

UNIVERSITE KASDI MERBAH OUARGLA



**FACULTE DES SCIENCES APPLIQUEES
DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCEDES**



Mémoire

MASTER ACADEMIQUE

**Spécialité : Génie des procédés
Option : Génie de l'environnement**

Présenté par :

YAHIOUCHE Oumsaad

HAMMOUDA Zineb

Thème

**Synthèse des matériaux semi-conducteurs à base
de soufre : Application en photocatalyse solaire**

Soutenu publiquement le : 26/06/2018

Devant le jury composé de :

Dr. Gardouh. Amal	Maitre assistant- A	UKM, Ouargla	Président
Dr. Baka widad	Maitre assistant- A	UKM, Ouargla	Examineur
Dr. HENNI Abdallah	Maitre assistant- A	UKM, Ouargla	Promoteur

Année universitaire : 2017/2018.

Sommaire

Dédicace.....	I
Remerciements.....	II
Liste des tableaux.....	III
Liste des figures.....	IV
Nomenclature.....	V
Résumé.....	VI
Introduction générale.....	01
Référence.....	2
Chapitre I : Généralité	
I.1.1 Généralités sur les semi-conducteurs.....	4
I.2 Propriétés des couches minces à base de soufre (ZnS).....	5
I.2.1 Propriétés structurales	6
I.2.2 Propriétés électriques	6
I.2.3 Propriétés optique.....	7
I.2.4 Méthodes d'élaboration des couches minces.....	8
I.3 Principe général du procédé spray.....	8
I.3.1 Pulvérisation.....	9
I.3.2 La pyrolyse	9
I.3.3 Les solutions de départ (source).....	11
I.3.4 Génération des gouttelettes.....	11
I.3.5 Réaction chimique sur le substrat (Dépôt).....	12
I.4 Applications du des couches minces.....	12
I.4.1 Les Cellules solaires.....	12
I.4.2 Les Diodes électroluminescentes.....	13
I.4.3 Optoélectroniques dans les régions visible et Uv.....	13
I.4.4 Photo catalyseurs.....	14
I.5 Etapes de formation et croissance d'une couche mince.....	15
I.5.1 La nucléation.....	15
I.5.2 La coalescence.....	16
I.5.3 La croissance.....	16
Référence.....	18
Chapitre II : dispositif et techniques et de caractérisation de couche mince	
II.1. La technique de spray pyrolyse	20
II.1.1. Montage utilisé.....	20
II.1.2. Elément du montage.....	20

Sommaire

II.2.Procédure expérimentale.....	21
II.2.1.choix du substrat de dépôt	21
II.2.2.préparation des substrats.....	21
II.2.3.préparation des solutions.....	21
II.2.4.procédure de dépôt	22
II.3.Techniques de caractérisation	22
II.3.1.voltamètre cyclique	22
a-Principe de fonctionnement.....	23
b-conditions d'élaboration.....	23
c-montage classique à trois électrode	24
II.3.2. Spectrophotométrie UV/visible	25
II.4Application des couches minces ZnS en photocatalyse	26
Référence.....	28

Chapitre III : Résultat et discussion

II.1 Introduction.....	29
III.2.Elaboration de ZnS.....	29
III.3. Effet de température	29
III.3.1.Effet de la température sur la transmittance de couche mince ..	29
III.3.2.Détermination du gap optique.....	31
III.4. Effet de solvant	33
III. 4.1.Effet de solvant sur la transmittance.....	33
III.4.2.Détermination de l'énergie de gap.....	34
III.4.3.Caractérisation électrochimique	35
III.5. Application de ZnS.....	37
III.5.1. photocatalyse.....	37
III.5.2. Etude de l'efficacité.....	38
Référence.....	42
Conclusion général.....	43

DÉDICACE

Avec l'aide de Dieu Tout-Puissant, je dédie cet humble travail à:

Ma mère aimante:

Qui m'a donné la vie, le symbole de la tendresse qui a sacrifié pour mon bonheur et mon apprentissage, merci et mille remerciements, Seigneur longtemps dans son âge et ne m'en prive pas, Seigneur.

Cher Père,

Tout le respect et l'appréciation et merci à mon père, qui n'a rien épargné en matière d'éducation, a toujours été une source de force et d'inspiration, Dieu vous protège et vous donne santé et bien-être.

Mon mari cher:

Tous les remerciements et sa gratitude et sa reconnaissance à mon cher mari, qui était la source de ma confiance, à mon partenaire et compagnon de ma vie, qui était un lien me contre vents et marées, je dédie ce travail à vous comme un signe d'amour profond, et je vous souhaite le succès et le bonheur dans votre professionnelle vie.

À mes frères Abdel Razzak, Ibrahim, Zakaria, Nasr El Din, Saida et à ma deuxième mère, ma tante Rabia et mes neveux

À mon ami et compagnon Saada, je suis heureux de travailler avec vous, je vous souhaite une vie pleine de joie et de plaisir.

Zineb

Dédicace

Je dédie ce modeste travail 

A ma très chère mère

Affable, honorable, aimable : Tu représentes pour moi le symbole de la bonté par excellence, la source de tendresse et l'exemple du dévouement qui n'a pas cessé de m'encourager et de prier pour moi.

Je te dédie ce travail en témoignage de mon profond amour. Puisse DIEU, le tout puissant, te préserver et t'accorder santé, longue vie et bonheur.

A mon très cher père

A l'homme de ma vie, mon exemple éternel mon source de joie et bonheur, rien au monde ne vaut les efforts fournis jour et nuit pour mon éducation et mon bien être.

Ce travail est le fruit de tes innombrables sacrifices que tu as consentis pour mon éducation et ma formation, que DIEU te garde dans son vaste paradis.

A mes très chers frères et adorables sœurs

Les mots ne suffisent guère pour exprimer l'attachement, l'amour et l'affection que je porte pour vous, mes anges gardiens et mes fidèles accompagnants dans les moments les plus délicats de cette vie mystérieuse, Je vous dédie ce travail avec tous mes vœux de bonheur, de santé et de réussite.

A mon cher binôme Zineb

Je suis très chanceuse de te connaître et de travailler avec toi, je te souhaite une vie plein de joie.

A tous mes amis

Je vous souhaite tout ce qui est bon



Remerciements

*La fameuse page des remerciements. On y pense beaucoup pendant la rédaction , mais il y a beaucoup de travail avant d'y arriver . C'est enfin le moment d'exprimer notre gratitude envers toutes celles et tous ceux qui ont contribué à ce travaille. Nous exprimons notre profonde gratitude à : Notre **ALLAH** tout puissant qui nous a donné le courage d'effectuer ce modeste travail et nous a éclairé dans le chemin du savoir .*

Nous exprimons notre profonde gratitude envers notre directeur de recherche Mr. Dr. Henni Abdallah pour la qualité de s a supervision, ces nombreux conseils et sa bienveillante disponibilité.

Nous exprimons également nos sincères remerciements à Messieurs les membres de jury président MCB Mm.Gardouh. Amal, Examineur MCB. Mm .Baka widad.

Nous adressons également nos remerciement à l'ensemble des enseignants du département de «Génie des procédées» qui ont contribue à notre formation.

Nombreux sont les personnes dont nous n'avons pas pu citer les noms et que nous remercions vivement.

Oumsaad ...Zineb

Liste des tableaux

Tableau	Titre	Page
III.1	Energie de gap et transmittance des couches ZnS obtenus à différentes températures	32
III.2	Energie de gap et transmittance des couches de ZnS obtenues avec des différents solvants	35
III.3	L'absorption et l'efficacité des couches de ZnS en fonction de temps.	39

Liste des Figures

Figure	titre	page
I.1	Génération des bandes d'énergies dans un solide à partir des orbitales atomiques d'atomes isolés.	4
I.2	Structure cristalline de la sphalérite.	6
I.3	Les différentes techniques d'élaboration.	8
I.4	Schéma de décomposition d'un aérosol en fonction de la température.	10
I.5	Schéma simplifié d'une photopile en couches minces de type CIGS et couche tampon entre la couche absorbante et la couche d'oxyde transparent conducteur (OTC).	13
I.6	Schéma de la nucléation des couches minces. (a) : l'arrivée des atomes sur un substrat (b) : la morphologie du substrat.	15
I.7	Les étapes ultérieures de la croissance.	16
I.8	Les différentes étapes de croissance d'une couche mince.	17
II.1	Montage expérimental du système de spray pyrolyse.	20
II.2	(1) représente une courbe typique d'un voltamogramme. (2) la rampe linéaire en potentiel imposé (signal électrique symétrique-dents de scie-).	23
II.3	représentation schématique du dispositif expérimental.	24
II.4	Représentation schématique du spectrophotomètre UV-VIS.	25
II.5	Formule chimique du bleu de méthylène.	26
III.1	La variation de la transmittance en fonction de la longueur d'onde à différentes températures du substrat.	30
III.2	Courbes de Tauc ($\alpha h\nu$) ² en fonction de l'énergie (hν) obtenues à partir des courbes de transmittance.	32
III.3	Spectres de transmittance des couches de ZnS obtenues avec des différents solvants.	33

Figure	titre	page
III.4	Courbes de $T_{auc} (\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie ($h\nu$) obtenus à partir des courbes de transmittance	34
III.5	Courbes de $T_{auc} (\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie ($h\nu$) obtenus à partir des courbes de transmittance.	36
III.6	Dégradation du bleu de méthylène avec le temps sous illumination en présence de ZnS : a) 0, b) 14, c) 24, d) 48 et e) 72hures	37
III.7	principe de la photodégradation	38
III.8	Spectres d'absorption du Bleu de Méthylène (BM) avant la photodégradation	39
III.9	Spectres d'absorption de bleu de méthylène photodégradée sous lumière visible avec le temps en présence de ZnS(a) 0, (b) 24, (c) 48 et(d) 72 heures.	40
III.10	Photographie de solution finale de BM dégradé par ZnS. a) avant la dégradation et b) après la dégradation	40
III.11	L'absorption et l'efficacité des couches de ZnS en fonction de temps	41

1-Liste des abréviations :

A	constante
BC	Bande de conduction
BM	Bleu méthylène
BV	Bande de valence
CV	Voltampéromètre cyclique
CVD	Dépote à vapeur chimique
PVD	Dépote à vapeur physique
ITO	Indium tin oxide

2-lise des symboles

E_g	l'énergie gap	eV
$h\nu$	l'énergie d'un photon	eV
λ	Longueur d'onde	nm

الملخص

الهدف من عملنا هو إثبات إمكانية الحصول على عينات رقيقة من كبريتيد الزنك ذات خصائص ضوئية وكهربائية جيدة, من أجل تعويضها عن كبريتيد الزنك العادي .

في المرحلة الأولى من العمل قمنا بترسيب طبقات من كبريتيد الزنك بتقنية الرش الحراري ,ولقد اخترنا هذه التقنية لبساطتها وسهولة تحضيرها . بعد تحضير العينات قمنا بدراسة تأثير درجة الحرارة ونوع المذيب , حيث توصلنا أن الماء عند درجة حرارة 350 أحسن حل للعملية. في المرحلة الثانية من العمل قمنا بدراسة الخصائص الضوئية للعينات باستعمال برنامج

وفي أخير اخترنا تطبيق العينات في عملية التحفيز الضوئي من أجل تفكيك أزرق المثلين ,حيث وبعد تحليل المحلول بالتحليل فوق بنفسجي, أعطت العينات ناجعة جيدة , وهذا هو المطلوب.

كلمات المفتاحية : أشباه الموصلات كبريتيدات الزنك، تحفيز ضوئي ، فيلم رقيق ، رذاذ الانحلال الحراري ، الأزرق المثلين.

Résumé

Le but de notre travail est de démontrer la possibilité d'obtenir des couches minces de ZnS avec de bonnes propriétés optiques et électriques, afin de compenser le sulfate de zinc normal.

Dans la première phase du travail nous avons déposé des couches de sulfate de zinc avec une technique de spray pyrolyse e, Nous avons choisi cette technique pour sa simplicité et sa facilité de préparation. Après la préparation des échantillons, nous avons étudié l'effet de la température et le type de solvant, où nous avons trouvé que l'eau à 350 températures meilleures solution pour le processus.

Dans la deuxième phase de l'étude, nous avons étudié les caractéristiques optiques des échantillons en utilisant un programme voltamètre cyclique.

Enfin, nous avons choisi l'application des échantillons dans le processus de photo catalyse pour dégrader le bleu de méthylène .Après avoir analysé la solution avec l'analyse u.v., les échantillons ont eu une bonne efficacité, et c'est ce qui est nécessaire.

Mot clé : Semi-conducteur, ZnS, photocatalyse solaire, couche mince, spray pyrolyse, bleu de méthylène.

Abstract

The purpose of our work is to demonstrate the possibility of obtaining zns thin coats with good optical and electrical properties, in order to compensate for normal zinc sulphate.

In the first phase of the work we deposited layers of zinc sulphate with a pyrolytic spray technique. We chose this technique for its simplicity and ease of preparation. After sample preparation, we studied the effect of temperature and the type of solvent, where we found that water at 350 temperatures best solution for the process.

In the second phase of the study, we studied the optical characteristics of the samples using a cyclic voltameter program.

Finally, we chose the application of the samples in the process of photo catalysis to degrade the methylene blue. After analyzing the solution with the uv analysis, the samples had a good efficiency, and this is what is necessary .

Keyword: *Semiconductor, ZnS, solar photocatalysis, thin film, pyrolysis spray, methylene blue.*

Introduction

Le développement technologique et industriel de la société moderne d'aujourd'hui dans plusieurs domaines exprime un besoin croissant en matériaux élaborés sous forme de couches minces avec différentes propriétés physico-chimiques pour une multitude d'applications. Ceci est justifié par les efforts consentis ces dernières années dans des industries diverses à savoir ; la microélectronique [1], l'industrie pétrolière [2], l'optoélectronique [3], le photovoltaïque [4,5].

