I – 2. 2. 3. Propriétés optiques de ZnS

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

La forme du spectre d'absorption intrinsèque peut être observée seulement sur les couches minces à cause de leur grand coefficient d'absorption [17]. Le Sulfure de Zinc (ZnS) est un matériau à gap direct [18]. 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 **3.6eV**, tandis qu'une bande de valence à la transition de niveau de donneur à 3.3eV explique le fait qu'une plus petite valeur (typiquement **3.4 eV**) est souvent rapporté. Ainsi, le gap à la température ambiante de **ZnS** peut être placé dans la gamme **3.6 à 3.7 eV** [19]. 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 – 2. 2. 4. Propriétés électriques de ZnS

En général, le **ZnS** est un semi-conducteur de type **n** [20], l'origine de la grande conductivité des couches de sulfure pures est due à la forte concentration en porteurs (électrons) étant donné que la mobilité dans ces couches est considérablement plus faible que celle en volume du matériau correspondant. La forte concentration en électrons est attribuée à la déviation par rapport à la stœchiométrie (ou défauts dans la structure). La déviation à la stœchiométrie peut être due aux vacances d'anions ou à un excès de cations en position interstitielle. La nature exacte des défauts de structure dans la plupart des cas est encore incertaine [21].

Le **ZnS** est un semi-conducteur à gap direct [22], le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence est situé au point **r** de la zone de Brillouin, la bande interdite est de l'ordre de **3.65 eV** qui permet des transitions verticales entre la bande de valence et la bande de conduction, et aussi d'avoir des transitions verticales [23].

Cette valeur de bande interdite peut varier suivant le mode de préparations et le taux de dopage entre **3.65eV** et **3.7eV** [24].

Tableau I. 2 : caractéristique physico-chimique de **ZnS**.

Nom chimique	Formule chimique	couleur	Structure cristallographique	Masse Moléculaire (g/mol)	Densité (g/cm ³)	Point de fusion (°C)	Energie de liaison Excitonique (meV)
Sulfure de zinc	ZnS	Jaune à brun Jaune prouvant aller jusqu'au noir	Hexagonal Wurtzite	97.45	3.6 à 4.1	1800	30

I – 3. Différent type de défauts dans le ZnS

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

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

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

I – 4. Les applications de ZnS

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

I - 4. 1. Application aux photopiles solaires

Les progrès réalisés durant les dernières années dans la filière des photopiles solaires en couches minces à base de ZnS sont remarquables.

La structure de base d'une telle cellule est donnée par la (figure I.4) :

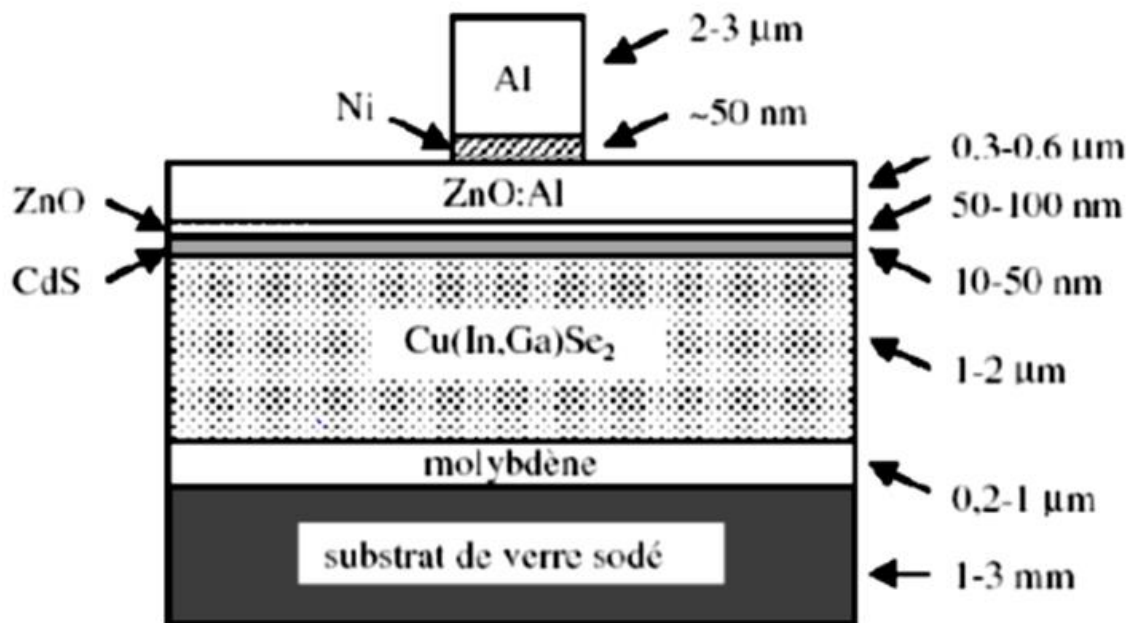


Figure I .4: Schéma simplifié d'une photopile en couches minces de type CIGS [25].

Éléments principaux dans la photopile en couches minces, à savoir :

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

A ceci est parfois ajoutée une couche antireflet (**MgF₂**). Ces matériaux ne sont bien évidemment pas choisis au hasard et doivent posséder des propriétés physico-chimiques bien particulières que nous allons voir maintenant. Le **ZnS** est substitué à la couche **CdS** à cause de risque de cette dernière, et on a utilisé le **ZnS** comme une couche tampon entre la couche absorbante et la couche d'oxyde transparent conducteur (OTC) [25].

Si un contact couche absorbante/OTC est directement réalisé, une jonction photovoltaïque peut exister mais son rendement sera limité par :

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

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

- ❖ une bande interdite intermédiaire permettant une transition «souple » entre celle du semi-conducteur et celle de l'OTC, soit une valeur comprise entre **2,4** et **3,2 eV**.
- ❖ une conductivité de type n pour former la jonction avec la couche absorbante qui est, elle, de type **p** ; de plus, afin d'éviter les effets de fuites de courant, sa conductivité doit être plus faible que celle de la couche absorbante, soit de l'ordre de **$10^{-3} (\Omega.cm)^{-1}$**
- ❖ elle doit être morphologiquement très homogène pour éviter tout effet de court-circuit au niveau des joints de grains [25]

I - 4. 2. Applications Optoélectroniques dans les régions visibles et UV

Depuis plusieurs années, un effort de recherche important a été développé dans les domaines des applications des semi-conducteurs à large bande interdite tel que le **ZnS** en optoélectroniques. Les principaux objectifs sont la réalisation de détecteurs ultraviolets UV et la fabrication de diodes laser émettant dans le bleu ou l'UV. Cependant, l'enjeu du développement des émetteurs bleus est considérable puisque l'émission bleue est le dernier élément nécessaire en émetteur solide à la reconstitution de la lumière blanche.

Les films de **ZnS** peuvent alors trouver des applications dans les affiches couleurs sur écrans plats. D'autres part, le développement de laser bleus et UV permet de réduire le diamètre de focalisation du faisceau émis, et donc, la mise au point de têtes de lecteurs capables de lire des données stockées en grande densité [26].

I – 5. Conclusion :

Dans ce chapitre, nous allons rappeler brièvement les propriétés fondamentales des semi-conducteurs II-VI tels que la structure cristallographique, et les propriétés optiques, électrique et physico-chimique,...etc., et celles de sulfure de zinc ZnS particulièrement. Ce rappel sera suivi de quelques applications de ZnS dans les différents domaines.

Référence

- [1]- S. ZEROUAL, « dispersion des nanocristaux des semiconducteurs ZnS et CdTe dans la matrice cristalline KBr et étude de leurs propriétés optiques », thèse de magistère, université de Constantine (2000).
- [2]- P. Baranski, V. Klotchkov, I.Potykevitch, « Electronique de semi-conducteurs ». 2^{ème} partie, Edition de Moscou (1978).
- [3]- T. Ben Nasr, N. Kamoun, M. Mnari, A. Belhadj Amara, and J. Bonnet, Phys. Chem. News 27(2006) 82-86.
- [4]- P. Bugnet, J. Deforges et S. Durand, J. Phys. D: Appl. Phys. 6 1986, 1973.
- [5]- X. Jiang, et al., Simultaneous in situ formation of ZnS nanowires in a liquid crystal template by γ -irradiation, Chemistry of Materials 13 (2001) 1213-1218.
- [6]-] T. Charinpanitkul, et al., Effect of cosurfactant on ZnS nanoparticle synthesis in microemulsion, Science and Technology of Advanced Materials 6 (2005) 266-271.
- [7]- Y. Li, et al., Synthesis of ZnS nanoparticles into the pore of mesoporous silica spheres, Materials Letters 63 (2009) 1068-1070.
- [8]- M. Salavati-Niasari, M.Z. Loghman-Estarki, F. Davar, Controllable synthesis of wurtzite ZnS nanorods through simple hydrothermal method in the presence of thioglycolic acid, Journal of Alloys and Compounds 475 (2009) 782-788.
- [9]- N. Uekawa, et al., Synthesis of stable sol of ZnS nanoparticles by heating the mixture of ZnS precipitate and ethylene glycol, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 361 (2010) 132e137.
- [10]- K. Manzor, S.R. Vadera, N. Kumar, T.R.N. Kutty, Mater. Chem. Phys. 82 (2003) 718.
- [11]- J.A. Ruffner, M.D. Hilmel, V. Mizrahi, G.I. Stegeman, Gibson, Appl. Opt. 28 (1989) 5209.
- [12]- G.C. Puente, O. Vigil, M.O. Lopez, A.M. Acevedo, J. Vidal, M. L. A. Aguilera, Thin Solid Films 378 (2000) 361.
- [13]- D. Nithyaprakash, M. Ramamurthy, P.Thirunavukarasu, T. Balasubramaniam. J. Chandrasekaran and P. Maadeswaran Journal of Optoelectronic and Biomedical Materials Volume 1, -1, (2009) p. 42-51.
- [14]- I. Altina, I. Polatb, E. Bacaksızb, M. Sokmena, - Applied Surface Science 258, (2012)4861– 4865.

