

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE



Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique

Université Djillali Liabes de Sidi Bel Abbès



THÈSE

Présentée devant l'université Djillali Liabes pour obtenir le grade de

Docteur en science

Discipline: Électronique

(Option: caractérisation des matériaux et dispositifs électroniques)

Par

M^{elle} Halima BENATTOU

Élaboration et caractérisations structurale et électrique par la spectroscopie d'impédance des composés $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_x(\text{ZnS})_{(1-x)}$ et $(\text{ZnO})_x(\text{CdO})_{(1-x)}$

Soutenue le 13/03/2018

devant le jury

Présidente : A. Bouzidi

Pr. Université de Sidi Bel Abbès

Encadreur : N. Benramdane.

Pr. Université de Sidi Bel Abbès.

Examineur : B. Lasri

Pr. Université de Saida

Examineur : M. Sahnoun

Pr. Université de Mascara

Année Universitaire: 2017/2018

A la mémoire de ma chère Mère qui m'a quitté en 2015

A la santé de mon père

A tous ceux qui j'aime et qui

me sont chers

REMERCIEMENTS

Cette étude a été effectuée au Laboratoire Elaboration et Caractérisation des Matériaux (LECM), sous la direction de Monsieur N. Benramdane, professeur à l'université de Sidi Bel Abbès qui a suivi ce travail. Je suis heureuse de lui témoigner ici ma reconnaissance pour l'efficacité et la bienveillance avec laquelle il a constamment guidé et encouragé mon travail. Je tiens à dire que je suis très marqué par ses qualités professionnelles et humaines. Qu'il trouve ici, l'expression de ma profonde gratitude.

Je tiens à remercier Mademoiselle A. Bouzidi, professeur à l'université de Sidi Bel Abbès, qui n'a cessé de m'encourager, Je la remercie encore pour son aide et ses conseils et pour m'avoir fait l'honneur de bien vouloir être la présidente de mon jury.

Je remercie également Monsieur B. Lasri, professeur à l'université de Saida, et Monsieur M. Sahnoun pour avoir accepté de faire partie du jury.

J'exprime mes remerciements aux : Messieurs M. Medles et Z. Kebbab, Madame H. Tabet, Monsieur K. Sahraoui, Hassna et Nadjat et la femme de ménage de notre labo Kheira et Zeineb Amara et Fathi, sans oublier mes chères copines Faddia, Sabrina, Lamia, Houda. Que tous mes professeurs et mes collègues membres du laboratoire LECM soient chaleureusement remerciés pour la fraternité l'encouragement qu'ils m'ont témoigné pendant la réalisation de ce travail.

Sommaire

Introduction générale	1
Chapitre (I): Les Propriétés de Transport Électrique dans les Semiconducteurs	
Introduction	4
I.1) Le transport électrique dans les semi-conducteurs amorphes	4
I.1.1) Model de DAVIS et MOTT	4
I.1.1.A) Conduction en courant continu (Modèle de DAVIS-MOTT)	5
a) Conduction dans les états délocalisés	5
b) Conduction par sauts dans les queues de bandes	6
c) Conduction dans les états localisés au voisinage du niveau de Fermi	6
I.1.1.B) La conduction en courant alternatif	8
I.1.2) Model CBH (Correlated Barrier Hopping)	9
I.1.3) Tunnel entre sites monovalents simples	10
I.1.4) Tunnel du petit polaron	10
I.2) La conduction dans les semiconducteurs polycristallins	11
Conclusion	11
Références bibliographiques de chapitre (I)	12
Chapitre (II): Propriétés Diélectriques et phénomène de relaxation	
Introduction	14
II.1) Permittivité complexe	14
II.2) Phénomène de polarisation	15
II.3) Mécanismes de relaxation	19
Conclusion	17
Références bibliographiques de chapitre (II)	18
Chapitre (III): Étude Bibliographique des Matériaux: ZnO, CdO, ZnS, et Bi₂S₃	
Introduction	19
III.1) Propriétés du ZnO	19
a) Structure cristalline	19
b) Propriétés optiques	21
c) Propriétés électriques	22
d) Applications de ZnO	24
III.2) Propriétés du CdO	24
a) Propriétés structurales	24
b) Propriétés optiques	26
c) Propriétés électriques	27
d) Les applications de CdO	28
III.3) Propriétés du ZnS	28
a) Structure cristalline	28
b) Propriétés optiques	29
c) Propriétés électriques	30
d) Applications de ZnS	30
III.4) Propriétés du Bi₂S₃	31
a) Structure cristalline	31
b) Propriétés optiques	31
c) Propriétés électriques	32
d) Applications de Bi₂S₃	32

Conclusion	32
Références bibliographiques du chapitre (III)	33

Chapitre(IV): Préparation des couches minces de $(\text{ZnO})_x(\text{CdO})_{(1-x)}$ et de $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_x(\text{ZnS})_{(1-x)}$

IV.1) Méthodes de préparation des couches minces	39
IV.1.1) Les méthodes physiques	40
IV.1.1.1) Evaporation thermique	40
IV.1.1.2) Ablation laser	41
IV.1.1.3) La pulvérisation ionique (Sputtering)	42
IV.1.2) Les méthodes chimiques	43
IV.1.2.A) L'épitaxie par jet moléculaire (MBE)	43
IV.1.2.B) Méthode de dépôt en phase vapeur (CVD: Chemical Vapor Deposition)	44
IV.1.2.C) Méthodes de dépôt en phase liquide	45
a) Méthode de dépôt par électrolyse	45
b) Sol gel	46
c) Méthode de dépôt par pulvérisation de liquide: (Technique spray)	46
• Principe de la méthode	46
• Description du dispositif expérimental existant dans notre laboratoire 'LECM'	47
• Les conditions de dépôt	48
• Choix du substrat de dépôt	49
• Préparation des substrats	49
• Préparation des solutions	50
IV.2) Mesure de l'épaisseur des couches minces: La méthode de pesée	51
Conclusion	52
Références bibliographiques du chapitre (IV)	53

Chapitre(V): Caractérisation structurale par la diffraction RX

Introduction	55
V.1) Les rayons X	55
V.2) Nature du rayon X	56
V.3) Information fournie par la diffraction RX sur un réseau cristallin	56
V.4) Conditions géométriques de la diffraction des rayons X (Condition de Bragg)	57
V.5) Expressions des distances inter-réticulaires utilisée	58
V.6) Détermination des propriétés structurales	59
V.6. a) Estimation de la taille des grains à partir de diffraction des rayons X	59
V.6. b) Différents types de défauts dans les matériaux	60
V.6. c) Détermination des contraintes	61
V.7) Résultats de la caractérisation structurale par diffraction des rayons X des couches minces $(\text{ZnO})_x(\text{CdO})_{(1-x)}$ ($x= 0$ à 1)	62

V.7.1) L'échantillon ZnO	62
V.7.2) L'échantillon CdO	65
V.7.3) L'échantillon $(\text{ZnO})_{(0.9)}(\text{CdO})_{(0.1)}$	67
V.7.4) L'échantillon $(\text{ZnO})_{(0.8)}(\text{CdO})_{(0.2)}$	70
V.7.5) L'échantillon $(\text{ZnO})_{(0.7)}(\text{CdO})_{(0.3)}$	72
V.7.6) L'échantillon $(\text{ZnO})_{(0.6)}(\text{CdO})_{(0.4)}$	74
V.7.7) L'échantillon $(\text{ZnO})_{(0.5)}(\text{CdO})_{(0.5)}$	76
V.7.8) L'échantillon $(\text{ZnO})_{(0.4)}(\text{CdO})_{(0.6)}$	78
V.7.9) L'échantillon $(\text{ZnO})_{(0.3)}(\text{CdO})_{(0.7)}$	80
V.7.10) L'échantillon $(\text{ZnO})_{(0.2)}(\text{CdO})_{(0.8)}$	82
V.7.11) L'échantillon $(\text{ZnO})_{(0.1)}(\text{CdO})_{(0.9)}$	84
V.7.12) Diffractogrammes des composites: $(\text{ZnO})_{(x)}(\text{CdO})_{(1-x)}$	86
V.8) Résultats de la caractérisation structurale par diffraction des rayons X des couches minces $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_x(\text{ZnS})_{(1-x)}$ ($x=0$ à 1)	91
V.8.1) L'échantillon Bi_2S_3	91
V.8.2) L'échantillon ZnS	93
V.8.3) L'échantillon $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_{(0.9)}(\text{ZnS})_{(0.1)}$	96
V.8.4) L'échantillon $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_{(0.8)}(\text{ZnS})_{(0.2)}$	99
V.8.5) L'échantillon $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_{(0.7)}(\text{ZnS})_{(0.3)}$	102
V.8.6) L'échantillon $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_{(0.6)}(\text{ZnS})_{(0.4)}$	104
V.8.7) L'échantillon $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_{(0.5)}(\text{ZnS})_{(0.5)}$	107
V.8.8) L'échantillon $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_{(0.4)}(\text{ZnS})_{(0.6)}$	110
V.8.9) L'échantillon $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_{(0.3)}(\text{ZnS})_{(0.7)}$	113
V.8.10) L'échantillon $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_{(0.2)}(\text{ZnS})_{(0.8)}$	116
V.8.11) L'échantillon $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_{(0.1)}(\text{ZnS})_{(0.9)}$	118
V.8.12) Diffractogrammes des composites $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_x(\text{ZnS})_{(1-x)}$	120
Conclusion	126
Références bibliographiques du chapitre (V)	127

**Chapitre (VI): Caractérisation Optique des couches minces des composites
 $(\text{ZnO})_x(\text{CdO})_{(1-x)}$ et $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_x(\text{ZnS})_{(1-x)}$**

Introduction	131
VI.1) Propagation des ondes électromagnétiques dans le vide	132
VI.2) Propagation des ondes électromagnétiques dans un milieu matériel	133
VI.2.1) Milieu transparent homogène et isotrope	134
VI.2.2) Milieu absorbant homogène et isotrope	134
VI.2.3) Loi de Lambert-Bouguer et le coefficient d'absorption	135
VI.2.3.a) Milieu conducteur homogène et isotrope	135
VI.3) Coefficients de réflexion et de transmission d'une couche mince	136
VI.3.1) Transmittance d'une couche mince	138
VI.4) Spectre d'absorption	139
VI.5) Les transitions optiques	140
VI.6) Règles de sélection	140
VI.7) Détermination de la largeur de la bande interdite (le gap optique)	142
VI.7.1) Détermination de la largeur de queue de bande (l'énergie d'Urbach)	142
VI.8) Dispositif de la spectrophotométrie UV-Visible	144

VI.9) Appareillage utilisé	145
VI.10) Caractérisation optique des couches minces fabriquées	145
Introduction	145
VI.10.1) Interprétation des spectres de transmittance et de réflectance des couches minces de ZnO pur	146
VI.10.2) Coefficient d'absorption et gap optique	147
VI.10.3) Détermination de la largeur de queue de bande (L'énergie d'Urbach)	149
VI.10.4) Constantes optiques (n) et (k)	150
VI.11) Caractérisation optique des couches minces de CdO	151
VI.12) Caractérisation optique des couches minces des composites $(ZnO)_x(CdO)_{(1-x)}$	155
VI.13) Caractérisation optique des couches minces de Bi_2S_3 non dopées	163
VI.14) Caractérisation optique des couches minces ZnS à l'état pur	169
VI.15) Caractérisation optique des composites $(Bi_2S_3)_x(ZnS)_{(1-x)}$	173
Conclusion du chapitre	181
Références bibliographiques du chapitre (VI)	182

**Chapitre (VII): Spectroscopie d'impédance des couches minces des composites
 $(ZnO)_x(CdO)_{(1-x)}$ et $(Bi_2S_3)_x(ZnS)_{(1-x)}$**

Introduction	186
VII.1) La spectroscopie d'impédance complexe	186
VII.2) Circuit électrique équivalent	188
VII.2.1) Circuit résistance – condensateur en série	188
VII.2.2) Circuit RC parallèle	189
VII.2.3) Circuit composé d'une résistance R_2 en série avec le circuit R_1C_1 parallèle	191
VII.2.4) Circuit composé d'un condensateur C_2 en série avec le circuit RC_1 parallèle	192
VII.3) La méthode expérimentale	193
VII.3.1) Étude en courant continu	193
VII.3.2) Étude en courant alternatif	202
VII.4) Discussion de résultats expérimentaux	203
VII.4.1) Les échantillons des composites $(ZnO)_x(CdO)_{(1-x)}$	203
VII.4.2) Les échantillons des composites $(Bi_2S_3)_x(ZnS)_{(1-x)}$	213
VII.5) Étude de la conductivité	221
VII.6) L'étude de la constante diélectrique et les pertes diélectriques: (ϵ' et ϵ'')	231
Références bibliographiques du chapitre (VII)	237
Conclusion Générale	239

Introduction Générale

L'étude et la conception de matériaux composites suscitent depuis près d'un siècle un grand intérêt dans des domaines multiples et variés de la physique moderne. Ils se réfèrent à un système de deux phases: hôte (matrice) et inclusions (particules), les inclusions sont dispersées aléatoirement dans la matrice. Cette structures hétérogènes isotropes, ou anisotropes, présentent des performances souvent bien supérieures à celles des matériaux homogènes (ceci si on parle de leurs propriétés chimiques, mécaniques, optiques, thermiques ou électriques) qui leur offrent des perspectives d'utilisation fort prometteuses. L'application des composites s'étend de l'industrie du sport à l'aérospatiale. Dans le domaine du génie électrique et depuis trois décades, l'application de l'isolation composite dans les appareillages haute tension. Aussi, les propriétés électriques des composites (métal – isolant), comportant des particules métalliques dispersées aléatoirement dans une matrice isolante, sont sujet à de nombreuses études dans le domaine de la physique du solide, soit pour des raisons théoriques, soit pour des applications industrielles [1]. Ces composites, ayant une conductivité électrique plus importante qu'on cherche à varier pour atteindre la fonction semi conductrice ou conductrice [2], sont largement répandus dans les applications du type écrans électromagnétiques pour les dispositifs électriques, pour la fabrication des composants électroniques tels que les circuits imprimés, matériaux d'interface thermique, des capsules, ou de l'élimination de la charge électrostatique en vue de leur protection [3]. Grâce à la capacité d'absorption des ondes radio, ces matériaux sont aussi utilisés pour les couvertures radar [4]; de tels composites sont utilisés dans l'industrie des capteurs de température ou piézorésistifs. En dehors du fait que les matériaux composites apportent toujours une solution plus économique à un problème, ils contribuent à améliorer sensiblement les performances du matériel électrique. On peut citer celle de la dispersion thermique et la modulation de la résistance électrique, l'augmentation de la résistance mécanique et la diminution du poids [2]. Les efforts sont également faits pour un meilleur contrôle du comportement physique de la constante diélectrique. Comme exemple, on peut citer l'oxyde de zinc (ZnO), largement répandu dans la fabrication des varistances, et qui requiert une importance commerciale considérable.