A l'heure actuelle, les semi-conducteurs jouent un rôle capital dans cette industrie vu leurs propriétés physico-chimiques très remarquables. Parmi ces matériaux, le Sulfure de Zinc est classé à leur tête grâce à son large gap. [6]

Plusieurs techniques ont permis d'élaborer les couches minces semi-conductrices, Ces méthodes sont subdivisées en deux classes :

- Des méthodes chimiques (le sol gel [7], le spray pyrolyse [8], la CVD [9] et la CBD [10]).
- Des méthodes physiques (la pulvérisation cathodique [11] ou l'ablation laser [12]).

Parmi ces composés, le Sulfure de Zinc (ZnS) est un semi-conducteur de large gap par conséquent, transparent. Le ZnS présente un ensemble de propriétés qui permettent son utilisation dans un certain nombre d'applications : dans le domaine optique, ZnS peut être employé comme réflecteur, en raison de son indice de réfraction élevé, et filtre diélectrique en raison de son transmittance élevée dans la gamme visible. Le ZnS peut également trouver son application en optoélectronique ; comme matériel principale pour les diodes luminescentes ; et les types de rayons cathodiques, photoluminescence, électroluminescence.[13]

Ce travail est une étude qui porte sur l'élaboration et la caractérisation de couches minces de ZnS déposées sur des substrats en verre par la technique de spray pyrolyse sur des substrat en verre, en utilisant le solution le chlorure de zinc comme source de zinc et la thiocarbamide comme source de soufre en tant que précurseur dissous dans l'eau (solution de départ); c'est une étude de l'influence des paramètres de dépôt en l'occurrence la température du substrat et la nature du précurseur, sur la qualité des couches. Pour optimiser ces paramètres, on a effectué différentes caractérisations. Les propriétés physiques de ces films ont été étudiées en fonction de la température du substrat, le type de solution de départ. Ainsi, Les propriétés optiques et électrochimiques sont été étudiées à l'aide de la transmission dans l'UV-Visible et le voltamètre cyclique. Une application des couches réalisées en photocatalyse est élaborée.

Introduction générale

Pour se faire, notre travail est reparti en trois parties :

- ❖ Le premier chapitre de ce mémoire est consacré à présentation de sulfure de zinc (ZnS). La structure, leur principale propriété électrique, chimique, ainsi que leurs applications de ZnS.
- ❖ Le deuxième chapitre est dédié entièrement à description des différentes méthodes d'élaboration de ZnS et l'influence de solvant, ainsi que la mise en œuvre des différentes techniques pour leur caractérisation électrochimique, spectroscopie Uv-visible et optique.
- ❖ Le dernier chapitre est présentée les différents résultats obtenus concernant la déposition des couches minces de ZnS sur les substrats transparent (ordinaire et ITO).
- ❖ Enfin, nous présentons une conclusion générale retraçant l'ensemble des résultats obtenus.

Référence

- [1] T.Liu, H. Ke, H.Zhang, S.Duo,Q. Sun, X. Fei, G. Zhou, H. Liu, L.Fan,MaterialScience in Semi-conductorProcessing 26(2014)301–311.
- [2] L. QI, B. I. Lee, J. M. Kim, E. Jang, J.Y. Choe, Journal of Luminescence 104(2003) 261–266.
- [3]T. Iwashita, S. Ando, Thin Solid Films 520 (2012) 7076–7082.
- [4]G.L. Agawane, S. W. Shin, A.V. Moholkar, K.V. Gurav, J. H. Yun, J. Y. Lee,J. H. Kim, Journal of Alloys and Compounds 535 (2012) 53–61.
- [5]P. A. Luque, M. A. Quevedo-Lopez, A. Olivas, Materials Letters106 (2013)49–51.
- [6]X. Hai-Qing, C.Yuan, H. Wei-Qing, H. Gui-Fang,P. Ping, P. Li, W. Tai-Hong, Z. Yun, CHIN. PHYS. LETT.Vol. 28, No. 2 (2011) 027806.
- [7] L.Smart, E.Moor, Introduction à la chimie du solide, ed.MASSON, Paris (1997).
- [8] M.B. Rahmani, S. H. Keshmiri, M. Shafiei, K. Latham, W. Wlodarski, J. du Plessis, K. Kalantar-Zadeh, Transition from n-to p-Type of Spray Pyrolysis Deposited Cu Doped ZnO Thin Films for NO₂ Sensing, SENSOR LETTERS, 7(2009)1–8.
- [9] J.M.HAUSSONNE, Céramiques pour l'électronique et l'électrotechnique, ed.presses polytechniques et universitaire Romandes, Lausanne (2002).
- [10] Z.Imei, X.Uzhi, L.Ianfeng, Study on ZnS thin films prepared by chemical bath deposition,Journal of Environmental Sciences Supplement (2009) S76–S79.
- [11] S.Durand, P. bugnet, J.Deforget, D. Batailler, Application de la pulvérisation cathodiqueréactive à la fabrication de CdS photosensible, thin solids films, 11(1972)237.
- [12] M.Stafe, C.Negutu, N.N.Puscas, I. M. Popescu, pulsed laser ablation of solids, Romanian Reports in Physics, 62(2010)758.
- [13]Daranfand Ouarda, mémoire de magister en physique. Elaboration et caractérisation des couches minces de sulfure de zinc préparées par spray ultrasonique.

Chapitre I

Généralité

I.1.Généralités sur les semi-conducteurs

Les semi-conducteurs sont généralement des solides cristallins dont la conductivité électrique varie en fonction de plusieurs paramètres tels que la température, la proportion d'impuretés incorporées dans leur matrice cristalline, et le flux de photons éclairant la surface de ces matériaux. Contrairement aux métaux, qui sont des bons conducteurs électriques mais dont la résistivité augmente avec la température, les matériaux semi-conducteurs possèdent une résistivité électrique qui diminue avec la température.

Les propriétés des semi-conducteurs sont en grande partie régies par la quantité de porteurs de charge qu'ils contiennent. Ces porteurs sont les électrons ou les trous. De nombreux matériaux OTC sont apparus ensuite, citons en particulier : In_2O_3 , $\text{In}_2\text{O}_3:\text{F}$, $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ (ITO), SnO_2 , CdSnO_2 , $\text{SnO}_2:\text{Sb}$, $\text{SnO}_2:\text{Cd}$, $\text{SnO}_2:\text{F}$, ZnO , $\text{ZnO}:\text{Al}$, CdInO_x ,...etc. L'obtention de tels matériaux, présentant un bon compromis entre transparence à la lumière visible et bonne conductivité électrique, constitue un enjeu industriel important [1]. L'une des utilisations des conducteurs transparents est l'électrode transparente des cellules solaires. Pour des cellules solaires compétitives, trois paramètres sont importants de point de vue industriel, des phénomènes physiques et de consommateur :

- i) le cout de fabrication,
- ii) le rendement,
- iii) la longévité.

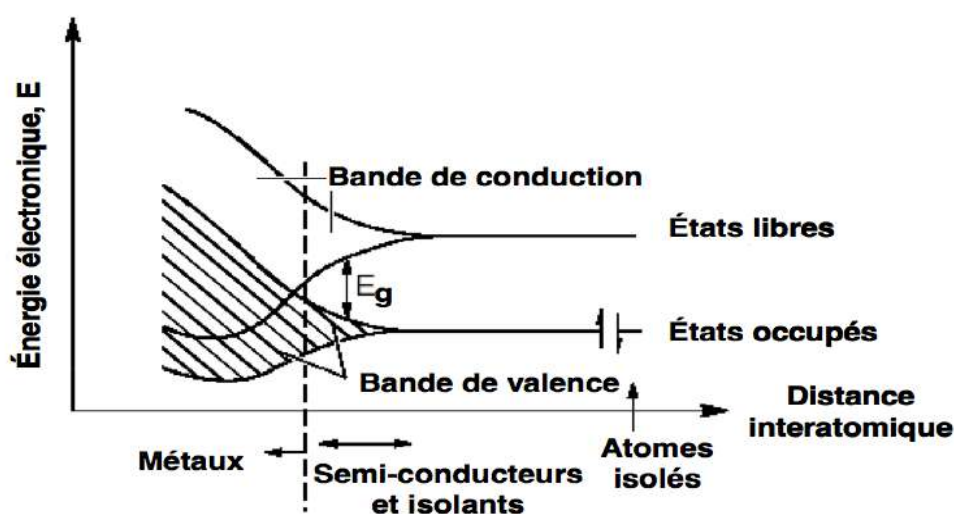


Figure I.1: Génération des bandes d'énergies dans un solide à partir des orbitales atomiques d'atomes isolés.

Les propriétés des électrodes semi-conductrices et leurs différences avec les électrodes métalliques peuvent être comprises en examinant la structure électronique de ces matériaux.

En raison du nombre infini d'atomes à considérer, la structure électronique de ces solides est typiquement discutée en termes de bandes d'énergies regroupant les énergies des orbitales atomiques des atomes individuels (Figure I.1). Au vu du nombre important d'orbitales, la différence d'énergie entre les orbitales moléculaires adjacentes dans un niveau d'énergie donné est si petite que la bande peut effectivement être considérée comme un continuum de niveaux d'énergie. Le plus haut et le plus bas niveau d'énergie d'une bande sont associés aux bords de bandes. Comme pour les orbitales moléculaires, les bandes d'énergies présentant un intérêt sont la plus haute occupée (bande de valence), et la plus basse inoccupée (bande de conduction). C'est l'énergie du gap entre ces bandes (E_g) qui détermine les propriétés de conduction du matériau [2].

La Figure 1.1 illustre bien que la conductivité d'un matériau solide (le mouvement d'électrons à travers le matériau) implique que les électrons occupent partiellement la bande de conduction. Pour les métaux, les bandes de conduction et de valence se chevauchent. Pour les isolants, le gap est suffisamment large (typiquement supérieur à 6 eV), les électrons appartenant à la bande de valence ne disposent pas de l'énergie suffisante pour passer dans la bande de conduction. Pour les semi-conducteurs, les gaps sont plus faibles (entre 0,1 et 3 eV), et sous l'action d'une excitation (agitation thermique, bombardement par des photons...), un électron de la bande de valence peut recevoir une énergie au moins égale à E_g et passer dans la bande de conduction permettant ainsi une conduction électronique. Contrairement aux métaux, la conductibilité d'un semi-conducteur augmente avec la température. Le passage de ces électrons laisse donc une lacune chargée positivement dans la bande de valence, appelé trou.

Ces trous peuvent circuler à travers l'espace par comblement successif par un électron ; les trous sont donc considérés comme mobiles. La conduction est donc la résultante d'un mouvement d'électrons dans la bande de conduction ou par un mouvement de trous dans la bande de valence [3].

I.2 Propriétés des couches minces à base de soufre (ZnS)

Le sulfure de zinc (ZnS) appartenant au groupe II-VI est un semi-conducteur important de type n qui a, température ambiante, une résistivité électrique assez élevée permettant de l'utiliser

commune 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 [4].

I.2.1 Propriétés structurales

Le sulfure de zinc (ZnS) à l'état naturel se présente le plus souvent cristallisé dans le système cubique ; il est connu sous le nom de blende ou sphalérite. Le mot blende provient du mot allemand blende en (éblouir, tromper), alors que le mot de sphalérite vient du grec sphaleros (trompeur, incertain). On rencontre également une autre variété de sulfure de zinc, cristallisant dans le système hexagonal, que l'on appelle wurtzite ; cette forme est plus rare. La blende et la wurtzite sont stables respectivement à basse et à haute température. Le ZnS est moyennement dur, fragile et lourd. Dans les structures blende et wurtzite, chaque atome de zinc est entouré par quatre atomes de soufre disposés aux sommets d'un tétraèdre ; de même chaque atome de soufre est entouré de quatre atomes de zinc (figure I.2).

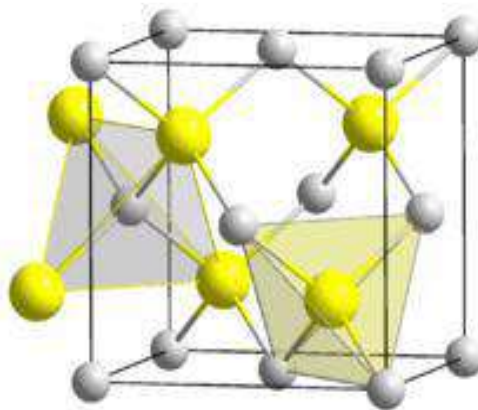


Figure I.2: Structure cristalline de la sphalérite.

I.2.2 Propriétés électriques

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 on couche mince le ZnS peut être dopé soit un excès Zn ou par l'utilisation des dopant substitutionnels comme Al ou In. [5].

Le dopage des cristaux ZnS et possible avec des atomes comme : Al, In, Mn,...etc., donne un comportement de type n. La grande conductivité des couches de sulfure pures est due à la forte concentration en porteurs (électrons). Etant donné que la mobilité dans ces couches est considérablement plus faible que celle en volume du matériau correspondant. La forte concentration en électrons est attribuée à la déviation par rapport à la stœchiométrie (ou défauts dans la structure). Le ZnS peut être dope 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 inférieur à $10\text{ cm}^2/\text{vs}$ [6]

I.2.3 Propriétés optiques

Le ZnS est un semi-conducteur à gap direct [7] comme ZnO, le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence est située au point de la zone de brillouin. La bande interdite est de l'ordre de 3.65eV [8], 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 $3,6$ et $3,7\text{ eV}$ [9]. 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 avec un seuil fondamental d'absorption situé dans l'ultraviolet. La forme du spectre d'absorption intrinsèque peut être observée seulement sur les couches minces à cause de leur grand coefficient d'absorption [10]. Avec un indice de réfraction variant de $2,29$ à $1.1\text{ }\mu\text{m}$ jusqu'à $2,41$ à $0,5\text{ }\mu\text{m}$ a. Ces indices s'étalent avec la transparence, ce qui rend les films ZnS proche de l'idéal comme couche antireflet.