- [15]- T. BUCH, A. GEOFFROY et B. LAMBERT journal de physique Colloque C3, supplément au no 4, Tome 35, Auri/,(1974) page C3-159.
- [16]- O. Daranfad, « élaboration et caractérisation des couches minces de sulfure de zinc préparées par spray ultrasonique », mémoire de magister, université Constantine.
- [17]- A. Bouhalouane, « Elaboration et caractérisation de couches minces piézoélectrique d'oxyde de zinc obtenue par pulvérisation cathodique pour les applications SAW », thèse de magister, université des sciences et de la technologie d'Oran (2003).
- [18]- X.D. Gao, X.M. Li, W.D. Yu, Thin Solid Films 468 (2004) 43.
- [19]-] F. Gode, C. Gumus, M. Zora Journal of Crystal Growth 299 (2007) 136–141.
- [20]- M.A. Hernández-Fenollosa, , M.C. López, V. Donderis, M. González,B. Marí, J.R. Ramos-Barrado Thin Solid Films 516 ,(2008)1622–1625.
- [21]- T. Kirouani, « Élaboration et caractérisation des couches minces de sulfure de zinc (ZnS) par électrodéposition », mémoire de master, université de Tébessa.
- [22]- E. Bacaksiz, , O. Görür, M. Tomakin, E. Yanmaz, M. Altunbaş Materials Letters 61, (2007)5239–5242.
- [23]- O. Daranfad, « élaboration et caractérisation des couches minces de sulfure de zinc préparées par spray ultrasonique », mémoire de magister, université Constantine.
- [24]- H.H. Afifi, S.A. Mahmoud, A. Ashour-Thin Solid Films 263, (1995)248-251.
- [25]- O. Daranfad, « élaboration et caractérisation des couches minces de sulfure de zinc préparées par spray ultrasonique », mémoire de magister, université Constantine.
- [26]- A. Bouhalouane, « Elaboration et caractérisation de couches minces piézoélectrique d'oxyde de zinc obtenue par pulvérisation cathodique pour les applications SAW », thèse de magister, université des sciences et de la technologie d'Oran (2003).

Chapitre II

Matériels et méthodes de caractérisation

II -1. Introduction

Ce chapitre décrit la technique d'élaboration et les méthodes de caractérisation utilisées pour réaliser le travail de thèse. La première partie de ce chapitre aborde le système de dépôt utilisé pour la fabrication des poudres de **ZnS**. La deuxième partie traite les différentes méthodes de caractérisation utilisées pour analyser la morphologie, la structure, les propriétés optiques et électriques des poudres de sulfure de zinc.

II – 2. –Matériels

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

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

II – 3. Les produits chimiques

Le sulfure de sodium (**Na₂S·9H₂O**) a été acheté chez Caledon Chemical Company, Canada. Le sulfate de zinc (**ZnSO₄·7H₂O**), le chlorure cuivreux (**CuCl**) et de sulfate de manganèse (**MnSO₄·H₂O**) ont été achetés chez J. T. Baker Chemical Company, Canada. Qualité analytique de méthanol a été achetée chez Bioshop, Canada.

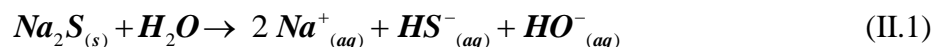
De l'eau distillée et de méthanol (**99.7 %**) de qualité analytique a été utilisé comme solvant. Tous les réactifs chimiques ont été utilisés tels que reçus.

II – 3. 1. Le sulfure de sodium

Le sulfure de sodium est un composé chimique de formule **Na₂S** qu'on trouve couramment sous la forme non hydraté **Na₂S·9H₂O**. Hydraté ou pas, il se présente sous la forme

d'un solide blanc soluble dans l'eau et donc les solutions sont fortement basiques. Exposé à l'air humide, il dégage du sulfure d'hydrogène H_2S , ce qui lui donne une odeur d'œuf pourri [1].

Le sulfure de sodium adopte une structure cristalline antifluorine. Le sel se dissocie en solution aqueuse mais comme l'ion S^{2-} est une base trop forte, il réagit avec l'eau pour donner l'ion HS^- . La réaction de dissolution peut ainsi se résumer par :



Sécurité : Le sulfure de sodium est dangereux et ne doit être manipulé que par des experts. Il est fortement corrosif et peut brûler la peau. Il réagit rapidement avec les acides en produisant du sulfure d'hydrogène, gaz toxique [1].

Tableau II.1 donnant quelques paramètres caractéristiques du sulfure de sodium hydraté [1].

Formule brute	$\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
Masse molaire	$78.045 \pm 0.005 \text{ g/mol}$
La masse volumique	1.86 g.cm^{-3}
Point de fusion	$1176 \text{ }^\circ\text{C}$



Figure II 1: Sulfure de sodium en poudre

II – 3. 2. Le sulfate de zinc

Le sulfate de zinc (ZnSO_4) est utilisé pour la conservation du cuir et du bois, le blanchiment du papier, le placage au zinc. Comme de nombreux composés de zinc, il peut être utilisé pour contrôler la croissance de la mousse sur les toits [2].

On l'obtient au laboratoire à l'état d'heptahydrate en faisant réagir de l'acide sulfurique sur le zinc :

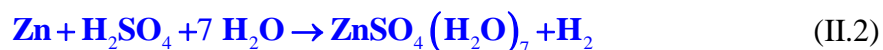


Tableau II. 2 donnant quelques paramètres caractéristiques du sulfate de zinc [2].

Formule	ZnSO ₄
Masse molaire	161,47 g/mol
La masse volumique	3,54 g.cm ⁻³
Point de fusion	740 °C



Figure II 2: des cristaux de sulfate de zinc

II – 3. 3. Le sulfate de manganèse

Le sulfate de manganèse : est le corps chimique anhydre, composé ionique électriquement neutre du cation manganèse Mn^{2+} et de l'anion sulfate SO_4^{2-} de formule MnSO_4 . Il s'agit d'un solide cristallin rose pâle [3]. Les sulfates de manganèse (au degré d'oxydation II) sont en pratique des sels hydratés assez utilisés : ces composés ioniques se caractérisent par la formule chimique $\text{MnSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, avec principalement $x = 1, 4, 5, 6, 7...$ Le sulfate monohydraté est la plus commune après un séchage rigoureux [3].

Approximativement $2,6 \cdot 10^4$ tonnes de sulfates de manganèse (II) génériques ont été produites dans le monde en 2005. C'est un précurseur du manganèse sous forme métal et de différents autres composé chimique. Les sols manquant de manganèse sont enrichis grâce à ce sel [3].

De manière générale, le minerai de manganèse est purifié par sa conversion en sulfate de manganèse (II). Le traitement des solutions aqueuses de sulfate avec du carbonate de sodium conduit à la précipitation du carbonate de manganèse, qui peut être calciné pour donner

les oxydes MnO_x . En laboratoire, le sulfate de manganèse peut être fabriqué par traitement du dioxyde de manganèse avec du dioxyde de soufre :



Tableau II. 3 donnant quelques paramètres caractéristiques du sulfate de manganèse [3].

Formule	MnSO_4
Masse molaire	87,003 g/mol
La masse volumique	3,99 g.cm ⁻³
Point de fusion	710 °C



Figure II 3 : poudre de sulfate de manganèse

II – 3. 4. Le chlorure de cuivre

Le chlorure de cuivre (II) est un composé chimique qui possède la formule CuCl_2 . Il possède une couleur bleu clair ou vert sous la forme bihydratée.

Le chlorure de cuivre peut être préparé par l'action de l'acide chlorhydrique sur l'oxyde de cuivre(II) [4].



Tableau II. 4 donnant quelques paramètres caractéristiques chlorure de cuivre [4]. **Nom IUPAC** : Copper dichloride, Copper(II) chloride [4].

Formule	CuCl_2
Masse molaire	134,45 g/mol
La masse volumique	3,39 g.cm ⁻³
Point de fusion	498 °C
Point d'ébullition	993 °C
Solubilité	H_2O



Figure II 4 : poudre de chlorure de cuivre

II - 4. Méthodes d'élaboration

II - 4.1. La chimie douce

L'élaboration de matériaux semi-conducteurs requiert la connaissance de nombreuses caractéristiques physico-chimiques du solide : en particulier la composition chimique, la structure cristalline, la morphologie et la taille des particules. Le passage à des tailles nanométriques modifie les propriétés chimiques et physiques de la substance. Par conséquent, des procédés de chimie douce permettant de préserver la texture, la morphologie et la structure, sont particulièrement adaptés pour obtenir des matériaux nanométriques [5].

Depuis le potier de l'antiquité jusqu'à la synthèse des supraconducteurs céramiques, nous avons souligné les problèmes que pose la chimie du solide. Depuis la plus haute antiquité, l'élaboration des verres et des céramiques se fait à partir de matières premières solides telles que l'argile ou le sable. Ces matériaux sont constitués de plusieurs oxydes minéraux qu'il faut tout d'abord faire réagir pour obtenir le composé désiré. Les réactions entre ces produits solides nécessitent des températures élevées et des temps relativement longs en raison de la faible réactivité et de la faible mobilité des atomes dans les solides [6].

La vitesse des réactions entre solides est limitée par les problèmes de diffusion aux interfaces. Pour faciliter ces réactions on augmente la surface de contact par broyage de façon à avoir des poudres aussi fines que possible, d'où le nom de « shake and bake » donné par les anglosaxons à la chimie du solide. Ces réactions effectuées à haute température obéissent aux lois de la thermodynamique. Elles conduisent à la phase la plus stable thermodynamiquement qui présente généralement une structure compacte qui n'est souvent pas la plus réactive [6].

Des méthodes, dites de chimie douce, se sont développées au cours des vingt dernières années, dans lesquelles la cinétique l'emporte souvent sur la thermodynamique. Elles conduisent à des structures beaucoup plus ouvertes et de ce fait plus réactives [6].

La chimie douce à précurseurs liquides est utilisée pour des applications très diverses de matériaux sous forme de poudres fines et ultrafines (nanomatériaux) conduit souvent à préférer la voie d'élaboration à partir de solutions. Elle met en œuvre la précipitation, la coprécipitation, la synthèse hydrothermale ou le procédé sol-gel. Ces techniques ont en commun l'utilisation de « précurseurs » moléculaires. Dans l'eau, il s'agit de complexes formés par dissolution de sels métalliques. En solvant non aqueux, les composés métallo-organiques sont le plus fréquemment utilisés. Le solide, formé par des réactions de condensation en solution des précurseurs, résulte d'un processus de polymérisation inorganique effectué à basse température depuis l'ambiante jusqu'à quelques centaines de degrés dans le cas de la synthèse hydrothermale. Ces techniques présentent plusieurs intérêts : production de phases métastables conservant une inertie chimique sur de larges domaines de température ; contrôle de la morphologie et de la taille de particules nanométriques permettant d'abaisser la température de frittage des poudres dans la fabrication des céramiques et la préparation de dispersions stables de particules dans des solvants variés (sols ou gels) utilisés dans la production de fibres ou de couches minces...

Cette chimie « humide », est très versatile et peu coûteuse en énergie [6].

