

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche
Scientifique
Université Ibn Khaldoun - TIARET



Faculté des Sciences de la Matière
Département de Physique

Mémoire

Présenté par :

Mr. SARIR Yassine

Pour obtenir le diplôme de
Master

Filière : Physique

Spécialité: physique des matériaux

Sujet :

Synthèse et étude des propriétés physico-chimiques d'un composé ZnS pour des applications dosimétriques.

Soutenu le : 26 Juin 2022

Devant le jury:

- | | | |
|-------------------|------|-----------|
| • Mr. B. BENRABAH | Prof | Président |
| • Mr. M. BOUADI | MCA | Examineur |
| • Mr. A. KADARI | Prof | Encadrant |

Année Universitaire 2022/2023

Remerciement

Je remercie Allah le tout puissant qui m'a donné la force et le courage pour poursuivre mes études.

*Je voudrais dans un premier temps remercier mon directeur de mémoire Monsieur le Professeur **KADARI Ahmed** qui me fait l'honneur de m'avoir encadré, orienté et aidé, pour sa patience, sa disponibilité et surtout ses judicieux conseils, qui ont contribué à alimenter ma réflexion. Ma très sincère gratitude va à monsieur, le professeur **B.BENRABAH**, pour avoir accepté de présider le jury de ce mémoire et pour sa disponibilité. J'adresse également mes remerciements sincères à Monsieur, le docteur **M.BOUADI**, pour avoir accepté d'examiner ce travail. Je tiens également à remercier l'ingénieur du laboratoire de génie physique Mademoiselle **TENAH Khaldia** pour son aide pour réaliser mes travaux expérimentaux.*

Un grand merci à tous mes Professeurs et Docteurs du département de physique, je remercier également toute l'équipe pédagogique de la faculté des Sciences de la Matière –Université Ibn Khaldoun – Tiaret. En fin, je remercie mes parents qui ont toujours été là pour moi, pour leur soutien moral et matériel qu'ils m'ont apporté tout au long de mes amis et tous mes collègues, je présente mes remerciements, mon respect et ma gratitude.

Dédicace

À la mémoire de mon père

À la plus formidable femme dans ce monde ma mère

À tous mes chers frères

*A tous mes amis et mes camarades de promotion de 2ème année
physique des matériaux.*

A tous ceux qui m'ont aidé et encouragé pendant ce travail.

TABLE DES MATIERES

Remerciements

Dédicace

Liste des figures

Liste des tableaux

Introduction générale 2

CHAPITRE I : Généralités sur le sulfure de zinc (ZnS)

I.1 Introduction 6

I.2.Le sulfure de zinc (ZnS) 6

I.3.Propriétés de sulfure de zinc 6

I.3.1Propriétés structurales 7

I.3.2.Propriétés électroniques 8

I.3.3.Propriétés optiques 9

I.4.Applications de ZnS 11

I.4.1.Cellules solaires 11

I.4.2.Diodes électroluminescentes 11

I.4.3.Photocatalyseurs 12

I.5.Conclusion 13

**CH APITRE II : *PROCÉDURES EXPÉRIMENTALES ET
TECHNIQUES DE CARACTÉRISATION***

II.1.Introduction	17
II.2.Les méthodes de synthèse	17
II.2.1.La méthode de synthèse hydrothermale	17
II.2.2.La méthode de synthèse Co-précipitation	18
II.2.3.La méthode de synthèse sol-gel	19
II.3.Les méthodes de dépôt des couches minces	21
II.3.1.La centrifugation (spin-coating)	21
II.3.2.Le trempage-retrait (dip-coating)	22
II.4.Techniques de caractérisation	25
II.4.1.Diffraction des rayons X (DRX)	25
II.4.2.La spectroscopie infrarouge (IR)	27
II.4.3.Spectrophotométrie UV –Visible	28
II.5.Les Techniques de dopage	29
a).Dopage de type n	29
b).Dopage de type p	30

II.6.Les défauts ponctuels	30
----------------------------	----

CHAPITRE III : Résultats et Discussions

III.1.Introduction	35
III.2.Préparation de la solution de ZnS	35
III.3.Protocole d'élaboration	37
III.4.Analyse par diffraction de rayons X	38
III.5.Analyse par spectroscopie Infrarouge	42
III.6.spectroscopie UV-visible	46
III.7. Détermination du gap optique	48
III.8.Conclusion	50
Conclusion générale	53

LISTE DES FIGURES

CHAPITRE I : Généralités sur le sulfure de zinc (ZnS)

Figure I- 1 : Structure blende du ZnS	7
Figure I- 2 : Structure Wurtzite du ZnS	8
Figure I-3 : La structure électronique de bandes de ZnS	8
Figure I- 4: a) Gap direct, b) Gap indirect du ZnS	9
Figure I- 5 : Spectre d'absorption de sulfure de zinc	9
Figure I-6: Cellules solaires	11
Figure I- 7: Diodes électroluminescentes	12
Figure I- 8: Photocatalyseurs	13

**CHAPITRE II : PROCÉDURES EXPÉRIMENTALES ET
TECHNIQUES DE CARACTÉRISATION**

Figure II- 1: Schéma représentant les différentes étapes du procédé Sol-Gel	21
Figure II- 2: Les étapes spin-coating	22
Figure II- 3: Etapes du trempage-retrait (dip-coating)	23
Figure II- 4: Schématisation de la couche déposée après trempage	23
Figure II- 5 : L'appareillage de Dip-Coating	24
Figure II- 6: Diffractomètre des rayons X	25
Figure II- 7: Schéma représentant le principe de la diffraction des rayons X par les Plans réticulaires d'indices h, k et l.	27
Figure II- 8: FT-IR	27
Figure II- 9: Spectroscopie UV-visible	28
Figure II- 10 : Différents défauts ponctuels dans un réseau cristallin.	31
Figure II- 11: Exemples d'associations de défauts ponctuels: défaut de Schottky (lacune de 2 ions) et défaut de Frenkel (déplacement d'un ion).	32

CHAPITRE III : Résultats et discussion

Figures III- 1: Les précurseurs utilisés pour synthétiser le sulfure de zinc (ZnS).	35
Figures III- 2 : Un four électrique utilisé pour calciner la poudre obtenue.	36
Figures III- 3: Formes finales de nos échantillons synthétisés.	36
Figures III- 4: Protocole d'élaboration du sulfure de zinc pur et dopé par les ions Fe^{3+} , Cr^{3+} et Co^{2+}	37
Figures III- 5: Diffractogramme RX de ZnS pure	38
Figures III- 6: Diffractogramme RX de ZnS : Fe^{3+}	39
Figures III- 7: Diffractogramme RX de ZnS : Cr^{3+}	39
Figures III- 8: Diffractogramme RX de ZnS : Co^{2+}	40
Figures III- 9 : Superposition des diffractogrammes à RX pour ZnS pure , ZnS : Fe^{3+} , ZnS : Cr^{3+} et ZnS : Co^{2+}	40
Figures III- 10 : Spectre de transmittance FT-IR de ZnS	43
Figures III- 11 : Spectre de transmittance FT-IR de ZnS : Fe^{3+}	44
Figures III- 12 : Spectre de transmittance FT-IR de ZnS : Cr^{3+}	44
Figures III- 13 : Spectre de transmittance FT-IR de ZnS : Co^{2+}	45
Figures III- 14 : Spectre de transmittance FT-IR de ZnS et ZnS : Fe^{3+} , ZnS : Cr^{3+} et ZnS : Co^{2+}	45
Figures III- 15: Spectres de transmittance des couches minces du ZnS pur et ZnS : Fe^{3+} , ZnS : Cr^{3+} et ZnS : Co^{2+}	47
Figures III- 16 : Courbes de $\alpha h\nu^2$ en fonction de ($h\nu$) des films ZnS pure et ZnS : Fe^{3+} et ZnS : Cr^{3+} ZnS : Co^{2+}	49

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I- 1: Indices de réfraction des phases ZB et WZ de ZnS à différentes longueurs d'onde	10
Tableau III- 1: La taille moyenne de particules (D)	42
Tableau III-2 : Fréquences de liaisons présente dans nos échantillons	43
Tableau III- 3: Valeurs des gap optique pour ZnS, ZnS :Fe ³⁺ , ZnS :Cr ³⁺ et ZnS :Co ²⁺	50

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

Ce travail a été réalisé au sein du laboratoire de génie physique département physique faculté des Sciences de la matière à l'Université Ibn Khaldoun –Tiaret.

Les nanoparticules sont devenues un sujet de recherche important en raison de leurs applications étendues et variées. Ces matériaux, synthétisés sous forme de nanoparticules, présentent des propriétés physico-chimiques distinctes de celles des matériaux massifs [1]. Pour répondre à la demande croissante, une grande attention a été portée ces dernières années à la synthèse de ces nanomatériaux dans divers domaines technologiques, tels que la microélectronique, les capteurs de gaz, l'optoélectronique, le photovoltaïque et les cellules solaires [2, 3, 4].

Le sulfure de zinc (ZnS) est un semi-conducteur de la famille des II-VI (5) ; le sulfure de zinc se distingue par ses propriétés optiques remarquables, notamment son large bande interdite (E_g) et sa transparence [6]. Le ZnS peut également être utilisé dans les dispositifs optoélectroniques, tels que les diodes électroluminescentes, les rayons cathodiques et les dispositifs de photoluminescence et électroluminescence [7].

Plusieurs méthodes d'élaboration ont été utilisées pour synthétiser des poudres de sulfure de zinc (ZnS) tels que : le procédé Sol gel, la méthode de co-précipitation et la méthode de combustion de solutions. Parmi les différentes méthodes de synthèse citées ci-dessus, dans ce travail notre choix est opté sur le procédé sol-gel qui est l'une des techniques les plus utilisées pour préparer des matériaux sous différents formes (poudres, couche minces, ...etc).

Les nanoparticules seront caractérisées par les différent techniques de caractérisation disponible dans notre laboratoire qui sont la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie UV-Visible et la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR).

L'objectif principal de ce travail consisté à synthétiser des nanoparticules de sulfure de zinc (ZnS) pures et dopées par le fer (Fe^{3+}) , le chrome (Cr^{3+}) et le cobalt (Co^{2+}) ; pour avoir

INTRODUCTION GENERALE

l'influence de ces impuretés sur quelques propriétés physiques du ZnS et surtout les propriétés optiques .

Le présent manuscrit s'articule autour de trois chapitres :

Le premier chapitre présente des généralités sur le sulfure de zinc (ZnS), ainsi que leurs applications dans les différents domaines technologiques. Dans le deuxième chapitre nous allons présenter les méthodes de synthèse et les techniques de caractérisation. Le troisième chapitre est consacré à la présentation des résultats expérimentaux obtenus, ainsi que leurs interprétations physiques. La dernière partie de mémoire est une conclusion qui synthétise les principaux apports de ce travail.

Référence

- [1] Synthèse de nanoparticules de ZnS et études de leurs propriétés structurales et optiques HADJADJ Abdelhamid UNIVERSITE MENTOURI CONSTANTINE 1.
- [2] N. Fathy, M. Ichimura, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 87(2005)747–756.
- [3] D. Nithyaprakasha, M. Ramamurthya, P. Thirunavukarasub, T. Balasubramaniyam, J. Chandrasekara and P. Maadeswarana, *Journal of Optoelectronic and Biomedical Materials*, 1-1(2009)42.
- [4] SAFA BESRA ET SOUMIA AFIF, « Elaboration Et Caractérisation De Couches minces De Sulfure De Zinc Obtenues Par Spray Pyrolyse », Mémoire MASTER ACADEMIQUE, Domaine Science de la Matière, Filière Physique, Spécialité Physique des Matériaux, UNIVERSITE KASDI MERBAH OUARGLA, 25/05/2017.
- [5] Hoan Nguyen, Préparation des poudres de titanate de baryum a morphologie contrôlée par chimie douce : Co précipitation et synthèse hydrothermale, thèse diplôme d'études approfondies, université Paul Sabatier de Toulouse, (2002).
- [6] Zaabar Amina, « Dépôt de couches mince de ZnS dopées Al par la méthode de croissance en solution (SGT) », En vue de l'obtention du diplôme de Master en Chimie, Spécialité Chimie des matériaux, Université A. MIRA - Béjaïa – p 56.
- [7] Zaabar Amina, « Dépôt de couches mince de ZnS dopées Al par la méthode de croissance en solution (SGT) », En vue de l'obtention du diplôme de Master en Chimie, Spécialité Chimie des matériaux, Université A. MIRA - Béjaïa – p 59.

CHAPITRE I:
GÉNÉRALITÉS SUR LE SULFURE DE
ZINC (ZnS)

I.1.Introduction

Les nanoparticules sont devenues un sujet de recherche important en raison de leurs applications étendues et variées. Ces matériaux, synthétisés sous forme de nanoparticules, présentent des propriétés physico-chimiques distinctes de celles des matériaux massifs [1]. Pour répondre à la demande croissante, une grande attention a été portée ces dernières années à la synthèse de ces nanomatériaux dans divers domaines technologiques, tels que la microélectronique, les capteurs de gaz, l'optoélectronique, le photovoltaïque et les cellules solaires [2, 3, 4]. Parmi les semi-conducteurs, le sulfure de zinc se distingue par ses propriétés optiques remarquables, notamment son large gap et sa transparence [5]. Ces propriétés en font un matériau utile dans le domaine optique, par exemple en tant que réflecteur grâce à son indice de réfraction élevé, ou en tant que filtre diélectrique en raison de sa forte transmittance dans la gamme visible [6]. Le ZnS peut également être utilisé dans les dispositifs optoélectroniques, tels que les diodes électroluminescentes, les rayons cathodiques et les dispositifs de photoluminescence et électroluminescence [6]. Il existe plusieurs techniques pour synthétiser des nanoparticules, chacune présentant des avantages et des inconvénients [7].

I.2. Le sulfure de zinc (ZnS)

Le sulfure de zinc (ZnS) est un semi-conducteur de la famille des II-VI, ce qui signifie qu'il est composé d'un élément de la colonne II et d'un élément de la colonne VI dans le tableau périodique de Mendeleïev[8]. L'atome de zinc (Zn), étant de type II, possède deux électrons de valence sur une orbitale et a une configuration électronique de $[Zn] = [Ar] 4d^{10} 5s^2$. En revanche, l'atome de soufre (S) est de type VI, possède six électrons de valence sur des orbitales s et p et a une configuration électronique de $[S] = [Ne] 3s^2 3p^4$ [9].