I.2.4 Méthodes d'élaboration des couches minces

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 Déposition), l'ablation laser, 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 Déposition CVD) et l'épithaxie 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 [5].

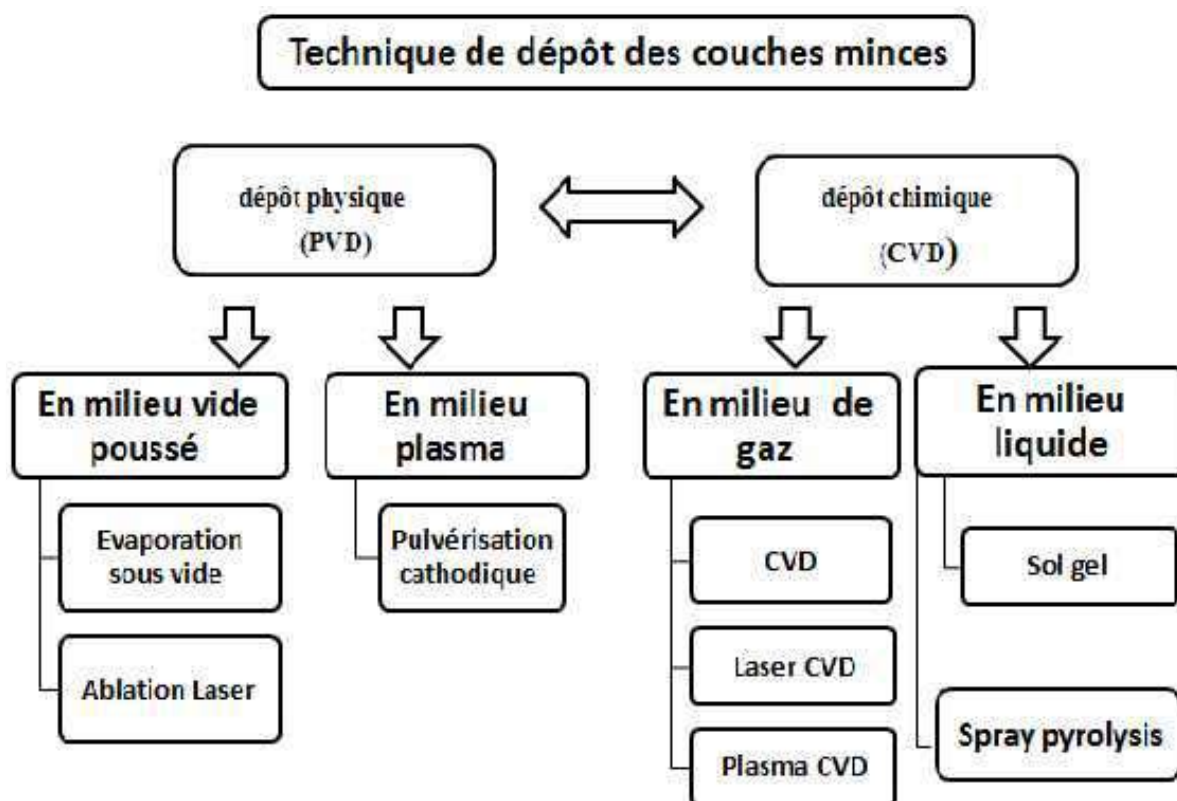


Figure I.3 : Les différentes techniques d'élaboration.

I.3 Principe général du procédé spray

Une solution de différents composés réactifs est vaporisée à l'aide d'un atomiseur puis projeté, 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 50Torr.

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.

La description de la formation des films par la méthode Spray pyrolyse peut être résumée comme suit :

- Formation des gouttelettes à la sortie du bec et évaluation de leur taille moyenne.
- Décomposition de la solution des précurseurs sur la surface 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 précurseurs vers le substrat pour produire à son contact une réaction en phase hétérogène. [6]

I.3.1 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 hautes 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 [11].

I.3.2 La pyrolyse

En fonction de la température du substrat, Spitz et Viguier ont proposé différents modes de décomposition des gouttelettes de l'aérosol (Figure. I.4).

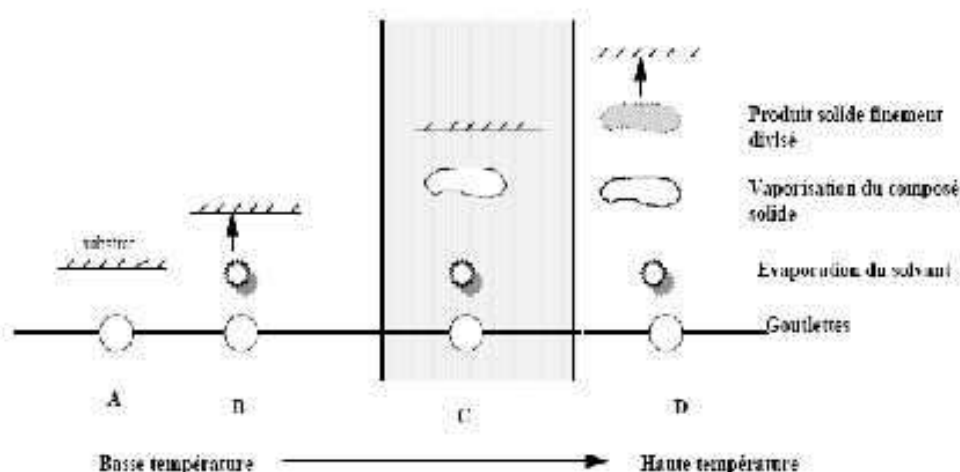


Figure I.4: Schéma de décomposition d'un aérosol en fonction de la température.

- **Schéma A:** la gouttelette atteint le substrat; le solvant s'évapore en laissant un précipité qui se décompose alors à l'état solide [11].
- **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 [11].
- **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 [11].
- **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 [11].

I.3.3. Les solutions de départ (source)

La composition de la particule finale est déterminée par les corps dissous ou les réactifs dissous dans le dissolvant (solution de départ) selon le rapport stœchiométrique prédéterminé. Comme précurseurs, on emploie des matériaux, habituellement peu coûteux, tels que les nitrures, les chlorures et les acétates qui sont rangés dans la catégorie des réactives.

L'eau distillée ou l'alcool est souvent employé comme dissolvant. Dans la solution de base il est nécessaire d'éliminer les problèmes de solubilité et de ségrégation de phase, ou les différents composants se précipitent à des temps différents. Pour pallier à cela et obtenir des solutions homogènes, pendant la préparation, une petite quantité d'acide (par exemple, nitrique) est nécessaire. La concentration globale de la solution peut être variée de 0,01 à quelque mole/litre. Notons que ce paramètre a pour effet de changer la taille moyenne des particules fluides éjectées. D'après la littérature, quelques techniques incluent de préchauffage de la solution. Ce préchauffage peut, quelque fois, être utile et favorise ou accélère la réaction sur le substrat. Ceci permet d'accroître la vitesse de dépôt et d'améliorera qualité des films résultants [6].

I.3.4 Génération des gouttelettes

La taille et l'homogénéité du matériau déposé peuvent être rudement déterminées à partir de la taille des gouttelettes pulvérisées et de la concentration de la solution tandis que sa morphologie peut être également déterminée par la concentration et la vitesse de gouttelettes produites par les atomiseurs.

Concernant l'atomisation, plusieurs méthodes ont été employées dans les études de spray pyrolyse, par exemple : pneumatique (l'air est le gaz vecteur), ultrasonique (pyrosol), par gravitation, etc.

Dans le dispositif de dépôt, la solution de base peut être véhiculée jusqu'au substrat par l'effet de la pression d'un gaz. La conduite par pression de gaz a deux avantages, d'une part l'écoulement peut être commandé avec beaucoup de sensibilité et d'autre part, les gaz peuvent, également, être employés en tant qu'éléments réactifs entrant dans la composition du matériau à déposer, en l'occurrence, le semi-conducteur, tel qu' O_2 pour ZnO. Cependant, pour la plupart des semi-conducteurs composés, N_2 ou un gaz inerte est employés pour éviter les réactions chimiques, entre les matériaux composés et /ou le dissolvant, qui mèneraient à

l'addition des impuretés. Dans certains cas, afin d'empêcher l'oxydation des matériaux, un mélange binaire de N_2 et H_2 est employé en tant que gaz porteur [6].

I.3.5 Réaction chimique sur le substrat (Dépôt)

Quand les gouttelettes d'aérosol s'approchent de la surface du substrat chauffé (200-600°C), dans les conditions expérimentales appropriées, la vapeur formée autour de la gouttelette empêche le contact direct entre la phase liquide et la surface du substrat. Cette évaporation des gouttelettes permet un renouvellement continu de la vapeur, donc les gouttelettes subissent la décomposition thermique et donnent la formation de films fortement adhérents.

On note que la réaction de décomposition, en phase gazeuse, se produisant sur la surface du substrat est une réaction endothermique qui exige des températures relativement élevées pour la réalisation de la décomposition des solutions utilisées (gouttelettes) arrivant sur des substrats chauffés [12].

I.4 Applications des couches minces

I.4.1 Les Cellules solaires

Les cellules solaires sont des systèmes constitués de matériaux semi-conducteurs qui possèdent la faculté de transformer l'énergie solaire en énergie électrique. Cette transformation est due à l'effet photovoltaïque du matériau utilisé qui permet de capter l'énergie des photons reçus pour libérer des porteurs de charge de la bande de valence à la bande de conduction.

Actuellement, la plupart des cellules solaires sont réalisées à partir de silicium. Dans cette application, l'oxyde de zinc peut servir d'électrode transparente sur la couche supérieure "front contact" pour permettre le passage du courant électrique à travers le composant tout en laissant passer la lumière.

Le ZnS peut faire apparaître une surface plus ou moins rugueuse. La rugosité est un élément important pour la réalisation de cellules solaires. En effet plus la surface de la cellule est rugueuse, plus la lumière peut se diffuser dans le matériau. Ceci a pour conséquence d'allonger le parcours des photons et d'augmenter les chances d'absorber la lumière pour libérer des porteurs de charge. La rugosité de ZnS dépend de ses paramètres de dépôt et il est dans ce cas important de les contrôler [13]. La structure de base d'une telle cellule est donnée par la figure I.5.

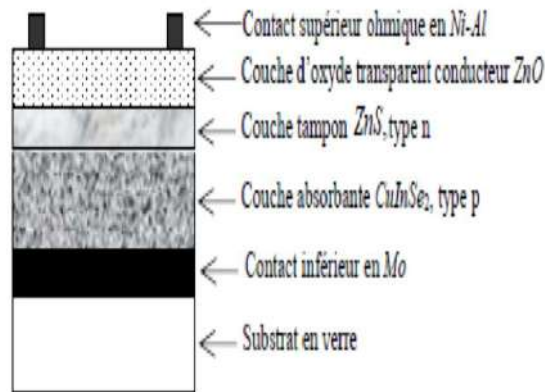


Figure I.5 : Schéma simplifié d'une photopile en couches minces de type CIGS et couche tampon entre la couche absorbante et la couche d'oxyde transparent conducteur (OTC).

I.4.2 Les Diodes électroluminescentes

A l'inverse de la cellule solaire, le principe de la diode électroluminescente (LED) consiste à convertir l'énergie électrique en énergie lumineuse. Comme le nitrure de gallium et grâce à sa large bande interdite (3,67 eV), le sulfure de zinc trouve également sa place dans la réalisation de diodes électroluminescentes émettant en particulier dans le bleu. Ces deux matériaux ont des propriétés similaires, mais le ZnS a quelques avantages par rapport au GaN. On peut citer par exemple sa grande énergie de liaison de l'exciton (60 meV contre 21 meV pour le GaN), lui conférant potentiellement de bonnes capacités d'émission lumineuse à température ambiante. Cependant, contrairement au GaN, le ZnS présente des difficultés pour la réalisation de couches stables de type *p*, qui sont nécessaires à la réalisation des LED. Ainsi les études portent actuellement sur des hétéro structures ZnS/GaN pour profiter des avantages du ZnS et du GaN. [13].

I.4.3 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 [14].

I.4.4 Photo catalyseurs

La photo catalyse est utilisée en général pour la purification de l'air et le traitement de l'eau. Elle est aussi utilisée dans la décoloration d'effluents aqueux colorés (industries textiles), l'élimination des odeurs et le revêtement autonettoyant de surfaces (verre, métaux, bétons, ciments).

La photo catalyse repose sur un processus électronique qui se produit à la surface d'un catalyseur. Son principe inclut trois étapes :

- i) Production de paires-électron lacune positive. Lorsque la photo catalyseur est soumis à un rayonnement de photons d'énergie au moins égale à celle de la bande interdite, un électron peut passer de la bande de valence à une orbitale vacante de la bande de conduction. Il y a alors la création d'un trou dans la bande de valence et la libération d'un électron dans la bande de conduction.
- ii) Séparation des électrons et des lacunes. La durée de vie des pairs électrons lacunes est courte et leur recombinaison s'accompagne d'un dégagement de chaleur. Pour que la photo catalyse soit efficace, il faut que la recombinaison soit évitée. Ceci est rendu possible par le transfert et le piégeage des charges libres vers des niveaux d'énergie intermédiaires.
- iii) Réactions d'oxydation et de réduction. Les charges créées migrent à la surface du catalyseur et réagissent avec des substances adsorbées susceptibles d'accepter ou de donner des électrons. Ces sont les réactions d'oxydation ou de réduction qui sont intéressantes pour la dépollution.

