

Mémoire de Master

Présenté par :

- TALIT Kahina
- YOUSFI Nassira

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

Spécialité : Chimie des matériaux

Thème :

Caractérisation optique des couches minces de
ZnSe dopé Fer

Soutenu le : 08/07/2019

Devant le jury composé de :

Nom&Prénom	Département d'affiliation	Qualité
M ^{me} AIT-AHMED Nadia	Chimie	Présidente
M ^{me} MEDDOURI Melaaz	Chimie	Examinatrice
M ^{me} TOUATI-TALANTIKITE Djahida	Chimie	Encadreur
M ^{me} KHALFI Roumaïssa	Chimie	Co-encadreur

2018-2019

REMERCIEMENTS

Nous remercions le « Bon Dieu » le tout puissant de nous avoir donné la force, la patience, la santé et la puissance qui nous ont permis de mener à terme ce modeste travail

Nous tenons à exprimer notre profond gratitude et nos vif remerciement

A M^{me} TOUATI-TATANTIKITE notre promotrice pour avoir accepté de nous encadrer, pour ses conseils avisés, sa compréhension, sa patience et beaucoup d'intérêt afin de réaliser des conditions favorables pour le bon déroulement de ce travail.

aux membres de jury pour avoir accepté de sacrifier une partie de leur temps afin d'évaluer la présente travail :

A M^{me} AIT AHMED pour l'honneur qu'il nous fait de présider ce jury.

A M^{me} MEDDOURI pour son aide et les marques d'estimes et de sympathie témoignées à notre égard, et pour avoir accepté également d'examiner notre travail.

Je remercie également mon co-encadreur M^{me} KHALFI de ma avoir guide durant notre pratique

Sans oublier mon vif remerciement

Mes remerciements vont également à tous, ceux qui nous a aidée et soutenues, de près ou de loin.

Que Dieu vous accorde, son aide, dans tous vos projets et activités.

Kahina & Nacira

Dédicace

*Je dédie ce modeste travail tout d'abord à la mémoire de mon cher père LOUNAS
et mon cher frère HAKIM.*

A ma très chère MAMAN (fatma)

A mes très chers frères : Ahmed, Karim, Brahim, Kamel.

*A mes très chères sœurs : Zahra, Malika, Zahia, Dalila, Djamila, Nadia,
Nassira.*

*A mes belles sœurs et mes neveux et nièces et toute la famille : TALIT et
AMRANE*

*A tout mes amis et amies et tout spécialement à : Bariza, Sabiha, Nawal,
Mohammed*

A ma binôme Nassira

A toute la promotion chimie des matériaux 2018-2019.

Et à ceux qui sont chers à mes yeux.

Kahina

Dédicace

Je dédie ce modeste travail

Aux êtres les plus chers dans ma vie, mon père et ma mère qui m'ont encouragée et soutenue tout au long de ma vie, et sans qui je n'aurai jamais pu réussir.

A mes chers frères : Khaled, Youcef et Brahim.

A ma famille et mes ami(e)s.

A HARA Menad qui a été toujours à mes côtés.

A tous mes enseignants, pour leurs bienveillances et pour leurs contributions à ma formation.

A toute la promotion chimie des matériaux 2018-2019.

Et à ceux qui sont chers à mes yeux.

NASSIRA

Table des matières

Liste des figures

Liste des tableaux

Introduction générale 1

Chapitre I : étude bibliographique

I.1. Généralités sur les couches minces 3

I.2. Principe de dépôt des couches minces 3

I.3. Technique de dépôt des couches minces 3

I.3.1. Les méthodes physiques 4

a. Dépôt par pulvérisation cathodique 5

b. Dépôt par ablation laser (PLD: Pulsed Laser Deposition) 5

c. Epitaxie par jet moléculaire (MBE) 6

I.3.2. Les méthodes chimiques 6

a. Le dépôt chimique en phase vapeur ("Chemical Vapor Deposition" CVD) 6

b. Dépôt spray pyrolyse 7

c. Dépôt par voie Sol-Gel 8

I.4. Les semi-conducteurs 8

I.4.1. Conducteurs 9

I.4.2. Isolants 9

I.4.3. Semi-conducteurs 9

I.5. Différents types des semi-conducteurs 10

I.5.1. Semi conducteur pur (intrinsèque) 10

I.5.2. Semi conducteur extrinsèque (dopé) 10

a. Semi-conducteur type n 11

b. Semi-conducteur type p	11
I.6. Le sélénure de zinc (ZnSe) - propriétés et applications	12
I.6.1. Propriété cristalline	12
I.6.2. Les propriétés optiques	15
a. Absorption.....	15
b. Emission	15
I.6.3. Propriétés électroniques.....	16
I.6.4. Propriétés thermiques.....	17
I.7. Les applications de sélénium de zinc	18

Chapitre II : étude expérimentale

II.1. La technique de dépôt par bain chimique (CBD).....	19
II.1.1. Historique	19
II.1.2. Principe du dépôt par bain chimique	19
II.1.3. avantages et les inconvénients de CBD.....	20
II.2. Préparation des couches minces de ZnSe et ZnSe dopé fer par la méthode CBD.....	20
Etape A : Préparation de la solution.....	21
Propriétés physique et chimique des produits chimiques utilisés.....	21
Etape B: le substrat	23
a. Le choix de substrat.....	23
b. Préparation des substrats	23
Etape C: Montage expérimental utilisé.....	24
a. Préparation de ZnSe pur	25
Etape d: le dopage de ZnSe par le fer	25
a. Le dopage	25
b. Préparation de ZnSe dopé fer	25

II.3. Mécanisme réactionnel proposé	26
II.4. Techniques de caractérisation	27
II. 4.1. La diffraction des rayons X (DRX)	27
II.4.1. Spectroscopie UV-Visible.....	28
II.4.2. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).....	30
II.4.3. Photoluminescence (PL)	32
II.5. Profilométrie.....	32
II.5.1.Principe de fonctionnement	33

Chapitre III : résultat et discussion

A. Influence de la composition sur les propriétés optiques des couches minces de ZnSe....	34
1. Diffraction des rayons X (DRX)	34
2. Spectroscopie UV-Visible	36
3. Profilométrie	38
4. Analyse Infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).....	39
5. Spectre d'émission (PL) de film mince de nano composite le ZnSe.....	41
B. Influence de température sur les propriétés optiques des couches minces de ZnSe	41
1. Spectroscopie UV-Visible	41
C. Influence de temps sur les propriétés des couches minces de ZnSe	44
1. Spectroscopie UV-Visible	44
D. Influence du pH sur les propriétés des couches minces de ZnSe.....	45
1. Spectroscopie UV-Visible	45
Conclusion générale	48

La liste de figure

Fig. I. 1. Diagramme représentant les différentes techniques de dépôt des couches minces	4
Fig. I. 2. Schéma du principe de la pulvérisation cathodique.....	5
Fig. I. 3. Schéma de principe d'ablation laser.....	6
Fig. I. 4. Schéma de principe CVD.....	7
Fig. I. 5. Schéma de principe de dépôt par spray pyrolyse	7
Fig. I. 6. Schéma de principe de dépôt de films par la voie sol-gel.....	8
Fig. I. 7. Structure en bandes d'énergie des matériaux ; Isolants, Semi-conducteurs et Métaux	9
Fig. I. 8. Semi-conducteur intrinsèque à $T=0K$ et à $T>0$	10
Fig. I. 9. Semi-conducteur extrinsèque n et p.....	12
Fig. I. 10. Structure cristallin de ZnSe ; a : Structure cristallographique « zinc-blende » du ZnSe ; b: structure cristallographique wurzite (hexagonale) du ZnSe.	13
Fig. I. 11. Schéma présente l'émission.....	15
Fig. I. 12. Gap direct et indirect.....	16
Fig. I. 13. Structure de bande du ZnSe	17
Fig. II. 1. Les avantages et les inconvénients de (CBD).....	20
Fig. II. 2. Le montage expérimental utilise.....	24
Fig. II.3. a) principe de la diffraction des RX, b) représentation des conditions de Bragg dans un cristal	28
Fig. II. 4. Représentation schématique du spectrophotomètre UV-Visible.....	29
Fig. II. 5. Spectrophotomètre UV-Visible: (a) l'appareil ;(b) port échantillon.....	29
Fig. II. 6. Schéma d'un spectromètre à transformée de Fourier	31
Fig. II. 7. Processus de photoluminescence dans un semi-conducteur à gap direct	32

Fig. II. 8. Principe de mesure de l'épaisseur par un profilométrie	33
Fig. III.1. Diffractogrammes des couches minces ZnSe : Fe élaborées par CBD à 1H, 60°C	35
Fig. III. 2. Spectre de transmittance en fonction de la longueur d'onde ainsi que le gap optique en fonction de ZnSe: Fe déposé à 60°C et pH=6	36
Fig. III. 3. la variation du coefficient d'absorption, de l'épaisseur et de l'énergie de gap et en fonction de la composition	39
Fig. III. 4. Spectres IR de ZnSe: Fe avec à pH=6 et à 60°C de différente composition de 0 à 10%	40
Fig. III. 5. Spectre de photoluminescence de film mince du nano composite de ZnSe.....	41
Fig. III. 6. spectre de transmittance en fonction de la longueur d'onde ainsi que l'absorbance en fonction de gap optique pour : a. ZnSe pur ; b. ZnSe : Fe 2% à différente température.....	42
Fig. III. 7. Spectre de transmittance en fonction de la longueur d'onde ainsi que l'absorbance en fonction de gap optique pour : a. ZnSe pur ; b. ZnSe : Fe 2% à 30, 60 et 90min	44
Fig.III. 8. Spectres de transmittance en fonction de la longueur d'onde de ZnSe : Fe déposée à 60°C pendant 1h (a) 0% et 2% (b) de différent pH.	46

Liste de tableau

Tableau. I. 1. Propriétés des cristaux massifs de ZnSe à température ambiante. (m_0 est la masse de l'électron libre = $9.1 \cdot 10^{-31}$ kg).....	14
Tableau II. 1. les différentes masses pour différent pourcentage	26
Tableau III.1. Les valeurs de l'angle de diffraction de RX, paramètre de maille et la distance inter réticulaire	34
Tableau. III. 2. Les valeurs des Transmittances à $\lambda=600\text{nm}$, de la longueur d'onde d'absorption et de l'énergie de gap des différentes compositions pour ZnSe : Fe.	38
Tableau. III. 3. Les valeurs de l'épaisseur, du coefficient d'absorption et l'indice de réfraction, pour ZnSe: Fe à pH=6 et à température égal 60°C pendant 60 minutes	39
Tableau. III. 4. Identification des fréquences de vibration du film ZnSe.....	40
Tableau. III. 5.a. Les valeurs des Transmittance et l'énergie de gap Pour ZnSe pur à pH=6, pendant une heure à différentes température 60, 70, 80°C.	43
Tableau. III. 5.b. Les valeurs des Transmittance et l'énergie de gap Pour ZnSe: Fe 2% à pH=6, pendant une heure à différentes température 60, 70, 80°C	43
Tableau. III. 6. a. Les valeurs des Transmittance et l'énergie de gap Pour ZnSe pur à pH=6 et 60°C pendant 30, 60, 90 minute	45
Tableau. III. 6.b. Les valeurs des Transmittance et l'énergie de gap Pour ZnSe : Fe 2% à pH=6 et 60°C pendant 30, 60, 90min.....	45
Tableau III. 7 .a. Les valeurs des Transmittance et l'énergie de gap Pour ZnSe : Fe 0% à pH=5,5 ; 6 et 6,5 et 60°C pendant 60min	47
Tableau III. 7 .b. Les valeurs des Transmittance et l'énergie de gap Pour ZnSe : Fe 2% à pH= 5,5 ; 6 et 6,5 et 60°C pendant 60min	47

Introduction

Introduction

Les nanomatériaux sont utilisés par l'homme depuis des centaines d'années sans qu'il le sache. La première préparation des nanoparticules dans un laboratoire est réalisée par **Michael Faraday** en 1857 [1]. Pourtant, c'est dans ces dernières décennies que les nanoparticules ont pris beaucoup d'importance. Les scientifiques sont fascinés par les nouvelles propriétés extraordinaires de ces matériaux nano-dimensionnels.

L'élaboration de nanomatériaux semi-conducteurs sous forme de couches minces présente un intérêt majeur dans des domaines d'applications très variés. Les matériaux élaborés sous cette forme possèdent des propriétés physico-chimiques différentes en de nombreux points de celles des matériaux massifs [2-4]. Cette différence est due au confinement quantique.

L'effet de taille des nano semi-conducteurs ouvre la voie à un large domaine d'applications. Ils sont utilisés en optoélectroniques comme les diodes électroluminescentes (LED) [5], en imagerie biologique où les nanoparticules sont utilisées comme des marqueurs fluorescents [6]. Une autre application importante est la photoconversion de l'énergie solaire par l'incorporation de nanoparticules semi-conductrices photosensibles qui augmentent considérablement le rendement [7].

Dans cette approche, le sélénure de Zinc est un semi-conducteur binaire de type II-VI à large gap [8]. Par conséquent, il est transparent avec un indice de réfraction important [9] et une bonne transmittance dans le domaine du visible [8,9].

Dans ce travail, nous avons élaboré nos matériaux ZnSe: Fe par les méthodes de dépôt par bain chimique (CBD). Les couches minces ont été déposées sur des substrats en verre. Le présent travail est partagé en trois parties :

La partie théorique est composée d'un seul chapitre des généralités sur les méthodes d'élaboration des couches minces, et sur les semi-conducteurs ainsi des généralités sur les propriétés de sélénure de zinc et leur application.

La partie expérimentale est composée de deux chapitres. Dans le premier, on a illustré les modes opératoires qu'on a utilisé pour synthèse ZnSe: Fe par la méthode CBD, et les méthodes de caractérisation qu'on a utilisé, les spectroscopies, UV-Visible, infrarouge et la photoluminescence. La profilométrie à été utilisé pour déterminer l'épaisseur des couches.

Introduction

Le dernier chapitre englobe l'ensemble des résultats obtenus lors de l'étude ainsi que leur interprétation. On termine enfin par une conclusion qui résume notre démarche de travail ainsi que les principaux résultats obtenus.

Etude

bibliographique

I.1. Généralités sur les couches minces :

Une couche mince est une fine pellicule d'un matériau déposée sur un autre matériau appelé « substrat », dont l'une des dimensions (l'épaisseur) a été fortement réduite de telle sorte qu'elle varie de quelques nm à quelques μm . Cette faible distance entre les deux surfaces limite et la nature du substrat influencent les propriétés physiques et structurales des couches minces [10,11]. Donc, plus l'épaisseur est faible, plus cet effet de bidirectionnalité est prononcé.

La méthode d'élaboration est toujours solidaire du substrat sur lequel elle est construite et qui influe très fortement sur les propriétés structurales de la couche. Une couche mince d'un même matériau et de même épaisseur peut avoir des propriétés physiques sensiblement différentes selon qu'elle sera déposée sur un substrat isolant amorphe tel le verre, ou sur une plaque de silicium monocristallin par exemple [12].

I.2. Principe de dépôt des couches minces :

La formation de la couche mince peut se faire en trois étapes principales selon le procédé suivant :

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

Les particules peuvent être des atomes, des molécules, des ions ou des fragments de molécules ionisées. Le milieu de transport peut être solide, liquide ou gaz.

La préparation des substrats est souvent une étape importante pour les dépôts de couches minces afin d'avoir une bonne adhésion [10,11].

I.3. Technique de dépôt des couches minces :

Il existe différentes techniques de dépôt des couches minces sur différents substrats pour des différentes applications (photoluminescence, optique, photovoltaïque) [12,13]

Les techniques utilisées pour la synthèse des couches minces peuvent être divisées en deux groupes (figure I.1) :

- Les méthodes physiques
- Les méthodes chimiques

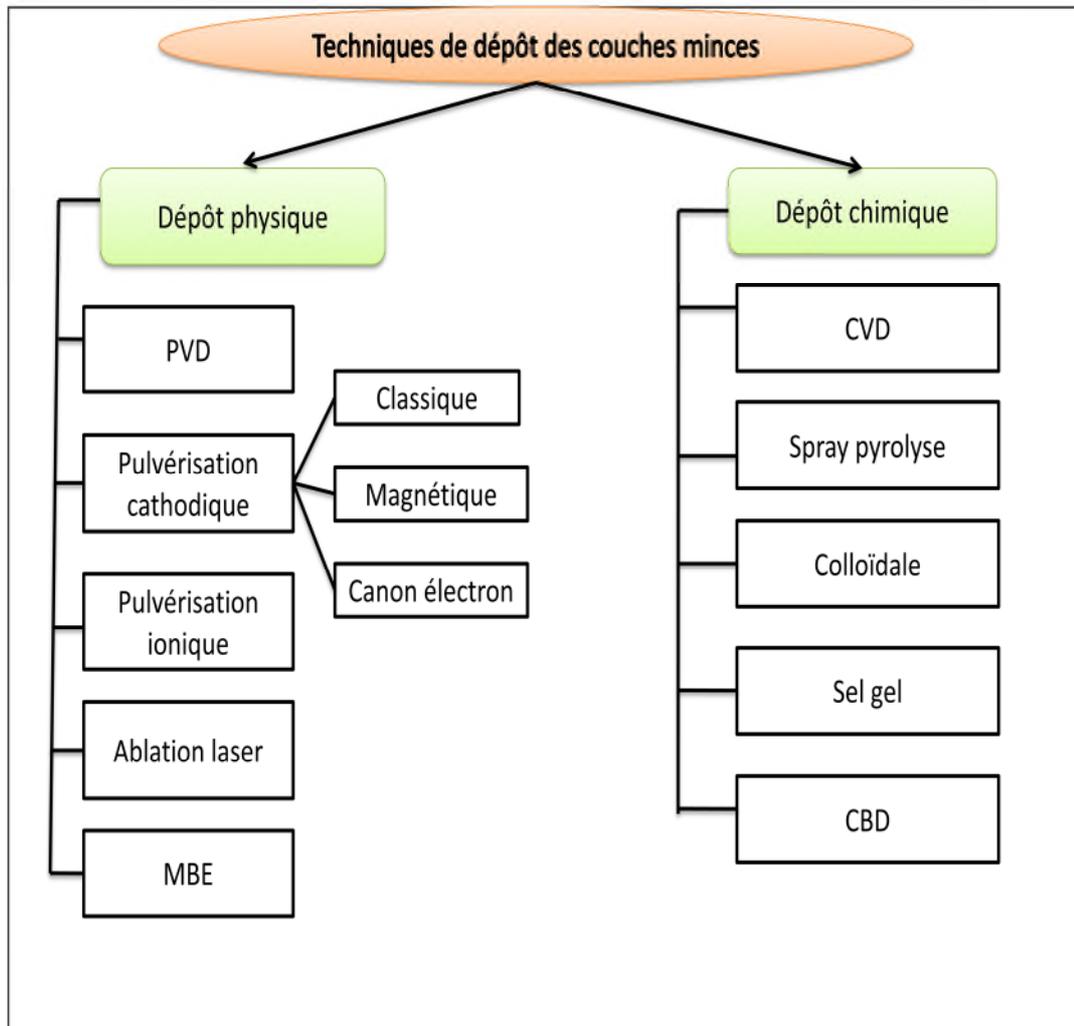


Fig.I.1. Diagramme représentant les différentes techniques de dépôt des couches minces [14]

I.3.1. Les méthodes physiques :

Dans les méthodes physiques, le matériau est élaboré par extraction de la matière. L'avantage du processus physique est qu'il peut non seulement être utilisé pour déposer des films métalliques, des composés, mais aussi des alliages, des céramiques, des semi-conducteurs ou encore des polymères.

a. Dépôt par pulvérisation cathodique :

La pulvérisation cathodique consiste en l'éjection de matière suite à l'impact de particules (atomes ou ions) sur le matériau à déposer [15] figure I. 2.

