

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

Université de Mohamed El-Bachir El-Ibrahimi - Bordj Bou Arreridj

Faculté des Sciences et de la technologie

Département des Sciences de la Matière



Université Mohamed El Bachir El Ibrahimi - B.B.A.



Université Mohamed El Bachir El Ibrahimi - B.B.A.

Mémoire Présenté en vue de l'Obtention du Diplôme de Master

FILIERE : Chimie

Spécialité : Chimie analytique

Intitulé :

**Elaboration et caractérisation des couches
minces ZnS par la méthode CBD**

Présenté par :

CHEDDAD Fatma Zahra

Soutenu le : 22/06/2024

Devant le jury :

Président : A.SAIAD

MCB Université de Bordj Bou Arreridj

Encadreur : A.BOUARISSA

MAB Université de Bordj Bou Arreridj

Examineur 1 : M.R.KHELLADI

Pr Université de Bordj Bou Arreridj

Examineur 2 : M.BEDEREDDINE

MAB Université de Bordj Bou Arreridj

Année Universitaire 2023/2024

Dédicaces

Je remercie Dieu de m'avoir donnée la capacité pour accomplir ce modeste travail

Je dédie ce travail

Je dédie ce modeste travail à ma très chère mère Aicha, A mes très chers parents au près de qui j'ai toujours trouvé la tendresse et l'amour, ils ont fait preuve de beaucoup de compréhension et ont su me rassurer dans les moments les plus difficiles. Je les remercie de m'avoir enseignée la persévérance.

Que le dieu les protège et les Garde.

A mes chers frères et sœurs.

A toute ma famille.

A tous mes amis.

Pour finir, je dédie ce manuscrit à tous les étudiants de chimie analytique.

A tous ceux qui m'ont été d'un soutien moral et matériel.

Un grand merci

Remerciements

Je tiens, tout d'abord, à remercier Allah le tout puissant et miséricordieux qui nous a donné la force et la patience pour mener à terme ce modeste travail.

*Je tiens à remercier vivement mon encadreur Madame **A. BOUARISSA** pour son aide, son suivi, ses conseils et directives et pour son soutien tout au long de mon parcours d'études.*

*Je témoigne ma gratitude à madame **A. SAIAD** qui m'a fait l'honneur d'accepter de présider le jury afin d'évaluer ce travail.*

*Mes remerciements s'adressent également à monsieur **M.Redha.KHELLADI** et madame **M.BADERDDINE**, membres de jury de soutenance, pour avoir accepté de juger objectivement mon travail.*

*Je tiens à remercier aussi monsieur **M.Redha.KHELLADI** pour les analyses **AFM**, **FTIR** et **UV-Visible**, au laboratoire de Chimie Ingénierie Moléculaire et Nanostructure (LCIMN) Faculté des Sciences Université Ferhat Abbas Sétif 1.*

Je tiens à exprimer ma sincère reconnaissance à tous mes enseignants de département science de la matière qui ont contribué à ma formation.

Enfin, mes remerciements les plus sincères vont à ma famille, pour son aide, ses encouragements et son soutien moral.

Abréviations et Symboles

µm : Micro-mètre.

3D : Trois dimensions.

AFM : Microscopie à force atomique.

CBD : Chemical bath deposition.

CD : Chemical deposition.

Cm⁻¹ : 1 /cm.

Cm² : Centimètre carré

eV : Electron volte.

FTIR : Fourier Transformed Infra Red spectroscopy.

Ge : Germanium.

K : Kelvin.

M : Molarité.

min : Minute.

mm : Millimètre .

MOCVD : Metal-Organic Chemical Vapor Deposition.

nm : Nanomètre.

OH⁻ : Ion hydroxyde.

PC : Personal computer

pH : Potentiel hydrogène.

PLD : Pulsed Laser Deposition.

PVD : physic vapor deposition.

R% : La réflectance.

RMS : Mesure de la rugosité de surface (nm).

Abréviations et Symboles

S : Soufre.

Si : Silicium.

T : Température (°C).

T% : La transmittance.

UV-Vis : Ultraviolet-visible.

Zn: Zinc.

ZnS : Sulfure de zinc.

λ : Longueur d'onde.

σ : Nombre d'onde (cm^{-1}).

Liste des Figures

Figure.I.1 : Structure des bandes d'énergie des matériaux.....	3
Figure.I.2 : Classification des procédés de dépôt de couches minces.....	5
Figure.I.3 : Schéma du principe de la pulvérisation cathodique.....	6
Figure.I.4 : Schémas de l'installation d'électrodéposition pour les systèmes à 2 et 3 électrodes.....	7
Figure.I.5 : Représentation Schématique de processus de déposition par Dip-et Spin-coating.....	8
Figure.I.6 : Schéma représentatif d'un équipement de dépôt par bain chimique.....	9
Figure.I.7 : Structure cristallographique du ZnS : structure hexagonale. (Les atomes S sont représentés par les grandes sphères grises, alors que les atomes de Zn sont les petites sphères noires).....	11
Figure.II.1 : Montage expérimental utilisé pour le dépôt des films minces ZnS par CBD.....	16
Figure.II.2 : Lames de verre utilisées comme substrats pour nos couches minces.....	17
Figure.II.3 : Préparation des lames.....	18
Figure.II.4 : Schéma de « Asylum Research an Oxford Instruments company de Type MFP-3D Classique ».....	21
Figure.II.5 : Spectrophotomètre FTIR.....	22
Figure.II.6 : Représentation schématique du spectrophotomètre UV-Visible.....	23
Figure.III.1 : Les images AFM en 3D (surface 5µm x 5µm) des couches minces de ZnS, élaborées à 75°C, aux temps de dépôt suivant : (a) : 10 min ; (b) : 15 min ; (c) : 20 min ; (d) : 25 min.....	26
Figure.III.2 : Spectres IR de ZnS dopé à pH=10 et à 75°C.....	27
Figure.III.3 : Spectres de transmission des couches minces de ZnS préparées durant différents temps de dépôt (10min, 15min, 20min et 25min).....	28

Liste des tableaux

Tableau.II.1 : Produits chimiques utilisés pour la préparation des différentes solutions.....19

Tableau.III.1 : Les valeurs de la rugosité moyenne (RMS) des couches minces de ZnS.....25

Table des matières

Table des matières

Dédicaces.....	II
Remerciement.....	III
Abréviations et Symboles.....	IV
Liste des figures.....	VI
Liste des tableaux.....	VII
I. Introduction générale	1
Chapitre I: Etude bibliographique	
I.1 Introduction	3
I.2 Semi-conducteurs	3
I.2.1 Type de semi-conducteur	4
I.3 Notion de couche mince	4
I.4 Principe de dépôt des couches minces	4
I.5 Méthodes de dépôt en couche mince.....	5
I.5.1 Les méthodes de dépôt par procédés physique ou PVD.....	5
I.5.1.1 Pulvérisation cathodique.....	6
I.5.2 Les méthodes de dépôt par procédés chimiques ou CD (chemical déposition), parmi lesquelles.....	6
I.5.2.1 Dépôt par électrodéposition.....	7
I.5.2.2 Dépôt par le procédé sol-gel.....	7
I.5.2.3 La déposition par bain chimique CBD.....	8
I.6 Principe du dépôt chimique.....	9
I.7 Le sulfure de Zinc	10

Table des matières

I.8 Structure de ZnS	10
I.9 Différentes techniques d'élaboration du ZnS	11
I.10 Domaine d'application de ZnS	11
I.11 Elaboration de ZnS par bain chimique (CBD)	12
I.12 Conclusion	12
Références du Chapitre I	13
Chapitre II : Techniques expérimentales et moyens de caractérisation	
II.1 Technique expérimentale d'élaboration des couches minces.....	16
II.1.1 Procédure expérimentale.....	16
II.1.2 Choix du substrat de dépôt	17
II.1.3 Préparation des substrats	17
II.1.4 Préparation des solutions	18
a. Produits chimiques	18
II.1.5 Conditions expérimentales	19
II.1.6 Dépôt des couches	19
II.2 Techniques de caractérisation	20
II.2.a Microscope à force atomique (AFM)	20
II.2.b La spectroscopie infrarouge (IR)	21
II.2.c La spectroscopie UV-Visible	22
II.3 Conclusion	23
Références du Chapitre II	24
Chapitre III : Résultats et discussions	
III.1 Caractérisations par la microscopie à force atomique (AFM)	25

Table des matières

III.2 Caractérisations par Infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)	26
III.3 Caractérisations par UV-visible	27
III.4 Conclusion.....	28
Références du Chapitre III	30
Conclusion générale	31

Introduction générale

Introduction générale

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 [1] ; microélectronique, optoélectronique [2], photovoltaïque, mécanique, traitement de surface et autres [3].

Actuellement, les semi-conducteurs occupent une place essentielle dans cette industrie. Parmi ces composés, le sulfure de zinc (ZnS) est un semi-conducteur appartenant au groupe II-VI de type n de large gap par conséquent, transparent [4].

Ce travail a été réalisé pour élaborer le sulfure de zinc (ZnS) en couches minces. Il a trouvé des applications dans la fabrication de nombreux dispositifs optiques tels que les diodes émettrices de lumière ultraviolette, les écrans plats et l'électroluminescence en couche mince. Les principales méthodes pour élaborer des couches minces disponibles sont divisées en deux procédés : un procédé physique et un procédé chimique. Dans ce cadre, nous avons préparé des couches minces de ZnS par la technique de dépôt par bain chimique (CBD).

Ce travail comporte trois chapitres. Le premier chapitre sera consacré à une étude bibliographique sur les semi-conducteurs, les procédés de dépôt des couches minces, le sulfure de zinc, leur structure et leurs applications.

Le deuxième chapitre est consacré à la technique d'élaboration des couches minces de ZnS. Dans une première partie l'élaboration des couches minces de sulfure de zinc (ZnS) par dépôt par bain chimique (CBD) et les conditions opératoires seront présentées. Une deuxième partie, sera consacrée à l'étude des propriétés topographique et optiques des couches minces ainsi élaborées.

Enfin, nous présenterons dans le dernier chapitre tous les résultats obtenus ainsi que leur discussion.