I.3. Propriétés de sulfure de zinc

I.3.1.Propriétés structurales

Le sulfure de zinc se présente généralement sous forme cristalline, il cristallise dans le système cubique, également connu sous le nom de blende ou sphalérite ZB. Le mot "blende" vient de l'allemand "blenden" qui signifie "éblouir" ou "tromper", tandis que le mot "sphalérite" vient du grec "sphaleros" qui signifie "trompeur" ou "incertain". Il existe également une autre forme de

sulfure de zinc, cristallisant dans le système hexagonal, appelée Wurtzite, mais elle est plus rare [10].

a)-Phase Zinc Blende (ZB)

La phase sphalérite, qui est thermodynamiquement stable à température ambiante, présente une structure cubique avec un groupe spatial $F43m$ (Figure I.1). Elle est constituée de deux sous-réseaux cubiques centrés (CFC) décalés de $\frac{1}{4}$ de la diagonale du cube. Les paramètres de maille de cette phase sont $a = b = c = 5.41 \text{ \AA}$ [13]. La maille élémentaire contient quatre molécules de ZnS, avec les atomes de zinc et de soufre occupant les positions suivantes : S aux coordonnées $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$, $(\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4})$, $(\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4})$ et $(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4})$, et Zn aux coordonnées $(0, 0, 0)$, $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$, $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$ et $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$ [11].

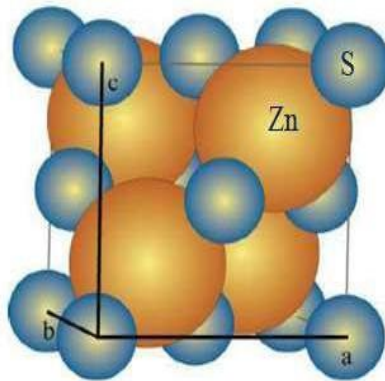


Figure I- 1 : Structure blende du ZnS [14]

b)-Phase Wurtzite (WZ)

La phase WZ est caractérisée par une structure hexagonale avec un groupe spatial $P63mc$, comme illustré dans la Figure I.2. Les paramètres de maille de cette phase sont d'environ $a = b = 3.823 \text{ \AA}$ et $c = 6.25 \text{ \AA}$ [11]. La maille élémentaire de la phase WZ se compose de deux atomes de zinc et deux atomes de soufre, chacun occupant des positions atomiques spécifiques. Les positions atomiques des atomes de zinc sont $(0, 0, 0)$ et $(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{2})$, tandis que les deux atomes de soufre occupent les positions $(0, 0, \frac{5}{8})$ et $(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{8})$.[12]

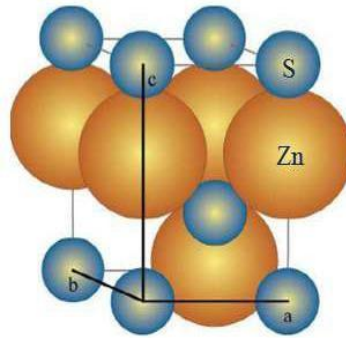


Figure I- 2 : Structure Wurtzite du ZnS [15]

I.3.2. Propriétés électroniques

La bande électronique du semi-conducteur est généralement composée d'une bande de valence et d'une bande de conduction, séparées par une bande interdite appelée énergie de gap. Dans le cas du ZnS, la bande de valence est principalement formée des orbitales 3p du soufre (S), tandis que la bande de conduction est formée par le recouvrement des orbitales 4s et 4p du zinc (Zn) [1]. Cette configuration électronique est représentée dans la figure ci-dessous.

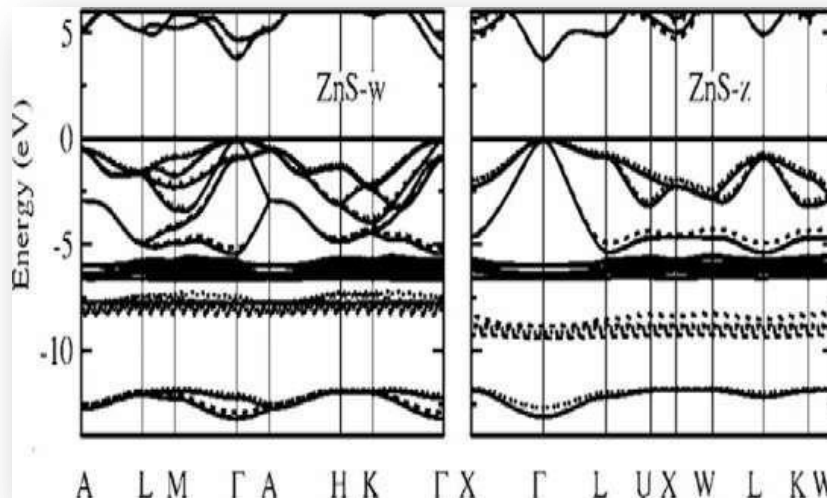


Figure I-3 : La structure électronique de bandes de ZnS [1]

Les semi-conducteurs présentent deux types de gaps énergétiques : un gap direct, lorsque le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction se trouvent au même vecteur d'onde k (Figure I-4 :a). En revanche, pour un gap indirect, le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction se trouvent à des vecteurs d'onde différents k_1 et k_2 sur le diagramme $E(k)$ (Figure I-4 :b) [1].

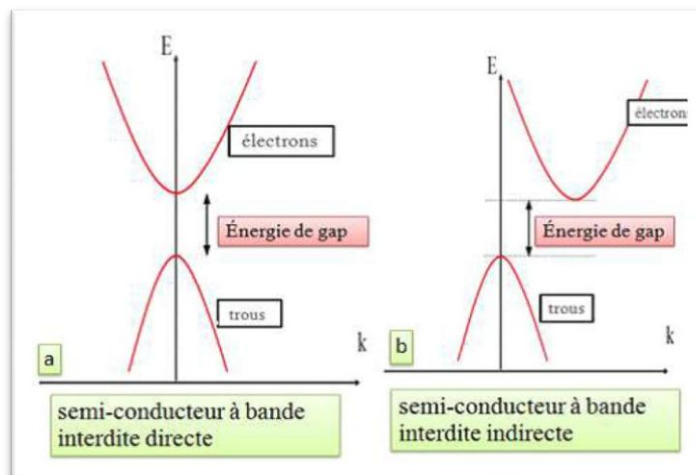


Figure I- 4: a) Gap direct, b) Gap indirect du ZnS [14]

Selon la structure électronique de bandes, le ZnS est classé comme un semi-conducteur à bande interdite directe [11]. L'énergie de gap optique a une valeur approximative de 3,60 eV et 3,90 eV pour les phases Zinc Blende et Wurtzite, respectivement [13].

I.3.3. Propriétés optiques

Le spectre d'absorption du composé ZnS est donné dans la figure ci-dessous (Fig I-5).

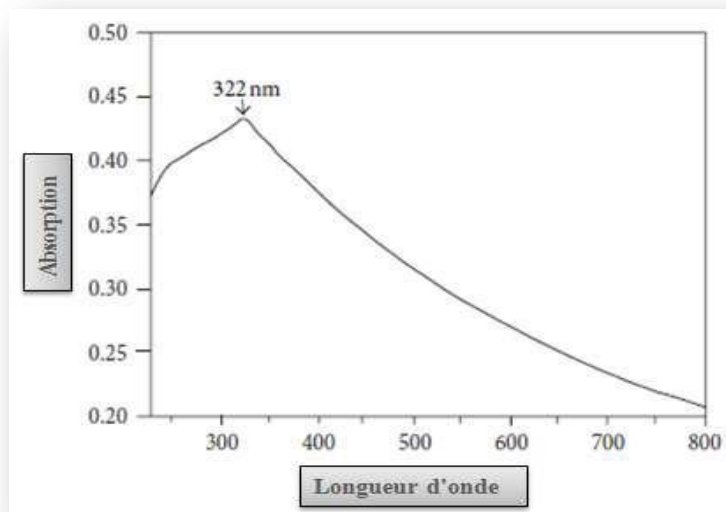


Figure I- 5 : Spectre d'absorption de sulfure de zinc [10].

La figure précédente illustre une absorption dans la région de l'ultraviolet (UV) du spectre optique, correspondant aux longueurs d'onde inférieures à 400 nm. Toutefois, au-delà de cette

longueur d'onde, le ZnS présente une réflexion totale dans la région visible, ce qui explique sa couleur blanche [12].

Les nanoparticules de ZnS de la phase ZB sont optiquement isotropes, car elles possèdent un indice de réfraction unique. En revanche, les nanoparticules de ZnS de la phase WZ sont anisotropes et présentent deux indices de réfraction, notés n_o et n_e pour les axes ordinaire et extraordinaire, respectivement [14]. Le tableau suivant résume les valeurs des indices de réfraction du ZnS en fonction des longueurs d'onde [14].

Longueurs d'onde λ (nm)	Phase ZB	Phase WZ	
		n_o	n_e
	N		
589	2.3691	2.372	2.368
750	2.3232	2.331	2.327
1000	2.2932	2.303	2.301

Tableau I-1: Indices de réfraction des phases ZB et WZ de ZnS à différentes longueurs d'onde

I.4.Applications de ZnS

I.4.1.Cellules solaires

Les cellules solaires sont des dispositifs composés de matériaux semi-conducteurs qui sont capables de convertir l'énergie solaire en énergie électrique via l'effet photovoltaïque. Lorsque la lumière solaire est absorbée, des porteurs de charge sont libérés de la bande de valence à la bande de conduction, créant un courant électrique. Le silicium est actuellement le matériau le plus utilisé pour la fabrication de cellules solaires, mais l'oxyde de zinc peut être utilisé comme électrode transparente sur la couche supérieure pour permettre le passage du courant tout en laissant passer la lumière. La rugosité de la surface de la cellule est un facteur important pour augmenter l'absorption de la lumière, car elle permet une diffusion maximale de la lumière dans le matériau. Le ZnS peut présenter une surface plus ou moins rugueuse en fonction de ses paramètres de dépôt, ce qui nécessite un contrôle précis pour optimiser ses performances dans les cellules solaires.

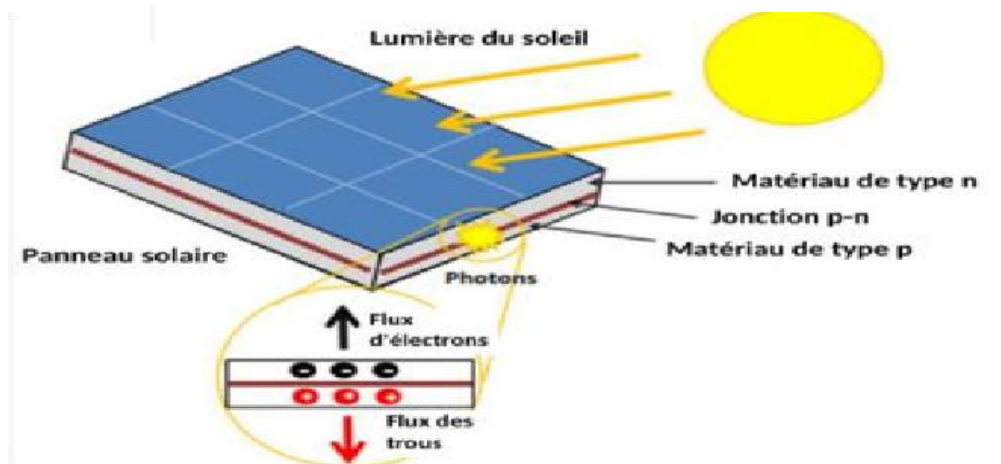


Figure I-6: Cellules solaires

I.4.2.Diodes électroluminescentes

Les diodes électroluminescentes (LED) sont des dispositifs électroniques qui convertissent l'énergie électrique en énergie lumineuse. Contrairement aux cellules solaires, les LED utilisent le principe de l'électroluminescence pour produire de la lumière. Le sulfure de zinc, avec sa large bande interdite de 3,67 eV, peut être utilisé pour fabriquer des diodes électroluminescentes émettant de la lumière bleue, tout comme le nitrure de gallium. Bien que ces deux matériaux présentent des propriétés similaires, le ZnS offre certains avantages par rapport au GaN, tels qu'une grande énergie de liaison d'exciton de 60 MeV (contre 21 MeV

pour le GaN), qui lui confère de bonnes capacités d'émission lumineuse à température ambiante. Cependant, la réalisation de couches stables de type p pour les LED est difficile avec le ZnS, contrairement au GaN. Par conséquent, les recherches se concentrent sur les hétérostructures ZnS/GaN pour profiter des avantages des deux matériaux.

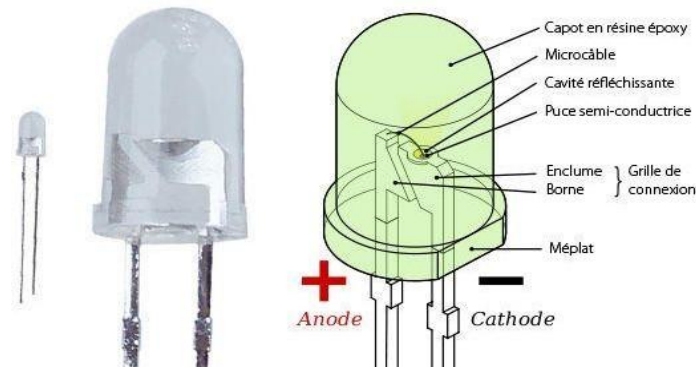


Figure I- 7: Diodes électroluminescentes

I.4.3. Photocatalyseurs

La photocatalyse est une méthode largement utilisée pour la purification de l'air, le traitement de l'eau, la décoloration des effluents aqueux colorés (notamment dans l'industrie textile), l'élimination des odeurs et le revêtement auto-nettoyant de surfaces telles que le verre, les métaux, les bétons et les ciments. Cette méthode est basée sur un processus électronique qui se produit à la surface d'un catalyseur et qui comprend trois étapes principales :

Tout d'abord, la production de paires électron-trou se produit lorsque le photocatalyseur est exposé à un rayonnement de photons d'énergie supérieure ou égale à celle de la bande interdite. Ensuite, les électrons et les trous sont séparés pour éviter leur recombinaison, ce qui est rendu possible par le transfert et le piégeage des charges libres vers des niveaux d'énergie intermédiaires. Enfin, les charges créées migrent à la surface du catalyseur pour réagir avec des substances adsorbées, qui peuvent accepter ou donner des électrons, produisant ainsi des réactions d'oxydation ou de réduction qui sont bénéfiques pour la dépollution. Plusieurs semi-conducteurs peuvent être utilisés comme photocatalyseurs, tels que le TiO_2 , le ZnO , le ZnS et le SnO_2 [15] .



Figure I- 8: Photocatalyseurs

I.5.Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons effectué une analyse bibliographique approfondie sur le sulfure de zinc. Nous avons tout d'abord présenté ses propriétés structurales, électriques et optiques pour mieux comprendre l'intérêt de son utilisation dans divers domaines d'application. Enfin, nous avons exploré certaines des applications des films de ZnS, telles que les cellules solaires, les diodes luminescentes et les photocatalyseurs.