Le succès des matériaux composites provient de la possibilité d'obtenir des propriétés très diverses en fonction des caractéristiques des phases constituantes.

Les matériaux purs CdO , ZnO , Bi_2S_3 , ZnS et leurs composites: $(ZnO)_x(CdO)_{(1-x)}$ et $(Bi_2S_3)_x(ZnS)_{(1-x)}$ constituent le diélectrique en couches minces qui a retenu notre attention dans ce travail. Ceci en raison de leur réponse diélectrique dans le domaine des basse et haute fréquences (5Hz – 13MHz). La détection des propriétés de transport électrique et de polarisation, effectuée par la spectroscopie d'impédance sur ces couches minces constitue une nouvelle technique utilisée au sein de notre laboratoire *LECM (Laboratoire d'Elaboration et Caractérisation des Matériaux)*. Cette méthode présente beaucoup d'intérêt par la quantité des informations qu'elle apporte dans l'étude des propriétés diélectriques et mécanismes de relaxation des porteurs de charge dans les matériaux. L'étude permet de donner des indications sur des matériaux dans les utilisations futures.

Ce travail porte sur la fabrication des couches minces des composites de $(ZnO)_x(CdO)_{(1-x)}$ et $(Bi_2S_3)_x(ZnS)_{(1-x)}$ par la technique Spray Pyrolysis, et l'analyse des propriétés structurales, optiques et électriques des différentes phases (x allant de 0 à 1), principalement la conductivité et la permittivité diélectriques à partir de la spectroscopie d'impédance.

Le plan de ce manuscrit est composé comme suivant:

Dans le premier chapitre nous allons rappeler les mécanismes de transports électriques dans les semi conducteurs en citant les différents modèles proposés pour expliquer la structure électronique d'un semi-conducteur, on donne pour chaque modèle une écriture de la conductivité en fonction soit de la température, soit de la fréquence.

Le deuxième chapitre est consacré à la définition de la permittivité complexe: grandeur caractéristique des matériaux diélectriques, nous allons voir les différents phénomènes produits dans ces matériaux tels que la polarisation et la conduction diélectriques.

Un troisième chapitre concerne au recueil de données bibliographiques sur nos matériaux: ZnO , CdO , ZnS , et Bi_2S_3 . Ces matériaux constituent le diélectrique en couches minces qui ont retenu notre attention dans ce travail. Ceci en raison de leurs réponses optique et diélectrique dans le domaine des basse et haute fréquences (5Hz – 13MHz).

Un quatrième chapitre est consacré à décrire les différentes techniques de fabrications des couches minces à savoir la technique spray pyrolysis adoptée dans notre laboratoire LECM (Laboratoire d'Elaboration et Caractérisation des Matériaux).

Dans les chapitres 5 et 6 et successivement, on va représenter nos résultats structurales et optiques, ils seront précédés par une partie rappelant les phénomènes d'interaction de la lumière et la matière, soit des rayons X pour voir la structure de la matière, soit une lumière dont la longueur d'onde allant de Ultra violet à l'infrarouge, ensuite une description des appareils qui ont été nécessaires pour effectuer ces mesures et caractériser nos échantillons élaborés.

Le dernier chapitre est consacré à l'étude des propriétés électrique et diélectrique de nos matériaux effectuée par la spectroscopie d'impédance sur ces matériaux en couches minces, Cette méthode présente un grand intérêt par la quantité des informations qu'elle apporte dans l'étude des propriétés diélectriques.

À la fin, un résumé de ce travail comportant les points essentiels sera présenté dans une conclusion générale.

Références bibliographiques de l'introduction générale:

[1] C. Calberg, S. Blacher, F. Brouers, R. Deltour, R. Jérôme, "*Electrical and dielectrical properties of carbone black filler co-continuous two-phase polymer blends*", J. Phys. D: Appl. Phys. 32 (1999), pp 1517-1525.

[2] Bui AI, "*les matériaux hétérogènes et leurs applications en électronique et en électrotechnique*", page 83, Alger, Congrès 1992.

[3] In-Gann Chen, W.B. Johnson, "*Alternating-current electrical properties of random insulator composites*", Journal of Materials Science 26, (1991), 1565-1567.

[4] A.J. Stoyanov, B.F. Howell, E.C. Fisher, H.Uberall, K. Chouffani, "*Effective medium model dependence of radar reflectivity of conducting particule films*", Journal of Applied Physics 86 (6), (1999), pp.3110-3119.

Chapitre (I):

Les Propriétés de Transport Électrique dans les Semiconducteurs

Introduction

L'interprétation des mécanismes de transport, à partir des mesures de conductivité en fonction de la température et de la fréquence, nécessite l'utilisation de modèles caractérisant chaque état de solide semi-conducteur: amorphe ou polycristalin.

Pour les semi-conducteurs amorphes, nous allons schématiquement rappeler, ci-dessous, les principaux modèles de structure électronique et notamment celui de DAVIS et MOTT qui sera évoqué dans ce document, dont les principales caractéristiques sont l'existence d'états localisés à l'extrémité des bandes de valence et de conduction ainsi que vers le centre du gap (niveau de Fermi).

Pour les matériaux polycristallins (*inhomogène*) les perturbations sont interprétées par la présence d'impuretés ou de défauts du réseau et tout particulièrement de joints de grains qui développent des barrières de potentiel s'opposant au passage du courant et limitant la mobilité des porteurs.

Dans ce qui suit, les théories de la conduction électrique pour chacun des deux matériaux: amorphe et polycristallin sont rappelées succinctement, en donnant pour chacun et suivant de leur modèle de structure électronique, les formules de la conductivité en fonction de la température ou de la fréquence.

I.1) Le transport électrique dans les semi-conducteurs amorphes:

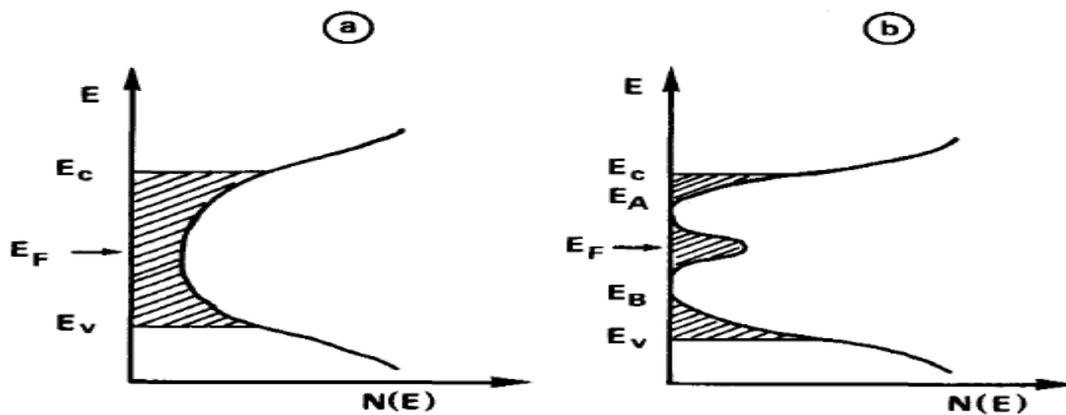
I.1.1) Model de DAVIS et MOTT:

Les bases de la physique des solides amorphes furent établies à partir des concepts de l'état cristallin tels que la théorie des bandes d'énergie. Malgré l'absence d'ordre structural à grande distance, cette théorie reste valable dans ses grandes lignes et elle est à l'origine des différents modèles proposés pour expliquer la structure électronique d'un semi-conducteur amorphe

COHEN - FRITZSCHE - OVSHINSKY [1] puis *DAVIS et MOTT* [2, 3] ont introduit l'idée que le désordre induisait des états localisés ou pièges dans les bords des bandes pour

former des queues de bandes. La mobilité électronique y est faible car le mouvement de l'électron n'est plus libre et, il ne peut s'effectuer que par sauts thermiquement activés.

Pour les premiers auteurs, un continuum d'états localisés existerait dans toute la bande interdite, tandis que pour les seconds, la largeur des queues de bandes serait fonction de l'importance du désordre et certains défauts, structuraux ou chimiques [4], engendreraient des pics de densité d'état dans la bande interdite qui fixeraient la position du niveau de Fermi (figure: I-1).



Fig(I.1): Représentation schématique des diagrammes de densité d'états dans les semiconducteurs amorphes.

- a) *modèle de COHEN-FRITZSCHE-OVSHINSKY;*
- b) *modèle de DAVIS-MOTT.*

I.1.1.A) Conduction en courant continu (Modèle de DAVIS-MOTT):

Dans les semi conducteurs amorphes ou mal ordonnés, l'existence des imperfections peut conduire, tout comme dans un cristal, à des niveaux énergétiques situés dans la bande interdite. Le problème réside au niveau du mode de conduction. En effet dans les semi-conducteurs, la conductivité est donnée par l'expression suivante :

$$\sigma = q(n\mu_n + p\mu_p)$$

où q est la charge de l'électron, n la densité des électrons de mobilité μ_n et p celle des trous de mobilité μ_p . La différence fondamentale est que dans les semi-conducteurs amorphes, la mobilité μ est une fonction de l'énergie E

a) Conduction dans les états délocalisés :

Les électrons sont excités thermiquement au-delà du seuil de mobilité E_c , (ou E_v pour les trous) et le transport se fait dans les états délocalisés de la bande de conduction. La

conductivité est alors donnée, dans le cas d'un semiconducteur non dégénéré et sous la condition d'une densité d'état constante ' $N(E_c)$ ' et d'une mobilité constante, par la relation simplifiée :

$$\sigma = \sigma_1 \cdot \exp\left[\frac{-(E_c - E_F)}{KT}\right] \quad (I-1)$$

Avec $\sigma_1 = eN(E_c) \cdot kT \mu_c$.

σ_1 est la conductivité métallique minimum définie comme la plus petite valeur non nulle à 0 K. La bande interdite optique évolue de façon quasi-linéaire en fonction de la température T [5].

b) Conduction par sauts dans les queues de bandes:

A plus faible température, le transport est dominé par les porteurs excités dans les états localisés des queues de bandes où ils se déplacent par sauts d'un état localisé à un proche voisin en échangeant une énergie avec un phonon. La conductivité est alors de la forme suivante:

$$\sigma = \sigma_2 \cdot \exp\left[\frac{-(E_A - E_F + W_1)}{KT}\right] \quad (I-2)$$

Avec $\sigma_2 = e \cdot \mu_{hop} \cdot N(E) \cdot kT$

et $\mu_{hop} = \mu_0 \cdot \exp\left(\frac{-W_1}{KT}\right)$

W_1 est l'énergie du saut qui peut être de l'ordre de kT .

c) Conduction dans les états localisés au voisinage du niveau de Fermi :

Au niveau de Fermi, le modèle de *Mott* exprime que les porteurs de charge ne peuvent se mouvoir entre états localisés que par un processus tunnel assisté par phonons. La probabilité p pour qu'un électron saute d'un site à un autre est déterminée par trois facteurs :

1. La probabilité de trouver un phonon d'énergie d'excitation égale à W_2 est donnée par l'expression: $e\left(\frac{-W_2}{kT}\right)$
2. Une fréquence de vibration ν_{ph} de l'ordre de la fréquence du phonon
3. la probabilité de transfert d'un site à un autre

La probabilité pour un saut est donc :

$$p = v_{ph} \cdot \exp(-2\alpha R) \cdot \exp\left(\frac{-W_2}{kT}\right) \quad (I-3)$$

Où R est la distance séparant deux états localisés.

En considérant seulement les électrons au niveau de Fermi, la conductivité est exprimée par [6]:

$$\sigma = 2 \cdot e^2 \cdot R^2 \cdot v_{ph} \cdot N(E_F) \cdot \exp(-2\alpha R) \cdot \exp\left(\frac{-W_2}{kT}\right) \quad (I-4)$$

Qu'on peut écrire sous la forme:

$$\sigma = \sigma_3 \cdot \exp\left(\frac{-W_2}{kT}\right)$$

Dans cette expression le terme $(-2\alpha R)$ rend compte du transfert électronique par effet tunnel. W_2 représente l'énergie d'activation

Vers les basses températures, les porteurs se déplacent par sauts à longue distance entre les états localisés de la bande interdite situés au voisinage du niveau de Fermi (sites d'énergies voisines) et la conductivité est décrite par la loi en $T^{-1/4}$ de MOTT :

$$\sigma = \sigma_4 \cdot \exp\left(\frac{-B}{T^{1/4}}\right) \quad (I-5)$$

$\sigma_4 = e^2 \cdot N(E_f) \cdot R^2 \cdot v_{ph}$; R est la distance séparant deux états localisés et $N(E_f)$ est la densité d'état au niveau de Fermi.

$$R = \frac{3^{1/4}}{(2\pi\alpha \cdot N(E_f) \cdot kT)^{1/4}}$$

$$B = 1.66 \cdot \left(\frac{\alpha^3}{k \cdot N(E_f)} \right)$$

La conductivité électronique globale peut être exprimée par [7]:

$$\sigma = \sigma_1 \cdot \exp\left(-\frac{E_c - E_F}{kT}\right) + \sigma_2 \cdot \exp\left(-\frac{E_A - E_F + W_1}{kT}\right) + \sigma_3 \cdot \exp\left(-\frac{W_2}{kT}\right) + \sigma_4 \cdot \exp\left(-\frac{B}{T^{1/4}}\right)$$

La représentation de $\ln(\sigma)$ en fonction de $(10^3/T)$ dans les différentes régions est illustrée sur la figure (I-2).

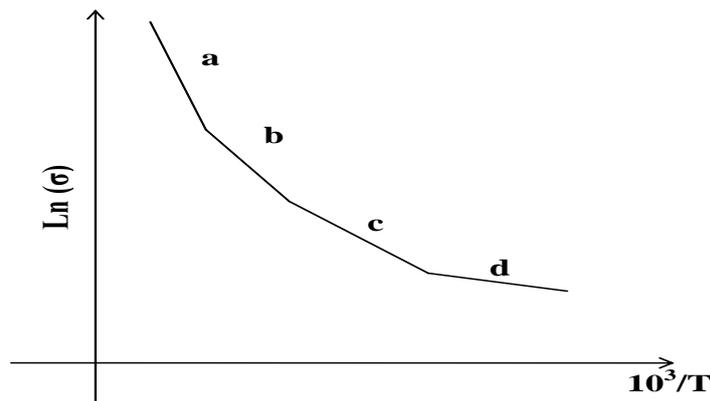


Figure (I.2) : Représentation de $\text{Ln}(\sigma)$ en fonction de $10^3/T$ correspondante aux différents mécanismes de conduction. [7]

I.1.1.B) La conduction en courant alternatif:

Le mécanisme de conduction peut être étudié en courant alternatif. Différents comportements de $\sigma(\omega)$ sont obtenus dépendant du mécanisme de déplacement des charges entre états localisés ou par le mouvement dans les états étendus.

