

## Mémoire de Master

Présenté par :

**M<sup>r</sup> HAMDOUCHE Zine Eddine**

*En vue de l'obtention du diplôme de Master en Chimie*

*Spécialité : Chimie Des Matériaux*

**Thème :**

***Elaboration de couches minces de ZnSe  
dopée cobalt par CBD***

**Soutenu le :08/07/2019**

**Devant le jury composé de :**

<b>Nom&amp;Prénom</b>	<b>Département d'affiliation</b>	<b>Qualité</b>
M <sup>me</sup> DJERADA Farida	Chimie	Président
M <sup>r</sup> ZIDANE Youcef	Chimie	Examineur
M <sup>me</sup> TOUATI-TALANTIKITE Djahida	Chimie	Encadreur
M <sup>lle</sup> Khalfi Roumaïssa	Chimie	Co-encadreur

**2018-2019**

# *Remerciements*

*Tout d'abord, nous remercions le «BON DIEU» le tout puissant de nous avoir donné le courage et la volonté pour achever ce travail.*

*J'exprime toute ma gratitude à M<sup>me</sup> D. TALANTIKIT professeur à l'université A Mira de Bejaia, car elle a été une excellente promotrice, elle a été toujours disponible et très ouverte à toutes les discussions. Je lui dois beaucoup pour la confiance et la considération qu'elle m'a toujours octroyées.*

*J'adresse mes sincères remerciements à madame Djerada Farida, de m'avoir fait l'honneur de présider le jury.*

*Je remercie monsieur ZIDANE Youcef, de m'avoir fait l'honneur d'accepter d'être examinateur de ce travail.*

*Mes chaleureux remerciements à M<sup>elle</sup> Roumaïssa qui m'a beaucoup aidé durant le long de ma pratique, à M<sup>elle</sup> Tounsi, et à toute l'équipe du laboratoire LGE.*

*Je tiens également à remercier toute l'équipe du laboratoire Génie des Procédés pour leur aide, et leur disponibilité durant cette période.*

*Je tiens à remercier aussi Mr souci pour l'analyse PL*

# *Dédicaces*

*Aux êtres les plus chers dans ma vie, ma mère et mon père qui m'ont encouragée et soutenue tout au long de ma vie.*

*A mes frères : Nadir et Mazigh*

*A mon neveu : isaac*

*A ma sœur : Souhila*

*Une dédicace très spéciale A mes amis : Mabrouk,  
Mustapha, Karim.*

*Une dédicace très spéciale à mes copains de chambres I 509 :  
Fahem et Hacene*

*A ma famille et mes ami(e)s.*

*Et enfin à tous ceux qui me sont proches et chers.*

# Listes d'abréviations

- CBD : dépôt par bain chimique.
- CVD : dépôt chimiques en phase vapeur.
- PVD : dépôt physique en phase vapeur.
- MBE : épitaxie par jets moléculaires.
- $E_g$  : énergie de la bande interdite.
- $E_c$  : énergie de la bande de conduction.
- $E_v$  : énergie de la bande de valence.
- BC : bande de conduction.
- BV : bande de valence.
- $R_c$  : rayon du cation.
- $R_a$  : rayon de l'anion.
- C : compacité (taux de remplissage).
- Z : nombre de motifs par maille.
- X : composition (%).
- T : transmittance (%).
- $\lambda$  : longueur d'onde (nm).
- n : indice de réfraction.
- $\alpha$  : coefficient d'absorption molaire ( $\text{nm}^{-1}$ )

# Listes de figures

N° de figure		page
I.1	technique d'élaboration de couche mince	3
I.2	Déposition des films de ZnSe par bain chimique	4
I.3	schématisation du diagramme de bande d'un isolant, semi-conducteur, conducteur	6
I.4	schéma représente l'intervalle de la conductivité électrique entre les isolants, semi-conducteurs et les conducteurs	7
I.5	(a) semi-conducteur intrinsèque, (b) structure de bande du semi-conducteur intrinsèque	8
I.6	(a) : dopage type n, (b) : structure de bande pour un semi-conducteur type n	9
I.7	(a) : dopage type p, (b) : structure de bande pour un semi-conducteur type p	10
I.8	(A) projection de la maille (B) du coté du plan [100], (B) structure cristallographique de ZnSe, (C) empilement cfc (D) environnement tétraédrique de ZnSe	12
I. 9	(A) empilement AB. (B) maille HC	13
I. 10	schéma représente l'énergie de gap des S-C II-VI en fonction du paramètre de maille	13
II. 1	lames de verre utilisées pour recevoir les films de ZnSe	17
II. 2	procédé expérimental de la solution à déposer	21
II. 3	Représentation schématique du principe d'un spectrophotomètre UV-Visible à double faisceau	23
II. 4	(a) : appareil UV-visible utilisé (b) : le porte échantillon	24
II. 5	schème expliquons le principe d'une spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier. S <sub>1</sub> : source de lumière ; L <sub>1</sub> , L <sub>2</sub> : lentilles ; S <sub>2</sub> : lame séparatrice ; E : échantillon ; D : détecteur ; M <sub>1</sub> : miroir fixe ; M <sub>2</sub> : miroir mobile	26
II. 6	appareil utilisé	26
II. 7	schématisation de processus de photoluminescence	27
II. 8	appareil utilisé	28
II. 9	schéma de principe d'un diffractomètre	29
III. 1	diffractogrammes de ZnSe et de la phase ZnSe : Co 8%.	31
III. 2	spectres de transmittance en fonction de la longueur d'onde de ZnSe : Co (0% à 10%) à $\phi = 6$ et à des températures : (a) : 60 °C, (b) : 70 °C, (c) : 80 °C.	34
III. 3	spectres d'absorbances en fonction de l'énergie E <sub>g</sub> de ZnSe : Co à : (a) : 60°C, (b) : 70°C, (c) : 80°C.	36

III. 4	spectres de transmittance en fonction de longueur d'onde de (1-X) ZnSe X Co (X = 0%, 8%) à 60°C et pH = 6, à différent temps de dépôt (t= 30, 60 et 90 min).	39
III. 5	spectres de transmittance en fonction de longueur d'onde de (1-X) ZnSe X Co (X = 0%, 8%) à 60°C et pH = 6, à différent ph de dépôt (ph =5,5 ; 6 et 6,5).	41
III. 6	spectres IR de ZnSe-Co (0% à 10%) déposés à pH = 6 pendant 1h à différentes températures (a) : 60°C, (b) : 70°C, (c) : 80°C.	43
III. 7	spectres de PL en fonction de longueur d'onde de (1-x) ZnSe (x) Co (0% < x < 10%) déposés à 60°C et à pH = 6.	45

# Listes de tableaux

N° de page		Page
I. 1	quelques propriétés du dopant utilisé	15
II.1	produits utilisés pour la préparation des solutions utilisées dans le dépôt de film de ZnSe	19
III. 1	les paramètres de maille (a) de ZnSe et ZnSe : Co (8%)	31
III. 2	valeurs de l'énergie de gap, longueurs d'onde et indices de réfractions de ZnSe : Co (0% à 10%) à différentes températures.	36
III. 3	valeurs du gap et de longueurs d'onde maximale de ZnSe-Co à différents temps de dépôt.	37
III. 4	donne les valeurs de l'énergie de gap ainsi que les longueurs d'onde maximales de ZnSe-Co obtenus dans cette mesure.	41

## sommaire

Remerciements	
Dédicaces	
Listes d'abréviations	
Listes de figures	
Listes de tableaux	
sommaire	
Introduction.....	01

### **Chapitre I :Etude bibliographique**

I. 1 Définition d'une couche mince.....	03
I.2 Dépôt de ZnSe par la méthode CBD.....	04
I.3. les semi-conducteurs .....	06
I.3.1. Généralités .....	06
I.3.2. Les différents types de semi-conducteurs .....	07
I.4. Le séléniure de zinc .....	10
I.4.1. Les applications de ZnSe .....	11
I.4.2. Propriétés générales du ZnSe .....	11
I.5. Cobalt .....	14
I.6. Méthodes de caractérisations utilisées .....	16

### **Chapitre II Procédures expérimentales**

II.1 Choix de substrats .....	17
II.2 Nettoyage de substrats .....	17
II.3 Le rôle du Montage utilisé .....	18
II.4 Préparation des solutions .....	19
II.5 Techniques de caractérisation des films déposés de ZnSe .....	23
Techniques de caractérisation optique .....	23
La spectroscopie UV-visible .....	23
Spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) .....	25
La photoluminescence .....	27

Technique de caractérisations structurales .....	28
La diffraction des rayons X (DRX) .....	28

### **Chapitre III Résultats et discussions**

III. 1. Diffraction des rayons X (DRX).....	31
III. 2 Spectroscopie UV-Visible .....	32
III. 3 Analyse Infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).....	42
III. 4 Analyse photoluminescence .....	44
Conclusion générale.....	45

Référence bibliographie

résumé

# Introduction

## Introduction

Depuis la seconde moitié du XX<sup>ème</sup> siècle l'étude de la matière sous forme de couches minces semi-conductrices a connue un développement technologique important, grâce à leurs propriétés physico-chimiques très intéressantes.

Cependant cette classe de matériaux a été le sujet d'études au cours de ces dernières années, afin d'améliorer les propriétés de ces matériaux et de les exploiter dans des domaines d'applications très vastes telles que la microélectronique, en optoélectronique et les cellules photovoltaïques [1], ceci en contrôlant la taille et la morphologie de ces matériaux [2].

Dans cette approche, le sélénure de zinc est un matériau semi-conducteur important du groupe II–VI à large gap directe [3], transparent [4, 5] avec un indice de réfraction très élevé [6], une faible absorption en longueur d'onde dans le domaine de l'IR et une bonne transmission dans le visible [7]. Ces propriétés font de ce composé un matériau potentiel utilisé dans la fabrication des dispositifs optoélectroniques [8] et électroniques [3] telles que les diodes électroluminescentes (LED), les diodes laser, les photodétecteurs [9,8] et les commutateurs à commande optique [3].

Différentes techniques (chimiques, physiques) ont été utilisées pour le dépôt de couches minces de ZnSe telles que le spray pyrolyse [10], la méthode sol-gel [11], la méthode solvothermale [12], l'évaporation thermique [13], le dépôt chimiques en phase vapeur [14] et le dépôt par bain chimique (CBD) [15, 16]. Cette dernière technique fait l'objet de notre étude, en raison de sa facilité, son utilisation dans tous les domaines (recherche, industrie) et la bonne qualité des films obtenue par cette méthode.

L'objectif principal de ce mémoire est d'étudier les propriétés des couches minces (optiques, électriques,...) de ZnSe non dopé et dopé au cobalt, déposé par la méthode de dépôt par bain chimique (CBD) sur des substrats en verre dans le but d'améliorer ces propriétés optiques en vu de la grande utilisation de ce matériaux dans des applications optoélectroniques [10,17] et photoélectroniques [18].

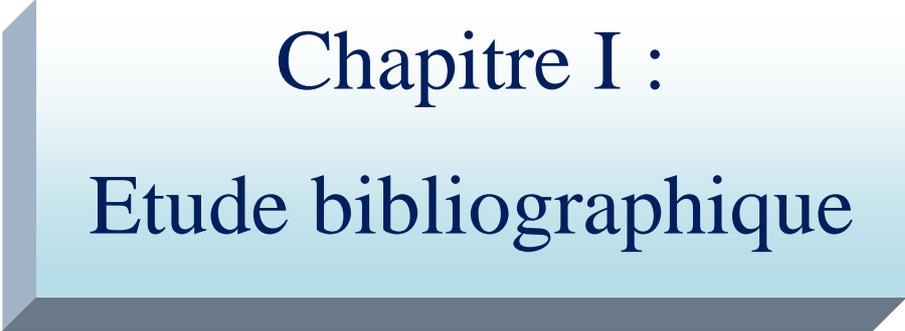
Notre travail est réparti en trois grands chapitres :

- Le premier chapitre est consacré une étude bibliographique, portant en première partie sur quelques notions des couches minces ainsi des techniques de leur élaboration, et la description de la méthode de dépôt des films de ZnSe. Dans la deuxième partie, nous

avons parlé de quelques généralités des semi-conducteurs, de leurs propriétés structurelles, optiques, électriques, et magnétiques, ainsi aux applications de ZnSe.

- Le deuxième chapitre inclus la partie expérimentale, en expliquant le mode opératoire suivi pour la préparation des films minces ZnSe ainsi des techniques utilisées pour les caractériser à savoir la spectroscopie UV-Visible, la spectroscopie IR, la photoluminescence (PL) et la diffraction des rayons X (DRX);
- Le troisième chapitre est consacré à la discussion des résultats obtenus.

Nous terminons ce travail par une conclusion générale résumant l'ensemble des résultats obtenus.



# Chapitre I :

## Etude bibliographique

## I. 1 Définition d'une couche mince

Une couche mince est obtenue lorsqu'une matière est étalée sur une surface d'un support que l'on appelle « substrat », dont l'épaisseur de la matière déposée est fortement réduite et s'exprime à l'échelle nanométrique [19,20]. Cette faible distance entre les deux surfaces limites du matériau (bidimensionnel) entraîne des modifications de ses propriétés physiques avec l'avantage de garder les propriétés massives du substrat. L'effet de bidimensionnalité est inversement proportionnel à l'épaisseur de la couche ; cet effet sera important chaque fois que l'épaisseur de la couche mince sera de plus en plus faible. En revanche, cet effet perd son importance et retrouve ses propriétés du matériau massif si l'épaisseur de la couche mince dépassera un certain seuil.[21]

### Méthodes d'élaboration de couches minces

Suivant le procédé de transport vers le substrat, les couches minces peuvent être élaborées avec deux méthodes; physiques [22], et chimiques [22, 18]. Les conditions de déposition peuvent influencer sur les propriétés de ces couches [23]. Les méthodes physiques, sont essentiellement utilisées par les laboratoires de recherche et les méthodes chimiques sont plutôt utilisées dans le domaine de l'industrie[24].

La figure I. 1, représente les différentes techniques de dépôt de couches minces.

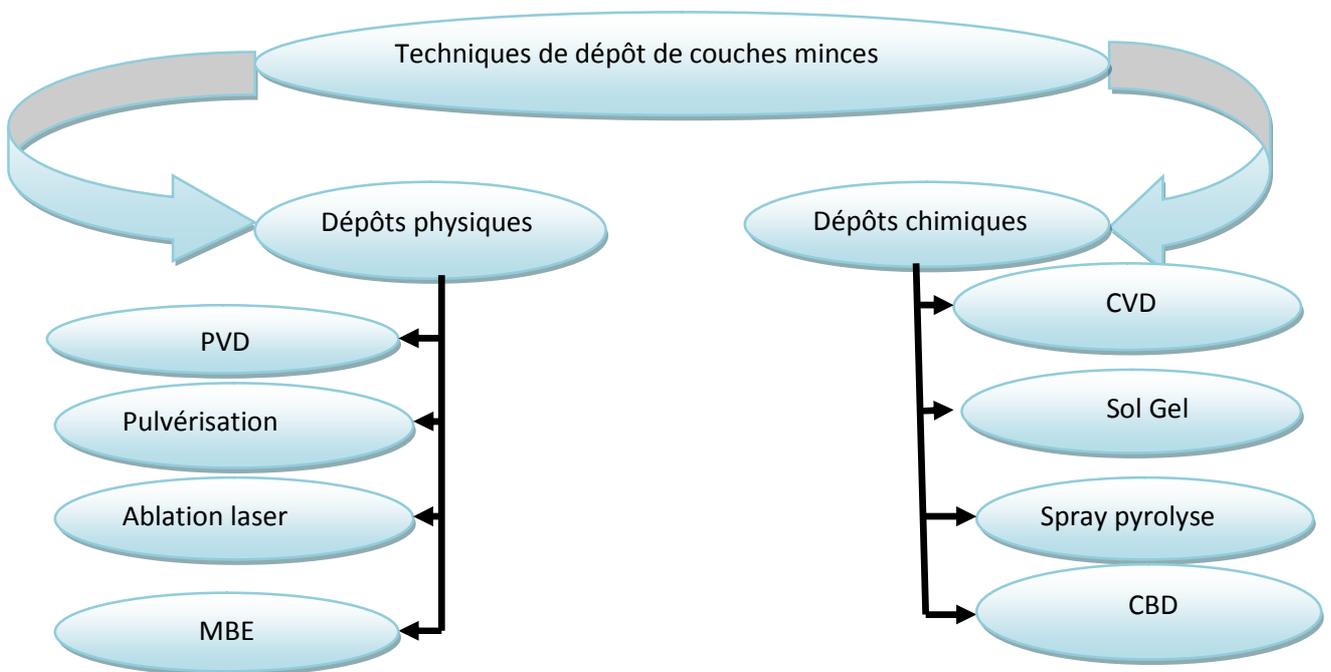


Figure I. 1 : technique d'élaboration de couche mince

## I.2 Dépôt de ZnSe par la méthode CBD

La CBD (chemical bath deposition) est une méthode simple pour la réalisation de couches minces, cette technique consiste à obtenir des couches très fines étalées sur la surface des substrats immergés dans une solution (contenant des ions métalliques de  $Zn^{2+}$  et des ions  $Se^{2-}$ ), ce processus utilise l'effet de déposition par précipitation qui a lieu lorsque le produit ionique dépasse ou devient égale au produit de solubilité[15].

Le dépôt par CBD a lieu à basse température ( $<100C^{\circ}$ ), un agent complexant a été utilisé pour assurer la stabilité et libérer les ions dans la solution.

Le processus de dépôt est basé sur la libération lente d'ions  $Zn^{2+}$  et  $Se^{2-}$  dans la solution qui se condensent ensuite sur la surface du substrat [16]. La libération de ces ions ainsi que l'épaisseur des films minces est contrôlée par divers paramètres tels que : les concentrations des réactifs, le pH de la solution, le temps de dépôt et la température de dépôt [25,4]. La figure I. 2 représente les solutions mises dans le bain chimique.



Figure I. 2 : Déposition des films de ZnSe par bain chimique.