Références bibliographiques

- [1] Synthèse de nanoparticules de ZnS et études de leurs propriétés structurales et optiques hadjadj abdelhamid universite mentouri constantine 1.
- [2] N.Fathy, M.Ichimura, solar energy materials&solarcells, 87(2005)747–756.
- [3] D. Nithyaprakasha, M. Ramamurthya, P.Thirunavukarasub, T. Balasubramaniamc, J. Chandrasekarana and P. Maadeswarana, Journal of Optoelectronic and BiomedicalMaterials, 1-1(2009)42.
- [4] Safa Besra et Soumia Afif, « Elaboration Et Caractérisation De Couches minces De Sulfure De Zinc Obtenues Par Spray Pyrolyse », mémoire master academique, Domaine Science de la Matière,FilièrePhysique,Spécialité Physique des Matériaux,université kasdi merbah ouargla, 25/05/2017.
- [5] Zaabar Amina, « Dépôt de couches mince de ZnS dopées Al par la méthode de croissance en solution (SGT) », En vue de l'obtention du diplôme de Master en Chimie,Spécialité Chimie des matériaux, Université A. Mira - Béjaïa – p 56.
- [6] Zaabar Amina,« Dépôt de couches mince de ZnS dopées Al par la méthode de croissance en solution (SGT) », En vue de l'obtention du diplôme de Master en Chimie, Spécialité Chimie des matériaux, Université A. mira - Béjaïa – p 59.
- [7] Quentin le trequesser, « Synthèse de nanoparticules de dioxyde de titane de morphologies contrôlées : localisation, quantification et aspects toxicologiques de la cellule à l'organisme pluricellulaire », thèse présentée pour obtenir le grade de docteur de l'université de bordeaux, école doctorale des sciences chimiques, spécialitéphysico-chimie de la matière condensée, 2 Juin 2014.
- [8] Hoan Nguyen, Préparation des poudres de titanate de baryum a morphologie contrôlée par chimie douce :Co précipitation et synthèse hydrothermale, thèse diplôme d'études approfondies, université Paul Sabatier de Toulouse, (2002).
- [9] Widad. Bekhti,«Synthèse par voie hydrothermale et caractérisation des micro/nanostructures d'Oxyde de Zinc », thèse Présentée pour obtenir le grade de docteur de l'université oran i ahmed Ben Bella En cotutelle avec L'Université Claude Bernard Lyon I, Spécialité : Sciences des Matériaux, 02 Février 2015.
- [10] O.Daranfad, « élaboration et caractérisation des couches minces de sulfure de zinc préparées par spray ultrasonique », mémoire de magister, université Constantine.
- [11] Hydrothermal synthesis of strontium-dopedZnSnanoparticles: structural, electronic and

photocatalytic investigations (doi.org/10.1007/s12034-019-1905-2)

[12] L. Hichem, « élaboration et caractérisation des films zns par bain chimique », p. 131.

[13] Synthèse et caractérisation du sulfure de zinc (ZnS) dopé terres rares (Cérium et Lanthane) par la méthode CBD Université A. Mira - Bejaïa -

[14] Synthèse et caractérisation de nanoparticules de ZnS enfouies dans la silice sol-gel.pdf

[15] 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. Habiba Benamra université mohamed kheider-biskra

CHAPITRE II :
PROCÉDURES EXPÉRIMENTALES ET
TECHNIQUES DE CARACTÉRISATION

II.1. Introduction

Dans ce chapitre nous allons présenter la méthode utilisée pour synthétiser notre échantillon ZnS et les techniques de caractérisations utilisées pour étudier les propriétés physiques de nos échantillons obtenus.

II.2. Les méthodes de synthèse

II.2.1. La méthode de synthèse hydrothermale

La méthode hydrothermale ouvre la voie à la création de matériaux nanostructures qui offrent une vaste gamme d'applications technologiques passionnantes. Des domaines tels que l'électronique, l'optoélectronique, la catalyse et même le biomédical bénéficient de ces avancées. Grâce à cette méthode, il est possible d'obtenir du ZnS nanostructure, qui a suscité un intérêt croissant au cours de la dernière décennie.

Les chercheurs se sont penchés sur les études portant sur la synthèse hydrothermale de ZnS, doublant ainsi les recherches dans ce domaine. Ces travaux se sont principalement concentrés sur l'influence des conditions de synthèse, telles que le pH, la température et la nature des précurseurs, sur la morphologie et la taille des particules résultantes [1]. Cette approche a permis d'obtenir du ZnS sous différentes formes, notamment des couches minces et des nanopoudres [2-3].

Grâce à la méthode hydrothermale, nous avons donc la possibilité de façonner des nanostructures de ZnS sur mesure, adaptées aux besoins spécifiques de chaque application. Ces avancées ouvrent la voie à des progrès technologiques prometteurs dans divers domaines, offrant ainsi de nouvelles opportunités pour l'innovation et l'amélioration de notre monde moderne.

a). Principe de synthèse hydrothermale

La méthode hydrothermale, qui consiste à chauffer des réactifs en présence d'eau, offre de nombreux avantages. Elle permet de réduire l'utilisation de solvants organiques et de substances dangereuses, tout en consommant moins d'énergie grâce à des températures plus basses. Comparée à d'autres méthodes, elle est simple, non polluante et économique. C'est pourquoi elle est utilisée pour les dépôts de ZnS sur divers substrats et la synthèse de

nanopoudres de ZnS. Cette approche ouvre des opportunités passionnantes pour les matériaux nanostructures dans de nombreux domaines technologiques.

b).Mécanisme de méthode hydrothermale

La méthode hydrothermale de synthèse de ZnS repose sur une combinaison de réactions chimiques homogènes et hétérogènes en solution. Les interactions entre les espèces présentes dans la solution et le substrat sont contrôlées par la température et le temps de déposition. Pour réaliser la synthèse, un précurseur ZnS, tel que $Zn(NO_3)_2$, $Zn(CH_3COO)_2$, $Zn(SO_4)_2$ ou $Zn(Cl)_2$, est chauffé à basse température en présence d'une base, comme NaOH, KOH ou NH_4OH . Ce processus de croissance ouvre la voie à des applications prometteuses de ZnS en tant que matériau nanostructuré dans de nombreux domaines technologiques.

II.2.2. La méthode de synthèse Co-précipitation

a).Principe de synthèse Co-précipitation

La co-précipitation est une méthode de chimie douce largement utilisée dans les productions industrielles. Elle permet d'obtenir de grandes quantités de poudre avec des grains nanométriques [4]. Cette technique efficace et précise ouvre la voie à de nombreuses applications innovantes dans des domaines tels que la médecine, l'électronique et l'énergie. La co-précipitation continue d'inspirer de nouvelles découvertes et repousse les limites de la science.

b).Mécanisme de méthode Co-précipitation

La Co-précipitation à partir d'une solution est l'un des procédés les plus anciens utilisés pour la préparation de poudres d'oxydes. Il implique la formation d'une solution aqueuse contenant le cation souhaité, qui est ensuite mélangée à une solution contenant l'agent précipitant. Le précipité est ensuite séparé du liquide par filtration, lavage, séchage, puis soumis à une décomposition thermique pour obtenir le produit final [5].

Cette méthode se compose de deux étapes. La première étape consiste en la précipitation de la poudre, qui est la partie principale de la chimie douce. Elle permet d'obtenir directement

l'oxyde souhaité ou de former des précurseurs composés d'oxydes ou d'hydroxydes des métaux constituant l'oxyde final. La deuxième étape, quant à elle, comprend un ou plusieurs traitements thermiques. Ces traitements sont nécessaires pour éliminer les résidus de synthèse adsorbés à la surface des particules et obtenir le composé final désiré.

Afin de contrôler la morphologie, la taille et la distribution des particules obtenues par Co-précipitation, il est crucial de maîtriser les vitesses des quatre étapes cinétiques qui interviennent lors de ce processus. Ces étapes comprennent :

- La génération d'un précurseur apte à se condenser.
- La naissance de germes par condensation.
- La croissance de germes par condensation également.
- Le vieillissement des particules.

Gouverner la cinétique de ces étapes peut se faire en contrôlant les paramètres: pH, concentration, température... [6], [7].

II.2.3. La méthode de synthèse Sol-gel

La technique sol-gel est un procédé d'élaboration de matériaux permettant la synthèse de verres, de céramiques et de composés hybrides organo-minéraux, à partir de précurseurs en solution. Il permet de réaliser des couches minces constituées d'empilements de nanoparticules d'oxydes métalliques.

Ce procédé s'effectue dans des conditions dites de chimie douce, à des températures nettement plus basses que celles des voies classiques de synthèse. Ces conditions offrent également la possibilité d'associer des espèces organiques et minérales pour former de nouvelles familles de composés hybrides organo-minéraux, possédant des propriétés inédites. Ce procédé peut être utilisé dans différents domaines tels que l'encapsulation et l'élaboration de matériaux hyper-poreux, mais c'est dans la réalisation de dépôts en couches minces qu'il trouve sa principale application.

La première polymérisation sol-gel a été réalisée par Ebelmen, qui décrit dès 1845 « la conversion en verre solide de l'acide silicique exposé à l'air humide ». Le procédé sol-gel était né mais il fallut attendre près d'un siècle pour que cette idée soit reprise par l'industrie verrière.

Le principe du procédé sol-gel, autrefois appelé « chimie douce », repose sur l'utilisation d'une succession de réactions d'hydrolyse-condensation, à température modérée, proche de l'ambiante, pour préparer des réseaux d'oxydes, qui peuvent être à leur tour traités thermiquement. Il s'agit d'un processus de conversion en solution d'alcoxydes métalliques, tels que les alcoxydes de silicium, zirconium, aluminium, titane,L'espèce métallique soluble peut aussi contenir des constituants organiques qui peuvent être ajustés selon les applications.[8]

a).Principe du procédé Sol-gel

Le procédé sol-gel est un processus de polymérisation analogue à la polymérisation organique, en partant de précurseurs moléculaires en solution, on aboutit à un réseau d'oxyde via des réactions d'hydrolyse-condensation. Entre la solution et le solide final, on passe par des étapes intermédiaires constituées de colloïdes qui forment des sols ou des gels, d'où le nom de procédé « sol-gel ». Ces réactions s'effectuent majoritairement à température ambiante ou modérée.

A cette étape, il convient de définir les principaux termes employés lorsque l'on étudie la chimie du sol-gel :

- Un **sol** est une dispersion stable de particules colloïdales (1-1000nm) au sein d'un liquide. Ces colloïdes sont animés d'un mouvement brownien qui les maintient en suspension et sont principalement soumis aux forces d'interaction de Vander Walls et électrostatiques.
- Un **gel** correspond à un réseau tridimensionnel inter connecté au sein du quelle solvant est piégé dans des pores. Si le réseau est constitué de particules colloïdales, on parle de « gel colloïdal » tandis que s'il est constitué de macromolécules, on parle de « gel polymérique».

La transition du sol au gel peut donc s'effectuer soit en déstabilisant une solution colloïdale ou en retirant le solvant (apparition du phénomène d'agrégation), soit en initiant une réaction de polymérisation au sein de cette solution. Le passage par ces états intermédiaires sol et gel permet de mettre en forme le matériau final selon l'application à laquelle on le destine : poudres, fibres, films minces ou encore matériaux massifs.[9]

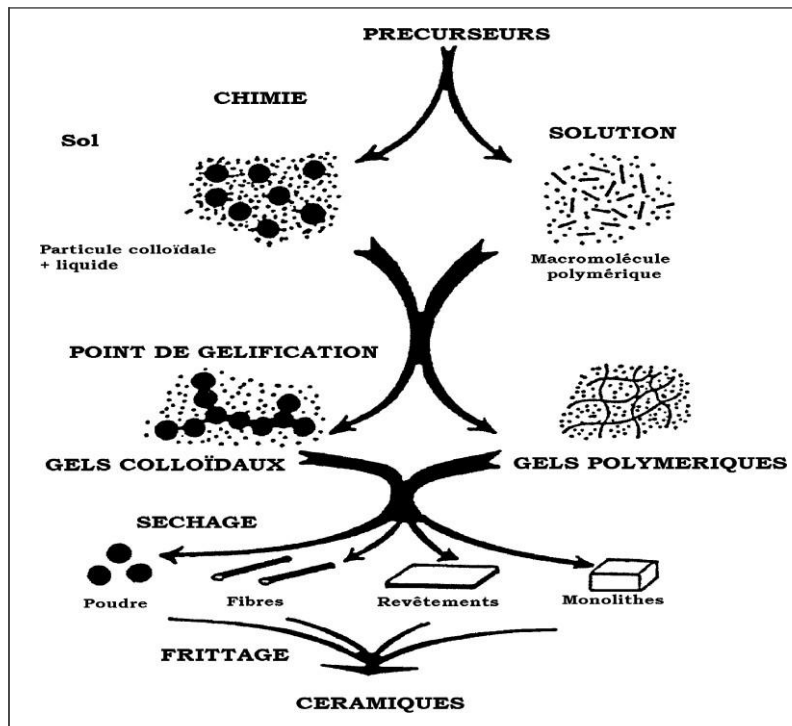


Figure II- 1: Schéma représentant les différentes étapes du procédé Sol-Gel

II.3. Les méthodes de dépôt des couches minces

II.3.1. La centrifugation (Spin-coating)

La méthode de dépôt par centrifugation permet de créer des couches extrêmement minces et homogènes. Après avoir placé un substrat sur le spin-coater et déposé une petite quantité de solution dessus, le système est soumis à un mouvement de rotation. L'objectif de ce mouvement est d'assurer une répartition uniforme de la solution sur le substrat (voir Figure II.2.). Le film ainsi formé s'amincit grâce à la combinaison de l'écoulement centrifuge et de l'évaporation. Trois paramètres sont contrôlés par cette méthode :

- La vitesse de rotation
- L'accélération
- Le temps de rotation

Cette méthode de synthèse permet de créer des couches extrêmement minces et homogènes en suivant quatre phases : le dépôt, le spin-up, le spin-off et l'évaporation [10]. Au cours de la

phase de dépôt, tout excès de liquide est écarté du substrat en se déplaçant radialement vers l'extérieur sous l'effet de la force centrifuge pendant la phase de spin-up. Ensuite, cet excès est évacué vers le périmètre et éjecté sous forme de gouttelettes, qui constituent la phase de spin-off

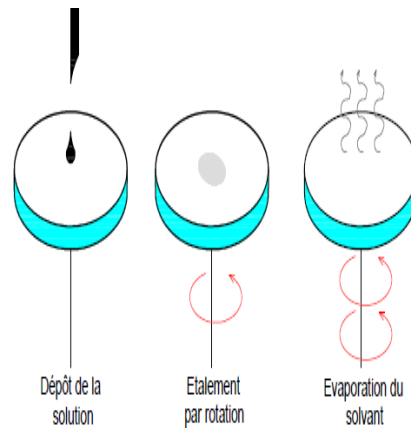


Figure II- 2: Les étapes spin-coating [10].

