

UNIVERSITE KASDI MERBAH OUARGLA

Faculté des Mathématiques et des Sciences de la Matière

Département de Physique



Mémoire

MASTER ACADEMIQUE

Domaine : Science de la Matière

Filière: Physique

Spécialité: Physique des Matériaux

Présenté par :

SAFA BESRA ET SOUMIA AFIF

Thème

*Elaboration Et Caractérisation
De Couches minces De Sulfure De Zinc
Obtenues Par Spray Pyrolyse*

Soutenu publiquement

Le:25/05/2017

Devant le jury :

Mme. M.BATOCHE

MAA Président

UKM Ouargla

Mme. K.BELAKROUM

MCA Encadrante/rapporteur

UKM Ouargla

Mr.R. GHERIANI

Pr Examineur

UKM Ouargla

Année Universitaire : 2016/2017

REMERCIEMENTS

*Au terme de ce travail, nous tenons en premier lieu
à remercier Dieu pour nous a guidé et donné la force, le courage et la patience
pour réaliser au mieux ce travail.*

*Nous tenons à exprimer notre profonde gratitude
et nos plus vifs remerciements
à notre encadreur Dr. BELAKROUM Karima, pour sa patience, pour ses précieux
conseils et pour sa disponibilité durant la préparation de ce travail.*

*Nous n'oublions pas de remercier, Monsieur GHERJANI Rachid
et Mme. BAATOUCH d'avoir accepter de faire partie du jury et monsieur GARBI
Mabrouk qui nous a aidés dans l'expérimentale.*

*Nous remercions
Laboratoire LRPPS à l'Université Kasdi Merbah Ouargla et aussi
Laboratoire des Couches Minces, Université Frères Mentouri-Constantine.*

*Nous adressons aussi nos remerciements
à tous nos enseignants, l'encadrement et le personnel du
Département de Physique, à tous ceux qui nous ont soutenu de près ou de loin et
à tous ceux qui ont participé
à notre formation du primaire jusqu'à l'université.
Nos vifs remerciements aussi et surtout à nos parents qui nous ont beaucoup aidés par
leur précieux soutien moral et qui n'ont ménagé aucun effort durant toute notre
formation.*

DEDICACES

*Je désire dédier les fruits de ce modeste travail
A celle qui est dans mon cœur, qui a veillé pour notre
confort et qui a sacrifié beaucoup pour notre réussite :*

Ma chère Mère FATIMA ZOUHRA.

*A celui qui m'a toujours appris comment réfléchir avant d'agir, à celui qui m'a
soutenu tout au long de ma vie scolaire et universitaire,
à celui qui n'a jamais épargné un effort pour mon bien :*

Mon cher Père ABDESSALLEM.

A mes chères sœurs: Amel et Zineb, Rejia, Thawab, Baraa, Niama et Soumia.

A toutes la famille BESRA el la famille HAMLAOUI.

A mes oncles et mes tantes notamment tante Samia, cousins et cousines.

A mes chères amies qui m'ont accompagné tout au long de ce parcours universitaire :

Ma binôme Somia

A Dihya, Ahlem, Houda et Iman meghielli, Narimane, Chahra

A mes belles Chaima et Souma

A tous les collègues de ma promotion.

A tous mes professeurs du primaire au supérieur.

Et à tous ceux qui me sont chères.

A ma bien aimée L'ALGERIE

SATA

DEDICACES

Avec tout l'amour Je dédie ce mémoire :

Aux deux êtres qui me sont les plus chères au monde

A mon Père ABDELLEAH et ma Mère LOUIZA,

qui m'ont inculqué un esprit de combativité

et de persévérance et qui m'ont toujours poussé et motivé dans mes études.

Je dédie ce modeste travail à :

Mes sœurs, Amel et Zouhra, Marieme pour ses encouragements incessants.

*Mes frères, Khalil et Abderrahmane, qui m'ont toujours soutenu au prix
des sacrifices inoubliables.*

Mon fiancé, Hamza pour m'encouragé dans tous ce que j'ai entrepris.

Mon neveu Oussama

Mon petit cousin Mounir

A ma binôme : Safa

Mes chères amies, Dihya, Noussiba et Ahlem, Batoul, et Nadia et Hadjer

Et Aya

en souvenir des agréables moments qu'on a passé

ensemble pour leur soutien permanent qui me remonte le moral

A toutes la famille AFIF el la famille MEZIANI.

A tous mes oncles, tantes, cousins et cousines.

*Et a tous ceux qui ont partagé avec moi tous les moments durant
la réalisation de ce travail.*

Introduction générale	1
Chapitre I : Généralités sur les couches minces de ZnS	
I.1. Introduction.....	3
I.2. Définition d'une couche mince.....	3
I.3. Mécanisme de formation d'une couche mince.....	3
I.3.1. Nucléation.....	3
I.3.2. Coalescence.....	4
I.3.3. Croissance.....	5
I.4. Technique d'élaboration des couches.....	5
I.5. Applications des couches minces.....	6
a. Les applications passives	6
b. Les applications actives	6
I.6. Semi-conducteurs AIBVI	7
I.7. Le sulfure de zinc.....	7
I.8. Le choix du ZnS.....	8
I.9. Les avantages principaux de ZnS.....	8
I.10. Différentes techniques d'élaboration du ZnS.....	8
I.11. Propriétés générales de sulfure de zinc(ZnS).....	8
I.11.1. Propriétés physiques et chimiques de Sulfure de Zinc	8
I.11.2. Propriétés cristallographiques.....	9
☛ Structure de blende ZnS.....	9
I.11.3. Propriétés optiques	10
I.11.4. Propriétés électriques de ZnS.....	10
I.11.5. Propriétés thermodynamiques de sulfure de zinc.....	11
I.11.6. Structure électronique de bandes.....	11
I.12. Les applications de ZnS.....	11

Chapitre II Technique des dépôts et de caractérisation de couches minces

II. Introduction	13
II.1. Technique d'élaboration des couches minces.....	13
II.1.1. Les méthodes physique.....	13
II.1.2.1. Dépôts physiques en phase vapeur.....	13
II.1.2.2. Dépôt par pulvérisation cathodique.....	14
II.1.3. Ablation laser (PLD Pulsed Laser Deposition)	14
II.1.4. Dépôt par évaporation.....	15
II.2. Les méthodes chimiques	16
II.2.2. Dépote chimique en phase vapeur (CVD)	16
II.2.3. La technique de spray pyrolyse	17
II.2.4. Principe général du procédé spray.....	17
➤ Pulvérisation.....	19
➤ La pyrolyse	19
II.2.5. Les avantages	20
II.2.6. Les application de spray pyrolyse.....	20
II.3. Technique de caractérisation de couches minces.....	21
II.3.1. Diffraction des rayons X (DRX)	21
II.3.1.1. Principe de la diffraction des RX	21
II.3.2. Microscopie électronique à balayage MEB	23
II.3.2.1.Principe de MEB.....	24
➤ Les électrons secondaires.....	25
➤ Électrons rétrodiffusés	26
➤ Electrons Auger	26
➤ Les Rayons X (ou photons X)	26
II.3.3. Spectromètres infrarouge par la transformée de Fourier (FT-IR)	27
II.3.3.1. Le rayonnement infrarouge.....	27
II.3.3.2. Appareillage.....	27
II.3.3.3. Principe de la méthode	28
II.4. Technique de caractérisation optique.....	29

II.4.1. La Spectroscopie UV-Visible.....29

Chapitre III : Etude expérimentale Résultats et discussions

III. Introduction31

III.1.Elaboration des couches minces de ZnS par spray pyrolyse.....31

III.1.1.Préparation des substrats (choix et nettoyage)31

III.2. Préparation des solutions.....32

III.3. Dépôt des couches34

✦ Les problèmes: (les incertitudes expérimentales)35

III.4. Les caractérisations structurales.....36

III.4.1. La caractérisation par(DRX)36

III.4.2. Les caractérisations par spectroscopie FT-IR.....39

III.5. Couche minces ZnO.....42

III.5.1.Caractérisation structurale42

III.5.2. La morphologie de surface ZnO.....44

Conclusion générale 46

Liste des figures

Chapitre I

Fig. (I.1)	Les étapes ultérieures de la croissance	4
Fig. (I.2)	Les différentes étapes de croissance d'une couche mince	5
Fig. (I.3)	Les différentes techniques d'élaboration	6
Fig. (I.4)	Les deux structures principales dans lesquelles cristallise le composé ZnS	10

Chapitre II

Fig. (II.1)	principaux procédés de dépôt de couches minces	13
Fig. (II.2)	Schéma conventionnel d'un pulvérisateur cathodique	14
Fig. (II.3)	Schéma conventionnel d'un système d'ablation laser	15
Fig. (II.4)	Schéma conventionnel d'une évaporation thermique	16
Fig. (II.5)	Schéma expérimental du procédé spray pyrolyse	18
Fig. (II.6)	Schéma de décomposition d'un aérosol en fonction de la température	19
Fig. (II.7)	diffraction des rayons X par une structure cristalline	22
Fig. (II.8)	Schéma de principe du montage d'un diffractomètre RX	23
Fig. (II.9)	Schéma de la microscopie électronique à balayage	24
Fig. (II.10)	schéma des émissions électroniques	25
Fig. (II.11)	Différentes émissions électronique	26
Fig. (II.12)	Spectromètre infrarouge de l'Université des frères Mentouri Constantine 1	28
Fig. (II.13)	Représentation schématique du spectrophotomètre	30

Chapitre III

Fig. (III.1)	les moyens utilisés pour la préparation des couches minces	32
Fig. (III.2)	la source de ZnS	33
Fig. (III.3)	1 ^{er} étape de préparation de la solution	33
Fig. (III.4)	préparation de la solution finale	34
Fig. (III.5)	Dispositif expérimentale de spray pyrolyse	35
Fig. (III.6)	le résultat de déposition	36
Fig. (III.7)	Diagramme DRX des couches minces du ZnS à t=1.10min	37
Fig. (III.8)	Diagramme DRX des couches minces du ZnS à t =2.10min	37
Fig. (III.9)	Diagramme DRX des couches minces du ZnS à t=1.40min	38
Fig. (III.10)	Diagramme DRX des couches minces du ZnS à t =2.40min	38
Fig. (III.11)	Spectre Infrarouge du composite ZnS pour t=1 :10. Min	41

Liste des figures

Fig. (III.12)	Spectre Infrarouge du composite ZnS pour t=1 :40 min	41
Fig. (III.13)	Spectre Infrarouge du composite ZnS pour t=2 :10 min	42
Fig. (III.14)	Spectre Infrarouge du composite ZnS pour t=2 :40 min	42
Fig. (III.15)	Diagramme DRX des couches minces du ZnO pour la solution ZnCl	43
Fig. (III.16)	Diagramme DRX des couches minces du ZnO pour la solution Acetate de Zn	44
Fig. (III.17)	Diagramme DRX des couches minces du ZnO pour la solution Chlorure de Zn	44
Fig. (III.18)	Les images du MEB des films déposés à partir de nitrate de zinc de la molarité 0.1 mole sur des substrats en verre chauffés à 350°C	46
Fig. (III.19)	Les images du MEB des films déposés à partir de sulfate de zinc de la molarité 0.1 mole sur des substrats en verre chauffés à 350°C	46

Liste Des Abréviations

IUPAC: L'Union internationale de chimie pure et appliquée

ZnS: Sulfate de zinc

ZnO: Oxyde de zinc

DRX: diffraction des rayons X

FTIR: spectromètre à transformation de fourrier

MEB : microscope électronique à balayage

MET : microscope électronique à transmission

ATR : réflexion totale atténuée (*Attenuated Total Reflectance* en anglais)

LED: (light-emitting diode en anglais) diodes électroluminescentes en français

INTRODUCTION GENERALE

Ces deux dernières décennies nous assistons à une recherche soutenue pour la fabrication de nouveaux matériaux structurés de tailles très réduites. Ces matériaux nanométriques dont la taille se rapprochant de plus en plus de celle de l'atome ont la singularité de posséder la structure cristalline du matériau massif et les propriétés physiques optiques, électroniques et mécaniques de la molécule. De cette singularité découle de précieuses propriétés optiques les quelles ont mené à des nombreuses applications dans le domaine de la photonique. De nombreuses applications de ces matériaux ont été envisagées dans la conception de dispositifs optiques notamment comme sources lumineuses (Laser, diode LED ...). Le sulfate de zinc (ZnS) est un semi conducteurs de large gap par conséquent, transparent. Une discussion assez détaillée de leurs propriétés importantes est reprise dans ce travail. En raison de ses propriétés physiques, de sa grande stabilité chimiques au traitement et ses propriétés photoélectriques, le ZnS s'adapte bien pour différentes applications telles que les électrodes transparentes, les piles solaires, les varistances (dispositifs électroniques en céramique poly cristallins avec des caractéristiques courant - tensions non linéaires) sont employées pour limiter de grandes coupures de tension. Les catalyseurs, les dispositifs électroniques, les capteurs à gaz, optoélectronique, cathode luminescence, photoluminescence, électroluminescence; comme sonde de produit chimique dans la couche mince, et comme matériel piézoélectrique. ZnS montre un grand degré de photoconductivité.

Ce travail est une étude qui porte sur la caractérisation de couches minces de ZnS déposées sur des substrats en verre par la technique de spray pyrolyse en utilisant des solutions différentes (le chlorure de zinc, sulfate de zinc) en tant que précurseur dissout dans l'eau (solution de départ); c'est une étude systématique de l'influence des paramètres de dépôt sur la qualité des couches ainsi que le facteur temps (le temps de dépôts de couche nous avons caractérisé nos films par diffraction X et au MEB afin de déduire l'évolution de leur microstructure ainsi que la spectroscopie infrarouge a transformation de fourrier.

Le mémoire comprend trois chapitres :

Le premier chapitre est consacré à des généralités sur le sulfate de zinc ainsi que principales applications technologiques en couches minces de ZnS.

Dans le deuxième chapitre, nous exposons les méthodes de préparation des couches minces et les techniques de caractérisation. Nous présenterons deux grandes catégories de méthodes. Dans ce chapitre nous présentons le principe de la croissance cristalline des couches minces.

Dans le troisième chapitre, nous exposerons notre méthode de dépôt utilisé pour la réalisation des couches minces de sulfure de zinc (ZnS) et d'oxyde de zinc (ZnO) en l'occurrence la technique de spray pyrolyse ainsi les différentes techniques expérimentales pour caractériser nos couches, nous présenterons les résultats obtenus ainsi leurs interprétations.

Chapitre I

Généralités sur les couches minces de ZnS

I.1. Introduction:

Les couches minces sont utilisées depuis bien longtemps dans des domaines aussi variés que l'optique, la mécanique, l'électronique...etc. Celles-ci servaient de couches réfléchissantes dans la fabrication des miroirs, de couches antireflets dans la verrerie, comme couches abrasives ou protectrices ou encore comme couches conductrices dans les dispositifs électriques. Au milieu du 20^{ème} siècle, le développement de l'électronique dévoile de nouveaux horizons et apporta à la technologie des couches minces un intérêt majeur. De là sont apparus les circuits intégrés qui utilisent des matériaux en couches minces au lieu des matériaux habituels à l'état massif ce qui constitua un pas vertigineux vers la minimisation des dispositifs.

Nous donnerons dans ce chapitre une description des diverses méthodes de dépôt des couches minces et en particulier sur les couches de ZnS

I.2. Définition d'une couche mince:

Par principe, une couche mince d'un matériau donné est la matière déposée sur un support que l'on appelle substrat, dont l'une des dimensions qu'on appelle l'épaisseur a été fortement réduite de telle sorte qu'elle varie de quelques "nm" à quelques " μm " (typiquement ce sont des couches de 10 à 100 nanomètres d'épaisseur). Cette faible distance entre les deux surfaces limites entraîne une perturbation de la majorité des propriétés physiques, très souvent un tel petit nombre de couches atomiques possèdent des propriétés très différentes. Par exemple la réflexion optique ou l'adsorption peuvent être maîtrisées de manière très précise, de même pour la conductivité électrique [1].

I.3. Mécanisme de formation d'une couche mince:

La formation d'une couche mince s'effectue par une combinaison de processus de Nucléation de Coalescence et de croissance [2].