La photo catalyseur est au cœur du processus. Plusieurs semi-conducteurs ont une largeur de la bande interdite suffisante pour permettre la photo catalyse comme par exemple TiO_2 , ZnO , ZnS et SnO_2 [15].

I.5 Etapes de formation et croissance d'une couche mince

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

- La production des espèces ioniques, moléculaires, atomiques appropriées.
- Le transport de ces espèces vers le substrat.
- La condensation sur ce même substrat se fait soit directement soit par l'intermédiaire d'une réaction chimique ou électrochimique afin de former le dépôt solide, cet étape passe souvent trois phases : la nucléation, la coalescence puis la croissance[12].

I.5.1 La nucléation

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

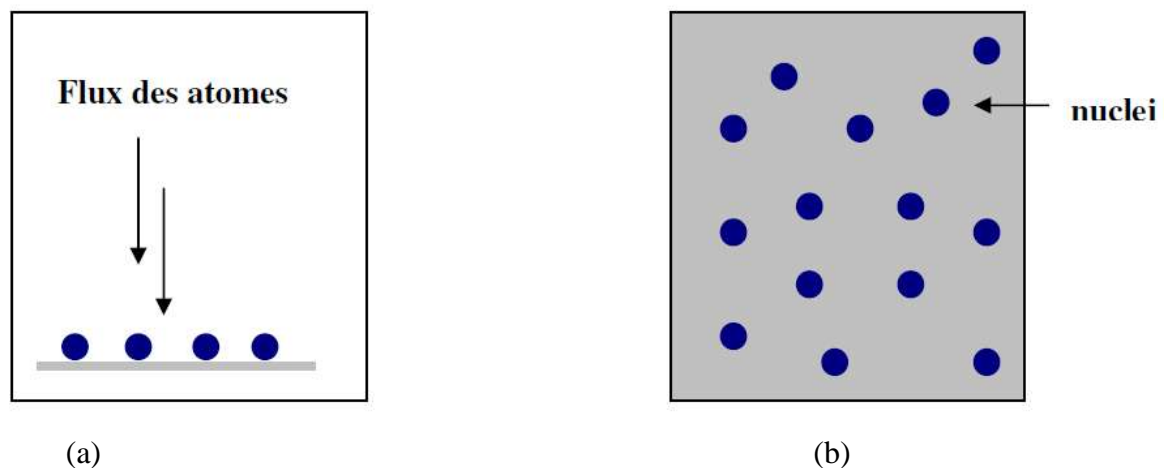


Figure I.6: Schéma de la nucléation des couches minces. (a) l'arrivée des atomes sur un substrat (b) la morphologie du substrat [15].

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 en équilibre avec le substrat et se déplacent sur toute la surface de celui-ci. Dans cet état, elles interagissent entre elles et forment ce que l'on appelle de "clusters". Ces "clusters" appelés également nuclei, sont instables et tendent à se désorber. Sous certaines conditions de dépôt, ils entrent en collision avec d'autres espèces adsorbées et commencent à croître. Après avoir atteint une taille critique, ces clusters deviennent thermodynamiquement stables et la barrière de nucléation est franchie [16].

I.5.2 La coalescence

Le mécanisme de la coalescence est indiqué en bas de la figure I.7 (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 [17].

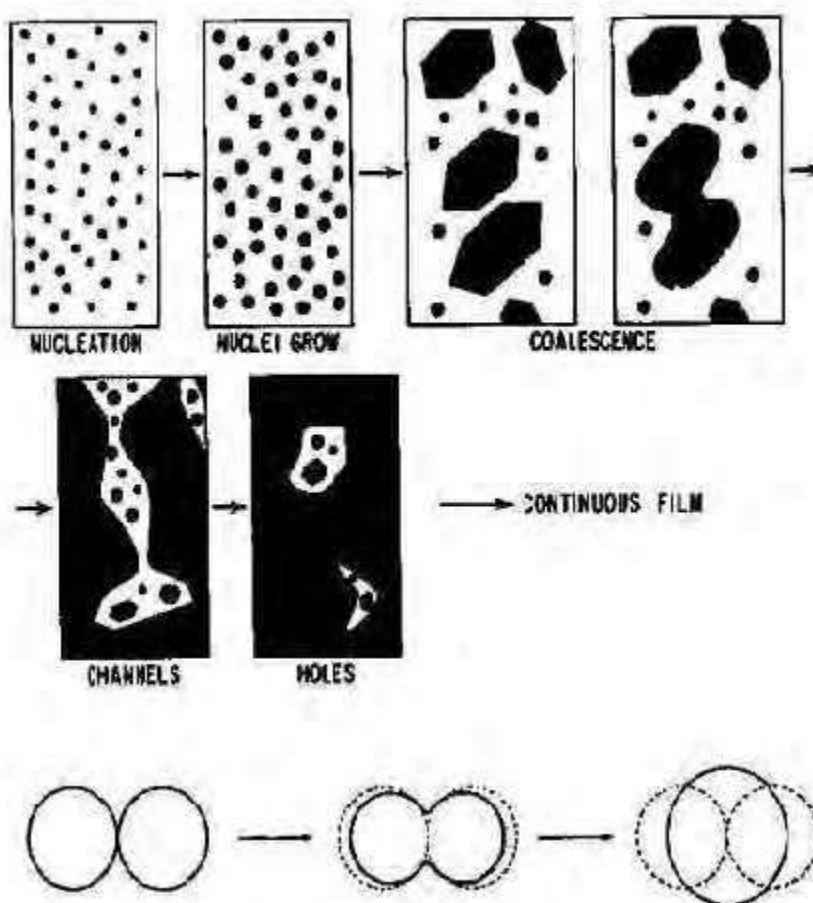


Figure I.7: Les étapes ultérieures de la croissance [16].

I.5.3 La croissance

Dans la dernière étape les îlots commencent par se regrouper pour former des agglomérats on réduisant la surface du substrat en d'autre 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 surface des espèces adsorbée 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 [18].

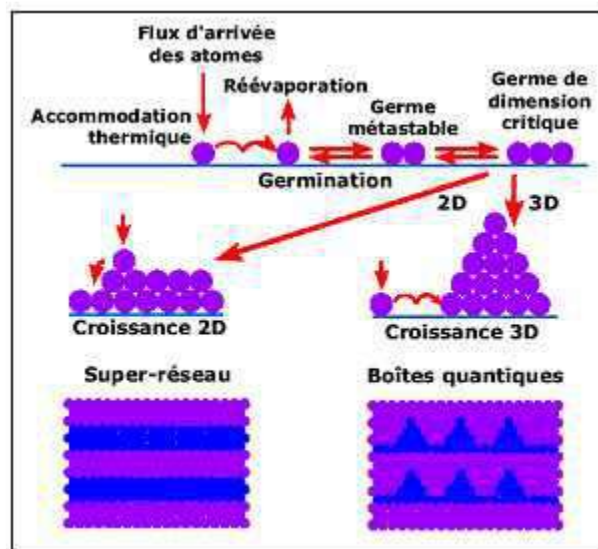


Figure I.8 : Les différentes étapes de croissance d'une couche mince [17].

Référence

- [1] Daoudi, K. (2002). *Élaboration et caractérisation de films minces d'oxyde d'indium dopé à l'étain obtenus par voie Sol-Gel. Potentialité Pour La Réalisation D'électrodes Sur Silicium Poreux*, thèse doctorat, Claude Bernard University–Lyon, 1.
- [2] Bott, A. W. (1998). *Electrochemistry of semi-conductors*. *Curent Séparations*, 17, 87-92.
- [3] Brett, C., Brett, M. O., Brett, A. M. C. M., & Brett, A. M. O. (1993). *Electrochemistry: principles, methods, and applications* (No. 544.6 BRE).
- [4] djelloul Abdelkader. *Élaboration et caractérisation d'une couche tampon ZnS pour les applications cellules solaire* (2011). mémoire de magister.
- [5] Larbah Youssef. *Élaboration et caractérisation des couches minces conductrices et transparentes pour les cellules solaire de type TOC/ZnS/CiS*. Mémoire de magister. Université d'Oran (2011).
- [6] Lilia Baghriche. *Élaboration et caractérisation des couches minces D'oxyde de zinc et sulfure de zinc préparé par spray ultrasonique*. Thèse de doctorat. Université Constantine (2015).
- [7] X.D. Gao, X.M. Li, W.D. Yu, *Thin Solid Films* 43 (2004) 468.
- [8] F. Gode, C. Gumus, M. Zora *Journal of Crystal Growth* 299 (2007) 136–141.
- [9] R. G. Kaufman and P. Dowbor, *Mechanism of formation of ohmic contacts to ZnSe, ZnS, and crystals mixed ZnS(x) Se (1-x)*, *J. Appl. Phys.* 10 (1974) 4487-4490.
- [10] Jurgen R. Meyer-Arendt, 'Introduction to classical and Mdernoptics', Fourth Edition, published by Prentice-Hall, Inc (1995).
- [11] Saâd Rahmane. *Élaboration et caractérisation de couches mincespar spray pyrolyse et pulvérisation magnétron*. Mémoire de doctorat. Université Mohamed kheider - Biskra (2008).
- [12] Daranfad Ouarda. *Élaboration et caractérisation des couches minces de sulfure de zinc préparées par spray ultrasonique*. Mémoire de magister. Université Mentouri- Constantine.
- [13]Likikt Hichem. *Élaboration et caractérisation des films ZnS par bain chimique* Mémoire de doctorat. (2016).
- [14] A. Bouhalouane, « *Elaboration et caractérisation de couches minces piézoélectrique d'oxyde de zinc obtenue par pulvérisation cathodique pour les applications SAW* », mémoire de magister, université des sciences et de la technologie d'Oran (2003).

- [15] Kumaresan, S., Vallalperuman, K., Sathishkumar, S., Karthik, M., & SivaKarthik, P. (2017). Synthesis and systematic investigations of Al and Cu-doped ZnO nanoparticles and its structural, optical and photo-catalytic properties. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 1-7.
- [16] Habiba Benama. 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 .Mémoire de magister (2013).
- [17] Noua Bouhssira. Élaboration des films minces d'oxyde de zinc par évaporation et par pulvérisation magnétron et étude de leurs propriétés. Thèse de doctorat. Université Constantine (2013).
- [18] Mr. Hafri Salim. Étude de la croissance des nanostructures de ZnO déposées par la technique spray ultrasonique. Mémoire de magister en physique .Université d'Oran (2015).

Chapitre II

Dispositif Et Techniques Excrémenteux

II.1 La technique de spray pyrolyse

II.1.1 Montage Utilisé

Il s'agit d'un banc expérimental, réalisé au laboratoire de l'université de OUARGLA un banc de dépôt de couches minces par pulvérisation pyrolytique « spray pyrolyse ». Ce dernier est constitué à partir de dispositifs simple. La figure suivante montre le système de dépôt de couches minces de ZnS par spray pyrolyse.

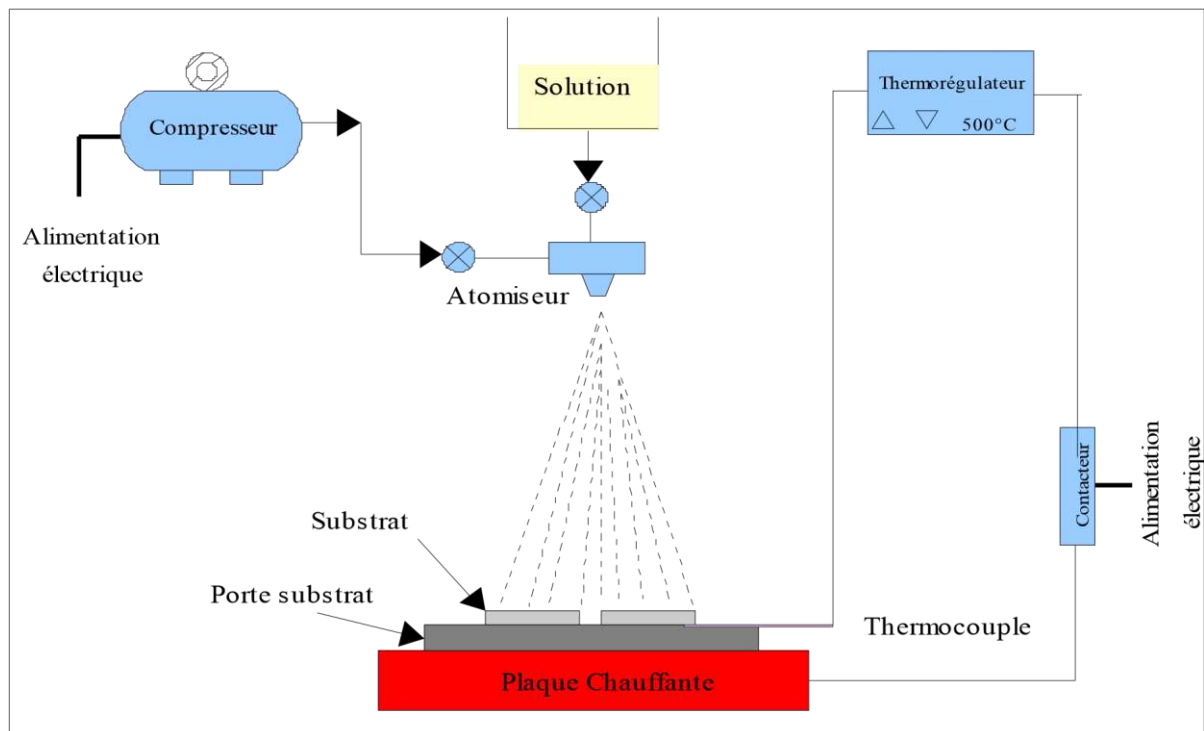


Figure II.1 : Montage expérimental du système de spray pyrolyse.