II.3.2. Le trempage-retrait (Dip-coating)

Cette méthode innovante implique l'immersion d'un substrat dans une solution ou un sol, suivi de son retrait perpendiculaire à la surface du liquide à une vitesse constante. Ce processus entraîne une certaine quantité de solution (voir figure II.3). L'épaisseur du film formé dépend de la quantité de matière entraînée lors du retrait du substrat. Cette quantité est influencée par la vitesse de retrait et la viscosité de la solution. L'estimation de l'épaisseur du film peut être réalisée à l'aide de l'équation de Landolevich (II.1) [11]:

$$d = 0,94 \frac{\eta U_0^3}{\gamma L \cdot V \cdot \rho \cdot g^2} \quad (\text{II.1})$$

Dans cette équation, d représente l'épaisseur du film, η est la viscosité, U_0 est la vitesse de retrait, $\gamma L \cdot V$ est la tension de surface entre la phase liquide et la phase vapeur, ρ est la masse volumique du milieu et g est l'accélération due à la gravité. Ici, L fait référence à la phase liquide tandis que V désigne la phase vapeur. Cette méthode permet d'étudier et de contrôler efficacement les propriétés du film formé, ouvrant ainsi de nouvelles perspectives dans divers domaines de recherche et d'application.

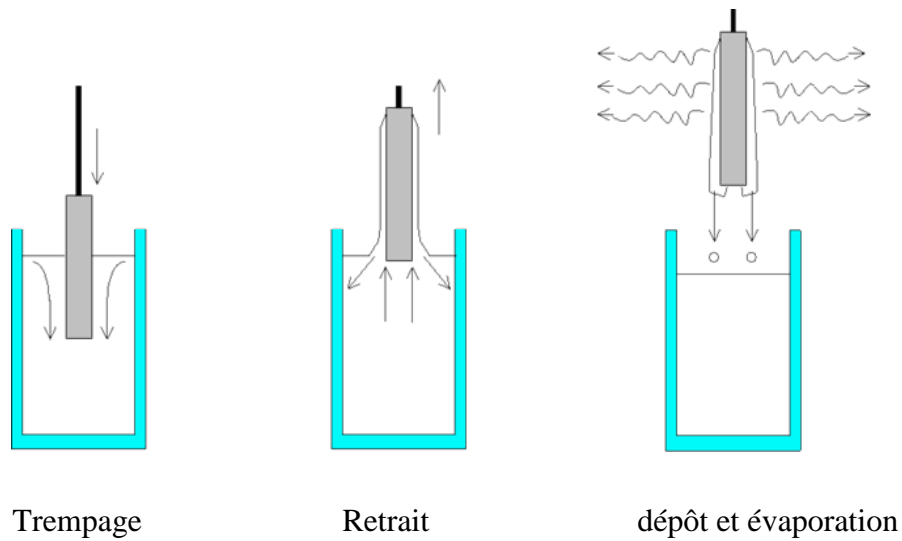


Figure II- 3: Etapes du trempage-retrait (dip-coating) [11].

Le processus de dip-coating comprend plusieurs étapes essentielles qui se déroulent lors du retrait du substrat, permettant ainsi le dépôt d'un film uniforme et poreux. Ces étapes comprennent l'immersion, le début du tirage, le dépôt, l'écoulement par gravitation (drainage) et l'évaporation.

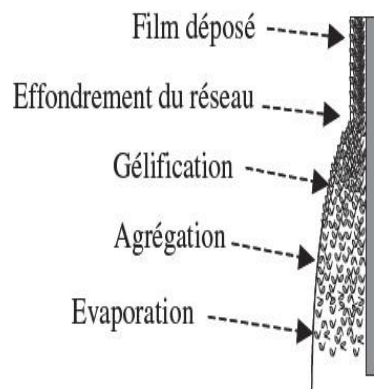


Figure II- 4: Schématisation de la couche déposée après trempage [11].

Dans la figure II-4, on observe les changements structuraux du film déposé par dip-coating. Ces changements sont induits par le drainage de la solution, l'évaporation des solvants, la condensation et les forces capillaires. Tous ces phénomènes physico-chimiques se produisent simultanément. L'épaisseur du film est donc influencée par la vitesse de tirage et la viscosité

du sol, tandis qu'elle diminue avec la tension d'interface. Cette dernière est dépendante de la température et de l'humidité.

Dans le cas des couches minces, les réactions d'hydrolyse et de condensation sont initiées par la vapeur d'eau présente dans l'atmosphère ambiante, ainsi que par les radicaux hydroxyles fixés à la surface du substrat [11]. Ces facteurs jouent un rôle crucial dans la formation et les propriétés du film déposé, ouvrant ainsi la voie à des applications variées dans le domaine des revêtements minces.

Le dip-coating offre donc une méthode prometteuse pour le dépôt de films de manière contrôlée, en exploitant les phénomènes physico-chimiques qui se produisent pendant les différentes étapes du processus. Cela ouvre des perspectives passionnantes pour la recherche et le développement de nouveaux matériaux et applications innovantes.



Figure II- 5 : L'appareillage de Dip-Coating

II.4. Techniques de caractérisation

Les différentes techniques de caractérisation utilisées dans le cadre de ce travail sont décrites Ci-dessous :

II.4.1. Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X représente une méthode d'une grande utilité dans la caractérisation de la structure des matériaux. Elle trouve son application privilégiée dans les milieux cristallins dotés d'une disposition périodique régulière.

La diffraction des rayons X, également connue sous le nom de DRX (X-ray Diffraction en anglais), constitue une technique d'analyse de pointe qui se fonde sur la diffusion des rayons X par la matière. Elle est largement employée dans divers domaines de la science des matériaux, et ses applications variées offrent des connaissances approfondies concernant la structure des cristallites, notamment les paramètres de la maille, la composition, la taille moyenne des grains, ainsi que les textures présentes. Ces informations sont obtenues par le biais de comparaisons avec des bases de données comprenant plus de 69 500 composés répertoriés (JCPDS).



Figure II- 6: Diffractomètre des rayons X

a). Principe de la diffraction des rayons X

Les rayons X, ces rayonnements électromagnétiques d'une longueur d'onde comprise entre et 100 \AA , constituent un domaine crucial pour la caractérisation des matériaux, avec une

plage spécifique utilisée allant de 0.1 à 10 Å. Ils se manifestent à la fois comme des ondes et des particules, se comportant comme une multitude de particules se déplaçant à la vitesse de la lumière. Leur énergie est donnée par la célèbre équation d'Einstein:

$$E = h\nu = hc/\lambda$$

ici, h représente la constante de Planck (6.6254×10^{-34} J·s), λ est la longueur d'onde en mètres, c est la vitesse de la lumière (environ 3.108 m/s) et ν est la fréquence des rayons X. Une évaluation numérique nous permet d'obtenir l'énergie en électron-volts (eV):

$$E \text{ (eV)} = 12398/\lambda^2$$

La diffraction des rayons X est un phénomène cohérent qui se produit lorsque ces rayons interagissent avec la matière organisée. L'onde diffractée est le résultat de l'interférence des ondes diffusées par chaque atome, et elle dépend donc de la structure cristallographique. Lorsqu'un faisceau monochromatique de rayons X est dirigé vers l'échantillon à caractériser, il interagit avec le nuage électronique des atomes. Si l'échantillon possède une structure cristalline, la diffraction peut se produire lorsque les ondes associées aux rayons X sont en phase, satisfaisant ainsi la condition de Bragg:

$$2d\sin\theta = n\lambda$$

Ici, $d(hkl)$ représente la distance interarticulaire des plans (hkl) du réseau cristallin, λ est la longueur d'onde du faisceau incident, θ est l'angle d'incidence des rayons X par rapport à la surface de l'échantillon, et n est un entier représentant l'ordre de réflexion.

Cette condition de Bragg dépend de la distance entre les plans réticulaires du réseau cristallin, ce qui signifie que chaque famille de plans ayant une distance interarticulaire (hkl) donne naissance à un faisceau diffracté sous un angle d'incidence θ .

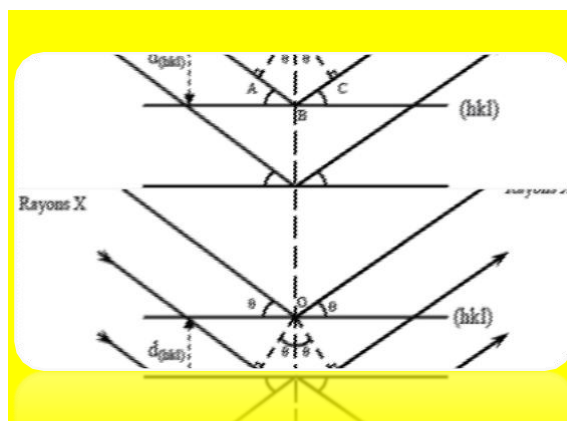


Figure II- 7: Schéma représentant le principe de la diffraction des rayons X par les
Plans réticulaires d'indices h, k et l.

II.4.2.La spectroscopie infrarouge (IR)

La spectroscopie vibrationnelle IR est une méthode d'analyse puissante pour étudier les transitions vibratoires dans les molécules et les cristaux. En examinant les radiations absorbées par l'échantillon, nous pouvons obtenir des informations précieuses sur la structure moléculaire. Les différentes vibrations, telles que l'élongation, la déformation angulaire et le mouvement hors plan, fournissent des signatures caractéristiques qui nous aident à comprendre les interactions moléculaires et les dynamiques moléculaires. En utilisant cette technique, nous pouvons approfondir notre connaissance des propriétés structurales et comprendre comment les molécules interagissent et se déplacent.



Figure II- 8: FT-IR

a).Principe de FT-IR

En spectroscopie d'absorption IR, le rayonnement incident a une énergie similaire à celle de la vibration. Lorsque l'échantillon est irradié avec une énergie proche de celle de la vibration, une transition directe se produit entre deux niveaux de vibration par absorption de l'énergie du rayonnement. Cette absorption d'énergie se manifeste par une diminution de l'intensité transmise ou réfléchi. Selon l'approche classique de la spectroscopie d'absorption IR, seules les vibrations qui induisent une variation du moment dipolaire μ , sous l'effet du champ électromagnétique, conduisent à une absorption IR. En d'autres termes, les modes de vibration centrosymétriques sont inactifs en spectroscopie d'absorption IR.

II.4.3.Spectrophotométrie UV –Visible

La spectroscopie d'absorption optique est essentielle pour analyser les échantillons transparents. En particulier, la spectroscopie d'absorption UV-visible permet de mesurer la quantité de lumière absorbée à différentes longueurs d'onde, fournissant des informations sur la composition et les propriétés optiques de l'échantillon. Elle est non destructive et adaptée aux petites quantités de substances.

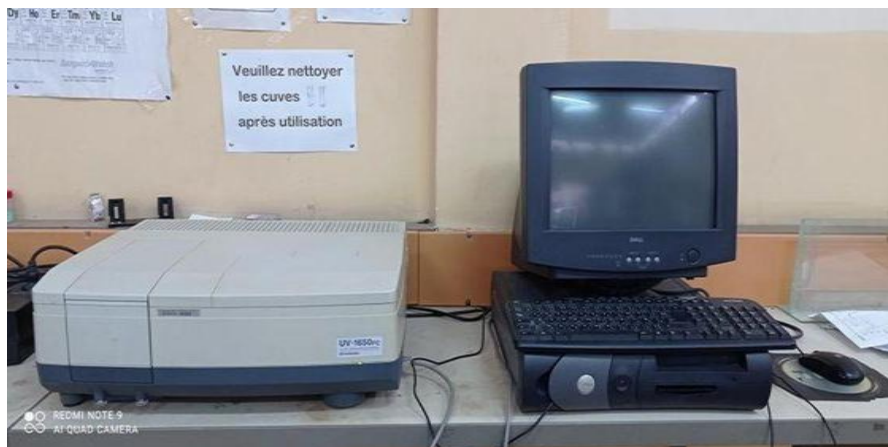


Figure II- 9: Spectroscopie UV-visible

a).Principe

Lorsqu'une substance absorbe la lumière dans les domaines de l'ultraviolet et du visible, cela entraîne des perturbations dans la structure électronique des atomes, ions ou molécules. Les électrons absorbent l'énergie et effectuent des transitions électroniques, passant d'un niveau d'énergie bas à un niveau plus élevé. Ces transitions se produisent dans la plage de l'ultraviolet

(200-400 nm), du visible et jusqu'au proche infrarouge (750-1400 nm). Lorsqu'un milieu homogène est traversé par la lumière, une partie de celle-ci est absorbée. Les différentes radiations du faisceau incident sont absorbées de manière différente en fonction de leur énergie, et les radiations transmises fournissent des informations caractéristiques sur le milieu.

L'analyse spectrophotométrique repose sur l'étude de la variation de l'absorption de la lumière par un milieu en fonction de la concentration d'un constituant spécifique de ce milieu. On peut déterminer la concentration d'une substance en mesurant l'absorption relative de la lumière par rapport à celle d'une substance de concentration connue. Cette méthode permet une évaluation précise des concentrations et offre des applications variées dans les domaines de la chimie, de la biologie et de la recherche scientifique.

II.5. Les Techniques de dopage

Pour améliorer la conductivité des matériaux, on augmente le nombre de porteurs de charges par le processus de dopage. Le dopage peut prendre différentes formes selon le matériau et le type de dopant utilisé, comme le dopage de substitution, de vacances ou d'implantations interstitielles. En fonction de la valence des dopants, qu'ils soient accepteurs ou donneurs, le dopage entraînera une conductivité de type n (négatif) ou p (positif). [12]

Le choix du dopant dépend de l'application recherchée. Certains dopants, tels que l'indium et l'aluminium, sont destinés à améliorer les propriétés électriques, tandis que d'autres, comme le cobalt et le nickel, visent à améliorer les propriétés magnétiques et optiques. Dans notre cas, nous avons opté pour le nickel, car le Ni^{2+} possède la même valence que le Zn^{2+} et son rayon (0.69 \AA) est proche de celui du Zn^{2+} (0.60 \AA). [13].

a) Dopage de type n

Lorsque l'atome dopant se trouve dans la colonne suivante de l'atome qu'il remplace, il acquiert un électron supplémentaire par rapport à l'atome d'origine. Les liaisons covalentes d'origine sont rétablies, mais l'un des électrons n'est pas utilisé dans ces liaisons. Il se retrouve donc dans un état libre du système. Cet atome inséré est appelé donneur d'électron, ce qui induit un dopage de type n. [14]

Ainsi, en dopant sulfure de zinc avec des éléments appropriés, nous pouvons générer un excès d'électrons, ce qui améliore la conductivité du matériau. Cette information est précieuse lorsqu'il s'agit d'optimiser les propriétés électriques de sulfure de zinc dans des applications pratiques [12, 15].

b) Dopage de type p

Lorsque l'atome dopant se trouve dans la colonne précédente de l'atome qu'il remplace, un électron périphérique manque pour rétablir toutes les liaisons covalentes d'origine. Cela crée un manque d'électron, également appelé un trou. L'atome inséré est alors considéré comme un accepteur d'électron, car il peut recevoir un électron supplémentaire provenant de la bande de valence de l'atome initial. Cela correspond à un dopage de type P (positif) . [14].