Dans cette technique, le matériau à déposer, appelé cible, se présente sous forme de plaque circulaire ou rectangulaire, fixé par collage ou brasure à la cathode. Celle-ci est reliée à une alimentation continue ou alternative selon le type de matériau à déposer. Une anode servant aussi de porte substrat est disposée parallèlement à la cible, à une distance de quelques millimètres [16].

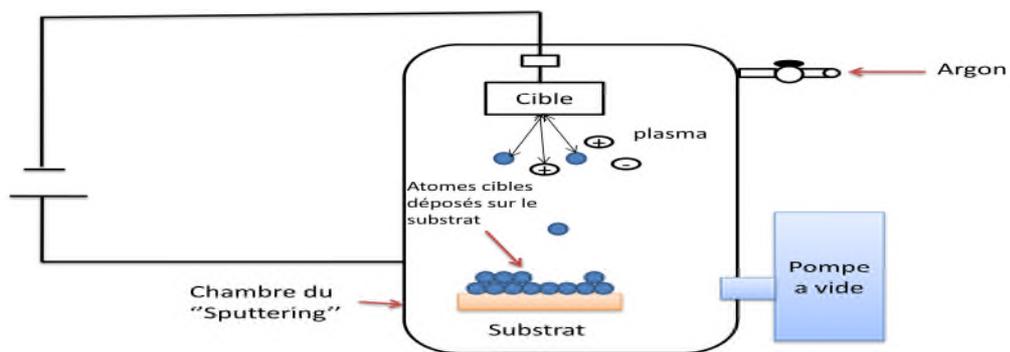


Figure. I. 2. Schéma du principe de la pulvérisation cathodique [15]

Les principaux paramètres influant sur la qualité du dépôt sont : la pression du gaz utilisé dans l'enceinte, la puissance de l'alimentation qui agit sur la vitesse de dépôt et la température du substrat [17].

b. Dépôt par ablation laser (PLD: Pulsed Laser Deposition) :

Le principe du dépôt de couches minces par ablation laser (Pulsed Laser Deposition) (figure I. 3) est relativement simple. Un faisceau laser impulsionnel (le plus souvent nanoseconde) est focalisé sur une cible massive, placée dans une enceinte ultravide.

Dans certaines conditions d'interaction, une quantité de matière est éjectée de la cible, et peut être collectée sur un substrat placé en vis à vis. La nature et la qualité du dépôt dépendent de nombreux paramètres (énergie du laser, nature et pression du gaz résiduel dans l'enceinte, température du substrat,...). Dans tous les cas, il est nécessaire de contrôler le transport des espèces de la cible jusqu'au substrat [17,18, 19].

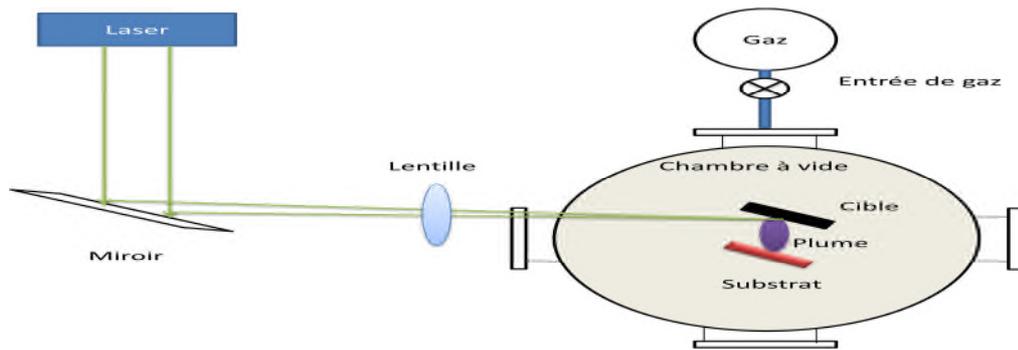


Figure. I. 3. Schéma de principe d'ablation laser [17]

c. Épitaxie par jet moléculaire (MBE) :

Cette technique consiste à envoyer des molécules à la surface d'un substrat dans un vide très poussé afin d'éviter tout choc ou contamination le long du parcours. Le principe consiste à évaporer une source sous vide par chauffage. Pour chaque élément à évaporer, il faut adapter la puissance de chauffage des cellules. Le contrôle des cellules d'évaporation permet de créer un jet de molécules en direction du substrat ; on peut ainsi réaliser couche par couche des structures très complexes telles que les diodes laser et les transistors à forte mobilité d'électron (HEMT). Cette technique est très coûteuse. Toutefois, elle permet un contrôle in situ de la croissance et des épaisseurs des couches [17,20].

I.3.2. Les méthodes chimiques :

Les méthodes chimiques consistent à élaborer la matière par réaction chimique, ou décomposition de molécules.

a. Le dépôt chimique en phase vapeur ("Chemical Vapor Deposition" CVD):

Le dépôt chimique en phase vapeur « CVD » est un procédé mettant en jeu la dissociation et la réaction chimique de gaz réactifs par le biais d'un apport d'énergie. Cet apport d'énergie peut être de différente nature ; chaleur, photons, impact électronique.

Une fois dissociées, les espèces réactives sont transportées jusqu'au substrat chauffé et seront ensuite adsorbées à sa surface. Ces espèces adsorbées peuvent réagir entre elles

ou avec les espèces présentes dans la phase gazeuse pour former le film mince [14, 16,20,21] figure I. 4.

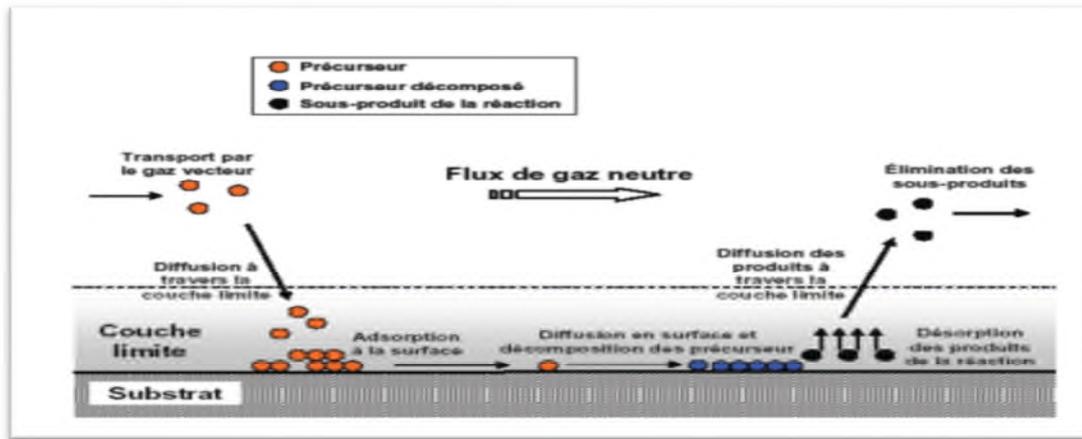


Figure. I. 4. Schéma de principe CVD [16]

b. Dépôt spray pyrolyse :

Le spray pyrolyse est une technique de dépôt utilisée pour préparer les films minces et épais. C'est une méthode très simple qui n'exige pas de produits chimiques de haute qualité. L'équipement typique du spray pyrolyse se compose d'un atomiseur, une solution de précurseur, substrat chauffé avec un régulateur de température. Les atomiseurs ultrasoniques sont utilisés dans la technique de spray pyrolyse [17].

Le dépôt de couches minces par la technique spray pyrolyse se traduit par la pulvérisation d'une solution d'un sel de métal sur un substrat chauffé (figure I. 5). Les gouttelettes arrivant sur le substrat conduisent à la formation d'un dépôt après décomposition et réaction chimique en surface.

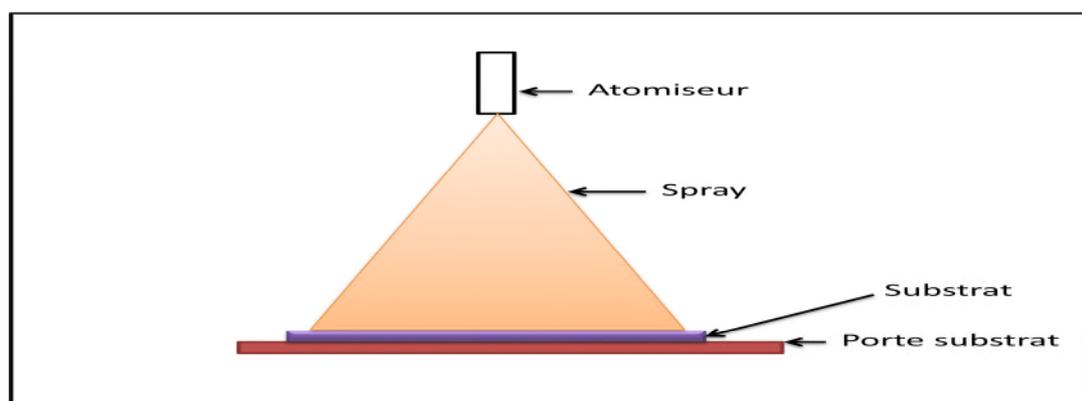


Figure.I. 5. Schéma de principe de dépôt par spray pyrolyse [17]

c. Dépôt par voie Sol-Gel :

Il existe deux types de procédés découlant de cette technique, la centrifugation (spincoating) et la trempe (dip-coating)[14,22, 23]. Pour ce type de procédés, les précurseurs sont solubilisés dans un solvant et déposées en couches minces à température ambiante. La vitesse de rotation (spin-coating) ou la vitesse de retrait (dip-coating) du substrat est un paramètre clé pour contrôler l'épaisseur déposée au moment de l'évaporation du solvant. Un autre paramètre important pour ces procédés est la concentration initiale en précurseurs [17,24].

La méthode de dépôt par voie sol-gel présente l'avantage d'être assez simple à mettre en œuvre et d'être peu coûteuse. Le principe de cette méthode est montré dans la Figure I. 6

L'inconvénient majeur de la méthode sol-gel est l'épaisseur faible du dépôt qui est de l'ordre de quelques 10 nm par étape. Ainsi, une itération des étapes d'étalement à la tournette et d'évaporation du solvant doit être effectuée afin d'obtenir une épaisseur de plusieurs centaines de nanomètres, ce qui multiplie les risques de craquelures car les premières couches déposées subissent tous les recuits successifs d'évaporation. Ceci augmente ainsi les risques de court-circuit lors des tests électriques [23].

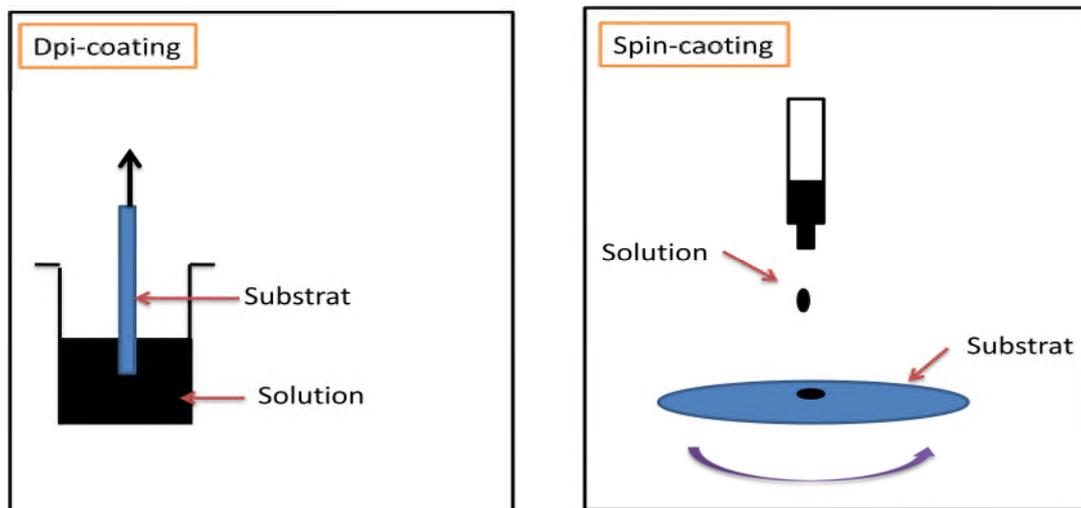


Figure. I. 6. Schéma de principe de dépôt de films par la voie sol-gel [25].

I.4. Les semi-conducteurs :

Selon les propriétés électriques, les matériaux sont classés en trois catégories, conductrices, isolantes et semi-conductrices [26, 27].

I.4.1. Conducteurs :

Les métaux tels que le fer (Fe), le cuivre (Cu), l'or (Au), l'argent (Ag) et l'aluminium (Al) sont des conducteurs de courant électrique. La présence d'électrons libres dans la couche périphérique (densité $n=10^{22}$ à 10^{23} électron/cm³) est à l'origine de la conductivité électrique. A température ambiante la résistivité ρ des conducteurs est très faibles ($\rho \leq 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$) [28]

I.4.2. Isolants :

Les matériaux qui ont une résistivité ρ supérieure à $10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ sont des isolants (matériaux non conducteurs de courant électrique). Parmi ces matériaux ; le verre, le mica (mélange de silicate, d'aluminium et de potassium) la silice (SiO_2) et le carbone (Diamant)... La conductivité des isolants est donc très faible [28].

I.4.3. Semi-conducteurs :

Cette classe de matériaux se situe entre les métaux (conducteurs) et les isolants (non conducteurs) figure I. 7. La résistivité des semi-conducteurs varie de 10^{-3} à $10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$. les électrons libres et les trous mobiles sont les porteurs de charges responsables de la conductivité électrique. Un semi-conducteur peut être soit intrinsèque (pur) ou extrinsèque (dopé) par des impuretés [28].

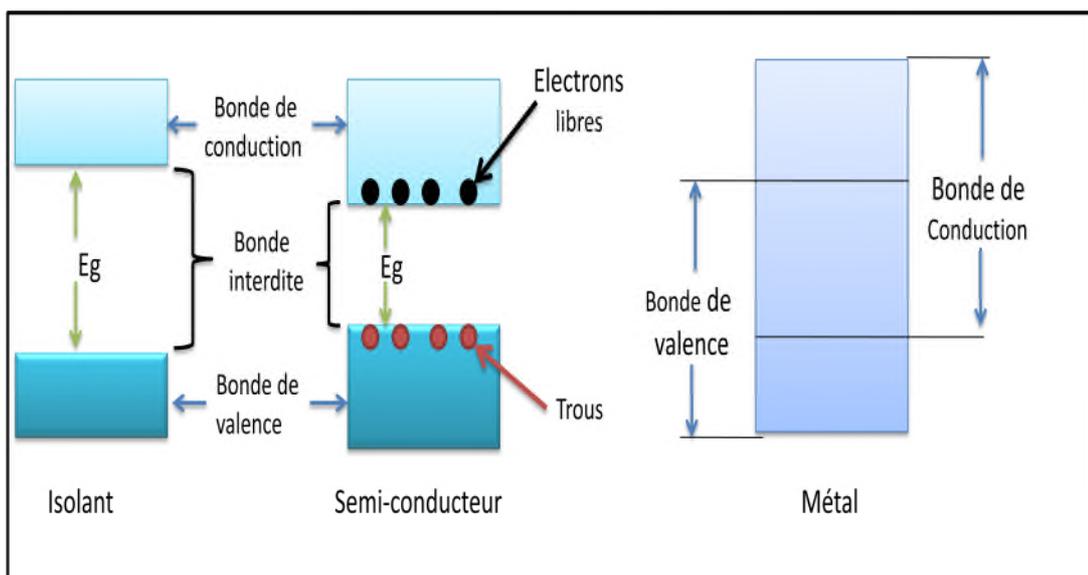


Fig. I. 7. Structure en bandes d'énergie des matériaux : Isolants, Semi-conducteurs et Métaux [26]

I.5. Différents types des semi-conducteurs :

I.5.1. Semi conducteur pur (intrinsèque) :

Les semi-conducteurs intrinsèques, sont des semi-conducteurs très purs. Ils se comportent comme des isolants à $T=0K$ et leur conductivité augmentent avec la température. Ils possèdent des défauts électroniques (figure I. 8) [26 ,27].

La conduction est assurée par le déplacement de trou (p) dans la bande de valence (BV), et un électron (n) dans la bande de conduction (BC)[29].