Austin et Mott [8] ont étudié le transport par saut d'électrons au niveau de Fermi. L'expression de la conductivité en fonction de la fréquence ω est de la forme :

$$\sigma(\omega) = \frac{\pi}{3} \cdot e^2 \cdot KT \cdot (N(E_F))^2 \cdot \alpha^{-5} \cdot \omega \cdot \left(\ln \left(\frac{\nu_{ph}}{\omega} \right) \right)^4 \quad (I-6)$$

ν_{ph} est la fréquence du phonon assistant le saut. On remarque que la conductivité varie linéairement avec la température. La dépendance en fréquence de $\sigma(\omega)$ s'écrit selon une loi de Jonscher [9]:

$$\sigma(\omega) = A \cdot \omega^s, \quad (I-7)$$

Où A est une constante et l'exposant s est donné par :

$$s = 1 - 4 \cdot \left(\ln \left(\frac{\nu_{ph}}{\omega} \right) \right)^{-1} \quad (I-8)$$

Quand les charges sont excitées dans les états localisés près des extrémités des bandes, la conductivité s'effectue par un saut activé thermiquement. Il faut une énergie $(E_c - E_F)$ pour les électrons ou $(E_F - E_V)$ pour les trous pour créer des charges dans les queues de bande.

L'expression de $\sigma(\omega)$ varie toujours approximativement comme une loi en ω^s . La distinction avec le mécanisme précédent se fait par la dépendance en température, on a alors :

$$\sigma(\omega, T) = \sigma_j \cdot T \cdot \exp\left(\frac{-\Delta E}{k_B T}\right) \quad (I-9)$$

Dans cette expression le terme exponentiel est prédominant pour le transport par porteurs des charges excités dans les états étendus, la conductivité est donnée par la formule de Drude :

$$\sigma(\omega) = \sigma_0 \cdot (1 + \omega^2 \cdot \tau^2)^{-1} \quad (I - 10)$$

Si le temps de relaxation est faible, de l'ordre de 10^{-13} sec, $\sigma(\omega)$ est constante dans la plage de mesure.

I.1.2) Model CBH (Correlated Barrier Hopping):

En 1972 [10], PIKE proposa un modèle de transfert d'électron thermiquement activé au-dessus de la barrière de potentiel entre deux sites; chaque site ayant un puits de potentiel coulombien qui lui est propre.

ELLIOTT [11,12] s'inspirant de ce modèle dans le cadre de l'approximation par paires, développa le modèle "C.B.H" (*saut corrélé à une barrière*) pour décrire le comportement des matériaux amorphes en particulier les Chalcogénures (fig. I-3).

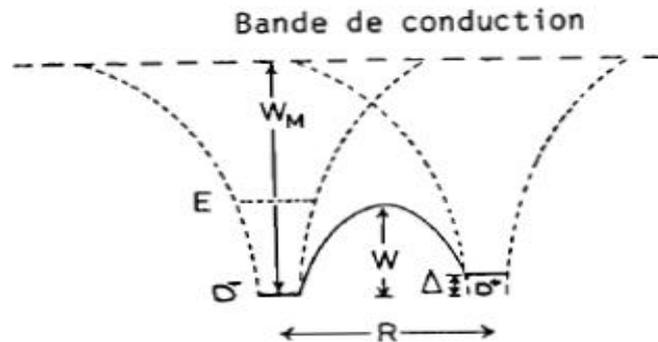
Dans ce modèle W_M est l'énergie d'ionisation, R la distance entre les deux sites et W est la hauteur de la barrière que doit franchir le porteur; c'est une variable aléatoire qui dépend de R . On se limite qu'aux hypothèses de base et aux principales étapes de calcul menant à l'expression $\sigma'(\omega)$.

Les porteurs de charge provenant d'un site donneur D^- sont excités sur le niveau E (fig. I-3). On suppose qu'une fonction d'onde localisée, à deux électrons, peut exister dans le domaine des puits de potentiel attachés à chacun des centres. Le transfert des porteurs de charge entre sites voisins devra s'effectuer sans recours à l'effet tunnel. Le site D^- est ainsi transformé en centre D^+ . L'énergie W_M supposée constante est l'énergie nécessaire pour amener deux électrons de l'état D^- à la bande de conduction (BC) en l'absence d'un centre D^+ très proche. L'énergie Δ est la différence d'énergie entre les deux puits de potentiel correspondant aux deux sites. La hauteur de la barrière de potentiel pour passer d'un puits à un autre, est réduite par l'attraction coulombienne.

L'exposant 's' est donné par l'expression (I-11) :

$$s = 1 - \frac{6 \cdot k_B \cdot T}{W_M + k_B \cdot T \cdot \ln(\omega \cdot \tau_0)} \quad (I - 11)$$

Où τ_0 : représente une période de vibration d'un phonon ($\sim 10^{-13}$ sec). k_B : est la constante de Boltzman.



Fig(I-3) : Schéma du processus de transport des 2 électrons d'un centre D^- à un centre voisin D^+ .
Le centre D^+ devient alors un centre D^- .

I.1.3) Tunnel entre sites monovalents simples:

Dans ce modèle, Long [13] a supposé que les états localisés aléatoires, sont simplement occupés et sont distribués d'une façon uniforme dans l'espace, et en énergie sur une bande large autour du niveau de Fermi. Ils sont regroupés par paires et dans le cas où il y a recouvrement des fonctions d'ondes de deux états d'une même paire, un électron peut passer par effet tunnel d'un site à un autre à travers la barrière de potentiel qui les sépare [13]. La déformation de l'environnement d'un site par la présence de l'électron est admise comme totalement négligeable. Aussi, la corrélation entre l'énergie et la distance de saut est négligeable.

L'exposant s est indépendant de la température, et dépend faiblement de la fréquence pour des fréquences inférieures à celle des phonons ($\omega \ll \nu_{ph}$). Il est donné par l'expression (I.12):

$$s = 1 + \frac{4}{\ln(\omega \cdot \tau_0)} \quad (I.12)$$

Avec: τ_0 le temps de relaxation.

I.1.4) Tunnel du polaron:

Lorsqu'on considère le déplacement par effet tunnel des électrons entre états localisés près du niveau de Fermi avec en plus un abaissement de l'état d'énergie par relaxation du réseau autour de la position d'arrivée de l'électron, la conductivité varie avec la fréquence [13] selon l'expression suivante :

$$S = 1 + \frac{4}{Ln(\omega \cdot \tau_{ph}) + W_H/K_B \cdot T} \quad (I.13)$$

Avec : τ_{ph} est le temps de relaxation associé au processus de formation du polaron, W_H l'énergie d'activation, K_B la constante de Boltzmann et T la température absolue.

Dans ce modèle de conduction par tunnel de polaron, l'exposant 's' augmente quand la température augmente.

Le polaron est un quasi particule composé d'un électron localisé, couplé avec un champ de polarisation.

I.2) La conduction dans les semiconducteurs polycristallins:

Un film polycristallin est considéré comme un ensemble de cristallites séparées par des joints de grains qui constituent une barrière de potentiel pour les porteurs. En supposant le matériau de type n, la conductivité électrique macroscopique d'un tel système est donnée par [14]

$$\sigma = q \cdot \frac{M}{n_1 \cdot K_B \cdot T} \cdot n \cdot \exp\left(\frac{-q\Phi}{K_B \cdot T}\right) \quad (I - 14)$$

Où q est la charge de l'électron, n_1 est le nombre de cristallites par cm dans la direction du champ, Φ est la hauteur de la barrière de potentiel par rapport au bord de la bande de valence, $M = q \cdot v_{th}$ (v_{th} est la vitesse thermique moyenne des électrons) et n est la densité moyenne des porteurs majoritaires (les électrons). En portant [15]

$$n = N_c \cdot \exp\left(\frac{-(E_c - E_F)}{K_B \cdot T}\right)$$

Où N_c est la densité d'état effective de la bande de conduction, on obtient l'expression de la conductivité d'un film polycristallin

$$\sigma = q \cdot \frac{q \cdot v_{th}}{n_1 \cdot K_B \cdot T} \cdot N_c \cdot \exp\left(\frac{-(E_c - E_F + q\Phi)}{K_B \cdot T}\right) \quad (I - 15)$$

Dans laquelle le terme $\frac{q \cdot v_{th}}{n_1 \cdot K_B \cdot T} = \mu$ est la mobilité. Cette relation peut être comparée à celle qui est donnée pour un matériau amorphe homogène de type n (dérivé de (I-1)):

$$\sigma = q \cdot K_B \cdot T \cdot \mu_0 \cdot N(E_c) \cdot \exp\left(\frac{-(E_c - E_F)}{K_B \cdot T}\right) \quad (I - 16)$$

Conclusion:

La mise en œuvre et l'amélioration des procédés industriels de fabrication des matériaux semi conducteurs amorphes ou polycristallins, ainsi que la réalisation et la mise au point des nouveaux produits, demandent une bonne connaissance de ces matériaux et de leurs propriétés. Aujourd'hui encore, beaucoup de travaux et d'études des semi-conducteurs en réalisation afin d'atteindre le niveau de compréhension du cristal. Déjà, les notions de gap, de défaut, et de dopage, ont pu être étendues aux matériaux désordonnés.

Références bibliographiques de chapitre (I)

- [1] M. H. Cohen, H. Fritzsche, S. R. Ovshinsky, ‘Simple Band Model for Amorphous Semiconducting Alloys’, *Phys. Rev. Lett.* 22, 1065 – Published 19 May 1969. doi: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.22.1065>.
- [2] E.A. Davis and N.F. Mott, ‘Conduction in non-crystalline systems V. Conductivity, optical absorption and photoconductivity in amorphous semiconductors’, *Philosophical Magazine*, vol. 22, issue 179, pp. 903-922. doi: 10.1080/14786437008221061
- [3] N.F. Mott et E.A. Davis, ‘Electronic processes in non crystalline Materials’, 2nd Ed, Clarendon Press, Oxford 1979.
- [4] A. Menelle, ‘détermination expérimentale de l’ordre local dans le silicium amorphe hydrogéné diffusion des neutrons EXAFS au seuil k du silicium’, thèse de doctorat de l’université Pierre et marie curie, 1987.
- [5] D. K. Ambroise, ‘contribution à l’étude des propriétés électroniques de quelques brais de houille’, Thèse de doctorat de l’Université des Sciences et Techniques du Languedoc, 1989.
- [6] M. Pollak, ‘On the frequency dependence of conductivity in amorphous solids’, *Phil. Mag.*, vol.23, issue 183 (1971) 519-542, <http://dx.doi.org/10.1080/14786437108216402>
- [7] A. Madan, M. P. Shaw, ‘in The Physics and Applications of Amorphous Semiconductors’, Academic Press, INC, San Diego 1988.
- [8] LG. Austin, NF. Mott, ‘Polarons in crystalline and non-crystalline materials’, *Adv Phys*, Vol. 18, Issue 71 (1969); pp.41-102, doi: 10.1080/00018736900101267
- [9] A. K. Jonscher, ‘The universal dielectric response’, *Nature* 267 (1977), 673-679. doi:10.1038/267673a0.
- [10] G. E. Pike, ‘ac Conductivity of Scandium Oxide and a New Hopping Model for Conductivity’, *Phys. Rev B*, 6, 1572, (1972), doi: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.6.1572>.
- [11] S. R. Elliot, ‘Temperature dependence of a.c. conductivity of chalcogenide glasses’ *Philosophical Magazine Part B*, 37:5, 553-560, (1978), <http://dx.doi.org/10.1080/01418637808226448>.
- [12] S. R. Elliot, ‘A theory of a.c. conduction in chalcogenide glasses’, *Phil. Mag.*, 36, pp.1291-1304, (1977), <http://dx.doi.org/10.1080/14786437708238517>
- [13] A. R. Long, ‘Frequency-Dependent Loss in Amorphous semiconductors’, *Adv. Phys.* 31 5 (1982) 553-637.
- [14] R. L. Petritz, ‘Theory of Photoconductivity in Semiconductor Films’, *Phys. Rev.* 104 (1956) 1508.
- [15] S. M. Sie, ‘Physics of semiconductor devices’ 2nd Ed., Wiley 1969.

CHAPITRE (II)

Propriétés Diélectriques et phénomène de relaxation

Introduction:

Les milieux matériels sont constitués par des assemblages d'atomes ou de molécules. Lorsqu'un de ces atomes ou une de ces molécules est placé dans un champ électrique, les charges positives se déplacent dans le sens du champ et les charges négatives en sens inverse, ce qui crée une polarisation. Si à l'origine, les centres de gravité des deux types de charges coïncident, le champ électrique les sépare; l'élément de volume de l'entité considérée se comportera alors comme un dipôle.

Nous allons étudier les propriétés diélectriques des milieux amorphes en rapportant quelques notions essentielles du phénomène de polarisation diélectrique.

II.1.) Permittivité complexe:

Les matériaux diélectriques sont des matériaux capables de stocker l'énergie électrique, puisque ils permettent au champ électrique de les pénétrer. Cette aptitude de pénétration est caractérisée par leur permittivité électrique ϵ définie comme le rapport entre le déplacement D et le champ électrique E :

$$D = \epsilon \cdot \epsilon_0 \cdot E \quad (II.1)$$

Où ϵ_0 est la permittivité absolue du vide ($\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$) F/m .

La permittivité complexe est définie par $\epsilon = \epsilon' - j\epsilon''$

Où ϵ' : est la partie réelle de la permittivité complexe. ϵ'' : est la partie imaginaire de la permittivité complexe, elle représente les pertes diélectriques et celles dues aux charges libres (électrons et ions):

$$\epsilon'' = \epsilon''_{relax} + \epsilon''_{cond} \quad (II.2)$$

Où ϵ''_{relax} : représente les pertes diélectriques et ϵ''_{cond} : représente les pertes dues aux charges libres. Avec $\epsilon''_{cond} = \frac{\sigma_{dc}}{2\pi F \epsilon_0}$, σ_{dc} représente la conductivité électrique statique, F est la fréquence.