Les références :

- [1] O. Yahiouche, Z. Hammouda, Synthèse des matériaux semi-conducteurs à base de soufre : application en photocatalyse solaire, Mémoire de master, Université Kasdi Merbah Ouargla, 2018.
- [2] K. Kamli, Elaboration et caractérisations physico-chimique des couches minces de sulfure d'étain par spray ultrasonique : effet des sources d'étain, Thèse de magister, Université Mohamed Khider-Biskra, 2013.
- [3] S. Rahmane, Elaboration et caractérisation de couches minces par spray pyrolyse et pulvérisation magnétron, Thèse de doctorat, Université Mohamed Kheider – Biskra, 2008.
- [4] A. Derbali, Elaboration et caractérisations physico-chimiques des couches minces de sulfure de zinc (ZnS) en vue d'applications photovoltaïques, Thèse de doctorat, Université Mohamed Kheider –Biskra, 2018.

Chapitre I

I.1 Introduction

Ce chapitre constitue une étude bibliographique sur les semi-conducteurs suivit d'un aperçu général sur les principes de quelques procédés de dépôt de ces matériaux en couches minces.

Quelques propriétés physico-chimiques du sulfure de Zinc ont été également présentées.

I.2 Semi-conducteurs

Un semi-conducteur est un matériau cristallin dont les caractéristiques de conduction électrique sont déterminées par deux bandes d'énergie spécifiques : **la bande de valence**, qui fait référence aux électrons impliqués dans les liaisons covalentes ; **la bande de conduction**, qui comprend les électrons dans un état excité, capables de se déplacer dans le cristal.

Le gap sépare ces deux bandes, une bande interdite que les électrons ne peuvent traverser que par une excitation extérieure, comme l'absorption d'un photon notamment. La bande interdite est une limite d'énergie, dont la taille est de l'ordre de l'électronvolt. La conduction du courant est assurée par les électrons présents dans la bande de conduction. On peut considérer la conduction du courant de manière tout à fait équivalente en ce qui concerne les trous d'électrons qui se déplacent dans la bande de valence [1,2, 3, 4].

La figure donne des différentes positions de la bande de valence et de la bande de conduction.

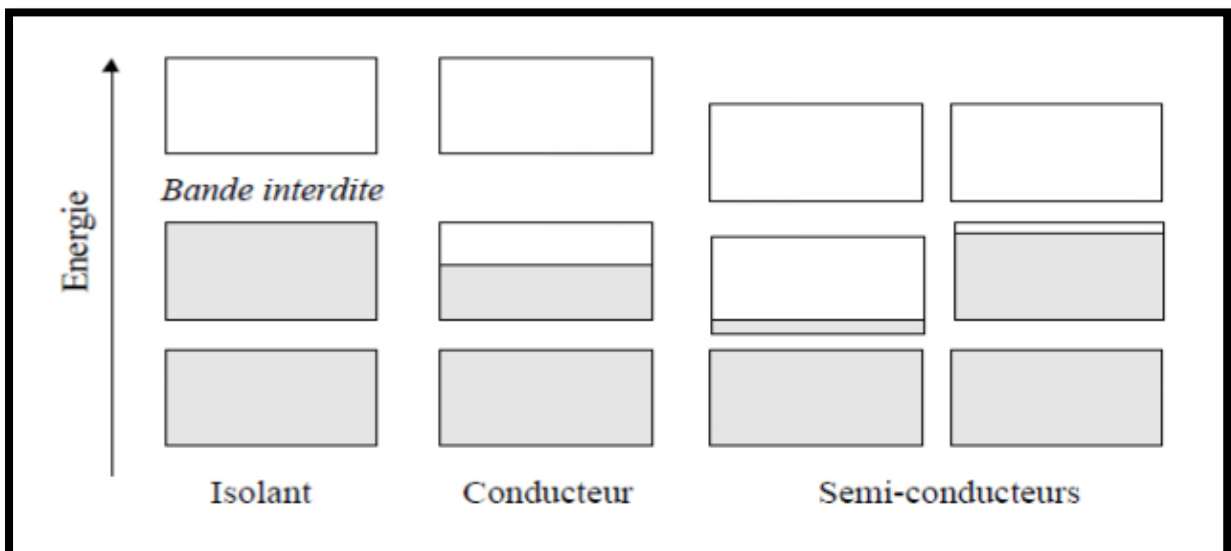


Figure.I.1 : Structure des bandes d'énergie des matériaux [1].

I.2.1 Type de semi-conducteur

Il y a différents types de semi-conducteurs : pur ou intrinsèques. Ces derniers possèdent des défauts électroniques, ce qui permet de modifier leurs propriétés et leurs comportements en ajoutant des impuretés à leurs compositions.

Après dopage, on obtient des semi-conducteurs extrinsèques qui se distinguent en **n** et **p**, en fonction de la concentration en électron du dopant. Si cette dernière est supérieure à celle du dopé, on parle alors de semi-conducteur type n. En revanche, si la concentration du dopant est plus faible que celle du dopé, un trou apparaîtra, ce qui correspondra à un semi-conducteur de type P.

Les semi-conducteurs peuvent être constitués d'un seul élément de la IV^{ème} colonne de la classification du tableau périodique (Ge, Si). Ils peuvent être composés d'éléments de deux colonnes II et VI, dont fait partie le sulfure de zinc (semi-conducteurs II-VI). Ils peuvent aussi être composés de trois éléments (composés ternaires) [3, 1, 4].

I.3 Notion de couche mince

Une fine pellicule d'un matériau est déposée sur un autre matériau, connu sous le nom de «substrat» [5, 6, 7]. La couche mince a pour objectif d'apporter des caractéristiques spécifiques à la surface de la pièce tout en profitant des caractéristiques massives du substrat (en général : résistance mécanique) [5,7], comme par exemple :

- Conductivité électrique : métallisation de la surface, par exemple ; pour observer un échantillon isolant au microscope électronique à balayage.
- Optique : tain du miroir, traitement anti-reflet des objectifs d'appareil photo, nickelage des casques de pompiers pour réfléchir la chaleur (infrarouges), dorure de leur visière pour éviter l'éblouissement.
- Economique : élaboration des composants électroniques avec peu d'étape technologique [5,8].

I.4 Principe de dépôt des couches minces

Il est possible de procéder à la formation de la couche mince en trois étapes principales en suivant le procédé suivant :

- ✓ Production des espèces à déposer.
- ✓ Transport des espèces sur le substrat.
- ✓ Dépôt sur le substrat et croissance de la couche.

Les particules peuvent se présenter sous la forme d'atomes, de molécules, d'ions ou de fragments de molécules électrolytiques. Il est possible que le milieu de transport soit solide, liquide ou gazeux.

Il est souvent crucial de préparer les substrats pour les dépôts de couches minces afin d'assurer une adhésion optimale [3].

I.5 Méthodes de dépôt en couche mince

Au fil du temps, de nombreuses méthodes de dépôt de couches minces ont été élaborées. Il existe plusieurs méthodes de dépôt des couches minces, adaptées chacune à un type de matériau [9].

La classification de ces techniques est présentée dans la figure I.2.

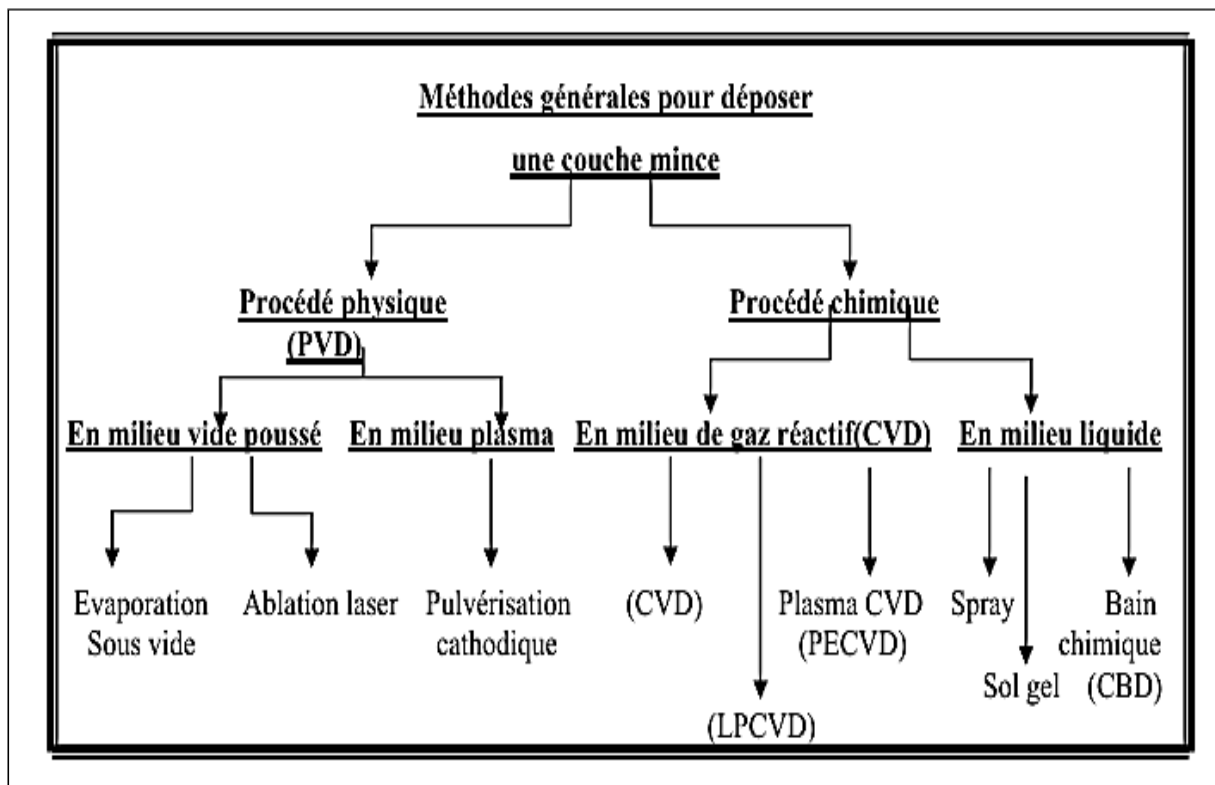


Figure.I.2 : Classification des procédés de dépôt de couches minces [10].