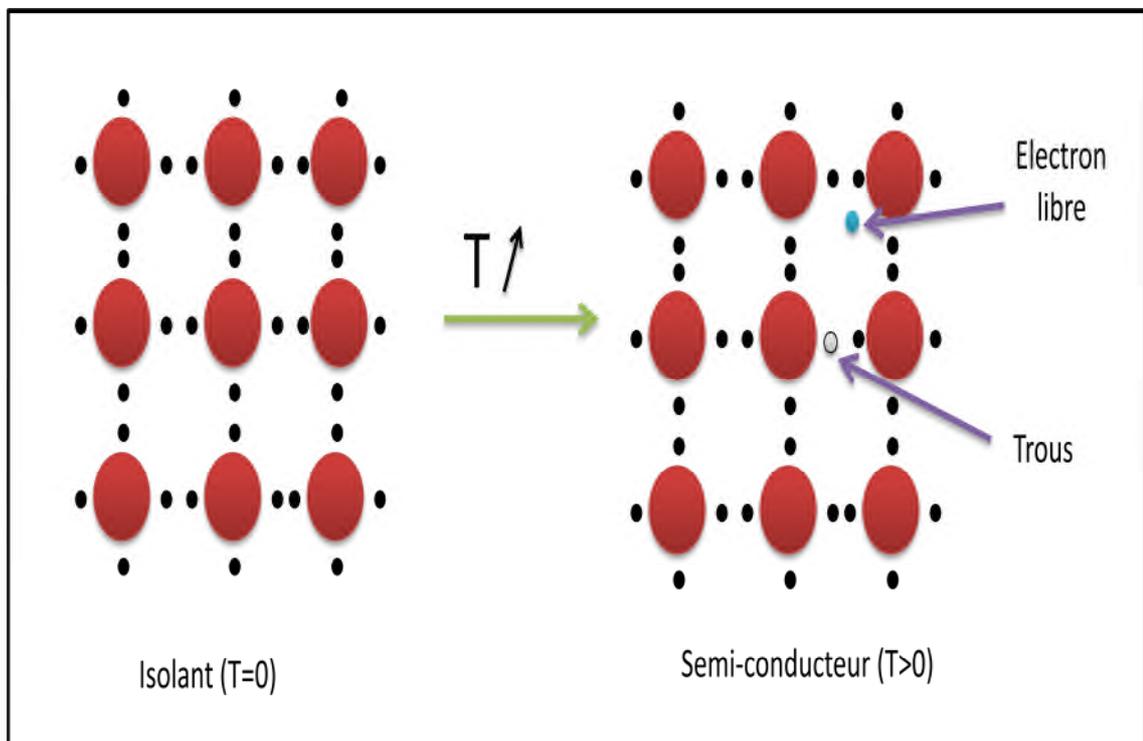


Fig. I. 8. Semi-conducteur intrinsèque à $T=0K$ et à $T>0$ [28].

I.5.2. Semi conducteur extrinsèque (dopé) :

Lorsqu'on on dope un semi-conducteur avec des atomes d'impuretés, On obtient des semi- conducteurs extrinsèques de type n ou p, possédant des défauts électroniques. Ces défauts sont du à la présence d'un excès d'électrons dans la bande de conduction ou des trous électroniques dans la bande de valence [26 ,30].

a. **Semi-conducteur type n :**

Un semi- conducteur type n obtenue par le remplacement d'un atome du réseau par un atome étranger de valence supérieur. La densité d'électrons dans la bande de conduction dans un matériau de ce type est donnée par l'expression suivante [28 ,29] :

$$N = \sqrt{\frac{N_c N_b}{2}} \exp - \frac{E_c - E_d}{2K_B T}$$

b. **Semi-conducteur type p :**

Un semi-conducteur type p obtenue par le remplacement d'un atome du réseau par un atome étranger de valence inférieur. La densité de trous dans la bande de valence dans un matériau de ce type est donnée par la relation suivante [28 ,29]:

$$p = \sqrt{\frac{N_v N_c}{2}} \exp - \frac{E_a - E_v}{2K_B T}$$

Avec :

- N_c nombre d'état occupé dans la bande de conduction.
- N_d nombre d'état donneur dans la bande de conduction.
- N_v nombre d'état dans la bande de valence.
- E_c énergie la plus bas dans la BC.
- E_d énergie donneur.
- E_a énergie accepteur.
- E_v énergie la plus haut dans la BV.
- K_B constante de Boltzman $8,6 \cdot 10^{-5} \text{ eV K}^{-1}$.
- T température en K

La figure suivante résume les différents types de dopage :

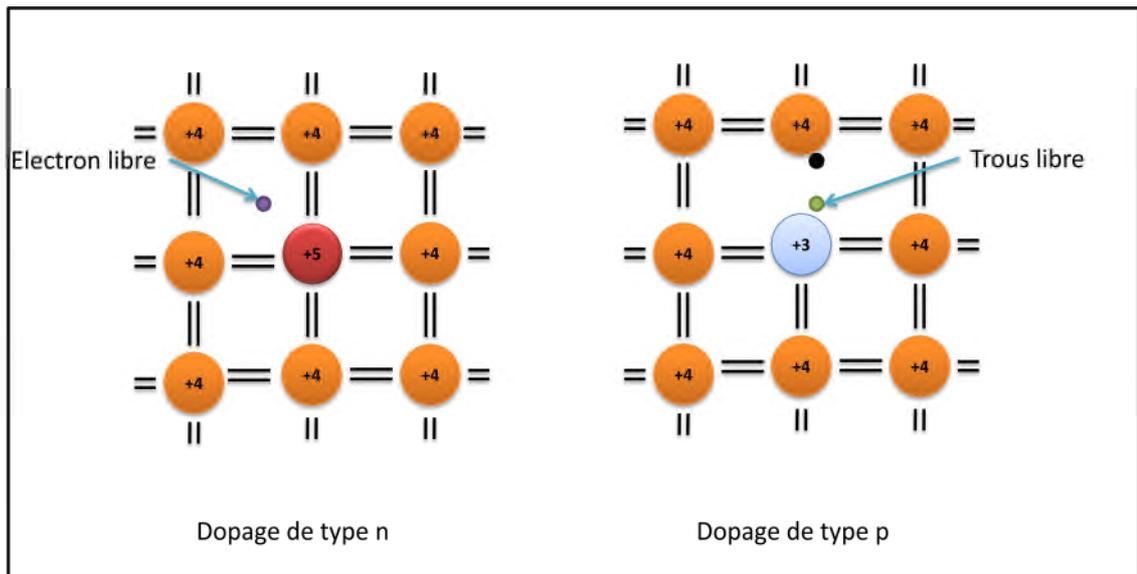


Figure. I. 9. Semi-conducteur extrinsèque n et p [28]

I.6. Le sélénure de zinc (ZnSe) - propriétés et applications :

Le ZnSe fait partie de la famille des semi-conducteurs II-VI comme ZnS, ZnO, CdS, CdTe. Où le zinc (Zn) et le sélénium (Se) appartiennent respectivement aux colonnes II et VI du tableau périodique de Mendeleïev.

ZnSe est un semi-conducteur à gap direct de 2,7 eV à température ambiante (300 K) [31]. Le ZnSe intervient dans de nombreux dispositifs tels que les cellules solaires en film mince (pour remplacer le CdSe trop toxique) [32] et les photo-détecteurs bleu-UV [8]. Il est aussi utilisé directement en tant que lentille (pour les lasers IR) [8.32], miroir diélectrique ou encore comme absorbant saturable pour les lasers impulsionsnels, grâce à une valeur de photo-résistivité importante [23]. Durant les vingt dernières années, des efforts importants ont été déployés pour le développement de jonctions p-n de ZnSe [32,33].

I.6.1. Propriété cristalline :

Le ZnSe existe sous deux formes cristallines (figure I.10). La première, stable à température ambiante est la blende. Cette dernière appartient au système cubique degroupe de symétrie $F\bar{4}3m$ [34]. Chaque atome de Zn est entouré de 4 atomes de Se

voisins formant un tétraèdre parfaitement régulier. Chaque maille comporte 4 molécules de ZnSe.

Les atomes occupent des positions définies par les coordonnées :

$$\text{Se}^{2-} : (0, 0, 0) ; (0, 1/2, 1/2) ; (1/2, 0, 1/2) ; (1/2, 1/2, 0)$$

$$\text{Zn}^{2+} : (1/4, 1/4, 1/4) ; (1/4, 3/4, 3/4) ; (3/4, 1/4, 3/4) ; (3/4, 3/4, 1/4)$$

Une deuxième forme, moins stable à température ambiante [33], a été récemment mise en évidence. Il s'agit d'une forme wurzite de type hexagonale de groupe de symétrie $P6_3mc$ [34].

Les atomes occupent des positions définies par les coordonnées :

$$\text{Zn}^{2+} : (0, 0, 3/8) ; (1/3, 2/8, 7/8) / \text{Se}^{2-} : (0, 0, 0) ; (1/3, 2/3, 1/2)$$

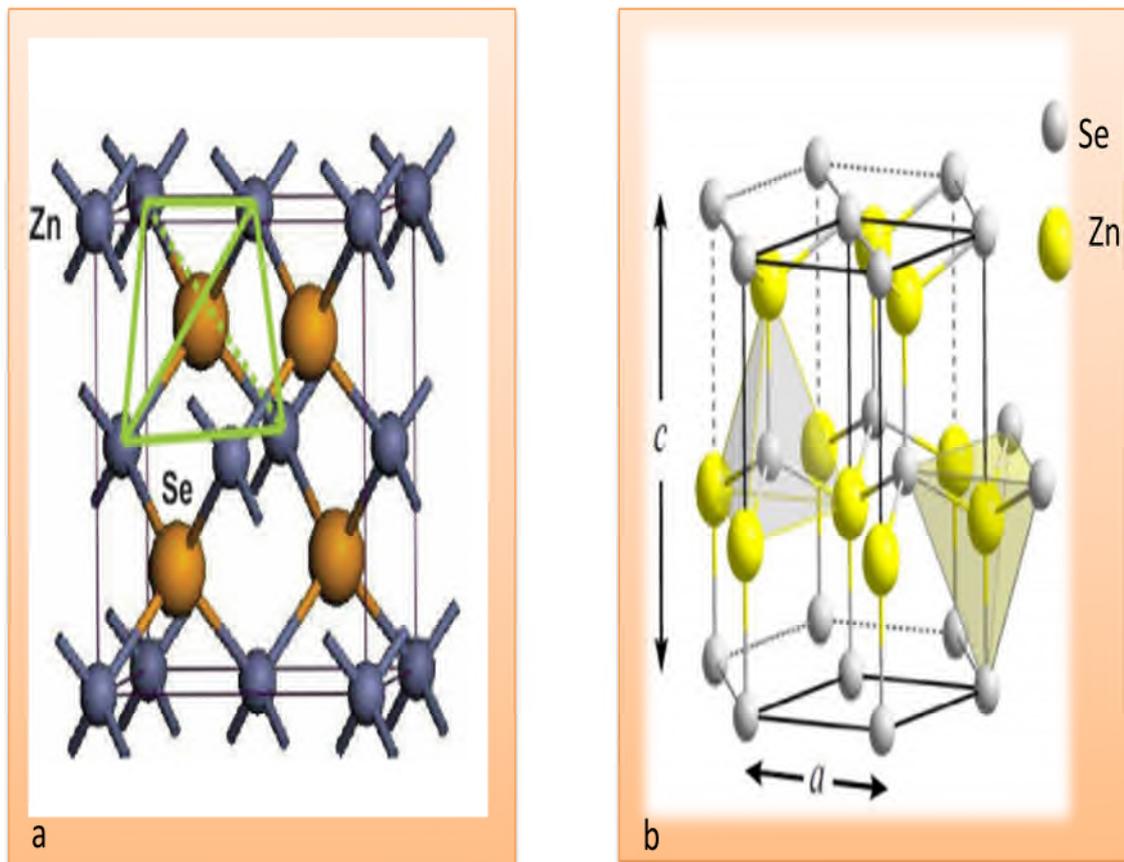


Fig. I. 10. Structure cristallin de ZnSe ; a : Structure cristallographique « zinc-blende » du ZnSe ; b: structure cristallographique wurzite (hexagonale) du ZnSe [32].

Le tableau.1.résume les principales propriétés cristallographique et physiques de ZnSe :

Tableau .1. Propriétés des cristaux massifs de ZnSe à température ambiante. (m_0 est la masse de l'électron libre = $9.1 \cdot 10^{-31}$ kg).

Paramètres de maille à 300 K [32 ,35]	Cubique : $a=5.669 \text{ \AA}$. Hexagonal : $a=b=3,996 \text{ \AA}$ et $c=6,550 \text{ \AA}$
Rayon ionique [32,33]	$R(\text{Zn}^{2+}) = 0,74 \text{ \AA}$ $R(\text{Se}^{2-}) = 1,98 \text{ \AA}$
Densité (ρ) [32,34]	Cubique : $5,263 \text{ g.cm}^{-3}$ Hexagonal : $5,292 \text{ g.cm}^{-3}$
Température de fusion [35]	1793 K
Gap (E_g) pour ZnSe cubique [36]	2,67 eV (300 K) 2,82 eV (4 K)
Masse effective de l'électron [36]	0,13 – 0,17 m_0
Masse effective du trou [32,35]	0,78 m_0 (lourd) 0,145 m_0 (léger)
Constante diélectrique [32,36]	$\epsilon(0) = 9,6$ $\epsilon(\infty) = 6,2$
Indice de réfraction (n) à 632.8 nm et 10.6 μm [36]	2,593 et 2,4
Energie de phonon optique maximum [35]	31 MeV (250 cm^{-1})
Energie de liaison des excitons [36]	19 MeV
Conductivité thermique [32,36]	18 W/m K
Coefficient thermo-optique (dn/dT) [36]	7.10^{-5} K^{-1} ($\lambda = 10,6 \mu\text{m}$)
Coefficient d'extension thermique linéaire [32]	$77.10^{-6} \text{ K}^{-1}$

I.6.2. Les propriétés optiques :

L'origine des propriétés optiques des solides (absorption, réflexion, transmission...) est la structure électronique propre de ce dernier, c'est à dire lié à l'énergie de gap qui est donnée par $E_g = E_c - E_v$.

a. Absorption :

L'absorption d'un photon par les nanomatériaux a lieu si son énergie est supérieure au gap. A cause du confinement quantique, une diminution de la taille entraîne un déplacement hypsochrome (c'est-à-dire vers des énergies plus élevées et donc des longueurs d'onde plus faibles) du seuil d'absorption. si l'énergie du gap est supérieure à l'énergie de phonon, le semi conducteur est transition à ces phonon. la position du pic d'absorption dépend du diamètre de la nano particule et donc de l'énergie de gap [36].

b. Émission :

Dans le processus inverse, l'électron dans la bande de conduction se recombine avec un trou dans la bande de valence pour générer un photon. Ces deux procédés sont d'une importance évidente pour les dispositifs de détection de lumière et d'émission de lumière (figure I.11) [36].

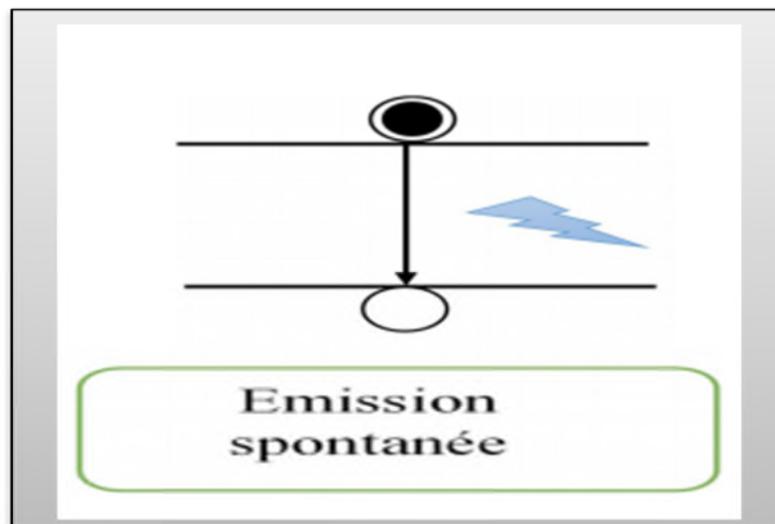


Figure. I. 11. Schéma présente l'émission

Le ZnSe est un matériau à gap direct, sa transparence optique dans les régions visibles du spectre solaire (378 à 735nm) est une conséquence direct de son large gap ($E_g = 2.7\text{ev}$). Le phénomène d'absorption de la lumière conduit à un phénomène de photo-

génération d'une paire d'électron-trou appelé « exciton » : l'absorption d'un photon ($h\nu \geq E_g$) par un électron de la bande de valence permet son éjection vers la bande de conduction en créant une charge positive appelée trou.

Le ZnSe possède un indice de réfraction élevé, qui est égal à 2,593 à 632.8 nm [32]. Cet indice s'étale avec la transparence, ce qui rend les films ZnSe proche de l'idéal comme couches antireflet.

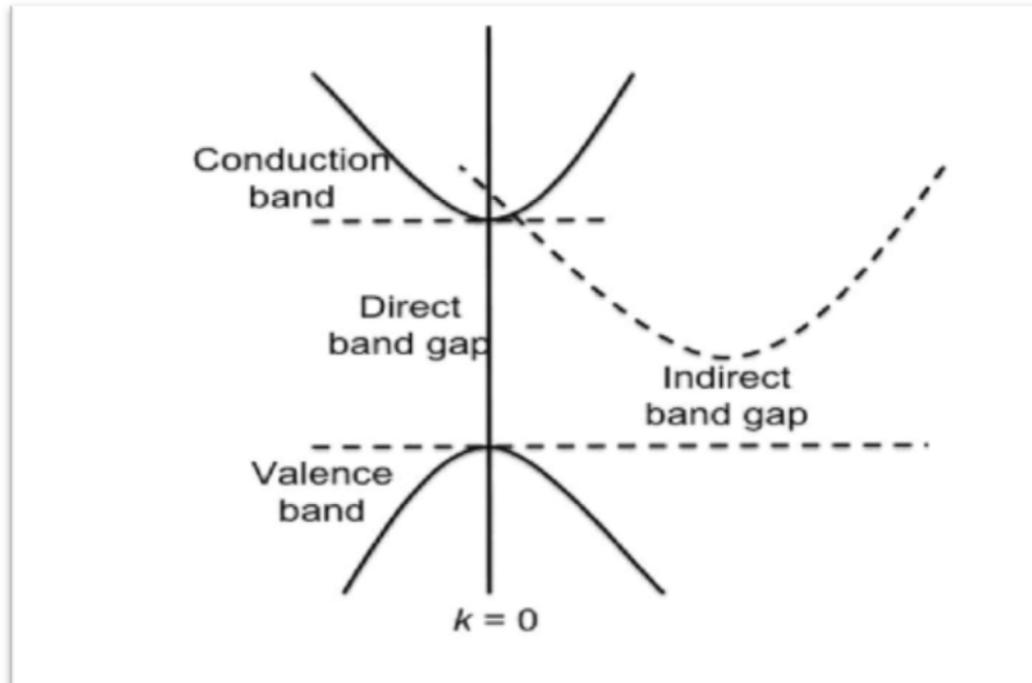


Figure. I. 12.Gap direct et indirect [34]

I.6.3. Propriétés électroniques :

Il est important de connaître les propriétés électroniques des matériaux, car elles permettent l'analyse et la compréhension de la nature des liaisons qui se forment entre les différents éléments constituant ces matériaux

On rappelle que les structures électroniques du Sélénium et du zinc :

Zinc (Zn) : $[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^2$

Sélénium (Se) : $[\text{Ne}] 3s^2 3p^4$

Les états 3p de Sélénium forment la bande de valence, les états 4s de Zinc constituent la zone de conduction. Le ZnSe est un semi conducteur à gap direct comme le ZnS; ZnO., le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence est situé au point Γ de la zone de Brillouin. La bande interdite est de l'ordre de 2,7 eV, lui permet des transitions verticales entre la bande de valence et la bande de conduction, et aussi d'avoir des transitions radiatives (figure I. 13) [32].