II - 5. Les méthodes de caractérisation :

Les différentes techniques ont été systématiquement employées comme la diffraction des rayons X, la microscopie électronique à balayage (MEB), *fluorescence de rayons X*, *microscope confocal laser* et *la spectroscopie de photoluminescence*.

II – 5.1 la diffraction des rayons X :

La découverte des rayons X par Röntgen en 1895 a joué un rôle déterminant dans le développement des sciences et de la technologie modernes. La méthode de diffraction par les poudres fut introduite en 1916 par Debye et Scherrer [7].

II – 5.1.1. Principe de fonctionnement

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

Un faisceau parallèle et monochromatique de rayons X frappe les plans selon un angle d'incidence θ_{hkl} . Chaque plan réfléchissant seulement une petite fraction du rayonnement. Pour une série de plans réticulaires parallèle équidistante de distance inter réticulaire d_{hkl} dont les indices de Miller (hkl). La différence de marche entre les rayons réfléchis par deux plans consécutifs est : $2d_{hkl} \cdot \sin \theta_{hkl}$. D'après la loi de Bragg : «Une interférence constructive entre ces rayons réfléchis apparaît quand la différence de marche est un multiple entier de la longueur d'onde ». L'équation de Bragg peut s'écrire simplement sous la forme [8] :

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

Où :

d_{hkl} : *Distance interatomique*

λ : *Longueur d'onde des rayons X*

θ_{hkl} : *Angle d'incidence*

n : *Ordre de la réflexion (n étant entier)*

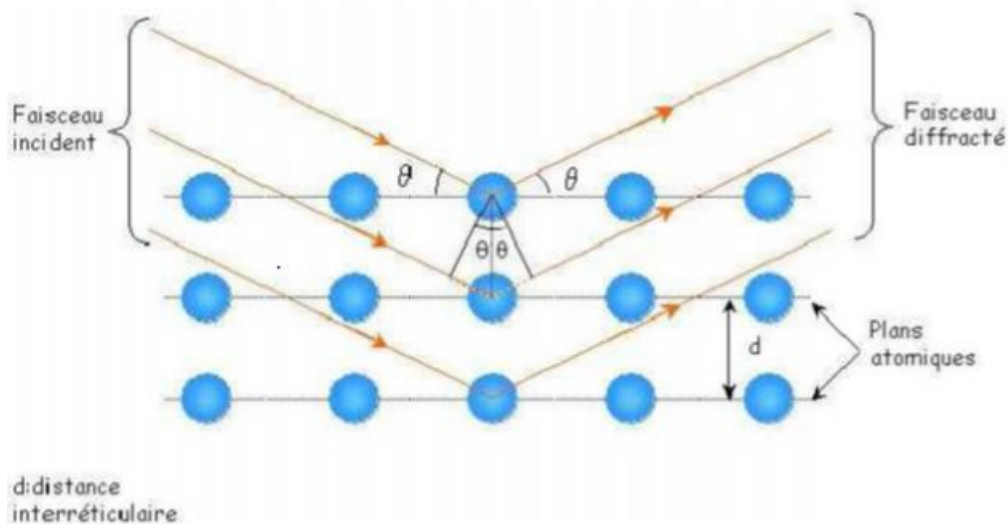


Figure II 5 : Diffraction des rayons X selon la loi de Bragg [8]

II – 5.1.2. Principes de mesure

La diffraction des rayons X est la méthode la plus utilisée pour l'analyse structurale des couches minces, elle consiste à bombarder l'échantillon avec des rayons X, et à détecter leur intensité qui est diffusée selon l'orientation dans l'espace. Ces derniers interfèrent entre eux, l'intensité présente donc des maxima dans certaines directions. Un détecteur de rayons X reçoit une partie du faisceau diffracté et mesure son intensité en fonction de l'angle de déviation 2θ qui doit être envoyée à un ordinateur qui traite les données. Seuls les plans réticulaires parallèles à la surface de l'échantillon diffractent en privilégiant certaines directions (figure II.6) [8].

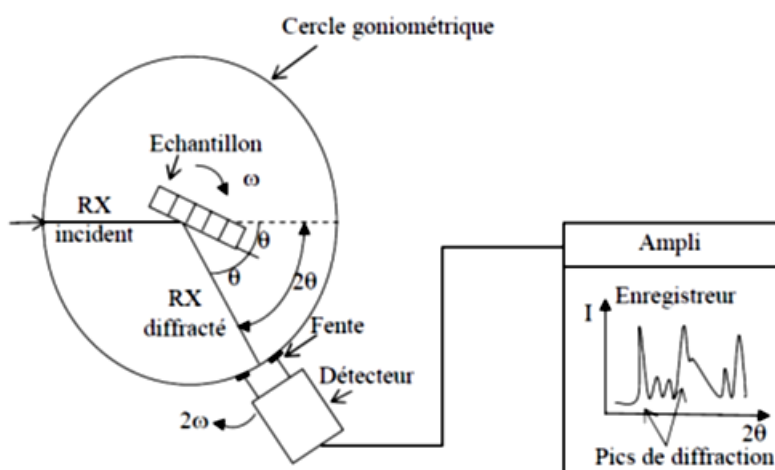


Figure II 6: Dispositif expérimental de la technique de la diffraction des rayons X [9].

II – 5.2. Spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier

II – 5.2.1. Principe de fonctionnement FTIR

Les spectres les plus couramment utilisés en analyse fonctionnelle sont les spectres infrarouges qui correspondent à la variation simultanée des énergies de vibration et de rotation. Les groupements fonctionnels sont généralement détectés par l'absence ou la présence des bandes d'absorption enregistrées sur un spectre infrarouge. L'absorption de ce rayonnement infrarouge par cette substance, dépend de ses constituants et du type de liaisons qui les relie [10].

II – 5.2.2. Mode opératoire

La technique d'échantillonnage que nous avons utilisé (technique de pastillage), consiste à faire l'étude sur un échantillon mélangé avec **KBr**, dans la proportion de **5%** (**KBr** est transparent dans la zone d'étude). Le mélange est pastillé sous une pression de **10 tonnes cm⁻²**. Une lame à faces parallèles est ainsi obtenue. Cette pastille est alors placée dans le trajet du faisceau lumineux et dont le nombre d'onde est varié entre **4000** et **400 cm⁻¹** [10].

II – 5.2.3. Appareillage

Nous avons utilisé un spectromètre d'absorption FTIR (Fourier Transformed InfraRed Spectroscopy), de marque **JASCO ADVANCED FTIR solutions 4200**. Les spectres enregistrés $A = f(\nu)$ présentent des bandes caractéristiques. L'axe des ordonnées représente l'absorbance et l'axe des abscisses représente les nombres d'ondes [10].



Figure II 7: La photo du dispositif FTIR ((Fourier Transformed InfraRed Spectroscopy)

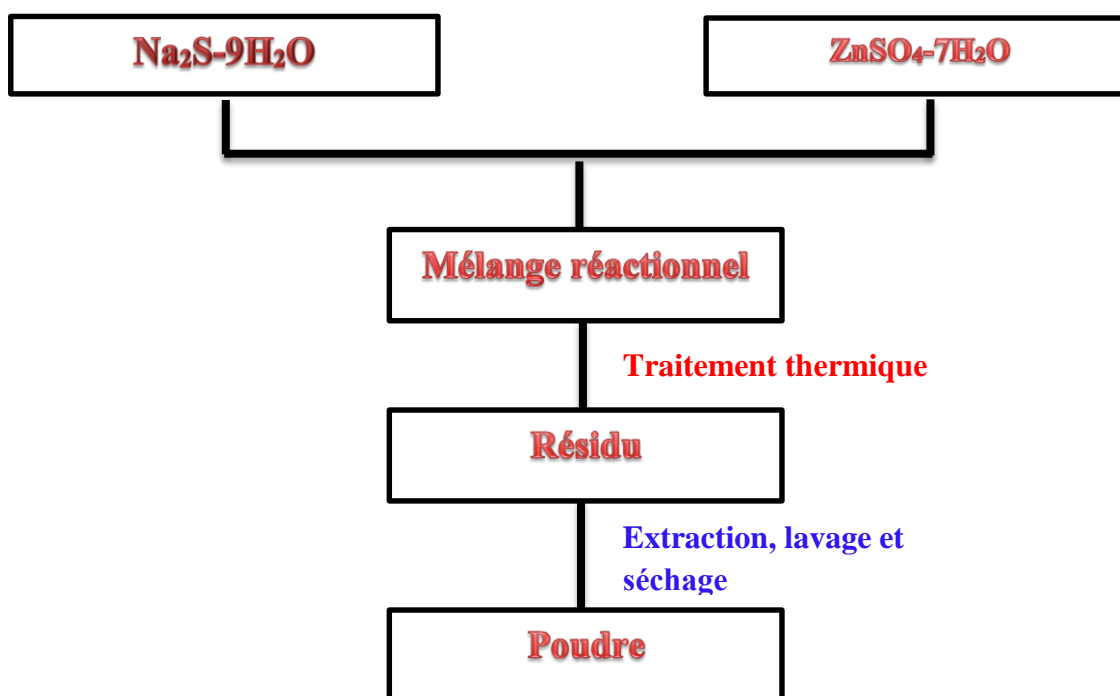
Cette méthode d'analyse est simple à mettre en œuvre et non destructrice. Elle permet d'analyser aussi bien les matériaux organiques que les matériaux inorganiques. La grande diversité des montages expérimentaux permet la caractérisation de pratiquement tout type d'échantillon, quel que soit leur état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

- ❖ Couches déposées sur un substrat transparent en infrarouge : montage en transmission.

- ❖ Couches déposées sur un substrat non-transparent en infrarouge : montage de Réflexion Totale Atténuée (ATR).
- ❖ Films polymères : montage en transmission (si épaisseur faible $<10\mu\text{m}$), montage de Réflexion Totale Atténuée (ATR).
- ❖ Poudres (dispersée dans une pastille de **KBr**) : montage en transmission .Cependant, dans le cas de couches inférieures à 500 \AA d'épaisseur, la spectroscopie IRTF conventionnelle atteint ses limites de sensibilité et de détection [11].

II-6. Élaboration de ZnS dopé au métal et de poudre de ZnS

La poudre de ZnS en céramique a été préparée comme suit : 5 g de $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ a été ajouté à 20 ml d'eau distillée. Le mélange a été agité pendant 1 h. En parallèle, 5 g de $\text{ZnSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ a également été dissous dans 20 ml d'eau distillée. $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ solution a ensuite été versé dans $\text{ZnSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ solution.