### Les principaux avantages de la méthode CBD [16, 25, 26, 27]

- Simple et peu coûteuse ;
- Une mise en œuvre facile (absence d'instrument sophistiqué) ;
- utilisation de basses températures de dépôt ( $<100 C^{\circ}$ ) ;
- Utilisation à l'échelle industrielle ;
- Obtention des films minces homogènes, adhérents et reproductibles sur une grande surface.
- Excellente méthode pour effectuer des revêtements sur des pièces de n'importe quelle géométrie (simple ou complexe).

### Principe de dépôt des couches minces :

La formation d'une couche mince sur un substrat peut se faire en trois étapes principales :

- Production des espèces à déposer.
- Transport des particules sur le substrat.
- Condensation et adhésion des espèces sur la surface du substrat formant ainsi une couche solide très fine.

Le milieu de transport (solide, liquide ou gaz) et les matériaux mis en jeu (atomes, ions...etc déposés, substrat utilisé) sont des paramètres importants pour la croissance de dépôt de la couche mince.

### Mécanisme de dépôt de ZnSe :

Des couches minces de ZnSe ont été déposées sur des substrats en verre par la méthode CBD en utilisant l'acétate de zinc comme source d'ions  $Zn^{2+}$ , sélénosulfate de sodium comme source d'ions  $Se^{2-}$ , un agent complexant (thiosulfate de sodium) pour favoriser la libération des ions  $Zn^{2+}$  dans la solution. Le procédé de dépôt est basé sur la libération lente des ions  $Zn^{2+}$  et  $Se^{2-}$ , qui sont ensuite condensés et déposés dans le substrat immergé dans la solution. D'après Kale [4] les réactions chimiques mises en jeu sont:



L'ion de zinc va se combiner avec le Thiosulfate de sodium pour former un complexe comme suit :



L'hydrolyse du sélénosulfate de sodium libère des ions de sélénium ( $Se^{2-}$ )



Les ions de  $Se^{2-}$  libérés réagissent avec le complexe  $[Zn-Na_2SO_3]$  forment des nanoparticules de ZnSe qui se déposent dans le substrat immergé dans la solution.



### I.3. les semi-conducteurs

#### I.3.1. Généralités

Selon les propriétés électriques, les corps solides ont été classés en trois groupes : les conducteurs, les semi-conducteurs et les isolants. Chaque matériau est caractérisé par la largeur de sa bande interdite appeler aussi «  $E_g$  » voir figure ci-dessous :

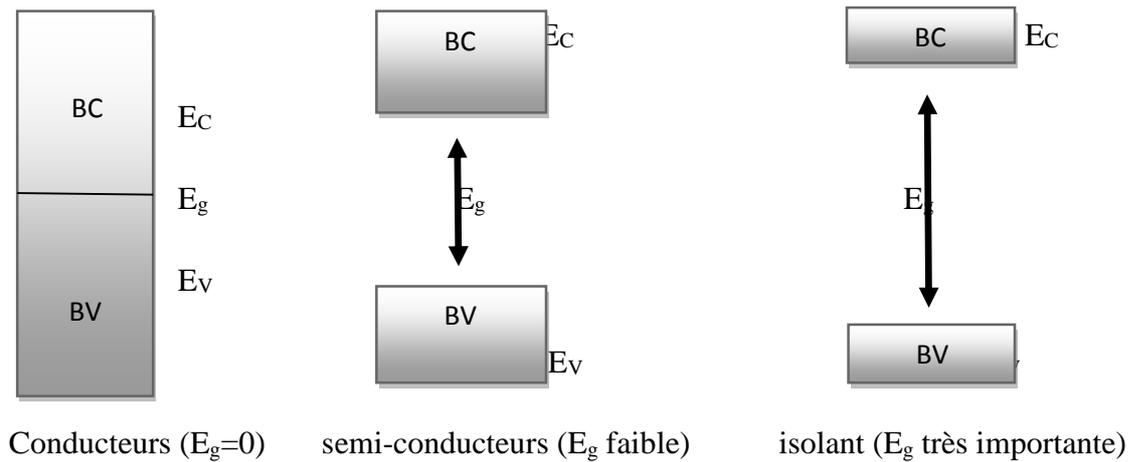


Figure I. 3: schématisation du diagramme de bande d'un isolant, semi-conducteur, conducteur

Avec:

$E_g$  : énergie de la bande interdite et  $E_g = E_c - E_v$

$E_c, E_v$  : énergie de la bande de conduction et de valence respectivement

BC : bande de conduction

BV : bande de valence

- Les conducteurs : sont des matériaux qui conduisent aisément le courant électrique. Ces matériaux ont une conductivité importante qui varie de  $10^6$  à  $10^{12} \text{ Sm}^{-1}$  [28]. La conduction dans ce type est également assurée par les électrons libres.
- Les semi-conducteurs : ils sont caractérisés par une conductivité limitée et une bande interdite étroite, leurs conductivités varie de  $10^{-6}$  à  $10^{+5} \text{ Sm}^{-1}$ [28], ça diffère d'un matériau a un autre.
- Les isolants : ils sont caractérisés par une bande interdite très importante. Cette large bande rend le passage des électrons dans la bande de conduction inaccessible. Dans les isolants la résistivité est très élevée.

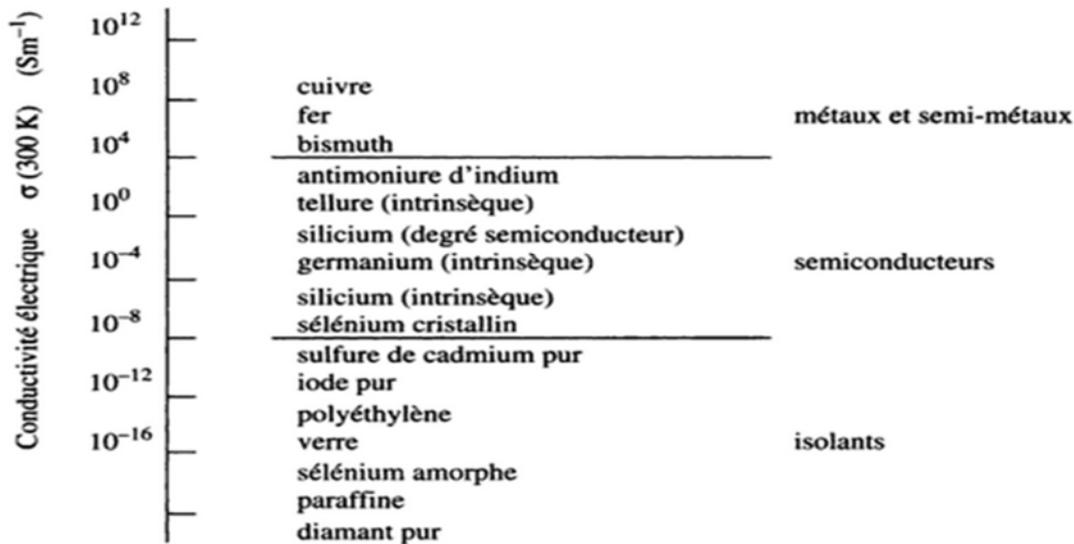


Figure I. 4: schéma représente l'intervalle de la conductivité électrique entre les isolants, semi-conducteurs et les conducteurs [28].

### I.3.2. Les différents types de semi-conducteurs

Les semi-conducteurs sont des matériaux dont les propriétés électriques sont intermédiaires entre celles des isolants et des conducteurs [28]. Ils peuvent être constitués d'un seul élément de la colonne IV de la classification du tableau périodique des éléments (Si, Ge) ou composés d'éléments de deux colonnes II-VI (ZnSe, ZnS.....), III-V (GaAs...) [29] ou même composés d'éléments de trois colonnes [30, 31].

A  $T=0$  K les semi-conducteurs se comportent comme des isolants [28]. Il suffit de leur communiquer une faible énergie (agitation thermique, photon....) ou par introduction de quelques impuretés dans leur réseau cristallin pour qu'ils aient des propriétés électriques similaires à celle des conducteurs [28, 31].

On distingue deux principaux types de semi-conducteurs : SC intrinsèque et SC extrinsèque.

#### *Semi-conducteur intrinsèque*

On dit qu'un matériau est semi-conducteur intrinsèque s'il est pur, c'est-à-dire que ce matériau ne contient aucune impureté ou aucun défaut structural [31].

Dans ce type de semi-conducteur chaque atome est lié à ses quatre voisins par liaison covalente, de telle sorte que la couche externe apparaît comme saturée à huit électrons. Au zéro absolu, tous les électrons participent aux liaisons ; le semi-conducteur se comporte

comme un isolant. Si on augmente la température, on va apporter de l'énergie aux électrons, une partie de cette énergie va pouvoir être utilisée pour faire passer un certain nombre d'électrons depuis la bande de valence jusqu'à la bande de conduction laissant derrière eux des trous, qui à leurs tours captent des électrons de proches voisins formant une suite de recombinaisons de paire électrons-trous[28, 30].

Dans les semi-conducteurs intrinsèques la conductivité est assurée par le déplacement des électrons libres dans la bande de conduction et/ou les trous dans la bande de valence [32].

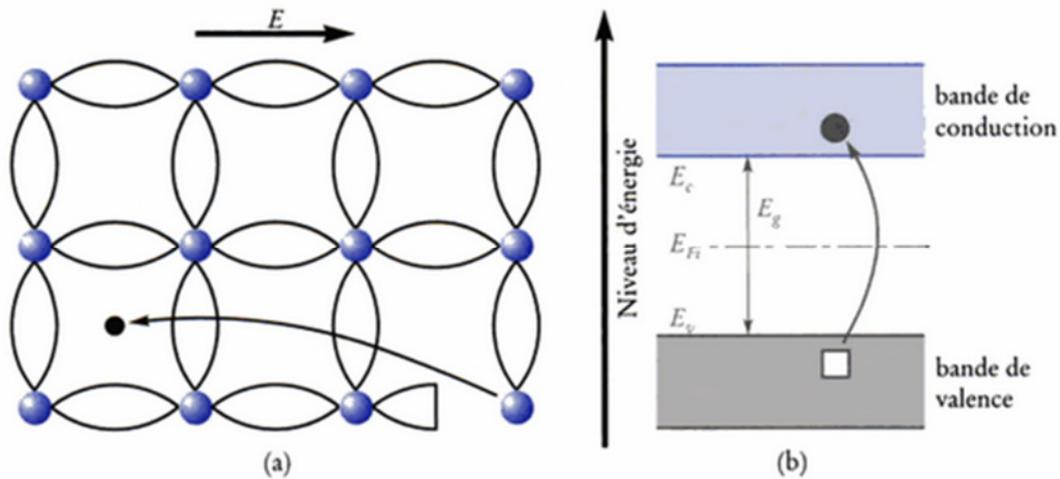


Figure I. 5 : (a) semi-conducteur intrinsèque, (b) structure de bande du semi-conducteur intrinsèque. [29]

Pour un semi-conducteur intrinsèque on a :

La concentration de lacunes (porteurs de charges) est donnée par [29] :

$$n \cdot p = k_e \cdot e^{-\frac{\Delta H}{KT}}$$

$$n^2 = k_e \cdot e^{-\frac{\Delta H}{KT}}$$

Avec :

$$n = N \cdot e^{-\frac{\Delta H}{2KT}} = p$$

n : le nombre d'électrons par unité de volume dans la bande de conduction

p : le nombre de trous par unité de volume dans la bande de valence

$\Delta H$  : enthalpie libre de formation

T : température

K : constante de Boltzmann sa valeur est de  $1,3805 \cdot 10^{-23} \text{jk}^{-1}$

N : nombre d'états occupés dans la bande de conduction.

*Semi-conducteur extrinsèque*

L'introduction de certaines quantités d'impuretés dans un matériau semi-conducteur intrinsèque conduit à une modification de ses propriétés électriques [33, 34, 35, 29].

Suivant le dopant introduit dans le réseau cristallin, on distingue deux modes de dopage; celui favorisant la création d'électrons (semi-conducteurs type n) ou de trous (semi-conducteurs type p) [29].

*Semi-conducteur de type n*

On obtient ce type de semi-conducteur en introduisant une quantité infime du dopant (impuretés) de type donneur ou pentavalent dans un semi-conducteur intrinsèque (pur) [35, 36]. Dans ce cas certains atomes du semi-conducteur sont remplacés par les atomes du dopant formant ainsi quatre liaisons covalentes et avoir un électron en plus qui va être faiblement lié à l'atome du dopant, celui-ci peut facilement se détacher par une faible énergie. Les atomes donneurs deviennent des ions positifs après le passage des électrons dans la bande de conduction [37].

La conduction dans ce cas est donc assurée par le déplacement des électrons plutôt que par des trous.

A  $T = 0k$ , tous les niveaux donneurs sont occupés, apporter une faible énergie, ces électrons naviguent dans la bande de conduction [35]. La figure ci-dessous schématise le mécanisme de bande qui se forme lors d'un dopage type n.

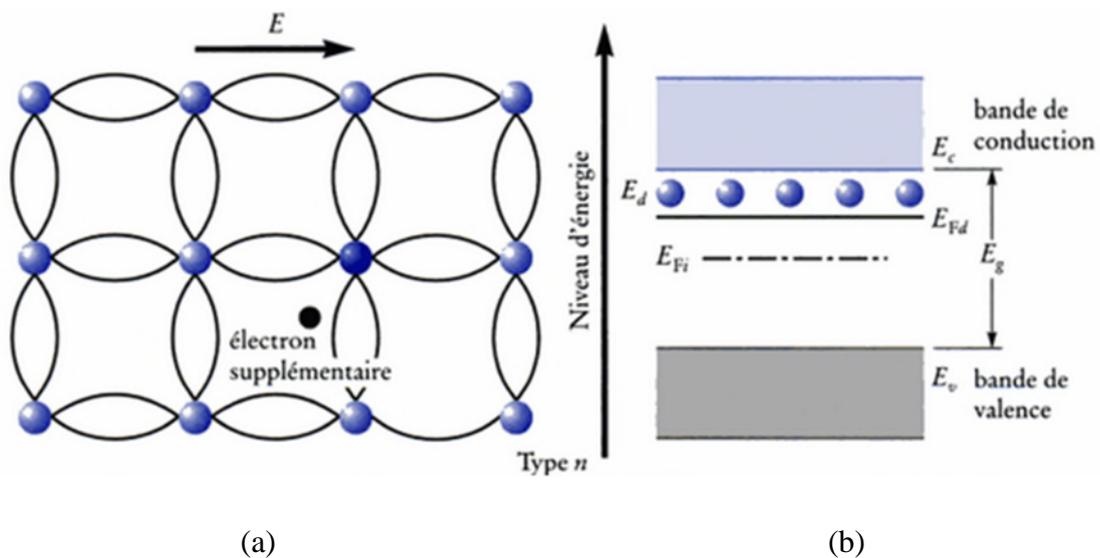


Figure I. 6 : (a) : dopage type n, (b) : structure de bande pour un semi-conducteur type n [29].

### Semi-conducteur type P

Dans ce type de semi-conducteur le principe est similaire au précédent, la différence réside dans le dopant qui est de type accepteur d'électrons ou trivalent (valence de dopant inférieure à celle du semi-conducteur pur) [29, 36] figure I. 7.

Dans ce cas le dopé est déficitaire d'un électron (apparition d'un trou que l'on note P), le dopant forme ainsi trois liaisons de valence avec les quatre atomes proches voisins du dopé, une valence reste donc incomplète. Ce trou a tendance à capter un électron de l'atome voisin libéré par une faible énergie. Cet électron laisse derrière lui un trou, ce dernier peut à son tour capter un électron de valence d'une autre liaison proche, qui, en quittant son site, fait apparaître un trou et ainsi de suite. Le trou est donc mobile, la conduction est ainsi assurée [30, 35].

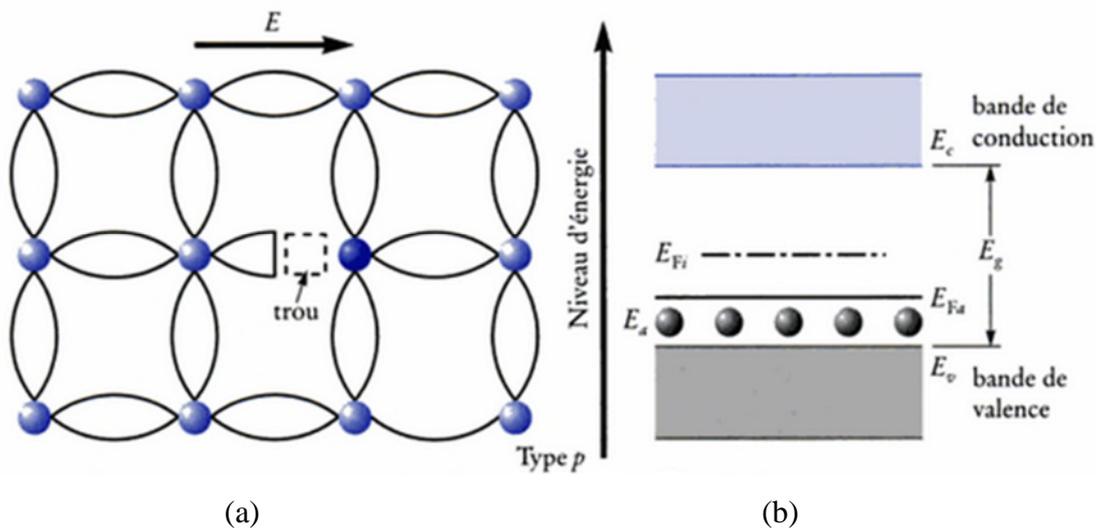


Figure I. 7 : (a) : dopage type p, (b) : structure de bande pour un semi-conducteur type p. [29]

### I.4. Le sélénium de zinc

Le sélénium de zinc est un composé chimique binaire important des semi conducteurs du groupe II-VI avec une énergie de bande interdite à gap direct d'environ 2,7 eV à température ambiante

[38,39]. Ces propriétés lui confèrent un intérêt particulier et utilisé dans de nombreuses applications dans les dispositifs photo électronique, le domaine optique....