II.1.2 Élément du montage

- Un compresseur qui permet de comprimer le gaz porteur
- Un atomiseur ou un nébuliseur (bec), qui, sous l'effet de la pression, permet de transformer la solution de départ en jet de gouttelettes très fines
- Une porte substrat qui est formé par une plaque chauffante (résistance électrique) dont la température peut être réglée à l'aide d'un thermorégulateur et un thermocouple
- Substrat sous les couches sont déposées
- Plaque chauffante est un appareil de laboratoire portable qui sert de source de chaleur pour chauffer divers objets.

II.2 Procédure expérimentale

II.2.1 Choix du substrat de dépôt

Nous mettrons en œuvre des couches de sulfure de zinc sur les substrats de verre rectangulaire et des substrats en ITO (indium Tin Oxide : est constituée de l'oxyde d'étain (SnO_2) et l'oxyde d'indium (In_2O_3) de type n). Le verre a été choisi pour être épais pour les raisons suivantes :

- La caractérisation optique de nos films
- Bonne dilatation thermique
- Pour des raisons économiques
- D'un autre côté, nous avons utilisé ITO Parce que est l'un des conducteurs transparents les plus utilisés en raison de la conductivité électrique et de la transparence optique

II.2.2 Préparation des substrats

Pour la bonne préparation de nos couches minces on ne doit pas inclure les défauts ou la saleté de nos substrats pour une bonne adhérence des dépôts, pour cela il est nécessaire de suivre les étapes de nettoyage suivantes :

- Nettoyage avec l'acide nitrique (HNO_3), pendant 03 minutes pour éliminer toutes traces susceptibles d'affecter nos dépôts, suivi rinçage à l'eau distillée.
- Nettoyage avec l'acétone pendant 10 minutes, suivies d'un rinçage avec l'eau distillée.
- Nettoyage avec l'éthanol pendant 10 minutes, suivies d'un rinçage avec l'eau distillée. Ces deux dernières pour éliminer les traces de graisse et d'impuretés collées à la surface du substrat.
- En fin, un séchage comme dernière étape.

II.2.3 Préparation des solutions

La solution utilisée pour la déposition de ZnS contient de chlorure de zinc 0,1 M (ZnCl_2 Flucka, purté > 98,5%) comme précurseur de Zinc et de Thiocarbamide ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$, Biochem, pureté > 99%) comme précurseur du Souffre. Le volume utilisé pour la préparation de chaque solution est 20 ml.

Dans notre travail, nous avons utilisé 4 différents types de solutions en termes de solvants :

- Eau (H_2O)
- Méthanol (CH_3OH)
- Ethanol (C_2H_6O)
- Butanol ($C_4H_{10}O$)

Pour préparer la solution, on fait Dissoudre la masse nécessaire de poudre dans le volume requis avec chauffage et agitation magnétique et présente dans chaque solution. A la fin, nous obtenons une solution homogène prête à l'emploi

II.2.4 Procédure de dépôt

Le procédé de dépôt est effectué après préparation des substrats et de la solution selon les étapes suivantes :

- On place le porte substrat au-dessus d'une résistance dont l'alimentation est reliée à un régulateur de température, le porte substrat est chauffé à partir de la température ambiante progressivement jusqu'à la température choisi pour le dépôt pour éviter le choc thermique des substrats
- Nous injectons 5 ml de solution à chaque fois, puis nous en ajoutons 5 ml, car la capacité de l'appareil est faible.
- Des gouttes très fines sont pulvérisées sur le substrat chauffé (entre 250et350 °C). Ceci permet l'activation de l'interaction chimique entre les composés, les solvants s'évaporent du fait de la réaction de réaction thermique des deux composés formant la couche mince.
- À la fin de la précipitation, les substrats réfrigérés sont laissés au-dessus de la sortie du substrat jusqu'à la température ambiante, puis nos échantillons sont récupérés.

II.3Techniques de caractérisation

II.3.1Voltamètre cyclique

Le voltamètre cyclique est une méthode électrochimique, plus communément appelée voltampérométrie cyclique (CV), est une des méthodes électrochimiques les plus efficaces pour caractériser les réactions de transfert de charge. Elle consiste à imposer une rampe

linéaire en potentiel avec une vitesse de balayage positive ou négative, et à enregistrer l'intensité du courant. Le montage généralement utilisé est montage à trois électrodes.

Le balayage des potentiel s'effectué de façon cyclique a vitesse cte, après avoir balayé vers les potentiels anodiques et réaliser une oxydation, on inverse le sens de variation du potentiel pour effectuer une exploitation vers les potentiels cathodiques.

La figure II.3 représente(a) une courbe typique de processus réversible (système. Rapide) observés par voltamètre cyclique ainsi (b) la rampe linéaire en de potentiel imposé.[1]

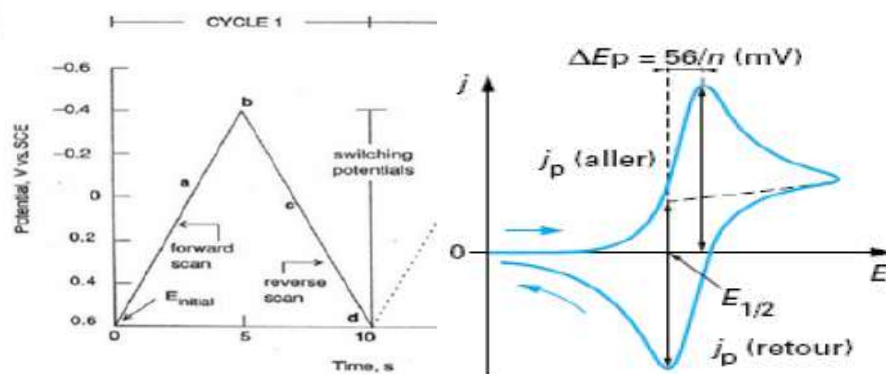


Figure II.2 : a) représente un courbe typique d'un voltamogramme.
b) la rampe linéaire en potentiel imposé (signale électrique symétrique -dents de scie-)

a)Principe de fonctionnement

Le potentiel de l'électrode de travail est imposé ou mesuré par rapport à une électrode de référence. L'électrode de travail est généralement inattaquable chimiquement et électrochimiquement. Les espèces électrochimiquement actives contenues dans la solution peuvent être oxydées ou réduites à la surface de l'électrode. Si une réaction redox se passe à la surface de l'électrode de travail, un courant circule entre la solution et l'électrode. Pour l'électrode de travail à un potentiel constant, il faut éviter de faire passer un courant par l'électrode de référence. Ceci nécessite donc une troisième électrode appelé électrode auxiliaire (ou contre électrode). Le courant circule alors entre l'électrode de travail et l'électrode auxiliaire, le potentiel est imposé/mesuré entre l'électrode de travail et l'électrode de référence. Le potentiostat permet de contrôler automatiquement le potentiel de l'électrode de travail, même sous courant : voltampérogrammes.

b)-Conditions d'élaboration

L'étude électrochimique a été réalisée au laboratoire d'Electrochimie de l'université Kasdi Marbah de Ouargla, à l'aide d'un potentiostat/galvanostat Voltalab PGZ301 piloté par un ordinateur (voltmaster 4.2). En utilisant le montage à trois électrodes présentées sur la figure II.3

c)Montage classique à trois électrodes

Dans toutes les expériences on a utilisé le montage à trois électrodes : une électrode de référence, une électrode auxiliaire et une électrode de travail (substrat).

La cellule électrochimique est constituée d'une cellule en verre PYREX d'une capacité de 100 ml contenant un électrolyte (nous donnerons la composition plus tard) dans lequel plongent les trois électrodes utilisées (travail, auxiliaire, référence). Cette cellule a été munie d'une double paroi et d'un couvercle en verre à 05 orifices permettant le passage des trois électrodes.

- L'électrode des travail (ET) : nous avons choisi le verre conducteur comme électrode de travail appelée l'ITO (Indium Tin Oxide) avec une surface de 1cm^2 , la face conductrice de cette électrode de travail est constituée de l'oxyde d'étain (SnO_2) et l'oxyde d'indium (In_2O_3) de type n, elle transmet environ 80% de la lumière dans le domaine visible c'est une électrode optiquement transparente.
- L'électrode auxiliaire (contre électrode) : nous avons utilisé une file de platine comme contre électrode. L'électrode de platine (Pt) d'une surface de 0.6 cm^2 , elle assure le passage du courant dans le circuit électrique et sa mesure.
- L'électrode de référence (ECS): toutes les mesures de potentiel sont présent par rapport à l'électrode au calomel saturée en chlorure de potassium (KCl).



Figure II.3 : représentation schématique du dispositif expérimental.

II.3.2 Spectrophotométrie UV/visible

Les techniques spectroscopiques qui reposent sur l'interaction des radiations lumineuses et de la matière dans le domaine s'étendant du proche ultraviolet au très proche infrarouge, domaine qualifié d'UV-visible, utilisent des longueurs d'onde comprise entre 200 nm et 800nm.

Cette partie du spectre solaire a été abondamment étudiée d'un point de vue fondamental. Elle est relativement pauvre en informations concernant les structures des composés, c'est pourquoi elle a été progressivement reléguée au second plan par d'autres méthodes physico-chimiques plus performantes.

Cependant, l'absorbance de la matière dans le proche UV et le visible est exploitée de manière intensive en analyse quantitative, par application de la loi de Beer- Lambert.

Nous avons utilisé un spectrophotomètre UV-VIS de Laboratoire DIRS de l'université d'Ouargla. Les spectres obtenus donnent la variation relative de la transmittance (%) en fonction de la longueur d'onde (nm). Et son principe de fonctionnement est représenté sur la figure (II.4). Le traitement des spectres s'effectue à l'aide du logiciel UVPC.

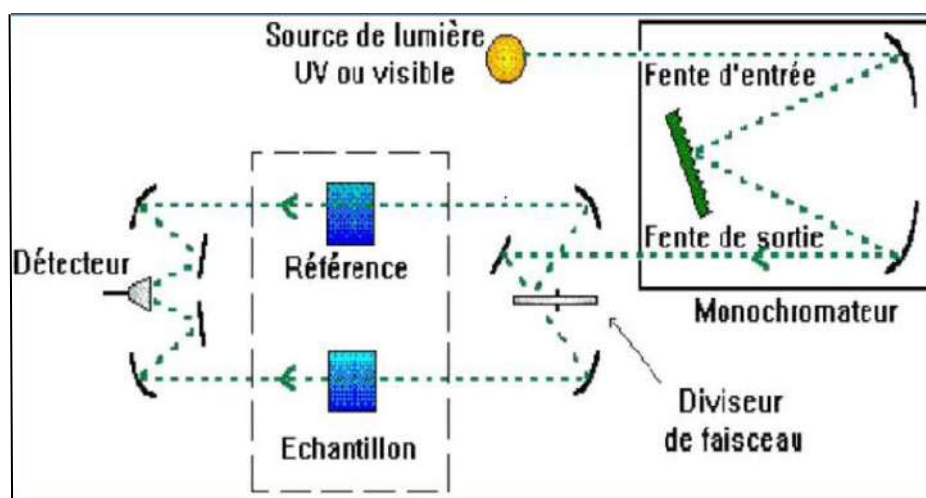


Figure II. 4: Représentation schématique du spectrophotomètre UV-VIS.

Le type de spectre obtenu est en fait l'évolution de la transmittance en fonction de la longueur d'onde. La transmittance (%), est défini comme étant le rapport de l'intensité lumineuse transmise à l'intensité lumineuse incidente.

La transmittance de la couche de ZnS est obtenue par soustraction de la transmittance de la lame de verre vierge (faisceau de référence) de la transmittance de l'échantillon (faisceau de mesure). Pour cela on intercale sur le chemin optique du faisceau de référence une lame de verre vierge, alors que sur le chemin optique du second faisceau on intercale la couche mince de ZnS sur son substrat [2]

II.4 Application des couches minces ZnS en photocatalyse

La photocatalyse est un cas particulier de la catalyse hétérogène. Lorsque ce phénomène prend place, les substances chimiques au contact d'un semi-conducteur sont modifiées sous l'action d'une irradiation lumineuse. [3]

La photocatalyse consiste en l'accélération d'une réaction chimique grâce à l'absorption de photons par un semi-conducteur. Comme toutes réactions de catalyse hétérogène, les réactions photocatalytiques peuvent être décomposées en cinq étapes :

- Transfert des molécules de la phase liquide vers la surface à travers la couche limite.
- Adsorption en surface de photocatalyseur.
- Réaction de la molécule adsorbée.
- Désorption des produits de réaction.
- Transfert de produit de la couche limite vers la solution.

Globalement une réaction photocatalytiques peut être décrite comme réaction d'oxydoréduction catalysée par un matériau semi-conducteur excité, à la surface duquel sont adsorbés les réactifs.