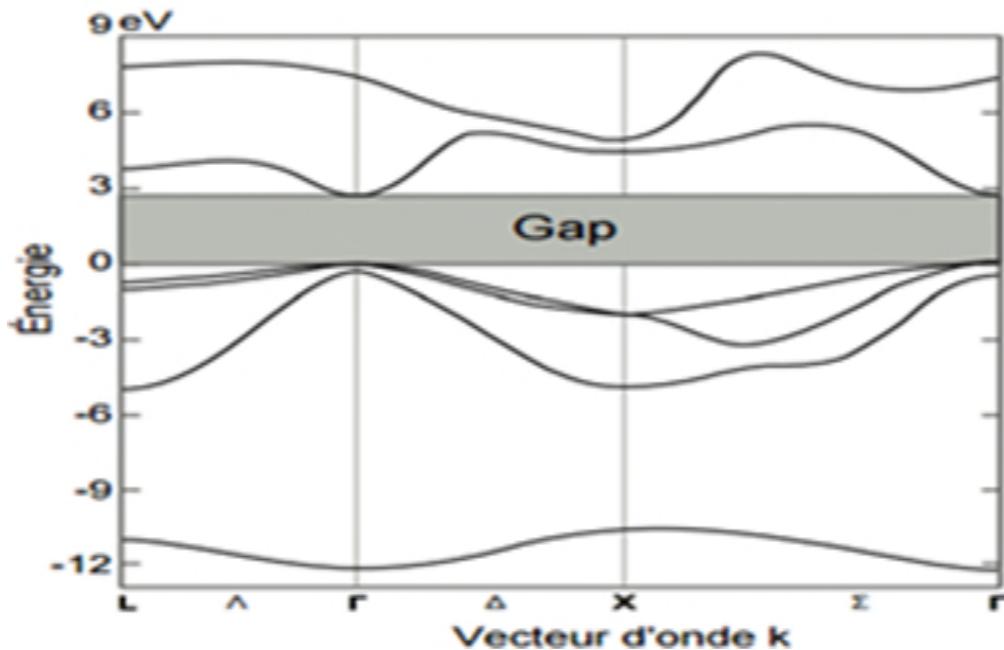


Figure I. 13. Structure de bande du ZnSe [32].

I.6.4. Propriétés thermiques :

Le ZnSe a une conductivité thermique plus importante ($CT=18$ W/m K) qui est largement supérieure à celle du YAG (10W/m K) et relativement inférieure à celle du Saphir (28W/m K). Cette importante valeur implique des faibles gradients de températures au sein du matériau [22].

Cependant, il présente également un fort coefficient thermo-optique. Ce dernier caractérise les variations de l'indice de réfraction lors des variations de température, qui peuvent être très importantes lors d'une utilisation laser. Il se crée alors des effets parasites de lentilles thermiques. Pour ce type d'utilisation il est alors nécessaire de prévoir un système de refroidissement.

I.7. Les applications de sélénium de zinc :

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

- Optoélectronique. [2, 18, 24, 25]
- Photonique. [34]
- Photoélectronique [23, 28]
- Diode lumière, émettant et lasers de l'injection [25,26, 28,29]
- Optique [18, 25]
- Photo catalyseur [19]
- Photo luminescence [22]
- Appareils cellulaires solaires [19,29]
- Photovoltaïque [27]
- Electroluminescent [28,19]

Etude
Expérimentale

Les méthodes d'élaboration des couches minces sont classées en méthodes physiques et chimiques. Les méthodes de dépôt physiques sont en général très utilisées en recherche et un peu en industrie, alors que les méthodes chimiques sont également utilisées en recherche mais beaucoup en industrie vu leur meilleur rendement, leur faible coût de production et la qualité des films obtenus.

Dans notre travail, nous avons choisi la technique de dépôt par bain chimique parce que c'est une méthode simple et peu coûteuse. Elle est aussi connue sous le nom de « chemical bath déposition » (CBD) ou tout simplement « Chemical Deposition » (CD).

II.1. La technique de dépôt par bain chimique (CBD)

II.1.1. Historique:

Cette méthode de dépôt a été découverte depuis presque deux siècles mais ne cesse d'évoluer et de faire ses preuves. En 1835 Liebig a reporté le premier dépôt de miroir d'argent en solution chimique [38]. Parmi les premiers travaux parus sur les dépôts des couches brillantes de PbS, CuS ou SbS à partir des solutions de thiosulfate de plomb $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb}$, de sulfate de cuivre (CuSO_4) et de tartare d'antimoine [14].

Pendant longtemps, la technique CBD s'est limitée essentiellement au dépôt de PbS et PbSe, et c'est à partir de 1961 que la gamme de matériaux déposés par CBD a été progressivement étendue aux sulfures et séléniures de nombreux métaux, aux oxydes, et aussi à de nombreux composés ternaires [39].

II.1.2. Principe du dépôt par bain chimique :

Le dépôt par bain chimique (CBD) se rapporte au dépôt des films sur un substrat solide par une réaction produite dans une solution aqueuse. Le dépôt par bain chimique peut se produire de deux façons selon le mécanisme de dépôt : par nucléation homogène en solution ou par hétéro-nucléation sur un substrat [14,40].

Dans la nucléation hétérogène, les particules, ou même les ions individuels, peuvent adsorber sur le substrat. L'énergie exigée pour former une interface entre les particules et le substrat solide est souvent inférieure à celle exigée pour la nucléation homogène.

La nucléation hétérogène est donc énergétiquement préférée à la nucléation homogène [40].

Pour réussir un dépôt chimique, plusieurs paramètres sont nécessaires pour avoir un dépôt de bonne qualité, ces paramètres sont [40]:

- ❖ La température de la solution.
- ❖ La durée de dépôt.
- ❖ Le pH de la solution.
- ❖ La concentration relative du réactif dans la solution.
- ❖ La concentration et la nature de l'agent complexant.

II.1.3. Les avantages et les inconvénients de CBD :

Les avantages et les inconvénients [40] de CBD sont présentés dans le schéma (Figure. II.1) suivant :

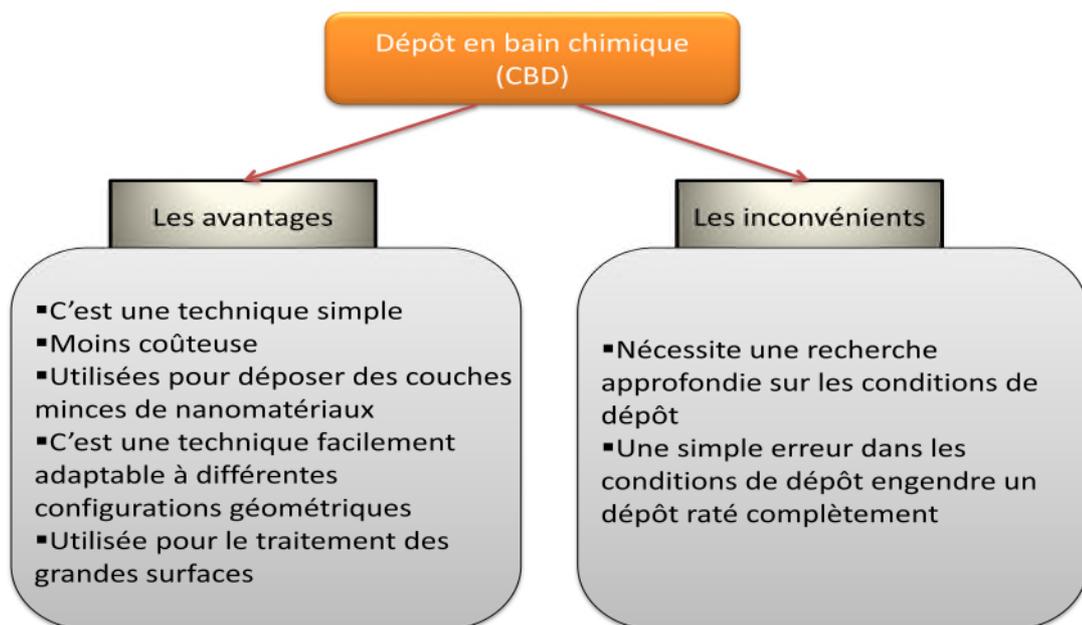


Fig. II.1. Les avantages et les inconvénients de (CBD).

II.2. Préparation des couches minces de ZnSe et ZnSe dopé fer par la méthode CBD :

Généralement pour préparé des couches minces de ZnSe et ZnSe dopé fer par la méthode de dépôt en bain chimique on passe par ces quatre étapes essentielles :

Étape A : Préparation de la solution

1. Propriétés physique et chimique des produits chimiques utilisés

Dans cette section nous présentons les propriétés physiques et chimiques des produits chimiques que nous avons utilisés :

L'acétate de zinc ($C_4H_6O_6Zn$):est utilisé comme source du zinc

Formule moléculaire: $C_4H_6O_6Zn$
Masse molaire : 183,46g/mol
Forme : Poudre cristalline
Couleur : Blanc
Point de fusion : 237,00 °C
Densité : 1,735 g/ml à 20 °C
Solubilité dans l'eau : 434,00 g/l à 20 °C
Masse volumique à 20 °C: 1,84 g·cm⁻³
Toxicité: toxicité pour les organismes aquatiques.
Fabricant : BIOCHIM Chemopharma



Séléuosulfate de sodium (Na_2SeSO_3) utilisé comme source du Se^{2-} :

La solution de Na_2SeSO_3 est préparée à partir de sulfate de di sodium et Le sélénium [42]:

+ Sulfate de di sodium (Na_2SO_3)

Formule moléculaire: Na_2SO_3
Masse molaire : 126,043 ± 0,006 g/mol
Forme : Poudre cristalline
Couleur : Blanc
Point de fusion : 600 °C
Masse volumique à 20 °C: 2,63 g·cm⁻³
Fabricant : SIGMA-ALDRICH



+ Le sélénium (Se):

Symbole : Se
Nom : Sélénium
Numéro atomique : 34
Famille d'éléments : non-métal
Masse atomique : 78,96 g/mol
Masse volumique : 4,79 g/cm⁻³
Température de fusion : 217 C°
Température d'ébullition : 688 C°
Fabricant : ALDRICH Chemistry



Thiosulfate de sodium: est utilisé comme un agent complexant

Formule moléculaire: $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$
Masse molaire : $158,108 \pm 0,011 \text{ g/mol}$
Forme : Poudre cristalline
Couleur : Blanc
Odeur : Inodore
Point de fusion: $48,3 \text{ }^\circ\text{C}$
Densité: $1,735 \text{ g/ml}$ à $20 \text{ }^\circ\text{C}$
Solubilité dans l'eau: $1,667$ à $20 \text{ }^\circ\text{C}$
Masse volumique à $20 \text{ }^\circ\text{C}$: $1,667 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$.
Fabricant : LABOSI



Nous avons utilisé aussi les solutions de :

- Hydroxyde de sodium (NaOH) :

Formule moléculaire: NaOH
Masse molaire: 39.9971 g/mol
Forme : Poudre cristalline (Composé inorganique)
Couleur: blanc
Point de fusion: 318°C
Point d'ébullition: $1388 \text{ }^\circ\text{C}$
Densité : 2.13 g/cm^3
Fabricant : BIOCHIM Chemopharma



- Acide chlorhydrique (HCl)

Formule moléculaire: HCl
Masse molaire: $36,461 \pm 0,002 \text{ g/mol}$
Forme : liquide
Couleur: Incolore
Point de fusion: $-30 \text{ }^\circ\text{C}$, solution à 37 %
Point d'ébullition: $48 \text{ }^\circ\text{C}$, 38 % HCl
Masse volumique : environ $1,19 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ à $20 \text{ }^\circ\text{C}$ (solution à 37 %)
Fabricant : SIGMA-ALDRICH



- Propriété physique et chimique de sulfure de fer

Formule moléculaire: FeSO_4
Masse molaire : $151,908 \pm 0,008 \text{ g/mol}$
Forme : Poudre cristalline
Couleur : bleu vert
Solubilité dans l'eau : $295 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ eau à $25 \text{ }^\circ\text{C}$
Masse volumique à $20 \text{ }^\circ\text{C}$: $3,65 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$
Fabricant : BIOCHEM Chemopharma



2. Préparation des solutions primaires :

✚ Solution de thiosulfate de sodium :

Pour calculé les masse on a utilisé la relation suive :

$$C=m/V \longrightarrow m=C.M.V \longrightarrow m=C.M.V.10^{-3}$$

La préparation de la solution de thiosulfate de sodium consiste à:

Prendre 0,1092g de thiosulfate de sodium et lui ajoute 8ml de l'eau déionisée dans un bécher de 10ml et laisser le mélange sous agitation magnétique jusqu'à dissolution complète du thiosulfate de sodium (de 15 à 20 min).

✚ Solution de séléuosulfate de sodium :

La solution de séléuosulfate de sodium est préparée à partir de Sulfate de di sodium (Na_2SO_3) et le sélénium (Se) selon la réaction suive [42]:



Dans un bécher de 10mL, on prendre 0.3158g de sélénium et 0.5042g sulfate de di sodium et lui ajoute 8mL de l'eau déionisée on laisser le mélange sous agitation magnétique pendant 8 heure et à température égal 80°C [42].

Étape B: le substrat

a. Le choix de substrat:

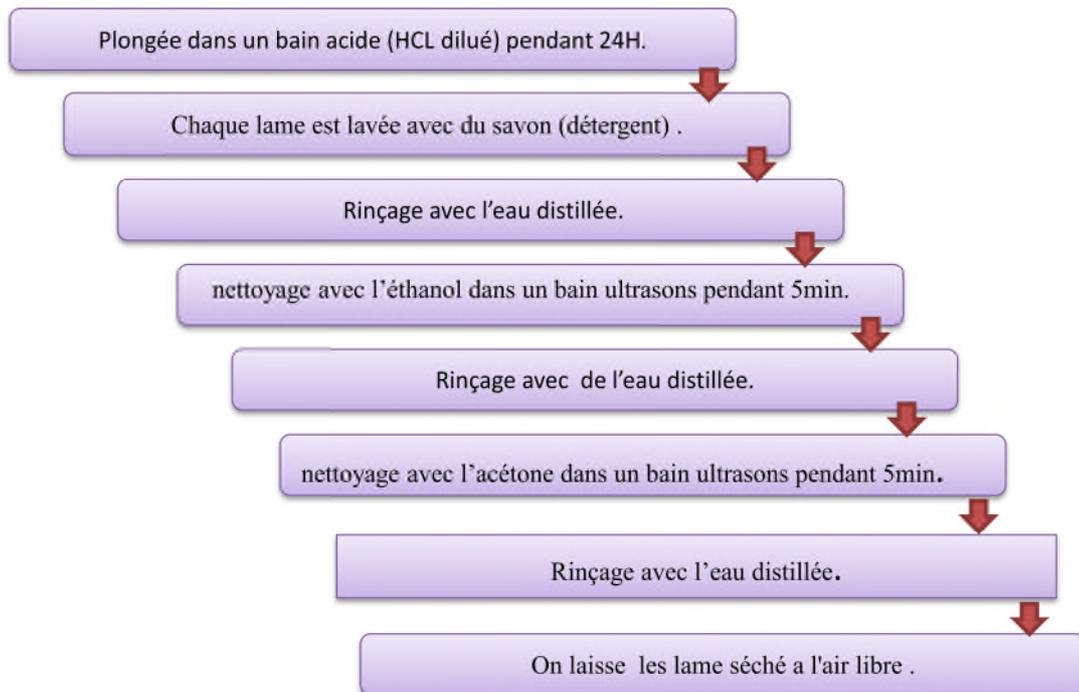
La réalisation des couches des ZnSe sera effectuée sur des substrats en verre. Le choix du verre comme substrat de dépôt a été fait en vue de la caractéristique optique et électrique du substrat.

b. Préparation des substrats:

Les substrats de verre sont découpés sous forme de rectangles de dimensions de ($1.6 \times 6 \text{cm}^2$) à l'aide d'un stylo à pointe en diamant.

La qualité du dépôt dépend de la propriété et de l'état de surface du substrat. Le nettoyage de ce dernier est une étape indispensable, afin d'éliminer toute trace de graisse, poussière et métaux, pour que les dépôts ne soient pas contaminés.