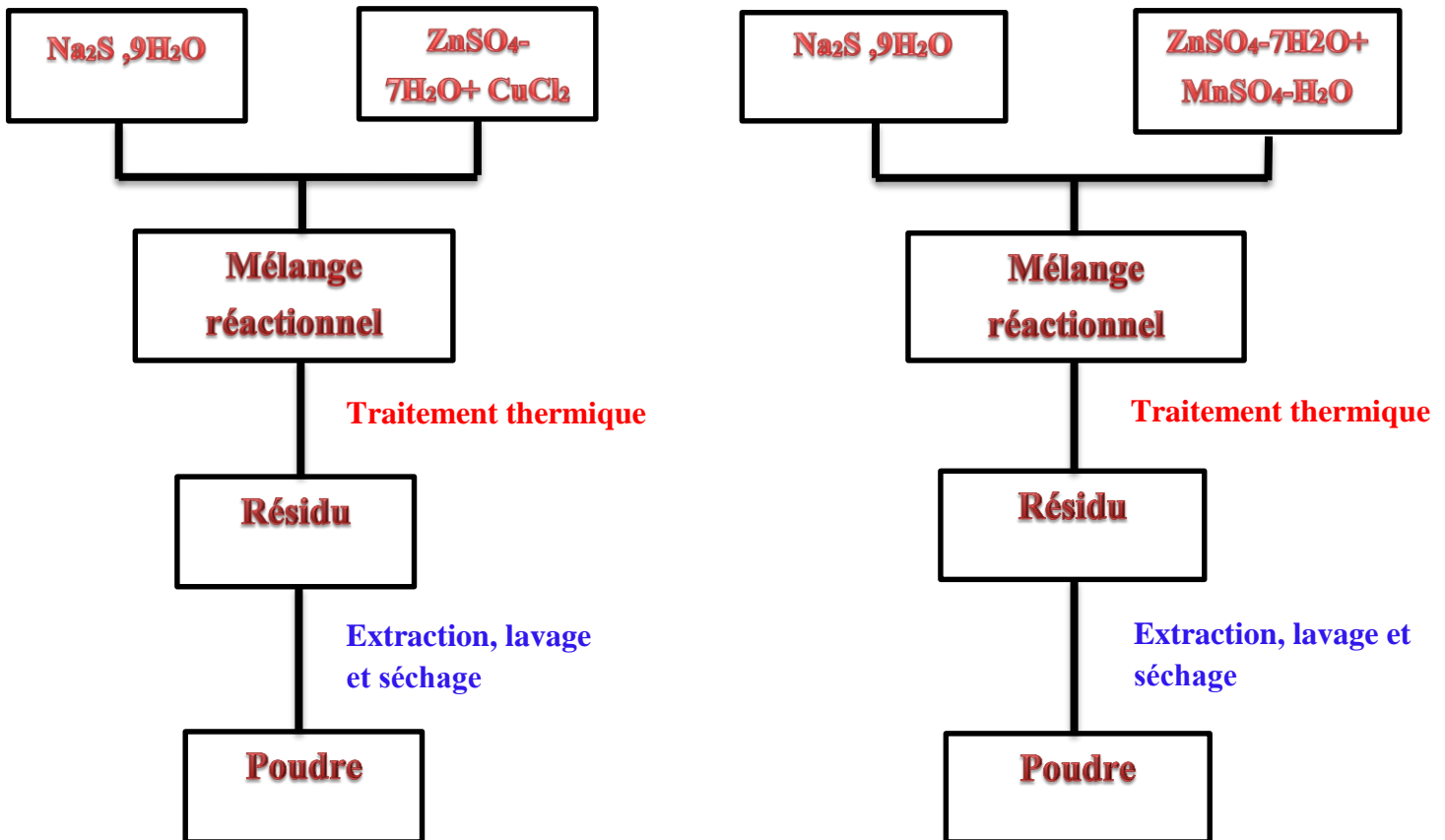


On observe l'apparition d'un précipité blanc lors de l'ajoute de la solution de ($\text{ZnSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$) à la solution de ($\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$) et ensuite on filtre la solution et après ça on donne dans le four pour chauffe la poudre de **ZnS**.

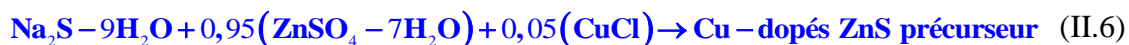
Le rapport stœchiométrique de la réaction chimique est ci-dessous ;



Pour le composé **Mn-Cu**-dopé et dopé poudre de **ZnS** en céramique, il a été préparé comme suit : **5 g** de **Na₂S · 9H₂O** a été ajouté à **20 ml** d'eau distillée. Le mélange a été agité pendant **1 h**. En parallèle, **4.75g** de **ZnSO₄·7H₂O** et chacun **0.25 g** de **CuCl₂** et **MnSO₄·H₂O** a également été dissous dans **20 ml** d'eau distillée. **Na₂S·9H₂O** solution a ensuite été versé dans **ZnSO₄·7H₂O** solution. On observe l'apparition d'un précipité blanc de **ZnS : Mn** et de couleur gris de **ZnS : Cu** et ensuite on filtre la solution pour obtenir la poudre on donne dans le four à **90°C** .

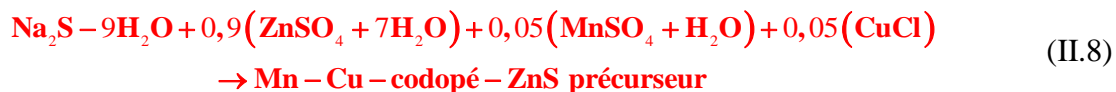


Le rapport stœchiométrique de la réaction chimique est ci-dessous ;



D'autre part, pour la poudre de Co-dopé au métal céramique, il a été préparé comme suit : **5 g** de **Na₂S-9H₂O** a été ajouté à **20 ml** d'eau distillée. Le mélange a été agité pendant **1 h**. En parallèle, **4,5 g** de **ZnSO₄-7H₂O** et chacun **0,25 g** de **CuCl** et **MnSO₄-H₂O** a également été dissous dans **20 ml** d'eau distillée. **Na₂S-9H₂O** solution a ensuite été versé dans **ZnSO₄-7H₂O** solution.

On observe l'apparition de précipité gris et ensuite on filtre la solution et donne dans le four.

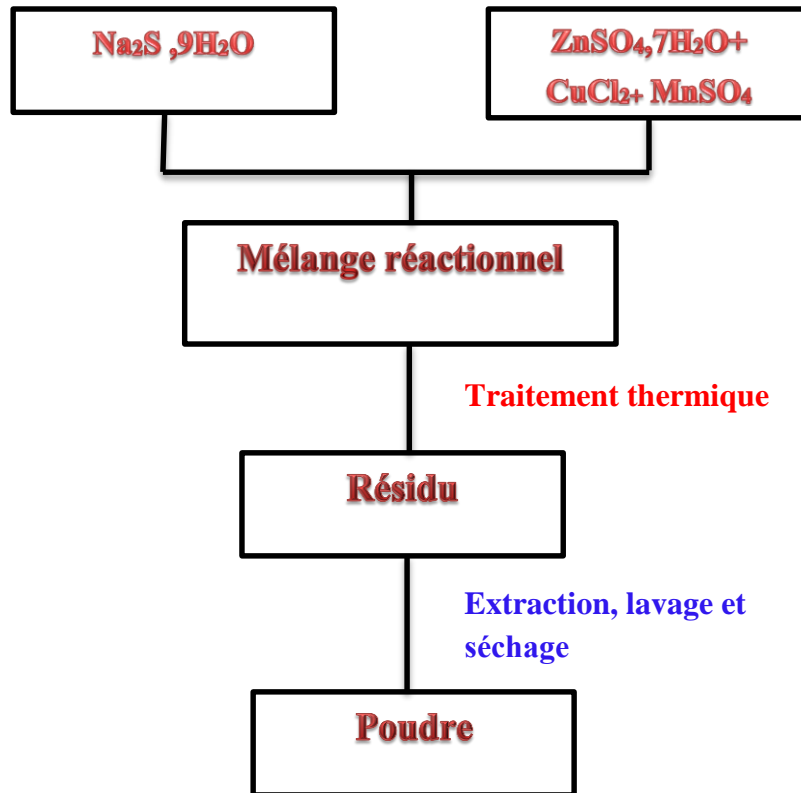


La réaction a été menée en permanence pendant **4h** à température ambiante. Après achèvement de la réaction, le méthanol a été employé à utiliser pour éliminer les impuretés, **50 ml** de méthanol a été ajouté et le mélange a été centrifugé à 500 tours par minute pendant **30 min**. Le **ZnS** obtenus et métaux dopés **ZnS** se précipiter. L'étape d'addition de méthanol a été répétée dix fois, et chacune des méthanol a été éliminer.

Le mélange a été maintenu au four à 150 ° C pendant la nuit figure II 8.



Figure II 8 :Four tubulaire



II – 7. Conclusion :

Nous allons exposer les étapes principales suivies dans notre travail pour l'élaboration de ZnS dopé au métal et de poudre de ZnS, et les méthodes de caractérisations structural (la diffraction des Rayons X), morphologique, optique (la spectroscopie FTIR).

Référence :

- [1]-[https://fr.wikipedia.org/wiki/ Sulfure de sodium](https://fr.wikipedia.org/wiki/Sulfure_de_sodium).
- [2]- [https://fr.wikipedia.org/wiki/ Sulfate de zinc](https://fr.wikipedia.org/wiki/Sulfate_de_zinc)
- [3]- [https://fr.wikipedia.org/wiki/Sulfate de mangan%C3%A8se\(II\)](https://fr.wikipedia.org/wiki/Sulfate_de_mangan%C3%A8se(II))
- [4]- [https://fr.wikipedia.org/wiki/Chlorure de cuivre\(II\)](https://fr.wikipedia.org/wiki/Chlorure_de_cuivre(II))
- [5] J-P. Jolivet, M. Henry, J. Livage, « De la solution à l'oxyde », Savoirs Actuels, Inter-Editions - CNRS (1994).
- [6]- M. Jacques LIVAGE, membre de l'Institut (Académie des Sciences), professeur, Chimie de la matière condensée
- [7]- A. BOUGRINE, A. EL HICHOU, M. ADDOU, J. EBOTHÉ, A. KACHOUNA, M. TROYON, Material Chemistry and Physics. 80 (2003) 438-445.
- [8]- H. Benamra, L'effet de la température du substrat et de la molarité sur les propriétés des couches minces de sulfure de zinc déposées par spray ultrasonique ; Université Mohamed Kheider-Biskra, 13 /06 / 2013.
- [9]-H. Moualkia, « Elaboration et Caractérisation de Couches Minces de Sulfure de Cadmium (CdS) », thèse de doctorat, université Constantine, 2010.
- [10]- D.KAMEL, '' étude des caractéristiques structurales et optiques des nanoparticules de ZnS encagées dans la zéolithe Y'', thèse de magister en physique, université Mentouri Constantine 2011.
- [11]- Spectroscopie Infrarouge A Transformée De Fourier (IRTF), Biophy Research .