En exploitant cette approche de dopage de type p, nous pouvons créer des trous dans la structure de sulfure de zinc, ce qui améliore sa conductivité de manière spécifique à certaines applications. Cette perspective offre des possibilités intéressantes pour des avancées significatives dans le domaine de sulfure de zinc dopé.

II.6. Les défauts ponctuels

La présence d'impuretés chimiques se rapporte à la présence d'atomes étrangers au réseau cristallin, en position interstitielle ou en substitution. Dans le cas d'un cristal avec plusieurs types d'atomes, le remplacement d'un atome par un atome d'un autre type dans le réseau est appelé défaut anti-site. La figure I-2 montre les différents types de défauts ponctuels que l'on peut trouver dans un réseau cristallin constitué de deux types d'atomes A et B.

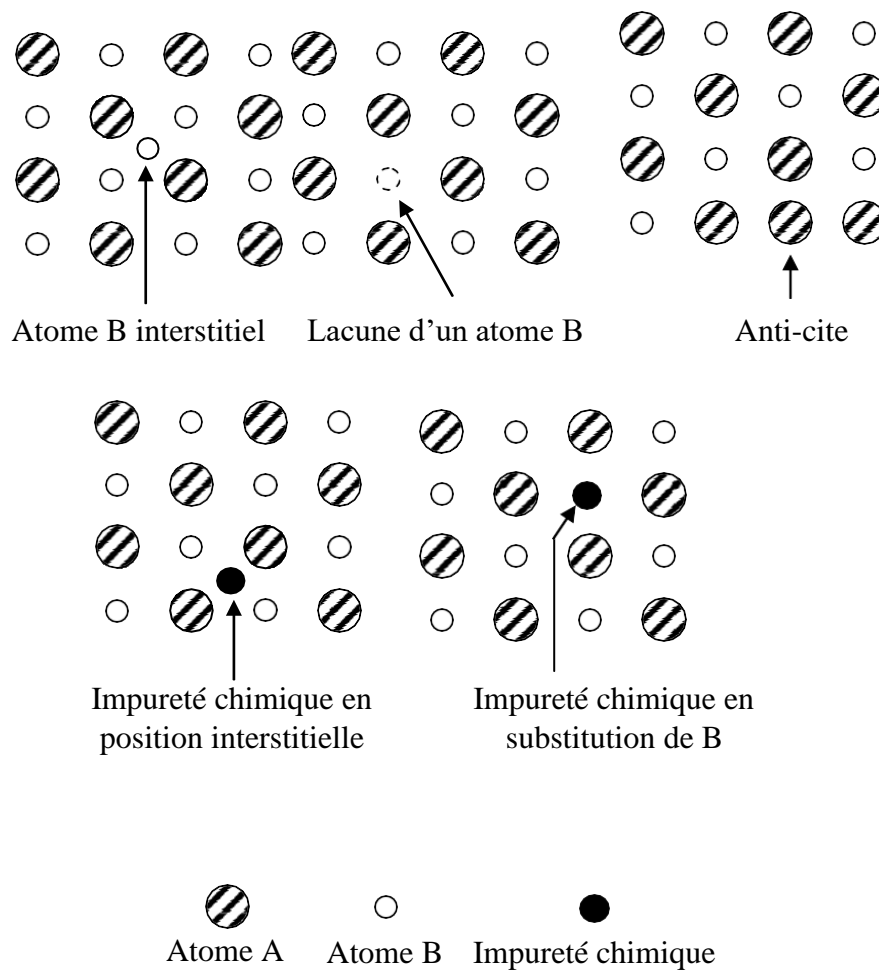


Figure II- 10 : Différents défauts ponctuels dans un réseau cristallin.

Les associations de défauts ponctuels dans un réseau cristallin sont possibles (figure I-3). Dans le cas d'un cristal ionique on peut ainsi trouver l'association d'une lacune anionique et d'une lacune cationique. Cette association est connue sous le nom de défaut de Schottky. Le défaut de Frenkel correspond au déplacement d'une espèce du réseau cristallin de son site vers une position interstitielle. Il s'agit donc d'une association d'une espèce cristalline en position interstitielle et de la lacune associée. Les défauts ponctuels confèrent au cristal des propriétés spécifiques comme la couleur du cristal ou encore la conduction du courant électrique.

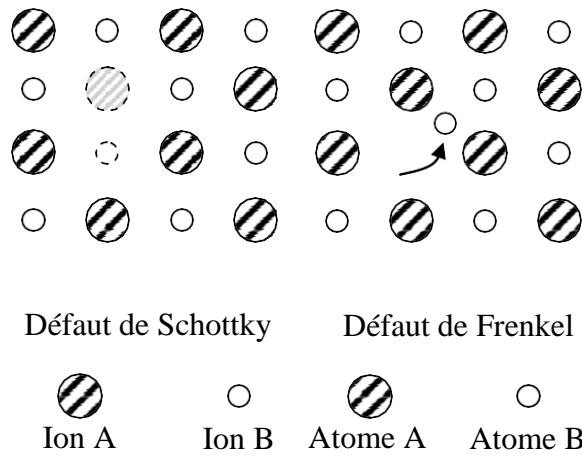


Figure II- 11: Exemples d'associations de défauts ponctuels: défaut de Schottky (lacune de 2 ions) et défaut de Frenkel (déplacement d'un ion).

Référence :

- [1] F. B-Bouaifel, B.Sieber and N. Bezzi, J. Mater.Chem, 21(2011)10982.
- [2] S. Yamabi and Hiroaki Imai, J. Mater. Chem, 12(2002) 3773-3778.
- [3] B. Dierre, X.L. Yuan, N. Armani, F. Fabbri, G. Salviati, K. Ueda and T. Sekiguchi, J. Electron. Mater, 39 (2010) 761-765.
- [4] M.Muhammed, Y.Zhang, S.Andersson, AppliedCatalysis B: Environmental 6 (1995) 325- 337.
- [5] Lü. Wensheng, dissertation: Synthesis of nanosized BaSnO₃ powders. Saarbrücken. 2002.
- [6] N.G.Millot, Thèse de l'université de Borgonge (1998).
- [7] D.S.Bae, K.S.Han, S.H.Choi, Solid State Ionics 109 (1998) 239 - 245.
- [8] le procédé sol-gel- Rescoll.Dossier technique ; PDF.
- [9] Audrey Potdevin commend 5 juin 2007; Synthèse par voie sol-gel et caractérisation de matériaux.Pdf.Thèse .
- [10] H. Schmidt and M. Mennig, WetCoating, the sol-gel gateway, P.www.sol-gel.com, Technologies for Glass (2000).
- [11] H. Schmidt and M. Mennig, WetCoating, the sol-gel gateway, P.www.sol-gel.com, Technologies for Glass (2000).
- [12] A. Taabouche, « Contribution à l'étude structurale et microstructurale de films ZnO obtenus par ablation laser » thèse de magister, université mentouri-constantine, (2010).
- [13] Y. Caglar, « Sol–gel derived nanostructure undoped and cobalt doped ZnO: structural, optical and electrical studies», journal of alloys and compounds, 181-188.(2013).
- [14] S. Benamrache, « Elaboration et caractérisation des couches minces de ZnO dopées cobalt et indium», thèse de doctorat, université mohamed khider – biskra, (2012).
- [15] B. Chavillon, « Synthèse et caractérisation d'oxydes transparents conducteurs de type p pour application en cellules solaires à colorant », thèse de doctorat, Université de Nantes, (2011).

CHAPITRE III : RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

III.1. Introduction

Dans ce chapitre nous allons présenter le protocole d'élaboration des poudres de sulfure de zinc (ZnS), ces poudres ont été synthétisées par le procédé Sol-gel. Les échantillons préparés seront par la suite caractérisés par la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie FT-IR et la spectroscopie UV-Visible. L'interprétation des résultats obtenus fait l'objet de la dernière partie de ce chapitre.

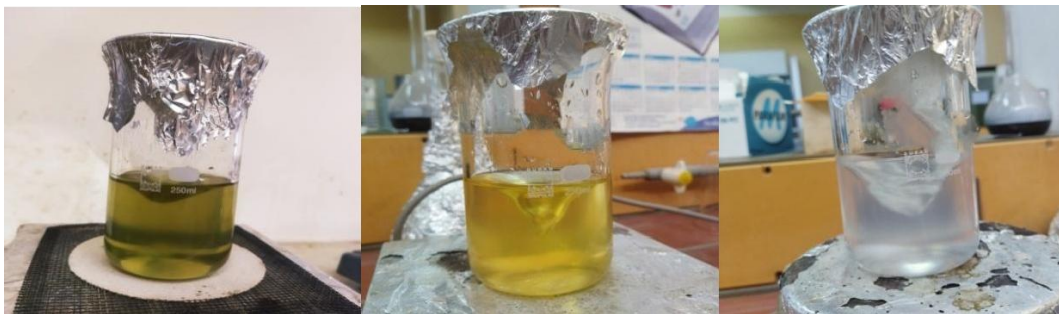
III.2. Préparation de la solution de ZnS

Pour préparer une solution pure de sulfure de zinc (ZnS), nous avons choisi comme précurseurs : l'acétate de zinc ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), l'hydroxyde de sodium (NaOH) et le sulfure de sodium ($\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) ; comme solvant nous avons utilisé l'eau distillée.

L'acide citrique a été utilisé comme stabilisateur.

Pour cette raison, 14 g de l'acétate de zinc et 50 g de ($\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) ont été dissous dans 150 ml H_2O sous une agitation magnétique continue à température ambiante. Dans cette étape nous avons obtenu une solution claire du ZnS.

La préparation des échantillons dopés consiste à ajouter des traces (faibles quantités) de fer (Fe^{3+}), de cobalt (Co^{2+}) et de chrome (Cr^{3+}) dans nos matrices de sulfure de zinc (ZnS) pures, les quantités des dopants ont été de l'ordre de 0.04 g.



Figures III- 1: Les précurseurs utilisés pour synthétiser le sulfure de zinc (ZnS).

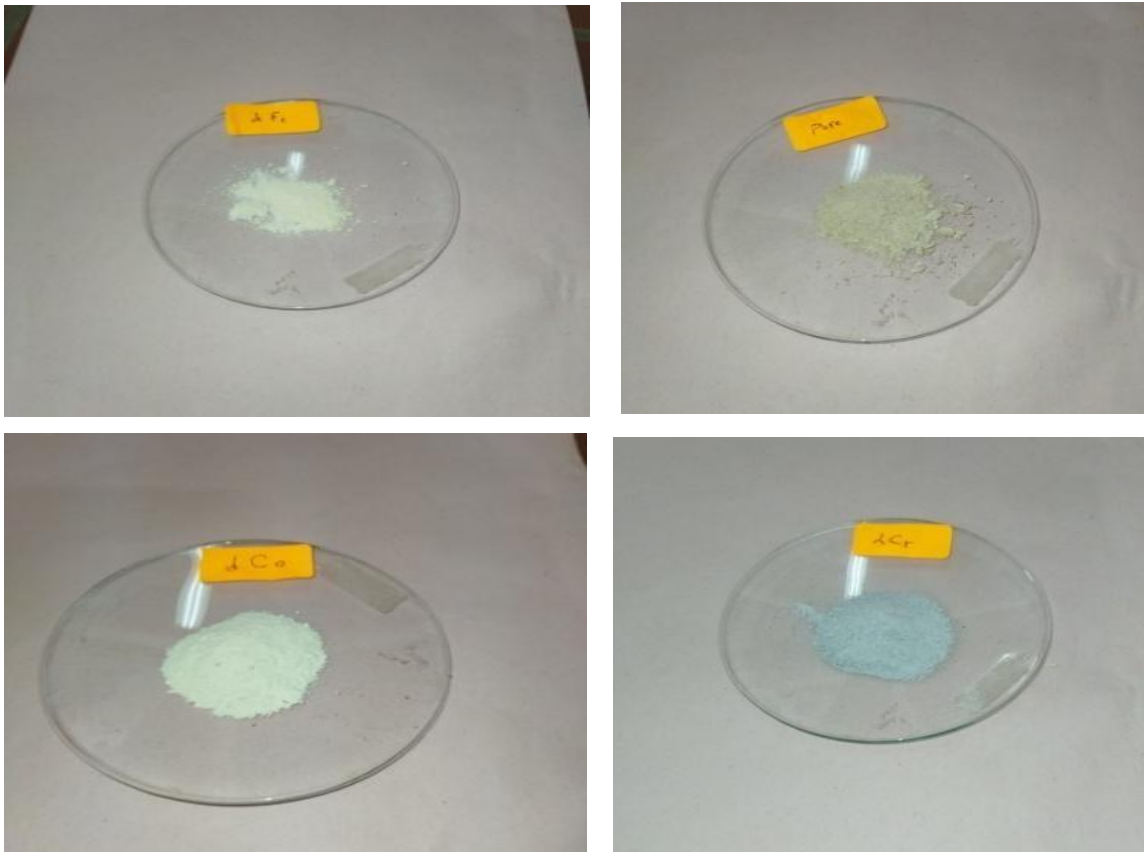
L'utilisation d'une étuve à (100°C) nous a permis d'obtenir nos échantillons sous forme de poudres blanches (l'étape de séchage consiste à évaporer les solvants utilisés).



Figures III- 2 : Un four électrique utilisé pour calciner la poudre obtenue.

La dernière étape consiste à calciner les poudres obtenues dans un four électrique fonctionnant à la température 600 °C (voir Fig III-2) pendant 4 heures.