Le ZnSe est un semi-conducteur de type n à température ambiante [38, 36]. Il se trouve rarement dans la nature. Comme beaucoup d'autres composés semi-conducteurs II-VI, le ZnSe a deux polymorphes avec des structures de réseau différentes, à savoir zinc blende et

hexagonale appelée aussi würtzite [18]. La blende est connue pour sa stabilité à basse température, tandis que la würtzite est plus stable à haute température.

#### I.4.1. Les applications de ZnSe [18, 40, 41, 17]

Le séléniure de zinc peut être utilisé dans de différentes applications :

- Les diodes électroluminescentes ;
- Les détecteurs électro-optiques et capteurs biologiques ;
- Instruments optiques laser ;
- Matériaux de refroidissement thermoélectriques ;
- Cellules solaires à couches minces ;
- transistors à film mince.

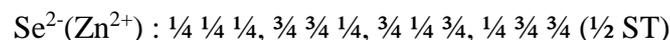
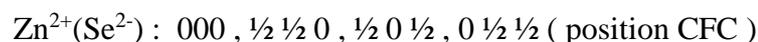
#### I.4.2. Propriétés générales du ZnSe

##### *Propriétés structurelles*

##### Structure type ZnSe Blende

Le réseau de la blende ZnSe est cubique, de paramètre de maille  $a=5,6688 \text{ \AA}$  (ZnSe pur) [42]. Cette structure qui s'apparente à celle du diamant, constituée de deux sous réseaux cubiques à faces centrées, l'un de  $\text{Zn}^{2+}$ , l'autre de  $\text{Se}^{2-}$ , décalé l'un par rapport à l'autre d'un quart le long de la diagonale principale du cube élémentaire. La maille élémentaire comporte quatre molécules ZnSe du groupe d'espace  $F\bar{4}3m$ . Chaque Zn (Se) est entouré de quatre Se (Zn), placés aux sommets d'un tétraèdre régulier (indice de coordination = 4). De distance interatomique de  $\frac{\sqrt{3}}{4} \cdot a$ . la structure zinc blende possède un empilement de type ABCABC[18].

Les atomes occupent des positions définies par les coordonnées :



La condition de stabilité de ZnSe blende est

$$\mathbf{0,225 \leq R_c / R_a < 0,414}$$

Le taux de compacité maximal de cette structure cristalline est :  $C = Z \cdot V_{\text{atome}} / V_{\text{maille}} = 34 \%$

Le réseau cristallin de la structure Zinc-blende est présenté dans la figure ci-dessous

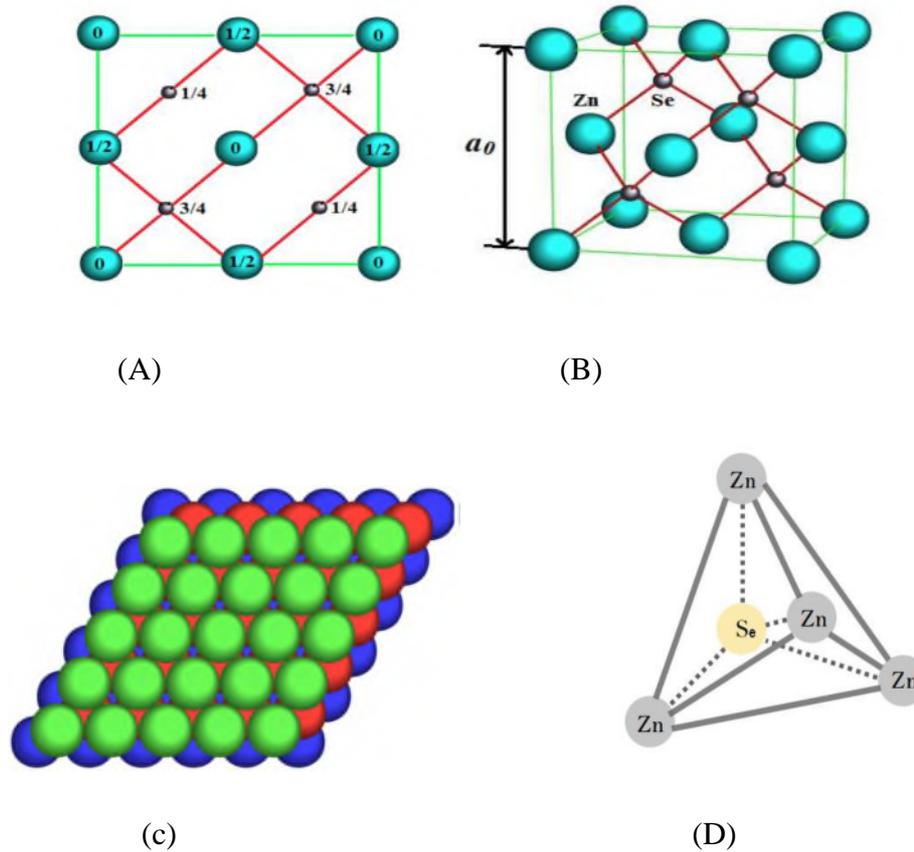


Figure I. 8 : (A) projection de la maille (B) du coté du plan [100]. (B) structure cristallographique de ZnSe. (C) empilement cfc. (D) environnement tétraédrique de ZnSe

#### Structure type ZnSe wurtizite

Cette structure est caractérisée par deux paramètres  $a=b=3,32$  et  $c=6,626$  [42]. Elle est décrite par deux mailles hexagonales dont l'une est décalée par rapport à l'autre de  $3/8$  de  $Z$ . la maille élémentaire comporte deux molécules ZnSe répartie dans des positions définies par les coordonnées suivantes :



Le groupe spatial de ces composés est  $P6_3mc$ , les atomes sont empilés dans un assemblage ABAB [18]. La distance d'équilibre est donnée par :

$$R_a + R_c = \frac{3}{8} * c \quad \text{et} \quad \frac{c}{a} = 1,633$$

Le réseau cristallin de la structure hexagonale compacte de ZnSe est représenté ci-dessous :

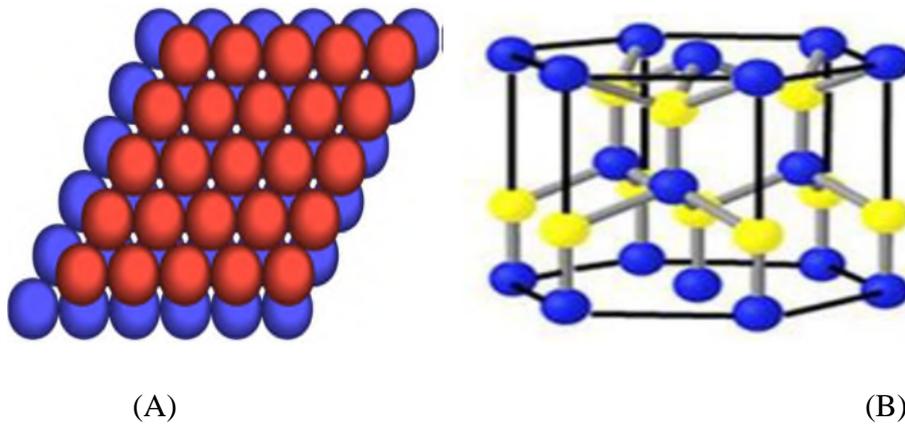


Figure I. 9 : (A) empilement AB. (B) maille HC

### Propriétés optiques

Le sélénure de zinc est un matériau semi-conducteur qui possède des propriétés physiques remarquables telles qu'une large bande gap (2,7 eV) [7, 16], une haute transparence et une faible absorbance optique dans les régions spectrales visibles et infrarouge.

Un indice de réfraction élevé (2,417 – 2,385 à 8 – 13  $\mu\text{m}$ ), un faible taux de dispersion aux longueurs d'onde IR, et une haute bande de transmission de 0,6  $\mu\text{m}$  à 20  $\mu\text{m}$  [43]. Il a été considéré comme un matériau important pour la fabrication de dispositifs optoélectriques [16] et la réalisation des dispositifs fonctionnant dans le domaine de visible jusqu'à l'ultraviolet voir figure.

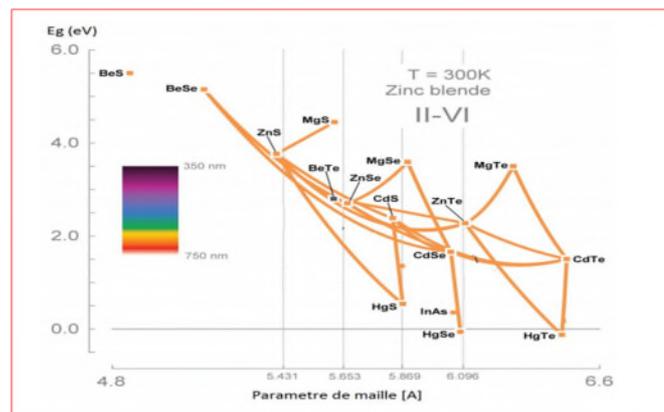


Figure I. 10 : schéma représente l'énergie de gap des S-C II-VI en fonction du paramètre de maille [44].

### *Propriétés électriques*

Le ZnSe est généralement un semi-conducteurs de type n, la résistivité électrique est élevée de l'ordre de  $10^6$  à  $10^7 \Omega \text{ m}$  [45, 4].

Le ZnSe peut être dopé avec des ions de métaux de transition afin d'améliorer ces propriétés optiques, magnétiques et électriques. Les propriétés électriques dépendent des paramètres de croissance tels que : la composition du film, l'épaisseur, la température du substrat et le procédé de dépôt [45].

### *Propriétés magnétiques*

Le ZnSe est un matériau semi-conducteur qui résulte de l'hybridation  $Sp^3$ , cette liaison iono-covalente lui confère des propriétés magnétique remarquables.

Co ( $Z = 27$ ) :  $[\text{Ar}] 4S^2 3d^7$

Les propriétés magnétiques des semi-conducteurs II-VI (ZnSe, CdSe, ZnS) dopé par des métaux de transition telles que (Co, Mn, Fe, Ni...etc.), sont largement étudiés [46, 47, 48, 49]. Ces métaux sont caractérisés par une couche « d » partiellement remplie responsable des propriétés magnétiques et optiques [1]. Le dopage de ZnSe par le cobalt peut éventuellement lui donner des propriétés magnétiques importantes et ainsi rendre son utilisation plus large dans diverses applications telles que les dispositifs spintroniques [49, 50].

## **I.5. Cobalt**

En 1735, le chimiste suédois Georg Brandt a prédit l'existence du cobalt, mais il a fallu attendre jusqu'à 1780 pour qu'il soit isolé par Torbern Olof Bergman [51]. Ce métal ne représente qu'environ 0,0025 % de la croute terrestre. Les météorites sont l'une des sources naturelles de cobalt les plus concentrées [51, 52]. Le cobalt est l'élément central de ce qu'on appelle la triade « Fe, Co, Ni » [60]. C'est un élément chimique de symbole « Co », de numéro atomique 27 et une masse atomique de 59 g/mol. Ce métal de transition du groupe VIII B, se trouve sous forme combinée chimiquement, il est utilisé principalement dans la préparation d'alliages magnétiques. Il a la particularité de conserver ces propriétés mécaniques même à haute température [51].

Le cobalt est un matériau ferromagnétique à l'état ordinaire [53], sa température de Curie est de  $1121^\circ \text{ C}$ . Il a une faible conductivité thermique et électrique [51], ainsi il se présente naturellement sous la forme d'un seul isotope stable Co-59 [51, 53]. En solution aqueuse, la forme stable du cobalt est l'ion  $\text{Co}^{2+}$ .



Le tableau ci-dessous présente quelques propriétés physico-chimiques du dopant utilisé.

Famille	VIIIB
Numéro atomique	27
Masse atomique	58,94 g
Masse volumique	8,9 g/cm <sup>3</sup> (20c°)
Structure électronique	[Ar] 18 4S <sup>2</sup> 3d <sup>7</sup>
Etat d'oxydation	+1, +2, +3, +4
Système cristallin	hexagonal compacte (Hc) (cfc) $a = 2,507 \text{ \AA}$ et $b = 4,069 \text{ \AA}$ $a = 3,544 \text{ \AA}$ ferromagnétique paramagnétique
Etat ordinaire	Solide (ferromagnétique)
Rayon de Van der waals	0,125 nm
Rayon ionique	0,078 nm (+2) ; 0,063 nm (+3)
Conductibilité thermique	0,165 cal/c°.cm.sec – 100 W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>
Résistivité électrique	6,24*10 <sup>-6</sup> Ω.cm à 20 c°
Electronégativité	1,88

Tableau : quelques propriétés du dopant utilisé [51].

## I.6.Méthodes de caractérisations utilisées

Plusieurs méthodes d'analyses sont utilisées pour caractériser des couches minces de ZnSe :

1. diffraction des rayons X (DRX).
2. Spectroscopie UV-visible.
3. Spectroscopie infra rouge.
4. Photoluminescence (PL).

## Chapitre II

# Procédures expérimentales

## II.1 Choix de substrats

Avant d'effectuer le dépôt de films de ZnSe, une étape assez importante est recommandée qui réside dans le choix de substrats et qui est basée sur [54] :

- La bonne adhérence couche-substrat.
- L'adaptions aux caractérisations optiques.
- Les propriétés des substrats.

Dans le cadre de ce travail, le choix du verre a été effectué pour le dépôt en raison de ces propriétés optiques qui s'adaptent parfaitement aux caractérisations optiques et sa dilatation thermique en adéquation avec le ZnSe, et pour aussi des raisons économiques.

Le nettoyage de substrats est aussi une étape cruciale pour assurer un bon dépôt et une bonne qualité de film, pour cela nos substrats ont subit un protocole de nettoyage afin d'éliminer toute trace de graisse ou de poussières susceptible de contaminer le dépôt.



Figure II. 1 : lames de verre utilisées pour recevoir les films de ZnSe.

## II.2 Nettoyage de substrats

Le nettoyage de lames se fait selon les étapes suivantes :

- Les lames de verre sont immergées dans un bain d'acide (HCl) pendant 24h.
- Chaque lame est ensuite lavée et rincée à l'eau distillée.
- Les lames sont ensuite mises dans des tubes en plastique remplis de l'éthanol, et plongés dans un bain à ultrason pendant 15 min.
- Un second rinçage à l'eau distillée, puis on replonge dans le bain à ultrason les lames mises dans les tubes remplis avec d'acétone pendant 15 min.
- On lave les lames à l'eau distillée.
- Enfin les lames sont séchées à l'air libre.

Il faut éviter de toucher les lames avec la main une fois ce traitement est effectué afin d'éviter toute contamination.

### II.3 Le rôle du Montage utilisé

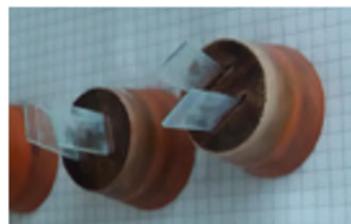
- Bain à ultrasons : la propreté des substrats est une étape cruciale pour un bon dépôt de l'échantillon pour cela on immerge ces substrats dans des tubes en plastiques remplis d'éthanol puis de l'acétone et qui sont mis dans le bain à ultrason afin d'éliminer toute trace de graisse et d'impuretés accrochés à la surface des substrats.



- Bain chimique: le liquide chauffée à basse température dans lequel on met un bécher contenant les précurseurs qu'on veut déposer, cette faible température permet une libération lente des ions  $Zn^{2+}$  et  $Se^{2-}$  dans la solution qui assure une croissance uniforme du film.



- Bouchons en caoutchouc : port de substrats immergés dans la solution et empêche l'introduction de l'air à l'intérieur du bécher.



- barreau magnétique : permet d'homogénéiser le mélange, et qui est utilisé afin de préparer des solutions à partir des composés difficilement solubles. Utile pour les agitations qui durent longtemps.



## II.4 Préparation des solutions

### Produits utilisés

Les produits utilisés au cours de cette synthèse sont représentés dans le tableau II.1 :

Produits utilisés	Formule chimique	Concentration	M (g/mol)	Rôle	Fabricant
Acétate de zinc dihydrate	$Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$	0,5 M	219,50	Source de zinc	BIOCHEM-CHEMOPHARMA
Sélénosulfate de sodium	$Na_2SeSO_3$	0,5 M	205,002	Source de sélénium	Se
Thiosulfate de sodium	$Na_2S_2O_3$	0,5 M	158,108	Joue le rôle d'un pont entre les ions de $Zn^{2+}$ et $Se^{2-}$	LABOSI
Chlorure d'hydrogène	HCl	3 M	36,45	Ajuster le ph de la solution	SIGMA-ALDRICH

**Tableau II.1 :** produits utilisés pour la préparation des solutions utilisées dans le dépôt de film de ZnSe

### **Préparation de la solution de sélénosulfate de sodium**

Pour préparer la solution de sélénosulfate de sodium ( $\text{Na}_2\text{Se SO}_3$ ) on mélange 2g de Se avec 20g de sulfite de sodium ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ) dans 100 ml d'eau deionisé qu'on laisse chauffer à  $80^\circ\text{C}$  sous agitation pendant 8h.

### **Préparation de ZnSe pur**

Pour la préparation de ZnSe, on introduit dans un bécher de 25 ml sous agitation jusqu'à dissolution complète des précurseurs :

- 0.878 g d'acétate de zinc dans 8 ml d'eau déionisée ;
- 8 ml d'agent complexant de thiosulfate de sodium ;
- 8 ml de sélénosulfate de sodium ;
- Chlorure d'hydrogène pour ajuster le pH.

Les masses des différents composés sont calculées à partir de cette formule :

$$m = \frac{M * c * v}{1000}$$

Avec :

{	M : masse molaire (g/mol)
	C : concentration molaire (mol/l)
	V : volume (ml)

Dans un bécher de 25 ml on introduit 0.878 g d'acétate de zinc dans 8 ml d'eau déionisée et on laisse le mélange sous agitation jusqu'à ce que le mélange soit complètement dissout.

Le mélange est maintenu sous agitation en ajoutant 8 ml d'agent complexant de thiosulfate de sodium, après quelques minutes la solution devient claire, puis on rajoute 8 ml de sélénosulfate de sodium, après quelques minutes d'agitation la solution devient blanchâtre, on mesure le pH de la solution et dès que ce dernier se stabilise, à l'aide d'une solution de chlorure d'hydrogène on ajuste le pH de cette solution jusqu'à  $\text{pH} = 6$ .