Chapitre III :

Résultats et discussion

III-1. Introduction

Dans cette dernière partie est consacré aux résultats, interprétation et discussions sur l'élaboration des poudres de ZnS, ZnS dopé Cu et Mn puis codopés (Cu, Mn). Les résultats sont portés sur l'analyse des différents diffractogrammes de rayons X et l'analyse des spectres de FTIR. Où par la suite nous avons entamé les interprétation et discussions sur ces courbes

III-2-L'observation sur l'élaboration de sulfure de zinc

III-2-1. Précurseur ZnS

On observe l'apparition d'un précipité blanc lors de l'ajoute de la solution de ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) à la solution de ($\text{Na}_2\text{S} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)

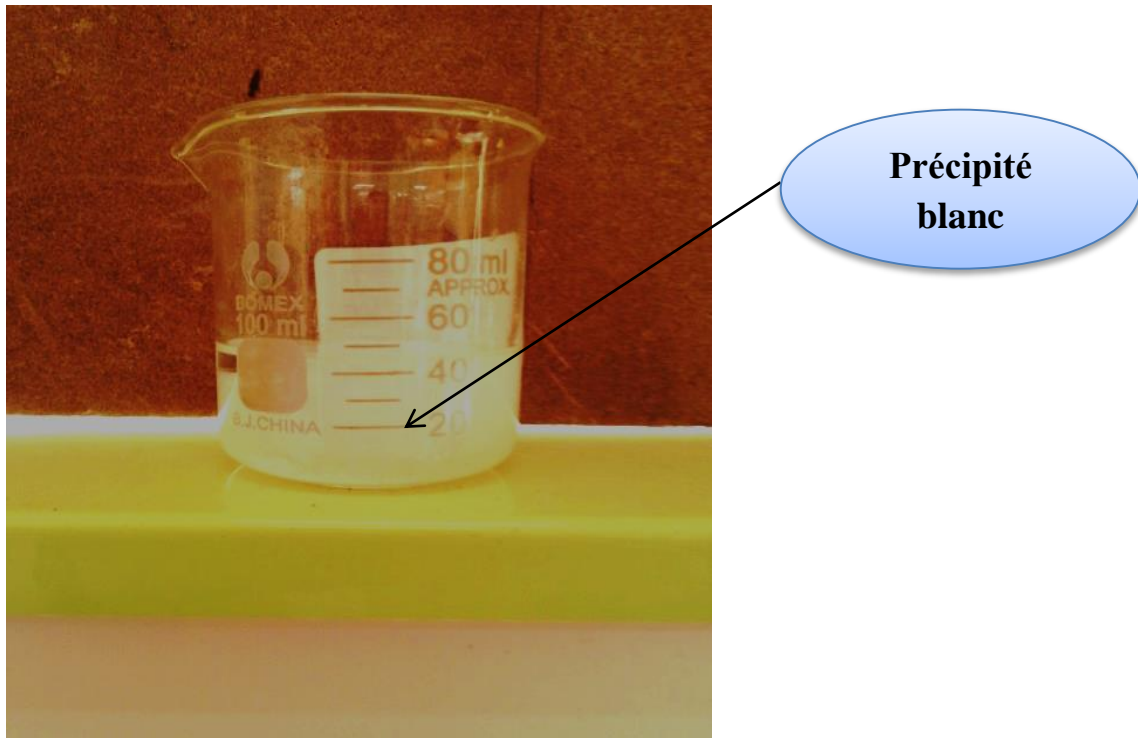


Figure III.1: la solution de ZnS

III-2-2. ZnS dopé au Cu précurseur :

On observe l'apparition d'un précipité de couleur gris de **ZnS : Cu**

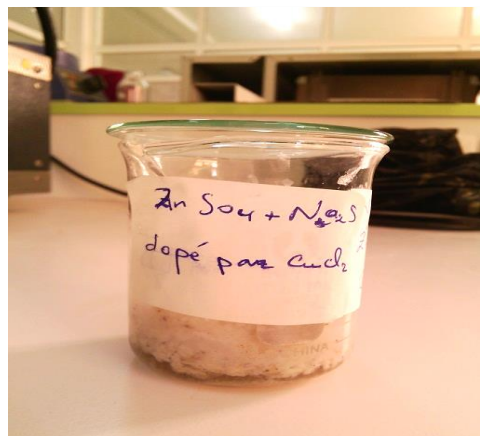


Figure III. 2 : ZnS dopé au Cu

III-2-3. ZnS dopé au Mn précurseur

On observe l'apparition d'un précipité blanc de **ZnS : Mn**.

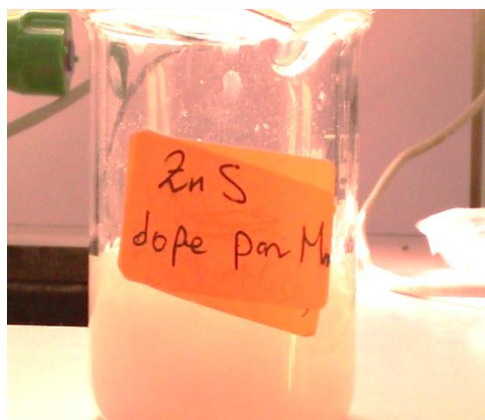


Figure III. 3 : ZnS dopé au Mn

III-2-4. ZnS codopé au Cu et Mn précurseur

On observe l'apparition de précipité marron de **ZnS : Mn** et **Cu**.

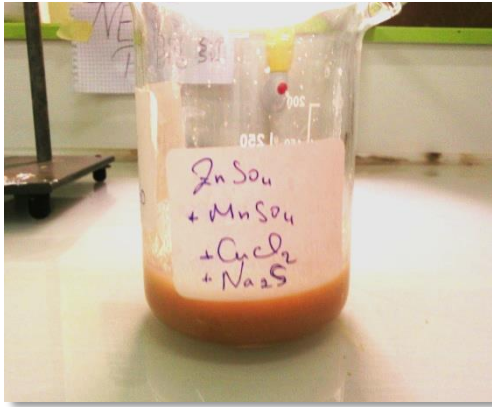


Figure III.4 : ZnS codopé au Mn et Cu

III-3-L'analyse de FTIR

III-3-1. Les spectres de FTIR de ZnS

Nous avons effectués des analyses de FTIR des tous les poudres **ZnS**, **ZnS : Cu**, **ZnS : Mn** et **ZnS codopé Cu et Mn**. Ces spectres ont été réalisé sur des poudres avant et après recuit.

III-3-2 .Les spectres de FTIR de ZnS pur avant et après recuit :

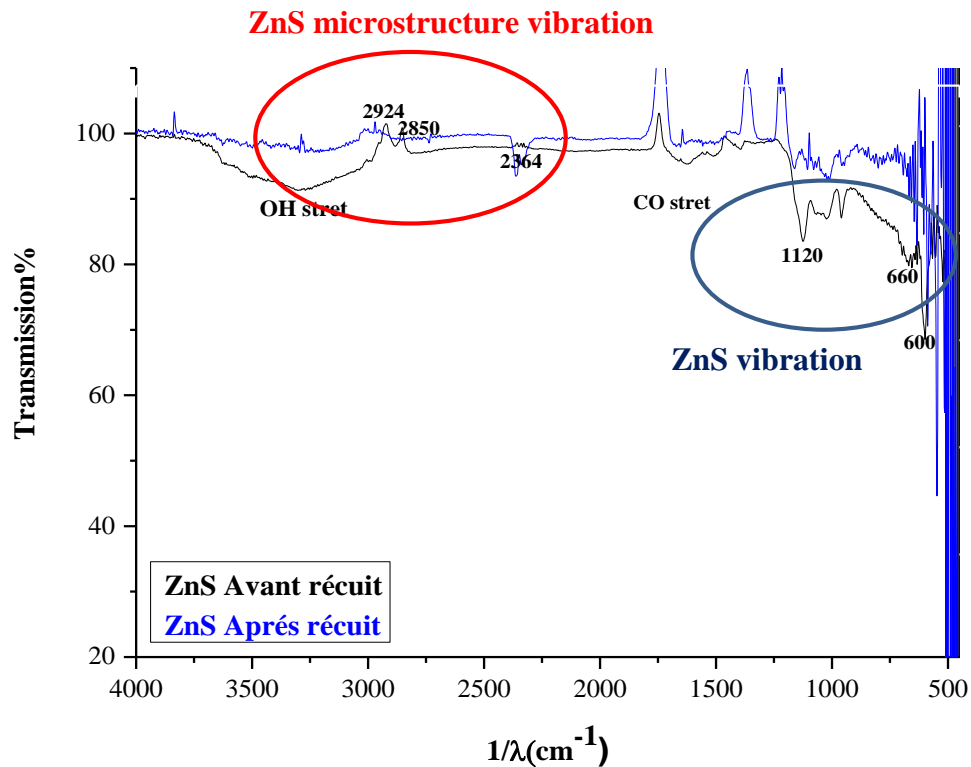


Figure III-5 : Les spectres de ZnS pur avant et après recuit

Dans la figure III-5 nous avons représenté les spectres de FTIR de la poudre ZnS où la transmission en fonction de $(1/\lambda)$ est tracée. Le pic d'absorption dans la plage large de $3792 - 2923 \text{ cm}^{-1}$ correspondant de **groupe-OH** indique l'existence de l'eau absorbée dans la surface des nanocristaux. Les bandes à $1500-1650 \text{ cm}^{-1}$ résultant de l'absorption du CO_2 atmosphérique sur la surface des nanocristaux [3,4]. Les pics caractéristiques ZnS vibrations peuvent être observés à $1120, 660, \text{ et } 600 \text{ cm}^{-1}$. Les pics à $2924, 2850, 2365 \text{ cm}^{-1}$ et 1624 c'est à la formation microstructure des échantillons [1 ,2]. Et après recuit le groupe OH a été éliminé.