Le nettoyage est réalisé selon le protocole suivant :



Étape C: Montage expérimental utilisé

Le dispositif que nous avons utilisé dans la technique CBD pour déposer ZnSe et ZnSe: Fe est présenté dans le schéma suivant (figure. II. 2)

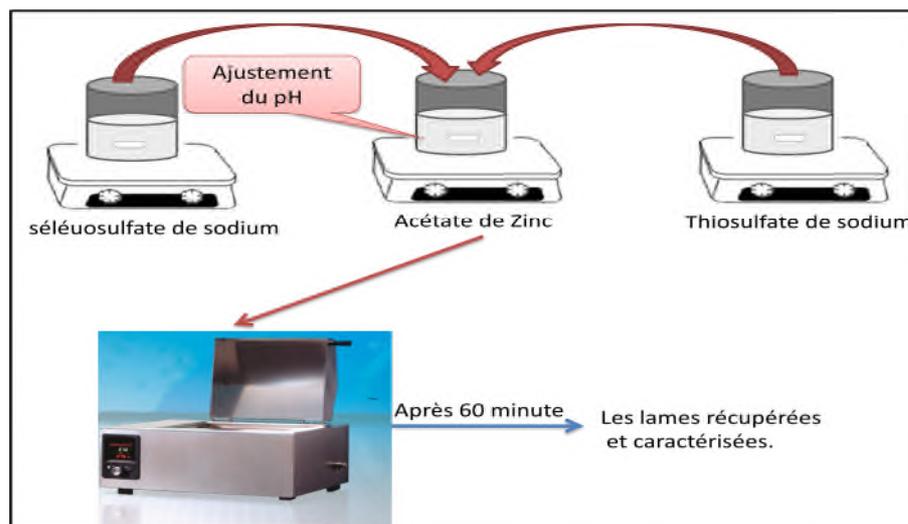


Fig. II. 2. Le montage expérimental utilise

a. Préparation de ZnSe pur :

La première étape du dépôt par bain chimique est l'obtention des ions Zn^{2+} . Pour cela dans un bécher de 25ml on met 0,8480g d'acétate de zinc, on ajoute 8ml d'eau déionisée. On laisse le mélange sous agitation magnétique jusqu'à la dissolution de l'acétate de zinc, après on lui ajoute 8ml de la solution thiosulfate de sodium. Le mélange est laissé quelques minutes sous agitation (solution clair), ensuite on ajoute la solution de séléoslfate de sodium. La solution devient blanchâtre. Le pH de la solution est ajusté à l'aide de la solution de chlorure d'hydrogène (HCl).

La dernière étape consiste à plonger les lames qui sont mises dans des bouchons en caoutchouc dans les béchers contenant la solution. Ces derniers sont ensuite plongés dans un bain chauffé à la température voulue.

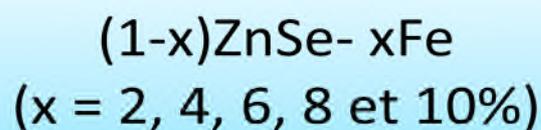
Étape d: le dopage de ZnSe par le fer**a. Le dopage :**

Les semi conducteur dopés jouent un rôle important dans la technologie et l'industrie des semi conducteurs. Le dopage offre la possibilité de modification des propriétés électronique, magnétique et optique des matériaux dopés. Le dopage consiste à introduire des quantités très faibles d'un atome étranger, pour améliorer ou faire apparaître certaines propriétés du matériau.

b. Préparation de ZnSe dopé fer :

Le même mode opératoire est utilisé pour la synthèse des couches minces de ZnSe: Fe :

Les masses d'acétate de zinc et de sulfate de fer (dopant) sont calculées à partir de :



Les résultats sont présents dans le tableau suivant (tableau II.1):

Tableau II. 1. Tableau présentant les différentes masses pour différents pourcentages

X(%)	(1-x) acétate de zinc	X sulfate de fer
0	0,878	0
2	0,8604	0,0222
4	0,8428	0,0445
6	0,8253	0,0667
8	0,8077	0,0889
10	0,7902	0,1112

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

1. Variation du pourcentage de dopant : (0, 2, 4, 6, 8 et 10%) de fer
2. Variation du temps de dépôt : 30min, 60 min et 90min
3. Variation de pH de la solution : 5, 5.5 et 6
4. Variation de la température de dépôt : 60, 70 et 80°C

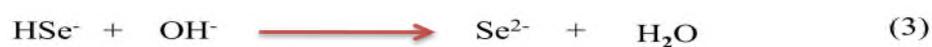
II.3. Mécanisme réactionnel proposé :

Les mécanismes du CBD peuvent être divisés en deux types fondamentaux et différents.

- Dissociation de l'acétate de zinc [42,43] :



- Le sélénosulfate de sodium avec OH⁻ [42,43]:



- Dissociation du complexe pour donner les ions Zn²⁺



Formation de ZnSe par une réaction ionique: la combinaison des réactions (1) et (3) donne [42,43]:



II.4. Techniques de caractérisation :

Les diverses techniques d'analyse que nous avons utilisées sont :

- La diffraction des rayons X (DRX).
- La spectrophotométrie UV-Visible.
- La spectrométrie infra rouge à transformé de Fourier (FTIR).
- La photoluminescence.
- La profilométrie.

II.4.1. La diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X permet d'identifier les phases cristallines présentes dans les matériaux analysés et offre la possibilité d'établir leur composition chimique. Aussi elle permet d'évaluer leur degré de cristallinité et de mettre en évidence la morphologie des cristallites qui les constituent, comme elle donne la possibilité d'estimer les dimensions de ces cristallites.

La figure (II.3) donne le schéma de principe d'un diffractomètre de RX et représentation des conditions de Bragg. Un faisceau de rayons X monochromatique incident est diffracté par l'échantillon à certains angles spécifiques, suivant la loi de Bragg.

Cette méthode est basé sur l'envoi d'un faisceau de rayon x de longueur d'onde λ sous un angle θ la surface d'un cristal (qui contient un ensemble de plans (hkl)), suivant la loi de Bragg :

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

d : Distance inter réticulaire, c'est –a –dire distance séparant deux plans réticulaire consécutifs.

θ : Angle de diffraction des rayons X sur la surface du matériau étudié.

n : Ordre de la réfraction.

λ : Longueur d'onde du faisceau de rayon X.

Nos analyses ont été faites par un diffractomètre de marque Rigaku Miniflex dont opérant sous produits à partir d'une source de radiation de longueur d'onde $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$.

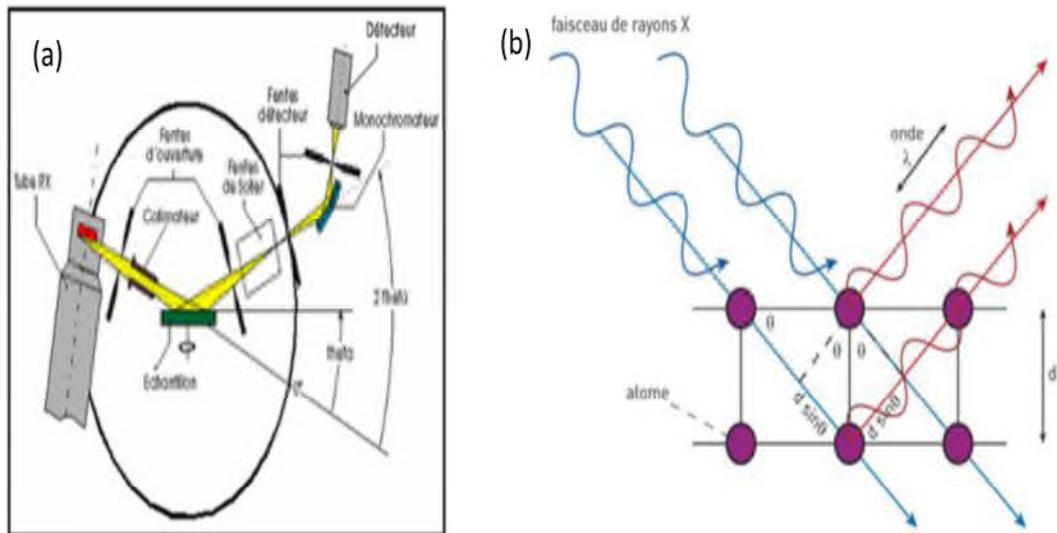


Figure II. 3. a) principe de la diffraction des RX, b) représentation des conditions de Bragg dans un cristal.

II.4.2. Spectroscopie UV-Visible:

Les méthodes de caractérisation optique sont des moyens d'analyses très précises et souvent non destructives. Leur principe est basé sur l'interaction entre le rayonnement électromagnétique utilisé et la matière à analyser.

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

La figure II. 4 représente le schéma de principe d'une spectrophotométrie UV-Visible enregistreur à doubles faisceaux, pour l'étude de la transmittance et de l'absorbance. L'instrument mesure l'intensité de la lumière (I) passant au travers d'un échantillon et la

comparé à l'intensité de la lumière avant ce passage (I_0) pour donner la transmittance et l'absorbance

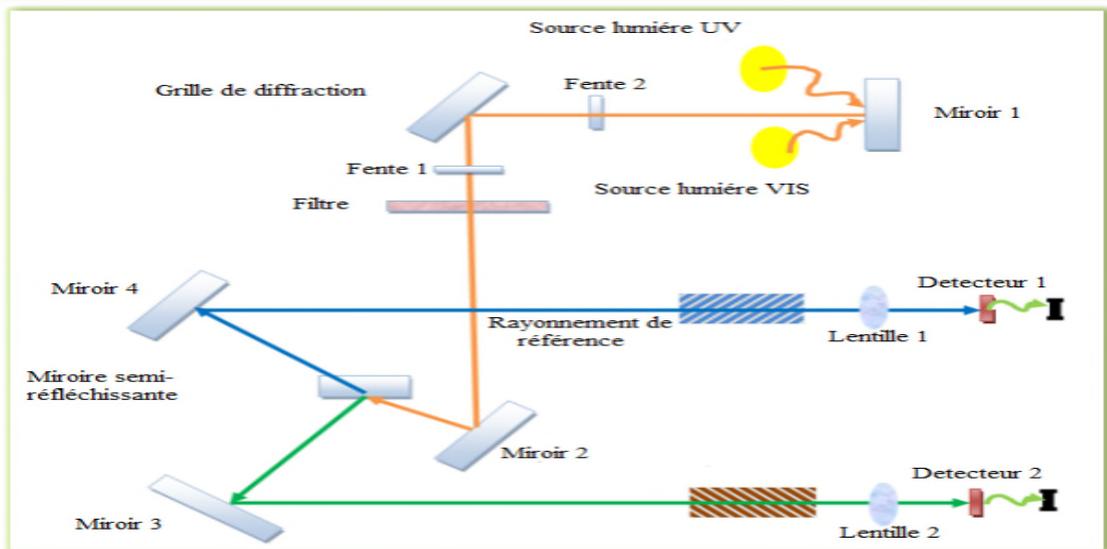


Fig. II. 4. Représentation schématique du spectrophotomètre UV-Visible [44]

Dans ce travail la transmittance et l'absorbance est mesurée à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible de marque SCHUMADZU UV 1800 PC (Figure. II.5), dont la gamme spectrale s'étend de la longueur d'onde $\lambda=190$ nm à $\lambda =1200$ nm.

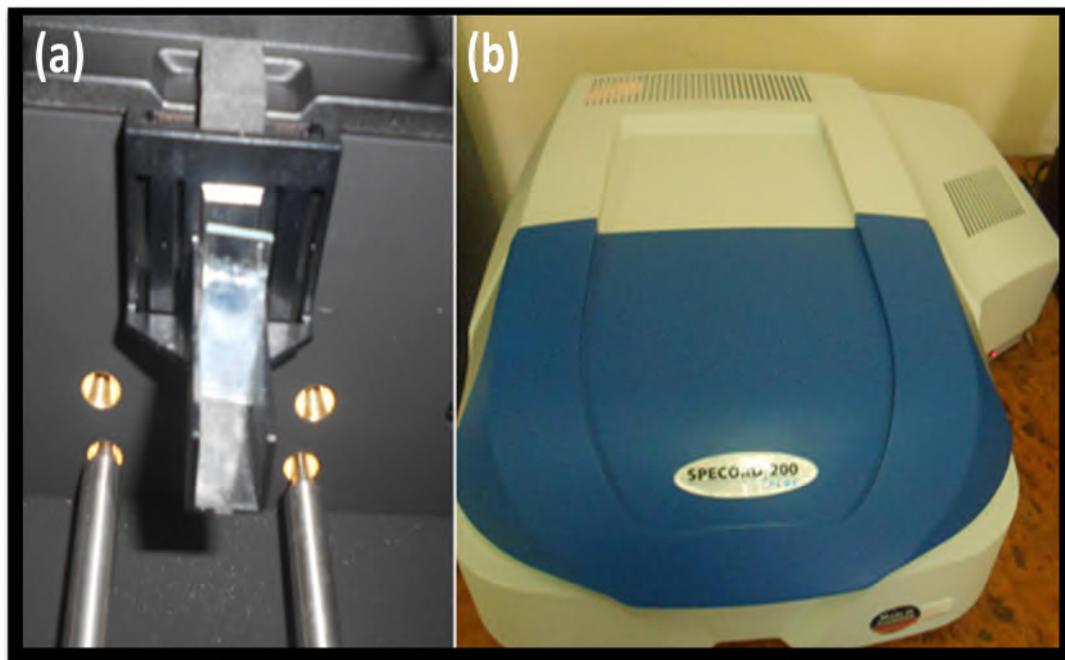


Fig. II.5. Spectrophotomètre UV-Visible: (a) l'appareil ;(b) port échantillon

À partir des courbes de transmittance et d'absorbances on peut déterminer:

- L'épaisseur du film.
- Le seuil d'absorption optique.
- La largeur de bande interdite.
- Le coefficient d'absorption.
- L'indice de réfraction.

La relation de Beer-Lambert a été utilisée pour déterminer le coefficient d'absorption (α), où d désigne l'épaisseur de film.

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

Et le coefficient d'absorption α est donné par la formule :

$$\alpha(\text{cm})^{-1} = \frac{1}{d(\text{cm})} \ln\left(\frac{100}{T(\%)}\right)$$

L'indice de réfraction est donné par la relation de Hervé et Vandamme [10]:

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

On donne: $A=13,6 \text{ eV}$ et $B=3,4 \text{ eV}$

Cette formule approximative est établie en négligeant la réflexion à toutes les interfaces air/couche, air/substrat et couche/substrat [9]. Connaissant l'épaisseur d de la couche, il est donc possible de déterminer le coefficient d'absorption pour chaque valeur de la transmittance correspondant à une énergie.

II.4.3. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) est une méthode d'analyse structurale basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau à analyser.

Elle permet d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau, via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques. Le principe de cette

méthode consiste à mesurer la quantité de lumière absorbée par un matériau en fonction de la longueur d'onde lors d'une interaction entre ce dernier et la radiation électromagnétique. Si l'énergie apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la liaison ou de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement. Il y aura un enregistrement de la variation de l'intensité réfléchie ou transmise.

La région infrarouge se divise en trois parties : le proche IR (15600cm^{-1} – 4000cm^{-1}), le moyen IR (4000cm^{-1} – 400cm^{-1}) et l'IR lointain (400cm^{-1} – 40cm^{-1}). Chacune de ses trois parties nécessite l'usage de sources, systèmes de détection et diviseurs de faisceaux spécifiques.

Toutes les vibrations ne donnent pas lieu à une bande d'absorption dans le spectre, cela va dépendre aussi de la géométrie de la molécule et en particulier de sa symétrie. La position de ces bandes d'absorption va dépendre en particulier de la différence d'électronégativité des atomes, de la constante de force entre elles et des masses des atomes.

L'analyse s'effectue à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier qui envoie sur l'échantillon un rayonnement infrarouge, mesure les longueurs d'onde auxquelles le matériau absorbe et les intensités transmises ou réfléchies. La Figure II.6 donne le schéma d'un spectromètre à transformée de Fourier.

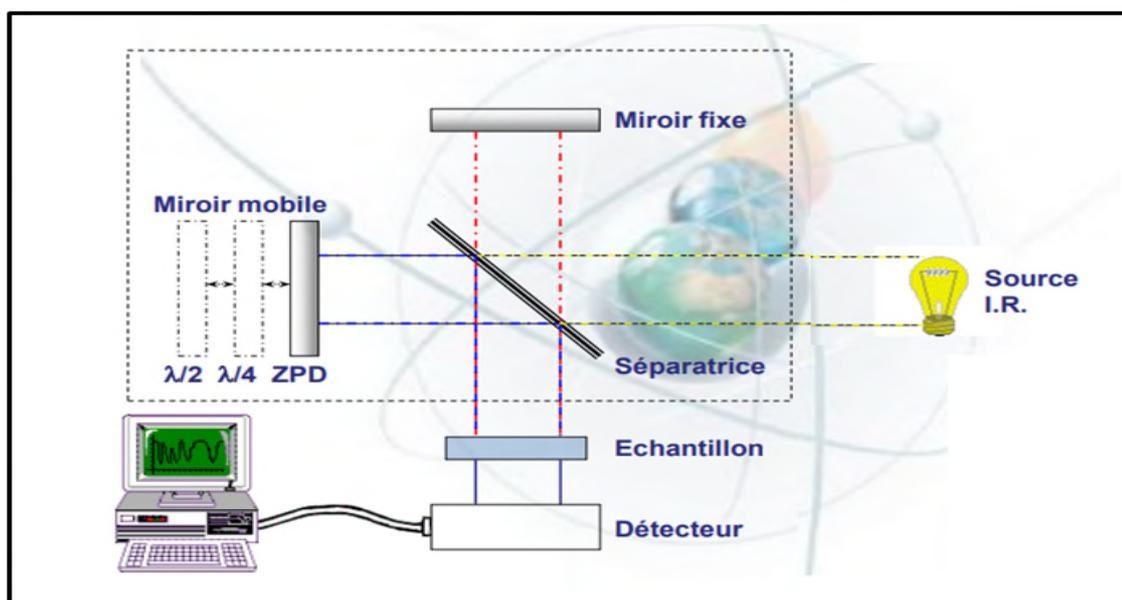


Fig. II. 6. Schéma d'un spectromètre à transformée de Fourier [44].

II.4.4. Photoluminescence (PL) :

La photoluminescence est une technique de spectroscopie permettant la caractérisation des propriétés optiques du matériau étudié. Dans le cas d'un semi-conducteur, on excite les électrons de la bande de valence à l'aide d'un laser avec une énergie supérieure à celle du gap et passent donc de la bande de valence à la bande de conduction. Les paires électrons-trous ainsi créés se recombinent avec émission de photons. La mesure de cette énergie indique la nature de la recombinaison (figure. II.7). La configuration expérimentale de la PL, nous permet de collecter les photons émis et de tracer le spectre d'émission du matériau. L'étude de ce spectre nous fournira des informations sur ses différentes propriétés telles que son gap, sa composition ainsi que la présence d'éventuel défauts à sa surface [46].