I.3.1. Nucléation:

Les espèces pulvérisées arrivant sur le substrat perdent leurs composantes normales au substrat de leur vitesse et sont physiquement adsorbées par la surface du substrat. Ces espèces ne sont pas thermodynamiquement stables et se déplacent sur toute la surface du substrat. Dans cet état, elles interagissent entre elles et forment ce que l'on appelle de "clusters". Ou "amas" appelés également nucléide, sont instables et tendent à se désorber. Sous certaines

conditions de dépôt, ils entrent en collision avec d'autres espèces adsorbées et commencent à croître. Après avoir atteint une taille critique, ces clusters deviennent thermodynamiquement stables [2].

On dit que le seuil de nucléation a été franchi cette première étape est la nucléation

I.3.2.Coalescence:

Le mécanisme de la coalescence est indiqué en bas de la figure (I-1) (mûrissement d'Ostwald). Elle se caractérise par une diminution de la surface projetée des noyaux sur le substrat (et une augmentation de leur hauteur). Ceci conduit à une augmentation de la surface non recouverte et à une reprise du mécanisme de germination (germination secondaire), qui vont à leur tour coalescer avec les îlots déjà formés. Ce mécanisme est responsable de l'augmentation de la taille des grains avec l'épaisseur du film [3].

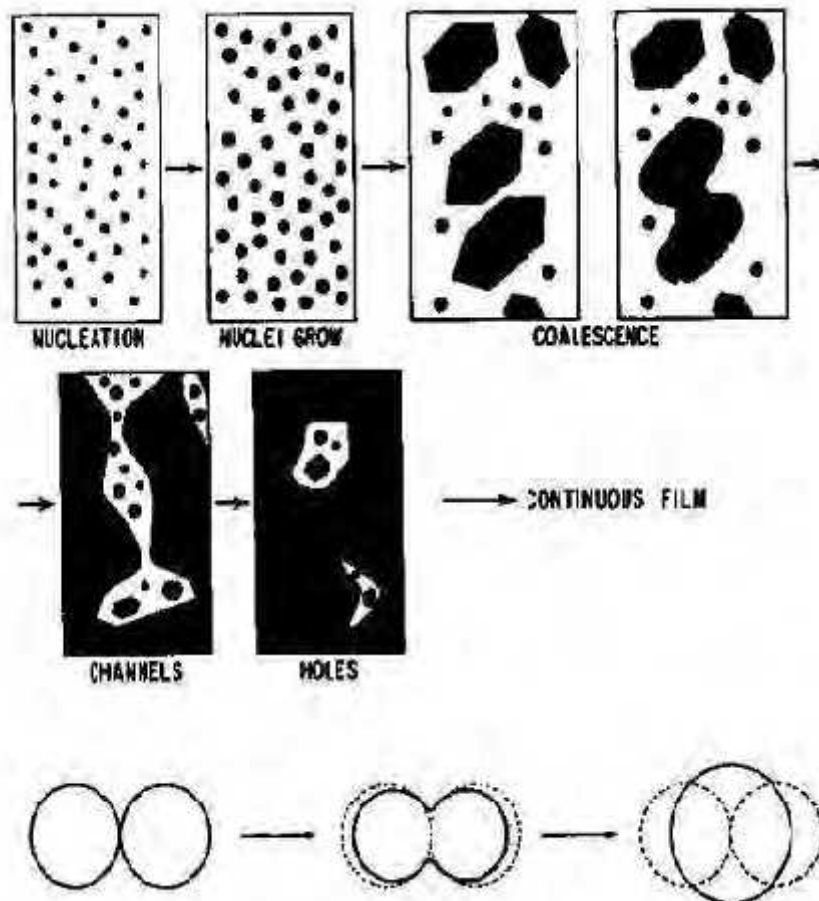


Figure (I.1): Les étapes ultérieures de la croissance [3].

I.3.3. Croissance:

Dans la dernière étape les îlots commencent à se regrouper pour former des agglomérats, ce qui réduit la surface du substrat. En d'autres termes, les îlots deviennent des îles. Cette agglomération peut être accélérée par l'augmentation de la température du substrat, qui augmentera à son tour la mobilité des espèces adsorbées et la croissance des îles continue jusqu'à ce que la structure de la couche passe du type discontinu au type poreux. Peu à peu, une couche continue se forme lorsque les trous et les canaux se remplissent. Le processus de croissance d'une couche mince peut être décrit par trois types ou modèles [2].

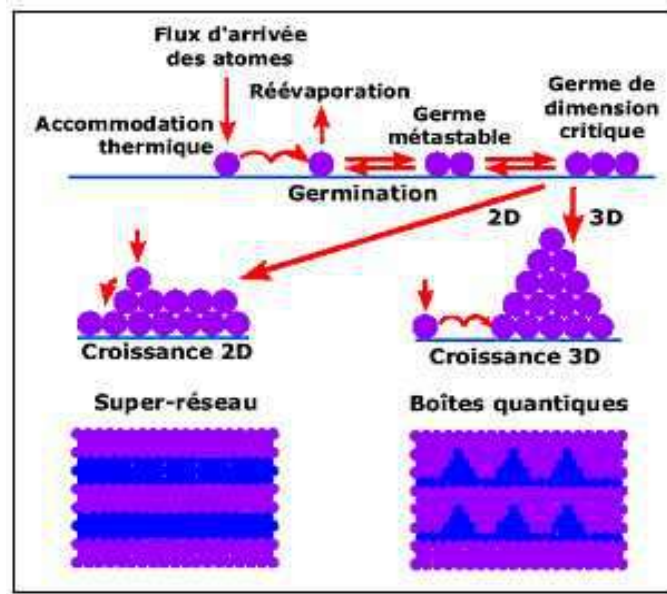


Figure (I.2) : Les différentes étapes de croissance d'une couche mince [2].

I.4. Technique d'élaboration des couches:

Les techniques utilisées pour le dépôt des couches minces peuvent être divisées en deux groupes basés sur la nature du processus physique ou chimique du dépôt. Les méthodes physiques incluent le dépôt à vapeur physique dite "PVD" (Physical Vapor Deposition), l'ablation laser, l'épitaxie par jet moléculaire "MBE", et la pulvérisation Cathodique "Sputtering". Les méthodes chimiques incluent, les méthodes à dépôt en phase gazeuse et les techniques à solution (figure I.3). Les méthodes en phase gazeuse sont le dépôt à vapeur chimique (Chemical Vapor Deposition CVD) et l'épitaxie à couche atomique (Atomic Layer Epitaxy ALE), tandis que les méthodes de spray pyrolyse, sol-gel, spin-coating et dipcoating emploient des solutions comme précurseurs [4].

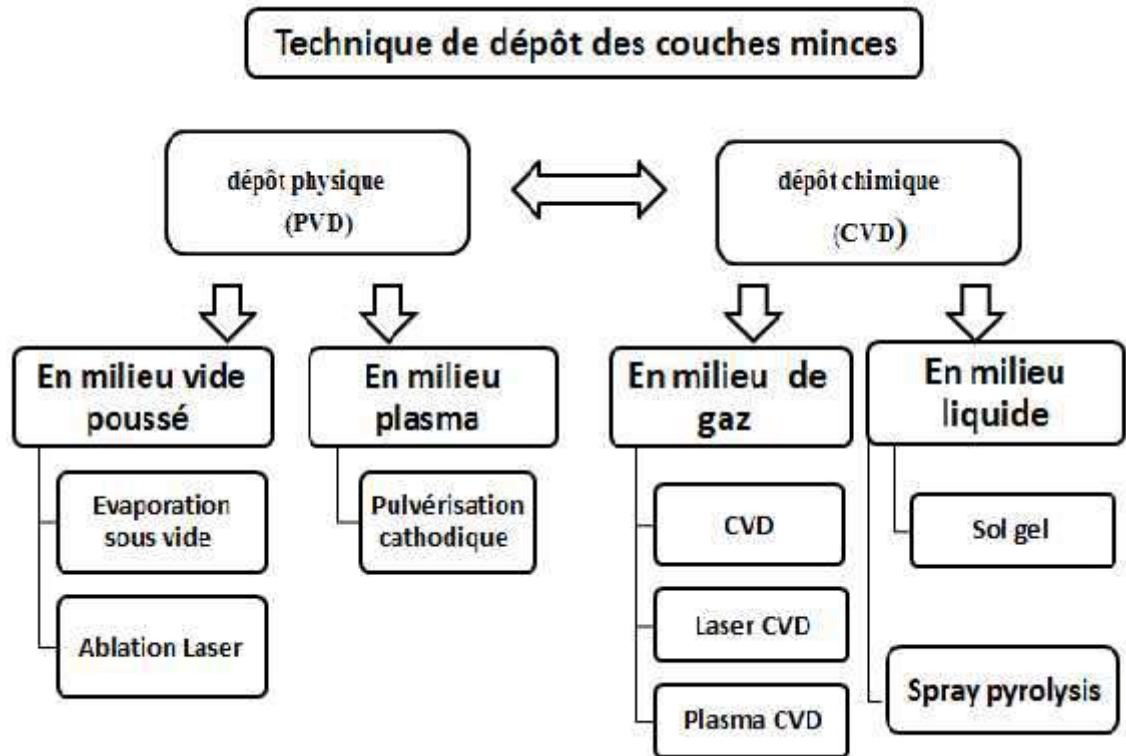


Figure (I.3): Les différentes techniques d'élaboration.

I.5. Applications des couches minces:

Les couches minces trouvent plusieurs application qui être classé en deux groupes :

- a. **Les applications passives :** les couches minces sont conçues pour la passivation, la protection contre l'oxydation et l'usure de la surface, et elles sont aussi utilisées comme barrière de diffusion ainsi que pour la décoration.
- b. **Les applications actives :** les couches minces sont exploitées de plus en plus fortement dans les domaines des :
 - ✓ la mécanique (revêtements protecteurs contre la corrosion et l'usure).
 - ✓ l'optique.
 - ✓ l'optique avancée.
 - ✓ verre antireflet.
 - ✓ la biotechnologie.
 - ✓ la microélectronique interconnexion.
 - ✓ le contact Schottky.
 - ✓ le contact ohmique.
 - ✓ les couches minces semi-conductrices [29].

I.6. Semi-conducteurs A^{II}B^{VI} :

Dans la famille des semi-conducteurs II-VI, l'oxyde de Zinc (ZnO) et le sulfure de zinc (ZnS) ont connu un vif regain d'intérêt dans ces dernières années à cause de leurs propriétés qualifiées uniques. Ils présentent une large bande interdite, une conductivité électrique variable avec une transmittance supérieure à 80% dans le visible. En plus, leurs éléments constitutifs sont non toxiques et très abondants sur Terre. Ceci est un atout indéniable car il permet de réduire les coûts de production. Un grand effort a été effectué pour exploiter leurs propriétés optiques et électriques dans le domaine optoélectronique et microélectronique. Leurs conductivités peuvent être contrôlées par l'ajustement des paramètres d'élaboration et au moyen d'un dopage par des impuretés, habituellement celles des éléments III du tableau périodique (Ga, In, ou Al). Les couches minces de ZnO et de ZnS peuvent être aussi bien employées en tant que capteurs acoustiques, électrodes transparentes dans la fabrication des piles solaires, des capteurs piézoélectriques, des capteurs à gaz et des diodes laser ou diode LED [5].

Les semi-conducteurs A^{II}B^{VI} sont des composés constitués de deux éléments, dont A est un élément du groupe II du système périodique tels que : Zinc (Zn), Cadmium (Cd) et Mercure (Hg) et B est un élément du groupe VI : Oxygène (O), Soufre (S), Sélénium (Se) et Tellure (Te). Tous ces éléments des groupes II et VI peuvent former entre eux des composés : Oxydes (ZnO, CdO), Sulfures (ZnS, CdS), Séléniures (ZnSe, CdSe), Tellurures (ZnTe, CdTe) [5].

I.7. Le sulfure de zinc:

Le sulfure de zinc appartient au groupe II-VI des matériaux composés semi-conducteurs. Le ZnS est un matériau semi-conducteur très important avec un grand gap optique (>3.5 eV), dont une grande utilité dans les dispositifs en couches minces ; dont une grande utilité dans les dispositifs en couches minces, comme les dispositifs photoluminescents et diodes électroluminescentes (LED, light-emitting diode: Une diode électroluminescente ne laisse passer le courant électrique que dans un seul sens (le sens passant, comme une diode classique, l'inverse étant le sens bloquant) [31]). En outre, le ZnS est un matériau important dans les diodes émettrices en petite longueur d'onde et dans les cellules solaires à base des couches minces en hétérojonctions comme couche tampon [30].

Le Sulfure de Zinc appartient au groupe II-VI des matériaux composés semi-conducteurs. La structure cristalline du ZnS peut être cubique ou/et hexagonal, généralement

les films de ZnS obtenues par la déposition chimique ont une structure cristalline qui est le mélange de deux phases cubique et hexagonal. Le gap optique d'une couche mince de ZnS est entre 3,6 et 4 eV. La résistivité électrique est de l'ordre de $10^4 \times \text{cm}$ la conductivité électrique est de type-n [6].

I.8. Le choix du ZnS:

Le ZnS appartenant au groupe II-VI est un semi-conducteur important de type n qui a, à température ambiante, une résistivité électrique assez élevée permettant de l'utiliser comme couche tampon très mince dans les cellules solaires photovoltaïques. La structure de la cellule solaire basée sur le ZnS montre une meilleure captivité optique et des rendements élevés. Les films formés par les semi-conducteurs II-VI à large gap optique sont d'intérêt technologique attrayant considérable, car leurs émissions couvrent la région spectrale bleue et verte [6].

I.9. 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.
- 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).
- produit un meilleur accord de réseau avec des absorbons ayant des bandes d'énergie dans la gamme (1,3-1,5 eV) [1].

I.10. Différentes techniques d'élaboration du ZnS:

Plusieurs techniques de dépôts ont été utilisées pour préparer les couches minces de ZnS, nous citons :

- La pulvérisation, MOCVD, La technique CBD, La technique PLD, Electrodeposition, Evaporation, sol gel, Spray [5].

I.11. Propriétés générales de sulfure de zinc(ZnS):

I.11.1. Propriétés physiques et chimiques de Sulfure de Zinc :

Le tableau(I.1), résume quelques propriétés physiques et chimiques de sulfure de zinc [6],

Tableau. (I.1) : Fiche technique de quelques propriétés physiques et chimiques de ZnS.

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

I.11.2. Propriétés cristallographiques:

➔ Structure de blende ZnS:

Le Sulfure de Zinc (ZnS) cristallise en plusieurs poly types, les deux principaux étant la sphalérite et la wurtzite. La sphalérite est le poly type ZnS-3C stable dans les conditions ambiantes. Cubique, Chaque maille élémentaire comporte quatre molécules de ZnS figure (I.4), 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)et quatre atomes de Zn dans les positions: (1/4,1/4,1/4) ;(1/4,3/4 ,3/4) ; (3/4,1/4,3/4) ; (3/4,3/4,1/).Le réseau de la wurtzite de ZnS (structure hexagonale) est 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.4)[4].

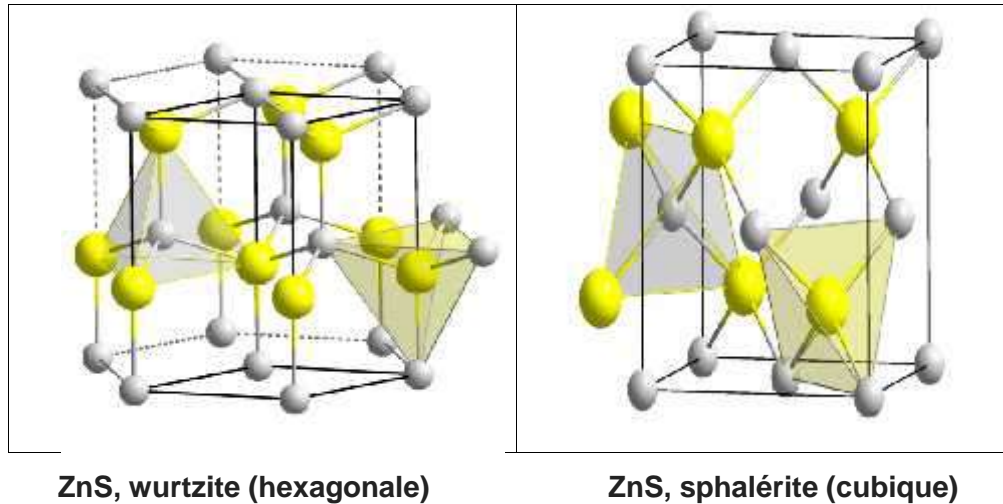


Figure (I.4): Les deux structures principales dans lesquelles cristallise le composé ZnS.