I.5.1 Les méthodes de dépôt par procédés physique ou PVD

Les dépôts physiques en phase vapeur consistent à utiliser des vapeurs du matériau à déposer pour réaliser un dépôt sur un substrat quelconque [11]. Le transport des vapeurs de la cible au substrat nécessite un vide assez poussé pour transporter les atomes de la cible vers le substrat en évitant la formation de poudre liée à une condensation en phase homogène [12].

I.5.1.1 Pulvérisation cathodique

La pulvérisation cathodique consiste en l'éjection de matière suite à l'impact de particules (atomes ou ions) sur le matériau à déposer comme indiqué dans la Figure I.3.

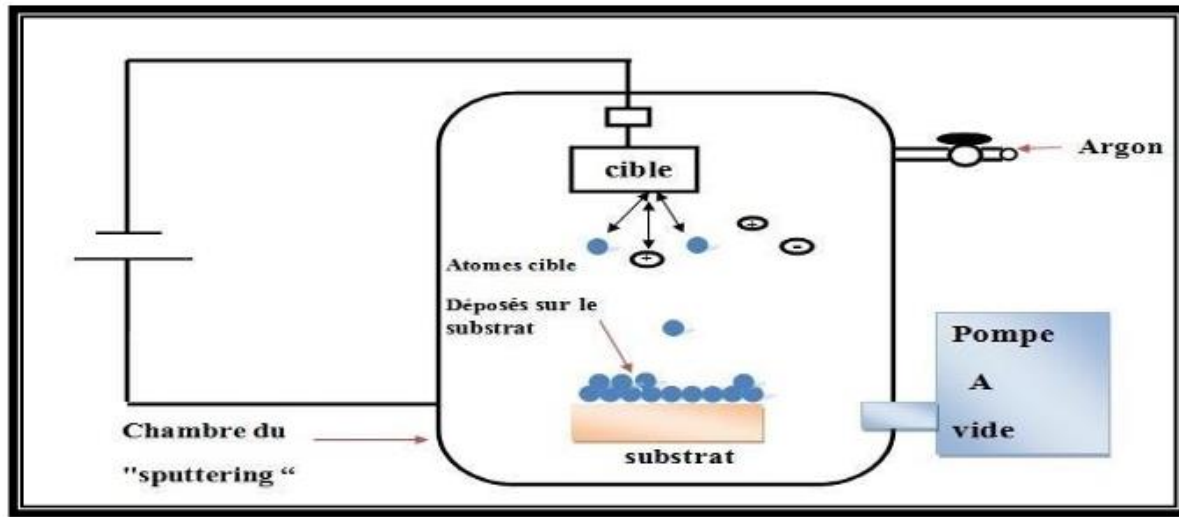


Figure I.3 : Schéma du principe de la pulvérisation cathodique.

Dans cette technique, le matériau à déposer, appelé cible, se présente sous forme de plaque circulaire ou rectangulaire, fixé par collage ou brasure à la cathode. Celle-ci est reliée à une alimentation continue ou alternative selon le type de matériau à déposer. Une anode servant aussi de porte substrat est disposée parallèlement à la cible, à une distance de quelques millimètres. Les principaux paramètres influant sur la qualité du dépôt sont : la pression du gaz utilisé dans l'enceinte, la puissance de l'alimentation qui agit sur la vitesse de dépôt et la température du substrat [13].

I.5.2 Les méthodes de dépôt par procédés chimiques ou CD (chemical déposition), parmi lesquelles

Les procédés de dépôt chimique sont soit en milieu de gaz réactif ou en milieu liquide, qui permettent de réaliser des dépôts à partir de précurseurs qui réagissent chimiquement pour former un film solide déposé sur un substrat.

Ces procédés de dépôt chimique sont utilisés dans l'industrie, car ils permettent d'obtenir des films de meilleur qualité et avec une vitesse de dépôt assez grande [14].

I.5.2.1 Dépôt par électrodéposition

L'électrodéposition est une technique de dépôt de couches minces en phase liquide basée sur les réactions d'oxydoréduction. Deux électrodes métalliques sont plongées dans une solution électrolytique, en appliquant un champ électrique externe à travers les électrodes, les ions du métal de la solution vont se déposer sur la cathode en produisant un film [15].

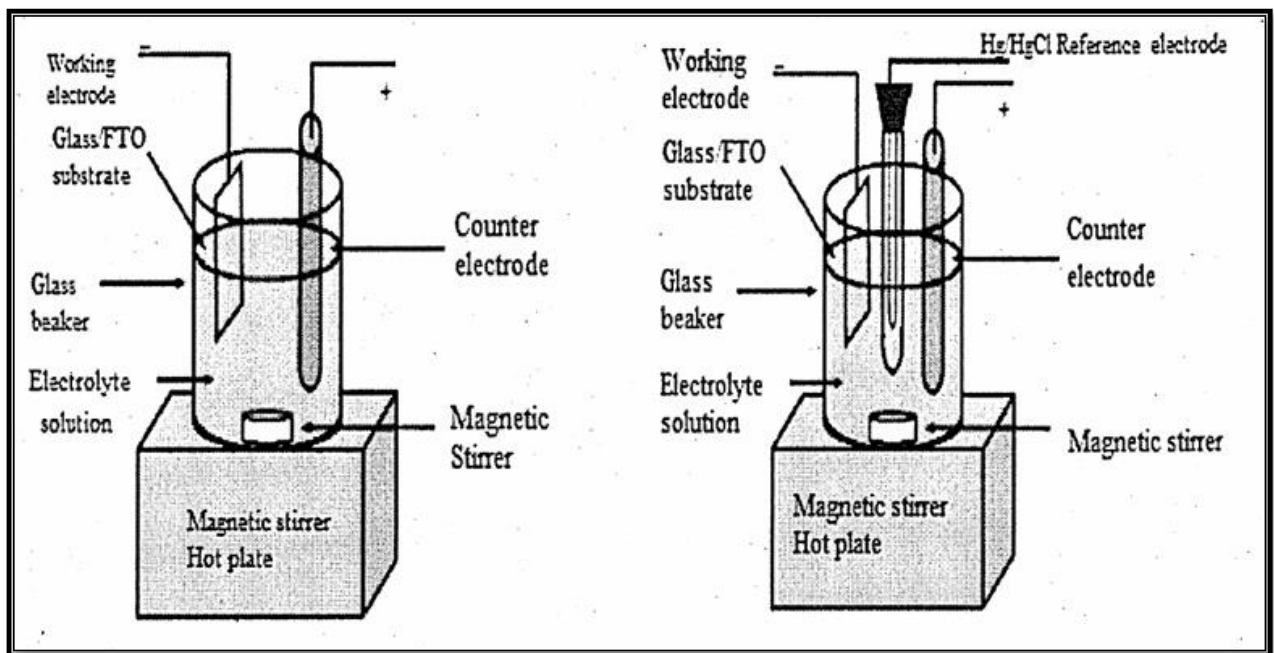


Figure.I.4 : Schémas de l'installation d'électrodéposition pour les systèmes à 2 et 3 électrodes [16].

I.5.2.2 Dépôt par le procédé sol-gel

Le procédé sol-gel est l'une des voies chimiques de préparation des matériaux de type oxyde métallique ou de type polymère tels que. Il consiste tout d'abord à formuler une suspension stable (sol) à partir de précurseurs chimiques en solution. Ces "sols" vont évoluer au cours de l'étape de gélification par une suite d'interactions entre les espèces en suspension et le solvant pour donner naissance à un réseau solide tridimensionnel expansé au travers du milieu liquide, le système est alors dans l'état (gel). Ces gels dits "humides" sont ensuite transformés en matière sèche amorphe par évacuation des solvants (on obtient alors un aérogel) ou par simple évaporation sous pression atmosphérique (on obtient dans ce cas un xérogel) [17].

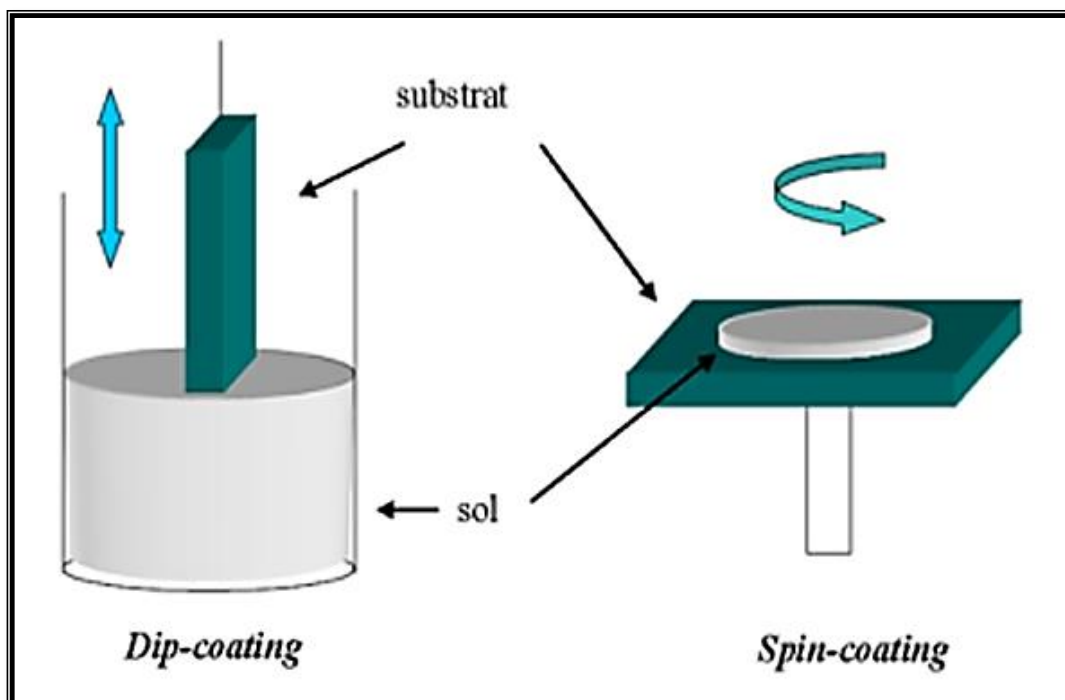


Figure.I.5 : Représentation Schématique de processus de dépôt par Dip-et Spin-coating[12].