II-2) Phénomène de polarisation:

L'effet de la polarisation diélectrique avait été découvert par Michaël Faraday en 1837 [1, 2]. Cette polarisation résulte de diverses contributions de déplacements des charges électriques: déplacements électroniques, déplacements des atomes et des ions, orientation des dipôles électriques et déplacement des charges d'espace. Dans le tableau ci-dessous on donne les différentes contributions provoquant la polarisation dans un diélectrique: (Tableau (II-1)). Les différents types de polarisation peuvent coexister ou apparaître séparément. La polarisation totale est la somme des différents types de polarisation, voir (fig. (II-1))

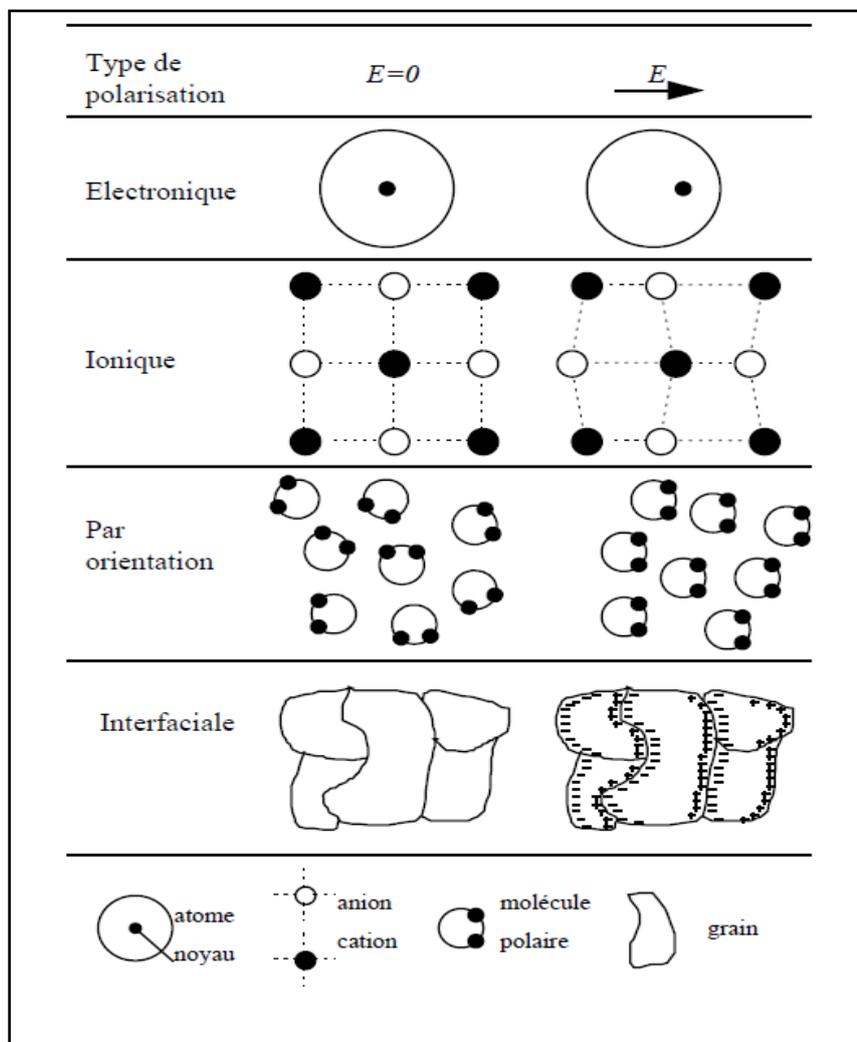
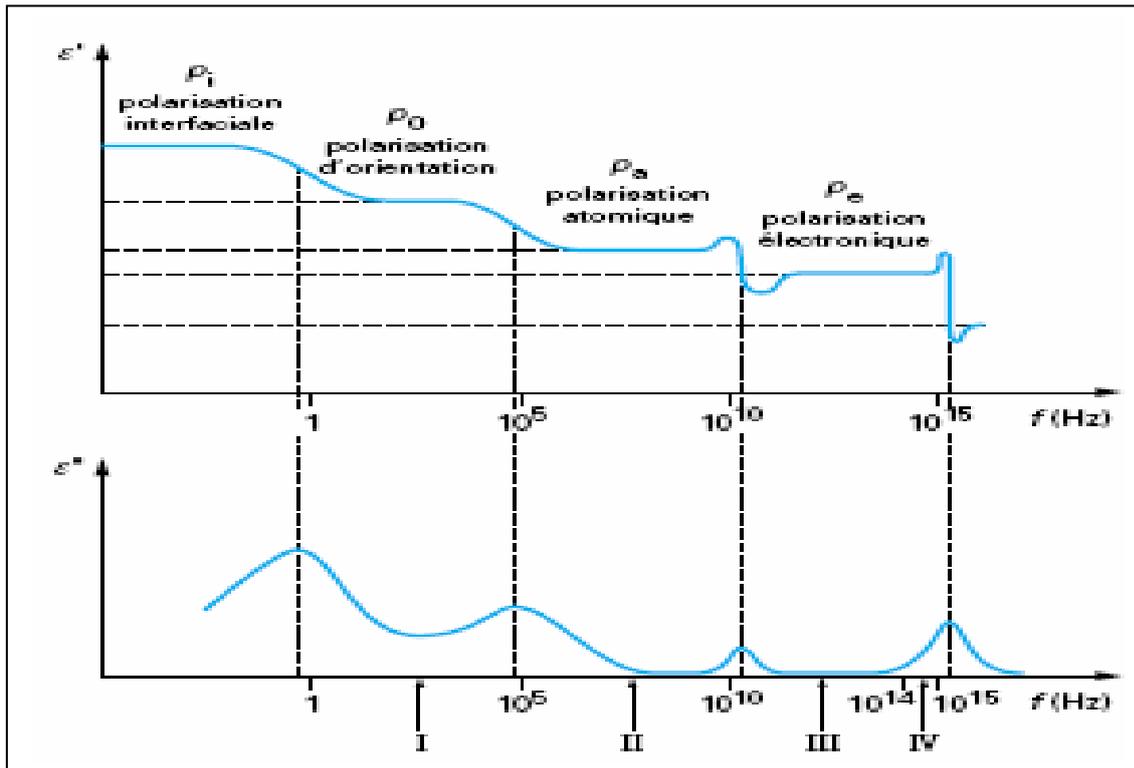


Tableau (II-1): Les différents types de polarisation



f fréquence (Hz)	ϵ' permittivité relative	I domaine des audiofréquences
P_e polarisation électronique	ϵ'' pertes diélectriques	II domaine des radiofréquences
P_a polarisation atomique		III domaine des fréquences infrarouges
P_o polarisation d'orientation		IV domaine des fréquences optiques
P_i polarisation interfaciale		

Fig (II.1) Variation de la permittivité diélectrique en fonction de la fréquence

La polarisation du matériau diélectrique, P , définie comme la somme de tous les moments multipolaires induits, est liée au déplacement D et au champ électrique E par la relation:

$$D = \epsilon_0 \cdot E + P = \epsilon \cdot \epsilon_0 \cdot E \quad (II.3)$$

Dans la gamme de fréquences basse et moyenne, les phénomènes observables sont liés à la conductivité statique, aux relaxations d'origine dipolaires et aux charges libres. A chacun de ces mécanismes de polarisation peut être associée une constante de temps traduisant le temps de réponse à l'alignement des dipôles. Ainsi, l'absorption d'énergie liée à un mécanisme particulier de polarisation, varie en fonction de la fréquence du champ électrique appliqué. Autour d'une certaine fréquence spécifique au type de polarisation considéré, le milieu absorbe le maximum de l'énergie électrique de l'excitation et la restitue généralement sous

forme de chaleur (pertes par frottements). On parle alors de phénomène de relaxation. Pour le cas de la polarisation interfaciale, la relaxation correspondante est connue sous le nom de l'effet de Maxwell Wagner Sillars (MWS). [3][4]

II.3) Mécanismes de relaxation

Une relaxation peut être détectée en observant le comportement de la partie réelle ϵ' et de la partie imaginaire ϵ'' de la permittivité complexe en fonction de la fréquence (Figure II-2) [5]. Elle se manifeste par une augmentation de la partie imaginaire, traduisant des pertes plus importantes ainsi qu'une réduction de la partie réelle. Cette dernière, correspond à une réduction de la capacité du matériau à se polariser (stocker de l'énergie électrique). En effet, étant incapable de suivre les variations du champ électrique, un des mécanismes contribuant à la polarisation globale n'agit plus.

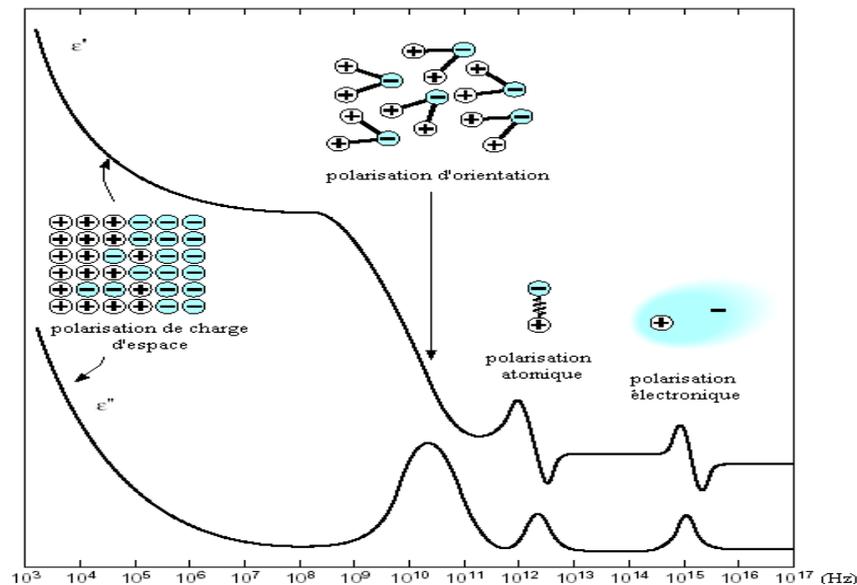


Fig. II.2: phénomène de relaxation

Conclusion:

La polarisation et la conduction électrique sont deux phénomènes qui se réagissent dans un matériau diélectrique sous l'action d'un champ électrique. Ces deux phénomènes sont dépendent de la fréquence du champ, de la température et de la structure du diélectrique.

Références bibliographiques de chapitre (II)

- [1] A.H. Shivola and I.V. Lindell – Polarisability modeling of heterogeneous media”, Progress in Electromagnetics Research, Elsevier, New York (1992).
- [2] J. Ph. Pérez, R. Carles, R. Fleckinger, “Electromagnétisme : fondements et applications” Edition Dunod (2001).
- [3] K. W. Wagner, “In Erklärung die dielektrischen Nachwirkungs vorgänge auf Grund Maxwell scher vorstellungen Archiv für Elektrotechnik 2”, (1914) 371–387.
- [4] V. BEEK, L. K. H, ‘The Maxwell-Wagner-Sillars Effect, describing apparent dielectric loss in inhomogeneous media’, Physica, 26 (1960) 66-68. [http://dx.doi.org/10.1016/0031-8914\(60\)90115-4](http://dx.doi.org/10.1016/0031-8914(60)90115-4).
- [5] www.ipm.virginia.edu.

CHAPITRE (III)

Étude Bibliographique des Matériaux: ZnO, CdO, ZnS, et Bi₂S₃

Introduction

Les semi conducteurs: CdO, le ZnO et le ZnS font partie de la famille des composés **II-VI**. Ce sont des matériaux à gap assez large ($\approx 2,2$ à $3,4\text{eV}$). Ils présentent la particularité d'être relativement transparents. A cet effet, outre leur emploi dans des applications variées, ils sont souvent utilisés comme couches fenêtres dans les cellules solaires.

Par contre, le composé Bi₂S₃ fait partie de la famille **V-VI**, il présente un gap assez étroit (1.6eV), cela lui confère une application privilégiée comme photodétecteur et notamment comme détecteur infrarouge.

Dans ce qui suit, nous allons passer en revue, et d'une façon très succincte, certaines des propriétés physiques de ces matériaux, ainsi que certaines applications les concernant.

III.1) Propriétés du ZnO:

L'oxyde de zinc est un semi-conducteur à large gap, il est transparent dans le visible [1,2] et dans le proche infrarouge. Il présente un ensemble de propriétés qu'on peut citer: sa conductivité thermique élevée, grande capacité calorifique, constante diélectrique moyenne, et sa haute résistivité, les chercheurs autour le monde ont été attiré, dans le passé et aussi dans le présent, par toutes ces propriétés intéressantes de ZnO.

a) Structure cristalline:

L'oxyde de zinc est connu sous trois formes cristallographiques : la forme cubique (Rocksalt), la forme blende, et la forme hexagonale (Würtzite) [3,4]. La plus stable thermodynamiquement est la structure hexagonale compacte, appelée zincite, avec une structure de type Würtzite, représentée sur la Figure (III.1), avec les paramètres de maille suivants: $a = 3,25 \text{ \AA}$ $c = 5,12 \text{ \AA}$. Les atomes de zinc et d'oxygène sont situés dans les positions de Wyckoff spéciales 2b du groupe d'espace P63mc.

$$\text{Zn} : 0, 0, 0 ; 1/3, 2/3, 1/2$$

$$\text{O} : 0, 0, \mu ; 1/3, 2/3, \mu+1/2 \quad \text{avec } \mu=0,375$$

Chaque atome de zinc est entouré de quatre atomes d'oxygène disposés aux sommets d'un tétraèdre. L'atome de zinc est situé à $0,11 \text{ \AA}$ dans une direction parallèle à l'axe c du centre du

tétraèdre. Les molécules d'oxyde maintiennent leur individualité, contrairement à ce que l'on attendrait d'un cristal purement ionique [5].