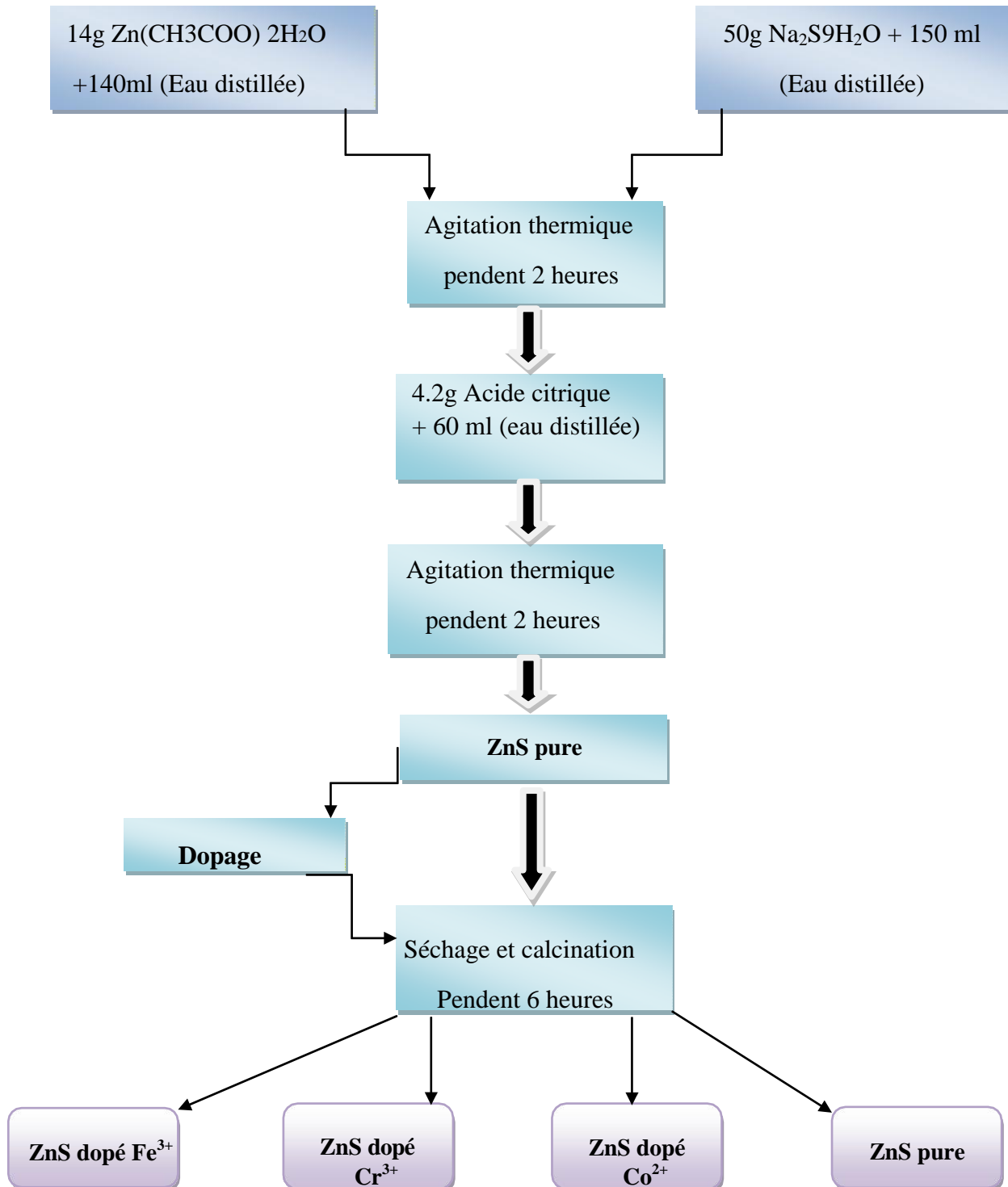
La figure ci-dessous (Fig III-3) illustre la forme finale des échantillons synthétisés.



Figures III- 3: Formes finales de nos échantillons synthétisés.

III.3. Protocole d'élaboration

La figure ci-dessous (Fig III-4) représente les étapes suivies pour préparer nos échantillons ZnS purs et dopés:



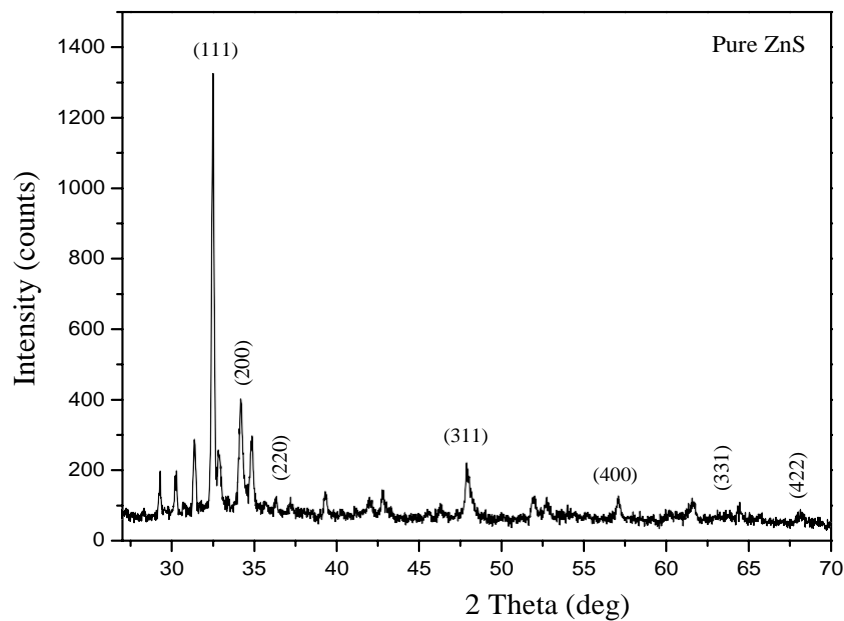
Figures III- 4: Protocole d'élaboration du sulfure de zinc pur et dopé par les ions Fe³⁺, Cr³⁺ et Co²⁺

III.4. Analyse par diffraction de rayons X

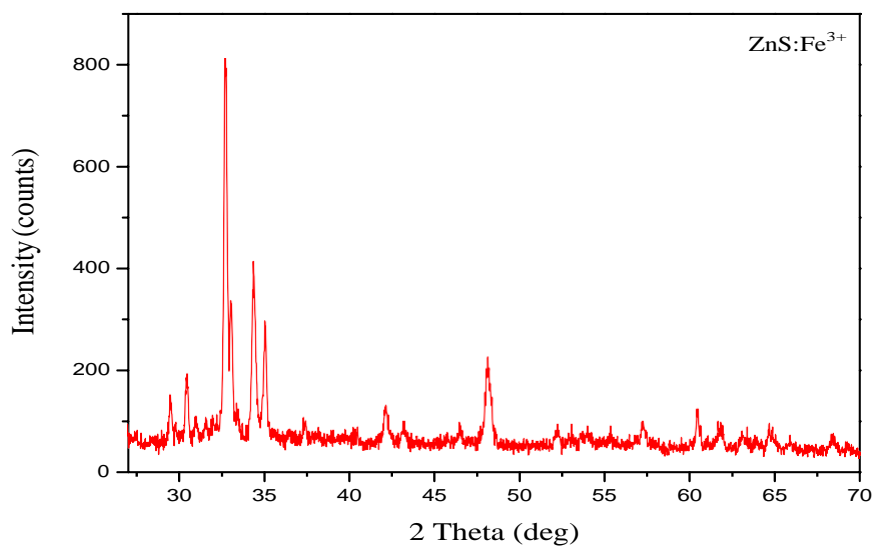
L'analyse par diffraction des rayons X (DRX) est effectuée par un diffractomètre à RX, Mini Flex 600 W Rigaku ; qui se trouve au sein du laboratoire de synthèse et catalyse.

La figure ci-dessous (Fig III-9), représente les diffractogrammes RX de ZnS pur et de ZnS dopé par les ions Fe^{3+} , Cr^{3+} et Co^{2+} .

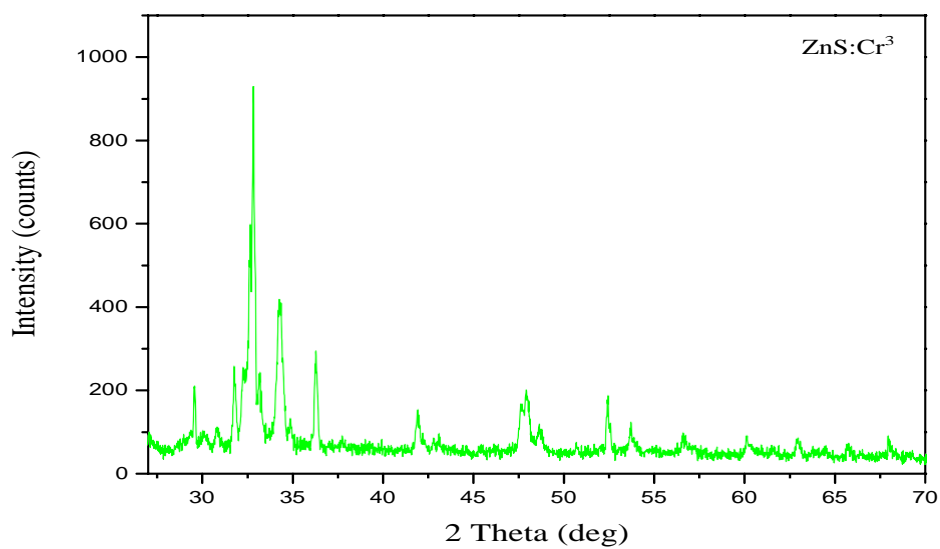
La poudre caractérisée a été précédemment calcinée à la température $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ pendant 4 heures. Les diffractogrammes obtenus montrent la nature cristalline de nos échantillons synthétisés. Ces diffractogrammes montrent la structure cubique selon la carte JCPDS N° : 80-0020.



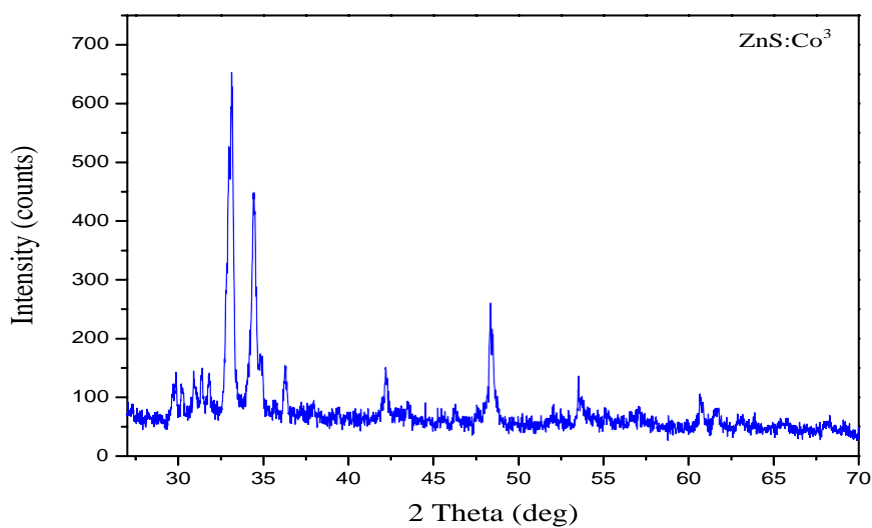
Figures III- 5: Diffractogramme des RX de ZnS pur



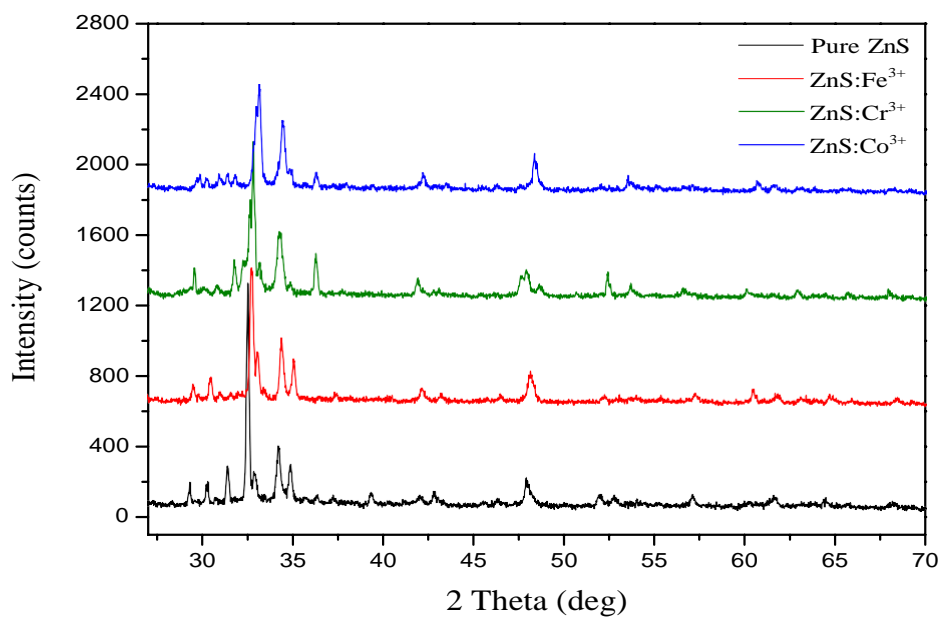
Figures III- 6: Diffractogramme des RX de ZnS :Fe³⁺



Figures III- 7: Diffractogramme des RX de ZnS :Cr³⁺



Figures III- 8: Diffractogramme des RX de ZnS :Co²⁺



Figures III- 9 : Superposition des diffractogrammes à RX pour ZnS pur, ZnS :Fe³⁺, ZnS :Cr³⁺ et ZnS :Co²⁺

a). Calcul de la taille moyenne de particules

La taille de particule est calculé on utilisant la relation de debye Scherrer cette relation est donnée par :

$$D_c = K \cdot \lambda / \beta \cdot \cos \theta$$

Avec :

K : le coefficient sans dimension (K=0.9)

λ : Longueur d'onde ($\lambda = 1.5458 \text{ \AA}$)

β : La largeur à mi-hauteur (rad).

θ : L'angle de diffraction.

On prend un exemple pour le ZnS pure et les autres sont calculés par la même méthode :

ZnS : pure

$$2\theta = 32.51^\circ \rightarrow \theta = 16.25^\circ$$

$$\left\{ \begin{array}{l} 180^\circ \rightarrow 3.14 \\ 0.177^\circ \rightarrow B \end{array} \right\} \Rightarrow B = \frac{0.6 \times 3.14}{180} = 0.003 \text{ rd}$$

$$D = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \Rightarrow D = \frac{0.9 \times 1.54}{0.003 \times \cos(16.25^\circ)}$$

Les valeurs de D obtenu sont récapitulé dans le tableau ci- dessus (tableau III- 1) :

Echantillon	$2\theta(^{\circ})$	B($^{\circ}$)	D(nm)
ZnS Pure	32.51	0.177	481.237
ZnS : Fe ³⁺	32.71	0.236	352.305
ZnS :Cr ³⁺	32.84	0.215	390.522
ZnS : Co ³⁺	33.15	0.384	215.834

Tableau III- 1: La taille moyenne de particules (D)

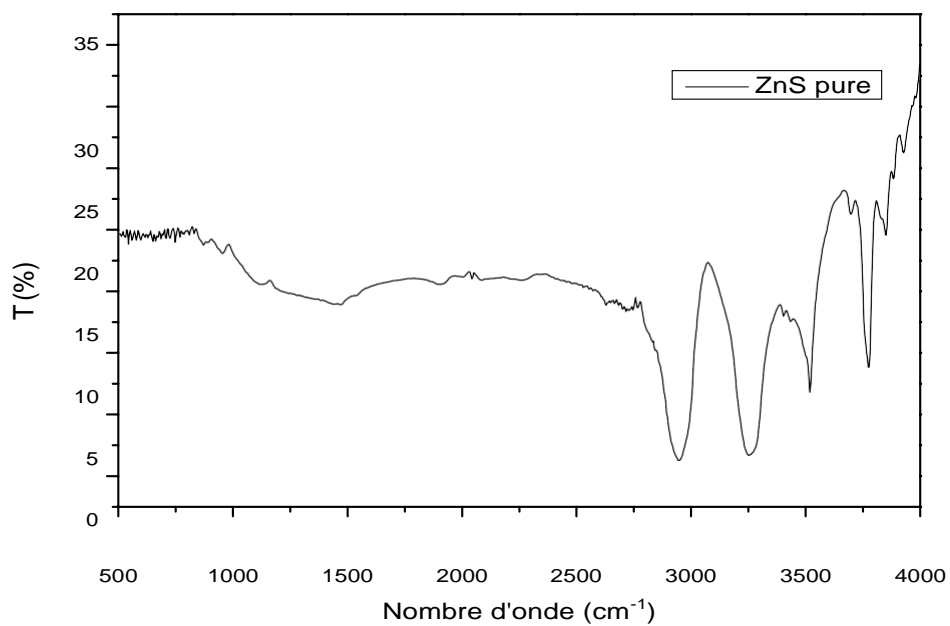
III.5. Analyse par spectroscopie Infrarouge

La spectroscopie infrarouge (FT-IR) a été utilisée dans notre étude pour identifier les groupes fonctionnels présentent dans les échantillons de sulfure de zinc préparés. Cette technique analytique permet d'obtenir des informations détaillées sur la structure moléculaire et les liaisons chimiques des composés étudiés. Dans le cadre de notre recherche, nous avons utilisé un spectrophotomètre FT-IR-8400 de type SHIMADZU, qui était installé au sein du Laboratoire de Génie Physique.