Le polluant choisi pour cette procédée est le bleu de méthylène ($C_{16}H_{18}ClNS$) ou chlorure de méthylthionium dont la formule est donnée sur la figure II.5 [4]

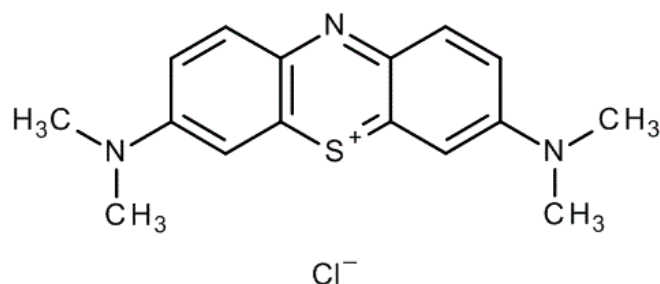


Figure II.5 : Formule chimique du bleu de méthylène

C'est une dérive de phénothiazine, et est un colorant cationique, il existe comme une poudre vert foncé, il existe sous plusieurs formes hydratées : monohydraté, dihydraté, trihydraté et pentahydraté, le plus courant c'est le trihydraté. Il est couramment utilisé comme modèle de contaminant organique en raison de sa structure moléculaire stable. Dans la réaction de réduction, le BM se transforme en leuco méthylène incolore, due à la perte du double libre de l'azote et introduction d'un atome d'hydrogène. [5]

Il est également largement utilisé comme molécule modèle de polluant car même si c'est une molécule peu dangereuse du point de vue environnemental, il présente une réactivité assez similaire aux polluants aromatiques du fait de sa structure. De plus, sa cinétique de dégradation est facile à suivre par spectroscopie UV-visible du fait de sa coloration bleue intenses, ce qui nous permet de suivre la dégradation selon la décoloration de la solution. [4]

Dans notre travail, les activités photocatalytiques ont été mesurées à température ambiante en utilisant une solution aqueuse de bleu de méthylène en tant que polluant organique. Des films de ZnS (03 substrats) de même taille (4 cm^2) ont été plongés dans la solution de bleu de méthylène. Avant la mesure, la solution avec les couches de ZnS à été placée dans l'obscurité pendant 30 min pour atteindre l'équilibre d'adsorption / désorption. Ensuite, il a été irradié par une lampe Xe (350 W, 400-780 nm).

Références

- [1] BECHKI .K, étude du comportement électrochimique de 1-(ferrocenyl) éthanol et nitrophenyle ferrocenes. Mémoire de magister en chimie. Université Ouargla.
- [2]BENAMRA .H, 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. Mémoire de magister en physique. (2013).
- [3] Thomas Marting. Revêtements photocatalytiques pour matériaux de construction : formulation, évaluation de l'efficacité et écotoxicité thèse doctorat en génie civil. (2012).
- [4]CHAGUTNI .S, Diplôme de doctorat. Etude photocatalytiques et photoélectrochimique des nanofibres de TiO₂ supportées sur des plaques de titane et sensibilisées par des nanoparticules de ZnS et de CdS. (2014).
- [5]SAIDI.F. Elimination du Bleu de Méthylène par des Procédés d'Oxydation Avancée. Mémoire de magister en chimie. (2013).

Chapitre III

Résultat Et Discussion

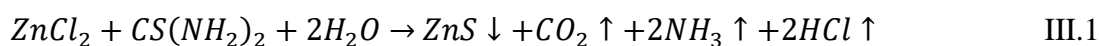
III.1. INTRODUCTION

Nous avons consacré ce chapitre à présenter et expliquer les résultats de nos travaux sur la caractérisation des couches minces de sulfure de zinc par méthode de spray pyrolyse en étudiant l'effet de la température et du type de solvant sur et les caractéristiques optiques et électriques des couches de ZnS.

III.2. Elaboration de ZnS

Dans cette étude des couches minces de sulfure de zinc (ZnS) déposées sur substrat en verre par la technique de spray pyrolyse. Les couches de ZnS ont été déposées en utilisant des différents solvants en présence du chlorure de zinc ($ZnCl_2$) comme source de zinc, et la thiourea (CH_4N_2S) comme source de soufre.

La réaction chimique de formation de ZnS et la suivante :



La chaleur joue un rôle catalytique dans la réaction des réacteurs les uns aux autres Dans notre travail, nous formons des couches solides de ZnS car plusieurs éléments s'évaporent sous la forme de gaz tels que (CO_2 et NH_3, HCl, \dots).

III.3. Effet de température

Dans cette étude, une série d'échantillons ont été effectuées. Cette série étudiée l'influence de la température du substrat sur les propriétés optiques et électriques des couches de ZnS. D'une part, la température du substrat est variée entre 250 et 350 °C, et d'autre part on fixe les autres paramètres de dépôt. Les caractérisations optiques ont été basées sur la spectroscopie de transmission dans l'UV visible et son exploitation pour le calcul du gap optique.

III.3.1 Effet de la température sur la transmittance

Pour suivre l'effet de la température sur la transmission des couches minces, nous avons réalisé des dépôts à des différentes températures. Les spectres obtenus représentent l'évolution de la transmittance en fonction de la longueur d'onde. La transmittance ($T\%$), est défini comme étant le rapport de l'intensité lumineuse transmise (I) à l'intensité lumineuse incidente (I_0) [1,2].

La figure III.1 montre l'effet de la température du substrat sur l'évolution de la transmission des couches de ZnS relevés dans l'intervalle de longueur d'onde 200-800 nm. L'allure générale des spectres se ressemble et ils sont composés de deux régions.

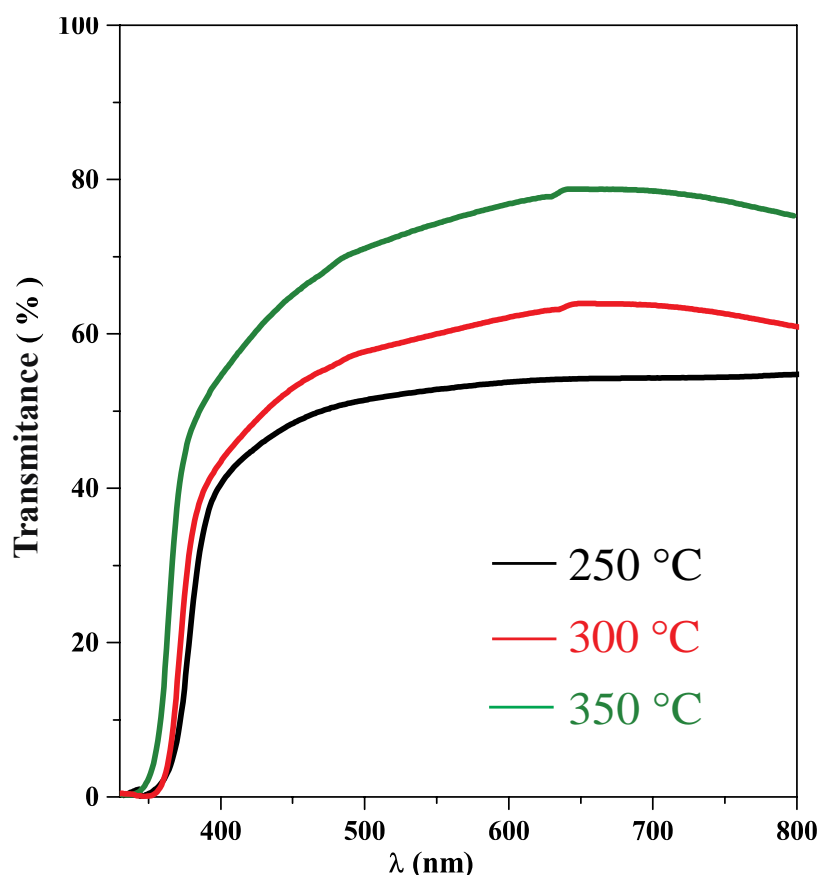


Figure III.1 : La variation de la transmittance en fonction de la longueur d'onde à de différentes températures du substrat.

Nous pouvons distinguer que le maximum de la transmittance est situé dans la gamme du visible qui varie entre 50% jusqu'à 80%. On remarque que la transparence des films augmente en fonction de l'augmentation de la température du substrat, à cause du fait que lorsqu'on augmente la température du substrat la réaction chimique pour former le ZnS sera complète donc plusieurs éléments volatiles sont éliminés. Par conséquent, les couches obtenues à haute température sont plus stœchiométriques. Le meilleur résultat est obtenu pour le dépôt préparé à 350°C avec une transmittance de 75%. Ceci suggère que cette température est optimale pour obtenir des films ZnS transparents, uniformes et stœchiométriques.

Pour des longueurs d'ondes inférieures à 400nm, nous observons une augmentation brusque de la transmittance (surtout l'échantillon réalisé à 350°C). Ce domaine correspond à l'absorption fondamentale des semi-conducteurs ZnS.

III.2.2 Détermination de l'énergie de gap

Dans le domaine de forte absorption pour un gap direct telle que celui du ZnS, α s'exprime en fonction du gap (E_g) selon l'équation de Tauc's suivante [3] :

$$a(h\nu) = A(h\nu - E_g)^{\frac{1}{2}} \quad \text{III.2}$$

Sachant que

$$h\nu = \frac{hc}{\lambda} = \frac{12400}{\lambda} \quad \text{III.3}$$

En traçant $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$, on peut déterminer par extrapolation jusqu'à $(\alpha h\nu)^2 = 0$ et on obtient la valeur de E_g . [3]

Les courbes de transmittance ont été utilisées pour calculer l'énergie du gap de ZnS. Pour cela nous avons utilisé l'équation précédemment citée où α s'exprime en fonction du gap (E_g).

La courbe $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie ($h\nu$) est portée sur la figure III.2. Les énergies de gap déterminées sont les valeurs de 3,04, 3,16 et 3,28 eV pour 250, 300 et 350°C, respectivement. Ces résultats étaient prévisibles, l'augmentation de la température fait augmenter la transmittance, par conséquent l' E_g augmenté. La valeur optimale pour nos échantillons est égale à 3,28 eV.

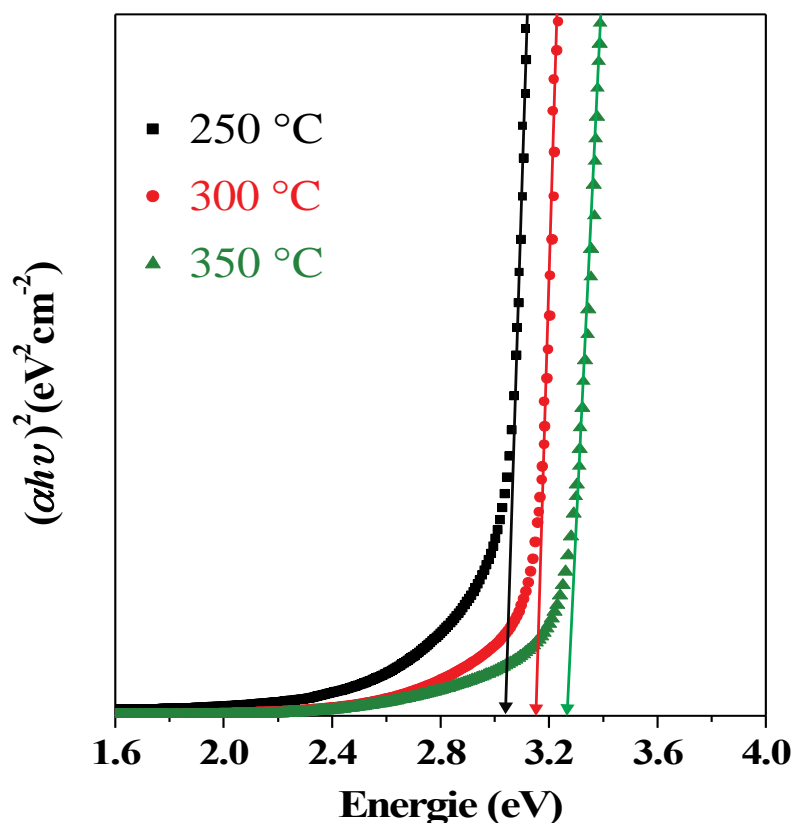


Figure III.2 : Courbes de Tauc $(\alpha hv)^2$ en fonction de l'énergie (hv) obtenus à partir des courbes de transmittance.

La tableau III.1 montre l'évolution du gap optique pour différentes températures du substrat préparées avec H₂O comme solvant. Avec l'augmentation de la température du substrat, le gap augmente quelque soit la nature de la solution.

Tableau III.1 : Energie de gap et transmittance des couches ZnS obtenus à différentes températures.

Température (°C)	T(%)	Gap (ev)
250	50	3,04
300	60	3,16
350	75	3,28

III.4.Effets de solvant

Dans cette étude, nous avons étudié l'influence de la nature du solvant sur les propriétés fondamentales de la couche ZnS. Quatre type de solvant à savoir l'eau distillée, méthanol, éthanol, butanol ont été utilisés. La température de substrat dans la suite du travail est fixée à 350°C.

III.4.1 Effet de solvant sur la transmittance

Les figures (III.3) représentent la variation de la transmittance en fonction de la longueur d'onde à la température 350 °C des films préparés avec les quatre solvants.