En général, le ZnS est un semi-conducteur de type n, La conductivité des couches de sulfure pures est due à la forte concentration en porteurs (électrons). Etant donné que la mobilité dans ces couches est considérablement plus faible que celle en volume du matériau correspondant. La forte concentration en électrons est attribuée à la déviation par rapport à la stœchiométrie (ou défauts dans la structure). Le ZnS non dopé a une résistivité très élevée (~70000 ohm cm) ont trouvé une résistivité plus faible que 0.64 ohm cm on couche mince le ZnS peut être dopé soit une x cès Zn ou par l'utilisation des dopant substitutionnels comme Al ou In [4].

I.11.3. Propriétés optiques :

Le ZnS est un semi conducteur à gap direct comme ZnO, le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence est située au point G de la zone de Brillouin. La bande interdite est de l'ordre de 3.65 eV, lui permet des transitions verticales entre la bande de valence et la bande de conduction, et aussi d'avoir des transitions radiatives.

Cette valeur de bande interdite peut varier, suivant le mode de préparations et le taux de dopage, entre 3.65 et 3.7 eV. Ce dernier est possible avec des atomes comme : Al, In, Mn,...etc, donne un comportement de type n. La transparence optique du ZnS dans les régions visibles et proche de l'infrarouge du spectre solaire est une conséquence de son large gap ($E_g = 3.65$ eV), le seul fondamental d'absorption de ZnS se situant de l'ultraviolet [6].

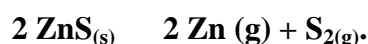
I.11.4. Propriétés électriques de ZnS:

En général, le ZnS est un semi conducteurs de type n, beaucoup de chercheurs l'attribuent aux atomes interstitiels de zinc et au non stœchiométrie de la composition.

Le dopage des cristaux ZnS est possible avec des atomes comme : Al, In, Mn,...etc., donne un comportement de type n. La grande conductivité des couches de sulfure pures est due à la forte concentration en porteurs (électrons). Etant donné que la mobilité dans ces couches est considérablement plus faible que celle en volume du matériau correspondant. La forte concentration en électrons est attribuée à la déviation par rapport à la stœchiométrie (ou défauts dans la structure). Le ZnS peut être dopé soit par un excès Zn ou par l'utilisation des dopants substitutionnels comme Al ou In. La mobilité des électrons est supérieure à $750\text{cm}^2/\text{vs}$, la mobilité des trous est considérablement inférieure à $10\text{cm}^2/\text{vs}$ [5].

I.11.5. Propriétés thermodynamiques de sulfure de zinc:

Le sulfure de zinc possède, la plus haute température de fusion parmi tous les autres semi-conducteurs II-VI, d'où la difficulté d'établissement de son diagramme d'équilibre. La réaction de formation du composé s'écrit [1] :



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 :

$K_p = \exp(-G^\circ)/KT$ où $G^\circ = H^\circ - T S^\circ$, H° et S° sont donnés expérimentalement par :
 $H^\circ(298^\circ\text{C})$ de $\text{ZnS}(\beta) = 48.5\text{Kcal/mol}$, $H^\circ(298^\circ\text{C})$ de $\text{ZnS}(\alpha) = 45.3\text{Kcal/mol}$,
 $S^\circ(298^\circ\text{C})$ de $\text{ZnS}(\alpha) = 13.8\text{Kcal/mol}$ [1].

I.11.6. Structure électronique de bandes:

On rappelle que les structures électroniques de soufre et du zinc sont : Zinc (Zn) : [Ar] 4d
 Soufre (S) : [Ne] 3s. Les états 3p de soufre forment la bande de valence, les états 5s de zinc constituent la zone de conduction. Le ZnS est un semi conducteur à gap direct, le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence est situé au point G de la zone de Brillouin. La bande interdite est de l'ordre de 3.65eV , lui permet des transitions verticales entre la bande de valence et la bande de conduction, et aussi d'avoir des transitions radiatives [5].

I.12. 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.

Chapitre II

Technique des dépôts et
de caractérisation **de couches**
minces

II. Introduction:

Dans ce chapitre, nous présentons les différentes techniques des dépositions des couches minces et les techniques des caractérisations utilisées pour fabriquer ou déposer les couches par Spray pyrolyse et pour analyser les couches obtenues:

Structurales par:

- ✓ DRX: la diffraction des rayons X,
- ✓ MEB: le microscope électronique à balayage
- ✓ l'Infrarouge FT-IR

Et pour l'analyse optique en utilisant la spectroscopie UV-Visible.

II.1. Technique d'élaboration des couches minces:

Pour l'élaboration il y a plusieurs méthodes peuvent être utilisées pour déposer des couches minces pures ou sous forme d'alliage. Le dépôt en phase liquide ou en phase vapeur par des procédés physique ou chimique la figure (II-1) donne un résumé des technique d'élaborations.

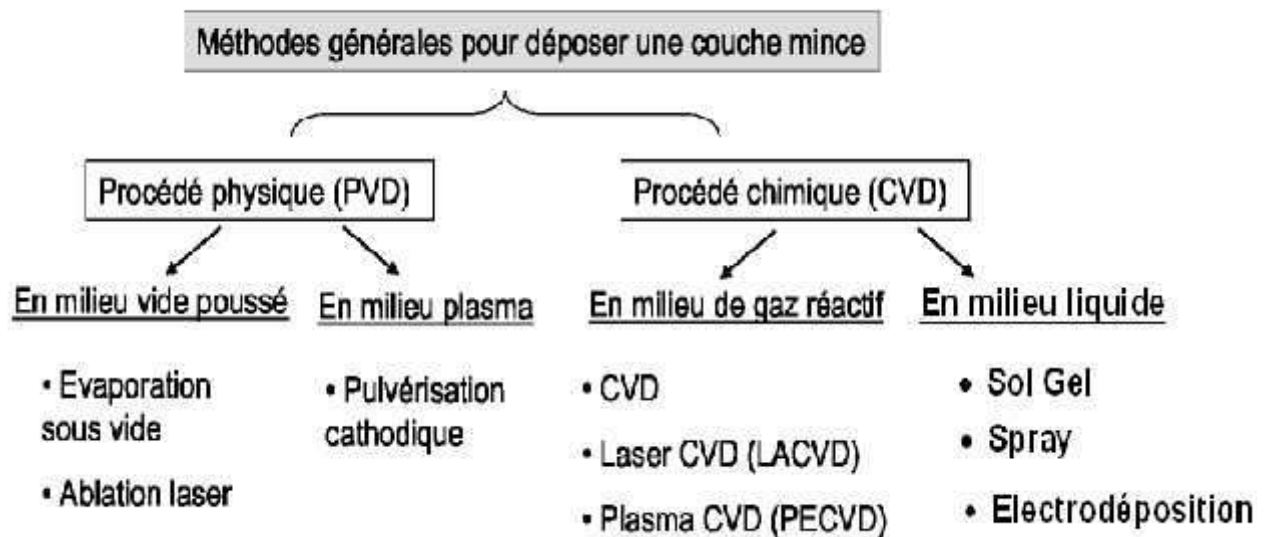


Figure (II.1): principaux procédés de dépôt de couches minces.

II.1.1. Les méthodes physique:

II.1.2.1. Dépôts physiques en phase vapeur:

La technique PVD consiste simplement à évaporer ou à sublimer le matériau à déposer. Ce dernier étant dans un creuset sous vide est chauffé à haute température à l'aide d'un filament ou

avec un faisceau d'électrons intense et énergétique ou bien en utilisant un laser. Une fois évaporé, le matériau se dépose par condensation sur le substrat formant ainsi la couche mince recherchée [21].

II.1.2.2. Dépôt par pulvérisation cathodique:

Dans cette méthode, le substrat est mis dans une enceinte contenant un gaz (en général de l'Argon) à basse pression, dans lequel on provoque une décharge électrique. Cette décharge a pour rôle d'ioniser les atomes de gaz. Les ions ainsi obtenus sont accélérés par une différence de potentiel et viennent bombarder une cathode constituée du matériau à déposer (cible).

Sous l'impact des ions accélérés, des atomes sont arrachés à la cathode et sont déposés sur le substrat. Dans certains cas, on introduit dans l'enceinte en plus de l'argon un gaz qui va réagir chimiquement avec les atomes pulvérisés pour former le matériau que l'on désire obtenir. Alors, on a une pulvérisation cathodique réactive. Cette méthode permet d'avoir des dépôts de faible résistivité et des couches de bonne stœchiométrie ayant une transmission moyenne dans le visible [22].

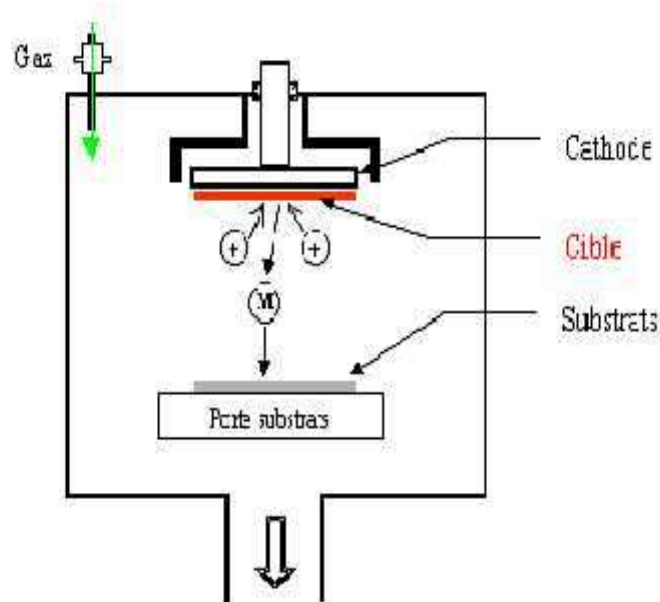


Figure (II.2): Schéma conventionnel d'un pulvérisateur cathodique [22].

I.1.3. Ablation laser (PLD Pulsed Laser Deposition):

Consiste à focaliser un faisceau laser sur un matériau (Figure. II-3) dans le but de le vaporiser puis de condenser les particules ionisées sur un substrat chauffé ou non. Il est à

noter que les particules ionisées ont une haute énergie cinétique (quelques dizaines d'électronvolts) [27].

L'amélioration de la qualité des dépôts par cette technique est due à la diminution des défauts et à l'augmentation de la taille des grains [22].

L'ablation laser a toutefois des limitations dues au manque de fiabilité des lasers, et de son coût élevé. Ceci profite à d'autres techniques plus aisées d'utilisation telle que la pulvérisation cathodique [22].

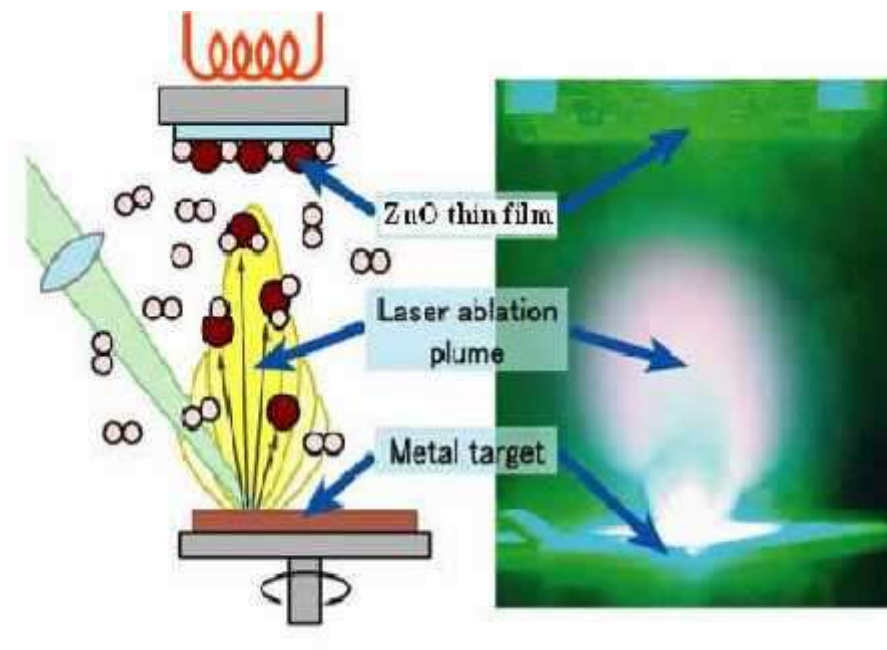


Figure (II.3): Schéma conventionnel d'un système d'ablation laser.

II.1.4. Dépôt par évaporation:

La technique d'évaporation thermique est très simple et consiste simplement à chauffer par effet Joule un matériau qui, vaporisé, va se déposer sur les substrats. La charge du matériau à déposer est placée dans un creuset (généralement en tungstène). Cette technique est applicable notamment pour le dépôt métallique. La température d'évaporation de ce métal étant inférieure à la température de fusion du creuset. La figure (II-4) montre le principe de cette. Afin d'améliorer l'homogénéité des couches déposées (très faible variations d'épaisseur), on fait tonner en

permanence les substrats [1]. Dans le but d'augmenter la vitesse du film mince l'évaporation est effectuée sous un vide poussé (pression de l'ordre de 10^{-3} à 10^{-4} Pa) [27].

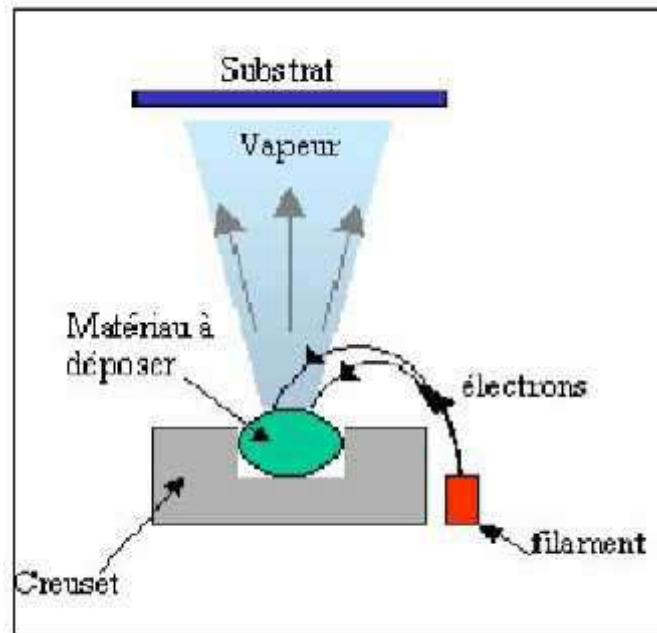


Figure (II.4): Schéma conventionnel d'une évaporation thermique [27].

II.2. Les méthodes chimiques :

Les méthodes chimiques sont plus faciles à réaliser et moins coûteuses mais la qualité des films est inférieure à la qualité des films déposés Par les méthodes physiques.

II.2.2. Dépôt chimique en phase vapeur (CVD) :

Le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) peut être défini comme le dépôt d'un solide sur une surface à partir de réactions chimiques en phase gazeuse. Les méthodes de synthèse les plus utilisées sont [27].

- Le dépôt par décomposition de composés organométalliques (MOCVD) soit à pression atmosphérique ou à basse pression.
- Le dépôt par pyrolyse d'aérosol, appelée aussi « spray pyrolyses » à partir de solutions aqueuses ou alcooliques d'un sel de zinc; cette technique est très employée surtout pour les oxydes car les dépôts sont élaborés sous atmosphère normale.
- Le dépôt par couche atomique (ALD) ou épitaxie (ALE) et la photo-ALE.