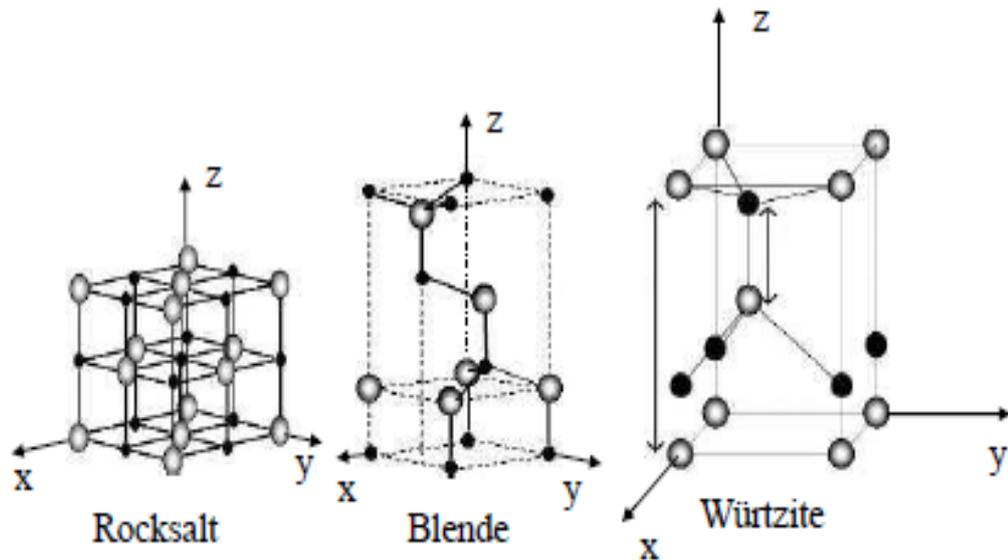


Fig. III.1: Représentation schématique des différentes structures cristallines du ZnO: cubique (Rocksalt), blende, et hexagonale (Wurtzite). Les atomes de couleur noire sont les atomes d'oxygène.

D'après les valeurs des rayons ioniques du cation et de l'anion, indiquées dans le tableau (III.1), les atomes de zinc et d'oxygène n'occupent que 40% du volume du cristal, laissant des espaces vides de rayon 0,95 Å [5]. Sous certaines conditions, des atomes de zinc en excès peuvent se loger dans ces espaces c'est-à-dire en position interstitielle. Cette caractéristique permet d'expliquer certaines propriétés particulières de ZnO, liées aux phénomènes de semi-conductivité, de photoconductivité, de luminescence, ainsi que les propriétés catalytiques et chimiques du solide. [6]

Liaison covalente	Zn neutre: 1,31 Å	O neutre: 0,66 Å
	Zn ²⁺ : 0,70 Å	O ²⁻ : 1,32 Å
Liaison ionique	Zn ²⁺ : 0,78 Å	O ²⁻ : 1,24 Å
	Zn ²⁺ : 0,60 Å	O ²⁻ : 1,38 Å

Tableau III.1. Rayons atomiques et ioniques des atomes de zinc et d'oxygène dans ZnO [7]

Sur un spectre de diffraction *RX* propre au ZnO obtenu par H. Tabet [1], certains pics de diffraction observés (figure (III.2)), ayant comme orientations les plans : (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112), (004), (202) et (111). Le pic de diffraction le plus intense correspond au plan (002).

S. Tewari et all [8] ont fabriqué des échantillons de ZnO en couches minces par la technique spray pyrolysis aussi, ils confirment aussi que le ZnO a une structure cristallographique hexagonale de type wurtzite. Leur analyse de diffraction *RX* montre la présence d'un pic intense correspond au plan (101), et d'autres pics correspond au plan (002), (102), (103), (112) et (104). Autre auteurs ont confirmé les mêmes résultats. [9]

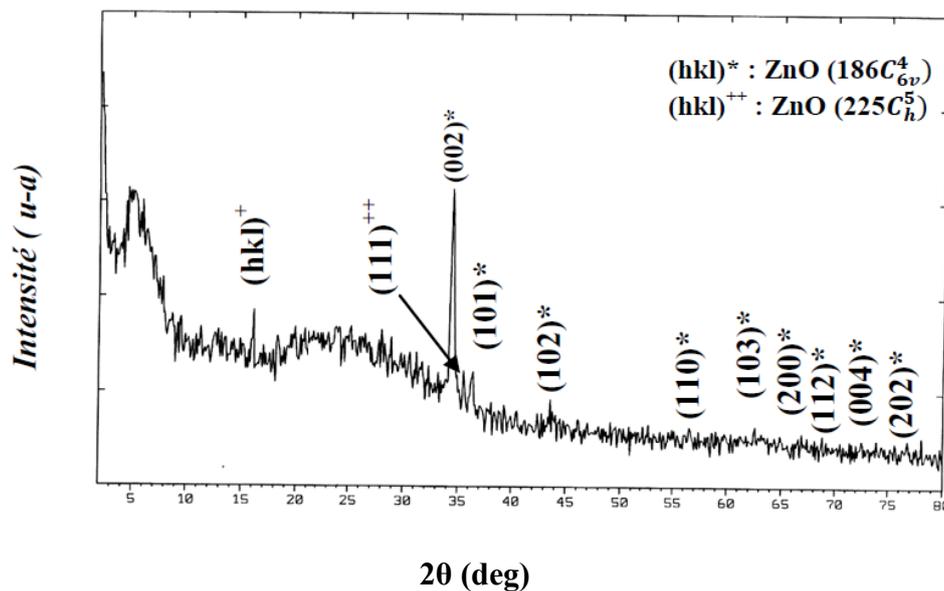


Fig. III.2 : Spectre DRX de la couche de ZnO obtenue par spray pyrolysis à une température de 470°C d'après H. Tabet. [1]

b) Propriétés optiques:

L'oxyde de zinc est un matériau transparent dont l'indice de réfraction est voisin de 2 lorsque le matériau est sous la forme massive [10]. Lorsqu'il est sous forme des couches minces, son indice de réfraction et son coefficient d'absorption varient en fonction des conditions d'élaboration (exp: par la méthode 'IRASCVD: InfraRed Assisted Spray Chemical Vapor Deposition' et par la méthode 'USCVD: Ultrasonic Spray Chemical Vapor Deposition' le coefficient d'absorption est égale 10^{+4} cm^{-1} [11]). L'indice de réfraction a une valeur qui varie entre 1,70 et 2,20 suivant les auteurs [12,13]. L'oxyde de zinc dopé entre dans la classe des oxydes transparents conducteurs dits TCO (Transparent Conducteur Oxyde). Très peu dopé, il peut être utilisé en luminescence.

c) Propriétés électriques

L'oxyde de zinc est un semi-conducteur type n du groupe II-VI qui présente une bande interdite d'environ 3,3 eV [14,15], ce qui permet de le classer parmi les semiconducteurs à large bande interdite. Cette valeur de bande interdite peut varier suivant le mode de préparation et le taux de dopage, entre 3,2 eV et 3,39 eV [15,16,17,9]. Il est possible de modifier largement les propriétés d'oxyde de zinc par dopage:

- Soit en s'écartant de la stœchiométrie ZnO , principalement par l'introduction d'atomes de zinc en excès en position interstitielle, ou par la création de lacunes d'oxygène (les centres créés se comportent alors comme des donneurs d'électrons) [18,9];
- Soit en substituant des atomes de zinc ou d'oxygène du réseau par des atomes étrangers de valence différente (élément du groupe III: F, Cl). Il est intéressant de noter ici que le dopage de ZnO avec l'aluminium fait diminuer la concentration de Zn en position interstitielle, réduisant de ce fait la rapidité d'oxydation du Zn [11]. Ce phénomène peut revêtir une grande importance puisque cela réduirait considérablement l'adsorption d'oxygène qui a été une des causes principales de limitation de l'utilisation de ZnO comme conducteur transparent.

En pratique, on obtient facilement par dopage une conductivité de type n. Les taux de dopage obtenus peuvent être très élevés (de l'ordre de 10^{20} atomes/cm³), permettant d'atteindre des résistivités très faibles (de l'ordre de 10^{-4} Ω.cm) [10] (voir. *Tableau (III.2)*).

Une conductivité élevée de type n (> 5.103 Ω⁻¹.cm⁻¹) est possible dans le ZnO , en raison des défauts intrinsèques, des dopants de groupe III et VII (Al, In, Ga, B, F) ou en combinaison.

Dopant	pourcentage du dopant (at %)	Résistivité (10^{-4} Ω cm)	Concentration des porteurs libres (10^{20} cm ⁻³)
Al	1.6-3.2	1.3	15.0
Ga	1.7-6.1	1.2	14.5
B	4.6	2.0	5.4
Y	2.2	7.9	5.8
In	1.2	8.1	3.9
Sc	2.5	3.1	6.7
Si	8.0	4.8	8.8
Ge	1.6	7.4	8.8
Ti	2.0	5.6	6.2
Zr	5.4	5.2	5.5
Hf	4.1	5.5	3.5
F	0.5	4.0	5.0

Tableau (III.2): Résistivité, concentration des porteurs libres, pourcentage du dopant des films minces de ZnO avec différents types d'impuretés [Bulletin MRS/August 2008]

En ce qui concerne ses propriétés électriques beaucoup d'études ont été menées sur le cristal de ZnO et sur ses méthodes de fabrication [2, 9, 10, 11, 14, 15, 17]. En général, les divers procédés de dépôt de couches minces en phase vapeur donnent plutôt des couches polycristallines, c'est-à-dire des couches composées de grains qui peuvent être orientés selon diverses directions cristallographiques. Cet aspect est très important en particulier pour la compréhension du comportement de la mobilité (μ) des porteurs de charge, qui sont des électrons dans le cas du ZnO. La mobilité (μ) est un facteur déterminant pour la conduction électrique des TCO. En effet, plus la mobilité (μ) est élevée, plus la conductivité (σ) des TCO est élevée. La mobilité (μ) est influencée par le phénomène de diffusion des porteurs de charge libres dans le matériau. Plus ce phénomène est important, plus la mobilité (μ) sera basse. La diffusion des porteurs de charge est due principalement à trois facteurs [19]:

1. La présence d'impuretés ionisées ou neutres: plus la couche de ZnO possède d'impuretés (comme les atomes de bore ou des atomes de zinc interstitiels), plus celles-ci provoquent la diffusion des porteurs de charge. L'étude de l'importance de cette diffusion en fonction des différents types d'impuretés est très complexe et sujette à beaucoup de discussions et théories.
2. La présence de joints de grains dans le matériau: ce type de diffusion n'a lieu que dans les matériaux polycristallins. Les joints de grains représentent des barrières de potentiel que les électrons doivent franchir. Plus il y a de joints de grains, plus les électrons sont ralentis, et donc plus leur mobilité est réduite.
3. La présence de phonons optiques ou acoustiques: les diverses vibrations du réseau atomique du ZnO peuvent provoquer la diffusion des électrons et donc diminuer leur mobilité.

La conductivité de type p peut être obtenue difficilement. Et ceci par le dopage de ZnO par les éléments de groupe I (Li, Na, K, Cu, Ag) et de groupe V (N, P,..) [10].

De nombreuses études ont montré qu'un traitement thermique adéquat après la croissance des cristaux de ZnO (recuit à haute température) peut changer considérablement les propriétés électriques des cristaux. Par exemple il a été remarqué que pour des cristaux de ZnO présentant une haute résistivité et une grande concentration des porteurs de charges [20,21,11,22], peuvent changer sous un traitement sous air ou sous oxygène et donne des cristaux de faible résistivité [23,24].

d) Applications de ZnO

L'oxyde de Zinc et à travers ces propriétés, il a été utilisé dans un grand nombre d'applications comme par exemple des varistances employées lors de grandes coupures de tension (dispositifs électroniques en céramique polycristallins possédant des caractéristiques courant-tension non linéaires). Il peut également trouver dans des applications en optoélectronique, électroluminescence, comme capteur de produit chimique dans les couches minces [14,2].

Il possède aussi des propriétés électromécaniques très intéressantes, ce qui lui permet d'être utilisé, à grande échelle, comme conducteur transparent dans les dispositifs acoustiques et dans les lignes à retard micro-ondes [15] ou encore comme matériel piézoélectrique [25].

Pour les applications photocatalytiques, ZnO a une bande de conduction qui est principalement composé par les orbitales de Zn: 4s et 4p. Ceci peut affecter le taux de transfert d'électrons photogénérés à partir de la bande de valence vers la bande de conduction sous irradiation. C'est pour cette raison la mobilité des électrons dans le ZnO monocristallin est beaucoup plus élevée [16].

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

III.2) Propriétés du CdO

L'oxyde de cadmium est un matériau qui fait partie des oxydes conducteurs transparents "TCO" lorsqu'il est dopé, il est de groupe II-VI des semi conducteurs. Une pléthore technique de dépôt à savoir le DC magnétron pulvérisant, évaporation réactive, sol-gel, le bain chimique et le spray pyrolysis ont été utilisées pour faire des couches minces de CdO.

a) Propriétés structurales:

Toutes les études cristallographiques connues montrent que le CdO cristallise dans la configuration NaCl, (*voir figure (III.3)*) [19,20,24]. On peut citer à titre d'exemple les travaux suivants:

- H. Tabet a élaboré des échantillons par la technique spray pyrolysis dans notre laboratoire LECM (Laboratoire d'élaboration et caractérisation des matériaux) [1]. Elle montre que le CdO cristallise dans la configuration NaCl, (*voir figure (III.3)*). Elle observe l'existence de pic de diffraction (200) à $2\theta = 38^{\circ}33'$ d'intensité plus importante que le reste des pics et qui correspond à l'orientation préférentielle (*voir figure (III.4)*). Autres auteurs confirment ce résultat, on peut citer à titre d'exemple:
- M. D. Uplane et al [26], ont fabriqué ce matériau à l'aide du technique spray. Les films préparés à 400°C présentent une structure cristalline cubique (plus précisément une structure NaCl). Le spectre de diffraction RX observé montre des pics ayant comme orientations les plans : (111), (200), (220), (311), (222), (400), (331) et (420).
- Zhiyong zhao et al [27], ont préparé le CdO dopé à l'étain (CdO :Sn), à l'aide de la méthode "metalorganic chemical vapor deposition"(MOCVD). A leur tour, ils montrent que les pics les plus intenses, dans le spectre de diffraction RX obtenu, ont comme orientation les plans : (111), (200), (220).
- R. Ferro et al [28], ont réussi à fabriquer le CdO dopé au fluor (CdO :F) par la méthode spray. Cela a été possible en utilisant comme produit de dopage, le nitrate de fluore $\text{F}(\text{NH}_4)$. L'étude a été entreprise à différentes concentrations de produit dopant, (de 0 à 6% de $\text{F}(\text{NH}_4)$). Là encore, pratiquement les mêmes raies ont été observées.