I.5.2.3 La déposition par bain chimique CBD

Cette technique se base sur la précipitation du composé que l'on souhaite obtenir sur un substrat plongé dans la solution chimique contenant les précurseurs de la réaction de précipitation. Les réactions chimiques mettant en jeu les précurseurs dissous (solution aqueuse) a généralement lieu à température modérée ($T < 100^{\circ}\text{C}$). Les avantages de cette méthode de dépôt sont un faible coût de mise en œuvre [18], une bonne reproductibilité, une maîtrise aisée de l'épaisseur déposée par le contrôle de la température du bain, du pH de la solution chimique, ou encore de la concentration en précurseurs [19]. En revanche, le dépôt de chalcogénures de zinc (sulfures et oxydes) est pénalisé par la présence régulière de groupes hydroxydes HO^- au sein des couches [20,21].

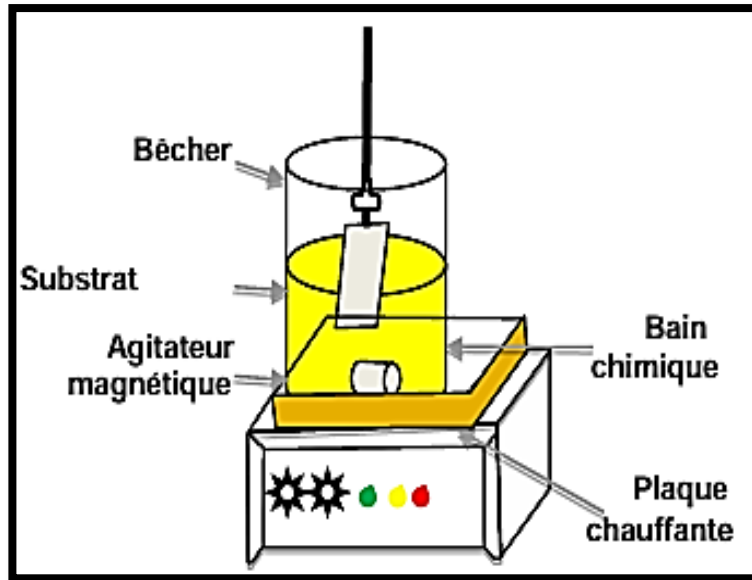


Figure.I.6 : Schéma représentatif d'un équipement de dépôt par bain chimique [22].

I.6 Principe du dépôt chimique

Le dépôt chimique des films sur un substrat solide (verre) est dû à des réactions qui se produisent dans une solution aqueuse à basse température de (303-353K). En principe le processus utilise l'effet de déposition par précipitation à partir d'une réaction chimique contrôlée. La CBD est une technique de formation des couches minces, déposées sur des substrats immergés dans des solutions diluées contenant des ions métalliques et une source d'halogénure.

Dans la méthode CBD, on utilise un agent complexant pour contrôler l'hydrolyse de l'ion métallique et aussi la stabilité au bain. La formation des films minces sur le substrat dans la CBD se fait lorsque le produit ionique dépasse le produit de solubilité.

Le taux de la décomposition dans CBD peut être contrôlé en ajustant:

- La température du bain.
- pH.

- La concentration relative du réactif dans la solution (source du chalogénure, qualité de l'agent de complexe)

La technique CBD peut être utilisée pour n'importe quel composé remplissant les critères suivants :

- pouvoir être obtenu par simple précipitation.
- être relativement insoluble dans l'eau.
- être thermodynamiquement stable en solution.
- si la réaction se fait à partir d'un anion libre (type ion sulfure), cet anion doit être généré au fur et à mesure, de façon à éviter une précipitation soudaine et homogène du composé ; si elle met en jeu un complexe, la décomposition du complexe métallique doit, pour les mêmes raisons, être lente [1, 3, 9, 21].

I.7 Le sulfure de Zinc.

Le ZnS est un composé binaire II-VI important avec une énergie de bande interdite importante (entre 3,66 - 3,77 eV) à température ambiante. Le sulfure de zinc est un matériau fonctionnel et polyvalent avec des propriétés photoélectriques et luminescentes très compétitives [9,23].

Au cours des dernières années, beaucoup d'attention a été accordée à la recherche sur le ZnS dopé ou co-dopé en raison de ses propriétés fondamentales attractives, pour améliorer la qualité des couches minces de ZnS. Ainsi, de nombreuses fonctions du ZnS pur peuvent être ajoutées. Habituellement, les films ZnS peuvent être préparés par de nombreuses techniques physiques et chimiques [9].

I.8 Structure de ZnS

Les anions S^{2-} forment un réseau hexagonal compact (h.c) et les cations Zn^{2+} occupent la moitié des sites tétraédriques (Figure.I.7).

Les deux sous-réseaux (en S ou en Z) sont décalés de $3/8$ l'un par rapport à l'autre, selon le paramètre c. Les coordonnées réduites de la maille élémentaire sont:

S : (0, 0, 0), (2/3, 1/3, 1/2) ;

Zn : (0,0, 3/8), (2/3, 1/3, 7/8) ;

La maille élémentaire de ZnS comprend 2 cations Z net 2 anions S, donc chaque maille élémentaire comprend deux molécules de ZnS [24].

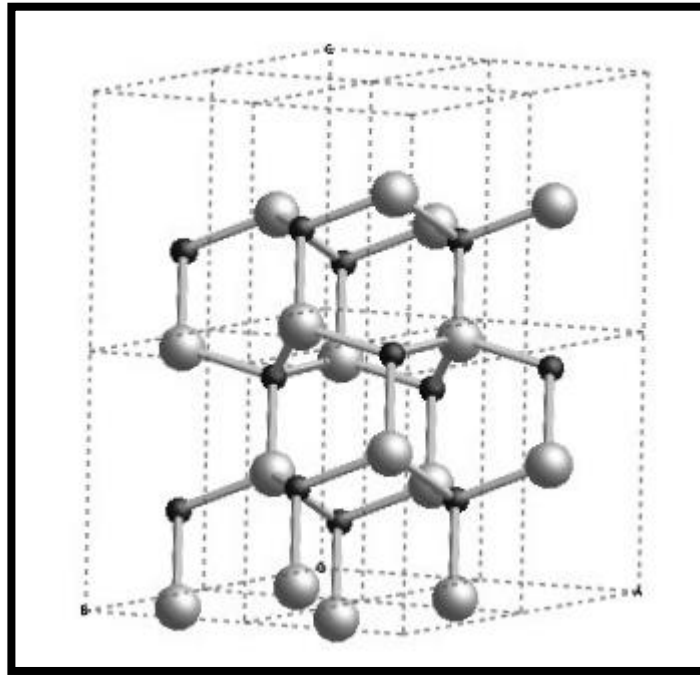


Figure.I.7 : Structure cristallographique du ZnS : structure hexagonale.

(Les atomes S sont représentés par les grandes sphères grises, alors que les atomes de Zn sont les petites sphères noires) [24].

I.9 Différentes techniques d'élaboration du ZnS

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

La pulvérisation, MOCVD, La technique CBD, La technique PLD, Electrodeposition, Evaporation, sol gel, Spray [25,26].

I.10 Domaine d'application de ZnS

Le sulfure de zinc présente un ensemble de propriétés physiques susceptibles de recevoir des nombreuses applications dans les domaines :

- Optoélectronique.
- Photonique.
- D'iodes lumière, émettant et lasers de l'injection.
- Optique.
- Photo catalyseur.
- Tube cathodique.

- Filtres optiques.
- Photo luminescence.
- Appareils cellulaires solaires.
- Photovoltaïque.
- Electro luminescent.
- Le ZnS est aussi utilisé comme pigment en peinture à grand pouvoir couvrant, dans les caoutchoucs et pour la fabrication de tôles inoxydables, des moniteurs de PC [27, 28, 29].

I.11 Elaboration de ZnS par bain chimique (CBD)

L'objet de cette partie est de présenter les résultats obtenus dans ce travail concernant l'élaboration et la caractérisation des couches minces de sulfure de zinc (ZnS) déposées par bain chimique (CBD). Nous discutons l'effet des paramètres de dépôt qui ont été envisagés pour optimiser ces couches (tels que : la température T et le temps de dépôt) et cela en vue des applications photovoltaïques [30, 31].

I.12 Conclusion

Au cours de ce chapitre, nous avons présenté quelques procédés d'élaboration du sulfure de zinc en couche mince, où nous avons mis l'accent sur la méthode de dépôt par bain chimique (CBD) qui est particulièrement attractif en raison de sa simplicité, de son faible coût et de sa production en série.

Les références :

- [1] C. Souad, & S. Radia, Elaboration par CBD en milieu basique de couches minces de ZnS dopés avec le Lanthane et l'Erbium, Mémoire master, Université A.MIRA- Bejaïa ,2017.
- [2] R. Khaoua, A. Zatout, Elaboration des couches minces ZnS par la méthode spincoating pour application en photocatalyse des polluants organiques, Mémoire de master, Université Kasdi Merbah Ouargla, 2020.
- [3] R. Khalfi, S. Meradi, Dépôt de couches minces de Ni-Zns en milieu acide par la méthode de croissance en bain chimique (CBD), Mémoire de master, Université A. Mira-Béjaïa, 2016.
- [4] N. Bouhanna, Elaboration et caractérisation des couches minces sulfure d'étain (sn-s), Mémoire de master, Université De Mohammed Seddik Benyahia-Jijel, 2021.
- [5] S. Benramache, Elaboration et caractérisation des couches minces de ZnO dopées Cobalt et Indium, Thèse de doctorat, Université Mohamed Khider– Biskra ,2012.
- [6] R. Derghoum, D. M. Meriem, A. Bouzid, D. B. Mehdi, Elaboration et caractérisation des couches minces Cu_2ZnSnS_4 par le technique spray pyrolyse, Mémoire d'ingénieur d'état, Ecole nationale supérieure des mines et de la métallurgie Amar l'Askri- Annaba ,2020.
- [7] O. Daranféd, Elaboration et caractérisation de couches absorbantes des cellules solaires en couches minces à base de Cu_2ZnSnS_4 , Thèse de doctorat, Université Mentouri de Constantine1, 2013.
- [8] H. Slimi, Élaboration et caractérisation de couches minces co-dopées In, Co, préparées par la pulvérisation cathodique, applications aux cellules photovoltaïques, Thèse de doctorat, Université du Littoral Côte d'Opale, Université de Sfax, 2019.
- [9] F. Dris, Elaboration et caractérisation de ZnS dopé au samarium par les méthodes CBD et hydrothermale, Mémoire de master, Université A. Mira - Béjaïa, 2018.
- [10] S. Hariéch, Elaboration et caractérisation des couches minces de sulfure de cadmium (CdS) préparées par bain chimique (CBD), Thèse de magister, Université Mentouri-Constantine, 2009.