- Le dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD), la photo-CVD.

Les principaux avantages de ces techniques sont de permettre la cristallisation de films sans avoir recours à un recuit, de pouvoir contrôler la composition durant le dépôt, de réaliser un dépôt d'épaisseur et de composition uniformes possédant en plus une excellente adhérence. Cependant ces techniques ont l'inconvénient de donner des films contaminés par les résidus des précurseurs et d'avoir une température de réaction souvent élevée [22].

II.2.3. La technique de spray pyrolyse :

Les couches minces utilisées dans cette étude ont été réalisées par spray pyrolyse. Cette technique qui est une intermédiaire entre la pulvérisation pneumatique et le dépôt chimique en phase vapeur, semble être très simple et relativement rentable particulièrement en ce qui concerne le coût d'équipement [8].

Spray pyrolyse est le nom le plus courant donné à cette technique. Il se compose de : spray et pyrolyse [8].

Spray est un mot anglais qui indique le jet d'un liquide en fines gouttelettes, lancé par un pulvérisateur.

Pour **la pyrolyse**, on note qu'elle a diverses définitions. Celle qui intègre les différentes descriptions est: "la pyrolyse est un processus par lequel un solide (ou un liquide) subit, sous l'effet de la chaleur et sans interaction avec l'oxygène ou tout autres oxydants, une dégradation de ses produits chimiques à des plus petites molécules volatiles" [8].

II.2.4. Principe général du procédé spray :

Une solution de différents composés réactifs est vaporisée puis projetée, à l'aide d'un atomiseur, sur un substrat chauffé. La température du substrat permet l'activation de la réaction chimique entre les composés. L'expérience peut être réalisée à l'air, et peut être préparée dans une enceinte (ou bien dans une chambre de réaction) sous un vide, environ, de 50 Torr [28]. Cette méthode basée sur le transfert de la chaleur et de la masse, dans des conditions instables, génère le déplacement des gouttelettes vers le substrat [8].

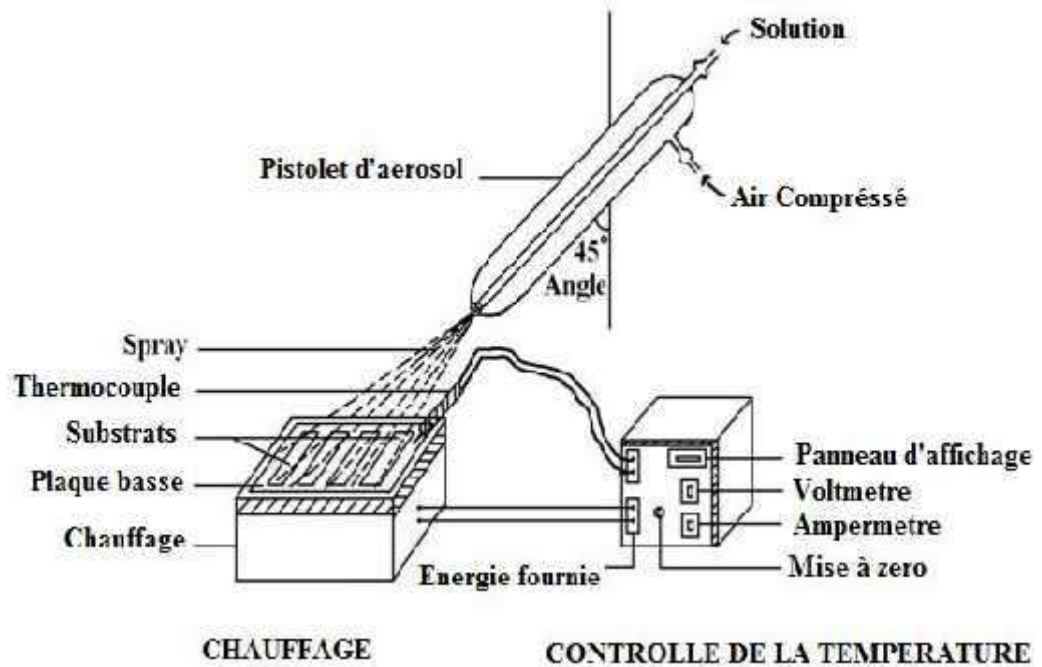


Figure (II.5) : Schéma expérimental du procédé spray pyrolyse [19].

Ces phénomènes ont, comme conséquences, des changements de la taille et de la composition de gouttelette, ce qui compose la réaction des précurseurs. Les changements que les gouttelettes subissent, après formation, peuvent être récapitulés comme suit:

1. changements de la température, dû au gradient de la température entre le bec (atomiseur) et la surface du substrat ;
2. changements de la vitesse, en raison de l'effet aérodynamique;
3. changements de la taille et de la composition provoqués par évaporation.

Le point auquel ces transformations (changements) ont lieu dépend de la géométrie de l'équipement, de la nature du gaz vecteur et de son écoulement, de la solution et finalement, du profil de la température entre le bec et le substrat [8]. La description de la formation des films par la méthode Spray pyrolyse peut être résumée comme suit:

- (1) Formation des gouttelettes à la sortie du bec et évaluation de leur taille moyenne.
- (2) Décomposition de la solution des précurseurs sur la surface du substrat. Dans la pulvérisation chimique réactive, le matériau source est utilisé sous forme liquide [28].

De fines gouttelettes contenant les espèces à déposer sont obtenues par nébulisation ou pulvérisation, d'une solution liquide. L'aérosol formé est ensuite transporté par un gaz vecteur jusqu'à proximité du substrat. Selon la température de ce dernier, plusieurs modes de décomposition de la solution source sont possibles. Un dépôt CVD classique se produit lorsque la température du substrat permet l'évaporation du solvant et la diffusion des vapeurs de précurseur vers le substrat pour produire à son contact une réaction en phase hétérogène. Le processus de dépôt se déroule en deux étapes: la pulvérisation et la pyrolyse.

➤ **Pulvérisation:**

Deux méthodes sont généralement utilisées pour pulvériser la solution contenant le matériau source :

✓ la pulvérisation pneumatique : la production du brouillard est réalisée par un gaz comprimé qui aspire et fait éclater le liquide.

✓ La pulvérisation ultrasonore : l'aérosol est généré à partir des vibrations haute fréquence produites au sein de la solution, et localisées vers la surface libre du liquide. Lorsqu'un faisceau d'ultrasons est dirigé vers une interface gaz liquide, il se forme un geyser dont la hauteur est fonction de l'intensité acoustique. Ce geyser s'accompagne de la production d'un aérosol, résultant des vibrations engendrées à la surface du liquide et de la cavitation à l'interface gaz liquide. C'est le procédé pyrolyse [8].

➤ **La pyrolyse:**

En fonction de la température du substrat, Spitz et Viguier ont proposé différents modes de décomposition des gouttelettes de l'aérosol (Figure. II-6).

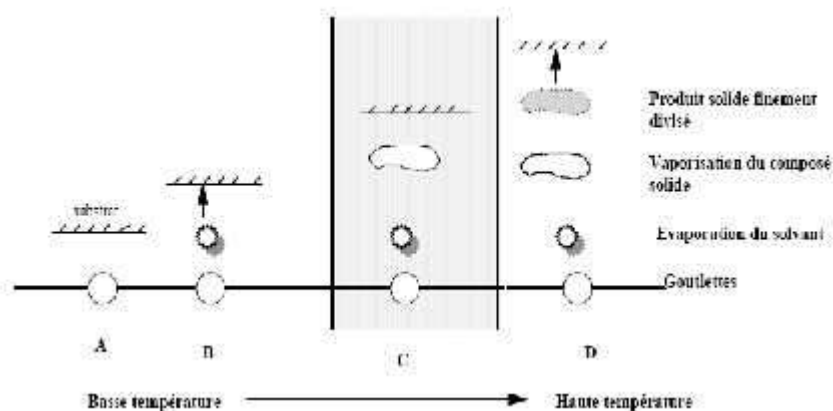


Figure (II.6): Schéma de décomposition d'un aérosol en fonction de la température.

➤ **Schéma A:** la gouttelette atteint le substrat; le solvant s'évapore en laissant un précipité qui se décompose alors à l'état solide [8].

➤ **Schéma B:** le solvant s'évapore avant que la gouttelette n'atteigne la surface à revêtir et le précipité frappe le substrat en se décomposant en phase solide [8].

➤ **Schéma C:** le solvant s'évapore, le précipité fond et se vaporise (ou se sublime). Il y a alors diffusion des vapeurs vers le substrat et production d'une réaction en phase hétérogène lors du contact. C'est le processus classique du dépôt chimique en phase vapeur. On peut remarquer qu'il est alors possible de définir, comme en CVD, une zone d'évaporation et une zone de réaction, la zone d'évaporation présentant, ici, un profil plus complexe, puisque le solvant doit être évaporé [8].

➤ **Schéma D:** à plus haute température, la réaction chimique n'a plus lieu en phase hétérogène, mais en phase homogène (gazeuse) avec production de fines particules de poudre qui peuvent se déposer sur le substrat. Les meilleures couches sont obtenues avec le schéma C qui correspond aux conditions de dépôt chimique en phase vapeur. Une répartition large en taille des gouttelettes conduira à un processus mixte. La distribution homogène en taille des gouttelettes obtenues par la pulvérisation ultrasonore permet, en ajustant convenablement la température du substrat, de se placer uniquement dans le cas C ; les couches obtenues sont alors adhérentes et de très bonne qualité [8].

II.2.5. Les avantages:

- ✓ Elle présente un avantage important qui est le faible coût et la simplicité de sa mise en œuvre [18].
- ✓ C'est une technique très peu coûteuse et économique. Elle est industrialisable.

II.2.6. Les application de spray pyrolyse :

Le spray pyrolyse est une technique de dépôt très utilisée pour l'élaboration des couches minces d'oxydes semi-conducteurs pour des applications dans les cellules photovoltaïques. Cette technique consiste en la pulvérisation d'une solution ionique, qui contient les éléments du matériau à déposer, sur un substrat porté à une température appropriée. La solution arrive sur le substrat sous forme de petites gouttelettes où elles se décomposent pour former une couche [18].

II.3. Technique de caractérisation de couches minces :

II.3.1. Diffraction des rayons X (DRX) :

La longueur d'onde des rayons X est du même ordre de grandeur que la distance interatomique dans les cristaux. La structure régulière d'un cristal diffractera donc un faisceau de rayons X de même que les fentes équidistantes d'un réseau diffractent la lumière. La diffraction par rayons X est un procédé très puissant pour déterminer la structure d'un cristal et la distance interatomique (cristallographie) [26].

II.3.1.1. Principe de la diffraction des RX :

Les rayons X sont des rayonnements électromagnétiques de longueur d'onde comprise entre 0.01 et 10. Mais le domaine utilisé pour la caractérisation des matériaux est 0.1 - 10. La diffraction des rayons X est un phénomène de diffusion cohérente qui se produit lorsqu'ils interagissent avec la matière organisée. L'onde diffractée résulte de l'interférence des ondes diffusées par chaque atome. Elle dépend donc de la structure cristallographique. Lorsqu'un faisceau incident de rayons X monochromatiques est focalisé sur l'échantillon à caractériser, il interagit avec le nuage électronique des atomes. Si l'échantillon présente une structure cristalline il peut y avoir un phénomène de diffraction, lorsque les ondes associées aux rayons X sont en phase, ce qui arrive lorsque la condition de Bragg est satisfaite :

$$2 d \sin \theta = n \lambda \quad \text{II-1}$$

Où :

$d_{(hkl)}$ représente la distance inter-réticulaire du réseau cristallin.

λ est la longueur d'onde du faisceau incident.

n est un entier qui représente l'ordre de la réflexion.

θ représente l'angle d'incidence des RX par rapport à la surface de l'échantillon.

Cette condition dépend de la distance entre les plans réticulaires du réseau cristallin, ainsi chaque famille de plans de distance inter-réticulaire $d_{(hkl)}$ est à l'origine d'un faisceau diffracté sous un angle d'incidence θ [27].

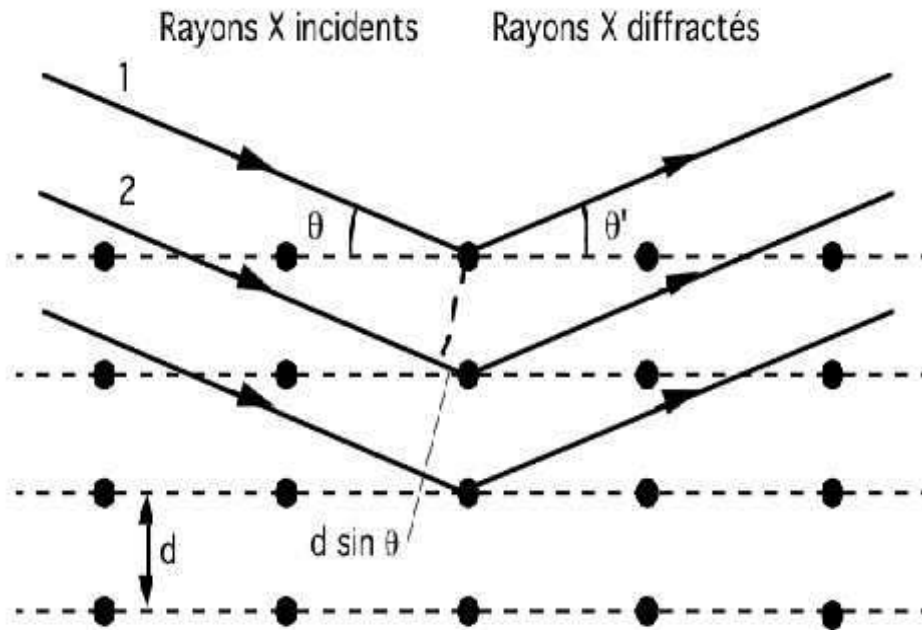


Figure (II.7): diffraction des rayons X par une structure cristalline [26].

Dans ce type de diffractomètre la source des rayons X est fixe et lorsque le détecteur est animé d'un mouvement de rotation de vitesse $\omega = 2\theta / dt$. Le détecteur tourne donc d'un angle 2θ tandis que le goniomètre qui porte l'échantillon tourne d'un angle θ . Un balayage des angles est alors effectué. Lorsqu'un angle θ correspondant à une famille de plans (h k l) où la relation de Bragg est satisfaite, le détecteur enregistre une augmentation de l'intensité diffractée. Après la détection des photons, le compteur les transforme en charge électrique, ensuite ils sont amplifiés par un système électronique. Le signal électrique est envoyé vers un ordinateur qui donne l'allure du spectre avec les différents pics de diffraction. La procédure d'identification du réseau cristallin est basée sur la méthode des poudres dans laquelle on suppose que la probabilité de trouver une famille de plans (h k l) en position de Bragg est identique à toute autre famille (h k l) ce qui est le cas dans un assemblage de cristaux fins ou dans un échantillon polycristallin.

C'est de cette façon qu'on construit la banque de données des échantillons de référence JCPDF. Une fois que le composé est identifié, on peut vérifier par exemple si l'échantillon présente une orientation préférentielle en comparant les intensités diffractées de chaque pic avec celles de l'échantillon de référence en poudre [26].

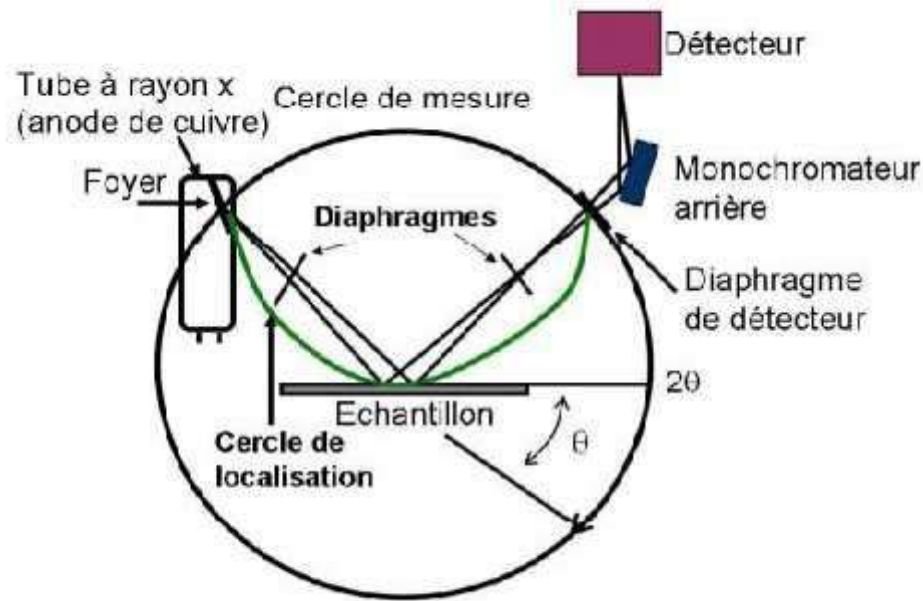


Figure (II.8): Schéma de principe du montage d'un diffractomètre RX.