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

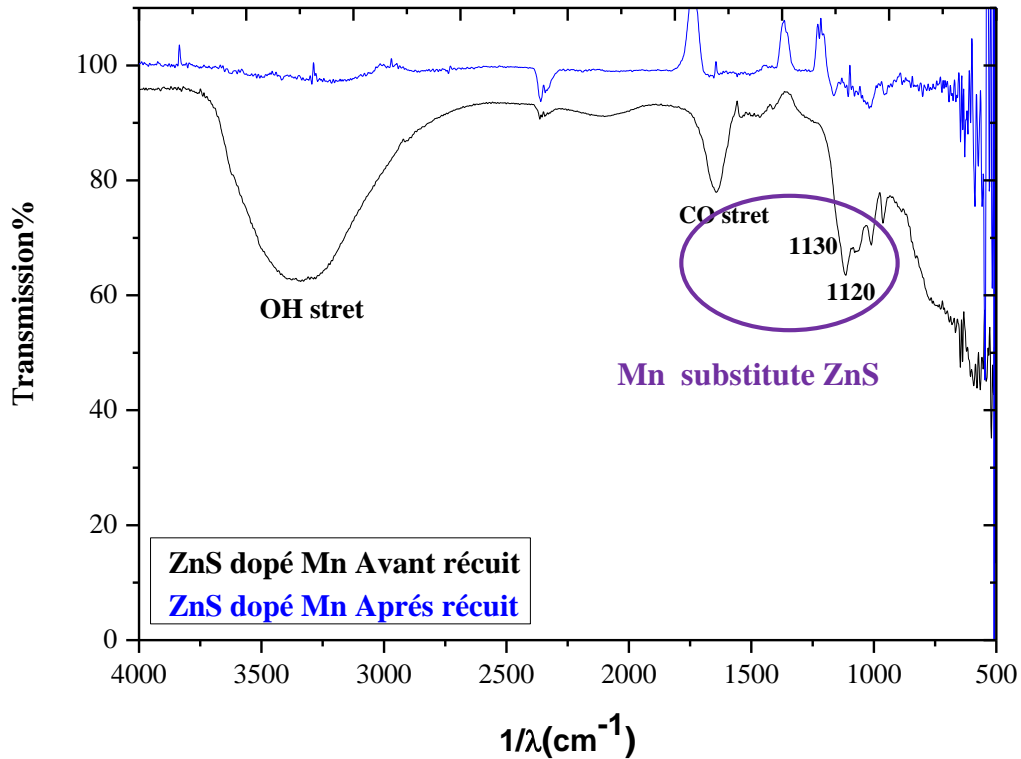


Figure III-6 : Les spectres de FTIR de **ZnS dopé au Mn** avant et après recuit.

Dans la figure III-6 nous montrons le spectre de FTIR d'une poudre **ZnS** dopé au Mn en présentant la transmission en fonction de $(1/\lambda)$. Le pic d'absorption dans la plage large de **3772 - 2630 cm^{-1}** correspondant de **groupe-OH** indique l'existence de l'eau absorbée dans la surface des nanocristaux. Le spectre FTIR de **ZnS** dopés avec **Mn** montre des pics similaires à celles du spectre des particules de **ZnS** pur. Le pic à **1120 cm^{-1}** dédoublement en deux pics, à savoir **1120 à 1130 cm^{-1}** , ce qui indique que la dopé au **Mn** affecté la structure de la partie des particules de **ZnS**. Il peut être expliqué que l'atome **Mn** peut être partiellement substitué en position **Zn** dans le cristal de **ZnS**. Et après recuit le **groupe OH** a été éliminé.

III-3-4. Les spectres de FTIR de ZnS dopé au Cu avant et après recuit :

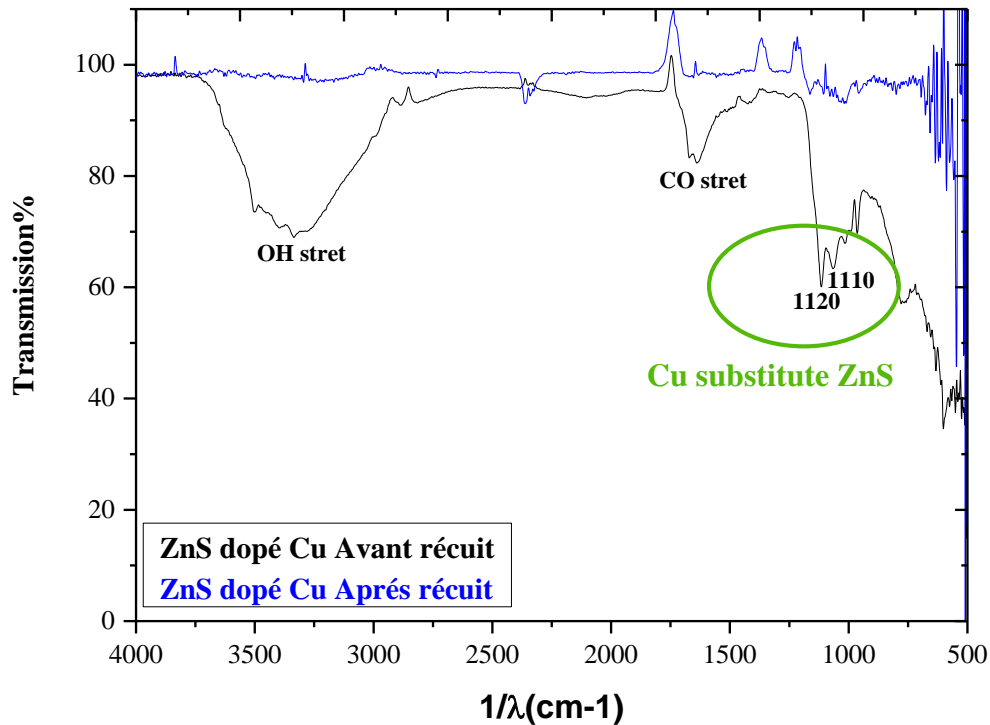


Figure III. 7 : Les spectres de FTIR de ZnS dopé au Cu avant et après recuit.

Dans la figure III. 7 relate les spectres de FTIR des poudres ZnS dopé au Cu où on a tracé la transmission en fonction de $(1/\lambda)$. Le pic d'absorption dans la plage large de $3749 - 2874 \text{ cm}^{-1}$ correspondant au **groupe-OH** indique l'existence de l'eau absorbée dans la surface des nanocristaux. Le dopage Cu a eu également un effet sur la structure de ZnS. Le pic à 1120 cm^{-1} dédoublement en deux pics, à savoir 1120 à 1110 cm^{-1} , respectivement. Il peut être expliqué que Cu atome peut être partiellement substitué en position Zn dans le cristal de ZnS. Et après recuit le groupe OH a été éliminé.

III-3-5. Les spectres de FTIR de ZnS codopés au Cu et Mn avant et après recuit

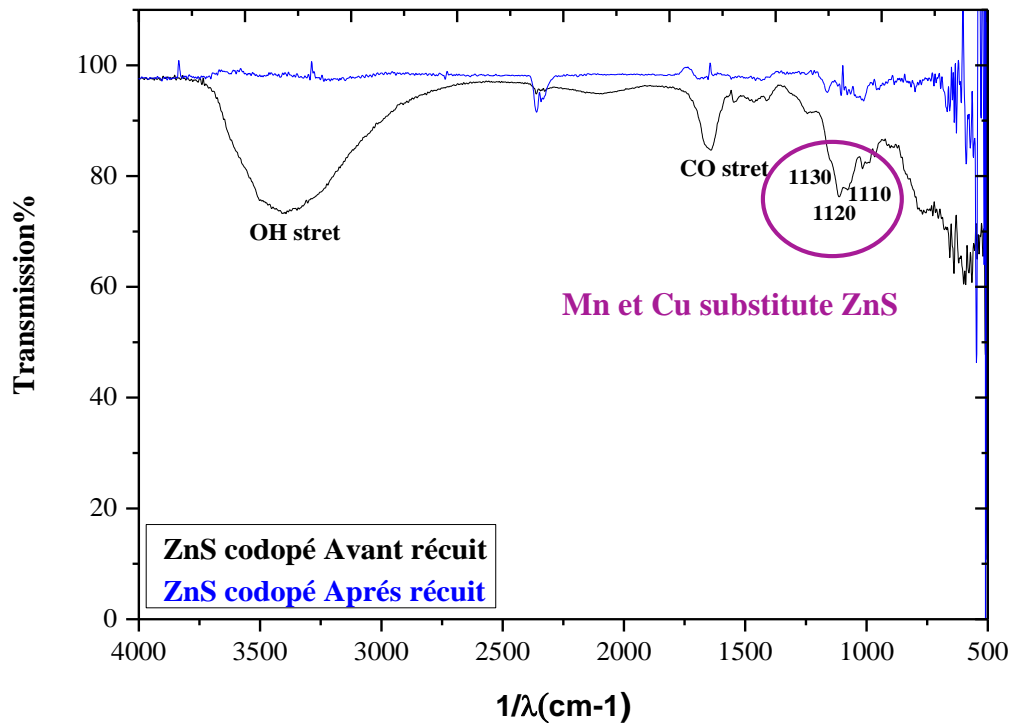


Figure III-8: Les spectres de FTIR de ZnS codopé au Cu et Mn avant et après recuit.

Dans la figure III-8 les spectres de FTIR des poudre **ZnS** codopés au **Cu** et **Mn** (la transmission en fonction de $(1/\lambda)$). Le pic d'absorption dans la plage large de $3792\text{-}2540\text{ cm}^{-1}$ correspondant au **groupe-OH** indique l'existence de l'eau absorbée dans la surface des nanocristaux. En outre, il peut être observé que **Mn** et **Cu-codopé** ont été réalisées avec succès. Il y a trois pics, c'est à dire à 1110 , 1120 et 1130 cm^{-1} , ce qui suggère que les deux atomes **Mn** et **Cu** ont été substitués en cristal **ZnS** principale. Les pics apparaissant à 1110 cm^{-1} et 1130 cm^{-1} ont été correspondaient **Zn-S-Mn** et **Zn-Cu-S** respectivement. Le résultat de la substitution métallique partiel est conformé à l'expérience DRX.