- [11] K. BOUCHOUAREB, Elaboration et caractérisation des couches minces CuInS₂, Thèse de Magister, Université d'Oran des Sciences et de la Technologie (Mohamed Boudiaf), 2015.
- [12] O. KABOT, M. MERIZIG, L'effet de la température de recuit sur les propriétés des couches minces de ZnO:Al déposées par spray pneumatique, Mémoire de master, Université Mohamed Khider de Biskra, 2022.
- [13] N. BELAICHE, F. ABIBSI, L'effet de temps de dépôt sur les propriétés des couches minces ZnO : Al élaboré par spray pneumatique, Mémoire de master, Université Mohamed Khider de Biskra, 2022.
- [14] A. Bouarissa, Elaboration et caractérisation des couches semi-conductrices à base de chalcogénure de type MX₂, Thèse de doctorat, Université de Tunis EL-Manar, 2020.
- [15] S. KHODJA, Elaboration et caractérisation de couches minces de ZnO pour des applications optoélectroniques, Thèse de doctorat, Université Badji Mokhtar –Annaba, 2017.
- [16] A.R. WEERASINGHE, Solar cells based on electrodeposited thin films of ZnS, CdS, CdSSe and CdTe, Thèse de doctorat, Sheffield Hallam University, 2013.
- [17] A. HAMEL, F. KLAA, Synthèse et caractérisation des films minces de TiO₂/Fe₂O₃ Obtenus par voie Sol-Gel, Mémoire de master, Université Larbi Tebessi-Tebessa, 2019.
- [18] R. Zellagui, L'effet de l'incorporation de Zn sur les propriétés physiques des couches minces CdS pour cellules solaires de type (Cd, Zn) S/Cu₂SnZnS₄, Thèse de doctorat, Université des sciences et de la technologie Mohamed Boudiaf d'Oran, 2021.
- [19] H. Haddad, A. Chelouche, D. Talantikite, H. Merzouk, F. Boudjouan, and D. Djouadi, Effects of deposition time in chemically deposited ZnS films in acidic solution, *Thin Solid Films*, 589 (2015) 451-456.
- [20] L. Hichem, Élaboration et caractérisation des films ZnS par bain chimique, Thèse de doctorat, Université Frères Mentouri- Constantine, 2016.
- [21] Robledo, A. (2019). Síntesis y caracterización de semiconductores de película delgada de Zn(O,S), para su empleo en celdas solares, Thèse De Doctorat, Universidad Nacional de Mar del Plata- Argentina (UNMdP), 2019.

- [22] H. Bahtoun, Elaboration et caractérisation par différentes techniques de couches minces d'oxydes métalliques utilisables comme capteurs et pour la photocatalyse, Thèse de doctorat, Université Larbi Ben M'hidi, Oum El Bouaghi, 2023.
- [23] A. Djelloul, M. Adnane, Y. Lerbah, T. Sahraoui, et S. Hamzaoui, Élaboration et Caractérisation des Couches Minces de Sulfure de Zinc (ZnS) Préparés par la Technique SILAR (Successive Ionique Layer Adsorption and Reaction), A.J.R.T, 1 (N° 0) (2016) 1-9.
- [24] N. Chabou, Elaboration et caractérisation des couches minces de semi-conducteurs binaires, Cas de sulfure de zinc, Thèse de doctorat, Université de Jijel, 2020.
- [25] M. M. (S. D.). Batouche, Elaboration et caractérisation de couches minces de sulfure de zinc obtenues par spray pyrolyse, Mémoire de master, Université Kasdi Merbah Ouargla, 2017.
- [26] C. M. Gómez-Gutiérrez, P. A. Luque, A. Castro-Beltran, A. R. Vilchis-Nestor, E. Lugo-Medina, A. Carrillo-Castillo, M. A. Quevedo-Lopez, and A. Olivas, Study of the morphology of ZnS thin films deposited on different substrates via chemical bath deposition. *Scanning*, 37(6), (2015) 389-392.
- [27] F. Bedhouche, K. Hebbache, Elaboration et caractérisation de la solution solide ZnS : Gd, Mémoire de master, Université A. Mira - Bejaïa, 2018.
- [28] A. Derbali, A. Attaf, H. Saidi, H. Benamra, M. Nouadji, M. S. Aida, N. Attaf, & H. Ezzaouia, Investigation of structural, optical and electrical properties of ZnS thin films prepared by ultrasonic spray technique for photovoltaic applications, *Optik*, 154 (2018) 286-293.
- [29] A. J. Ghazai, O. M. Abdulmunem, K. Y. Qader, S. S. Chiad, & N. F. Habubi, Investigation of some physical properties of Mn doped ZnS nano thin films, 020101 (2020).
- [30] A. Djelloul, Elaboration et caractérisation d'une couche tampon ZnS pour les applications cellules solaire, Thèse De magister, Université des sciences et de la technologie Mohamed Boudiaf – Oran, 2011.
- [31] Z. Khéfacha, M. Mnari, M. Dachraoui, Caractérisation des couches minces de $Cd_{1-x}Zn_xS$ préparées par dépôt chimique. *Comptes Rendus. Chimie*, 5(3), 149-155, 2002.

Chapitre II

Dans ce chapitre, nous présenterons dans une première partie l'élaboration des couches minces de sulfure de zinc (ZnS) par la méthode de dépôt par bain chimique (CBD).

La deuxième partie sera consacrée à l'étude des propriétés topographiques et optiques des films ainsi élaborés.

II.1 Technique expérimentale d'élaboration des couches minces

II.1.1 Procédure expérimentale

La technique de dépôt chimique en solution (CBD) est caractérisée par un simple dispositif expérimental qui est présenté sur la figure II.1.

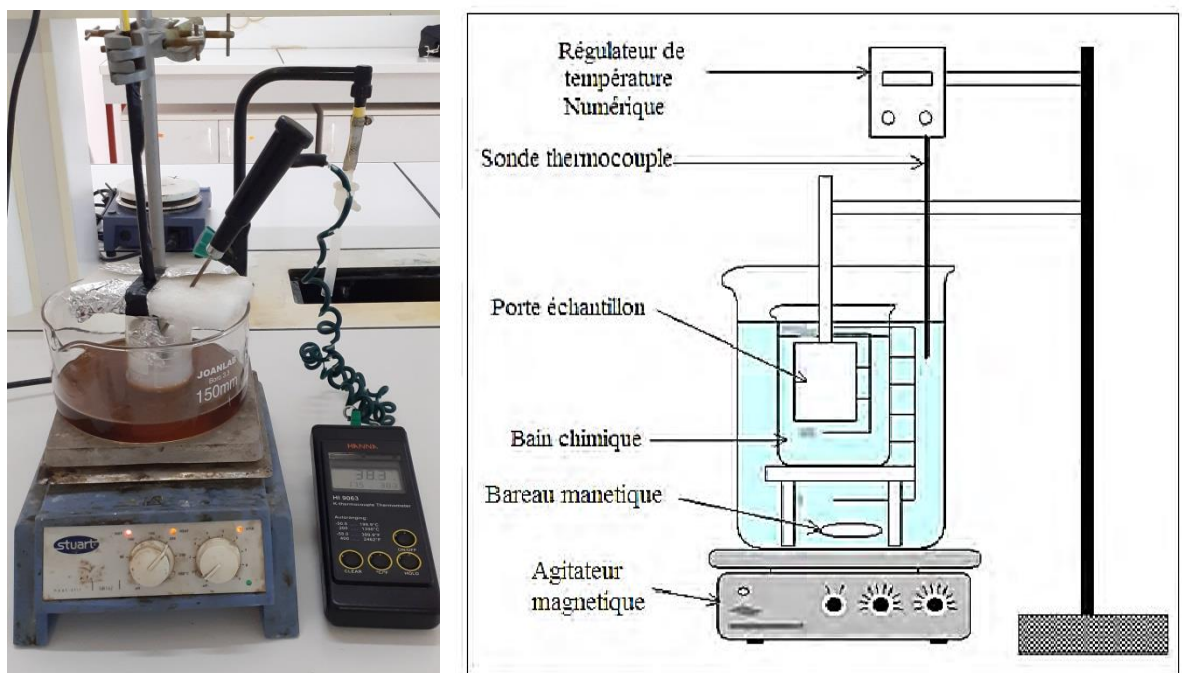


Figure.II.1 : Montage expérimental utilisé pour le dépôt des films minces ZnS par CBD.

Le montage expérimental utilisé dans notre travail présente l'avantage d'être non-encombrant et surtout peu coûteux, et également relativement efficace en termes de qualité des couches par rapport au coût d'équipement. Ce montage consiste en une simple plaque chauffante munie d'un agitateur magnétique. Le substrat préalablement nettoyé, est immergé dans un bécher contenant la solution aqueuse adéquate constituée des précurseurs chimiques. Le bécher est placé dans un bain-marie thermostat. Le mélange est agité avec modération afin

d'avoir une température et une concentration homogène dans la solution. Le pH est mesuré à la fin de chaque dépôt par un pH-mètre. Après un certain temps de dépôt approprié, on obtient des couches minces sur la surface des substrats. Les dépôts obtenus sont de couleur blanche. Rappelons que ces dépôts ont été effectués au laboratoire de Faculté des sciences et de la technologie de l'Université Mohamed El-Bachir El-Ibrahimi Bordj Bou Arreridj.

II.1.2 Choix du substrat de dépôt

Le choix du substrat dépend de la caractérisation à effectuer sur la couche. Les substrats en verre sont utilisés pour l'étude des différentes propriétés.