II.3.2. Microscopie électronique à balayage MEB :

MEB ou SEM (Scanning Électron Microscopie) est une technique de microscopie électronique capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon en utilisant le principe des interactions électrons-matière. S'appuyant sur les travaux de Max Knoll et Manfred Von Ardenne dans les années 1930, la MEB consiste en un faisceau d'électrons balayant la surface de l'échantillon à analyser qui, en réponse, réémet certaines particules. Ces particules sont analysées par différents détecteurs qui permettent de reconstruire une image en trois dimensions de la surface [2].

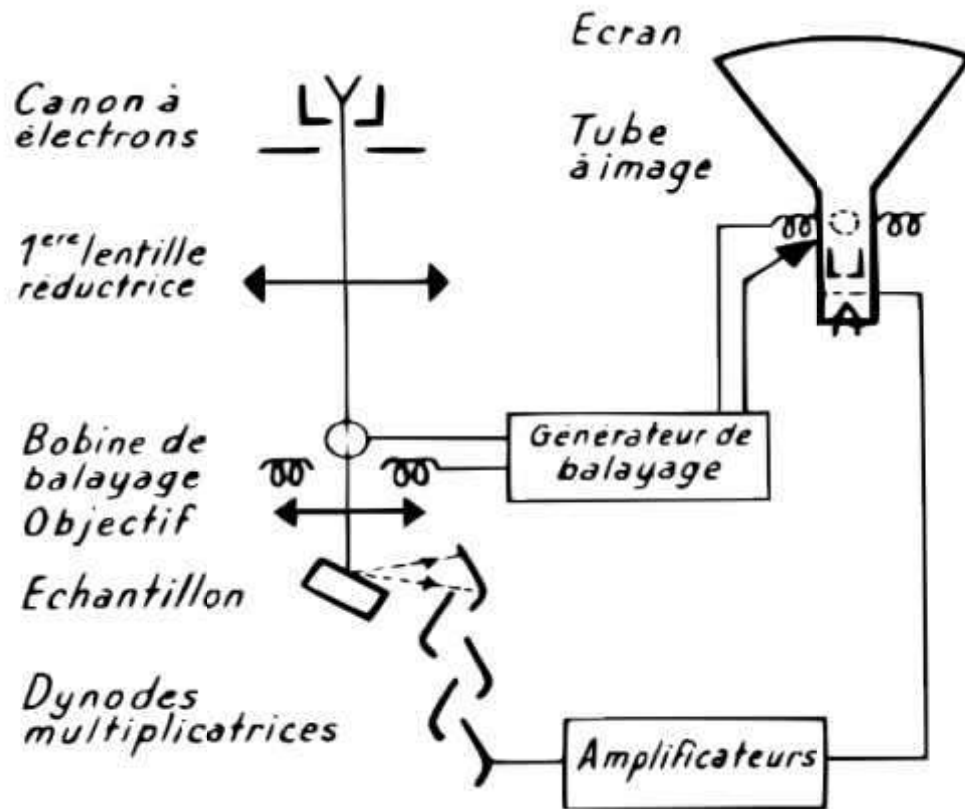


Figure (II.9): Schéma de la microscopie électronique à balayage.

II.3.2.1.Principe de MEB:

Le fonctionnement du microscope est basé sur l'émission d'électrons produits par une cathode et la détection de signaux provenant de l'interaction de ces électrons avec l'échantillon. Ces électrons qui irradient la surface de l'échantillon pénètrent profondément dans le matériau et affectent un volume appelé "poire d'interaction". Le volume de cette poire dépend du numéro atomique moyen de l'échantillon et de l'énergie des électrons incidents. Dans ce volume d'interaction, les électrons du faisceau vont perdre leur énergie par collisions multiples avec les atomes du matériau générant ainsi de nombreux phénomènes secondaires : Réémission des électrons et des photons, Absorption d'électrons, Courants induits, Potentiels électriques, Élévation de température locale, Vibration du réseau. La figure ci-dessous illustre l'ensemble des radiations pouvant être émises lors de l'interaction entre le faisceau d'électrons et l'échantillon.

Tous ces radiations sont produites simultanément et rendent possibles à la fois l'observation et l'analyse d'un objet choisi (par ex. des inclusions sur une surface de rupture) [23].

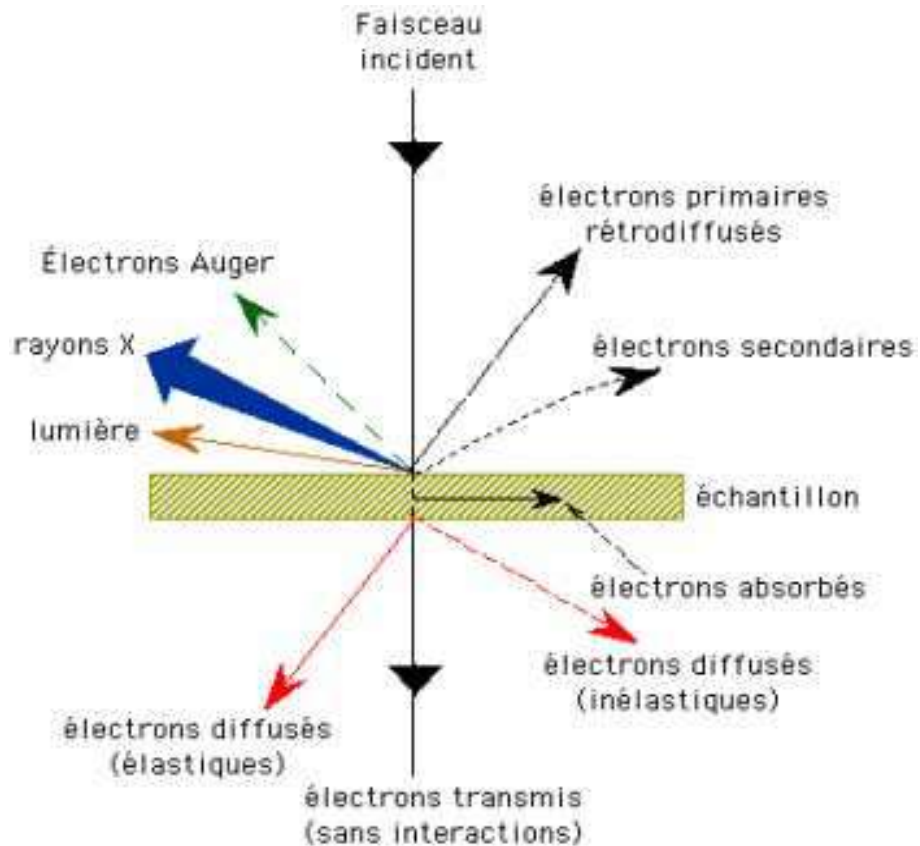


Figure (II.10): schéma des émissions électroniques [23].

➤ Les électrons secondaires:[23]

Les électrons secondaires sont créés par le passage d'un électron incident près d'un atome. L'électron incident peut transmettre une partie de son énergie à un électron peu lié de la bande de conduction provoquant ainsi une ionisation par éjection de ce dernier électron. L'énergie cinétique de ce dernier ne peut excéder 50 eV. Chaque électron incident peut créer plusieurs électrons secondaires.

De par leurs faibles énergies, seuls les électrons secondaires émis proche de la surface (< 10 nm) peuvent s'échapper de l'échantillon et être recueillis par le détecteur. La moindre variation topographique va modifier la quantité d'électrons secondaires collectés.

➔ **Électrons rétrodiffusés :**

Les électrons rétrodiffusés (back-scattered electrons) sont des électrons résultant de l'interaction des électrons du faisceau primaire avec des noyaux d'atomes de l'échantillon et qui ont réagi de façon quasi élastique avec les atomes de l'échantillon [2]. Ils sont dispersés dans toutes les directions avec une faible perte d'énergie [28].

Du fait de leur forte énergie, les électrons rétrodiffusés récupérés peuvent provenir d'une plus grande profondeur que celle des électrons secondaires. Ils ont une sensibilité topographique nettement inférieure [28]. Du fait de leur origine, la quantité d'électrons rétrodiffusés croît avec le numéro atomique des atomes constitutifs de la cible [28].

➔ **Electrons Auger :**

Lorsqu'un atome est bombardé par un électron primaire, un électron d'une couche profonde peut être éjecté et l'atome entre dans un état excité. La désexcitation peut se produire de deux façons différentes : en émettant un photon X (transition radiative ou fluorescence X) ou en émettant un électron Auger (effet Auger). Les électrons Auger possèdent une très faible énergie et sont caractéristiques de l'atome qui les a émis. Ils permettent ainsi d'obtenir des informations sur la composition de l'échantillon et plus particulièrement de la surface de l'échantillon ainsi que sur le type de liaison chimique [2].

➔ **Les Rayons X (ou photons X) :**

L'émission d'un photon X permet à un atome ionisé sous l'impact du faisceau d'électrons, de revenir à l'état fondamental. Quand un électron d'une couche interne d'un atome a été éjecté, un électron d'une couche plus externe va combler la lacune. La différence d'énergies entre ces deux couches va provoquer l'émission d'un photon X.

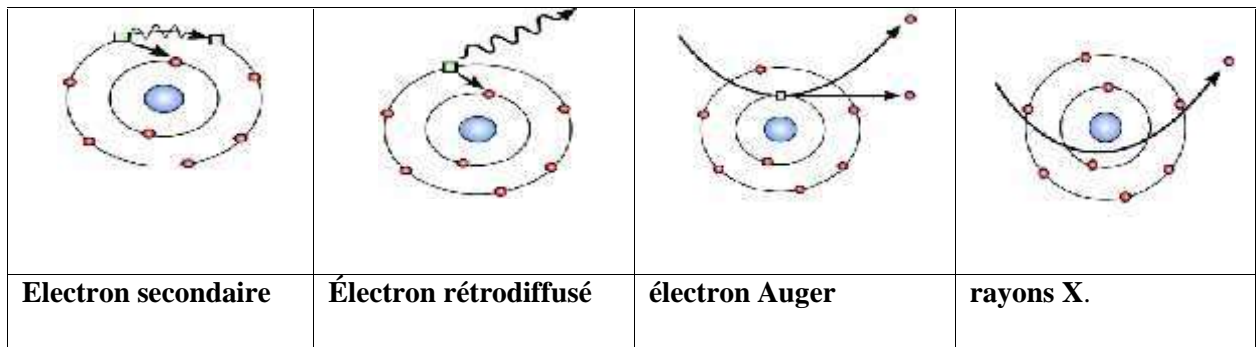


Figure (II.11): Différentes émissions électronique.

II.3.3. Spectromètres infrarouge par la transformée de Fourier (FT-IR) :

II.3.3.1. Le rayonnement infrarouge:

Le rayonnement infrarouge (IR) fut découvert en 1800 par Frédéric Wilhelm Hershel. 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}) [17].

➤ 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 polychromatique n'est généralement pas assez énergétique pour provoquer des transitions électroniques, mais il induit des transitions entre les niveaux d'énergie vibrationnelle [25].

II.3.3.2. Appareillage:

L'appareillage utilisé est simple (Figure: II.12); Une source de lumière polychromatique 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' H_2O et de CO soient constantes dans l'atmosphère [16].



Figure (II.12): Spectromètre infrarouge de l'Université des frères Mentouri Constantine 1.

II.3.3.3. Principe de la méthode :

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) 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 (H_2O) 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 bending' quand on est dans le cas d'une flexion de la molécule. Chaque mode est caractérisé par une fréquence d'absorption 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} 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. [16]. 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 IRTF conventionnelle atteint ses limites de sensibilité et de détection [16].

II.4. Technique de caractérisation optique :

Les méthodes optiques permettent de déterminer un certain nombre de paramètres optiques.

II.4.1. La Spectroscopie UV-Visible :

Les domaines de la spectroscopie sont généralement distingués selon l'intervalle de longueur d'onde dans lequel les mesures sont faites. On peut distinguer les domaines: ultraviolet visible, infrarouge et micro-onde [1].

Le principe de fonctionnement est représenté sur la figure (II.13). A la sortie de la source, la lumière est poly chromatique. Le monochromateur schématisé dans la figure rend le faisceau monochromatique. A la sortie de ce dernier le faisceau est envoyé sur deux miroirs, chacun des faisceaux résultants traverse ensuite soit l'échantillon soit la référence. Ensuite les deux faisceaux sont envoyés sur un photomultiplicateur puis vers un enregistreur.

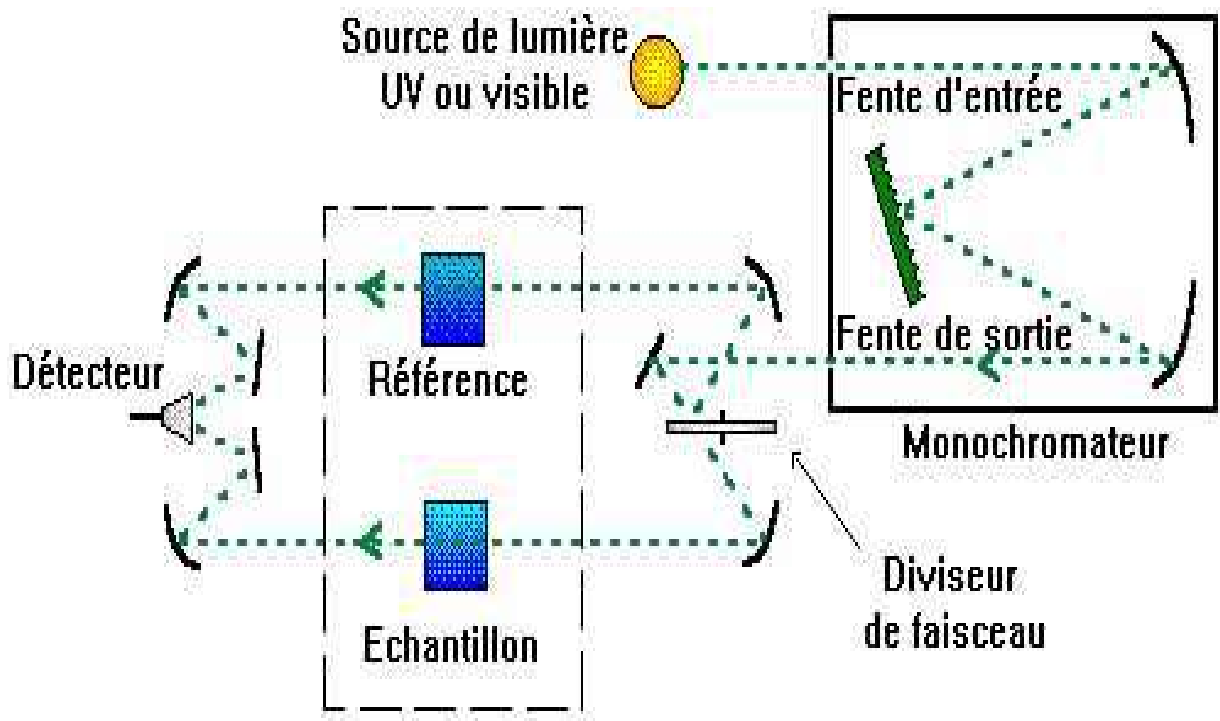


Figure (II.13): Représentation schématique du spectrophotomètre.