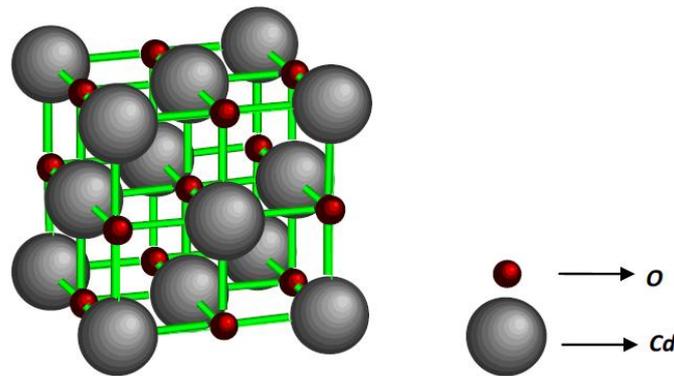


Fig. III.3: Structure NaCl du composé CdO

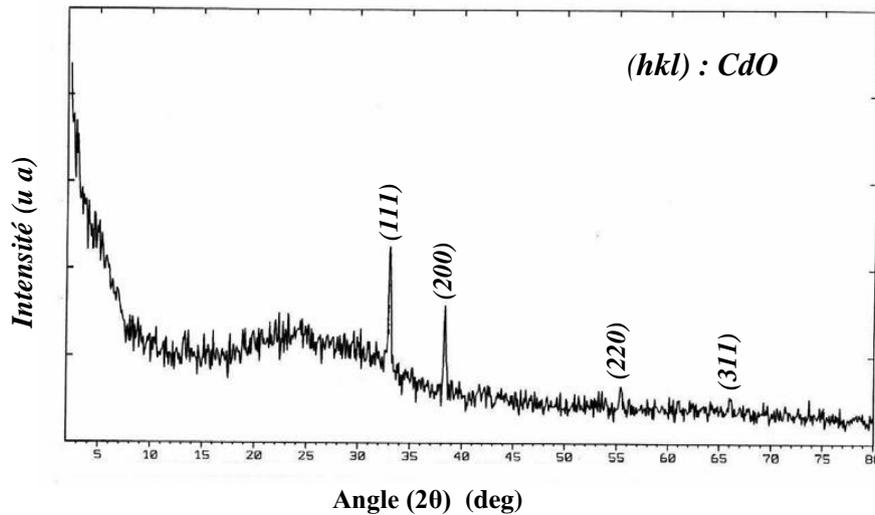


Fig. III.4: Spectre de diffraction du film CdO déposé par spray pyrolysis à une température avoisinant les 420°C. [1]

b) Propriétés optiques:

Des études optiques sur le CdO ont été effectuées par divers auteurs. Tous les travaux entrepris montrent une bonne transparence du matériau dans la région visible-infrarouge proche: la région de 1.127eV au 2.48eV [29] réalisant des films cohérents pour les circuits optoélectroniques et les couches tompons dans les cellules solaires. La transmittance est très élevée plus que 50%. Le coefficient d'absorption (α) est de l'ordre de 10^4 cm^{-1} dans la longueur d'onde de 600 nm [30,26]. Ils confirment aussi sans aucune ambiguïté l'existence d'un gap direct variant de 2.2 à 2.7 eV [29,30,26] selon les conditions de dépôt et de dopage. Cependant, le gap indirect n'est souvent pas observé expérimentalement. Bien que le calcul théorique prévoit son existence, il n'est pas mis en évidence par une grande majorité des auteurs. En plus de l'étude structurale, M.D. Uplane a abordé la caractérisation optique du matériau [26]. Il donne alors un gap direct de 2.5 eV. Le gap indirect faisant défaut, car il n'est pas couvert par la plage des longueurs d'onde choisies (300-900 nm) [31]. D'autres études optiques ont été menées par divers auteurs, ils donnent tous un gap direct de cet ordre, et la meilleure probabilité qui a été suggéré, c'est que le CdO a une transition verticale directe [32,26], celle-ci est déterminée en basant sur la dépendance du coefficient d'absorption α avec l'énergie des photons incidents.

c) **Propriétés électriques:**

Certaines propriétés du composé CdO sont générées par sa composition non stoechiométrique qui dépend fortement de la procédure de fabrication adoptée [33]. En effet, la présence, dans les sites interstitiels du cadmium des ions de Cd^+ et d'oxygène vacant, conduisent à des états de donneurs avec une concentration des porteurs variant dans l'intervalle des semiconducteurs aux conducteurs métalliques dégénérés [34, 35].

La conductivité électrique est élevée dans le CdO, elle est liée à l'excès de Cd dans le réseau cristallin. Les valeurs de la résistivité ' ρ ' indiqué en littérature dépendent fortement de conditions spéciales de préparation (**tableau (III.3)**). Aucune croissance épitaxiale au sens étroit n'a été effectuée, la plupart du temps de dépôt sur le verre a été préféré pour réaliser les films transparents.

Les grandes résistivités et concentrations en porteurs sont dues au dépôt fortement non-stoechiométrique. Seulement quelques données exemplaires sont indiquées dans le tableau (**III.3**) suivant:

ρ [$\Omega\cdot\text{cm}$]	La température [K]	La méthode de dépôt	Référence
$(1,27 \text{ à } 1,4) \cdot 10^{-3}$	300	Spray pyrolytique sur un substrat en verre avec densité $n = (2 \text{ à } 3) \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$	[36]
$3 \cdot 10^{-3}$	300	Procédé sol-gel des films	[37]
$(0,57 \text{ à } 0,66) \cdot 10^{-3}$	300	Spray-pyrolytique sur un substrat en verre avec densité $n = (1,4 \text{ à } 1,6) \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$	[36]
$(0,5 \text{ à } 5) \cdot 10^{-4}$	300	Déposé sur le verre par évaporation réactive activé, la résistivité ' ρ ' dépend de la température de substrat	[38]
$(2 \text{ à } 5) \cdot 10^{-4}$	296	Déposé sur le verre par un bain chimique	[39]

Tableau (III.3): Le tableau montre un récapitulatif sur la résistivité ' ρ ', la température et la méthode de dépôt de quelques films de CdO

L'étude de la résistivité en fonction de la température de ce matériau a été faite par plusieurs auteurs, d'après M.D. Uplane dans [26] et aussi B.J. Lokhande dans [30], dans la gamme de température de 300K à 500K, la résistivité diminue comme la température augmente, indiquant le comportement semiconducteur du l'oxyde CdO, elle est de l'ordre de $10^{-2} \Omega\cdot\text{cm}$.

Cette diminution de la résistivité ' ρ ' est due à l'augmentation de la mobilité des porteurs de charges [40].

d) Les applications de CdO:

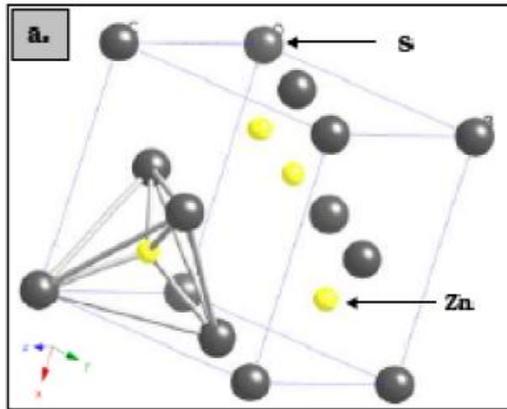
Des investigations initiales sur CdO ont été faites pour examiner sa capacité comme TCO par Badekar en 1907 [26]. La conception de CdO est maîtrisée, le CdO montre les excellentes propriétés, qui lui rendent appropriées comme "TCO" (transparent conducting oxide). Il attire l'attention des chercheurs à cause de ses nombreuses applications, en particulier dans le domaine de la conversion photovoltaïque [41,42]. Il semble aussi présenter beaucoup d'intérêt dans des utilisations comme photodiode [43] ou encore comme capteur de gaz [44]. Vu sa transmittance fort intéressante dans la région du visible, le CdO est un matériau très prometteur dans une utilisation comme fenêtre ou encore comme couche tampon dans les cellules solaires. Il a été utilisé notamment dans les hétéro-structures CdO/CdTe et CdO/CuInSe₂ [41,45]. Le CdO massif est un semiconducteur à large gap de type n, il est aussi un excellent matériau pour les applications optoélectroniques [46,40].

III.3) Propriétés du ZnS

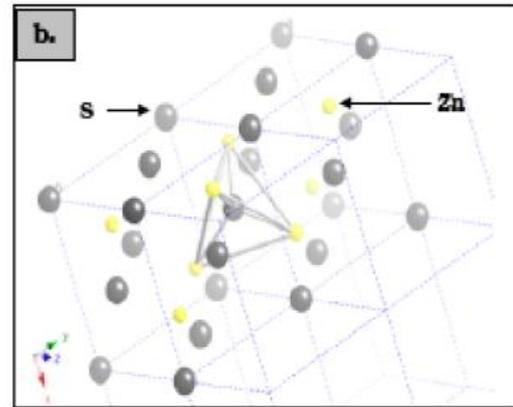
a) Structure cristalline:

Le sulfure de zinc à l'état naturel se présente le plus souvent cristallisé dans le système cubique; il est connu sous le nom de blende ou sphalérite. Le mot blende provient du mot allemand blenden (éblouir, tromper), alors que le mot de sphalérite vient du grec sphaleros (trompeur, incertain). On rencontre également une autre variété de sulfure de zinc, cristallisant dans le système hexagonal, que l'on appelle wurtzite ; cette forme est plus rare.

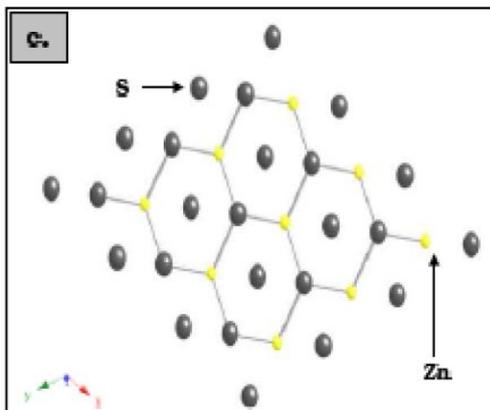
Le ZnS est moyennement dur, fragile et lourd. Dans les structures blende et wurtzite, qui sont considérées comme deux structures stables à basse et à haute température respectivement, chaque atome de zinc est entouré par quatre atomes de soufre disposés aux sommets d'un tétraèdre (voir figure III.5.a); de même chaque atome de soufre est entouré de quatre atomes de zinc (voir figure III.5.b). Dans la blende, les atomes de soufre constituent un entassement cubique de densité maximale, les atomes de zinc occupant une lacune tétraédrique sur deux; quatre ZnS par maille. Dans la wurtzite, les atomes de soufre forment un empilement hexagonal compact; deux ZnS par maille [47].



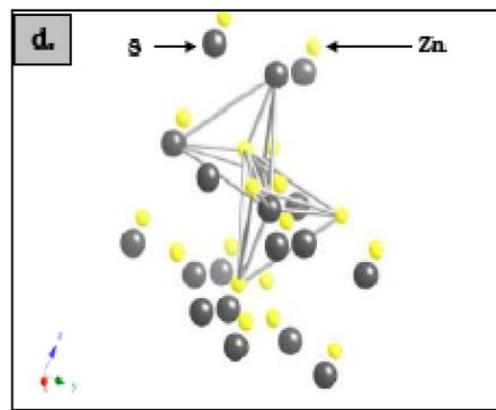
a) Mise en évidence de l'environnement tétraédrique de l'atome Zn dans la blende



b) Mise en évidence de l'environnement tétraédrique de l'atome S dans la blende



c) Mise en évidence de la structure hexagonale par projection sur le plan (001) dans la wurtzite.



d) Mise en évidence de l'environnement tétraédrique de chaque atome (S et Zn) dans la wurtzite.

Fig. III.5: Différentes structures cristallines de ZnS [48].

b) Propriétés optiques

Le ZnS est un semi conducteur à gap direct [49] comme ZnO (voir la figure 1.9), le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence est située au point Γ de la zone de Brillouin. La bande interdite est de l'ordre de 3.65eV [50], lui permet des transitions verticales entre la bande de valence et la bande de conduction, et aussi d'avoir des transitions radiatives. Cette valeur de bande interdite peut varier, suivant le mode de préparations et le taux de dopage, entre 3.6 et 3.7 eV [51]. Ce dernier est possible avec des atomes comme : Al, In, Mn,...etc, donne un comportement de type n. La transparence optique du ZnS dans les régions visibles et proche de l'infrarouge du spectre solaire est une conséquence de son large gap avec un seuil fondamental d'absorption situé dans l'ultraviolet.

La forme du spectre d'absorption intrinsèque peut être observée seulement sur les couches minces à cause de leur grand coefficient d'absorption [52]. Avec un indice de réfraction variant de 2,29 à 1,1 μm jusqu'à 2,41 à 0,5 μm . Ces indices s'étalent avec la transparence, ce qui rend les films ZnS proche de l'idéal comme couche antireflet.

c) Propriétés électriques:

En général, le ZnS est un semi conducteur de type n [53] aucun travail n'as été réalisé pour nous informer sur l'existence du type p. Les couches de sulfure ont une grande conductivité ceci est due à la forte concentration en porteurs (électrons), étant donné que leurs mobilités dans ces couches est considérablement plus faible que si leurs nombres est élevé en volume du matériau correspondant. La forte concentration en électrons est attribuée à la déviation par rapport à la stœchiométrie (ou défauts dans la structure). La déviation à la stœchiométrie peut être due aux vacances d'anions ou à un excès de cations en position interstitielle. La nature exacte des défauts de structure dans la plupart des cas est encore incertaine.

d) Applications de ZnS

Le ZnS peut faire apparaître une surface plus ou moins rugueuse. La rugosité est un élément important pour la réalisation de cellules solaires. En effet plus la surface de la cellule est rugueuse, plus la lumière peut se diffuser dans le matériau. Ceci a pour conséquence d'allonger le parcours des photons et d'augmenter les chances d'absorber la lumière pour libérer des porteurs de charge. La rugosité de ZnS dépend de ses paramètres de dépôt et il est dans ce cas important de les contrôler. Plusieurs travaux ont été réalisés pour atteindre cette application on peut citer le travail de A. Benerjee et al en 1978 [54] sur une cellule solaire en ($\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}/\text{Cu}_x\text{S}$), le travail de T. L. Chu et al [55] en 1991 sur des multicouches ($\text{CdTe}/\text{Cd}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{Te}/\text{Zn}_{0.3}\text{Cd}_{0.7}\text{S}$) et aussi le travail réalisé par L. C Burton et T. L. Hench [56] en 1976 sur des cellules de ($\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}/\text{Cu}_x\text{S}$).