Les substrats sont des lames de verre de surface carrée $1 \times 3 \text{ cm}^2$ et d'épaisseur égale à 1 mm, découpés par un stylo à pointe en diamant. Ce choix de verre est dû en plus du critère économique, il permet d'effectuer une bonne caractérisation optique des films qui s'adapte bien pour leur transparence.

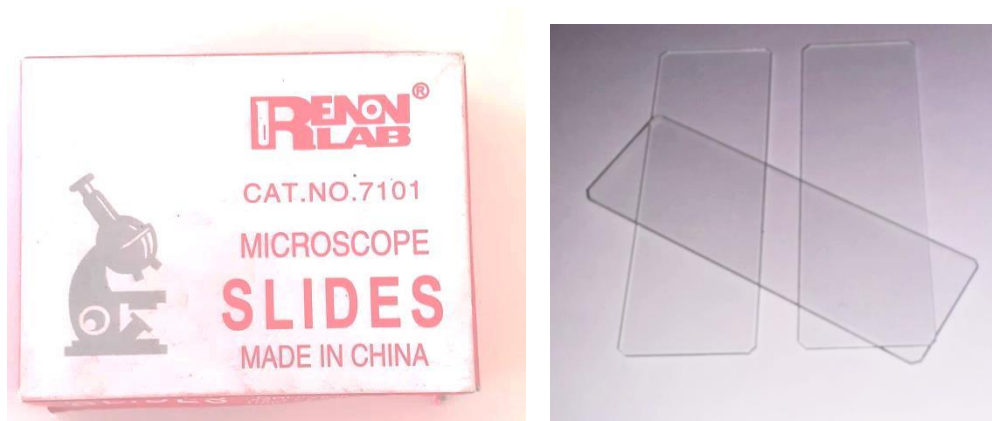


Figure. II.2 : Lames de verre utilisées comme substrats pour nos couches minces.

II.1.3 Préparation des substrats

La préparation des substrats implique le nettoyage méticuleux des surfaces avant le dépôt des films. Cette étape essentielle vise à éliminer toute particule de poussière ou de saleté, tout en vérifiant visuellement l'absence de rayures ou d'irrégularités. Ces conditions sont indispensables pour favoriser une adhérence adéquate du matériau déposé sur le substrat et garantir une épaisseur uniforme.

Dans cette étude sur la préparation de fines couches de ZnS, des substrats en verre ont été utilisés. Le processus de nettoyage du support est d'une importance capitale en raison de son impact significatif sur la formation et les propriétés physico-chimiques, qui sont largement

influencées par les techniques de préparation des surfaces et peuvent être modifiées en conséquence.

La procédure de nettoyage des surfaces des substrats est la suivante :

- Utilisation d'un stylet à pointe de diamant pour découper les substrats. Figure. II.3.
- Rincer les substrats avec l'eau distillée.
- Immerger les substrats de verre dans l'acétone pendant 10 mn suivi d'un rinçage à l'eau distillée pendant 2min, pour éliminer toutes les traces susceptibles d'affecter le substrat.
- Enfin, un séchage à l'étuve pendant 15 min.
- Ne pas toucher les substrats nettoyés à la main, pour ne pas les contaminer.

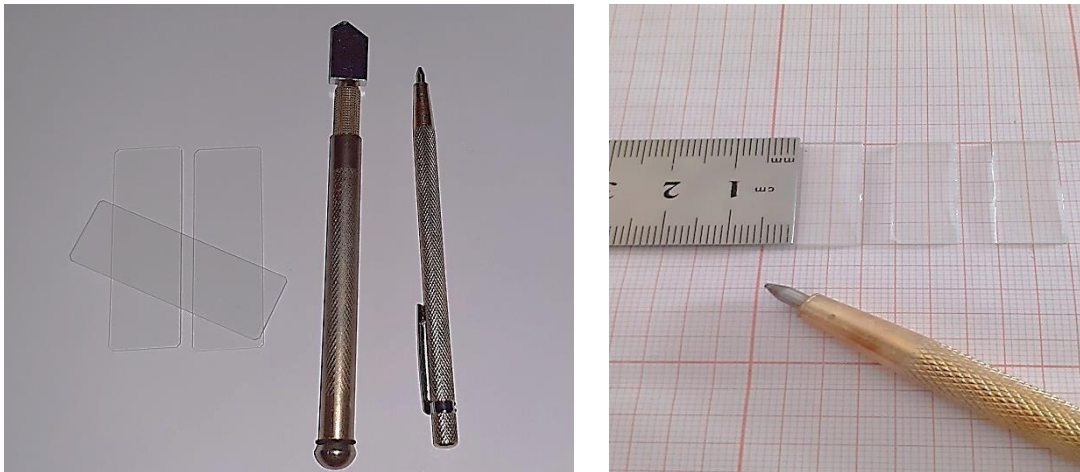


Figure. II.3 : Préparation des lames

II.1.4 Préparation des solutions

a. Produits chimiques

Le tableau suivant (Tableau II.1) présente les produits chimiques utilisés pour réaliser ce travail.

Tableau II.1 : Produits chimiques utilisés pour la préparation des différentes solutions.

Nom de produit chimique	Formule	Masse molaire (g/mol)
Acétate de zinc dihydraté	$Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$	183.48
Thiosulfate de sodium	$Na_2S_2O_3$	158.11
Ammoniaque	$NH_3 \cdot H_2O$	17.03
Hydrazine	N_2H_4	32.05

La solution utilisée pour la déposition de ZnS contient d'acétate de zinc 0,04M comme précurseur de Zinc et de Thiosulfate de sodium 0,1M comme précurseur du Souffre.

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

II.1.5 Conditions expérimentales

Dans notre travail, un certain nombre des paramètres ont été variées pour l'étude du dépôt des couches mince de ZnS, ces paramètres expérimentaux sont les suivants :

- La température du bain : 75°C.
- Le temps de dépôt à été variée : 10min, 15min, 20min et 25min.
- pH de la solution : ≈ 10 .

Les paramètres fixes sont les suivants :

- La molarité de la solution : 0.04M pour l'acétate de zinc ,0.1M pour le thiosulfate de sodium.

II.1.6 Déposition des couches

Après la préparation des substrats et des solutions, vient la procédure de dépôt qui est formé de plusieurs étapes:

La première étape du dépôt par bain chimique est l'obtention des ions Zn^{2+} , pour cela on fait dissoudre l'acétate de zinc ($Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$; 0.04M) dans un volume d'eau distillée, la solution est agitée et chauffée à 50 °C.

Lorsque la température atteint 50 °C, la solution de thiosulfate de sodium est ajoutée. Sous agitation pendant quelques minutes, Ce mélange mène à la formation de complexes entre le zinc et le thiosulfate ; sous agitation on fait augmenter la température.

Une fois, la température de dépôt voulue est atteinte 75 °C, on rajoute l'ammoniaque (NH_3) qui permet aux ions Zn^{2+} de former le complexe stable zinc-ammoniaque et d'empêcher la précipitation d'hydroxyde de zinc $Zn(OH)_2$, qui est rapidement dissous, dans ce cas la croissance ion par ion sont favorisés.

La formation de particules de ZnS commence lorsque débute la décomposition du thiosulfate de sodium, dans la solution.

Afin d'avoir une bonne répartition du film sur le substrat on rajoute quelque goutte de l'hydrazine à la solution.

La présence d'hydrazine dans la solution augmente la vitesse de dépôt des couches en accélèrent l'hydrolyse de thiosulfate en fournissant plus d'ions OH^- nécessaires à la formation des ions S^{2-} et donc à la synthèse du ZnS.

Après un temps de dépôt, les substrats sont retirés, lavés à l'eau distillée et séchés à l'air libre. Les couches minces ainsi obtenues sont bien homogènes et adhérentes, de couleur blanc.

II.2 Techniques de caractérisation

II.2.a Microscope à force atomique (AFM)

L'utilisation première de l'AFM est l'analyse topographique tridimensionnelle des surfaces, avec une très haute résolution pouvant aller jusqu'à la résolution atomique. Cette technique est aussi capable de donner des informations sur les propriétés de surface : propriétés viscoélastiques, études tribologiques, mesure de forces d'adhésion, possibilité d'imager des composants magnétiques ou électriques. Dans ce travail, un AFM « Asylum Research an Oxford Instruments company de Type MFP-3D Classique » a été utilisé (figure II.4), son imagerie a permis de caractériser la topologie de surface des matériaux et nous à renseigner

sur la rugosité des surfaces, sur la taille des grains et les mécanismes de croissance des matériaux étudiés [1].



Figure. II.4 : Schéma de « Asylum Research an Oxford Instruments company de Type MFP-3D Classique »

II.2.b La spectroscopie infrarouge (IR)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR : Fourier Transformed Infra Red spectroscopy) permet d'analyser un très grand nombre de matériaux organiques ou Inorganiques ainsi que tous types d'échantillons tels que des couches déposées sur un substrat transparent ou compact, des films polymères, des poudres, ...etc. Cette méthode d'analyse détermine la nature des liaisons chimiques présentes dans le matériau à partir d'un rayonnement infrarouge [2,3].



Figure. II.5 : Spectrophotomètre FTIR [4].

II.2.c La spectroscopie UV-Visible

En général, les domaines de la spectroscopie sont classés en fonction de la plage de longueurs d'onde utilisée pour les mesures. Dans notre étude, nous avons obtenu les spectres de transmittance des échantillons à température ambiante en utilisant un spectrophotomètre [5], comme illustré dans la figure II.6.

Cette technique permet la mesure de la transmittance et la réflectance (T et R en %) des couches minces et la détermination des caractéristiques optiques : le seuil d'absorption optique, le coefficient d'absorption, la largeur de la bande interdite et l'indice de réfraction de la couche mince caractérisée [6].



Figure. II.6 : Représentation schématique du spectrophotomètre UV-Visible [7].

II.3 Conclusion

Nous avons préparé des couches minces de sulfure de zinc par la technique de dépôt par bain chimique (CBD) à différentes temps de dépôt. Nous avons présenté les techniques d'analyse utilisées pour étudier les propriétés topographique et optiques de nos couches minces.