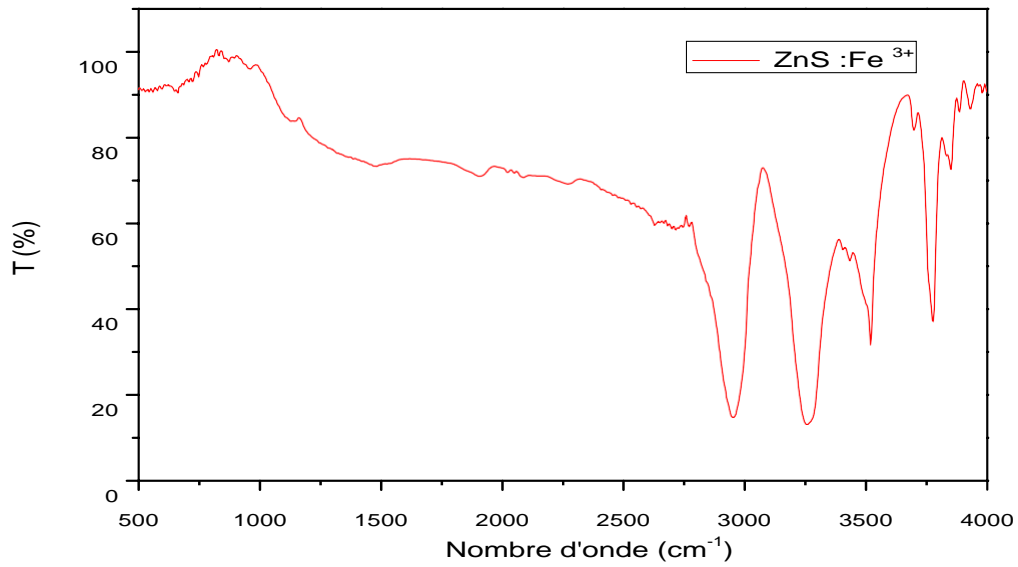
Les spectres de transmittance FT-IR (Fig III-14) illustre la présence des liaisons suivantes (Tableau III-3) :

Echantillons	Liaisons(cm^{-1})	Référence
Zn-S	796	[1]
Fe-O	578	[2]
Cr-O	546	[3]
Co-O	558	[4-5]
ZnO	594.56	[6]

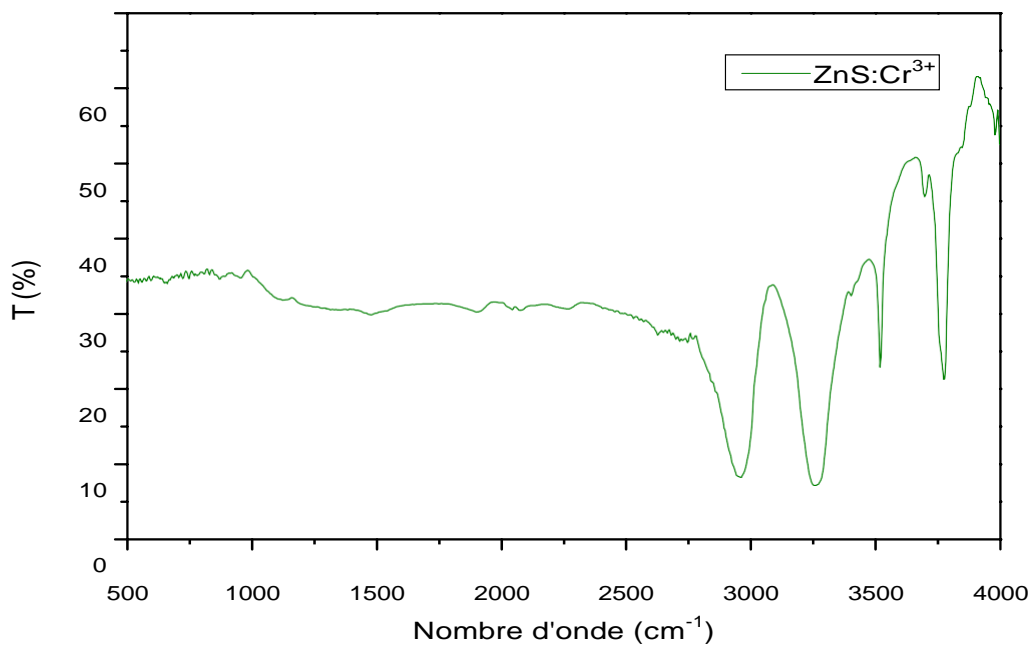
Tableau III-2 : Fréquences de liaisons présentes dans nos échantillons



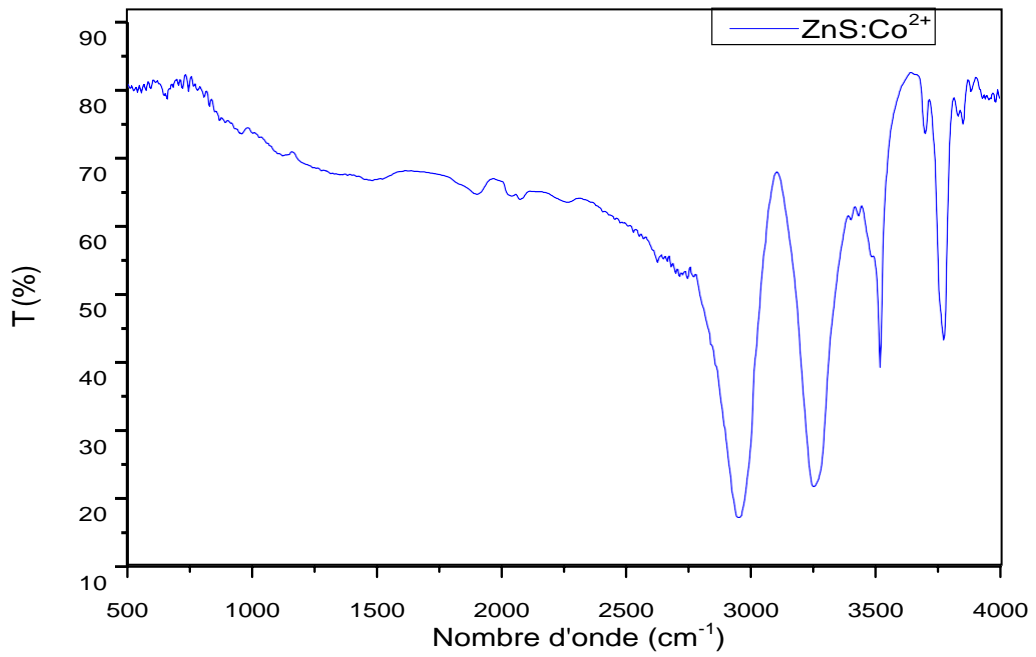
Figures III- 10 : Spectre de transmittance FT-IR de ZnS



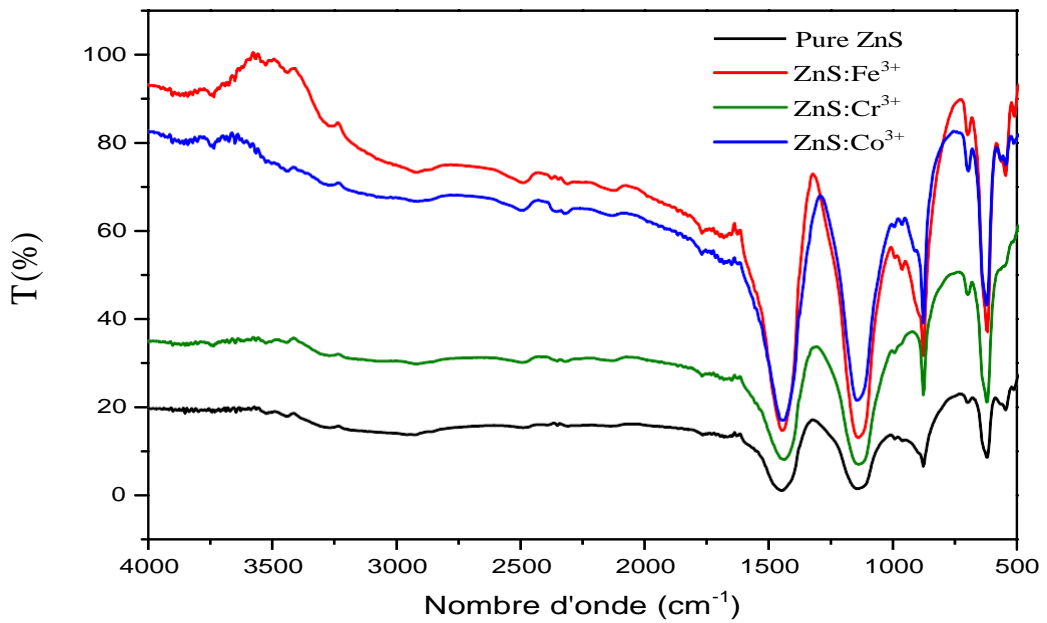
Figures III- 11 : Spectre de transmittance FT-IR de ZnS :Fe³⁺



Figures III- 12 : Spectre de transmittance FT-IR de ZnS :Cr³⁺



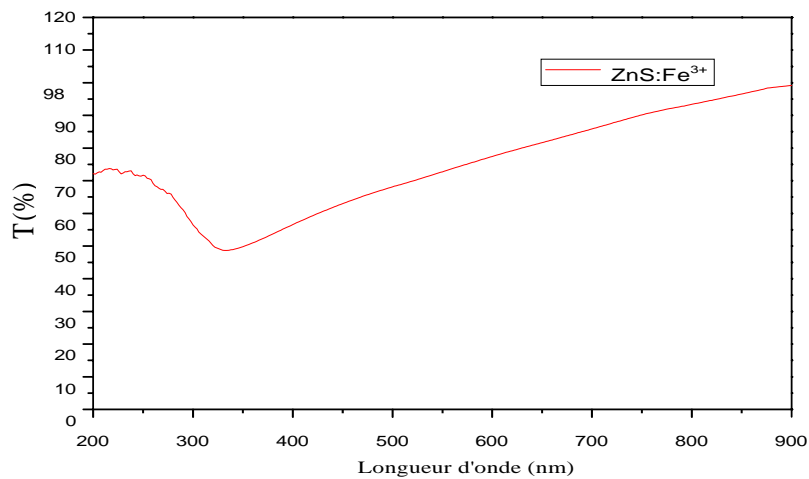
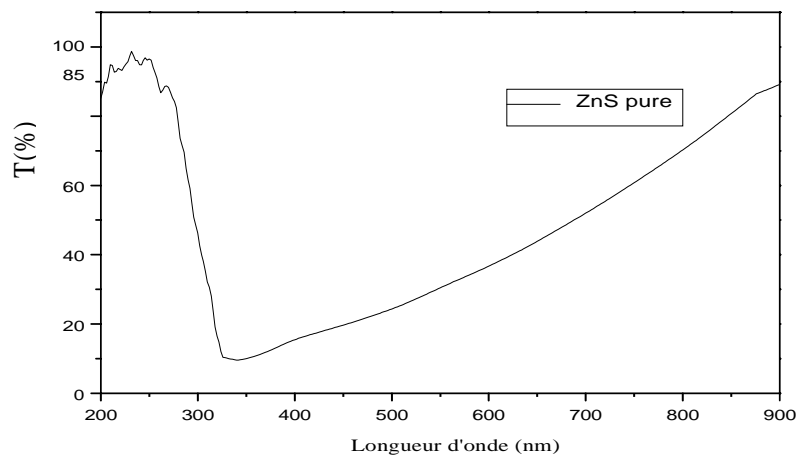
Figures III- 13 : Spectre de transmittance FT-IR de $ZnS :Co^{2+}$.