A l'aide d'un bouchon en caoutchouc sur lequel sont placés deux lames en verre immergées dans la solution obtenu, on ferme le bécher et on le plonge dans le bain chimique chauffé à  $60^\circ\text{C}$  pendant 1h. Les lames de verre sont ensuite récupérées et rincées à l'eau distillée et déposées à l'air libre dans la hôte afin d'éviter toute contamination.



Les étapes suivies afin de préparer la solution de ZnSe pur sont résumés dans le schéma représenté ci-dessous :

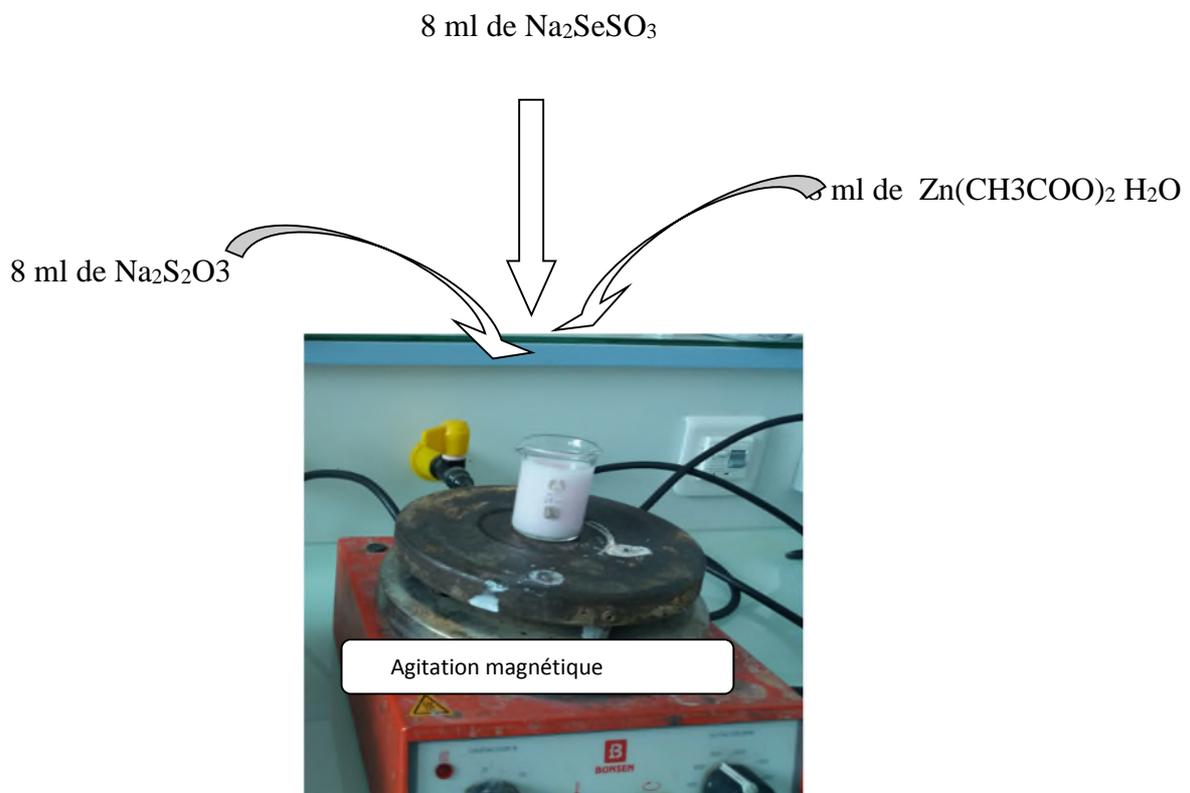
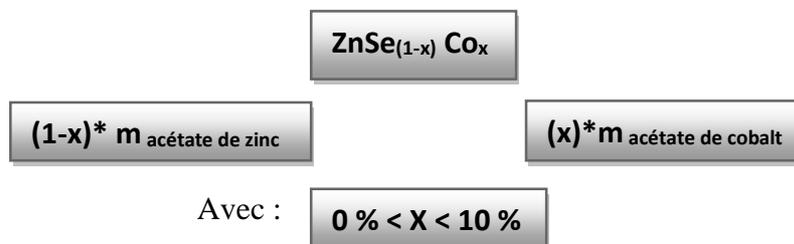


Figure II.2 : procédé expérimental de la solution à déposer.

## Préparation de ZnSe dopé

Pour la solution de ZnSe dopé, on suit le même mode opératoire que celui du ZnSe pur sauf que pour les masses d'acétate de zinc et d'acétate de cobalt sont calculées à partir de la relation suivante :



Les masses de l'acétate de zinc et l'acétate de cobalt pour chaque composition sont résumées dans le tableau ci-dessous :

Composition x (%)	(1-X)*Zn (g)	X*Co (g)
0	0,878	-
2	0,8604	0,0175
4	0,8429	0,0350
6	0,8253	0,0526
8	0,8078	0,0701
10	0,7902	0,0876

Dans le but d'améliorer notre travail, plusieurs paramètres ont été variés pour étudier l'influence de ces derniers sur la qualité du dépôt.

Les couches minces de ZnSe ont été élaborées en variant plusieurs paramètres cités ci-dessous, tout en étudiant leur influence sur les propriétés optiques de nos échantillons.

- La température du bain marie (70, 80, 90 C°) ;
- Le temps du dépôt (30, 60, 90 min) ;
- Le pH de la solution (5,5 - 6 - 6,5).

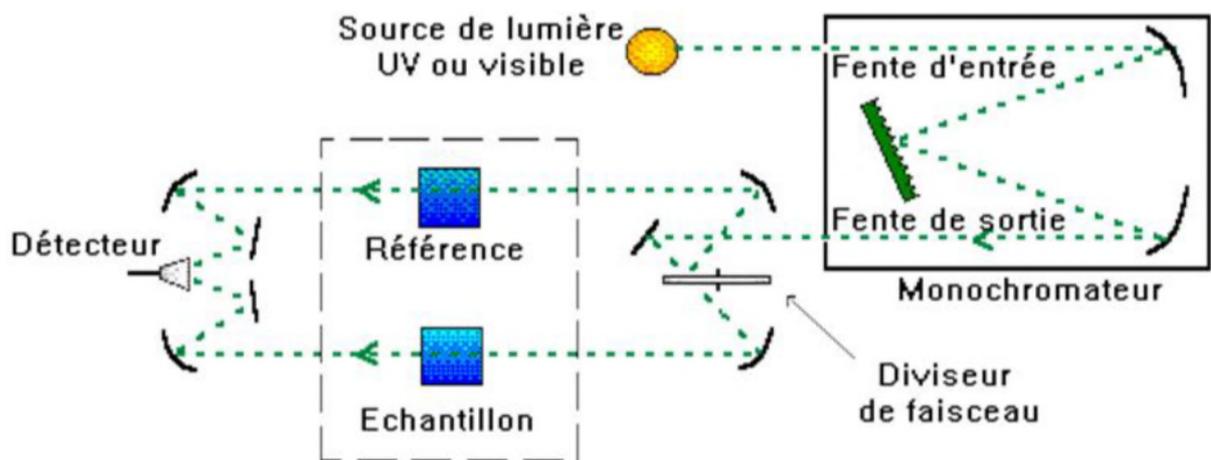
## II.5 Techniques de caractérisation des films déposés de ZnSe

### Techniques de caractérisation optique

#### *La spectroscopie UV-visible*

La spectrophotométrie UV-visible est une technique de caractérisation optique non destructive repose sur les interactions entre les électrons des molécules et les radiations électromagnétiques (la lumière émise). Lorsque la lumière émise arrive sur un milieu homogène une partie de cette lumière est absorbée par le milieu, une partie est réfléchiée et le reste est transmis. Les électrons ayant absorbé cette énergie vont naviguer vers des niveaux d'énergies plus hauts, ce qui entraînera des modifications dans les propriétés électriques des atomes. Les spectrosopes ont comme limite de 200 à 400 nm dans le domaine de l'ultra-violet et de 400 à 800 nm dans le domaine du visible [55].

L'étude de la spectrophotométrie UV-visible nous renseigne sur les propriétés optiques de l'échantillon.



FigureII.3 : Représentation schématique du principe d'un spectrophotomètre UV-Visible à double faisceau

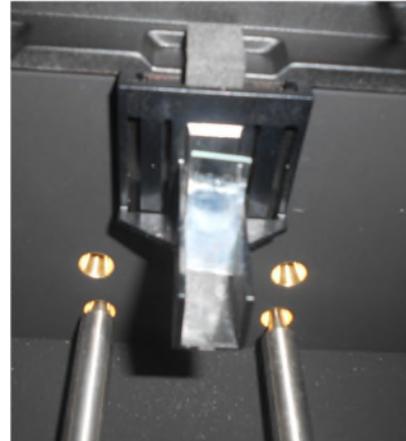
Un spectrophotomètre UV-visible est constitué de [57]:

- Une source de lumière blanche ;
- Un monochromateur permettant de sélectionner une radiation monochromatique de longueur d'onde précise ;
- Un diviseur de faisceau, en sortie du diviseur un faisceau traverse la cuve contenant la référence (dans notre cas on a pris comme référence la mesure dans le vide), un seconde faisceau traverse l'échantillon ;
- Un détecteur qui enregistre les faisceaux obtenus.

Pour l'analyse des couches minces de ZnSe on a utilisé un spectrophotomètre enregistreur à double faisceau voir figure II. 4 de marque « AnalyticjenaSpecor 200 plus » (université A. Mira de Bejaia), fonctionnant selon le principe ci-dessus, par lequel on a pu tracé les courbes transmittance et /ou absorbance en fonction de la longueur d'onde, ces courbes permettent de déterminer l'épaisseur du film, le coefficient d'absorption, le gap optique, l'indice de réfraction,....etc.



(a)



(b)

FigureII. 4 : (a) : appareil UV-visible utilisé (b) : le porte échantillon

### ➤ Le coefficient d'absorption

Le coefficient d'absorption est donné par la loi de Bouguer-beerlambert suivante [58] :

$$T = e^{-\alpha \cdot d}$$

Avec :

T : transmittance (%)

$\alpha$  : le coefficient d'absorption molaire ( $\text{nm}^{-1}$ )

d : Epaisseur de la couche mince (nm)

Le coefficient d'absorption peut être donc calculer par la relation suivante :

$$\alpha = \frac{1}{d} * \ln \frac{100}{T} (\text{nm}^{-1})$$

➤ **L'indice de réfraction**

Pour déterminer l'indice de réfraction, on utilise La relation Hervé-Vandamme suivante [59] :

$$n^2 = 1 + \left( \frac{A}{E_g + B} \right)^2$$

Avec :

$$A \approx 13,6 \text{ eV} \quad \text{et} \quad B \approx 3,4 \text{ eV}$$

$E_g$  : Energie de gap.

➤ **Détermination du gap optique**

Dans le domaine de forte absorption, la relation reliant le coefficient d'absorption à l'énergie des photons  $h\nu$  est donné par [15] :

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

Avec :

A : constante

$E_g$  : énergie de gap

$h\nu$  : l'énergie d'un photon

### *Spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)*

La spectroscopie IR à transformée de fourier (IRTF) est l'une des techniques de caractérisation qui traite la région IR du spectre électromagnétique [60], elle est basée sur l'absorption d'un rayonnement IR par l'échantillon analysé, qui grâce à cette absorption on pourra identifier les fonctions chimiques présentes dans l'échantillon et les différents type de liaisons présentes dans la molécule. Cette technique peut être divisée en trois domaines à savoir [55] :

- Le proche IR de 0,8 à 2,5  $\mu\text{m}$  (de 12500 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ ) ;
- L'infrarouge moyen de 2,5 à 50  $\mu\text{m}$  (de 4000 a 200  $\text{cm}^{-1}$ ) ;
- L'infrarouge lointain de 50 à 1000  $\mu\text{m}$  (de 200 a 10  $\text{cm}^{-1}$ ).

Le domaine le plus important en analyse se situe entre 2,5 et 25  $\mu\text{m}$  (IR moyen), ces spectres trouvent leurs origines dans l'existence de différents modes de vibration et de rotation d'une molécule [61].

Pour obtenir un spectre infrarouge d'un tel échantillon on fait passer un faisceau de lumière infrarouge à travers de cet échantillon. Dans la molécule, les liaisons vibrent à une

fréquence bien déterminée, si le faisceau incident est proche de l'énergie de vibration de la molécule cette dernière absorbe le rayonnement incluant une diminution de l'intensité réfléchié ou transmise, par conséquent l'énergie du rayonnement IR se trouve diminué après l'interaction, conduisant à l'apparition d'une bande d'absorption à cette fréquence. Le principe de fonctionnement de cet appareil est présenté dans le schéma si dessous.

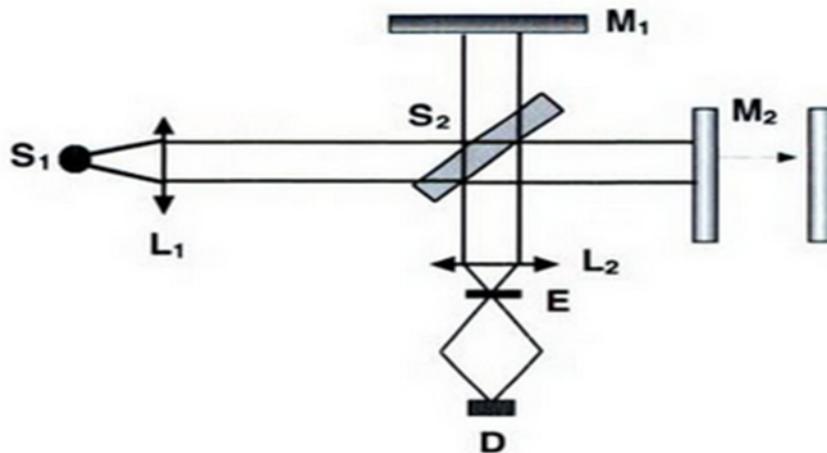


Figure II. 5 : schème expliquons le principe d'une spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier.  $S_1$  : source de lumière ;  $L_1$ ,  $L_2$  : lentilles ;  $S_2$  : lame séparatrice ;  $E$  : échantillon ;  $D$  : détecteur ;  $M_1$  : miroir fixe ;  $M_2$  : miroir mobile. [55].

Dans ce travail, on a utilisé un spectrophotomètre IR de marque Cary 630 (bloc génie des procédés, université A. Mira, bejaia) comme le montre la figure II.6, dont la gamme spectrale est dans l'intervalle  $[400-4000 \text{ cm}^{-1}]$  et l'analyse a été effectuée sur des couches minces.



Figure II.6 : appareil utilisé.

### La photoluminescence

La photoluminescence (PL) est une technique de caractérisation optique des matériaux semi-conducteurs et des isolants, non-destructive, résultant d'une excitation lumineuse. Elle peut être définie comme l'absorption et l'émission d'un photon par une substance [62, 63]. Cette technique nous renseigne sur les propriétés de l'échantillon à analyser telles que le gap optique, la configuration des bandes d'énergie des solides et leurs niveaux d'impureté. Le principe est d'exciter les électrons de la BV de l'échantillon avec un photon d'une énergie supérieure à celle associée à l'énergie de la bande interdite, cette énergie va permettre la création des porteurs de charges (création des paires électron-trou), leur recombinaison génère des photons (porte la différence entre les deux niveaux). Le mécanisme de photoluminescence peut être décrit par deux processus, voir figure II.7.

- Absorption d'un photon et génération de porteurs de charges ;
- Désexcitation en émettant un photon.

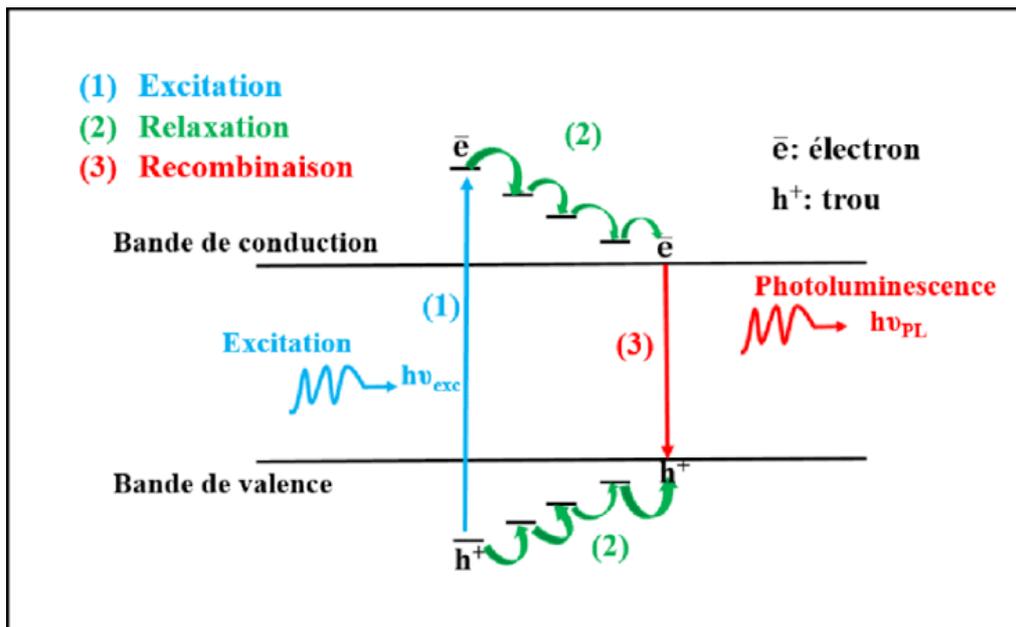


Figure II.7 : schématisation de processus de photoluminescence.

Pour l'analyse de nos échantillons on a utilisé un spectrofluorophotomètre de marque « SHIMADZU RF-6000 » (université de Bejaia), au laboratoire physico-chimie des matériaux et catalyse (LPCMC).