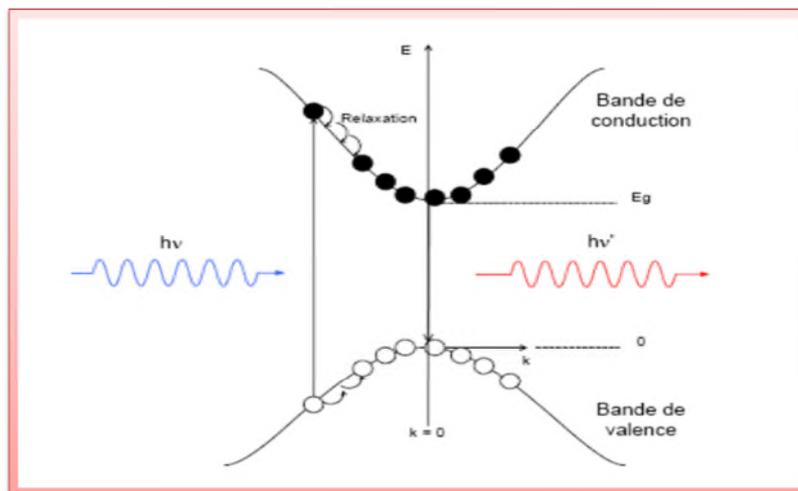


Fig. II. 7. Processus de photoluminescence dans un semi-conducteur à gap direct [46].

II.5. Profilométrie

La profilométrie est une méthode de mesure bidimensionnelle analogue à la microscopie à force atomique (AFM) mais moins performante et très souvent employé en électronique. C'est une technique d'estimation de l'épaisseur et de la rugosité d'un revêtement ou d'une couche mince. La mesure s'effectue en contact direct avec l'échantillon engendrant la rayure de la surface de l'échantillon à l'échelle nanométrique.

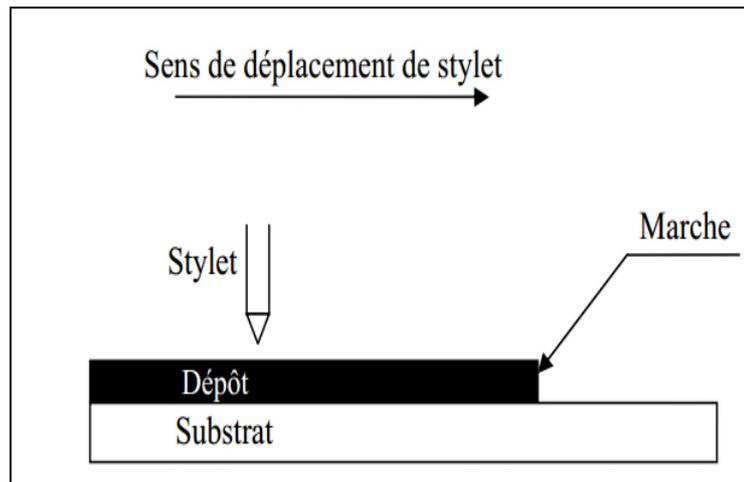


Fig. II. 8. Principe de mesure de l'épaisseur par un profilométrie

II.5.1.Principe de fonctionnement

Un stylet avec une pointe diamantée très sensible parcourt la surface de l'échantillon suivant une direction horizontale. La différence de marche de la surface du dépôt est directement traduite par un saut vertical du stylet (Figure. II.8). Ce saut est converti en courant électrique puis en un signal numérique. On obtient alors un graphe de la variation verticale du stylet en fonction de la distance parcourue.

Résultats
et
discussion

L'objet de ce chapitre est de présenter les résultats obtenus dans ce travail concernant l'élaboration et la caractérisation des couches minces de ZnSe déposées par bain chimique. Nous discutons l'effet des paramètres de dépôt qui ont été envisagés pour optimiser ces couches.

Nous allons partager ce chapitre par quatre différentes études :

Étape A : effet de variation de la composition de dopant.

Étape B : effet de variation du temps dépôt.

Étape C : effet de variation de pH de la solution.

Étape D : effet de variation de la température de dépôt.

A. Influence de la composition sur les propriétés optiques des couches minces de ZnSe :

Pour étudier l'influence du dopage sur les propriétés optiques de ZnSe, plusieurs solutions ont été préparées avec différentes compositions ($X=0-10\%$) pour ZnSe : Fe. Les dépôts ont été élaborés à température 60°C , pendant 60 min et $\text{pH}=6$.

1. Diffraction des rayons X (DRX)

L'identification des pics présents sur les diffractogrammes obtenus a été réalisée par comparaison avec les Fiche ICDD N° 00-005-0522.

La figure III.1 présente les spectres de diffraction ZnSe : Fe ($x=0$ et 8%) qui effectués à 60°C , $\text{pH}=6$ pendant 1h ont montré que les différentes compositions sont pratiquement amorphes, mais le pic indices (111) et qui appartient entre 28°C et 29°C en 2θ appartient à la phase blende de ZnSe.

Les paramètres de la maille ont été calculés à partir de la formule

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

Le tableau III.1. Résumé les valeurs obtenues

Tableau III.1. Les valeurs de l'angle de diffraction de RX, paramètre de maille et la distance inter réticulaire

	2θ	X (%)	Hkl	a	d
1h	28,05	0	(111)	5,503	3,177
60°C	29.05	8		5,316	3,069

Le paramètre de la maille diminué légèrement. Ceci était prévisible puisque le rayon de l'ion Fe^{2+} (0,78) est supérieur à celui de Zn^{2+} (0,74) en coordination 6.

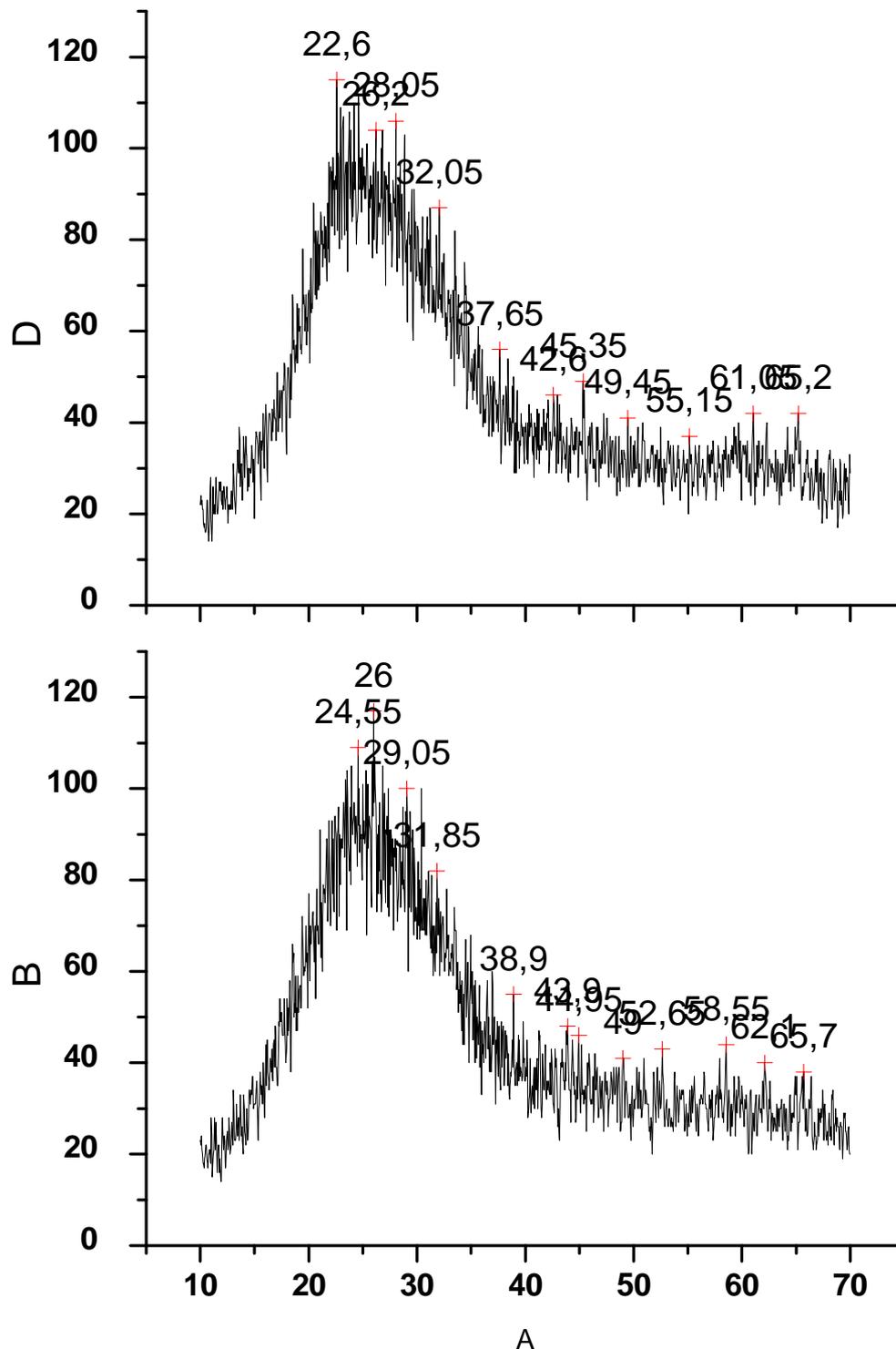


Figure III.1. Diffractogrammes des couches minces ZnSe : Fe élaborées par CBD à 1H, 60°C

2. Spectroscopie UV-Visible :

Cette méthode permet d'accéder à certaines caractéristiques optiques comme la transmittance, l'énergie du gap, le seuil d'absorption, l'indice de réfraction et l'épaisseur d'un matériau analysé.

Les mesures d'absorptions optiques ont été effectuées sur le nano composite de ZnSe et de ZnSe: Fe préparé sous forme des couches minces sur un substrat de verre. Nous avons utilisé un spectrophotomètre UV-visible de marque SCHUMADZU UV 1800 PC à double faisceau dont la gamme spectrale s'étend de 190 nm (U.V) à 1900 nm (proche IR)

La figure. III. 2. Donne les courbes de la transmittance en fonction de la longueur d'onde pour ZnSe: Fe à $T=60^{\circ}\text{C}$ et $\text{pH}=6$ pendant 60 minute. Les courbes en insert donnent l'absorbance en fonction de l'énergie de gap.

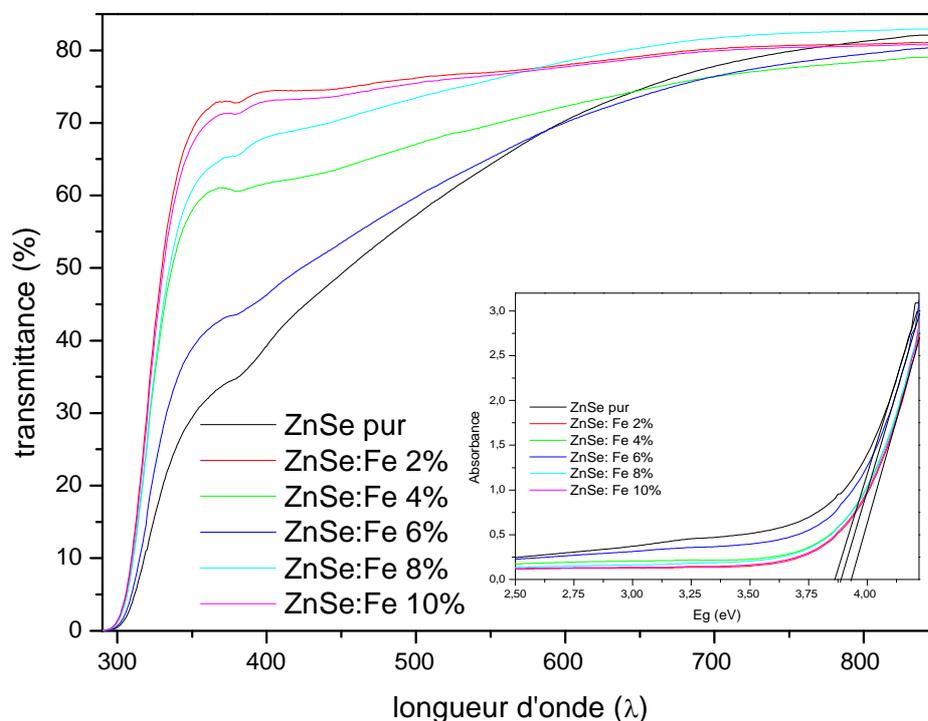


Fig. III. 2. Spectre de transmittance en fonction de la longueur d'onde ainsi que le gap optique en fonction de ZnSe: Fe déposé à 60°C et $\text{pH}=6$

L'allure générale des spectres est semblable. L'augmentation rapide de la transmittance entre 300 et 350 nm, nous indique que le cristal n'a pas beaucoup de défaut et que le dépôt est de bonne qualité. On peut distinguer deux domaines de transmission selon la longueur d'onde :

- ✓ Un domaine caractérisé par une forte absorption du rayonnement lumineux par la couche, elle correspond à l'absorption fondamentale entre 300 et 450 nm, elle est due à la transition électronique inter bande.
- ✓ Un domaine de forte transparence situé entre 450 et 800 nm (domaine visible) avec une transmittance variant entre 50 et 83%, et une totale absence des franges d'interférence.

Ces derniers sont dus aux réflexions multiples aux niveaux des interfaces film/substrat et film/air, et n'apparaissent que lorsque l'interface film/air est parfaitement lisse ; en présence de rugosité en surface, la lumière est diffusée au lieu qu'elle y soit réfléchi. Par conséquent nous concluons que la surface de nos films est rugueuse [40].

On remarque que le dopage améliore la transmittance pour la plupart des compositions. A une longueur d'onde de 600nm, on passe de 72% pour ZnSe pur à de 78% pour les compositions 2 et 10%. Donc nos couches minces ont une très bonne transparence dans le domaine du visible.

Le seuil d'absorption est visible sur les courbes sous forme d'épaulement. Dans la littérature, le seuil d'absorption de ZnSe massif est donné à 459,26 nm [31]. La valeur trouvée pour notre échantillon ZnSe est de 323,68 nm. De plus, on observe une diminution du seuil de ZnSe pur à ZnSe: Fe 10%. Ce déplacement vers les faibles longueurs d'ondes appelé blue shift est dû à l'effet de confinement quantique dont la cause est la diminution de la taille des particules [47].

La largeur de la bande interdite de chacune des couches a été déterminée par extrapolation à 0 de la partie linéaire de la courbe $A = f(E_g)$. On remarque que le gap augmente avec la composition pour le système ZnSe: Fe. En effet, E_g passe de 3,83 eV pour ZnSe pur à 3,93 eV pour les compositions 2% et 10%. Ces valeurs sont importantes par rapport à celle de ZnSe massif (2,7 eV) [31]. Cette augmentation du gap est due à la diminution de la taille des particules.

Le tableau III. 2. Résume les valeurs de la transmittance (T), de la longueur d'onde d'absorption et de gap (E_g) pour ZnSe: Fe

Tableau. III. 2. Les valeurs des Transmittances à $\lambda=600\text{nm}$, de la longueur d'onde d'absorption et de l'énergie de gap des différentes compositions pour ZnSe : Fe.

Composition	T(%) à $\lambda=600\text{nm}$	Le seuil d'absorbance	Eg (eV)
0%	72	323,68	3,83
2%	78	315,68	3,93
4%	73	317,05	3,91
6%	71	318,93	3,89
8%	75	317,05	3,91
10%	78	315,92	3,93

A partir de la relation de Hervé et Vandamme, nous avons calculé l'indice de réfraction [46]:

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

Avec : A=13,6 eV et B=3,4 eV

3. Profilométrie :

Cette méthode nous permet de déterminer l'épaisseur (d) des couches minces de ZnSe: Fe.

Le coefficient d'absorption (α) est calculé avec la relation suivante :

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left(\frac{100}{T(\%)} \right), \text{ T représente la transmittance maximale à } \lambda=600\text{nm}.$$

Le tableau III. 2. Résume les valeurs de l'épaisseur, du coefficient d'absorption et l'indice de réfraction en fonction de la composition, pour ZnSe: Fe à pH=6 et à température égal 60°C pendant 60 minutes.

La diminution de l'épaisseur des couches minces en fonction de la composition est expliquée par la diminution de la taille de particule. Le coefficient d'absorption α augment avec l'augmentation de la transparence. Ces résultats sont cohérents avec les valeurs de gap obtenues.

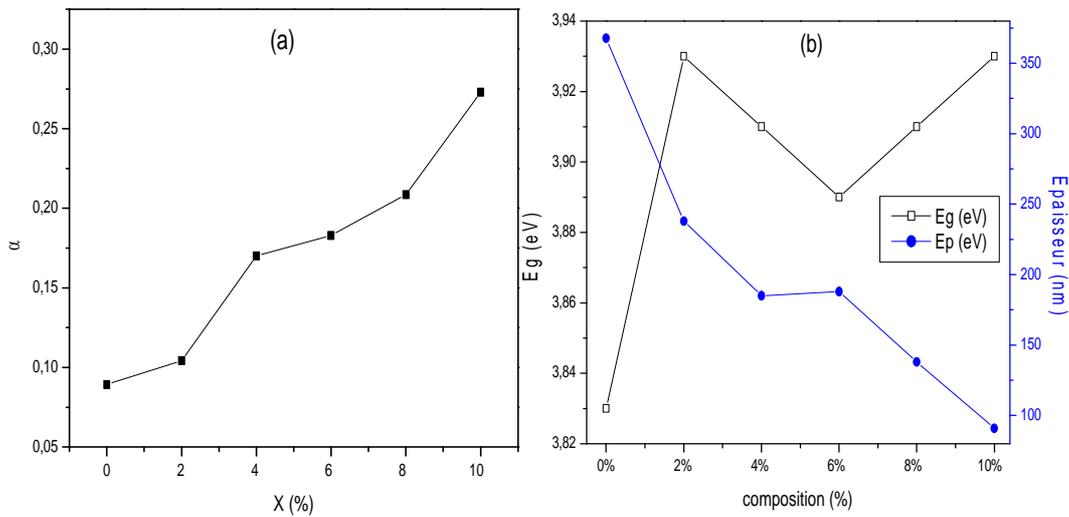


Fig. III. 3. la variation du coefficient d’absorption, de l’épaisseur et de l’énergie de gap et en fonction de la composition.