Le type de spectres obtenu est en fait l'évolution de la transmittance T (%), en fonction de la longueur d'onde. Donc à partir du spectre de transmission d'une couche il est possible d'estimer son épaisseur et porosité, il est possible de calculer le coefficient d'absorption, coefficient d'extinction, largeur de gap interdit, l'indice de réfraction et l'énergie d'Urbach... et ainsi, déterminer ses caractéristique optiques.

Chapitre III

Etude expérimentale

Résultats et discussions

III. Introduction:

Dans ce chapitre nous présentons la technique d'élaboration des couches minces de ZnS par spray pyrolyse à partir de Sulfate de Zinc ($ZnSO_4$). Nous allons préparer quatre couches minces en jouant sur le temps de dépôt, et nous étudions les résultats des différentes analyses, des couches et des mesures obtenus sur les différentes couches de sulfate de zinc que nous avons élaborées. Les analyses de nos films minces ont été réalisées par diffraction de rayons X (DRX), dans le but d'identifier les phases formées par spectromètre électronique à balayage (MEB) et spectromètre FTIR, ainsi que leurs structures cristallines. Des mesures de transmission optique par spectromètre UV-Visible ont été effectuées pour déterminer certaines constantes afin d'étudier leurs propriétés optiques. Des mesures électriques par la méthode des deux points ont été réalisées pour déterminer leurs propriétés électriques.

Les propriétés structurales, optiques et électriques pourraient nous guider vers des applications possibles de nos couches de sulfate de zinc.

III.1.Élaboration des couches minces de ZnS par spray pyrolyse

III.1.1.Préparation des substrats (choix et nettoyage)

Les substrats utilisés sont des lames de verre de surface rectangulaire $3 \times 2,5 \text{ cm}^2$ et d'épaisseur égale à 2 mm, ce choix de verre est dû à la raison:

* Il permet d'effectuer une bonne caractérisation optique des couches minces, car le verre est très transmettant aux rayonnements UV-Visible. La bonne préparation des substrats est une condition essentielle pour l'obtention de couches minces de bonne qualité et par conséquent nous obtenons de bons résultats.

Pour réaliser des couches minces ZnS. On utilise un substrat en verre transparent qui peut porter le dépôt à sa surface, cette surface ne doit pas comporter de défauts de planéité (rugosité). Pour la bonne adhérence du dépôt sur le substrat il faut éliminer toute trace de saleté qui gêne l'étalement homogène du matériau sur la surface du verre. Pour ce fait il faut effectuer les étapes de nettoyage et décontamination de la surface suivantes:

-Lavage au détergent avec une brosse douce pour éliminer la saleté.

-Rinçage à l'eau distillée, Dégraissage dans un bain d'acide pendant cinq minutes, Rinçage à l'eau distillée, Nettoyage dans un bain de chloroforme pendant dix minutes pour éliminer toute trace d'impuretés collées à la surface. Séchage à l'abri de la poussière pour éliminer toute trace d'humidité.



Figure (III.1): les moyens utilisés pour la préparation des couches minces.

[Laboratoire LRPPS à l'Université Kasdi Merbah Ouargla]

D'autre part nous avons préparés 4 substrats et mesuré le poids de chacun (la masse avant la déposition)

✓ $m_1 = 2.6514g$	✓ $m_2 = 2.5240g$
✓ $m_3 = 2.4975g$	✓ $m_4 = 2.6787g$

III.2. Préparation des solutions

Dans notre travail, nous avons utilisé le sulfate de zinc comme précurseur, voir la fig.III2

Après s'être acquitté de ces étapes de préparation du substrat, on passe alors au dépôt de la solution. Suspension colloïdale en utilisant le dépôt par centrifugation à l'aide d'une tournette. Qui consiste à étaler par la force centrifuge la solution déposée durant un temps t que nous fixons. Les paramètres temps et vitesse de rotation de la tournette dépendent de la nature e la solution (viscosité...). La quantité de la solution du dépôt doit être posée le plus prés.



Figure (III.2): la source de ZnS.

[Laboratoire LRPPS à l'Université Kasdi Merbah Ouargla]

Pour calculer, la masse m utilisée, à partir de la masse molaire $M=287.54\text{g/mol}$ et la concentration $C=0.2\text{mol/L}$, nous avons calculé la masse pour 0.2 mol/L qui se dissout dans 50 ml d'eau distillée (le solvant). Nous avons utilisé la masse m pour 20 ml selon la loi exprimé dans la relation (III-1) (cette valeur est optimisée pour donner de bons résultats, voir Fig.III.3):

$$m = M \cdot C \cdot V = 287.54 \cdot 0.2 \cdot 0.05 = 2.8754\text{g} \dots\dots\dots(\text{III-1})$$



Figure (III.3):1^{er} étape de préparation de la solution.

[Laboratoire LRPPS de l'Université Kasdi Merbah Ouargla]

Ensuite, nous avons préparé la solution à partir de la poudre de $ZnSO_4$ plus l'eau distillée dans les conditions normales en utilisant les moyens du **Laboratoire LRPPS de l'Université Kasdi Merbah Ouargla**, à savoir de béchers, balance électronique et agitateur magnétique chauffant (Figure III.4) avec un chauffage duré environ 25 minutes.... la solution finale est transparente et homogène.



Figure (III.4):préparation de la solution finale.

[Laboratoire LRPPS de l'Université Kasdi Merbah Ouargla]

III.3. Dépôt des couches:

L'élaboration et la caractérisation des nos couches ont été faite au **Laboratoire LRPPS de l'Université Kasdi Merbah Ouargla**

Nous avons déposée 4échantillons en 4temps différents, par spray pyrolyse à l'aide du flacon de parfum et four (chambre de dépôt) représenté dans la (Figure III-5)

À la température de dépôt fixée : $430^{\circ}C$ et en pression : 1atm.

Les 4 temps différents sont:

- ✓ $t_1 = 1.10$ min
- ✓ $t_2 = 1.40$ min
- ✓ $t_3 = 2.10$ min
- ✓ $t_4 = 2.40$ min

* Nous avons utilisé au lieu de l'atomiseur dans l'appareil du spray pyrolyse un flacon de parfum (des conditions de travail très difficiles).

Au début nous avons chauffés les 4 échantillons au même temps dans le four (chambre de dépôt $T= 430^{\circ} C$) les 4 substrats sont fixés sur le support. Les gouttelettes sont pulvérisées sur les substrats chauffés; Nous couvrons les échantillons aluminisé et laisser le seule qui déposé un par un avec le temps qui déterminé pour chacun



Figure (III.5):Dispositif expérimentale de spray pyrolyse.

[Laboratoire LRPPS de l'Université Kasdi Merbah Ouargla]

➤ **Les problèmes: (les incertitudes expérimentales)**

Comme toute partie expérimentale, il existe une certaine incertitude dans nos mesures, on cite :

- 🚦 Comment contrôler la pulvérisation d'un côté de la dimension, direction et le flux...
- 🚦 La réfraction du verre Figure (III.6), qui remonte aux gouttelettes recueillies sous le substrat et à la propagation de la température irrégulière au niveau du substrat...



Figure (III.6): le résultat de déposition.

[Laboratoire LRPPS de l'Université Kasdi Merbah Ouargla]

Après la déposition on laisse les échantillons refroidir jusqu'à la température ambiante, sur cette dernière sortis du four, puis on a mesuré la masse finale et étudié les propriétés optiques des couches résultantes. Les dernières étapes du dépôt consistent à un séchage à l'air libre ou à l'étuvage de la couche réalisée sur le verre pour évaporer les solvants résiduels. La figure IV illustre bien les différentes étapes du dépôt pour la réalisation de films minces

III.4. Les caractérisations structurales:

Les films obtenus ont été caractérisés par différentes techniques faisant appel à la diffraction des rayons X, ainsi qu'à diverses autres méthodes physiques, que ce soit pour déterminer la composition, ou pour étudier les autres propriétés physiques (optiques et électriques). Les différentes méthodes de caractérisation employées ont été développées dans le chapitre II.

III.4.1. La caractérisation par(DRX)

La caractérisation structurale des solides cristallins peut être faite par plusieurs moyens et en particulier par la diffraction des rayons X. Le diffractomètre utilisé pour la caractérisation de nos échantillons est du type SIEMENS D8 advance Bruker AXS avec un faisceau de RX de longueur d'onde de λ (Cu) = 1.54 Å (Laboratoire de cristallographie). A partir des spectres du rayon X, on peut déterminer l'état des couches

sulfate de zinc qui peuvent être cristallines, poly cristallines, ou bien amorphe selon les conditions expérimentales utilisées dans le dépôt.

Les spectres de diffraction des rayons x sont présentés ci-dessous, avec l'influence d'un seul paramètre qui est le temps de dépôt. Nous avons joué sur l'effet du temps de dépôt de couches minces sur les propriétés structurales des films ZnS

Sur les Fig. III 7,8, 9, 10, les différents diagrammes de diffractions des quatre couches minces ZnS, que nous avons élaboré sont représentés ;

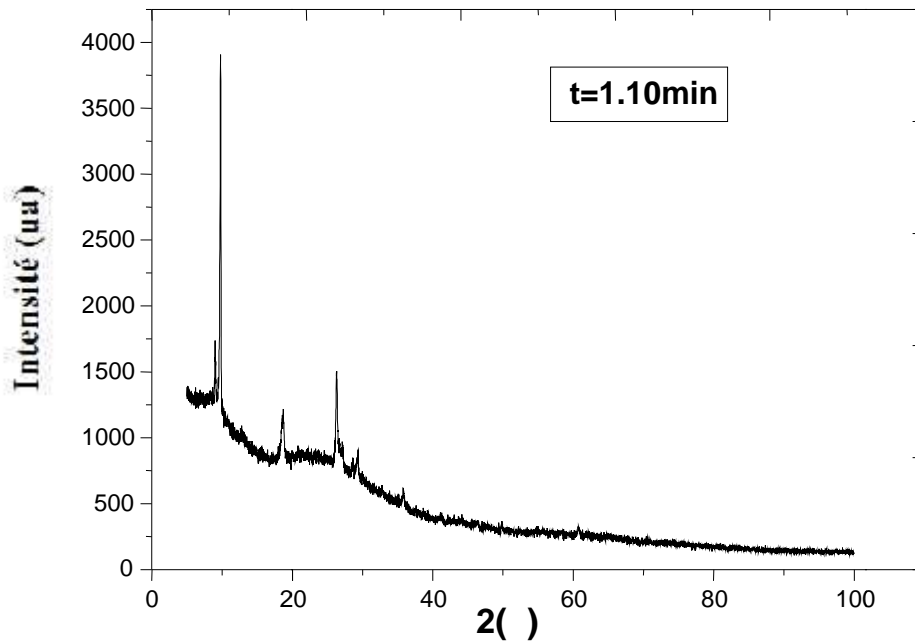


Figure (III.7) : Diagramme DRX des couches minces du ZnS à $t=1.10\text{min}$

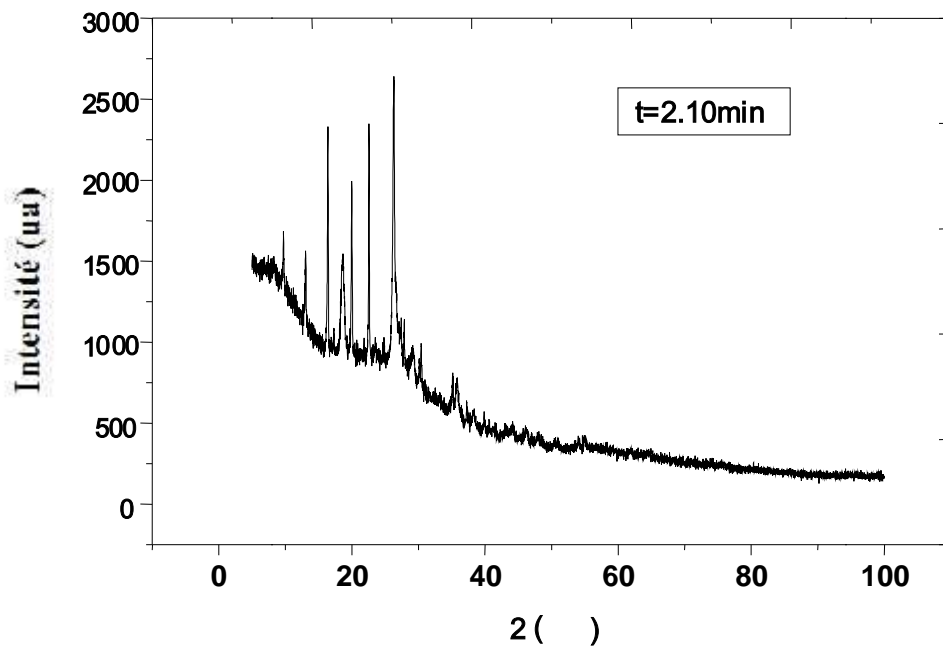


Figure (III.8) : Diagramme DRX des couches minces du ZnS à $t=2.10\text{min}$

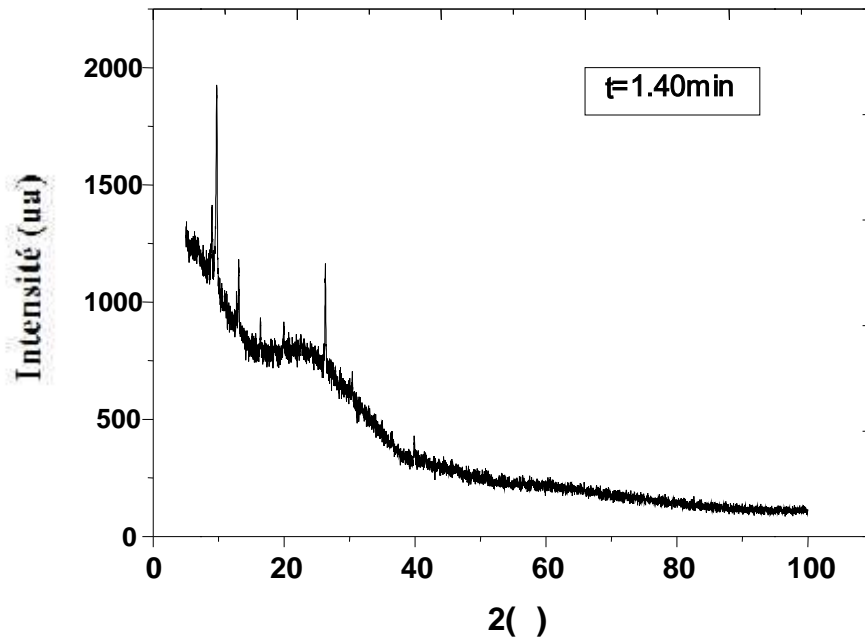


Figure (III.9) : Diagramme DRX des couches minces du ZnS à $t=1.40\text{min}$

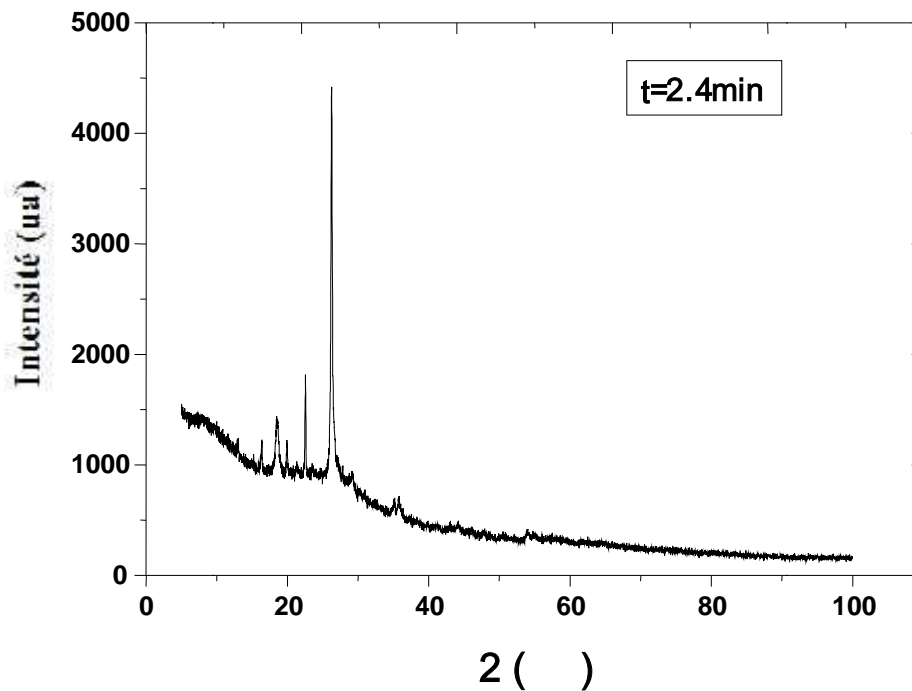


Figure (III.10) : Diagramme DRX des couches minces du ZnS à $t=2.40\text{min}$

Sur les figures III7-III10, nous avons rapporté les diagrammes DRX obtenus dans les films élaborés à partir des solutions étudiées ; comme on peut le voir, le temps de deposition des couches minces influe sur la structure cristalline des films. Dans tous nos films, les pics dans les diagrammes de diffraction X ne sont pas répertorié dans les fichiers JCPDS du ZnS.