III-3-6. Les spectres FTIR avant recuit après recuit

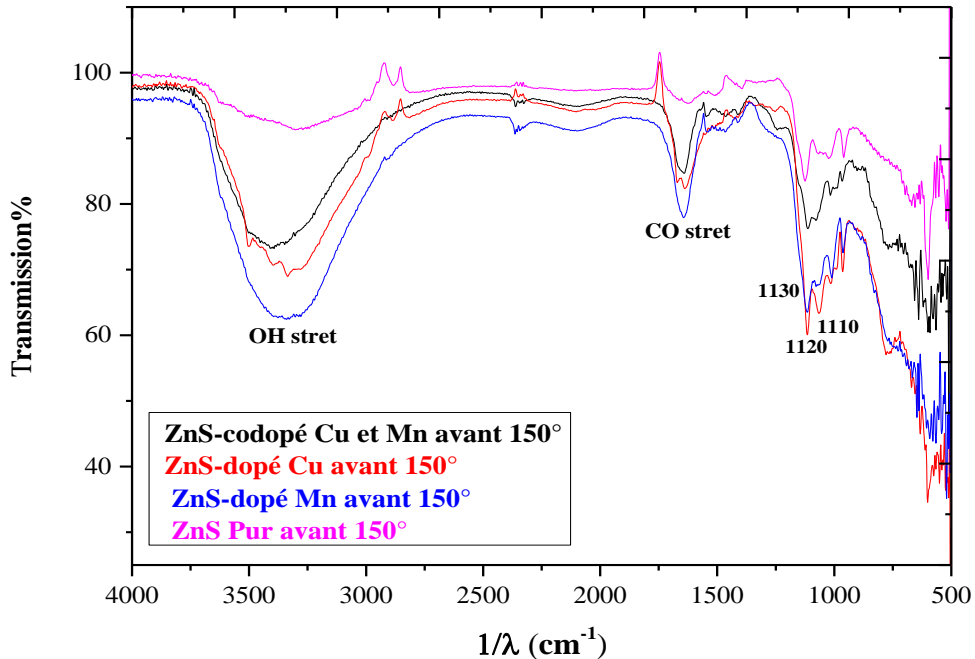


Figure III-9 : Les spectres FTIR avant recuit

Sur la figure III-9 nous avons montré les quatre spectres FTIR pour les différents poudre **ZnS**, **ZnS :Cu**, **ZnS :Mn** et **ZnS : Mn et Cu** avant et après recuit figure III-10, où nous remarquons que transmission est très différents pour le pic de **groupe-OH** , pour **ZnS dopé Mn** la valeur : **62.4961 %**, ensuite **ZnS dopé Cu** : **69.5577%**, après **ZnS codopé Mn et Cu** la valeur est : **73.7995%** et la fin ZnS avec une transmission de **91.6283%**. Et après recuit le **groupe OH** est disparaît.

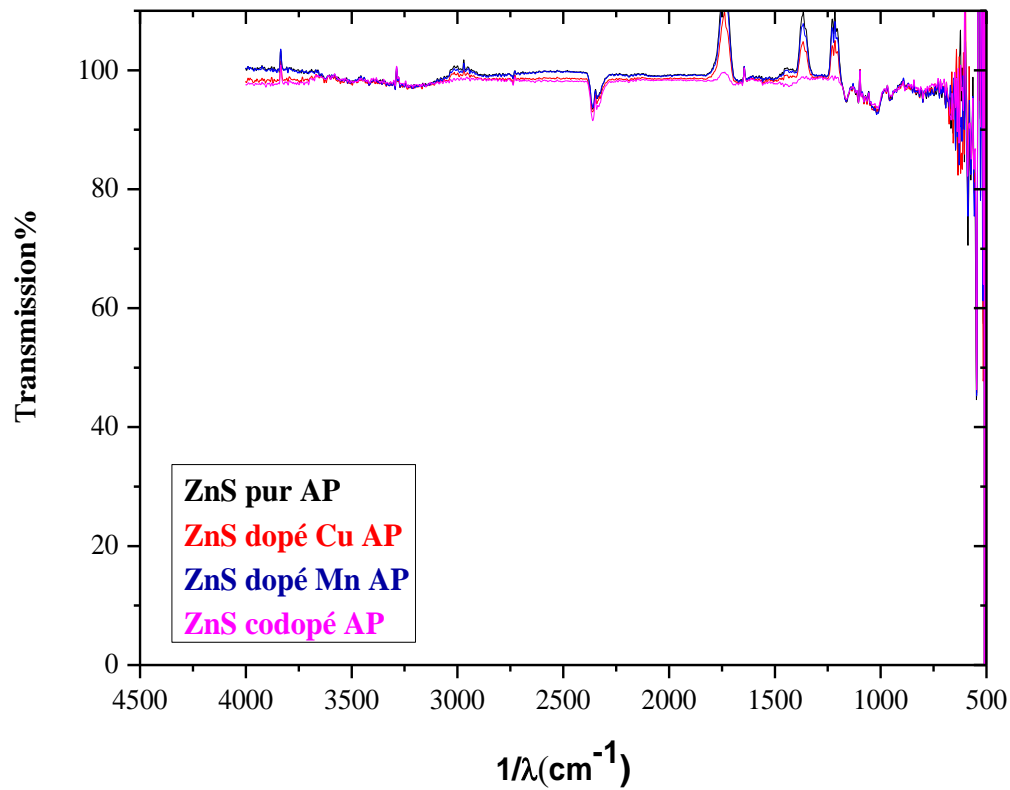


Figure III-10 : Les spectres FTIR après recuit

III-4-Diffraction des rayons X

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

III-4-1. Diffractogrammes de ZnS pur avant et après recuit

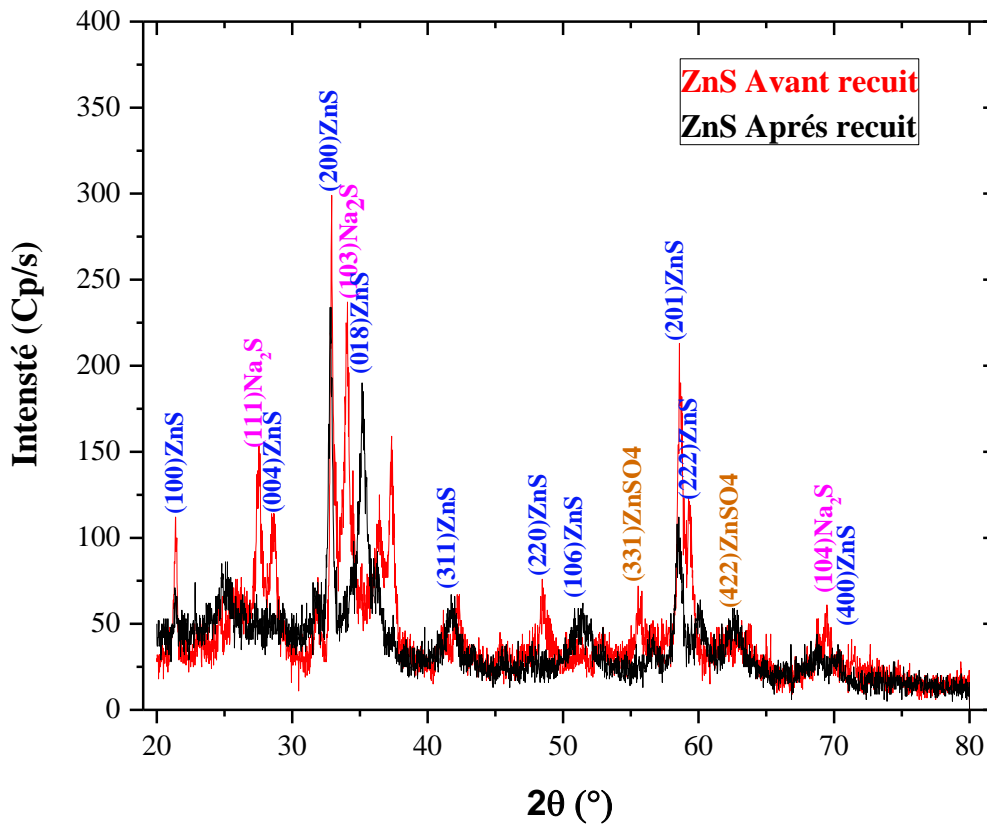


Figure III-11 : les diffractogramme de ZnS pur avant et après recuit.

Sur les diffractogrammes des poudres ZnS non dopé avant et après recuit figure III-11, nous constatons sur ces courbes avant recuit la présence de Na₂S, ZnSO₄ avec un mélange ZnS et après recuit la présence de Na₂S et ZnSO₄ est complètement disparaît nous avons obtenu uniquement les raies du au composé ZnS avec une petite partie amorphe.

III-4-2 Diffractogrammes de ZnS dopé au Cu avant et après recuit

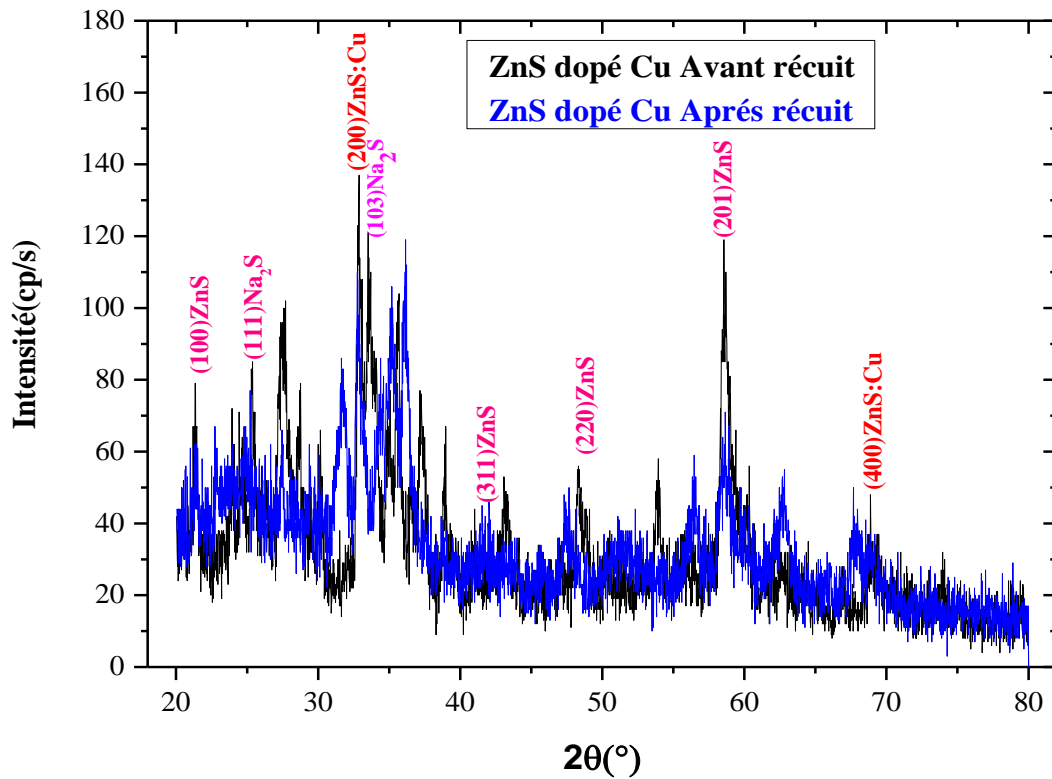


Figure III-12 : Diffractogrammes de ZnS dopé au Cu après recuit

Dans la figure III-12 nous avons représenté les diffractogrammes des poudres ZnS dopé au Cu avant et après recuit, nous constatons sur ces diffractogrammes avant recuit la présence de Na₂S, ZnSO₄ et CuCl₂ avec un mélange ZnS et après recuit la présence de Na₂S et ZnSO₄ et CuCl₂ sont complètement disparaît. La présence d'une petite partie amorphe dans le composé ZnS dope Cu.