Tableau. III. 3. Les valeurs de l’épaisseur, du coefficient d’absorption et l’indice de réfraction, pour ZnSe: Fe à pH=6 et à température égal 60°C pendant 60 minutes.

Composition	Épaisseur (nm)	α (nm ⁻¹)	Indice de réfraction (n)
0%	367,8	0,00893	2,1303
2%	238	0,01043	2,1077
4%	185	0,01701	2,1122
6%	188	0,01829	2,1258
8%	138	0,02085	2,1122
10%	91	0,0273	2,1077

4. Analyse Infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) :

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

La figure. III. 4. Représente les spectres FT-IR des films nanocomposites de ZnSe: Fe déposées à pH=6 pendant 60min à 60°C. et l’analyse de groupement fonctionnel se trouve sur le tableau. III. 4.

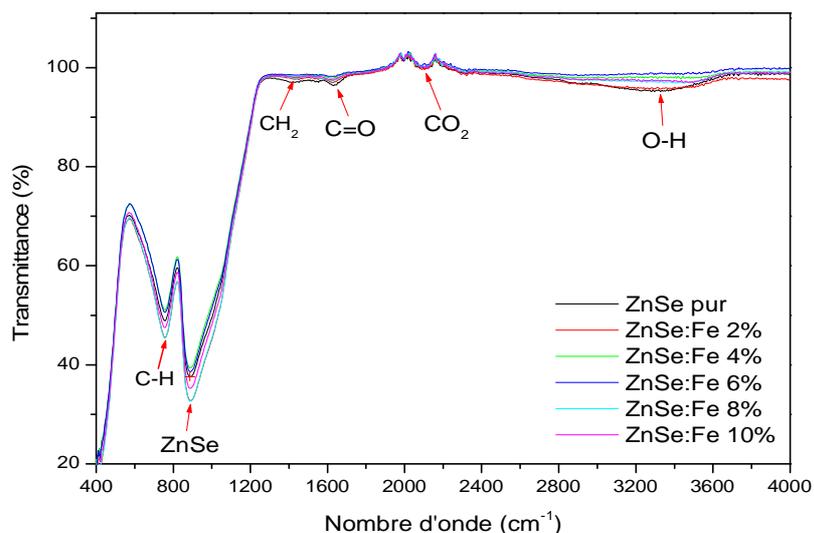


Fig. III. 4. Spectres IR de ZnSe: Fe avec à pH=6 et à 60°C de différente composition de 0 à 10%.

Les bandes de vibrations attribuées à C-H, C-H₂, C=O et C-O₂, apparaissent respectivement à 759, 1442, 1651, 2091 cm⁻¹. La bande d'élongation de ZnSe apparait à 888 cm⁻¹. Les spectres de ZnSe pur et ZnSe: Fe (2%) montrent une bande large et peu intense à 3347 cm⁻¹, qui correspond à la bande de vibration O-H. Ce groupement est dû à l'humidité absorbée à la surface des couches minces.

Tableau. III. 4. Identification des fréquences de vibration du film ZnSe.

N° pics	Nombre D'onde (cm ⁻¹)	Attribution
1	759	C-H [48].
2	888	ZnSe [49].
3	1442	C-H ₂ [50].
4	1651	C=O [48].
5	2091	C-O ₂ [51].
6	3347	O-H de H ₂ O [48.51].

5. Spectre d'émission (PL) de film mince de nano composite le ZnSe

La figure III. 5. Montre l'étude de photoluminescence de ZnSe: Fe déposées à pH=6 pendant 60min à 60°C. Dans la littérature, La première émission est attribuée à la transition entre la bande de valence et la bande de conduction de ZnSe massif, Appelée near-band edge emission (NBE). Les autres bandes d'émissions correspondent à la présence de différents défauts dans le ZnSe [52,53].

Le pic qui apparait à 460 nm (2,7eV) est attribué au gap de ZnSe massif. Le deuxième est attribué aux défauts existant au sien de la maille. Ces défauts sont de type Frankel et Schottky. Ils sont dus à des lacunes de zinc V_{Zn} ou de sélénium V_{Se} . Les défauts de Frenkel sont des ions de zinc ou sélénium en insertion (I_{Zn} ou I_{Se}).

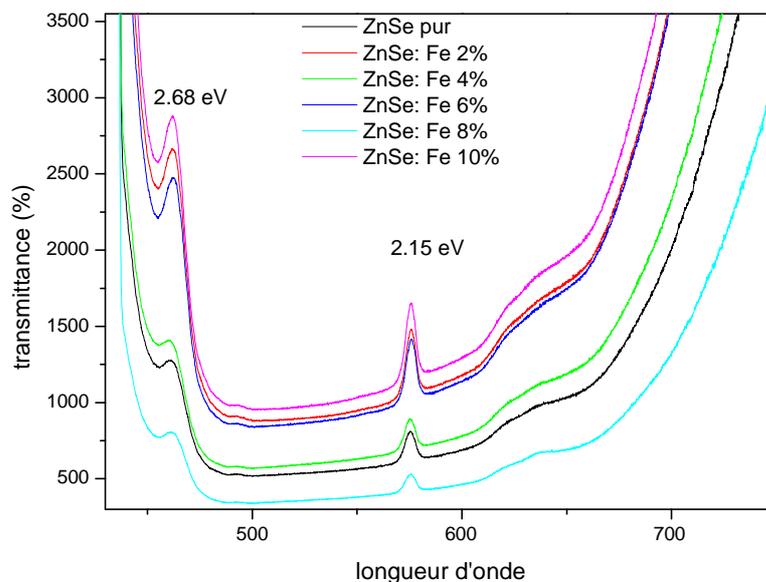


Fig. III. 5. spectre de photoluminescence de film mince du nano composite de ZnSe.

B. Influence de température sur les propriétés optiques des couches minces de ZnSe

1. Spectroscopie UV-Visible

Dans le but d'étudier l'influence de la température sur les propriétés optique, plusieurs solutions ont été préparées pour ZnSe pur et ZnSe: Fe (2%). Les dépôts ont été élaborés à des températures 60, 70,80°C, pendant 1h, à pH=6.

Las figures.III. 6. Donnent les courbes de la transmittance en fonction de la longueur d'onde et de l'absorbance en fonction de l'énergie de gap de pour ZnSe pur (a) et ZnSe : Fe (2%) (b) à des températures 60, 70, 80°C.

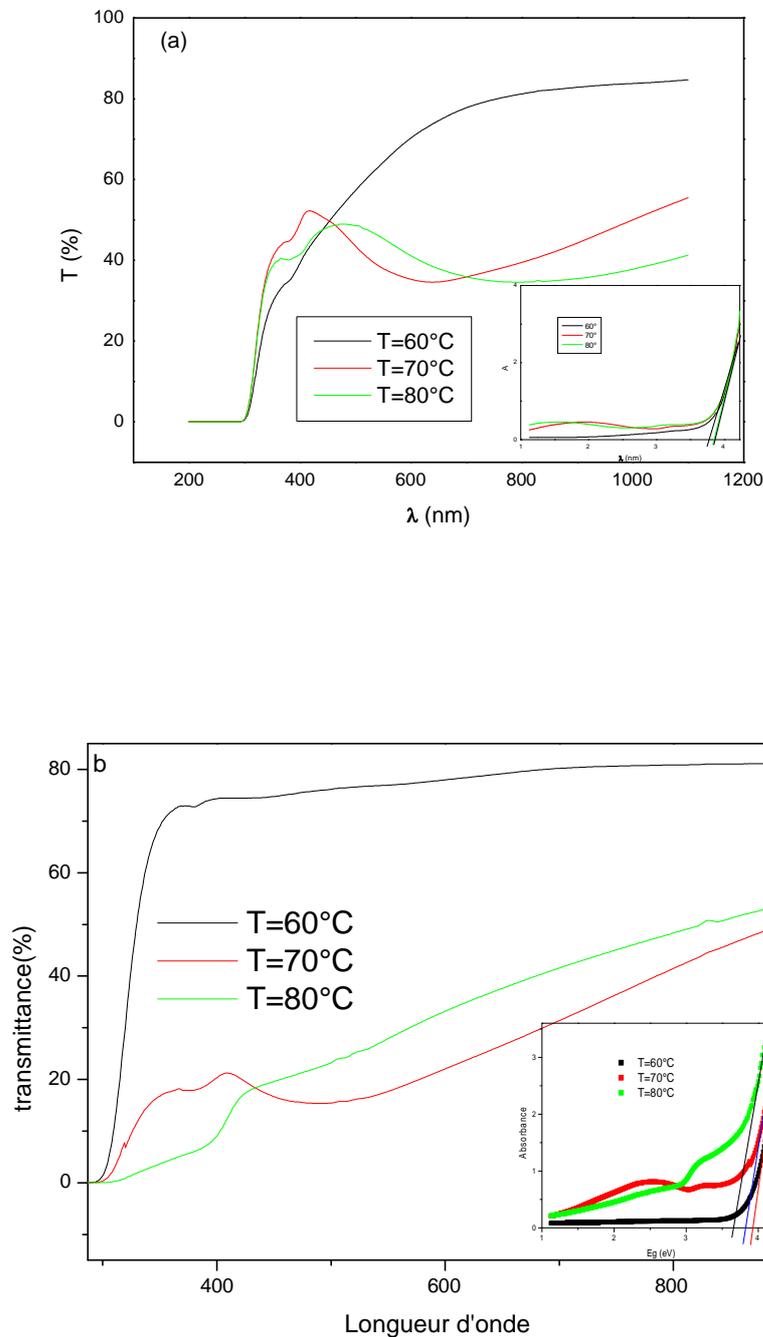


Fig. III. 6. Spectre de transmittance en fonction de la longueur d'onde ainsi que l'absorbance en fonction de gap optique pour : a. ZnSe pur ; b. ZnSe : Fe 2% à différentes températures.

D'après les spectres obtenus, l'effet de la température est plus important pour ZnSe : Fe. En effet, on remarque une diminution importante de la transmittance avec l'augmentation de la température. Par contre pour le ZnSe pur, la transmittance atteint 50% à 400 nm pour les trois températures étudiées. La transmittance continue d'augmenter et atteint son maximum (80%) à 800 nm, pour la couche mince élaborée à 60°C.

Ces résultats sont cohérents, l'augmentation de la température de dépôt fait augmenter la taille des particules, par conséquent la transmittance va diminuer ainsi que l'énergie du gap. Les tableaux III. 5. Résumant les valeurs de la transmittance et du gap pour ZnSe(a) et pour ZnSe: Fe 2%(b) à différentes températures (60, 70, 80°C).

La forte diminution du gap pour ZnSe : Fe peut être attribuée à l'effet combiné de la température et à l'augmentation du caractère métallique de la liaison ZnSe-Fe.

Tableau. III. 5.a. Les valeurs des Transmittance et l'énergie de gap Pour ZnSe pur à pH=6, pendant une heure à différentes températures 60, 70, 80°C.

T (°C)	T (%) à $\lambda = 600\text{nm}$	Eg (eV)
60	70	3,86
70	41,17	3,84
80	35	3,83

Tableau. III. 5.b. Les valeurs des Transmittance et l'énergie de gap Pour ZnSe: Fe 2% à pH=6, pendant une heure à différentes températures 60, 70, 80°C

T (°C)	T (%) à $\lambda = 600\text{nm}$	Eg (eV)
60	78	3,89
70	33	3,78
80	22	3,51

c. Influence de temps sur les propriétés des couches minces de ZnSe :**1. Spectroscopie UV-Visible :**

Afin de suivre l'évolution de la transmission des couches minces élaborées avec le temps de dépôt, nous avons réalisé des dépôts à 60°C avec un pH=6 pendant différents temps de pose 30, 60, 90 minute. Cette évolution est représentée par l'ensemble des spectres de la figure.

III.7.

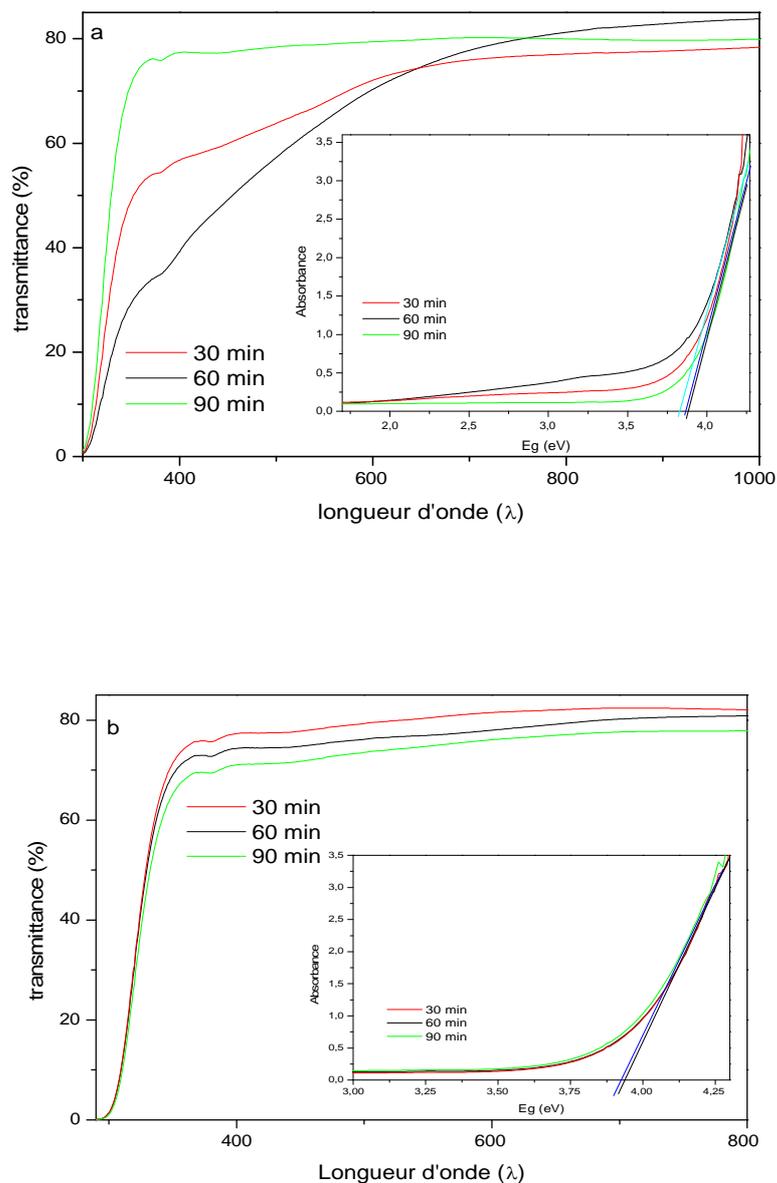


Fig. III. 7. Spectre de transmittance en fonction de la longueur d'onde ainsi que l'absorbance en fonction de gap optique pour : a. ZnSe pur ; b. ZnSe : Fe 2% à 30, 60 et 90min

Les courbes (figure III. 7) ont même allure que celles obtenues précédemment.

L'augmentation brusque entre 300 et 350 nm sont caractéristiques d'un bon dépôt. En général le temps améliore la qualité des dépôts. Pour ZnSe: Fe 2%, la transmittance atteint son maximum après 30 min de dépôt, puis diminue légèrement.

Les tableaux III. 6. Résumant les valeurs de transmittance, du gap pour : ZnSe pur (a) et pour ZnSe: Fe 2%(b).

Tableau. III. 6.a : les valeurs des Transmittance et l'énergie de gap Pour ZnSe pur à pH=6 et 60°C pendant 30, 60, 90 minute.

Temps (min)	T (%) à $\lambda=600\text{nm}$	Eg (eV)
30	70	3,87
60	72	3,83
90	79	3,89

Tableau. III. 6.b : les valeurs des Transmittance et l'énergie de gap Pour ZnSe : Fe 2% à pH=6 et 60°C pendant 30, 60, 90 minute.

Temps (min)	T (%) à $\lambda=600\text{nm}$	Eg (eV)
30	81	3,93
60	78	3,93
90	76	3,91

D. Influence du pH sur les propriétés des couches minces de ZnSe

1. Spectroscopie UV-Visible

Pour étudier l'influence de la variation du pH sur la transmittance des couches minces de ZnSe, on a fait des dépôts à 3 pH différents (pH=5,5 ; 6 et 6,5) déposés pendant 60 min à 60°C. Cette variation de pH a été effectuée sur les compositions qui ont donné les meilleurs transmittance: 0% et 2% de Fe. On présente ci-dessous (figure III.8) les courbes de transmittance en fonction de la longueur d'onde.