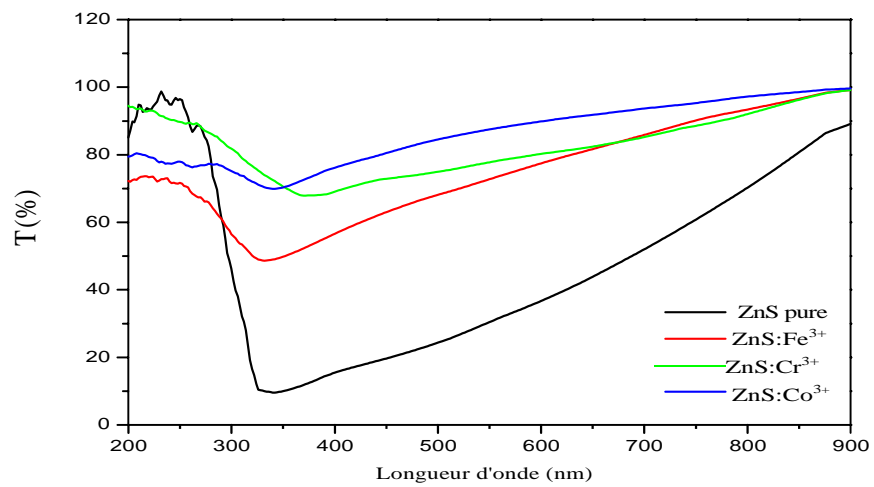
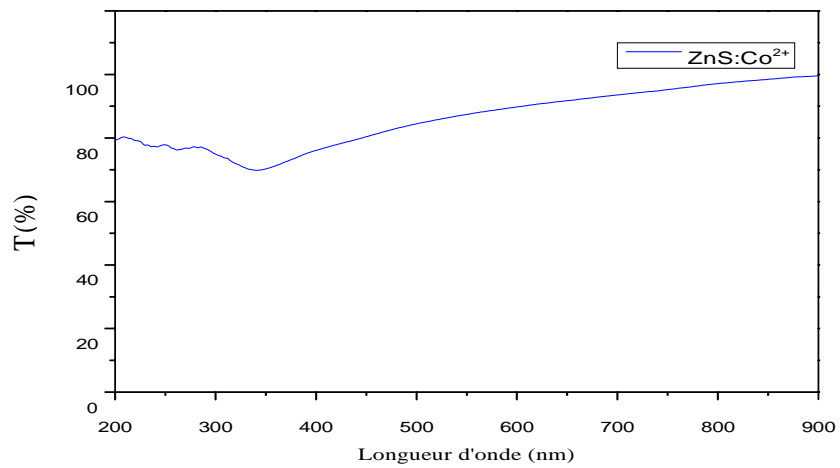
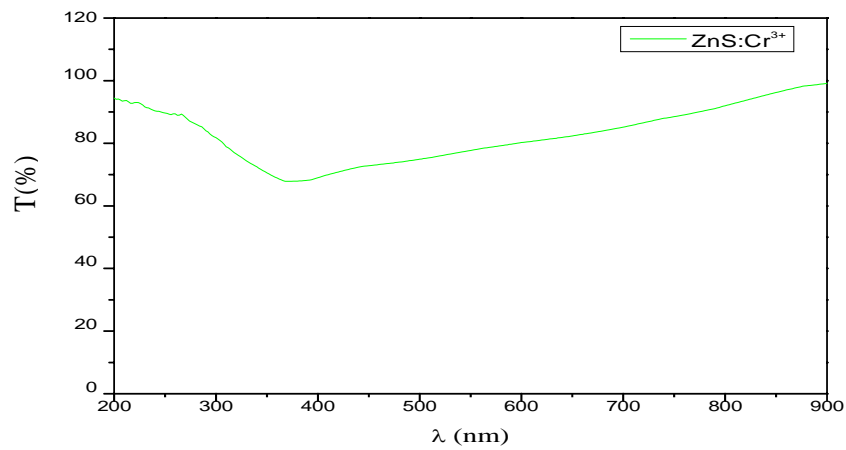


Figures III- 14 : Spectre de transmittance FT-IR de ZnS et $ZnS :Fe^{3+}$, $ZnS :Cr^{3+}$ et $ZnS :Co^{2+}$

III.6. Spectroscopie UV-Visible

La figure ci-dessous (Fig. III-15) représente la variation de la transmittance (T) en fonction de la longueur d'onde (λ). Ces spectres ont été obtenus en utilisant un spectrophotomètre marque qui se trouve au niveau de laboratoire de génie physique. L'ensemble de spectres de transmittance montre une transmittance importante dans la région UV, par contre la région visible est caractérisée par une bonne transmittance pour les échantillons dopés.





Figures III- 15: Spectres de transmittance des couches minces du ZnS pur et ZnS :Fe³⁺ , ZnS :Cr³⁺ et ZnS :Co²⁺

III.7.Détermination du gap optique

Le gap optique (E_g) est une grandeur physique définie comme la différence d'énergie entre le haut de la bande de valence (E_v) et le bas de la bande de conduction (E_c), il peut être obtenu à partir du spectre de transmission, on utilisant la relation de Tauc.

La transition d'un électron excité de la bande de valence vers la bande de conduction est due à l'absorption d'un photon de longueur d'onde correspondant à l'énergie de la bande interdite d'un semi-conducteur.

Pour des matériaux cristallins, la variation du coefficient d'absorption par rapport à l'énergie des photons $h\nu$ pour la transition bande-à-bande directe a la forme de :

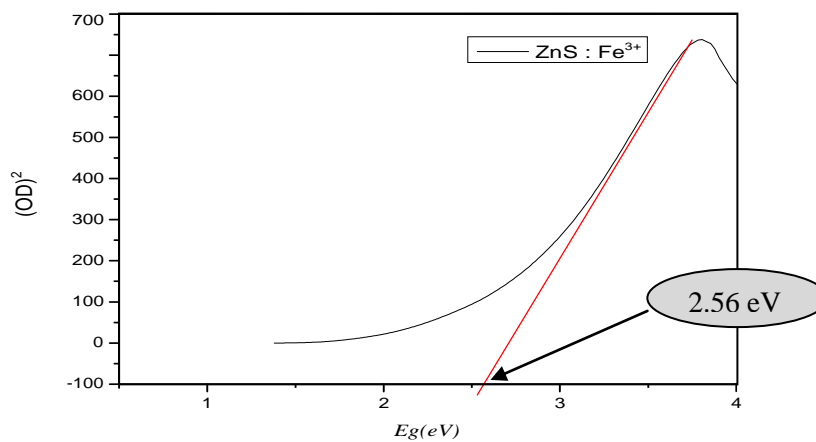
$$(\alpha h\nu) = A (h\nu - E_g)^{\frac{1}{2}}$$

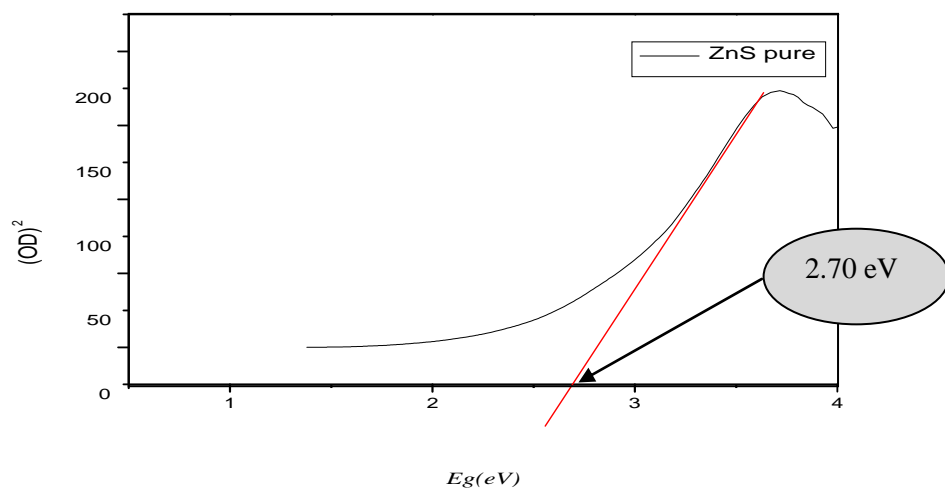
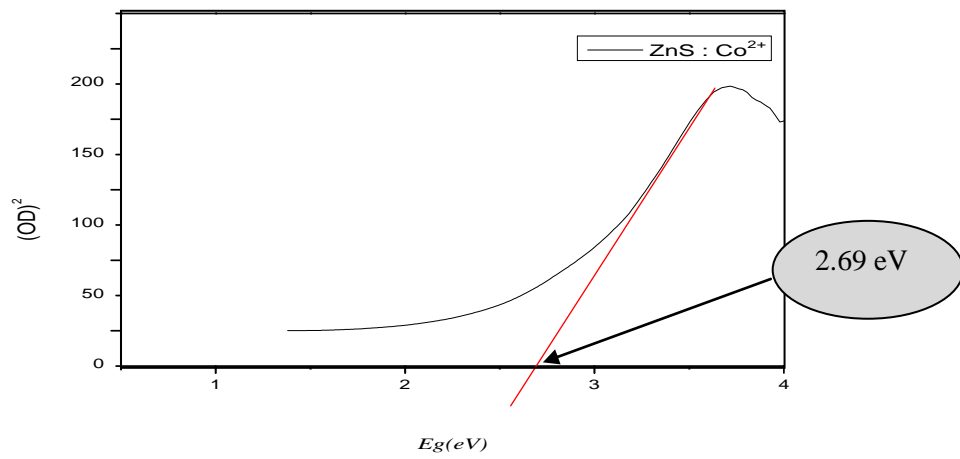
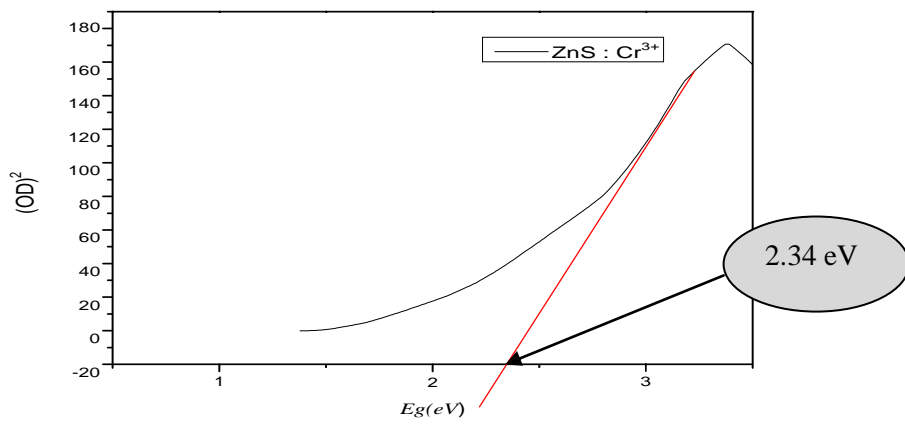
Où :

α est le coefficient d'absorption :
$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left\{ \frac{1}{T} \right\}$$

A est une constante dépendant du matériau considéré

Le tracé de la densité optique $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie ($h\nu$) pour tous les échantillons synthétisés, est représenté dans la figure ci-dessous (Figure III-16)





Figures III- 16 : Tracés du $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de (E_g)

Le tableau III-3 : récapitulation les résultats du gap optique calculé par la relation de Tauc :

Echantillon	Eg(eV)
ZnS	2.70
ZnS : Fe ³⁺	2.56
ZnS : Cr ³⁺	2.34
ZnS : Co ²⁺	2.69

Tableau III- 3: Valeurs des gap optique pour ZnS, ZnS :Fe³⁺, ZnS:Cr³⁺ et ZnS :Co²⁺.

III.8.Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présenté la procédure de préparation de nos échantillons ainsi que les résultats expérimentaux obtenus avec leurs interprétations physiques.

Références

- [1]. G. Murugadoss, M. Rajesh Kumar, *Appl. Nanosci.* 4, 67–75(2014)
- [2] R.M. Cornell, U. Schwertmann, in *Iron Oxides* 2nd ed. 2003, pp 146.
- [3] Murakami Y, Sawata A and Tsuru Y 1999 *J. Mater. Sci.* 34 951
- [4]O. A. Fouad, S. A. Makhlof, G. A. M. Ali, A. Y. El-Sayed, Cobalt/silica nanocomposite via thermal calcination-reduction of gel precursors, *materials chemistry and physics* 128(1–2) (2011) 70-76.
- [5] C.-W. Tang, C.-B. Wang, S.-H. Chien, Characterization of cobalt oxides studied by FT-IR, Raman, TPR and TG-MS, *Thermochimica Acta* 473(1–2) (2008) 68-73.
- [6]. Taghavi FS, Ramazani A and Joo SWJ. Sol-gel Synthesis and Characterization of Zinc Oxide Nanoparticles Using Black Tea Extract. *J Appl Chem Res.* 2017;11: 8-17.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Conclusion générale

Dans ce travail ; des échantillons du sulfure de zinc (ZnS) purs et dopés par différentes concentrations des ions de fer (Fe^{3+}), de chrome (Cr^{3+}) et de cobalt (Co^{2+}) ont été synthétisés en utilisant le procédé Sol-gel. Ce procédé de synthèse nous a permis de fabriquer une grande variété de matériaux sous différentes formes (poudres, films, etc.).

Les échantillons synthétisés ont été subits à un traitement thermique (calcination) à la température de 500°C pendant 5 heures.

Les propriétés physiques de ces composés ont été obtenues en utilisant la diffraction des rayons X (DRX) , la spectroscopie FT-IR et spectroscopie UV-Visible.

A propos de la diffraction des rayons X (DRX), et à partir des diffractogrammes DRX obtenus nous avons observé que les poudres synthétisés présentent une bonne cristallinité. Ils montrent la phase cubique du ZnS selon la carte JCPDS N° : 80-0020

Les valeurs de la taille de particule calculées en utilisant la relation de debye scherrer ont été de l'ordre de 481 nm pour le ZnS pur et 352 nm pour le ZnS:Fe^{3+} ; 390 nm pour le ZnS:Cr^{3+} et 215 nm pour le ZnS:Co^{2+} .

Les spectres de transmission FT-IR présentent l'apparition des différents groupements qui existent dans nos échantillons. Ces spectres confirment l'incorporation des dopants dans notre matrice de sulfure de zinc (ZnS).

A propos la détermination du gap optique, nous avons observé que la largeur de la bande interdite varie de 2.70 eV pour le ZnS pur à 2.34 eV pour le ZnS:Cr^{3+}

Résumé :

Ce travail consisté à synthétiser des nanoparticules de sulfure de zinc (ZnS) pure et dopées par le fer (Fe^{3+}), le chrome (Cr^{3+}) et le cobalt (Co^{2+}) ; pour avoir l'influence de ces impuretés sur quelques propriétés physiques du ZnS et surtout les propriétés optiques.

Les échantillons synthétisés ont été analysés par diffraction des rayons X (DRX), spectroscopie UV-Visible, spectroscopie infrarouge. Les diffractogrammes de diffraction des rayons X nous avons observé que les poudres synthétisés présentent une bonne cristallinité. Ils montrent la phase cubique du ZnS. Les valeurs de la taille de particule calculées en utilisant la relation de Debye Scherrer ont été de l'ordre de 481.237 nm pour le ZnS pur et 352.305 nm pour le ZnS : Fe^{3+} ; 390.522 nm pour le ZnS : Cr^{3+} et 215.834 nm pour le ZnS : Co^{2+} .

Les spectres de transmission FT-IR présentent l'apparition des différents groupements qui existent dans nos échantillons. Ces spectres confirment l'incorporation des dopants dans notre matrice de sulfure de zinc (ZnS). A propos la détermination du gap optique, nous avons observé que la largeur de la bande interdite est diminuée de 2.70 eV pour le ZnS pur au 2.34 eV pour le ZnS: Cr^{3+} .

Abstract:

This work consisted of synthesizing pure zinc sulfide (ZnS) nanoparticles and doping them with iron (Fe^{3+}), chromium (Cr^{3+}), and cobalt (Co^{2+}) to study the influence of these impurities on certain physical properties of ZnS, particularly its optical properties. The synthesized samples were analyzed using X-ray diffraction (XRD), UV-Visible spectroscopy, and infrared spectroscopy.

The X-ray diffraction diffractograms showed that the synthesized powders exhibited good crystallinity and revealed the cubic phase of ZnS. The calculated particle size values using the Debye-Scherrer equation were approximately 481.237 nm for pure ZnS, 352.305 nm for ZnS: Fe^{3+} , 390.522 nm for ZnS: Cr^{3+} , and 215.834 nm for ZnS: Co^{2+} .

The FT-IR transmission spectra indicated the presence of various functional groups in the samples, confirming the incorporation of dopants into the zinc sulfide matrix (ZnS). Regarding the determination of the optical bandgap, it was observed that the width of the band gap decreased from 2.70 eV for pure ZnS to 2.34 eV for ZnS: Cr^{3+} .