III-4-3 Diffractogrammes de ZnS dopé au Mn avant et après recuit

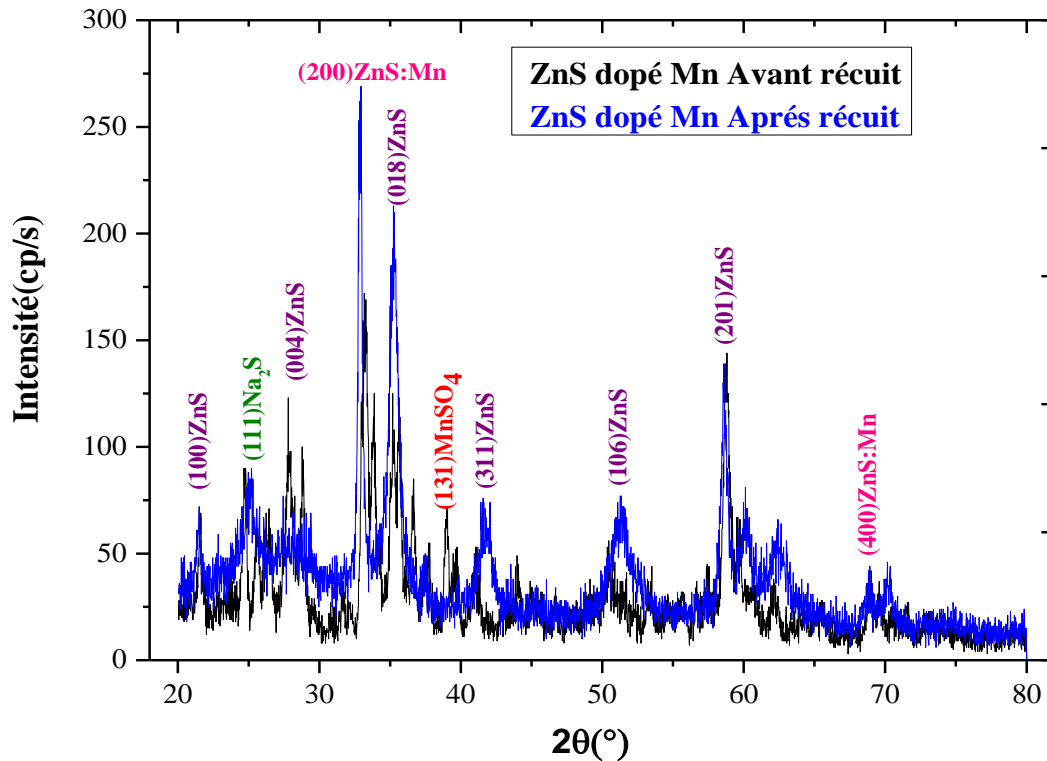


Figure III-13 : diffractogrammes de ZnS dopé au Mn après recuit.

Dans la figure III-13 nous avons représenté la diffractogramme des poudres **ZnS** dopé au **Mn** avant et après recuit. Les mêmes remarques de la figure III.10 ont été constaté, par contre la présence d'une partie amorphe dans le composé est toujours présente dans le composé **ZnS** dopé au **Mn**.

III-4-4 diffractogrammes de ZnS codopé aux Cu et Mn après recuit

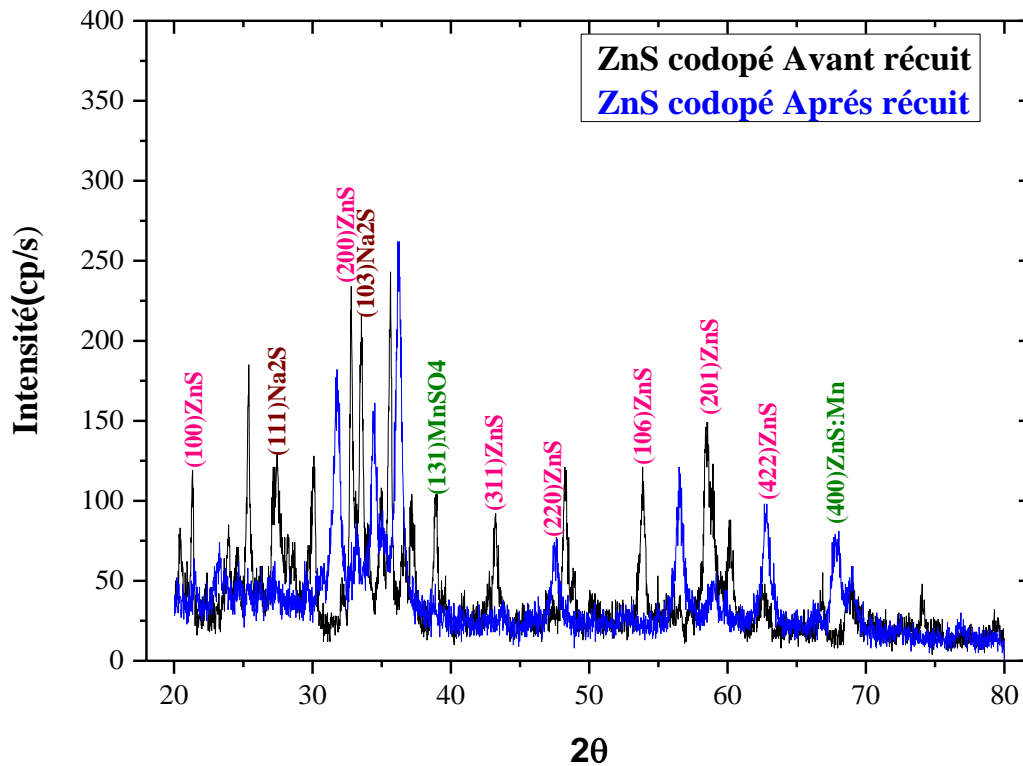


Figure III-14 : diffractogrammes de ZnS codopé aux Cu et Mn après recuit

Dans la figure III-14 nous relatons les diffractogrammes avant et après recuit nous avons remarqué la présence du pourcentage du composé ZnS est grand, mais par contre quelques raies n'ont pas été indexées et cela nous permet de dire qu'il y a la présence d'un autre composé qui est le mélange ZnS, Cu et Mn.

III-5-Conclusion :

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

Références:

- [1] B.S. Rema Devi, R. Raveendran, A.V. Vaidyan, Synthesis and characterization of Mn²⁺-doped ZnS nanoparticles, *Pramana Journal of Physics* 68 (2007) 679.
- [2] M. Kuppayee, G.K. Vanathi Nachiyar, V. Ramasamy, Synthesis and characterization of Cu²⁺-doped ZnS nanoparticles using TOPO and SHMP as capping agents, *Applied Surface Science* 257 (2011) 6779-6786.
- [3] K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 5 ed. John Wiley, New York, 1997.
- [4] S.B. Qadri, et al., Size-induced transition-temperature reduction in nano-particles of ZnS, *Physical Review B* 44 (1999) 153.

Conclusion générale

Conclusion générale

Conclusion générale

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

Résumé

Dans cette recherche nous avons élaboré des poudres de ZnS, ZnS dopé au Cu, ZnS dopé au Mn et codopés au Cu-Mn par le processus de la chimie douce. La caractérisation de ces poudres a été faite sur l'analyse par FTIR avant et après recuit et l'analyse des diffractogrammes de rayons X. Les spectres FTIR des poudres ZnS et ZnS dopé au Mn ou Cu ou (Mn - Cu) ont montrés le composé est hydraté ce qui nous a orienté vers un recuit de tous les composés à base ZnS ; qui nous a permis d'éliminer le radical OH. Par contre l'analyse des différents diffractogrammes de rayons X ont montré l'existence du composé ZnS avec une certaine quantité non négligeable d'un composé amorphe.

Mots clés : Sulfure de zinc ZnS , ZnS dopé au Cu ,ZnS dopé au Mn ,ZnS codopé au (Cu-Mn), Analyse FTIR, diffraction des rayons X _DRX

Abstract

In this research, we developed powders of ZnS, ZnS doped with Cu, Mn-doped ZnS and Cu-Mn codoped in the process of soft chemistry. The characterization of these powders was made on the analysis by FTIR before and after annealing and the analysis of X-ray diffractograms. FTIR spectra of the ZnS powder and ZnS doped with Mn or Cu or (Mn - Cu) have shown the compound is hydrated which we oriented to an annealing all based compounds ZnS; which allowed us to eliminate the OH radical. Against by analyzing the different X-ray diffraction patterns showed the existence of ZnS compound with some insignificant amount of an amorphous compound.

Keywords: Zinc sulfide ZnS, ZnS doped with Cu, Mn-doped ZnS and Cu-Mn codoped Analysis FTIR, X-ray diffraction XRD,

تلخيص

في هذا البحث قمنا بتطوير مساحيق من كبريت الزنك، وكبريت الزنك مخدر بالنحاس، مخدر بالمنغنيز ومخدر بالنحاس والمنغنيز معا، في عملية كيمياء بسيطة، وقمنا بعملية التشخيص بواسطة تحليل اطياف الاشعة تحت الحمراء والاشعة السينية قبل وبعد الصلب. تحليل اطياف الاشعة تحت الحمراء لمساحيق كبريت الزنك، وكبريت الزنك المخدر بواسطة النحاس والمخدر بواسطة المنغنيز ومخدر بالنحاس والمنغنيز معا قبل الصلب اثبت انه المركب رطب وموجه نحو جميع المركبات القائمة على كبريت الزنك وانه بإمكاننا القضاء على الجذر الهيدروكسيل في المقابل نجد ان حيود الاشعة السينية اثبت وجود المركب مع كمية ضئيلة من المركب ليس ت مبلورة.

الكلمات الدالة

كبريت الزنك، وكبريت الزنك مخدر بالنحاس، مخدر بالمنغنيز ومخدر بالنحاس والمنغنيز مع

تحليل الأشعة تحت الحمراء، انعراج الأشعة السينية