Les références :

- [1] Y. Mouchaal, Elaboration et étude de nouvelles électrodes transparentes substitués de l'ITO dans les dispositifs optoélectroniques, Thèse de doctorat, Université D'Oran 1 Ahmed Ben Bella ,2016.
- [2] A. Djeghbal , Elaboration et caractérisation par RX d'oxydes fer sous forme de couches minces, Mémoire de master, Université Med Khider Biskra, 2018.
- [3] M. Touati Tliba, Etude des propriétés optiques et électroniques des couches minces de ZnO dopé et non dopé : élaboration et application, Thèse de doctorat, Université Kasdi Merbah Ouargla, 2019.
- [4] N. Hakmeh, Elaboration et caractérisation de luminophores et céramiques optiques Ir à base d'(oxy) sulfures, Thèse de doctorat, Université Européenne De Bretagne, 2014.
- [5] H. Bahtoun, Elaboration et caractérisation par différentes techniques de couches minces d'oxydes métalliques utilisables comme capteurs et pour la photocatalyse, Thèse de doctorat, Université Larbi Ben M'hidi, Oum El Bouaghi, 2023.
- [6] N. Bouhanna, Elaboration et caractérisation des couches minces sulfure d'étain (Sn-S), Mémoire de master, Université de Mohammed Seddik Benyahia-Jijel, 2021.
- [7] K. Medjnoun, Etude et réalisation de semi-conducteurs transparents ZnO dopé vanadium et oxyde de vanadium en couches minces pour applications photovoltaïques, Thèse de doctorat, Mouloud Mammeri Tizi-Ouzou, 2015.

Chapitre III

Dans cette chapitre on va présenter nos résultats obtenus, concernant la réalisation et la caractérisation des couches minces déposées par la technique CBD a différentes temps de dépôt.

Les couches obtenues ont été caractérisées par la microscopie à force atomique (AFM), par spectroscopie UV-Vis et par spectroscopie infrarouge.

III.1 Caractérisations par la microscopie à force atomique (AFM)

Cette technique de mesure permet de visualiser de manière quantitative la surface d'un dépôt de couches minces. Elle donne une moyenne de la surface de la couche, c'est ce qu'on appelle RMS (Root Mean Square) et qui est la moyenne géométrique des hauteurs de tous les points de la surface balayée par le microscope.

Les images obtenues à partir de la microscopie à force atomique (AFM) utilisant la technique mode contact sur une surface de $5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$ des films minces de ZnS préparés à partir des solutions avec de temps de dépôt différents sont illustrées par la figure III.1.

D'après la figure III.1, il est observé que tous les échantillons possèdent des grains de ZnS uniformes et denses. De plus, les films déposés montrent des rugosités de surface différentes lesquelles semblent être dépendantes du temps de dépôt.

Le tableau donne les valeurs du RMS pour les différents temps de dépôt des couches minces de ZnS.

Tableau. III. 1 : Les valeurs de la rugosité moyenne (RMS) des couches minces de ZnS.

Temps de dépôt (min)	10	15	20	25
RMS (nm)	17.669	48.133	47.222	0.964

A partir de l'analyse de ces données, nous avons calculé les valeurs suivantes : (17.669 nm à 47.222 nm) associées à la rugosité quadratique moyenne (RMS) des couches minces préparées avec les temps de dépôt 10min à 20min respectivement. Nous constatons également

que les valeurs de la rugosité RMS augmentent avec l'augmentation du temps de dépôt. Par contre, Il décroît ensuite et atteint 0.964 nm à 25 min. La diminution de la rugosité de surface dans le film préparé avec le temps de dépôt 25 min peut être attribuée à la diminution des défauts de surface, ce qui rend la surface plus lisse.

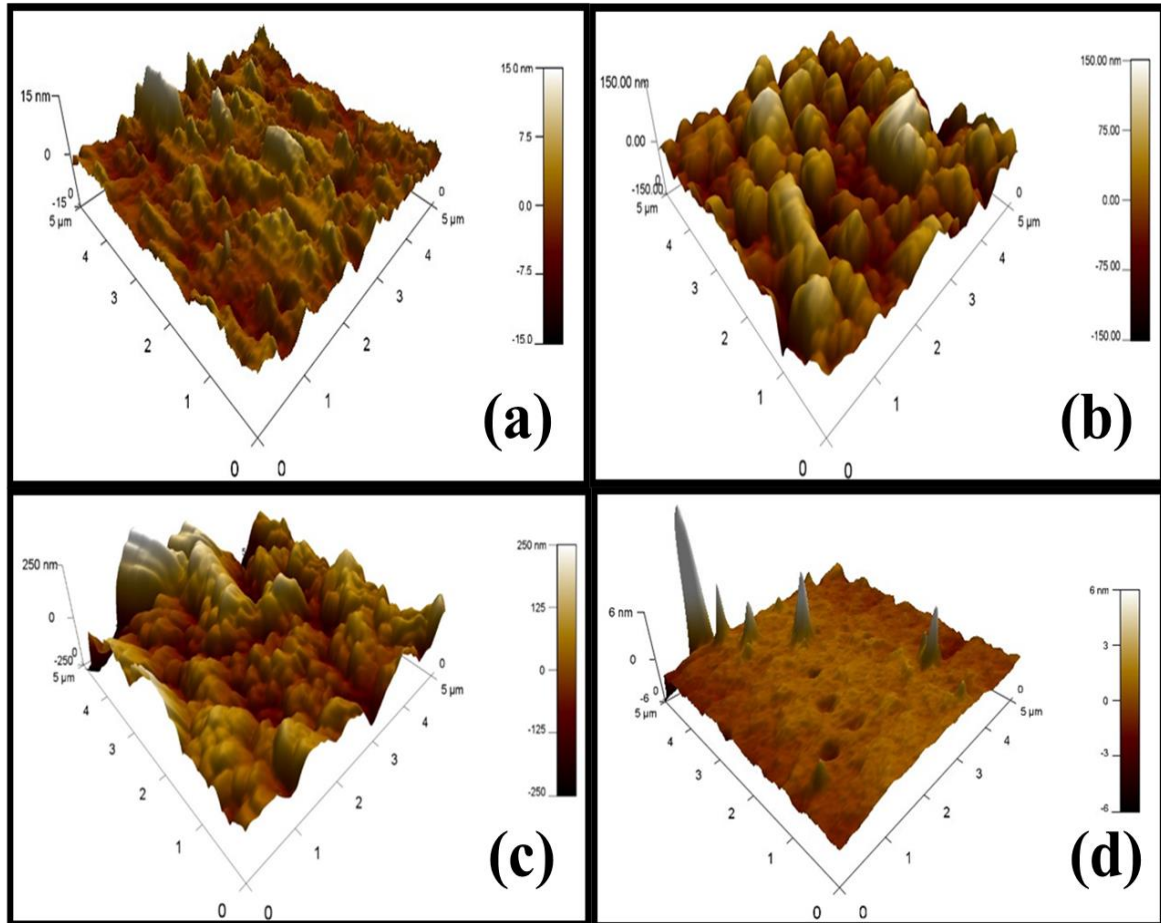


Figure. III. 1 : Les images AFM en 3D (surface $5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$) des couches minces de ZnS, élaborées à 75°C , aux temps de dépôt suivant : (a) : 10 min ; (b) : 15 min ; (c) : 20 min ; (d) : 25 min.

III.2. Caractérisations par infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

L'analyse FTIR est une méthode spectrale qui nous permet d'identifier les groupes fonctionnels absorbants présentés sur les substrats.

La figure III.2. Représente les spectres FTIR des couches minces de ZnS déposé à $\text{pH}=10$, $T=75^\circ\text{C}$ et à différents temps de dépôt varie entre 10 min et 25 min.

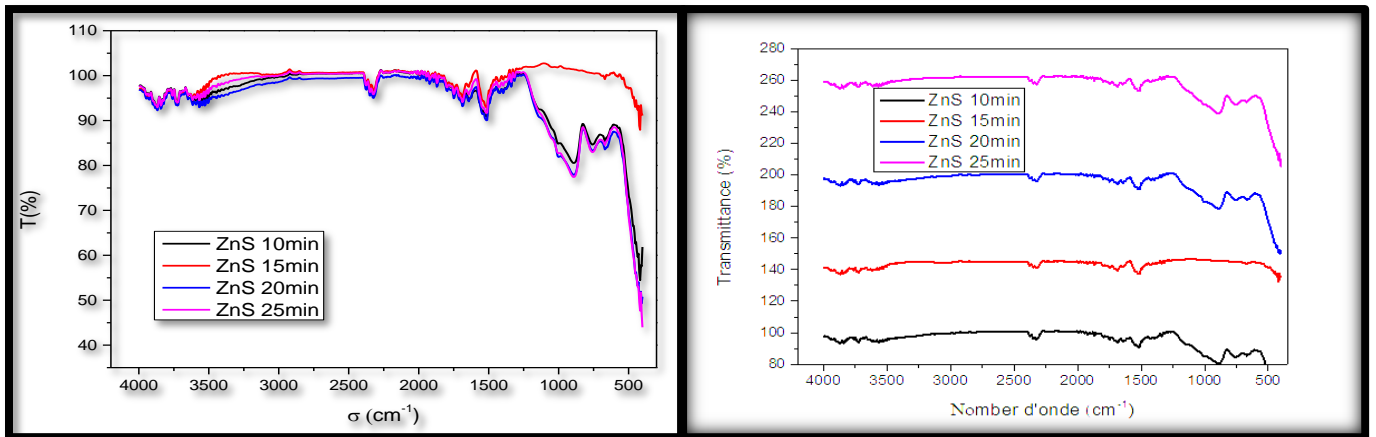


Figure. III. 2 : Spectres FTIR des films ZnS pour différents temps de dépôt et à 75°C.

D'après la figure (III.2) les principales bandes d'absorption IR caractéristiques de différentes couches minces de ZnS sont :

- ✓ La zone entre 3720 cm^{-1} et 2329 cm^{-1} , où se trouvent les bandes d'élongation qui présentent la liaison O-H [1-3]. La présence de cette liaison hydroxyde pourrait être due à des traces d'eau adsorbées à la surface du film lors du dépôt.
- ✓ La bande d'absorption à 1512 cm^{-1} est attribuée aux vibrations d'élongation de la liaison C=O, la présence de cette bande est due à l'absorption de CO_2 atmosphérique à la surface du film [4, 5].
- ✓ La bande d'élongation de large intensité située à 888 cm^{-1} , est attribuée à ZnS.
- ✓ La zone entre 667 cm^{-1} et 418 cm^{-1} , où se trouvent à partir de certains auteurs les attribuent à l'interaction entre les différents modes de vibration des ions sulfure dans le cristal de ZnS [6,7].