Autre travaux montrent que le sulfure de zinc (ZnS) en couches minces est un matériau prometteur pour son utilisation dans l'application des divers dispositifs. En optoélectronique, peut être utilisé comme diode électroluminescente dans le spectre de la lumière bleue à l'ultraviolet en raison de sa largeur de bande qui est de 3,7 eV [57]. Dans le domaine de l'optique, ZnS peut être un réflecteur et un filtre diélectrique en raison de sa valeur élevée de l'indice de réfraction (2,35) [58] et sa grande transmittance dans la gamme de visible [59, 60].

III.4) Propriétés du Bi₂S₃

a) Structure cristalline:

Trisulfure de bismuth Bi₂S₃ appartient aux membres des matériaux importants du groupe V-VI de semi-conducteurs composés de type n [61]. Il présente une structure cristalline orthorhombique avec 4 molécules par maille élémentaire. Chaque molécule contient deux atomes de bismuth et 3 atomes de sulfure qui ajoute jusqu'à 20 atomes par cellule unitaire. Il est de groupe d'espace Pbnm [62]. Bi₂S₃ se produit naturellement sous la forme de bismuthinite, qui a une couleur allant du blanc d'argent au gris de plomb avec des reflets jaunâtres. Ce matériau se trouve principalement en Bolivie, au Pérou, en Europe centrale, en Australie, et l'ouest des États-Unis. Bismuthinite est principalement traité pour obtenir un métal pur de bismuth ou d'autres composés de bismuth. [63]

b) Propriétés optiques

Le gap optique direct du Bi₂S₃ est de 1.30eV [64, 65, 66], il varie de 1,60 à 1.70eV en couches minces selon la méthode de préparation [67, 68, 69, 70]. Il est situé dans le spectre visible de l'énergie solaire qui le rend utile pour la conversion photovoltaïque.

R.S. Mane et al , par la synthèse des couches minces de Bi₂S₃ par une méthode en voie chimique ont préparé des couches minces de Bi₂S₃. Ils confirment l'existence de deux gaps: direct de 1.90 eV et indirect de 2.5 eV. [71]

Z. Kebbab et al [72] ont réussie aussi de fabriquer des couches minces par la technique spray pyrolysis, leur mesure optique a donné deux gaps optiques qui sont respectivement de 1.43 et 1.69 eV. L'absorption de ces couches minces est le résultat de deux transitions optiques directes et indirectes.

Une Autre étude optique sur ce composé réalisée par S. Ranjitha en 2014 [73] a montré l'absorbance de nanoparticule de Bi₂S₃ au dessous de 300nm (à 223nm) c'est-à-dire dans la gamme UV et qu'il est transmis dans les longueurs d'onde variantes entre 200-400nm, sa transmittance atteint un maximum de 80% dans toute la gamme des longueurs d'onde située au dessus de 400nm.

Dans la littérature, le coefficient d'absorption (α) des couches de Bi₂S₃ est estimé de l'ordre de 10^4 cm^{-1} [74]. Les indices de réfraction à la longueur d'onde ($\lambda = 589.3 \text{ nm}$) sont: $n_{\alpha} = 1.315$, $n_{\beta} = 1.900$, et $n_{\gamma} = 1.670$. [75]

c) Propriétés électriques:

Le composé Bi₂S₃ est relativement un bon conducteur de l'électricité, plusieurs études [76,77,78] ont été mené pour extraire sa conductivité électrique, ces études confirment l'importance de sa conductivité électrique ($\sigma = 10^{-6}$ au $10^{-7} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ à 300K [75]), ainsi le comportement semi-conducteur de ce composé [79, 80]. Sa résistivité électrique a été trouvé de l'ordre de 10^5 au $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ à 300K [74,75,76]. La concentration de ses porteurs intrinsèque a été estimée de $3 \cdot 10^{18} \text{cm}^{-3}$ à 300K [75]. La mobilité de ses porteurs n lorsqu'il est en couches épaisses est: $\mu_n = 200 \text{cm}^2/\text{Vs}$ à 300 K [75], et la mobilité de ses trous: $\mu_h = 1100 \text{cm}^2/\text{Vs}$ [81]. L'augmentation dans la conductivité du Bi₂S₃ est évidemment due à la diminution de la bande interdite (1.3eV) et la structure des grains du matériau ainsi à l'augmentation de la concentration des porteurs libres ou l'augmentation de leur mobilité. Autre étude a montré le comportement métallique de Bi₂S₃ [82].

Il est utile de remarquer que la plupart des travaux publiés dans la littérature se contentent d'exposer les résultats relatifs à la variation de la conductivité en fonction de la température et en fonction d'autres composés constituant des composites avec le Bi₂S₃ [67].

d) Applications de Bi₂S₃

Le polycristallin Bi₂S₃, et en vue de sa photosensibilité, sa photoconductivité et sa puissance thermoélectrique [83,84,72,85,86], a été de plus en plus d'intérêt dans les applications technologiques modernes tels que les dispositifs optoélectroniques, cellule photo-électrochimique, dispositifs thermoélectriques [87], photodiodes, photoconducteurs [88,89], détecteurs IR [81], et il a également été étudié pour l'utilisation dans les cellules photovoltaïques. [83,90]

Conclusion

Les composés ZnO, CdO, et ZnS considérées comme matériaux à gap assez large (de 2.2, à 3.4eV), et à gap assez étroite pour le Bi₂S₃. Les deux composés ZnO et ZnS sont considérés comme matériaux transparent dans le visible et les deux autres composés (CdO et Bi₂S₃) comme matériaux absorbants. Ces matériaux précieux continuent à faire l'objet de plusieurs auteurs autour le monde, et plusieurs investigations et recherches scientifiques ont été mené grâce à leurs importances technologiques. Son choix est donc essentiellement dicté par la réalisation à laquelle il est destiné. Pour cette raison, chaque matériau semiconducteur peut être utilisé dans une application plutôt qu'une autre. Cela dépend des atouts qu'il offre.

Références bibliographiques du chapitre (III)

- [1] H. Tabet-Derraz, Thèse de Doctorat d'état (2007), Laboratoire d'Élaboration et Caractérisation des Matériaux (LECM) de SBA, Algérie.
- [2] J. L. Deschanvres, 'Elaboration par le procédé pyrosol de couches minces texturées de ZnO pour la réalisation de microcapteurs', Thèse de doctorat, Laboratoire des matériaux et du génie physique, CNRS-Ecole Nationale Supérieure de Physique de Grenoble, France
- [3] N. H. Kim, H. Woo Kim, 'Room temperature growth of Zinc oxide films on Si substrates by the RF magnetron sputtering', *Materials Letters*. 58 (2004) 938-943.
- [4] H. L. Hartnagel, A. L. Dawar, A. K. Jain, C. Jagadish, 'Semiconducting Transparent Thin Films'. Bristol and Philadelphia: Institute of Physics Publishing (1995).
- [5] J. Dubien, *J. Nouveau Traité de Chimie Minérale*, vol. 5, Masson & Cie. Paris 1962.
- [6] A. F. Kohn, G. Ceder, D. Morgon, Van de Walle, 'First-principles study of native point defects in ZnO', *Phys. Rev. B.*, 61 (2000) 15019- 15024.
- [7] N. Van Giang, 'Nanoparticules hybrides oxydes métalliques/polymères: synthèse et caractérisation', Thèse de doctorat, Université du Sud Toulon-Var, 12/2011, France
- [8] S. Tewari, A. Bhattacharjee et P.P. Sahay, *Physical sciences and technology* (2010) 216-219.
- [9] B. Ergin, Elif Ketenci, Ferhunde Atay, *international journal of hydrogen energy* 34 (2009) 5249 –5254.
- [10] Ü. Özgür, Ya. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M.A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S. J. Cho and H. Morkoç, *Journal of Applied Physics* **98** (2005) 041301.
- [11] J. Garnier, 'Elaboration de couches minces d'oxydes transparents et conducteurs par spray CVD assisté par radiation infrarouge pour applications photovoltaïques', Thèse de doctorat (2009), Laboratoire d'Arts et Métiers ParisTech d'Angers.
- [12] E.M. Bachari, G. Baud, S. Ben Amor, M. Jacquet, *Thin Solid Films*. 348 (1999) 165.
- [13] T.K. Subramanyam, B. Srinivasulu Naidu, S. Uthanna. *Cryst. Res. Technol.* 35 (2000) 1193
- [14] L. Hichem, Elaboration et caractérisation des hétérojonctions à base de couches minces de ZnO et ZnS, Mémoire de magister (2008), Université de Constantine.
- [15] B. Diop Ngom, Etude Expérimentale de la microstructure et des propriétés optiques des nanorods d'oxyde de zinc dopé au tungstène préparés par ablation laser pulsé, Thèse de doctorat (2009), Dakar.

- [16] J. Zhu, Dinko Chakarov and Michael Zäch, “Nanostructured Materials for Photolytic Hydrogen Production”, L. Zang (ed.), *Energy Efficiency and Renewable Energy Through Nanotechnology, Green Energy and Technology*, DOI: 10.1007/978-0-85729-638-2_13, Springer-Verlag London Limited 2011.
- [17] H. Tabet-Derraz, N. Benramdane, D. Nacer, A. Bouzidi, M. Medles, *Solar Energy Materials et solar cells* 73 (2002) 249-259.
- [18] A. F. Kohn, G. Ceder, D. Morgon, C. G. Van de Walle, *Phys. Rev.B*, 61 (2000) 15019.
- [19] S. M. Sze, *Physics of Semiconductor Devices*, 2nd ed. (Wiley Eastern Limited, 1983).
- [20] B.J. Jin, S.H. Bae, S.Y. Lee, S. Im. *Mat. Sci & Eng. B*71 (2000) 301.
- [21] K. I. Hagemark, L. C. Chacka, *J. Solid State. Chem*, 15 (1975) 261.
- [22] N. Bouhssira, *Elaboration et caractérisation des couches minces D’oxydes de Zinc par évaporation, Mémoire de magister (2005), Université Mentouri-Constantine.*
- [23] G. bogner, *J. phys. Chem. Solids* 19 (1961) 235.
- [24] N. Sakagami, M. Wada, *Trans. IECE (japan)* E60 (1977) 78.
- [25] N. Ito, Y. Sato, P. K. Song, A. Kaijio, K. Inoue, Y. Shigesato, *Thin Solid Films* 99 (2006) 496.
- [26] M.D. Uplane, P.N. Kshirsagar, B.J. Lokhande, C.H. Bhosale, *Materials Chemistry and Physics* 64 (2000) 75-78.
- [27] Zh. Zhao, D. L. Morel, C. S. Ferekides. *Thin Solid Films* 413 (2002) 203.
- [28] R. Ferro, J.A. Rodriguez, O. Vigil, A. Morales-Acevedo, G. Contreras-Puente. *Phys. Stat. Sol. (a)* 177 (2000) 477.
- [29] K. Ouari, N. Benramdane, Z. Kebbab, A. Nakrela, R. Desfeux, unpressed.
- [30] B.J. Lokhande, P.S. Patil, M.D. Uplane, *Materials Chemistry and Physics* 84 (2004) 238-242.
- [31] Z. Kebbab, ‘préparation et caractérisation structurale et optique des matériaux CdO, CdS, ZnO et PBS en couches minces par la technique spray et calcul théorique sur ces matériaux’, mémoire de magistère (2004), Laboratoire d’Élaboration et Caractérisation des Matériaux (LECM) de SBA, Algérie.
- [32] N. Benramdane, W. A. Murad, R. H. Misho, M. Ziane, Z. Kebbab, *Materials Chemistry and Physics* 48(1997)119-123.

- [33] O. Vigil, F. Cruz, G. Santana, L. Vaillant, A. Morales-Acevedo, G. Contreras-Puente, *Applied Surface Science* **161** (2000) 27-34.
- [34] D.S. Ginley, C. Bright (Eds), *MRS Bull.* (2000) 25.
- [35] Y. Dou, R.G. Egdell, *Surf. Sci.* **372** (1997) 289.
- [36] K. Gurumurugan, K. Mangalaraj, D. Narayandass, S.K. Balasubramanian, *C: Phys. Status Solid. (a)* 143(1994) 85.
- [37] Y. S. Choi, C. G. Lee, S. M. Cho, *Thin Solid Films* 289 (1996) 153.
- [38] G. Phatak, R. Lal, *Thin Solid Films* 209 (1992) 240.
- [39] A.J. Varkey, A.F. Fort, *Thin Solid Films* 239 (1994) 211.
- [40] K. Gurumurgan, D. Mangalaraj, Sa. K. Narayandass, *Journal of Crystal Growth* 147 (1995) 355-360.
- [41] T.L. Chu, S.S. Chu, "Degenerate cadmium oxide films for electronic devices", *J. Electron Mater.* 19 (1990) 1003-1005.
- [42] A.A. Al-Qurani, C.H. Champness, in: *Proceedings of the 26th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, Anaheim, CA, (1997) 415.*
- [43] R. Kondo, H. Okhimura, Y. Sakai, *Jpn. J. Appl. Phys.* 10 (1971) 1547.
- [44] A. Shiori, *Japanese Patent* 7 (1979) 909-995.
- [45] C. H. Champness, C.H. Chan, *Optimization of CdO layer in a Se-CdO photovoltaic cell, Solar Energy Mater. Solar cells* 37 (1995) 75-92.
- [46] H. Kohler, *Solid State Commun.* 11 (1972) 1687.
- [47] P. Pascal. *Nouveau traité de chimie minérale-Sulfure de zinc, volume V. Masson et Cie, Paris, 1962.*
- [48] B. Frere. *Rapport de cristallographie : Etude de structure cristalline à l'aide du logiciel crystalmaker. Rapport de stage, Université de Liège, Belgique, 2004.*
- [49] X.D. Gao, X.M. Li, W.D. Yu, *Thin Solid Films* 43 (2004) 468.
- [50] F. Gode, C. Gumus, M. Zora *Journal of Crystal Growth* 299(2007)136–141.
- [51] R. G. Kaufman and P. Dowbor, *Mechanism of formation of ohmic contacts to ZnSe, ZnS, and crystals mixed ZnS(x) Se (1-x), J. Appl. Phys.* 10 (1974) 4487-4490.
- [52] J. R. Meyer-Arendt, 'Introduction to classical and Modern optics', Fourth Edition, published by Prentice-Hall, Inc (1995)
- [53] O. Madelung, U. Rossler, M. Schulz, *Livre: 'II-VI Compounds; Semimagnetic Compounds', chapitre14: 'Zinc Sulfide (ZnS) carrier mobilities, magneto-resistance, diffusion*

length, cubic modification', Vol. 41B of the series Landolt- Bornstein- Group III Condensed matter pp 1-7, Copyright: 1999, Publisher: Springer Berlin Heidelberg.