On constate la présence d'une phase amorphe caractérisée par la gaussienne qui apparaît aux faibles angles. Ces différences peuvent être expliquées en termes des différents mécanismes de réaction en surface durant la croissance des films. Ainsi qu'à la mauvaise cristallinité des couches minces préparées, et au temps de comptage lors de l'enregistrement des données DRX. Ce qui nécessite un effort expérimental supplémentaire.

III.4.2. Les caractérisations par spectroscopie FT-IR:

Les figures suivant représentent les spectres infrarouges en mode absorption obtenus respectivement à partir d'une couche mince de ZnS qui a subi un recuit thermique de 480°C pendant 4 temps différent. Le spectre IR, est une véritable carte d'identité de la molécule, extrêmement riche en informations. Les longueurs d'onde auxquelles l'échantillon absorbe, sont caractéristiques des groupements chimiques présents dans le matériau analysé. Des tables permettent d'attribuer les bandes d'absorption aux différentes liaisons rencontrées dans les composés. Le dépouillement du spectre se fait en s'appuyant sur des tables fournies. La consultation des tables et le croisement des résultats permettent à ce stade une attribution probable des bandes et une identification des groupements chimiques correspondants. Le spectre FTIR des couches minces ZnS sont t présentés sur les figure III11-14.

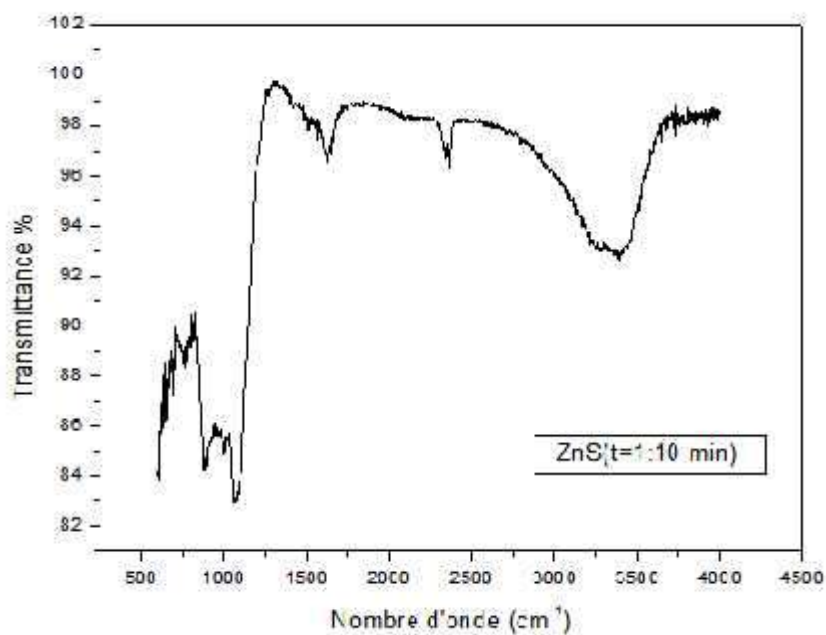


Figure (III.11): Spectre Infrarouge du composite ZnS pour t=1 :10.

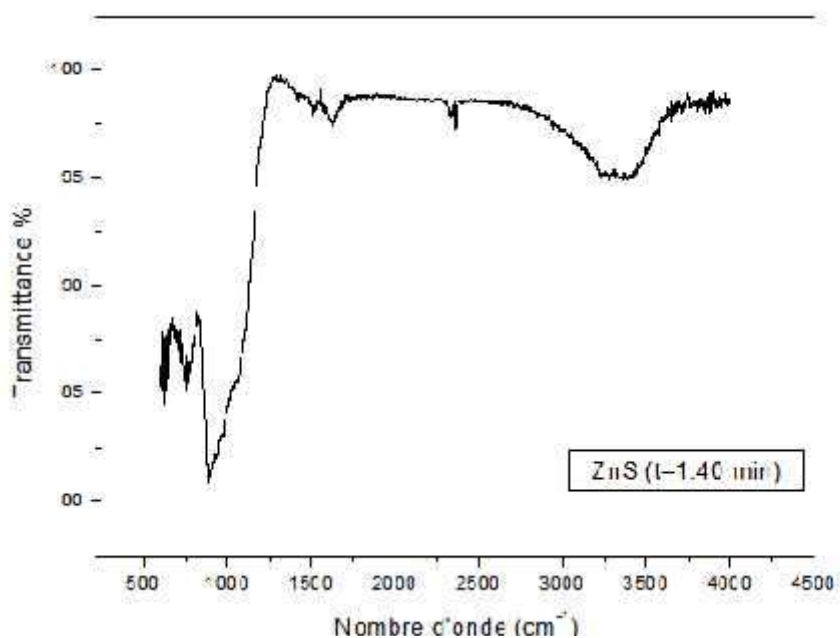


Figure (III.12): Spectre Infrarouge du composite ZnS pour t=1 :40

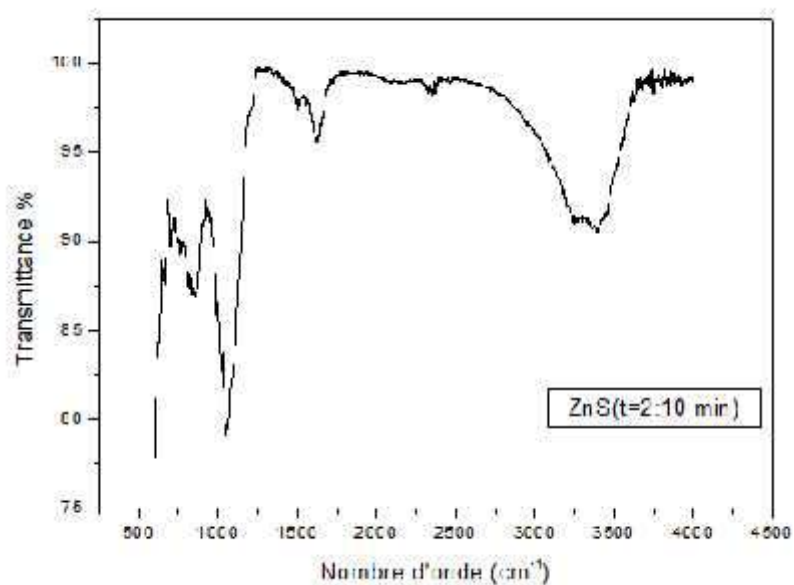


Figure (III.13): Spectre Infrarouge du composite ZnS pour t=2 :10

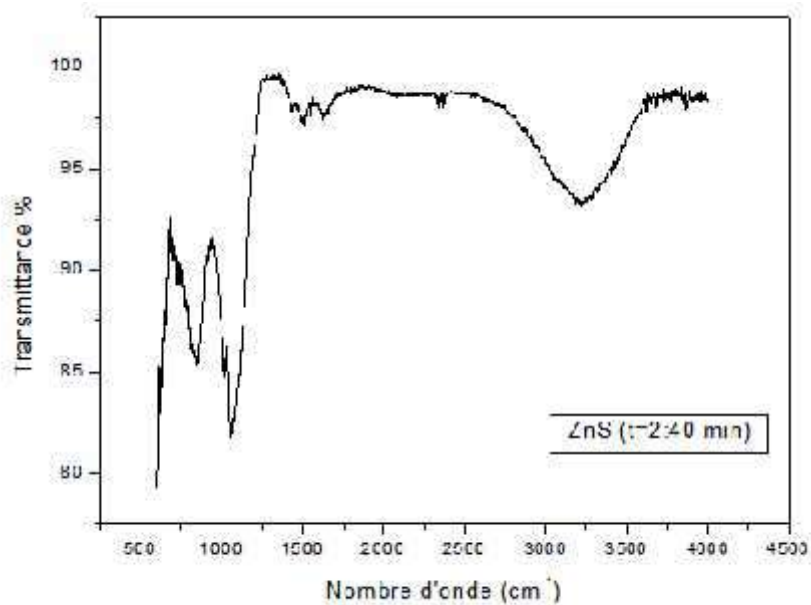


Figure (III.14): Spectre Infrarouge du composite ZnS pour t=2 :40

Il comporte sept Dans le domaine 500 à 4500 cm^{-1} , le spectre FTIR présente deux types des bandes: soit des bandes larges et intenses, soit des pics fins de moindre intensité. Deux bandes d'absorption sont du premier type. on note la présence de sept bandes de vibration au lieu de six précédemment. La bande, située à 543 cm^{-1} , est assignée à la vibration d'élongation de la liaison Zn-O. On constate en outre la présence d'autre bande ainsi que le reste des bandes sont identiques dans les quatre spectres.

III.5. Couche minces ZnO:

III.5.1.Caractérisation structurale:

En parallèle, et lors de la préparation de couche mince ZnS nous avons préparé les couche minces ZnO, par spray pyrolyse à partir de quatre sources différentes de Zn et nous avons étudié les résultats des différentes analyses, des caractérisations et des mesures obtenus sur les différentes couches d'oxyde de zinc que nous avons élaborées. Les analyses de nos films minces ont été réalisées par diffraction de rayons X (DRX) et imagerie MEB.

Les spectres de diffraction des rayons x sont présentés ci-dessous, avec l'influence d'un paramètre de dépôt (la solution). Nous avons joué sur l'effet des solutions sur les propriétés structurales des films.

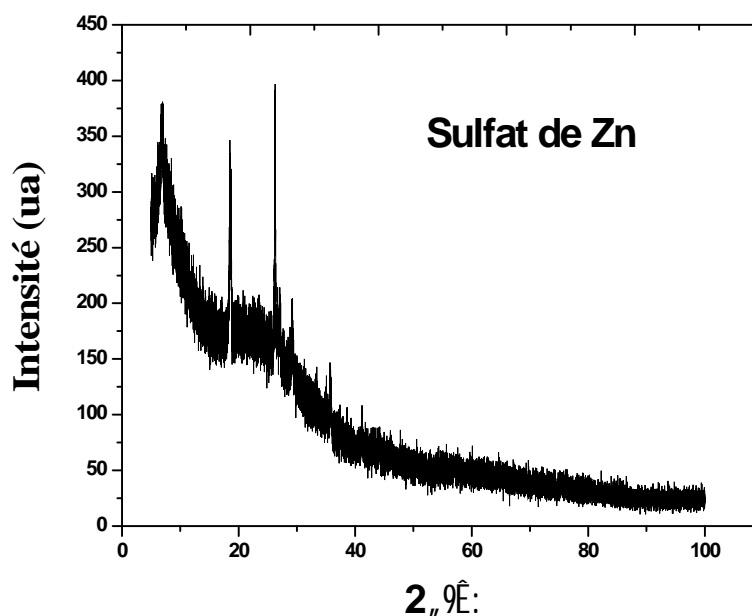


Figure (III.15) : Diagramme DRX des couches minces du ZnO pour la solution ZnCl

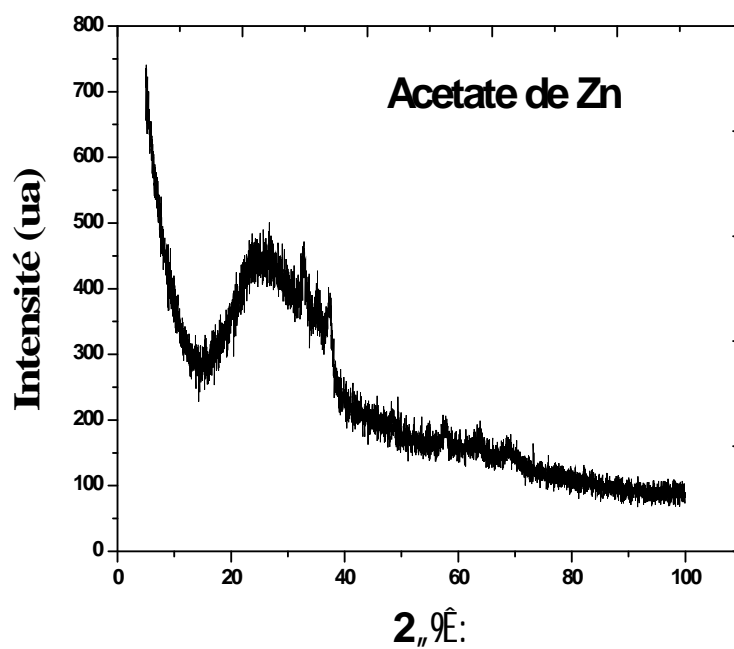


Figure (III.16) : Diagramme DRX des couches minces du ZnO pour la solution Acetate de Zn

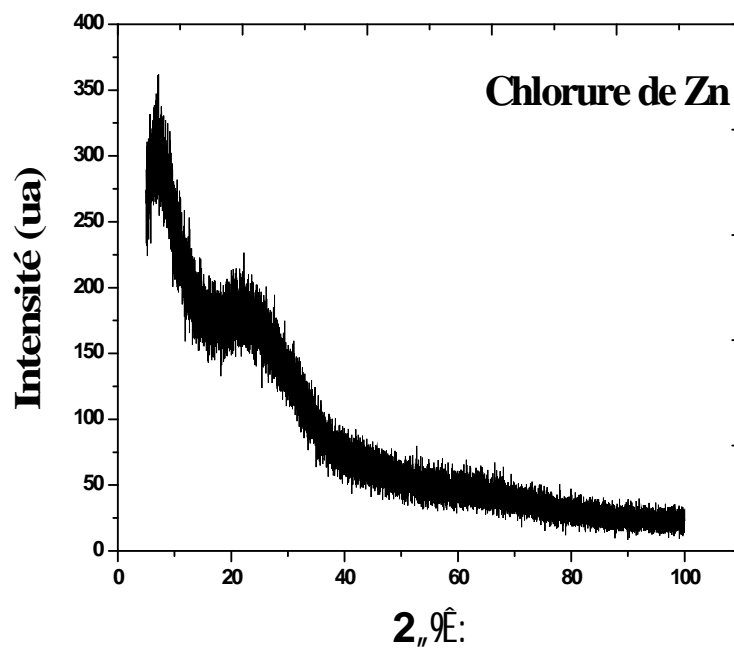


Figure (III.17) : Diagramme DRX des couches minces du ZnO pour la solution Chlorure de Zn

Sur les figures III-16-III17, nous avons rapporté les diagrammes DRX obtenus dans les films élaborés à partir des solutions étudiées ; comme on peut le voir, la solution de départ influe sur la structure cristalline du film. Dans tous nos films, les pics dans les diagrammes de diffraction X ne sont pas répertoriés dans les fichiers JCPDS du ZnO.

On constate la présence d'une phase amorphe caractérisée par la gaussienne qui apparaît aux faibles angles dans les films élaborés à partir de chlorure et le nitrate de Zinc. Ces différences peuvent être expliquées en termes des différents mécanismes de réaction en surface durant la croissance des films. Ainsi qu'à la mauvaise cristallinité des couches minces préparées, et au temps de comptage lors de l'enregistrement des données DRX. Ce qui nécessite un effort expérimental supplémentaire.