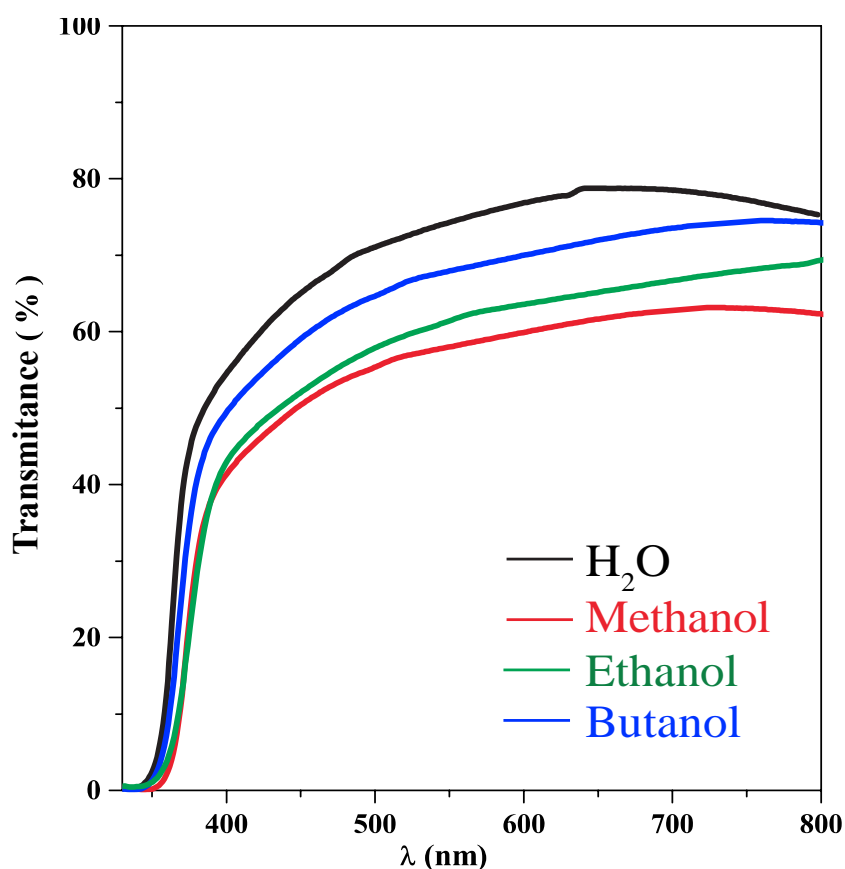


Figure III.3 : Spectres de transmittance des couches de ZnS obtenues avec des différents solvants.

Les mesures de la transmittance ont été portés dans la gamme des longueurs d'onde 300-800nm, dans une région de forte transparence située entre 400-800nm, les films déposés avec de l'eau distillée sont plus transparents que ceux préparés avec butanol, éthanol, et méthanol qui donnent des transmissions de l'ordre 75, 73, 70, et 60% respectivement. En effet, les films

préparés avec l'eau distillée sont les plus transparents relativement aux autres films préparés à partir des alcools. Ces différences sont dues à la différence dans les énergies de décomposition dans chaque solution. D'autre part nous avons remarqué que les films présentent pratiquement le même seuil d'absorption quelque soit la solution de départ ce seuil est situé entre 350 et 400 nm.

III.4.2 Détermination de l'énergie de gap

Les figures (III.4), présentent la variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie du photon incident ($h\nu$) des films préparés par les quatre solvants.

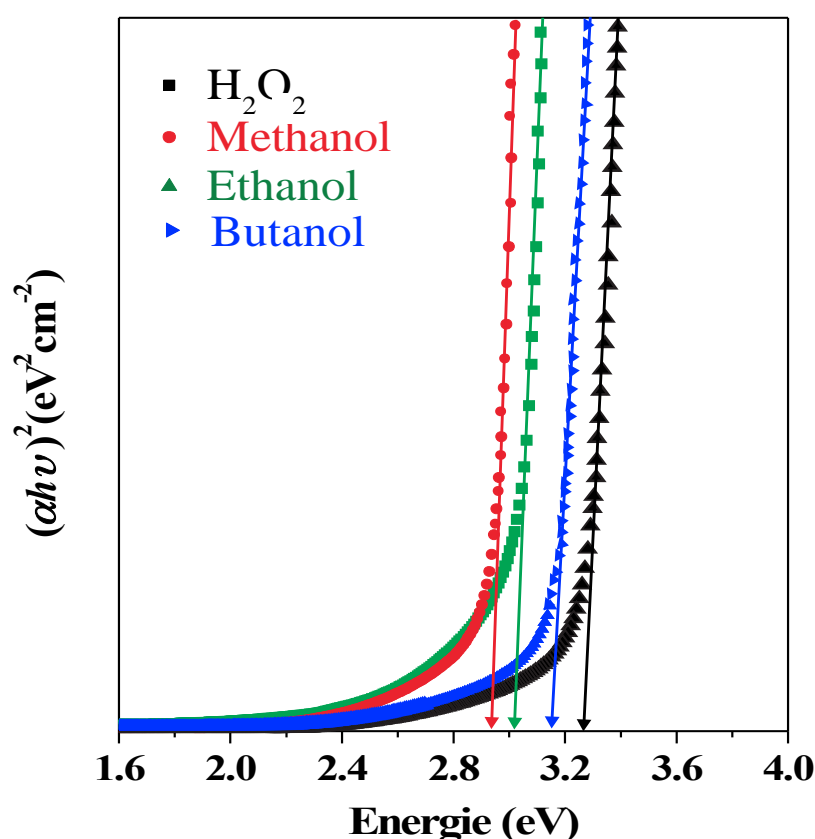


Figure III.4 : Courbes de Tauc $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie ($h\nu$) obtenus à partir des courbes de transmittance.

L'extrapolation de la partie linéaire de ces courbes nous permet de déterminer l'énergie du gap (E_g), elle est de l'ordre 3,28, 2,95, 3,01, et 3,15 eV pour le l'eau distillée, méthanol, éthanol et butanol respectivement. Le résultat obtenu nous permet de conclure que l'énergie de gap varie avec la nature du solvant. Ce résultat est la conséquence des films mais sur tout de l'existence des impuretés, ce qui explique l'élargissement du gap optique des couches déposées avec l'eau distillée par comparaison au film déposé avec l'autre.

Sur le tableau III.2, nous avons rapporté la variation du gap optique des films ZnS élaborés à partir des différentes solutions de départ.

Tableau III.2 : Energie de gap et transmittance des couches de ZnS obtenues avec des différents solvants.

Solvant	Gap (ev)
H ₂ O	3.28
Méthanol	2.95
Ethanol	3.01
Butanol	3.15

III.3.3 Caractérisation électrochimique

Dans cette partie nous allons étudier le comportement électrochimique des électrodes de ZnS préparé avec les différents solvants sur ITO (Oxyde d'indium-étain). L'ensemble des expérimentations ont été réalisées dans une cellule électrochimique classique en prenant l'électrode de travail et la contre électrode en platine avec une surface de 1 cm² et l'électrode de référence en ECS. Les essais préliminaires que nous avons effectués nous ont permis de déterminer les meilleurs paramètres par le tracé des voltampérogrammes.

La figure III.5 montre des voltampérogrammes cycliques enregistrés sur nos électrodes ITO/ZnS dans un bain électrolytique (KCl 0,1 M). Les voltampérogrammes se caractérisent par des courants cathodiques relativement faibles. Durant le balayage aller, un palier se manifeste vers -0,8 V/ECS qui peut être attribué à la réduction de l'hydrogène (dégagement d'hydrogène) dans la solution électrolytique selon la réaction suivante :



Pendant le balayage retour, seul un courant capacitif traverse l'électrode travail. Dans l'intervalle de potentiel exploré l'ITO/ZnS montre une grande stabilité électrochimique.

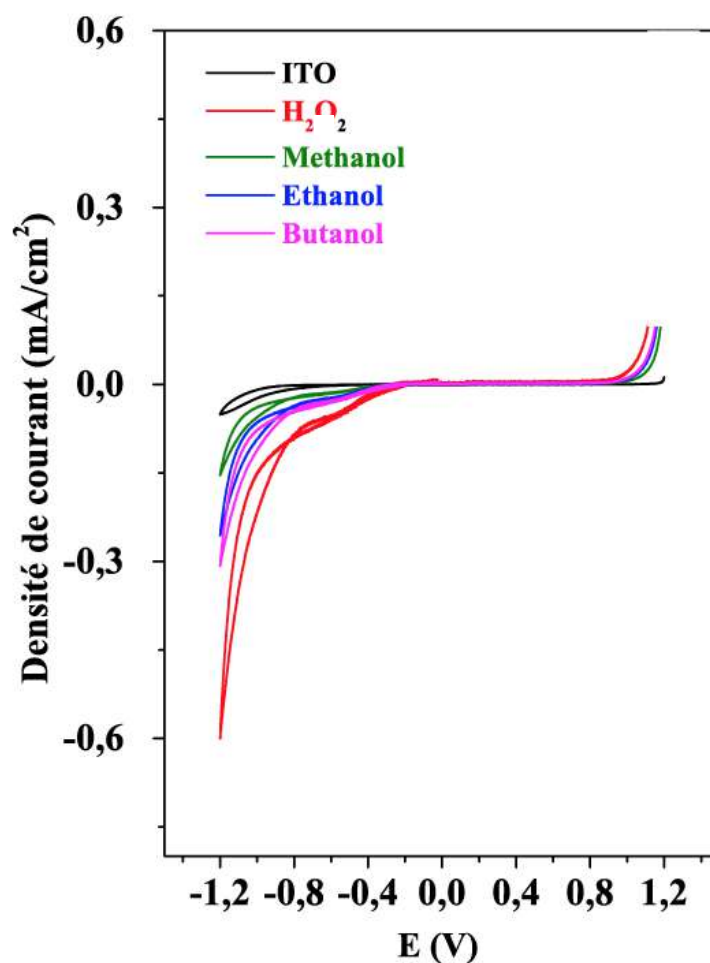


Figure III.5 : Courbes de voltampérogrammes $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie $(h\nu)$ obtenus à partir des courbes de transmittance.

Lors du balayage aller, les voltampérogrammes obtenus présentent une même allure analogue à celle obtenue auparavant. Ainsi, nous pouvons constater sur la figure III.5 que la densité de courant cathodique change avec le solvant utilisé. D'autre part, une densité de courant maximale est obtenue pour l'électrode préparée avec H₂O comme solvant. Dans ce cas, nous avons opté d'utiliser ces conditions (l'électrode élaborée avec H₂O comme solvant dans 350°C) dans la suite de notre travail.

III.5. Application de ZnS

III.5.1. Photocatalyse

Les couches minces de ZnS sont utilisées dans plusieurs domaines, Nous avons choisi dans notre travail d'utiliser les couches de ZnS dans l'application en photocatalyse pour dégrader le bleu méthylène (BM). Le protocole expérimental de ce travail consiste à évaluer la dégradation de BM sous illumination avec une lampe Xe et en présence des échantillons dans la solution de bleu de méthylène (les échantillons ont été préparés dans laboratoire). Après avoir placé les échantillons dans la solution et les avoir exposés à la lumière pendant 4 jours, les résultats ont été les suivants (figure III.6).

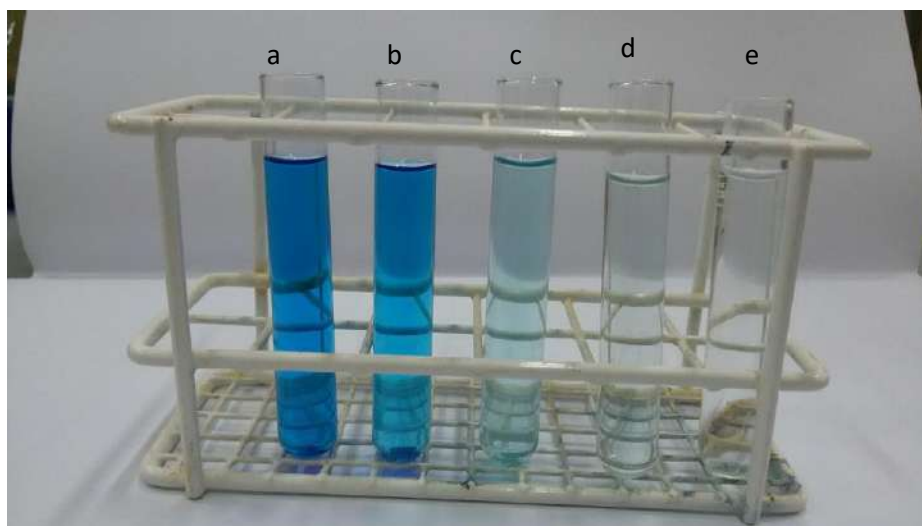


Figure III.6 : Dégradation du bleu de méthylène avec le temps sous illumination en présence de ZnS : **a)** 0, **b)** 14, **c)** 24, **d)** 48 et **e)** 72 heures.

La photocatalyse peut avoir lieu en milieu aqueux, gazeux ou en phase liquide organique pure. Comme toute réaction de catalyse hétérogène, les réactions photocatalytiques peuvent être décomposées en cinq étapes [4] :

1. Transfert des molécules de la phase liquide vers la surface à travers la couche limite ;
2. Adsorption des molécules réactives sur la surface du catalyseur ;
3. Réaction sur la surface de la phase adsorbée ;
4. Désorption des produits de réaction ;
5. Transfert de produits de la réaction de la couche limite vers la solution.

Les réactions photocatalytiques se produisent lors de l'étape 3 quand un catalyseur semi-conducteur (SC) de type oxyde (TiO_2 , ZnO) ou chalcogénure (Cds , ZnS) est illuminé par des photons d'énergie égale ou supérieure à celle de sa bande interdite. Cette excitation photonique implique donc une transition électronique de la bande de valence (BV), à la bande de conduction (BC). Des lacunes électroniques, communément appelées trous (Ou « holes », h^+) et un site de réduction d'électron (e^-) sont ainsi générées dans la bande de valence [5]. Le mécanisme de la photodégradation de BM est illustré dans la figure III.7

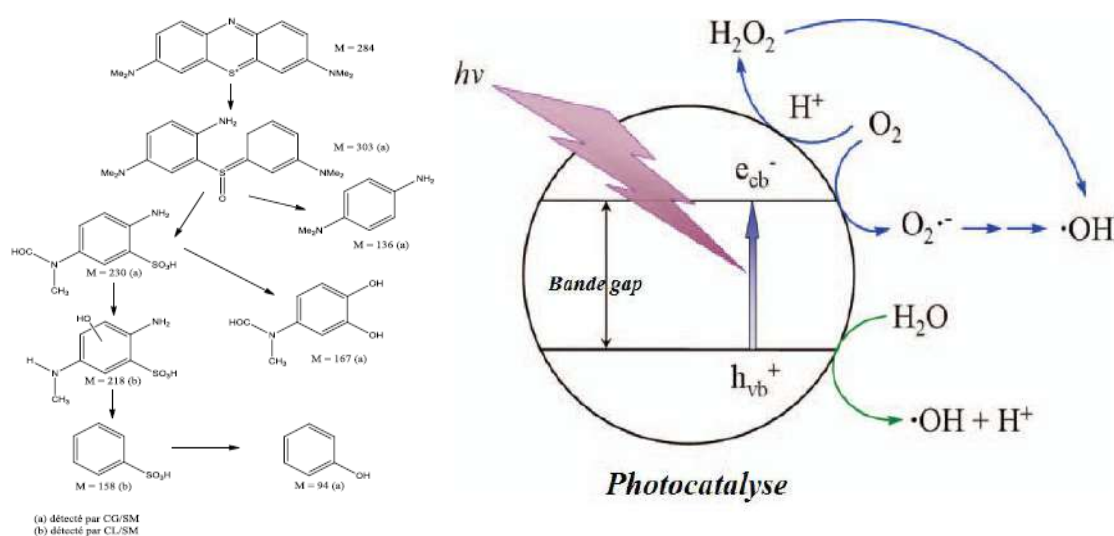


Figure III.7 : principe de la photodégradation.