Figure II.8 : appareil utilisé.

#### a) Technique de caractérisations structurales

- **La diffraction des rayons X (DRX)**

La diffraction des rayons X est une méthode d'application permettant de caractériser les matériaux solides. C'est une technique non destructive pour l'identification et la détermination quantitative des différentes formes cristallines présentes dans l'échantillon analysé [64]. Comme il nous donne aussi la possibilité d'accéder aux informations recherchées :

- Paramètre de maille ;
- Le degré de cristallinité ;
- Orientation des grains ;
- Les microdéformations.

Un diffractomètre à rayons X est composé de trois éléments principaux :

- Une source de rayons X
- Un détecteur d'intensité du faisceau diffracté
- Un goniomètre (porte échantillon) placé au centre

Le principe consiste à appliquer un rayonnement X de longueur d'onde  $\lambda$  sous un angle  $\theta$  de la surface d'un cristal (contenant un ensemble de plans hkl).

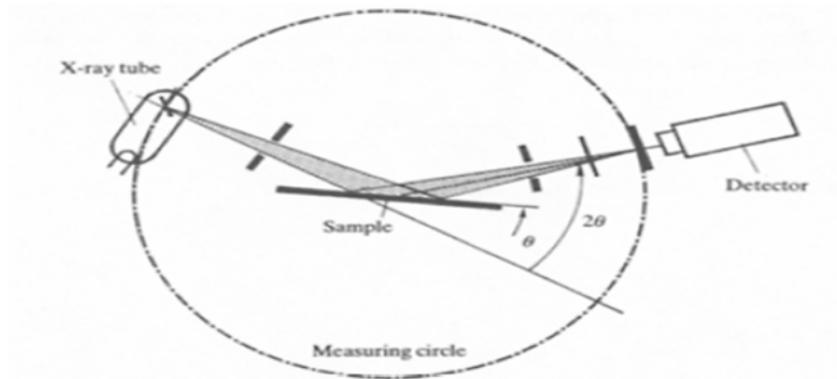


Figure II.9 : schéma de principe d'un diffractomètre

La diffraction aura lieu quand la condition d'interférence constructive aura lieu (les deux ondes incidentes et diffractées arrivent en phase) :

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta$$

Avec :

$n$  : ordre de la réflexion

$\lambda$  : longueur d'onde du rayonnement X incident.

$d$  : distance interréticulaire.

$\theta$  : angle de diffraction du RX sur la surface du matériau étudié.

$hkl$  : indice de Miller.

➤ **Paramètre de maille [65]**

Le paramètre de la maille est calculé en utilisant la formule suivante :

$$a = d\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$$

➤ **Taille de grain [66]**

La taille des grains de ZnSe est évaluée en utilisant la relation de debye-Scherrer suivante :

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos\theta}$$

Avec :

D : taille des cristallites (Å).

$\beta$  : L'épaisseur à mi-hauteur (FWHM).

➤ **Contrainte et densité de dislocation [67]**

La contrainte et la densité de dislocation sont calculées en utilisant les formules suivantes :

$$\varepsilon = \frac{\beta \cos\theta}{4}$$

$$\delta = \frac{15\beta \cos\theta}{4al}$$

Avec :

$\varepsilon$  : la contrainte (%).

$\delta$  : densité de dislocation (lignes par m<sup>2</sup>).

l : la taille des grains.



# Chapitre III

## Résultats et discussions

### III. 1. Diffraction des rayons X (DRX)

La figure III. 1 présente les diffractogrammes des compositions X = 0% et X = 8%. Les phases sont pratiquement amorphe néanmoins on peut détecter le plan (111) qui a été indexer par isotypie avec la fiche ICDD correspondant à la structure blende ZnSe.

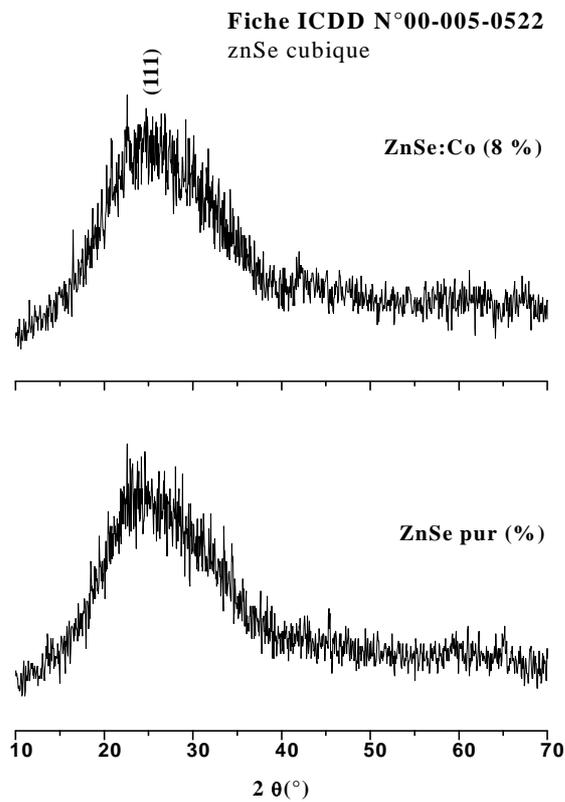


Figure III. 1 : diffractogrammes de ZnSe et de la phase ZnSe : Co 8%.

Les parametres de mailles ont été calculées à partir de la formule :

$$\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta$$

taleau III. 1: les paramètres de maille (a) de ZnSe et ZnSe : Co (8%)

	X (%)	hkl	2θ	a (nm)
1h, 60°C	0	111	28,05	6,10
	8	111	29,2	5,87

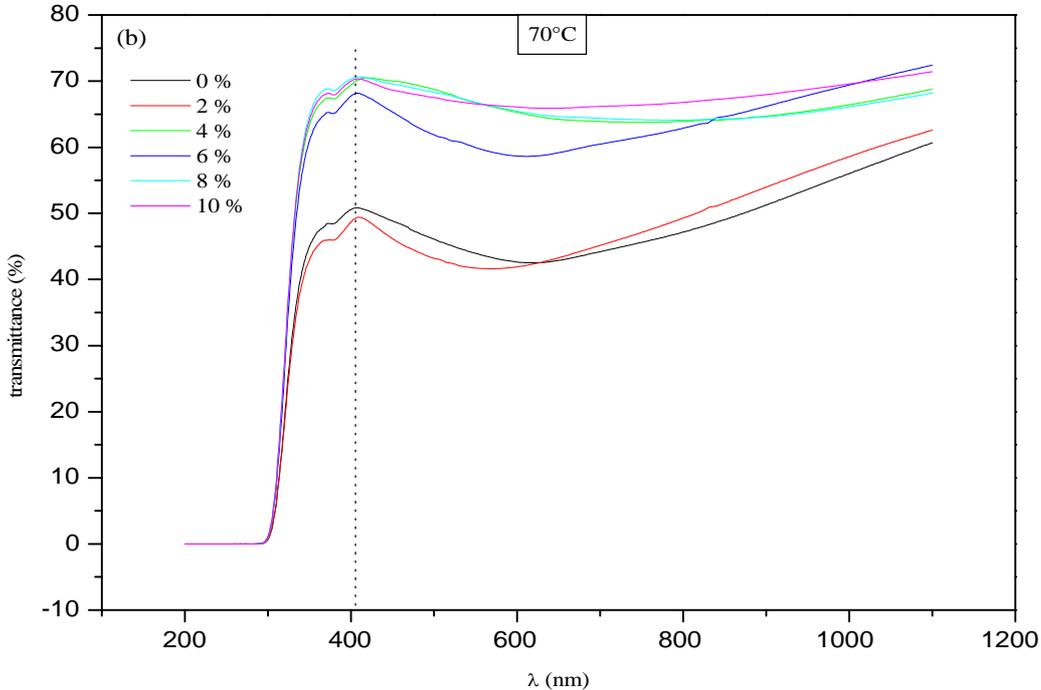
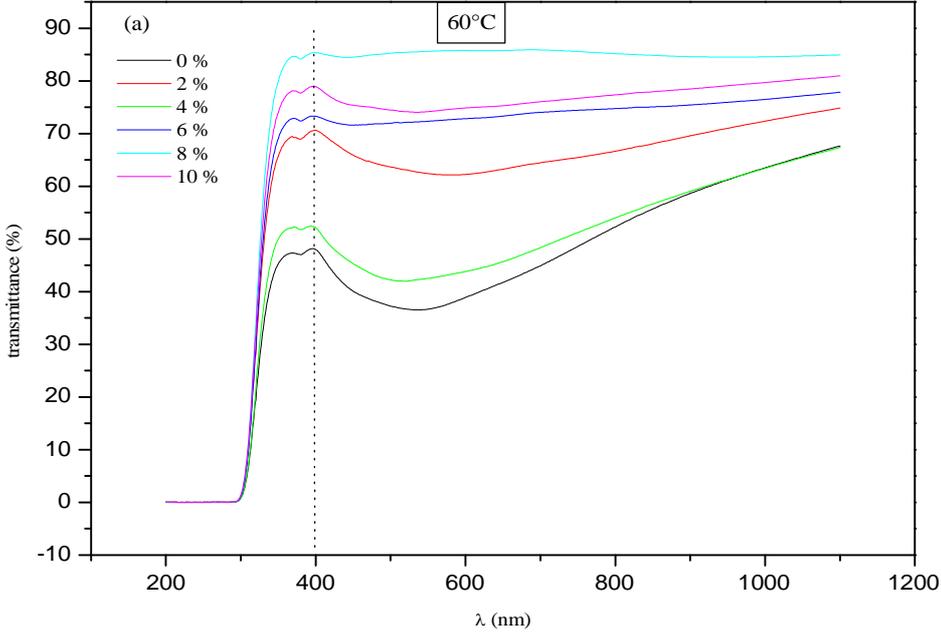
On observe une légère diminution du paramètre de maille. Ceci est dû à la taille des ions du cobalt ( $\text{Co}^{2+}$ ) et de zinc ( $\text{Zn}^{2+}$ ) ( $R_{\text{Co}^{2+}} < R_{\text{Zn}^{2+}}$ ).

### III. 2 Spectroscopie UV-Visible

Nos analyses sont données sous forme de spectre de transmittance qui est définie comme étant le rapport de l'intensité lumineuse transmise à l'intensité de lumière incident, en fonction de la longueur d'onde  $\lambda$  (nm). Ces spectres nous renseignent sur certains paramètres comme l'énergie de gap, l'indice de réfraction, l'épaisseur de la couche et le coefficient d'absorption.

La figure III. 2 donne les spectres de transmittance de ZnSe-Co (0 % à 10 %) déposé avec la méthode CBD à des températures différentes. Cette analyse montre que nos spectres ont la même allure, et on observe une augmentation très rapide de la transmittance entre 300 et 400 nm, puis elle se stabilise. Ce comportement montre la bonne qualité de notre dépôt et qu'il ne contient pas de défaut. La forte absorption dans cette région est dû à la transition électronique inter-bande qui correspond au passage de la bande de valence à la bande de conduction. A partir des courbes de la figure III. 2 on voit clairement que le dopage améliore les propriétés optiques de ZnSe pour les différentes températures. La transmittance dépasse les 60% pour la plupart des compositions sauf pour la composition 10 % élaborée à 80°C. La meilleure valeur est atteinte à 85,72 % pour X = 8 % préparée à 60°C. De façon générale la transmittance diminue avec l'augmentation de la température de déposition sauf pour la composition 8 % où elle est à peu près constante. En effet, les valeurs obtenues sont 85,38, 70 et 84 % pour les températures de dépôt de 60, 70 et 80 °C respectivement. Cette diminution a été déjà observée par d'autres auteurs [68] et elle est dû à l'augmentation de l'épaisseur de la couche déposée [69] et à l'augmentation de la taille des cristallites [69, 70], c'est-à-dire à une cristallisation plus importante.

Le seuil d'absorption se situe entre 350 et 400 nm pour toutes les compositions. Il apparait sous forme d'épaulement sur les courbes. Cette valeur est inférieure à celle donnée dans la littérature pour ZnSe massif (459 nm). Cette diminution vers les petites longueurs d'onde appelée blue shift est dû à la diminution de la taille des particules relié à l'effet de confinement optique [71].



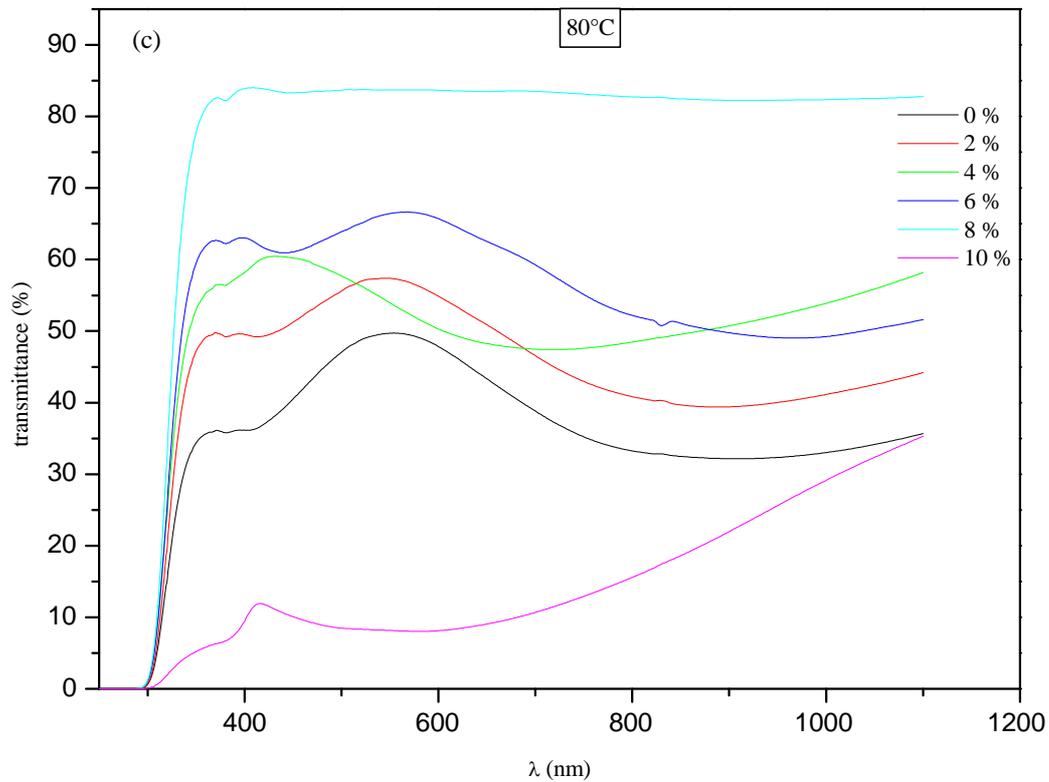


Figure III. 2 : spectres de transmittance en fonction de la longueur d'onde de ZnSe : Co (0% à 10%) à  $\text{pH} = 6$  et à des températures : (a) :  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ , (b) :  $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ , (c) :  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

### ➤ Le gap optique

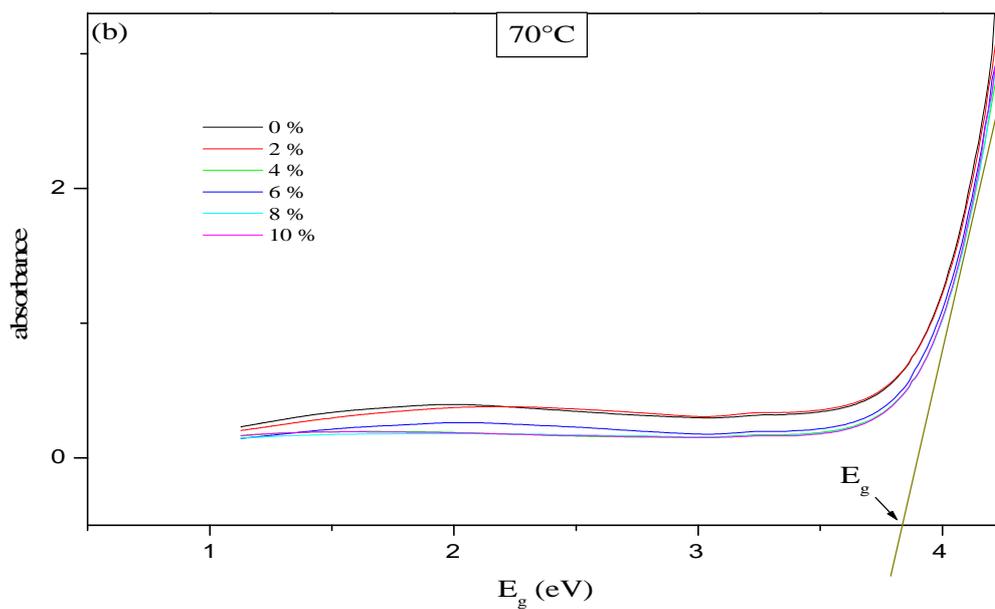
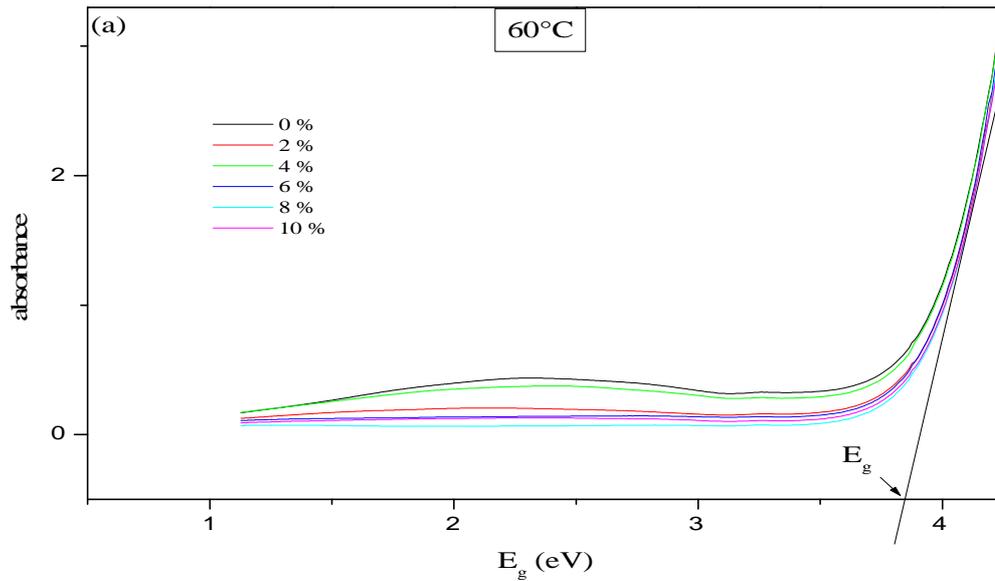
La figure III. 3 donne les courbes d'absorption en fonction de l'énergie de gap de ZnSe : Co (0% à 10%) à différentes températures de dépôt.