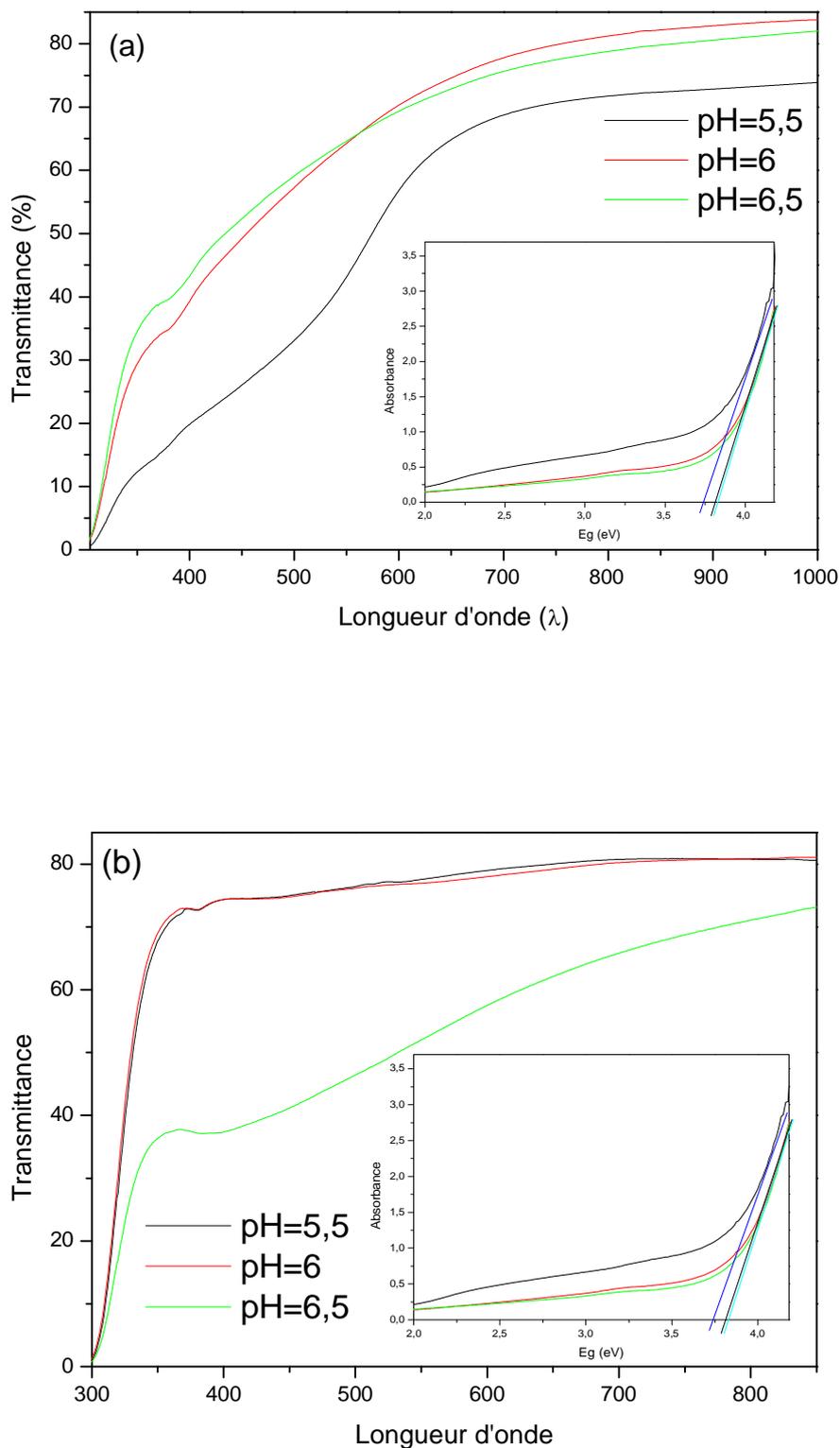


Fig.III. 8. Spectres de transmittance en fonction de la longueur d'onde de ZnSe : Fe déposée à 60°C pendant 1h (a) 0% et 2% (b) de différent pH.

Les meilleures valeurs de transmittance sont obtenues à pH=6. Elle atteint une valeur maximale de 81,50 % et 79,82 (0% et 2%) respectivement. Les tableaux 7(a. b) résument les résultats obtenus. Le gap diminue avec l'augmentation de pH pour ZnSe pur, ceci peut être dû à une augmentation de la taille des particules et à une agglomération plus importante des particules [53].

Tableau III. 7 .a : les valeurs des Transmittance et l'énergie de gap Pour ZnSe : Fe 0% à pH=5,5 ; 6 et 6,5 et 60°C pendant 60min

pH	T (%) à $\lambda=600\text{nm}$	Eg (eV)
5,5	57,66	3,6
6	70,77	3,78
6,5	69,31	3,74

Tableau III. 7 .b : les valeurs des Transmittance et l'énergie de gap Pour ZnSe : Fe 2% à pH= 5,5 ; 6 et 6,5 et 60°C pendant 60min.

pH	T (%) à $\lambda=600\text{ nm}$	Eg (eV)
5,5	78,91	3,87
6	77,76	3,88
6,5	57,83	3,84

Conclusion

Conclusion générale

Dans ce travail, on a élaboré et caractérisé des couches minces de Séléniure de Zinc dopé par le Fer, en faisant appel à la technique de déposition par bain chimique CBD (Chemical Bath Deposition). Un choix justifié par sa simplicité et sa facilité de mise en œuvre.

Les couches minces de ZnSe ont été préparées en faisant varier le taux de Fe de 0 à 10% . Dans l'objectif d'optimiser les paramètres d'élaboration, nous avons procédé à l'étude de l'influence du pH (5,5 ;6 et 6,5), de la température (60, 70,80°C) et du temps de dépôt (30, 60, 90min) et cela en afin d'améliorer la qualité des couches.

La caractérisation des échantillons a été effectuée par la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie UV-visible afin de déterminer la transmittance, l'épaisseur du film, le seuil d'absorption optique, la largeur de la bande interdite, le coefficient d'absorption, l'indice de réfraction. L'analyse par spectroscopie Infrarouge nous a permis de déterminer les groupements présents dans les différents composés. Nous avons utilisé la photoluminescence pour étudier les propriétés de luminescence des échantillons préparés. La profilométrie a été utilisée pour déterminer l'épaisseur des couches minces.

Les résultats de la caractérisation des couches minces par DRX sur les couches minces a montré que toutes les phases sont pratiquement amorphes. la spectroscopie UV-visible nous a permis de constater que le cristal ne présente pas beaucoup de défauts et que le dépôt est de bonne qualité. Les films présentent un bonne transmittance optique comprise entre 72% pour ZnSe pur et 78% pour 2% et 10%, PH= 6 et T= 60°C dans le visible. Et les valeurs de gap calculées sont comprises entre 3,83 eV pour ZnSe pur et 3,93 eV pour ZnSe : Fe pour les compositions 2% et 10%.

L'analyse par la profilométrie montre que l'épaisseur et l'indice de réfraction diminuent avec l'augmentation de pourcentage de dopant. D'autre part, le coefficient d'absorption augmente avec l'augmentation de la composition de dope.

L'analyse par spectroscopie infrarouge des échantillons élaborés confirme la présence de ZnSe par l'apparition de la bande d'élongation de la liaison Zn-Se à 888 cm^{-1} .

Le spectre d'émission (PL) montre deux bandes de transition. La première émission est attribuée à la transition entre la bande de valence et la bande de conduction de ZnSe massif ($E_g=2.7 \text{ eV}$). Et les autres bandes d'émissions correspondent à la présence de différents défauts dans le ZnSe.

Conclusion générale

Notre travail a montré que les solutions solides ZnSe-Fe élaborées par CBD ont de bonnes propriétés optiques. Le gap optique augmente par rapport à celui de ZnSe massif. Ces compositions trouveront donc leurs applications dans les procédés d'optique comme les cellules solaires ou la fabrication des LED (Diode électro luminecentes).

Bibliographies

- [1] D.L.D.Elodie, Synthèse et Fonctionnalisation des nanoparticules d'or pour des applications en optique. Perspective en photocatalyse, thèse L'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD LYON 1(2010).
- [2] F. Gode, C. Gümüs, M. Zor, journal of crystal growth 299(2007) 136-141.
- [3] B. Steitz, Y. Axmann, H. Hofmann, Petri- Frint, jour of luminescence 128(2008) 92-98.
- [4] ZHOU Limei, XUE Yuzhi, LI Jianfeng, Journal of Environmental Sciences Supplement (2009) S76–S79.
- [5]. Ivashchenko a,n, I.P.Buryk a, A.S.Opanasyuk b, D.Namc, H.Cheong c, Ja.G. Vaziev b, V.V.Biby, Materials Science in Semiconductor Processing 36(2015) 13–19.
- [6] Dong Zhu n, WeiLi n, Hong-MeiWen,ShengYu,Zhao-YiMiao,AnKang,AihuaZhang, Biosensors andBioelectronics74(2015)1053–1060.
- [7] abdelhafid souici, etude des proprietes optiques et structurales de nanoparticules de ZnS et PbS induites par radiolyse, université mentouri-constantine(2009).
- [8] Qi Zhang, huiqiao Li,Ying Ma,Tianyou Zhai. ZnSe nanostructures: Synthesis, properties and applications. Progress in Materials Science (2016)472-535.
- [9] M. Arslan, A. Maqsood , A. Mahmood , A. Iqbal, journal Materials Science in Semiconductor Processing 16 (2013) 1797–1803.
- [10] R.Corriu, N.T.Anh. Chimie Moléculaire .Sol-gel Et Nanomatériau, Ed Ecole Polytechnique (2011)
- [11] S .Etienne, D. Laurent, E. Gaudry, P. Lagrange, J. Ledieu, Steinmetz, Les Matériaux de A à Z, ed dunod (2008)
- [12] P.A .Luque, M.A. Quevedo-Lopez, A. Olivas, Matériels Lettres 106(2013)49-51
- [13] L. Sujata Devi, K .Nomita Devi, B. Indrajit Sharma, H. Nandakumar Sarma , Journal of Applied Physics Volume 6 ,issue 2 .(2014)PP 06-14
- [14] H.Lekiket , « ELABORATION ET CARACTERISATION DES FILMS ZnS PAR BAIN CHIMIQUE »Thèse Doctorat en Science des Matériaux université Frères Mentouri Constantine (2016).

- [15] Audrey Chapelle. « Elaboration et caractérisation de films minces nanocomposites obtenus par pulvérisation cathodique radiofréquence en vue de leur application dans le domaine des capteurs de CO₂ ». Doctorat de L'université de Toulouse (2012).
- [16] N. Benchihib, « Diagnostic d'un Plasma de Procédé de Couches Minces par Pulvérisation Cathodique », Thèse Doctorat en Science des Physique Université Frères MENTOURI CONSTANTINE (2015).
- [17] S.Abed, « Élaboration et Caractérisation de Couches minces d'Oxyde de Zinc Obtenues par Spray Pyrolyse » Thèse de Magister en Physique de Science des Matériaux (2006).
- [18] M. Paul, « Laser et Applications », Laboratoire Traitement du Signal et Instrumentation. Université Jean Monnet Saint- Étienne. Equipe de Recherche (2003)
- [19] O. Jean – Christophe, « OPTIMISATION DU DEPOT PAR ABLATION LASER DE FILMS MINCES D'ALUMINE ET DE CARBONE TETRAEDRIQUE AMORPHE PUR ET DOPE ; PROPRIETES DES COUCHES ET INTEGRATION DANS LA FABRICATION DE COMPOSANTS MEMS RF », Thèse Doctorat DE L'UNIVERSITÉ DE LIMOGES (2003)
- [20] M.Edderiet, « L'Ultra-Vide pour L'Epitaxie par Jets Moléculaires », Institut des NanoSciences de Paris (INSP) Université Pierre et Marie Curie & CNRS.
- [21] A. Mennad, « Les techniques de dépôt de couches minces et leurs applications », Centre de Développement des Energies Renouvelables, CDER 42004, Tipaza, Algeria. (2015).
- [22] Lyacine ALOUI. « DEPOT CHIMIQUE EN PHASE VAPEUR D'Al, Cu ET Fe EN VUE D'ELABORATION DE FILMS COMPOSES DE PHASES INTERMETALLIQUES ». Doctorat de L'université de Toulouse. (2012)
- [23] Romain BACHELET, « Couches minces d'oxydes élaborées par voie sol-gel, épitaxiées et nanostructurées par traitements thermiques post-dépôt », Thèse de doctorat, Université de Limoge(2006).
- [24] R. CORRIU, N.TRONG ANH. livre « CHIMIE MOLECULAIRE SOL-GEL ET NANOMATERIAUX».

- [25] Marie BUFFIERE, « Synthèse et caractérisation de couches minces de Zn(O,S) pour application au sein des cellules solaires à base de Cu(In,Ga)Se₂ ». Thèse de doctorat, Université de Nantes (2011).
- [26] Dr. AH. SOUICI. « Physique des Semi-conducteurs ». Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux et Catalyse. Faculté des Sciences Exactes Université de Bejaia, Algérie (2014)
- [27] Alain. Chovet, Pasal. Masson, « Physique des Semi-conducteurs ». Ecole Polytechnique, université de Marseille. Département Micro-électronique et Télécommunication. (2005)
- [28] R.BENBRAHIM – ESTF, « THEORIE GENERALE SIMPLIFIEE DES SEMI-CONDUCTEURS».
- [29] Mme KHEDIM SIHAM ep.BOUAYED. « ASPECT DE MODELISATION DES PROPRIETES PHYSIQUES DES ALLIAGES SEMICONDUCTEURS II-VI A APPLICATION PHOTOVOLTAIQUE ». Thèse Docteur de l'Université de Tlemcen.
- [30] Alain. Chovet, Pasal. Masson, « Cours de Physique des Semi-conducteurs », École Polytechnique, Université de Marseille. Département Micro-électronique et Télécommunication.
- [31] CHARLES Kittel, « physique de l'état solide », 2^{ème} cycle, école d'ingénieurs à paris, 7^{ème} édition DUNOD (1998).
- [32] N.A.OKREKE, A.J.EKPUNOBI, « ZnSe buffer layer deposition for solar cell application », Journal of Non-Oxide Glasses (2011) p 31-36.
- [33] B.WISSAM, « Etude des Propriétés Optoélectroniques et Magnétiques des Composés ZnX/CdX Dopés par des Métaux de Transition ». Thèse Docteur de l'Université ABDELHAMID IBN BADIS de MOSTAGANEM(2014).
- [34] j.julien, « Emission infrarouge sous champ électrique dans le cristal de ZnSe dopé au chrome » thèse Docteur de l'Ecole Polytechnique Spécialité Physique (2009).
- [35] B,AICHA, « Etude des propriétés optiques linéaires des nanocristaux de ZnSe et CdTe dispersés dans la matrice cristalline de KH₂PO₄ » thèse en Magister en PHYSIQUE (2004).
- [36] JIN ZHONG ZHONG, livre « OPTICAL PROPERTIES AND SPECTROSCOPY OF NANMATERIALS » University of California, Santa cruz USA.

- [37] M.ALI AKSAS « ELABORATION DES NANOCRISTAUX SEMICONDUCTEUR ET ETUDE DE LEURS PROPRIETES STRUCTURALES ET OPTIQUE ». Thèse Docteur de l'Université de Bejaia(2011).
- [38]D.Lincot, R.Orteza-Borges, Journal of the electrochemical society 139 (1992) 1880
- [39]Ranzhai , Shubowang, Haiyanxu, Haowang, Materials letters 59(2005)1497-1501
- [40]H.SANA, «Elaboration et caractérisation des couches minces de sulfure de cadmium (CdS) préparées par bain chimique (CBD)», Thèse MAGISTER EN PHYSIQUE, UNIVERSITE MENTOURI-CONSTANTINE (2009).
- [41]B.Siham, « Elaboration et caractérisation de couches minces CdS par bain chimique CBD pour application photovoltaïque», Thèse de doctorat LMD en physique, Université des Sciences et de la Technologie d'Oran(2015).
- [42]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.
- [43] Aixiang Wei, Xianghui Zhao, Jun Liu, Yu Zhao, «Investigation on the structure and optical properties of chemically deposited ZnSe nanocrystalline thin films», journal homepage Physica B 410 (2013) 120–125.
- [44] K. Kenza, «Élaboration et caractérisations physicochimique des couches minces de sulfure d'étain par spray ultrasonique : Effet des sources d'étain», Thèse Magister en physique, Université Mohamed Khider-Biskra (2013).
- [45] P. HERVB. 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
- [46] A.HADJADJ, « Synthèse de nanoparticules de ZnS et études de leurs propriétés structurales et optiques », Thèse magister en physique, UNIVERSITE MENTOURI CONSTANTINE 1 (2014).
- [47] Lei Wang, Lixin Cao, Ge Su, Wei Liu, Chenghui Xia, Huajian Zhou, « Preparation and characterization of water-soluble ZnSe:Cu/ZnS core/shell quantum dots », Applied Surface Science 280 (2013) 673–678

Kanta Yadav, Neena Jaggi, « Effect of Ag doping on structural and optical properties of ZnSe nanophosphors » *Materials Science in Semiconductor Processing* 30 (2015) 376–380

[48] Taj Muhammad Khan. Tayyaba BiBi « Compatibility and optoelectronic of ZnSe nano crystalline thin film » *Chin. Phys. B* Vol. 21, No. 9 (2012) 097303

[49] Hao Zhang. Yuan Fang « Temperature dependent photoluminescence of surfactant assisted electrochemically synthesized ZnSe nanostructures », *Journal of Alloys and Compounds* 781 (2019) 201e208

[50] Guichun Mo, Xinxin He, Chunqin Zhou, Dongmei Ya, Jinsu Feng, Chunhe Yu, Biyang Deng, « Sensitive detection of hydroquinone based on electrochemiluminescence energy transfer between the excited ZnSe quantum dots and benzoquinone », *Sensors and Actuators B* 266 (2018) 784–792

[51] Rongqiao Chen. Chune Guo. Wubo Chu, « ATR-FTIR study of Bacillus sp. and Escherichia coli settlements on the bare and Al₂O₃ coated ZnSe internal reflection element », *Chinese Chemical Letters* 30 (2019) 115–119.

[52] Hao Zhang. Yuan Fang « Temperature dependent photoluminescence of surfactant assisted electrochemically synthesized ZnSe nanostructures » *Journal of Alloys and Compounds* 781 (2019) 201e208

[53] 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

[54] Hongyi Qin, Wenping Jian, Yinan Zhang, Taesung Kim, Zhenhua Jiang, Dong Jiang, Dahui Sun, « A simple and novel route for the synthesis of water soluble ZnSe quantum dots using the Nano-Se as the reaction intermediate » *Materials Letters* 67 (2012) 28–31

Résumé

Dans ce travail, des nanoparticules semi-conducteurs de ZnSe ont été élaboré avec des différents taux de dopage en fer. Pour étudier l'effet de dopage sur les propriétés optiques de ZnSe. Le ZnSe-Fe a été synthétisés par la CBD (Chimical Bath Deposition).

Les résultats de la caractérisation des couches minces par la spectroscopie UV-visible nous a permis de constater que le cristal ne présente pas beaucoup de défauts et que le dépôt est de bonne qualité. Les films présentent une bonne transmittance optique. Et le gap optique augmente par rapport à celui de ZnSe massif.

Les spectres FTIR ont permis d'observer les liaisons chimiques existantes dans les solutions solides de ZnSe-Fe et confirmer la présence de ZnSe. Et la profilométrie montre que l'épaisseur et l'indice de réfraction diminuent avec l'augmentation de pourcentage de dopant. D'autre part, le coefficient d'absorption augmente avec l'augmentation du taux de dopant.

Mots-clés : nanoparticule de ZnSe, dopage en fer, CBD, gap optique, propriété optique, solution solide.