III.5.2. Etude de l'efficacité

Après l'exposition du bleu de méthylène à photodégradation, Après des intervalles de 24 heures, les échantillons sont analysés.

Pour étudier la photodégradation du bleu de méthylène, nous avons comparé les courbes de l'UV-Vis de bleu de méthylène avant et après la photodégradation. Dans cette partie, nous avons d'abord étudié les propriétés optiques du BM avant l'exposition à la lumière.

A partir de la figure III.8, on remarque l'existence de quatre bandes d'intensité variable et localisés, respectivement à 246 nm, 292 nm, 612 nm et 664 nm, ces deux derniers sont probablement dues aux transitions $n-\pi^*$ de l'azote et du soufre de la structure du bleu de méthylène. A noter aussi, que le bon choix de la dilution et la bonne précision laisse montrer des faibles épaulements entre 350 et 550 nm, dues probablement à la résonance du système conjugué.

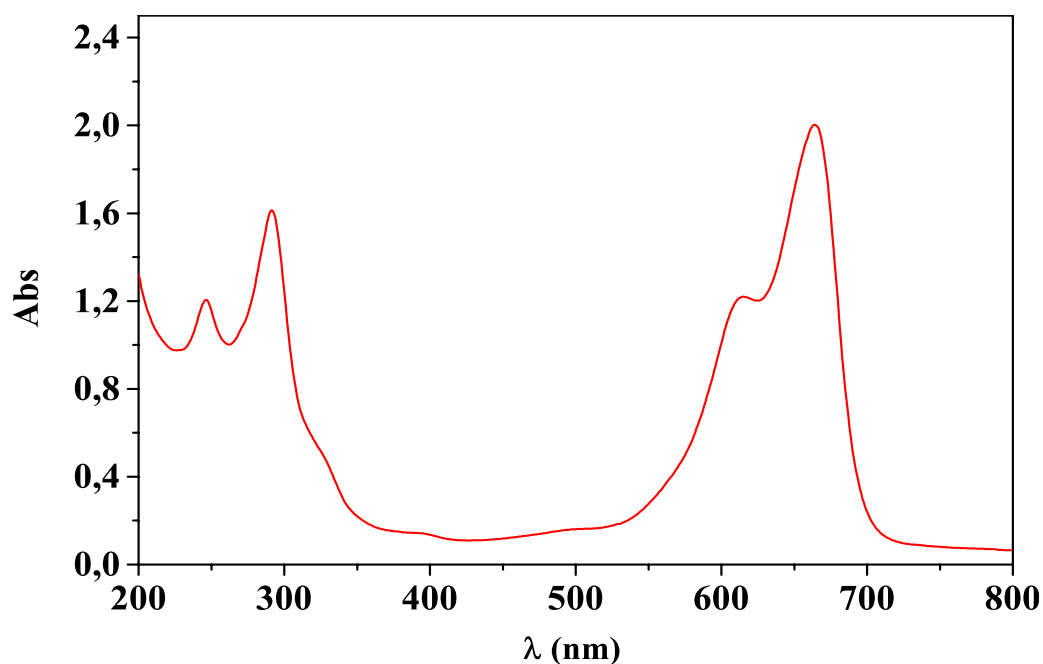


Figure III.8 : Spectres d'absorption du Bleu de Méthylène (BM) avant la photodégradation.

Par la suite, nous nous sommes intéressés à l'intervalle entre 450 et 750 nm et nous avons choisi la valeur maximale 664 nm comme valeur de référence pour la durée de l'étude. Les Spectres d'absorption de bleu de méthylène photodégradée sous lumière visible en fonction du temps en présence de ZnS sont présentés dans la figure III.9.

Tableau III.3 : L'absorption et l'efficacité des couches de ZnS en fonction de temps.

Temps (h)	Abs	Efficacité(%)
0	2.01	0
24	1.38	31
48	0.59	70
72	0.10	95

Les résultats obtenus dans le tableau III.3 et les figures III.10 et III.11 montrent que le rendement de dégradation du bleu de méthylène augmente de 0 à 95% respectivement après 72h d'exposition. En effet, l'augmentation graduelle du temps permet la production d'une quantité plus élevée des électrons nécessaires à l'oxydation du colorant.

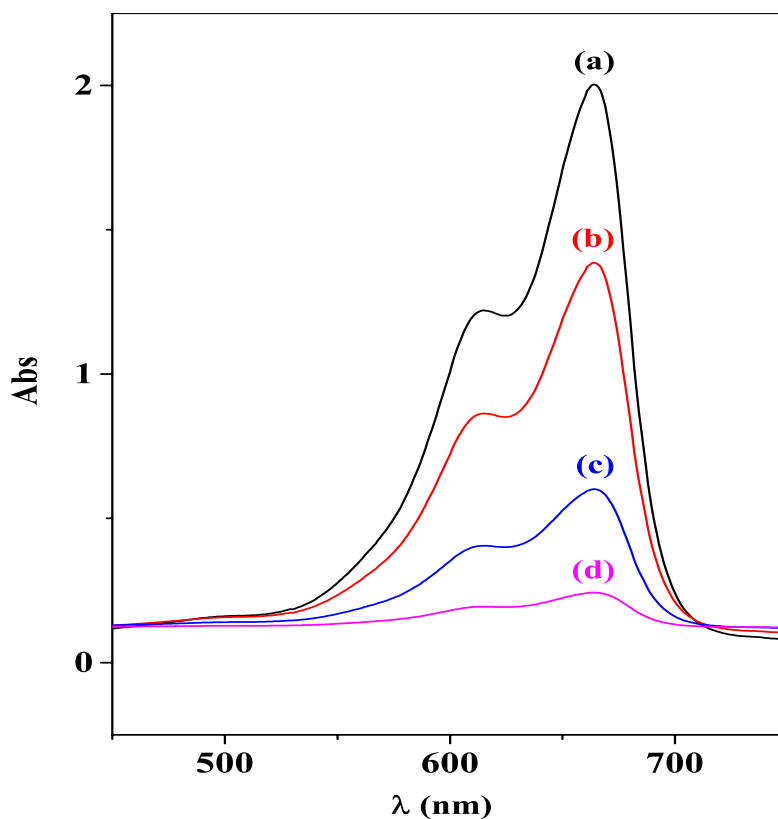


Figure III.9 : Spectres d'absorption de bleu de méthylène photodégradée sous lumière visible avec le temps en présence de ZnS (a) 0, (b) 24, (c) 48 et (d) 72 heures.

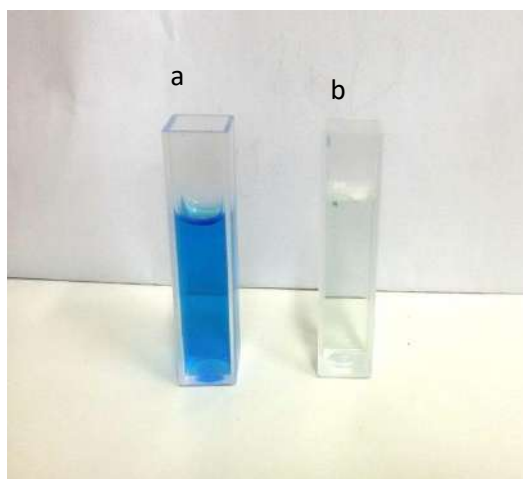


Figure III.10 : Photographie de solution finale de BM dégradé par ZnS.

a) avant la dégradation et b) après la dégradation.

À $t=0$ h l'absorption de bleu de méthylène est 2,01 et l'efficacité des couches minces de ZnS est 0%. Après une période de temps, nous avons observé une diminution de l'absorption et une augmentation de l'efficacité, et dans les 75 heures, l'absorption était presque inexistante, et

L'efficacité atteint sa valeur maximale 95%, Ceci explique la dégradation total de bleu de méthylène.

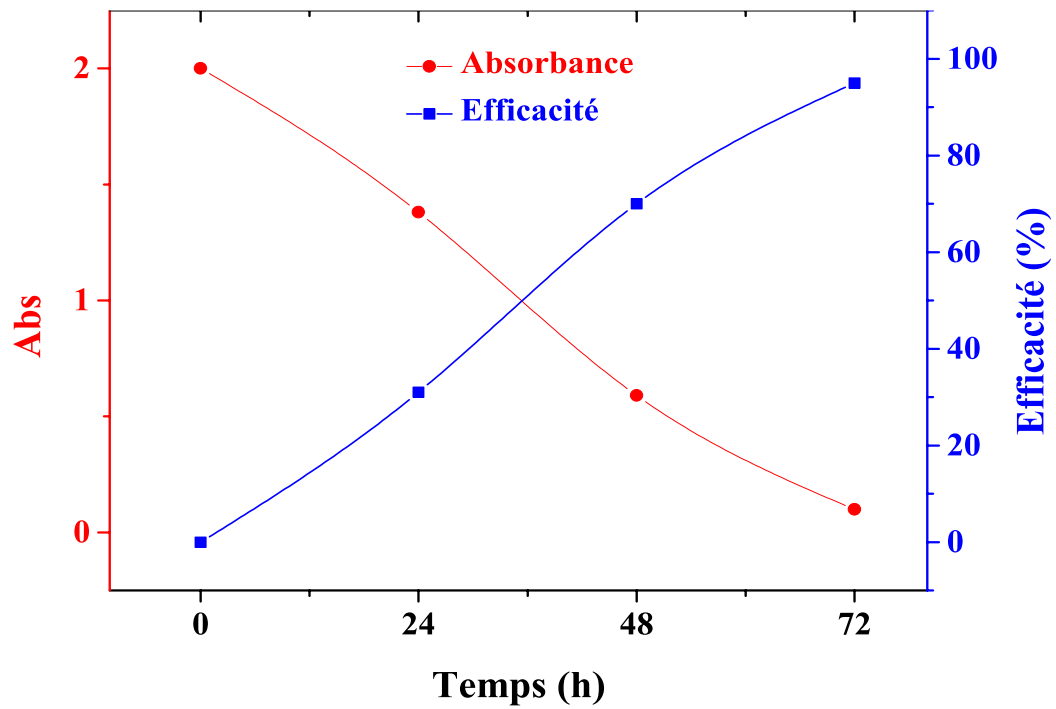


Figure III.11 : L'absorption et l'efficacité des couches de ZnS en fonction de temps.

références

- [1] HAUSSONNE J.M, Céramiques pour l'électronique et l'électrotechnique, ed. presses polytechniques et universitaire Romandes, Lausanne (2002).
- [2]ATTALLAH.M, Elaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde de silicium, obtenues par voie sol-gel, mémoire de magister, université Mentouri Constantine (2010).
- [3]BENAMRA .H, 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. Mémoire de magister en physique. (2013).
- [4]HERRMANN.J, « Heterogeneous photocatalysis state of the art and present application», Catal. Today 53 (1999) 115-129.

Conclusion

Au cours de ce travail, nous avons utilisé un spray de pyrolyse pour déposer des couches minces semi-conductrices de ZnS afin d'étudier leurs propriétés électriques et optiques des échantillons. Cette technique permet d'obtenir des dépôts ayant des propriétés qui varient selon les conditions d'élaboration.

Au début du travail, nous avons déposé des échantillons à partir chlorure de zinc et de thiocarbamide dans des conditions expérimentales normales puis nous avons étudié l'effet d'un certain nombre de paramètres sur le processus.

La spectrophotométrie UV visible de ces films confirme qu'il est possible d'obtenir de bons films transparents de ZnS dans la région du visible. Ces films ont également un gap optique entre 3,28 et 3,15 eV selon les paramètres de dépôt.

Dans la première partie d'étude, nous avons étudié l'effet de la température (de 250 à 350°C) à sur les propriétés optiques des films minces à base de ZnS. Les résultats de l'analyse UV-Vis des échantillons ont démontrés que plus la température est élevée, plus la transmittance de l'échantillon est grande, où elle a atteint une valeur maximale à 350 ° C. Nous en concluons que la température idéale pour le dépôt d'échantillons bons et homogènes est de 35°C.

L'étude de l'effet de type solvant a montré que l'eau est la meilleure solution afin de réalisée des couches de ZnS de meilleur qualité. Dans la deuxième partie de l'étude, nous avons étudié les propriétés électrochimiques des échantillons en utilisant un programme voltamètre cyclique.

A la fin, nous avons appliqué les échantillons relises dans les conditions optimales dans le processus de photocatalyse pour dégrader le bleu méthylène. Les résultats de l'analyse UV-Vi sont montrés une efficacité de 95% après 48 heures .C'est ce que nous voulions atteindre.