Les valeurs du gap de nos couches dopées et non dopées sont déterminées par l'intersection de la tangente des courbes d'absorption avec l'axe des énergies «  $E_g$  ».

Le tableau III. 2 donne les valeurs de l'énergie de gap, de la transmittance, de la longueur d'onde d'absorption, de l'indice de réfraction et de l'épaisseur de la couche en fonction de la composition.

On observe qu'à toutes les températures étudiées, l'énergie de gap augmente pour toutes les compositions. Les valeurs obtenues de  $E_g$  vont de  $3,74\text{ eV}$  à  $3,81\text{ eV}$  pour

ZnSe pur. Le calcul pour les compositions dopées donne les valeurs entre 3,48 eV (10%, 80°C) et 3,86 eV (10%, 80°C) et 3,86 eV (8%, 60°C). Les valeurs du gap augmentent avec la diminution de l'épaisseur et de l'indice de réfraction. Ces résultats concordent à ceux trouvés par d'autres auteurs [72, 73] qui l'attribuent à l'effet de taille quantique des nanocristaux de ZnSe.



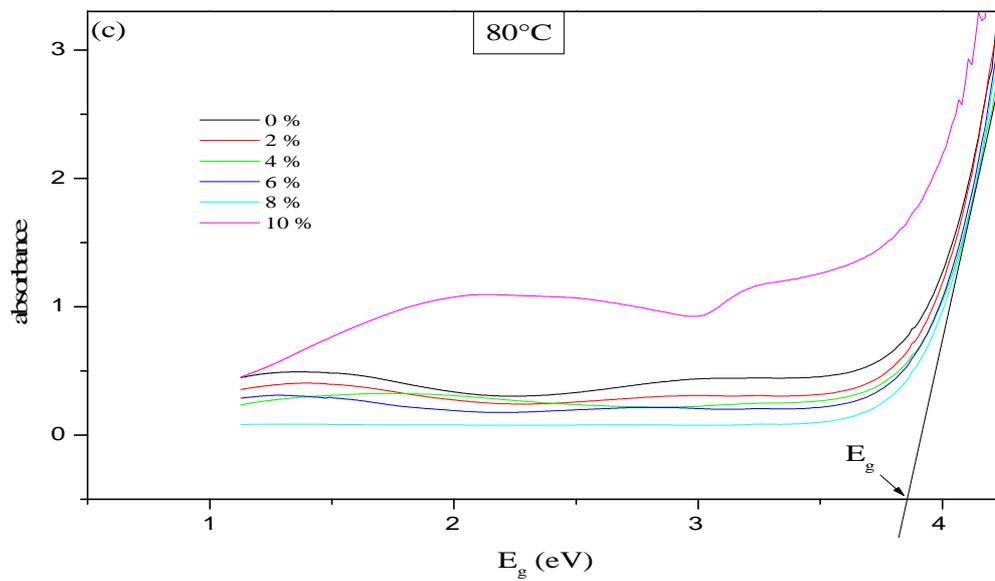


Figure III. 3 : spectres d'absorbances en fonction de l'énergie  $E_g$  de ZnSe : Co à : (a) : 60°C, (b) : 70°C, (c) : 80°C.

Tableau III. 2 : valeurs de l'énergie de gap, longueurs d'onde et indices de réfractions de ZnSe : Co (0% à 10%) à différente températures.

1h, 60°C						
X (%)	0	2	4	6	8	10
$E_g$ (eV)	3,81	3,86	3,83	3,85	3,86	3,86
T (%)	48,16	70,61	52,46	73,35	85,38	78,96
$\lambda$ (nm)	379	380	380	378	380	380
n	2,15	2,14	2,13	2,135	2,13	2,126
1h, 70°C						
X (%)	0	2	4	6	8	10
$E_g$ (eV)	3,74	3,79	3,83	3,81	3,84	3,85
T (%)	50,84	49,40	70,50	68,20	70,31	70,63
$\lambda$ (nm)	379	380	380	378	380	380
n	2,15	2,14	2,13	2,135	2,128	2,126

1h, 80°C						
X (%)	0	2	4	6	8	10
E <sub>g</sub> (eV)	3,79	3,78	3,83	3,84	3,81	3,48
T (%)	49,73	57,4	60,44	63,02	84,03	11,91
λ (nm)	380	384	380	381	380	339,44
n	2,14	2,142	2,13	2,13	2,135	2,22

Afin d'étudier et d'améliorer les propriétés optiques de nos couches, des mesures ont été utilisées pour caractériser certains paramètres, ces mesures ont été effectuées sur le composé qui a donné la meilleure transmittance (60°C pour X = 8%).

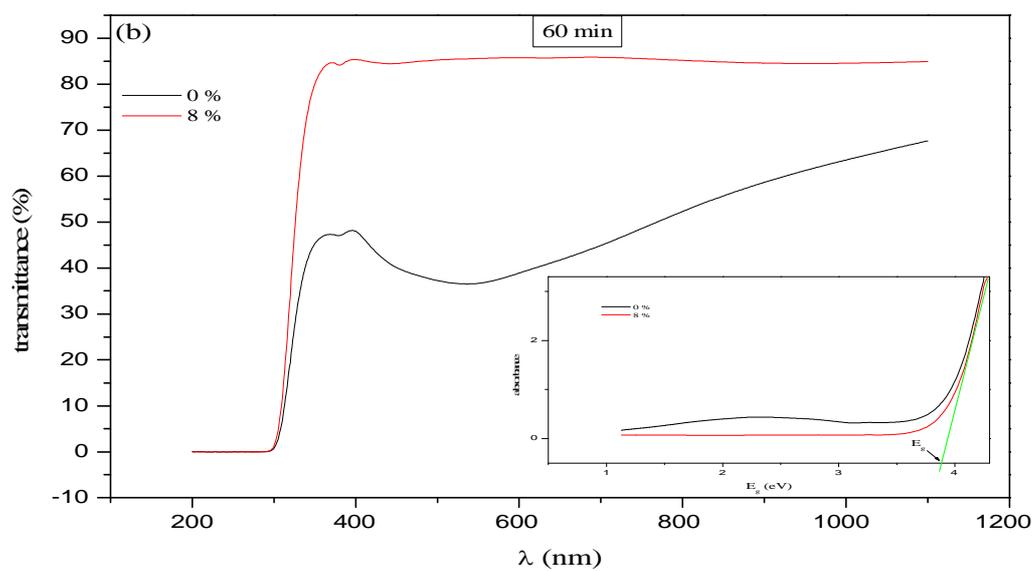
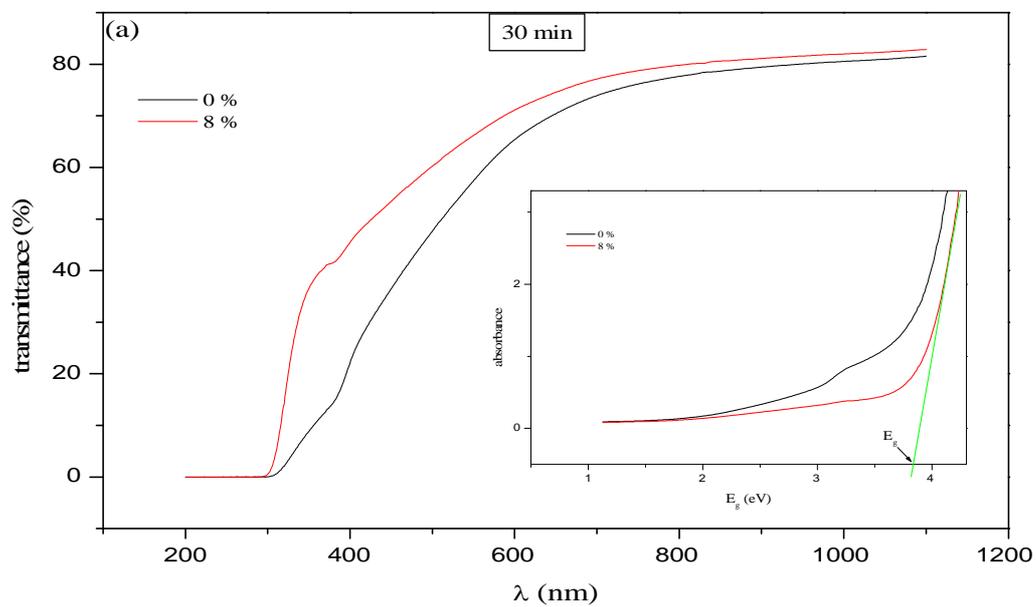
#### ❖ Influence du temps de déposition sur les propriétés des couches minces de ZnSe

Pour étudier l'effet de temps de dépôt sur les propriétés optiques de nos couches, nous avons réalisés des dépôts à 60°C et à pH = 6 pendant 30 min, 60 min et 90 min, la figure III. 4 montre les spectres de transmittance obtenus en fonction de la longueur d'onde. Les valeurs de l'énergie de gap ainsi que le seuil d'absorption ( $\lambda_{\max}$ ) sont donnés dans le tableau III. 3.

Les spectres obtenus ont la même allure et montrent une forte absorption entre 300 et 400 nm, qui nous indiquent que notre cristal ne contient pas de défaut. La meilleure transmittance a été pour le dépôt de 1h (85,37%, E<sub>g</sub> = 3,86 eV), à partir des résultats obtenus on peut constater que le temps de dépôt joue un rôle majeur pour obtenir des couches minces de ZnSe avec des propriétés souhaitées. L'augmentation de gap est notable surtout pour le ZnSe pur.

Tableau III. 3 : valeurs du gap et de longueurs d'onde maximale de ZnSe-Co à différents temps de dépôt.

X (%)		E <sub>g</sub> (eV)		λ <sub>max</sub> (nm)	
		0	8	0	8
t (min)	30	3,6	3,84	348	330,59
	60	3,81	3,86	381	380
	90	3,72	3,86	332,15	325,84



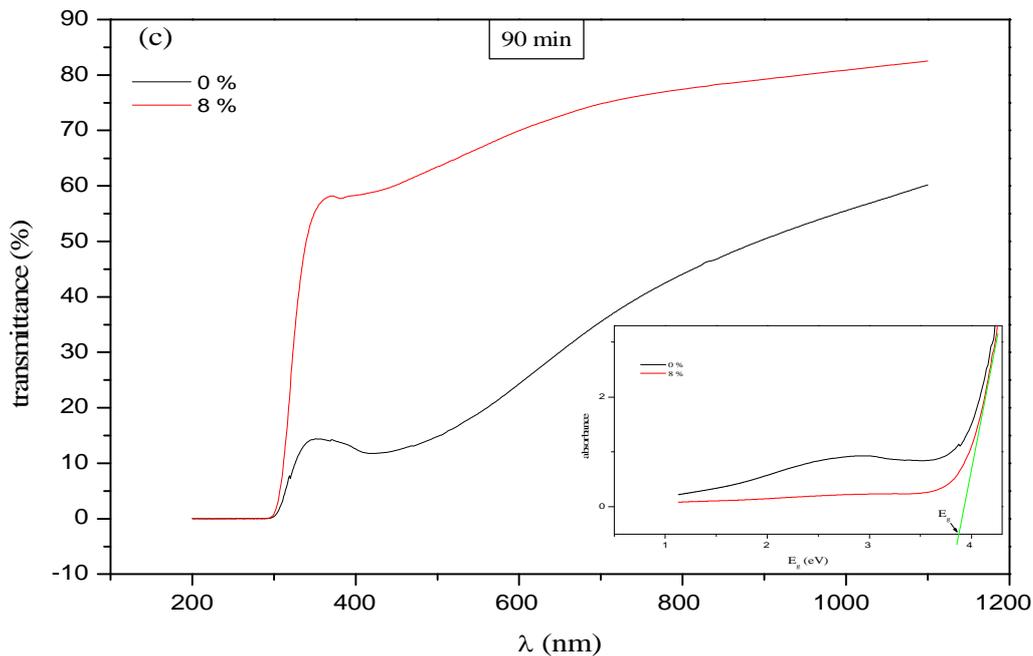
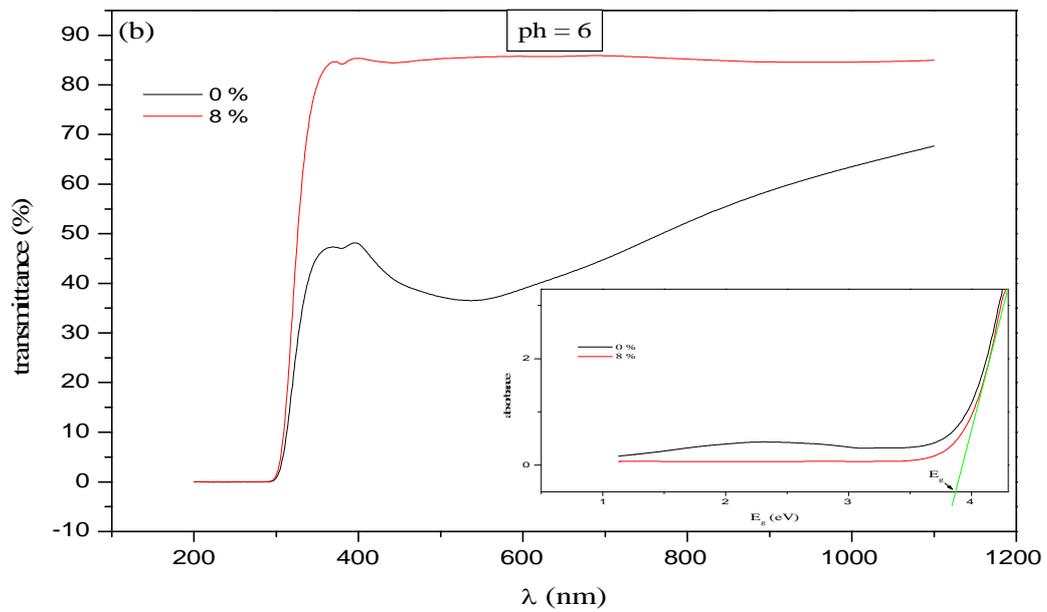
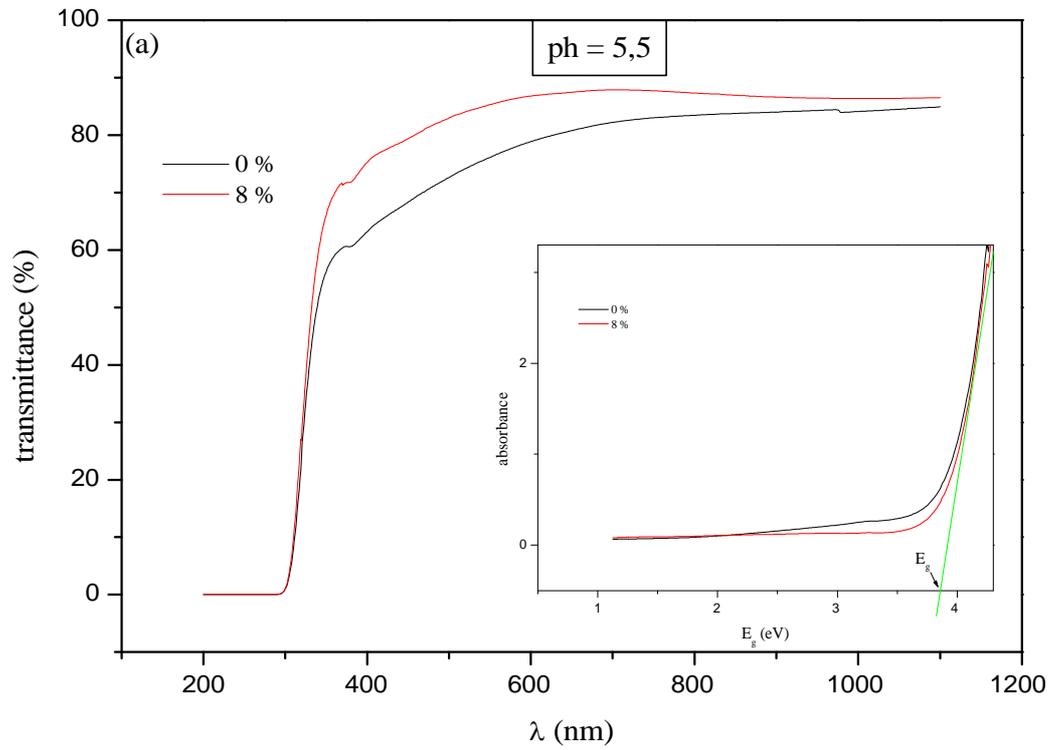


Figure III. 4 : spectres de transmittance en fonction de longueur d'onde de  $(1-X) \text{ZnSe} X \text{Co}$  ( $X = 0\%$ ,  $8\%$ ) à  $60^\circ\text{C}$  et  $\text{pH} = 6$ , à différent temps de dépôt ( $t = 30, 60$  et  $90$  min).

#### ❖ Influence du pH de la solution sur les propriétés des couches minces de ZnSe

Des dépôts de ZnSe-Co à trois pH différents ( $\text{pH} = 5,5$  ;  $6$  et  $6,5$ ) ont été effectués à  $60^\circ\text{C}$  pendant 1h dans le but d'étudier l'influence de ce dernier dans les propriétés optiques de nos couches.