On remarque que les spectres IR obtenus à différents temps de dépôt ont la même allure.

III.3 Caractérisations par UV-visible :

La figure III.3 présente la variation de la transmittance en fonction de la longueur d'onde pour les échantillons préparés à différents temps de dépôt.

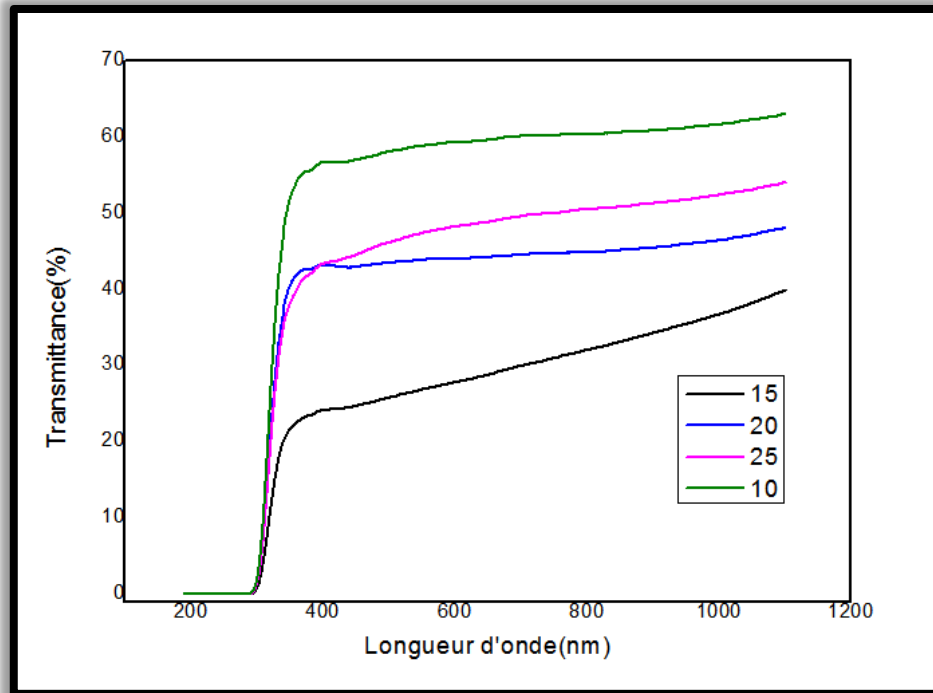


Figure. III. 3 : Spectres de transmission des couches minces de ZnS préparées durant différents temps de dépôt (10min, 15min, 20min et 25min).

D'après ces courbes, nous constatons que les couches déposées sur les substrats en verre, ont une bonne transmittance et sont homogènes. La croissance rapide des courbes indique que le cristal n'a pas de défauts. Une transmittance maximale de 63 % est observée pour les films préparés à 10 min, alors que la transmittance optique minimale de 37 % est observée pour les films préparés à 15 min.

En général, cette figure montre également que la transmittance de nos films est réduite dans le cas d'une augmentation du temps de dépôt. Cette diminution observée est principalement due à l'augmentation de l'épaisseur des couches [8].

D'autre part, il est connu que la transmission dépend de l'épaisseur des échantillons selon la loi de Beer-Lambert. Par conséquent, l'augmentation de l'épaisseur du film entraîne une diminution de la transmission optique et vice-versa.

III.4 Conclusion

Nous avons préparé des couches minces de sulfure de zinc par la technique de dépôt par bain chimique (CBD) à différentes temps de dépôt.

Les propriétés topographiques et optiques ont été étudiées. L'analyse par AFM a révélé que les films de ZnS déposés montrent des rugosités de surface différentes lesquelles semblent être dépendantes du temps de dépôt. Il est observé que tous les échantillons possèdent des grains de ZnS uniformes et denses. Nous constatons également que les valeurs de la rugosité RMS augmentent avec l'augmentation du temps de dépôt.

D'autre part, nous avons étudié les propriétés optiques des couches minces de sulfure de zinc élaborées. Les courbes montrent également que la transmittance de nos films est réduite dans le cas d'une augmentation du temps de dépôt. Cette diminution observée est principalement due à l'augmentation de l'épaisseur des couches.

Les références :

- [1] S. Ummartyotin, N. Bunnak, *Solid State Sciences* 14 (2012) 299.
- [2] B.Mokili, Y. Charreire, R. Cortes, D. Lincot, *Thin Solid Films*, 288 (1996) 21.
- [3] S.S. Kavar, B.H. Pawar, *J. Mater. Sci. Mater. Electron* 21 (2010) 906.
- [4] K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 5 ed. John Wiley, New York, 1997.
- [5] S.B. Qadri, *Physical Review B* 44 (1999) 153.
- [6] G. Varughese, K. T. Usha, A. S. Kumar, *International Journal of Engineering science and Innovative Technology*, 3 (2014) 4 : 2319 – 5967
- [7] R. Ashok. Kumar, K. Geetha and P. Prabukanthan, *International Journal of applied Science and Mathématiques*, Volume 2, Issu5, ISSN (online) : 2394 – 289
- [8] A. Goudarzi, G.M. Aval, R. Sahraei, H. Ahmadpoor, *Thin Solid Films* 516 (2008) 4953.

Conclusion générale

Conclusion générale

Cette étude porte sur l'élaboration et la caractérisation des couches minces de sulfure de zinc (ZnS) par la méthode de dépôt par bain chimiques (CBD), le choix de cette technique est justifiée par sa simplicité et son efficacité.

Notre intérêt s'est porté l'influence du temps de dépôt en utilisant l'acétate de Zinc comme source de Zn^{2+} et le thiosulfate de sodium comme source de S^{2-} tout en gardant la température constante qui est de 75 °C et un pH de 10. Les résultats obtenus montrent que les propriétés de nos films sont fortement influencées par ce paramètre.

Après l'étude en remarque que, l'analyse par AFM a révélé que les films de ZnS déposés montrent des rugosités de surface différentes lesquelles semblent être dépendantes du temps de dépôt. Il est observé que tous les échantillons possèdent des grains de ZnS uniformes et denses. Nous constatons également que les valeurs de la rugosité RMS augmentent avec l'augmentation du temps de dépôt.

D'autre part, nous avons étudié les propriétés optiques des couches minces de sulfure de zinc élaborées. Les courbes montrent également que la transmittance de nos films est réduite dans le cas d'une augmentation du temps de dépôt. Cette diminution observée est principalement due à l'augmentation de l'épaisseur des couches.

Enfin, l'analyse par spectroscopie infrarouge de couches minces élaborées confirme la présence de ZnS par l'apparition de la bande d'élongation de la liaison Zn-S à 888 cm^{-1} .

Résumé

Le sulfure de zinc (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, comme les dispositifs photo-luminescents et diodes électroluminescentes.

Dans le cadre de ce travail, nous avons élaboré des couches minces de sulfure de zinc par la méthode de dépôt par bain chimique (CBD) en milieu basique et à différentes temps de synthèse. Les propriétés topographiques et optiques des films élaborés ont été étudiées. L'analyse par AFM a révélé que les films de ZnS déposés montrent des rugosités de surface différentes lesquelles semblent être dépendantes du temps de dépôt. L'étude des propriétés optiques montrent également que la transmittance de nos films est réduite dans le cas d'une augmentation du temps de dépôt. Cette diminution observée est principalement due à l'augmentation de l'épaisseur des couches. Enfin, l'analyse par spectroscopie infrarouge de couches minces élaborées confirme la présence de ZnS par l'apparition de la bande d'élongation de la liaison Zn-S à 888 cm^{-1} .

Mots-clés : Sulfure de zinc, Couche mince, Dépôt par bain chimique (CBD).

Abstract

Zinc sulfide (ZnS) is a very important semiconductor material with a large optical gap (>3.5 eV), which is of great use in thin-film devices such as photoluminescent devices and light-emitting diodes.

In this work, we elaborated zinc sulfide thin films by the chemical bath deposition (CBD) method in a basic milieu and at different synthesis times. The topographic and optical properties of the films produced were studied. AFM analysis revealed that the deposited ZnS films show different surface roughnesses, which appear to be dependent on deposition time. Optical properties also show that the transmittance of our films is reduced with increasing deposition time. This decrease is mainly due to the increase in layer thickness. Finally, infrared spectroscopic analysis of the thin films confirms the presence of ZnS by the appearance of the elongation band of the Zn-S bond at 888 cm^{-1} .

Keywords: Zinc sulfide, Thin film, Chemical bath deposition (CBD).

ملخص

كبريتيد الزنك (ZnS) هو مادة شبه موصلة مهمة للغاية ذات فجوة بصرية كبيرة (>3.5 eV) وهي ذات فائدة كبيرة في الأجهزة ذات الأغشية الرقيقة مثل أجهزة الإضاءة الضوئية والصمامات الثنائية الباعثة للضوء.

في هذا العمل، قمنا بتحضير أغشية رقيقة من كبريتيد الزنك باستخدام طريقة الترسيب بالحمام الكيميائي (CBD) في وسط قاعدي وفي أوقات تحضير مختلفة. تمت دراسة الخصائص الطبوغرافية والبصرية للأفلام المنتجة. كشف تحليل AFM أن أفلام ZnS المودعة تُظهر خشونة سطحية مختلفة، والتي يبدو أنها تعتمد على وقت الترسيب. أظهرت دراسة الخصائص الضوئية أيضًا أن نفاذية أفلامنا تنخفض عند زيادة زمن الترسيب. ويرجع هذا الانخفاض بشكل أساسي إلى زيادة سماكة الطبقة. وأخيرًا، يؤكد تحليل التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء للأغشية الرقيقة وجود ZnS من خلال ظهور نطاق الاستطالة لرابطة Zn-S عند 888 سم^{-1} .

الكلمات المفتاحية: كبريتيد الزنك، غشاء رقيق، ترسيب الحمام الكيميائي (CBD).