III.5.2. La morphologie de surface ZnO:

La morphologie des différents films a été observée par microscope électronique à balayage (MEB) de l'université Kasdi Merbah-Ouargla. Cet appareil nous renseignera sur la rugosité de surface, la morphologie des couches et la structure. La texture des films déposés à partir de chlorure de zinc et oxyde zinc sont représentées sur la fig.III.18.19. La texture des films déposés à partir de chlorure de zinc, l'oxyde sont représentée sur la fig.III.18/19, on voit clairement que la structure des films dépend de la solution de départ.

Les films préparés avec l'oxyde de zinc ont un aspect rugueux par comparaison aux films préparés par l'autre solution. En réalité, plusieurs paramètres influent sur le devenir de la morphologie des films. Parmi ces paramètres, il faut citer la composition chimique de la solution, sa tension superficielle, la température et la nature du substrat. L'acétate de Zinc à la plus faible énergie de dissociation par comparaison aux autres solutions. Par conséquent les centres de nucléation durant la formation de la couche ZnO sont plus nombreux en utilisant la solution d'acétate de zinc. Par ailleurs une concentration élevée des nucléés engendre des films avec une structure colonnaire avec de grains fins. Les autres solutions produisent des films plus ou moins homogènes en structure ceci est dû à la lenteur de la réaction en surface à cause de la rétention du zinc dans la solution de ce fait lors de la croissance de films les centres de nucléations sont faibles ce qui conduit à un aspect plus lisse de films.

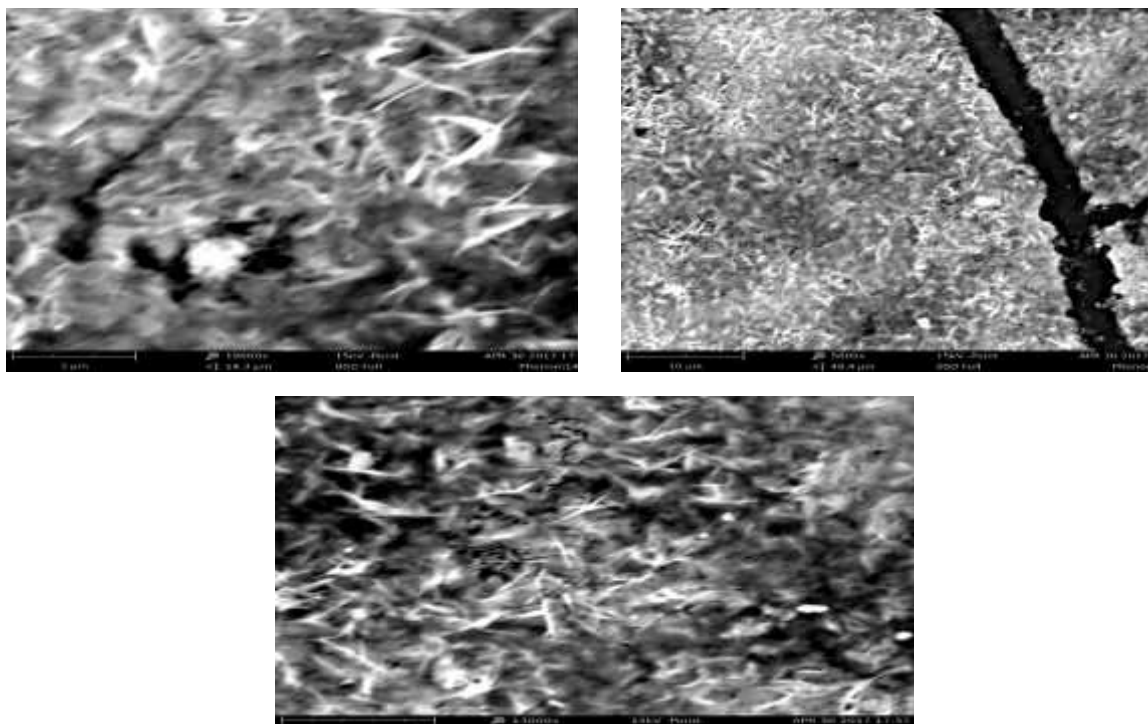


Figure (III.18) : Les images du MEB des films déposés à partir de nitrate de zinc de la molarité 0.1 mole sur des substrats en verre chauffés à 350°C

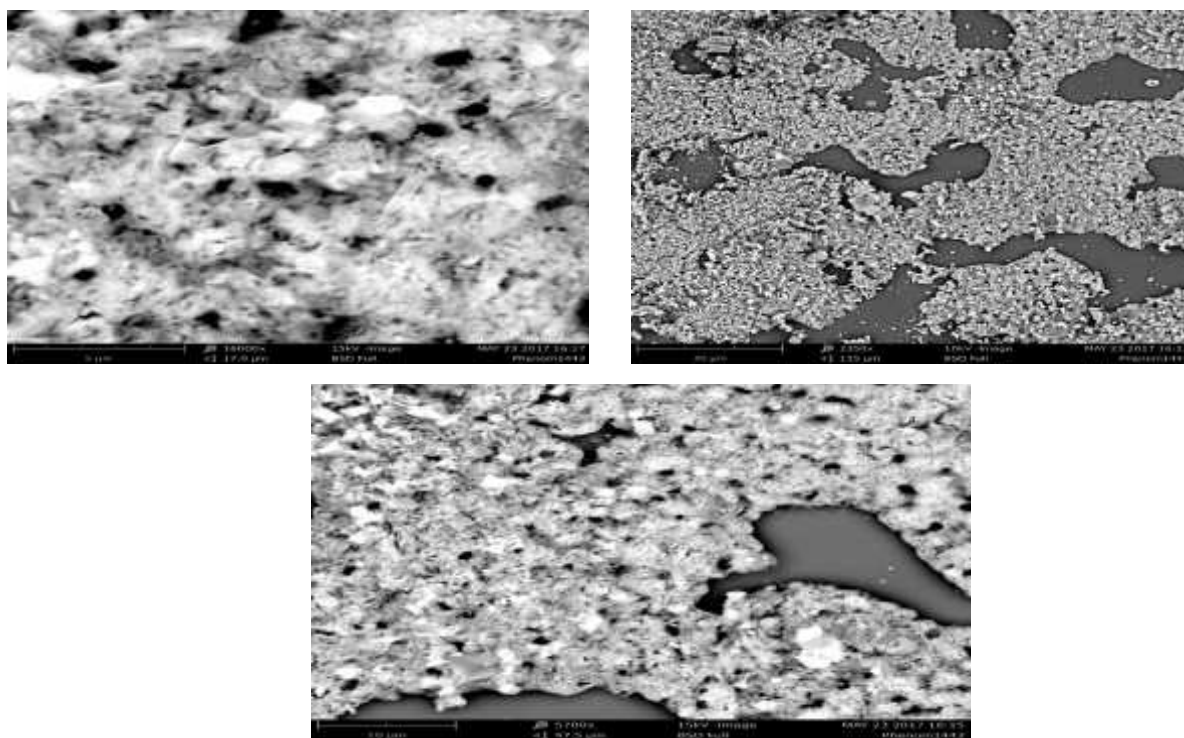


Figure (III.19) : Les images du MEB des films déposés à partir de sulfate de zinc de la molarité 0.1 mole sur des substrats en verre chauffés à 350°C

CONCLUSION GÉNÉRALE

Notre étude porte sur l'élaboration et la caractérisation des couches minces de sulfate de zinc (ZnS). Dans la première partie de notre travail, nous avons conçu et réalisé un système de dépôt des couches minces. Le principe de dépôt repose sur le transport de la solution de départ à l'aide d'un jet d'air sur une surface chauffée avec une température régulée. Avant de procéder au dépôt des films minces de ZnS nous avons calibré les différents organes de système (la pression, la quantité de la solution, la taille de gouttelette, le temps de dépôt.....).

Dans la deuxième partie de travail nous avons élaboré une série de dépôt des films avec différents paramètres (température, solution précurseur, molarité).

Pour chaque série, les couches ont été caractérisées par différentes méthodes; les rayons X pour contrôler la cristallinité obtenue, la microscopie électronique à balayage pour le contrôle de la texture et de l'épaisseur. A ces méthodes, nous avons ajouté les mesures électriques pour déterminer la conductivité électrique des différents films élaborés. Les films réalisés ont été effectués sur des substrats en verre pour des raisons de connaissance de ces substrats et pour des raisons économiques. L'analyse par diffraction de rayon X (DRX) a confirmé que les couches sont cristallines préférentiellement orientées suivant les plans (002) perpendiculaire à la surface du substrat les films ont une structure de Wurtzite avec une orientation préférentielle (002) selon l'axe c. L'analyse par MEB a révélé que les films ont un aspect rugueux, ce qui suggère que les films préparés par spray peuvent être utilisés pour les applications photovoltaïques.

Par ailleurs, nous avons constaté que les films ZnS préparés par spray, quelque soit la solution de départ sont transparents dans le visible et présentent un aspect rugueux en surface ce qui suggère que notre méthode d'élaboration permet d'obtenir des films ZnS qui trouvent leur applications dans la conversion photovoltaïque en les intégrant comme couche avant dans la cellule solaire.

Références bibliographiques :

- [1] daranfad ouarda. Le diplôme de magister élaboration et caractérisation des couches minces de sulfure de zinc préparées par spray ultrasonique. Université mentouri-Constantine.
- [2] Mr. Hafri salim. Le diplôme de magister en physique étude de la croissance des nanostructures de ZnO déposées par la technique spray ultrasonique. Université d'Oran (2015).
- [3] noua bouhssira. Le diplôme de doctorat élaboration des films minces d'oxyde de zinc par évaporation et par pulvérisation magnétron et étude de leurs propriétés. Université Constantine (2013).
- [4] Iarbah Youssef. Le diplôme de magister élaboration et caractérisation des couches minces conductrices et transparentes pour les cellules solaire de type TOC/ZnS/CiS. Université d'Oran (2011).
- [5] Lilia baghriche. Le diplôme de doctorat élaboration et caractérisation des couches minces D'oxyde de zinc et sulfure de zinc préparé par spray ultrasonique. Université Constantine (2015).
- [6] djelloul Abdelkader. Le diplôme de magister élaboration et caractérisation d'une couche tampon ZnS pour les applications cellules solaire (2011).
- [7] Mr. taabouche adel . Le diplôme de doctorat étude structurale et optique de films minces ZnO élaborés par voie physique et/ou chimique (2015).
- [8] saâd rahmane. Le diplôme de doctorat élaboration et caractérisation de couches minces par spray pyrolyse et pulvérisation magnétron. Université Mohamed kheider - Biskra (2008).
- [9] Souria Sammar. Le diplôme de doctorat d'élaboration et caractérisation des matériaux magnétique nanocristallins. Univ de Annaba (2011).
- [10] Tayeb Brouri. Le diplôme de doctorat élaboration et étude des propriétés électriques de couches minces et de nano fils de ZnO. Thèse de doctorat d'université paris-est (2011).
- [11] I.x. Sho, k.h. Hwang, appl. Surf. Sci. 305 (2003) 212-213.
- [12] Hafdallah Abdelkader étude du dopage des couches minces de ZnO élaborées par spray ultrasonique université Mentouri Constantine (2007)
- [13] Abed Siheme thèse de magister, élaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc obtenues par spray pyrolyse université Mentouri Constantine
- [14] b ,benrabah étude des propriétés physico-chimiques des couches de SnO_2 préparées par la technique « dip-coating » thèse docteur (2010)
- [15] e. Elangovan, m.p. Singh, k. Ramamurthi, studies on structural and electrical properties

of spray deposited SnO_2 thinfilms as a function of film thickness., materials science and engineering b 113, 2004, p. 143–148.

[16] Mr. Ettorche Mohamed lamine. Le diplôme de doctorat étude des propriétés structurales de matériaux semi conducteurs finement cristallisés incorporés dans des matrices hôtes. Université Constantine (2014).

[17] el Hajji & s.Zaydoun . U.m. V / fsr/ master sciences analytiques./ m9 / cours de spectroscopie infrarouge/ a.

[18] Melle Boussoum Ouiza. Mémoire de magister étude de l'effet d'une couche mince SnO_2 sur les paramètres d'une cellule solaire au silicium. Université de Tizi-Ouzou (2011).

[19] Sefardjella Hocine. Doctorat propriétés opto électriques des films minces du dioxyde d'étain université 20 aout 1955- Skikda (2015).

[20] dossier technique : le procédé sol-gel.

[21] Chelouche Salim. Diplôme de magister propriétés des fenêtres optiques $\text{ZnO}:\text{Al}$ pour cellules Solaires en couches minces à base de cigs. Université Ferhat Abbas de Sétif (2012).

[22] Elhelli Saliha. Mémoire master académique contribution à l'étude structurale et physique des couches minces de TiO_2 obtenues avec la méthode sol-gel. Université Kasdi Merbah Ouargla (2014).

[23] site d'internet. http://www.mssmat.ecp.fr/home/moyens/microscopie/principes/microscope_electronique_a_balayage.

[24] site d'internet. <http://veillechimie.imist.ma/index.php/produits-technologies/technologies-procedes/304-sol-gel-un-procede-issu-de-la-chimie-douce#top>.

[25] prof. Mohammed Elkhamis Tidjani. Cours de méthodes d'analyse et caractérisation des matériaux. Univ de Oouargla (2016).

[26] EPFL – Travaux pratique de physique. ARx.

[27] Benyahia El-Hachmi. Le diplôme de magister caractérisation structurales et optique de couches minces formée par des agrégats des nanocristaux de ZnO . Université Constantine.

[28] Hafdallah Abdelkader. thèse de Magister. Etude du dopage des couches minces de ZnO élaborées par spray ultrasonique. Université Mentouri Constantine (2007).

[29] Medjnoun Kahina. These de doctorat étude et réalisation de semi-conducteurs transports ZnO dopé vanadium et oxyde de vanadium en couches minces pour applications photovoltaïques. Univ de perpignan Via Domitia (2015).

[30] Élaboration et Caractérisation des Couches Minces de Sulfure de Zinc (ZnS) Préparés par la Technique SILAR (Successive Ionique Layer Adsorption and Réaction). Université d'Oran (2016).

[31] site d'internet. https://fr.wikipedia.org/wiki/Diode_%C3%A9lectroluminescente

Résumé

Ce travail de recherche porte sur l'élaboration et la caractérisation des couches minces de sulfure de zinc préparées par spray pyrolyse. L'objectif est de donner une étude l'élaboration et la caractérisation des films.

Les échantillons élaborés sont calcinés dans quatre différents temps (1.10min, 1.40 min, 2.10min et 2.40min). La caractérisation des couches minces obtenues à été faite par la diffraction des rayons X, le spectroscope infrarouge FT-IR et par la microscope électronique a balayage (MEB)

DRX a permet de confirmer la formation de ZnS. La caractérisation par Spectrophotométrie infrarouge FT-IR a permet de donner caractéristique des groupements chimique.

MEB a permet de donner la morphologie des films obtenue.

Abstract

This work focuses on the development and characterization of zinc sulfide thin films prepared by pyrolysis spray. The objective is to give a study the development and characterization of films.

The samples were calcined at four different times (1.10min, 1.40min, 2.10min and 2.40min). The characterization of the thin layers obtained was done by X-ray diffraction, the infrared spectroscope FT-IR and by the scanning electron microscope (SEM)

DRX a confirms the formation of ZnS. The characterization by

Infrared Spectrophotometer FT-IR has allowed to give characteristic of the chemical groups.

قمنا في هذا البحث بإعداد طبقات رقيقة من كبريتات الزنك بتقنية السبراي () ، الغرض منه هو لإعطاء دراسة تقنية من خلال التحضير و تشخيص فلام المتحصل عليها .
فلام المتحصل عليها وضعت في فرن و ترسبت في أربع أ (1.10 1.40 2.10 2.40) . قمنا بتحديد و تأكيد خصائص الطبقات الرقيقة الناتجة من خلال تقنية DRX شعرة السينية ، مطيافية الأ FT-IR و بواسطة المجهر الإلكتروني الماسح MEB تقنية DRX تسمح بتأكيد تشكل كبريتات الزنك يافية الأ طاء خصائص المجموعات الوظيفية الكيميائية المجهر الإلكتروني الماسح يسمح بمعرفة مورفولوجية البنية