La figure III. 5 montre les spectres de transmittance en fonction de la longueur d'onde, on observe que la transmittance est importante pour tous les pH que se soit pour le ZnSe dopé ou non dopé sauf à  $\text{pH} = 6$  pour le pur. La meilleure valeur de transmittance est donnée à  $\text{pH} = 6$  ( $86,37\%$ ). Les valeurs importantes de  $E_g$  sont dus probablement à une diminution de la taille des cristallites, certains auteurs l'attribuent à une diminution de l'agglomération des particules à des faibles pH [70].



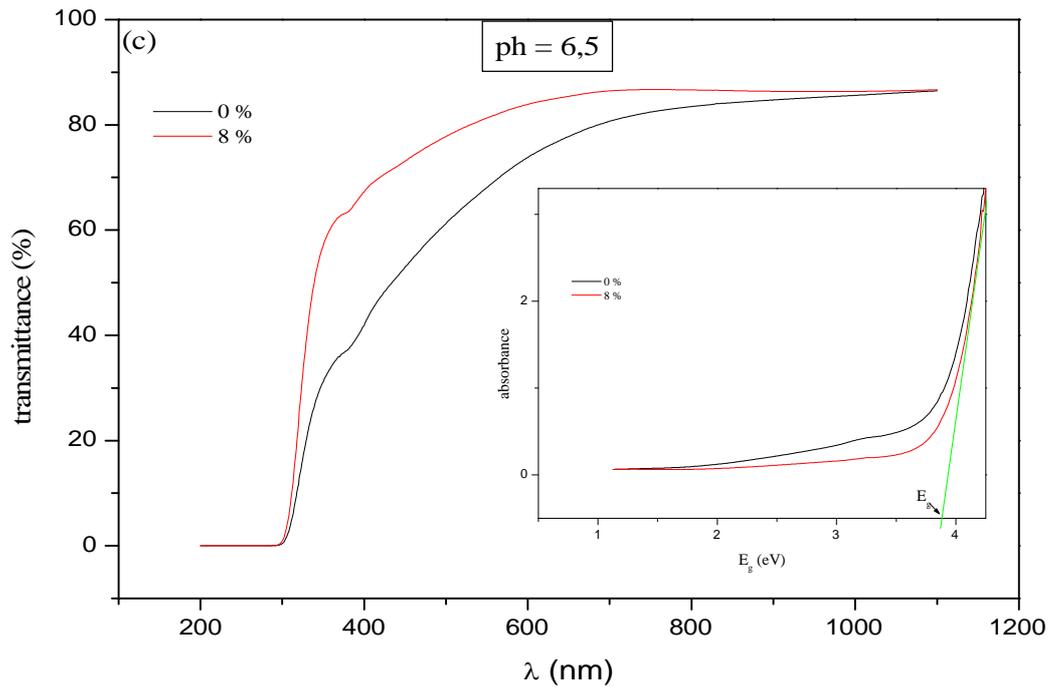


Figure III. 5 : spectres de transmittance en fonction de longueur d'onde de  $(1-X) \text{ZnSe} X \text{Co}$  ( $X = 0\%, 8\%$ ) à  $60^{\circ}\text{C}$  et  $\text{ph} = 6$ , à différent  $\text{ph}$  de dépôt ( $\text{ph} = 5,5 ; 6$  et  $6,5$ ).

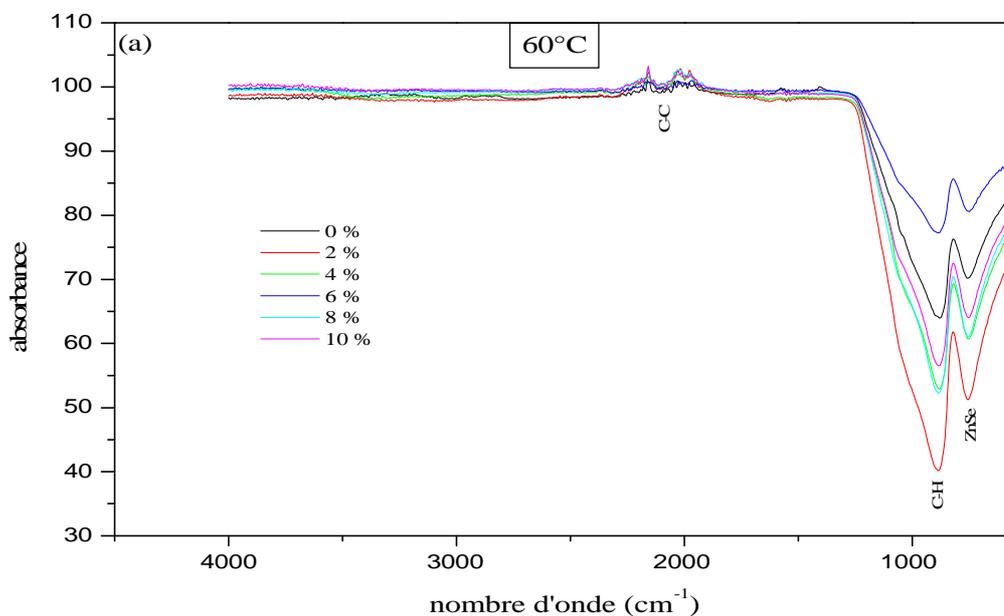
Le tableau III. 4 donne les valeurs de l'énergie de gap ainsi que les longueurs d'onde maximales de ZnSe-Co obtenus dans cette mesure.

		$E_g$ (eV)		$\lambda_{\text{max}}$ (nm)	
		0	8	0	8
pH	5,5	3,79	3,82	331,27	325,93
	6	3,81	3,86	381	380
	6,5	3,72	3,85	331,27	327,84

### III. 3 Analyse Infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

La figure III. 6 montre les spectres IR des couches minces de  $Zn_{1-x}Co_xSe$  ( $0\% < x < 10\%$ ) déposés à  $pH = 6$  pendant 1h à différentes températures. l'analyse IR montre que les spectres ont la même allure et donne deux pics importants à  $756,6$  et  $879,65\text{ cm}^{-1}$  pour la plupart des échantillons et un pic de très faible intensité à  $2080\text{ cm}^{-1}$ . La présence de ZnSe est confirmée par la présence de pic caractéristique la vibration d'élongation de ZnSe à  $756,6$ . La bande à  $879,65$  correspond à la liaison C-H [74, 75]. Le faible pic à  $2080\text{ cm}^{-1}$  correspond à la vibration d'étirement de la liaison C-C [76]. Un léger décalage est observé suivant les différentes températures de dépôt et des compositions. Ceci est dû à l'effet de la température et du dopage. La bande large caractéristique de  $H_2O$  est absente ( $3400\text{ cm}^{-1}$ ), cela veut dire que nos échantillon ne contient pas d'humidité. De plus l'absence de pic à partir de  $2200\text{ cm}^{-1}$  indique qu'il n'y a pas d'impuretés dans nos couches [68].

L'étude IR des couches minces élaborées à différentes pH et à différentes températures donnent les mêmes spectres.



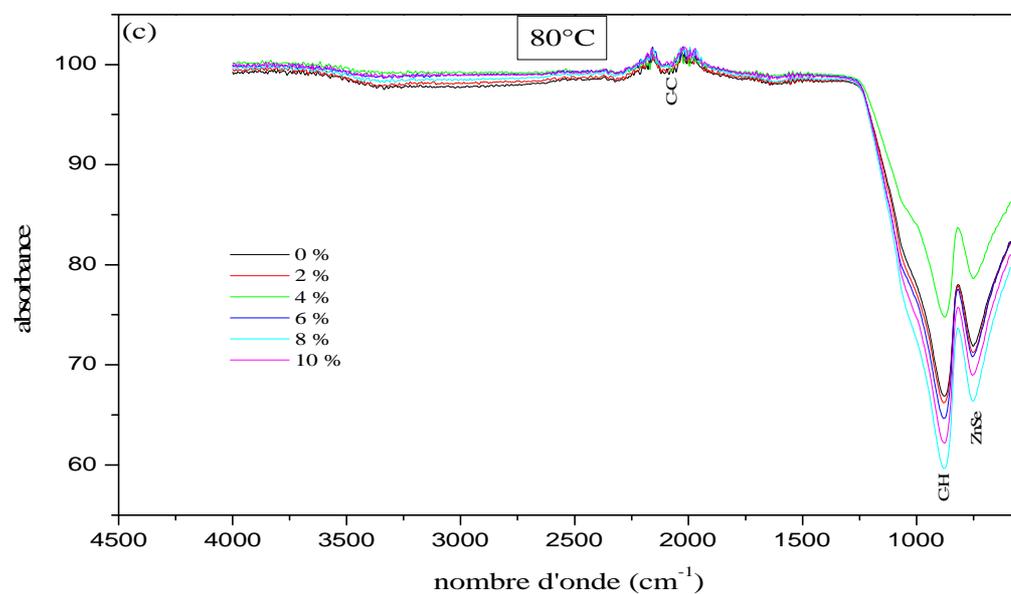
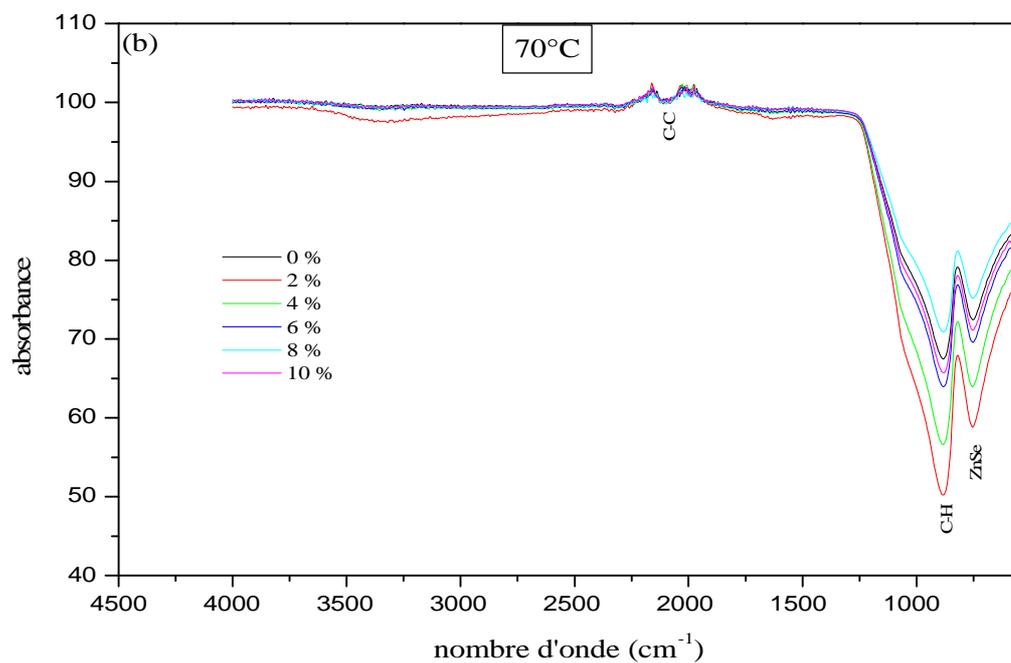


Figure III. 6 : spectres IR de ZnSe-Co (0% à 10%) déposés à  $\text{pH} = 6$  pendant 1h à différentes températures (a) : 60°C, (b) : 70°C, (c) : 80°C.

### III. 4 Analyse photoluminescence

L'analyse PL a été effectuée sur des films de ZnSe-Co déposés en utilisant la méthode CBD pendant 1h à pH = 6.

Les spectres de la PL sont obtenus en stimulant nos échantillons par un photon (d'une énergie supérieure à celle de gap) qui va permettre le déplacement de certains nombre d'électrons depuis la bande de valence (BV) à la bande de conduction (BC). En se désexcitant, ces électrons vont émettre des photons moins énergétiques que ceux de la cible et qui donnent des informations sur les échantillons analysés tels que la valeur de l'énergie de gap.

La figure III. 7 montre les spectres PL des couches minces de ZnSe pur et dopé au cobalt (0 % à 10%) à 60°C. La figure présente deux bandes d'émissions faibles dans le domaine de visible. La première située dans le bleu à 460 nm (2,7 eV). Cette bande est attribuée dans la littérature à la transition bande de valence - bande de conduction c'est-à-dire à la largeur de la bande interdite de ZnSe massif [77]. La deuxième bande qui apparaît à 576 nm (2,16 eV), peut être attribuée à un défaut dans le réseau cristallin de ZnSe. Ces défauts peuvent être de type Schottky et Frenkel [78]. Les défauts de Schottky sont des lacunes de zinc ou de sélénium, tandis que les défauts de Frenkel sont dus au zinc en interstice ou au sélénium en interstice [79].

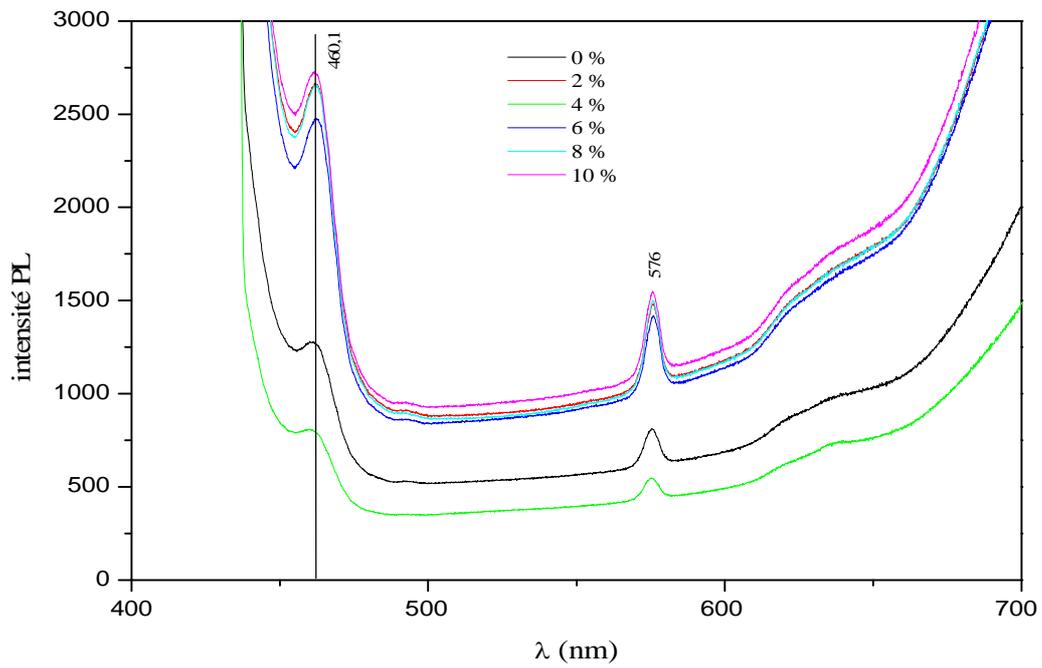


Figure III. 7: spectres de PL en fonction de longueur d'onde de  $(1-x)\text{ZnSe}(x)\text{Co}$  ( $0\% < x < 10\%$ ) déposés à  $60^\circ\text{C}$  et à  $\text{pH} = 6$ .

# **Conclusion générale**

## Conclusion générale

L'objectif de ce travail était d'élaborer et de caractériser des couches minces de ZnSe pur et dopées au cobalt par la méthode de croissance par bain chimique (CBD) sur des substrats de verre. Notre choix s'est porté sur cette méthode pour la facilité de sa mise en œuvre et parce qu'elle est peu coûteuse. De plus, elle permet d'obtenir des dépôts de bonne qualité et de géométrie variable.

Pour mener à bien cette étude, nous avons effectués des dépôts en variant plusieurs facteurs comme, le pH, la température de bain et le temps de dépôt. L'étude de ces facteurs nous ont permis d'investiguer l'influence de ces derniers sur les propriétés de nos couches minces et la bonne qualité de nos dépôts.

Nos couches ont été caractérisées par la spectroscopie UV-visible pour déterminer la transmittance, l'absorbance, l'énergie de gap et l'indice de réfraction. Les groupements présents dans les différents échantillons ont été déterminés par spectroscopie infrarouge. L'analyse photoluminescence nous a permis de déterminer l'énergie de gap ainsi que le type de défaut pouvant exister dans le réseau cristallin.

L'analyse par diffraction des rayons X (DRX) pour les compositions  $X = 0\%$  et  $8\%$  a montré que les phases sont pratiquement amorphes.

L'analyse par la spectrophotométrie UV-visible a montré que la transmittance était importante pour toutes les couches minces ( $> 60\%$ ) pour les différentes températures dans le domaine de visible sauf pour  $X = 10\%$  à  $80^\circ\text{C}$ . La meilleure transmittance était pour  $X = 8\%$  à  $60^\circ\text{C}$  ( $85,72\%$ ). Le seuil d'absorption se situe entre 350 et 400 nm pour toutes les compositions. Les valeurs de l'énergie de gap sont déterminées à partir des spectres d'absorbance. Elles vont de 3,74 à 3,86 eV. L'indice de réfraction diminue avec l'augmentation de la composition. On peut donc remarquer que le dopage améliore les propriétés optiques de nos échantillons. La variation du pH et du temps du dépôt n'a pas une grande influence. Le calcul du gap optique a donné des valeurs importantes pour  $\text{pH} = 6$  et  $t = 1\text{h}$ .

La caractérisation de nos couches par la spectroscopie infrarouge indique la présence de la bande de vibration d'élongation de ZnSe à  $756,6\text{ cm}^{-1}$ .

Enfin l'analyse de la photoluminescence des couches minces a montré deux bandes d'émission à 460 nm (2,7 eV) et 576 nm (2,15 eV), qui peuvent être attribués à des défauts dans le réseau cristallin (défaut de Schottky et de Frenkel).

En conclusion, on peut dire que les couches minces de ZnSe-Co élaborées par CBD peuvent trouver des applications en optique comme les cellules solaires.

# Références bibliographiques

- [1] : P.P. Hanhare, P.A. Chate, P.A. Chavan, D.J. Sathe, Chemical deposition of ZnSe thin films : Photoelectrochemical applications, *Journal of Alloys and Compounds* 461 (2008) 623-627.
- [2] : J.P. Borah, J. Barman, K.C. Sarma, structural and optical properties of ZnS nanoparticles, *Chalcogenide Letters* Vol. 5, No. 9, September 2008, p.201-208.
- [3] : I.T. Zedan, A.A. Azab, E.M. El-Menyawy, Structural, morphological and optical properties of ZnSe quantum dot thin films, *Spectrochimica Acta Part A : Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 154 (2016) 171-176.
- [4] : R.B. Kale, C.D. Lokhande, Room temperature deposition of ZnSe thin films by successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR) method, *Materials Research Bulletin* 39 (2004) 1829-1839.
- [5] : B.G. Durdu, U. Alver, A. Kucukonder, Ö. Sögüt, M. Kavgaci, Investigation on Zinc Selenide and Copper Selenide Thin Films Produced by Chemical Bath Deposition, *ACTA PHYSICA POLONICA A*, Vol. 124 (2013) No.1.
- [6] : K.T. Muhammad, B. Tayyaba, Compatibility and optoelectronic of ZnSe nano crystalline thin film, 21 (2012) 097303.
- [7] : S. Thirumavalavan, K. Mani, S. Sagadevan, A study of structural, morphological, optical and electrical properties of Zinc Selenide (ZnSe) thin film, *Materials Today: Proceedings* 3 (2016) 2305–2314.
- [8] : C. Liu, T. Wang, G. Zha, Z. Gu, W. Jie, ZnCl<sub>2</sub>-assisted Synthesis of ZnSe Polycrystal, *J. Mater. Sci. Technol*, 2012, 28 (4), 373-378.
- [9] : D. Wu, Z. Shi, T. Xu, Y. Tian, X. Li, Gate-controllable photoresponse of nitrogen-doped p-type ZnSe nanoribbons top-gate FETs, *Materials Letters* 164 (2016) 84-88.
- [10] : M. Öztas, M. Bedir, effect of nitrogen ion implantation on the sprayed ZnSe thin films, *Materials Letters* 61 (2007) 343-346.
- [11] : X. Yao, M. Wang, preparation and optical characteristics of ZnSe nanocrystals doped glass by sol-gel in situ crystallization method, *Optical Materials* 29 (2007) 573-577.

- [12] : S. Zhang, X. Yin, Y. Zheng, enhanced photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> to methanol by ZnO nanoparticles deposited on ZnSe nanosheet, *Chemical Physics Letters* 693 (2018) 170-175.
- [13] : A.P.P. Gonzalez, H.G. Castro-Lora, L.D. López-Carreño, H.M. Martínez, Physical properties of ZnSe thin films deposited on glass and silicon substrates, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 75 (2014) 713-725.
- [14] : C. Guo, C. H. Choy, D. Huang, Y. Fang, preparation of 3D ZnSe novel structure, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 67 ( 2006) 818-821.
- [15] : A. Wei, X. Zhao, J. Liu, Y. Zhao, Investigation on the structure and optical properties of chemically deposited ZnSe nanocrystalline thin films, *Physica B* 410 (2013) 120-125.
- [16] : C.D. Lokhande, P.S. Patil, H. Tributsch, A. Ennaoui, ZnSe thin films by chemical bath deposition method, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 55 (1998) 379-393.
- [17] : M.M. Ivashchenko, I.P. Buryk, A.S. Opanasyuk, D. Nam, H. Cheong, Influence of deposition conditions on morphological, structural, optical and electro-physical properties of ZnSe films obtained by close-spaced vacuum sublimation, *Materials Science in Semiconductor Processing* 36 (2015) 13-19.
- [18] : G. Liu, X. Yuan, J. Li, K. Chen, Y. Li, L. Li, Combustion synthesis of ZnSe with strong red emission, *Materials and design* 97 (2016) 33-34.
- [19] : H. Mathieu, E. Bergmann, R. Gras, *Analyse et technologie des surfaces : couches minces et tribologie*, 2003.
- [20] : M. Abdelhafid, *Etude des couches minces d'Oxyde de Zinc dopé Aluminium et Cobalt élaborées par la technique sol gel-spin coating. Application à la photodétection et au photocourant*, 2015.
- [21] : D. Ouarda, *Elaboration et caractérisation de couches absorbantes des cellules solaires en couches minces à base de Cu<sub>2</sub> ZnSnS<sub>4</sub>*, 2013.
- [22] : D. Cruz-Lemus, M. Á. Gracia-Pinilla, Mikel Hurtadob , and Gerardo Gordillo Guzmán c , Iver Lauermand, *CZTS THIN FILMS GROWN BY A SEQUENTIAL DEPOSITION OF PRECURSORS*.
- [23] : M. Sabeti, A.Z. Hamid, Effect of annealing treatment on the structural ; optical and magnetic properties of ZnSe thin films grown by spray pyrolysis, *physics . app –ph*, 2018.
- [24] : A. Marty, S. Andrieu, *Croissance et structure des couches minces. Journal de Physique IV, V6*, 1996.
- [25] : A. Wei, X. Zhao, J. Liu, Y. Zhao, Investigation on the structure and optical properties of chemically deposited ZnSe nanocrystalline thin films, *Physica B* 410 (2013) 120–125.

- [26] : S.A.J. Jassim, Synthesis and characterization of nanocrystalline Zinc Selenide thin films prepared by chemical bath deposition method, NSNTAIJ, 8(10), 2014 [373-379].
- [27] : A.M. Chaparro, C. Maffiotte, M.T. Gutiérrez, J. Herrero, Morphological and compositional study of CBD-ZnSe thin films by microscopy techniques and angle resolved XPS, Thin Solid Films 358 (2000) 22-29.
- [28] : L. Francis, physique et technologie des semi-conducteurs, CH – 1015 Lausanne, ISBN 2-88074-272-2.
- [29] : J.P. Bailon, J.M. Dorlot, Des Matériaux, 3<sup>e</sup> éd, Ecole Polytechnique de Montréal, 2000.
- [30] : A. Chovet, P. Masson, physique des semi-conducteurs, Université de Marseille, 2004/2005.
- [31] : F. Roland, propriétés physiques, mécaniques, et électroniques des matériaux solides, 13541- GARDANNE, 2005.
- [32] : Ch. Bourgeois. Des processus de base aux détecteurs: Scintillateurs et semi-conducteurs, Ecole Internationale Joliot-Curie de Physique Nucléaire Maubuisson, IPN Orsay et Université paris VII, 1994.
- [33] : K. Charles, Introduction to solid state physics, 8th ed, ISBN 0-47 L-41526-X, printed in the United States of America, University of California, Berkeley, 2005.
- [34] : Taylor & Francis, SOLID STATE CHEMISTRY, 2005.
- [35] : A. Pousse, chimie inorganique, 3<sup>thrd</sup> ed, B-1000 Bruxelles, Imprimé en Italie, 2010.
- [36] : D. Landolt, 12. Corrosion et Chimie de Surfaces des Métaux, EPFL – Centre Midi, CH-1015 Lausanne, 2003.
- [37] : A. chovet, P. Masson, physique des semi-conducteurs, Marseille. 2004-2005.
- [38] : R.B. Kale, C.D. Lokhande, Influence of air annealing on the structural, morphological, optical and electrical properties of chemically deposited ZnSe thin films, Applied Surface Science 252 (2005) 929–938.
- [39] : R. Hernández, E. Rosendo, R. Romano-Trujillo, A.I. Oliva, G. García, G. Nieto, T. Díaz, C. Morales, H. Juárez, M. Pacio, R. Galeazzi, Colloidal synthesis of ZnSe nanoparticles at room temperature, Materials Letters 159(2015)229–232.
- [40] : Y. Zhang, G. Feng, S. Dai, S. Ning, S. Zhou, First-principles analysis of the absorption and luminescence properties of Cr<sup>2+</sup>-doped ZnSe crystal, Current Applied Physics 16 (2016).
- [41] : H.E. Ruda, widegap II-VI compounds for opto-electronic applications, 1st edition 1992.

- [42] : M. Arslan, A. Maqsood, A. Mahmood, A. Iqbal, Structural and optical properties of copper enriched ZnSe thin films prepared by closed space sublimation technique, *Materials Science in Semiconductor Processing* 16 (2013) 1797–1803.
- [43] : T.M. Khan, T. Bibi, Compatibility and optoelectronic of ZnSe nano crystalline thin film, *Chin. Phys. B*, Vol. 21, No. 9 (2012) 097303.
- [44] :
- [45] : R.B. Kale, C.D. Lokhande, R.S. Mane, S.H. Han, Use of modified chemical route for ZnSe nanocrystalline thin films growth: Study on surface morphology and physical properties, *Applied Surface Science* 252 (2006) 5768–5775.
- [46] : V.I. Sokolova, S.F. Dubinina, S.G. Teploukhova, V.D. Parkhomenkoa, A.T. Lonchakova, V.V. Gudkova, A.V. Tkacha, I.V. Zhevstovskikha, N.B. Gruzdeva, Low temperature phase transition in ZnSe doped with nickel, *Solid State Communications* 129 (2004) 507-510.
- [47] : G.M. Lohar, S.T. Jadhav, B.P. Relekar, R.A. Patil, Y.R. Ma, V.J. Fulari, Electrochemically synthesized 1D and 3D hybrid Fe<sup>3+</sup> doped ZnSe dandelions for photoelectrochemical cell application, *Optik* 158 (2018) 53-63.
- [48] : V. Proshchenko, Y. Dahnovsky, Long-lived emission in Mn doped CdS, ZnS, and ZnSe diluted magnetic semiconductor quantum dots, *Chemical Physics* 461 (2015) 58-62.
- [49] : N.M. Rao, J. Sivasankar, P. Mallikarjuna, M.R. Begam, S. Kaleemulla, C. Krishnamoorthi, N.S. Krishna, M. Kuppan, M. Shobana, Structural, Optical and Magnetic properties of Co doped CdSe powders, *International Journal of Chem Tech Research*, Vol.6, No.3 (2014) 0974-4290.
- [50] : V. Sirkelia, I. Radevicia, K. Sushkevichb, H. Huhtinena, N. Nedeoglob, D. Nedeoglob, P. Paturi, Magnetic and luminescent properties of nickel-doped ZnSe crystals, *Solid State Sciences* (2015) 1293-2558.
- [51] : R. Rumbu, *Métallurgie Extractive du cobalt*, 4<sup>é</sup> éd, 978-1-312-09555-7, 2016.
- [52] : S. Watt, *the elements cobalt*, Marshall Cavendish Benchmark, New York, 2007.
- [53] : P. Depovere, *La classification périodique des éléments- la merveille fondamentale de l'univers* 2<sup>é</sup> édition, B- 1000 Bruxelles, 2002.
- [54] : D. Ammar, *Élaboration et Caractérisations Physico-chimiques des Couches Minces de Sulfure de Zinc (ZnS) En Vue d'applications Photovoltaïques*, thèse université Mohamed kheider Biskra, 2018.

- [55] : E. Biémont, Spectroscopie Moléculaire : Structures moléculaires et analyse spectrale, 1th éd, Bruxelles, 2008.
- [56] : <http://dalmeyda.chez.com/cours/spectro/UV-spectro.htm>, consulté le 05/05/2019.
- [57] : I. Boris, C.V. Jacques, les techniques physiques d'étude des catalyseurs, Editions Technip – paris, 1988.
- [58] : C. Wen, Z. Zhu, W. Li, J. Zhang, L. Wu, B. Li, G. Zeng, W. Wang, Oxygen incorporation in wide band gap semiconductor ZnSe thin films, Journal of Alloys and Compounds 718 (2017) 197-203.
- [59] : P. Hervé, L.K.J. Vandamme, general relation between refractive index and energy gap in semiconductors, Infrared Phys. Technol. Vol. 35, No.4, pp. 609-615, 1994.
- [60] :M. Marie-Thérèse, G. L. Jacqueline, G. Max, Toxicologie nucléaire environnementale et humaine, paris, 2009.
- [61] : J.D. Barnes, R.C. Denney, J. Mendham, M.J.K. Thomas, Analyse chimique quantitative de Vogel, 1stéd, 2005.
- [62] : E. Belkis, Einstein et le carré de la pomme, 2016.
- [63] : B. Azzedine, C. Mahmoud, F. Alexis, une introduction aux lasers organiques, 1<sup>st</sup> Ed. Vol 1, Great Britain, 2017.
- [64] : B. Ouahida, synthèse et caractérisation de matériaux hybrides « Organique-inorganique », thèse, université mentouri-Constantine, 2011.
- [65] : A.A. Khurram, J. Faisal, M. Mumtaz, N.A. Khan, M.N. Mehmood, Effect of light, medium and heavy ion irradiations on the structural and electrical properties of ZnSe thin films, Nuclear Instruments and Methods in physics research B 313 (2013) 40-44.
- [66] : G.M. Lohar, S.T. Jadhav, H.D. Dhaydude, M.V. Takale, R.A. Patil, Y.R. Ma, studies of properties of Fe<sup>3+</sup> doped ZnSe nanoparticles and hollow spheres for photoelectrochemical cell application, Journal of Alloys and Compounds 653 (2015) 22-31.
- [67] :M. Ashraf, S.M.J. Akhtar, A.F. Khan, Z. Ali, A. Qayyum, Effect of annealing on structural and optoelectronic properties of nanostructured ZnSe thin films, Journal of Alloys and Compounds, 509 (2011) 2414-2419.
- [68] : M. M. Ivashchenko, I. P. Burkyk, A. S. Opanasyuk, D. Nam, H. Cheong, J. G. Vaziev, V. V. Bibyk, influence of deposition conditions on morphological, structural, optical and electro-physical properties of ZnSe films obtained by close-spaced vacuum sublimation, Materials Science Semiconductor Processing 36 (2015) 13-19.

- [69] : M. T. Fatma, K. Afsin, Effect of pH on the structural and optical properties of polycrystalline ZnSe thin films produced by CBD method, *International Journal of Modern Physics B*, Vol. 33, No. 5 (2019).
- [70] : R. B. Kale, C. D. Lokhande, influence of air annealing on the structural, morphological, optical and electrical properties of chemically deposited ZnSe thin films, *Applied Surface Science* 252 (2005) 929-938.
- [71] : C. A. Rodriguez, M. G. Sandoval, G. Cabello, M. Flores, H. Fernandez, C. Carrasco, Characterisation of ZnS thin films synthesized through a non-toxic precursors chemical bath, *Materials Research Bulletin* 60 (2014) e313-e321.
- [72] : E. Mosquera, N. Carvajal, M. Morel, C. Marín, fabrication of ZnSe nanoparticles : structural, optical and raman studies, *Journal of Luminescence* 192 (2017) 814-817.
- [73] : J. Choi, S. Yoon, F. S. kim, N. Kim, aqueous-phase synthesis and color-tuning of core/shell/shell inorganic nanocrystals consisting of ZnSe, (Cu, Mn)-doped ZnS and ZnS, *Journal of Alloys and Compounds* 671 (2016) 360-365.
- [74] : H. Zhang, Y. Fang, temperature dependent photoluminescence of surfactant assisted electrochemically synthesized ZnSe nanostructures, *Journal of Alloys and Compounds* 781 (2019) 201-208.
- [75] : T. M. Khan, T. Bibi, compatibility and optoelectronic of ZnSe nano crystalline thin film, *Chin. Phys. B* vol. 21, No. 9 (2012) 097303.
- [76] : M. Arslan, A. Maqsood, A. Mahmood, A. Iqbal, structural and optical properties of copper enriched ZnSe thin films prepared by closed space sublimation technique, *Materials Science in Semiconductor Processing* 16 ( 2013) 1797-1803.
- [77] : J. J. Andrade, A. G. Brasil, P. M. A. Fontes, B. S. Santos, synthesis and characterization of blue emitting ZnSe quantum dots, *Microelectronics Journal* 40 (2009) 641-643.
- [78] : H. Q. Jiang, X. Yao, J. Che, M. Q. Wang, the photoluminescence and optical constant of ZnSe/SiO<sub>2</sub> thin films prepared by sol-gel process, *Materials Research Bulletin* 41 (2006) 2349-2356.
- [79] : K. Taj Muhammad, B. Tayyaba, compatibility and optoelectronic of ZnSe nano crystalline thin film, *Chin. Phys. B* Vol. 21, No. 9 (2012).

## **Résumé**

Dans ce travail nous avons élaborés des couches minces de ZnSe pur et de ZnSe dopé avec le cobalt par voie CBD, le dopage s'effectue à des compositions différentes (0% à 10%) et des températures différentes à pH = 6 pendant 1 h.

Nous avons fait varier certains paramètres (Température, Temps, pH) afin d'étudier l'influence de ces paramètres sur la qualité des dépôts ainsi que sur les propriétés des couches minces. Nous avons donc déposé des couches de ZnSe dopé à des températures, des pH, et à des temps de dépôt différents. La caractérisation des couches minces obtenues à été faite par la diffraction des rayons X (DRX), la spectrophotométrie UV-visible et l'infrarouge (FTIR), la photoluminescence. La DRX a permis de confirmer la formation de ZnSe. La caractérisation par spectrophotométrie UV-Visible des couches minces élaborées nous montre les transmissions optiques en fonction de la longueur d'onde. L'analyse FTIR nous permet d'identifier les groupes fonctionnels adsorbants présents dans les échantillons et la photoluminescence nous permet d'identifier les défauts présents dans le réseau cristallin.

## **Abstract**

In this work we synthesized thin layers of pure ZnSe and of ZnSe doped with cobalt element by Chemical Bath Deposition technique (CBD). Doping is carried out with different compositions (0% to 10%) and different temperature, at pH = 6 during 1 hour.

We varied some parameters (Temperature, Time, pH) in order to study the influence of these parameters on the quality of the deposits like on the properties of the thin layers. Thus, we deposited layers of ZnSe doped at different temperatures, different pH, and at different times. The characterization of the obtained thin layers has been made by the x-rays diffraction, UV-visible and infra-red (FTIR) spectrophotometries. The DRX has detected the ZnSe blende phase. The FTIR Analysis confirmed stretching vibration of ZnSe. The characterization by UV-Visible spectrophotometry of the elaborate thin layers shows us the optical transmissions according to the wavelength. Photoluminescence analysis allows us to identify defects present in the crystal lattice.