DOI. 10.1007/10681719_385

[54] A. Benerjee, P. Nath, V. D. Vancar, K. L. Chopra, 'Properties of Zn_xCd_(1-x)S films prepared by solution spray technique', Phys. Stat. Sol (a) 46 (1978) 723.

[55] T. L. Chu, S. S. Chu, J. Britt, C. Ferekides, and C. Q. Wu, 'Cadmium zinc sulfide films and heterojunctions', J. Appl. Phys, 70 (5) (1991) 2688, <https://doi.org/10.1063/1.349384>

[56] L. C Burton, T. L Hench, 'Zn_xCd_(1-x)S films for use heterojunction solar cells', Appl. Phys. Lett; Vol 29, N°29 (1976) 612-614.

[57] S. Yamaga, A. Yoshokawa, H. Kasain, J. Crystal Growth 86 (1998) 252.

[58] J.A. Ruffner, M.D. Hilmel, V. Mizrahi, G.I. Stegeman, U. Gibson, J. Appl. Opt. 28 (1989) 5209.

[59] A.M. Ledger, 'Inhomogeneous interface laser mirror coatings' Appl. Opt. Vol (18).17, (1979) 2979-2989.

[60] B. Elidrissi, M. Addou, M. Reagraui, A. Bougrine, A. Kachouane, J.C. Bernède, 'Structure, composition and optical properties of ZnS thin films prepared by spray pyrolysis', Materials Chemistry and Physics 68 (2001) 175–179.

[61] D. Becerra, M. T. S. Nair, and P. K. Nair, 'Analysis of a Bismuth Sulfide/Silicon Junction for Building Thin Film Solar Cells', J. Electrochem. Soc. 158(7) (2011) H741-H749.

[62] R. Caracas and X. Gonze, 'First-principles study of the electronic properties of A₂B₃ minerals, with A=Bi, Sb and B=S, Se', Physics and Chemistry of Minerals, vol. 32, no.4 (2005) 295-300. DOI: 10.1007/s00269-005-0470-y.

[63] G.S. Brady, H.R. Clauser, and J.A. Vaccari, Materials handbook: [foundation for the science of metallurgy; compares the advantages and disadvantages of different manufacturing processes; comprehensive in approach]. New York (2002).

<http://www.scribd.com/doc/6395226/Materials-Handbook>.

[64] J. Black, E.M. Conwell, L. Seigle, and C.W. Spencer, 'Electrical and optical properties of some M₂V-BN₃VI-B semiconductors', J. Phys. Chem. Solids, Pergamon Press, vol. 2 (1957) 240-251.

[65] R. Nomura, T. Toyasaki, and H. Matsuda, 'Continuous changes of optical band gap energy in thin films of Bi_xSb_{2-x}S₃ solid solutions (x= 0 to 2) prepared by solution pyrolysis of dithiocarbonate complexes', Thin Solid Films, vol.195 (1991) L1-L4.

[66] N. Benramdane, M. Latreche, H. Tabet, M. Boukhalifa, Z. Kebbab, A. Bouzidi, Mater. Sci. Eng. B64 (1999) 84–87.

- [67] N.S. Shinde, M.C. Rath, H.D. Dhaigude, C.D. Lokhande, V.J. Fulari, 'Characterization of electrodeposited Bi₂S₃ thin films by holographic interferometry', *Optics Communications* 282 (2009) 3127–3131.
- [68] M. Medles, N. Benramdane, A. Bouzidi, A. Nakrela, H. Tabet-Derraz, Z. Kebbab, C. Mathieu, B. Khelifa, R. Desfeux. *Thin Solid Films* 497 (2006) 58–64.
- [69] A.U. Ubale, S.C. Shirbhate, 'Electrical, optical and morphological properties of chemically deposited nanostructured HgS–Bi₂S₃ composite thin films', *Journal of Alloys and Compounds* 497 (2010) 228–233.
- [70] A.U. Ubale, A.S. Daryapurkar, R.B. Mankar, R.R. Raut, V.S. Sangawar, C.H. Bhosale, 'Electrical and optical properties of Bi₂S₃ thin films deposited by successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR) method', *Materials Chemistry and Physics* 110 (2008) 180–185.
- [71] R.S. Mane, J.D. Desai, Oh-Shim Joo, and Sung-Hwan Han, 'Surface Morphology and Optical Studies of Non-aqueous Bi₂S₃', *Int. J. Electrochem. Sci.* 2 (2007) 141 – 148.
- [72] Z. Kebbab, N. Benramdane, M. Medles, A. Bouzidi, H. Tabet-Derraz, 'Optical and photoelectrical properties of Bi₂S₃ thin films obtained by spray pyrolysis technique', *Solar Energy Materials & Solar Cells* 71 (2002) 449–457.
- [73] S. Ranjitha, S. Vadivel, Dr. G. Rajarajan, J. Marimuthu, S. Natarajan, 'Structural and Optical Properties of Bismuth Sulfide Nanoparticles', *International Journal of Science and Research*, 2014
- [74] J.D. Desai, C.D. Lokhande, 'Chemical deposition of Bi₂S₃ thin films from thioacetamide bath', *Materials Chemistry and Physics*. 41(2). (1995) 98-103.
DOI: S0254-0584(99)00085-1
- [75] O. Madelung. *Semiconductors Data Handbook*, 3rd. Berlin: Springer; (2004) 691.
- [76] V.V. Killedar, C. D. Lokhande, C. H Bhosale, *Thin Solide Film* 289 (1996) 14.
- [77] C. D. Lokhande, 'A chemical method for preparation of metal sulfide thin films', *Materials Chemistry and Physics*. 28 (1991)145-149.
- [78] M. Madoune, 'L'effet de la température du substrat sur les propriétés structurales, optiques et électriques des couches minces de Bi₂S₃ préparées par la technique Spray pyrolysis', mémoire de magister (2006), Université de Sidi Bel Abbès, Algérie.
- [79] M. Medles, 'Préparation et caractérisation optique, électrique et photoélectrique des couches minces de Bi₂S₃', mémoire de magister (1999), Université de Sidi Bel Abbès, Algérie.

- [80] S.H. Pawar, P.N. Bosale, M.D. Uplane, S.P. Tamhankar, 'Growth of Bi₂S₃ film using a solution-gas interface technique', *Thin Solid Films*. 110 (1983) 165.
- [81] F.V. Wald, J. Bullitt, R.O. Bell, 'Bi₂S₃ as a high Z material for γ -ray detectors'. *IEEE Transactions on Nuclear Science*. 22(1), (1975) 246 – 250.
- [82] H. Mizoguchi, H. Hosono, N. Ueda and K. Kawazoe, 'Preparation and electrical properties of Bi₂S₃ whiskers', *J. Appl. Phys.* Vol.78, (1995) 1376.
- [83] C. Ghosh, and B. P. Verma, 'Optical properties of amorphous and crystalline Sb₂S₃ thin film', *Thin Solid Films*. 60 (1979) 61-65
- [84] C. Ghosh, and B. P. Verma, 'Some optical properties of amorphous and crystalline antimony trisulphide thin films'. *Solid State Commun*. 31 (1979) 683-686
- [85] R.P. Panmand, U.V. Kawade, M.V. Kulkarni, S.K. Apte, B.B. Kale, and S.W. Gosavi, 'Synthesis and characterization of Bi₂S₃ nanocrystals in glass matrix'. *Mater Sci Eng B*. (2010) 168-161.
- [86] J.D. Dipalee, S. Shaikh, F. Siddiqui, B. Ravikiran, L. Ravikiran, A. Ghule, and Sh. Ramphal, 'Enhancement of photosensitivity by annealing in Bi₂S₃ thin films grown using SILAR method'. *Composites: Part B*. 46 (2013) 1–6
- [87] W. Xie, X. Tang, Y. Yan, Q. Zhang, and T.M. Tritt, 'High thermoelectric performance BiSbTe alloy with unique low-dimensional structure', *J. Appl. Phys.* 105 (2009).
- [88] R.S. Mane, B.R. Sankapal, and C.D. Lokhande, 'Photo electrochemical (PEC) characterization of chemically deposited Bi₂S₃ thin films from non aqueous medium', *Mater. Chem. Phys.* 60 (1999) 158–162
- [89] G. Konstantatos, L. Levina, J. Tang, and E.H. Sargent, 'Sensitive Solution-Processed Bi₂S₃ Nanocrystalline Photodetectors', *Nano. Lett.* 8 (2008) 4002–4006.
- [90] L. Yanqiao, Z. Yange, L. Yan, L. Pinjiang, J. Huimin, H. Hongwei, and Z. Zhi, 'In situ fabrication of Bi₂S₃ nanocrystal film for photovoltaic devices', *Materials Science and Engineering B*, vol. 177 (2012) 1764– 1768.

CHAPITRE (IV)

Préparation des couches minces de $(ZnO)_x(CdO)_{(1-x)}$ et de $(Bi_2S_3)_x(ZnS)_{(1-x)}$

IV.1) Méthodes de préparation des couches minces

Plusieurs techniques de préparation des couches minces ont été adoptées dans divers laboratoires à travers le monde. Elles se divisent en deux grandes catégories : des méthodes physiques, généralement utilisées dans les laboratoires de recherche, comme la pulvérisation ou l'évaporation qui sont basées sur la condensation d'un jet de molécules neutres ou ionisées sur un substrat sous une faible pression. La deuxième catégorie est des méthodes réalisées par voie chimique comme le CVD (dépôt de vapeur Chimique), elles sont destinées à la production industrielle. L'utilisation l'une des deux méthodes est surtout basée sur les objectifs fixés par les utilisateurs, et aussi sur leurs possibilités financières et la disponibilité des matériels. Dans le tableau suivant (tableau IV.1) on donne un résumé sur les deux catégories de dépôt des couches minces.

La méthode	Principe	Remarques
Dépôt Chimique en phase Vapeur	La couche mince est obtenue par une réaction chimique entre les produits gazeux en phase vapeur et le substrat au moyen d'une énergie d'activation, par exemple thermique	Les couches minces obtenues sont : <ul style="list-style-type: none"> - peu denses ; - contaminées par des gaz résiduels de la réaction chimique Avantage important: les contraintes internes sont, en générale, très faibles
Dépôt Physique en phase Vapeur	La couche mince est obtenue par une condensation du matériau de sa phase vapeur	Les couches minces obtenues sont denses, non contaminées. Le processus de dépôt est facile à contrôler.

Tableau IV.1: Résumé sur les techniques de dépôt en couches minces. [1][2]

Dans ce qui suit, on va décrire quelques techniques de dépôt soit par voie physique ou chimique les plus connues et les plus couramment employées dans la fabrication des couches minces. On terminera cette partie par une description détaillée de la technique que nous avons choisie (la technique spray pyrolysis), ses avantages et ses inconvénients. Notre choix des méthodes du dépôt était dicté, essentiellement, par le critère de disponibilité des dispositifs de fabrication.

IV.1.1) Les méthodes physiques:

IV.1.1.1) Evaporation thermique

L'évaporation est une technique repose sur deux processus élémentaires: l'évaporation sous vide poussé d'une source chauffée et la condensation à l'état solide de la matière évaporée sur le substrat. Elle est utilisée dans le domaine de l'optique (filtres par exemple) [2], pour les producteurs d'emballage plastique (métallisation de plastiques), la fabrication de composants micro-électronique [3]. Le dépôt se fait par condensation de la phase vapeur sur un substrat après l'évaporation ou la sublimation du matériau à déposer. La vapeur du matériau à déposer est produite par son chauffage à l'état source [2] [4]. Les procédés de chauffage jusqu'à évaporation sont multiples, on trouve: le chauffage électrique par l'intermédiaire d'une résistance (effet Joule), voir figure (IV.1), par induction d'un champ magnétique, par bombardement électronique et par laser [4]. Cette méthode est la plus simple car il n'est pas nécessaire d'injecter un gaz pour créer un plasma, alors que les autres méthodes PVD ont besoin d'un milieu plasma comme intermédiaire. Cependant, certains problèmes spécifiques à l'évaporation existent: il est difficile de déposer des matériaux très réfractaires ou à faible tension de vapeur. Cette méthode ne permet pas de maîtriser facilement la composition chimique dans le cas d'un alliage par suite d'un effet de distillation du composant le plus volatil. Les couches peuvent être aussi contaminées par réaction avec le creuset, avec le filament et surtout par le dégazage des parois induit par l'échauffement ou le bombardement des électrons. La collision de différents atomes durant l'évaporation peut provoquer des réactions susceptibles de modifier la nature du dépôt souhaité [5]. Par exemple en présence d'oxygène, l'aluminium formera de l'oxyde d'aluminium. Ce phénomène peut aussi diminuer la quantité de vapeur déposée. L'évaporation permet l'obtention de film à une vitesse de dépôt élevée. En revanche, les inconvénients que présente cette technique sont l'élaboration de film souvent sous-stœchiométriques, une faible adhésion des couches et la nécessité d'une densité de puissance assez importante pour produire la phase gazeuse des matériaux ayant un point de fusion très élevé [1]. Le matériau évaporé ne se dépose pas de manière uniforme sur une surface irrégulière, comme l'est généralement celle d'un circuit intégré. [6]

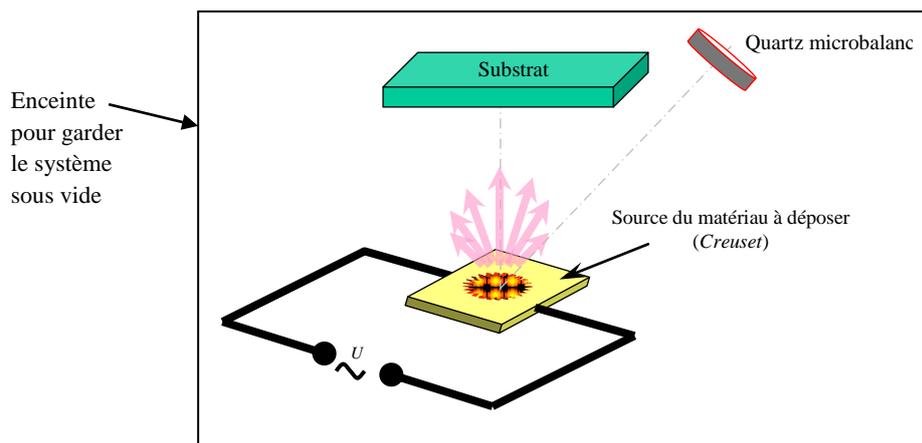


Fig.IV.1 : Principe de l'évaporation thermique par résistance (effet Joule).

IV.1.1.2) Ablation laser [7], [8], [9]

L'ablation laser pulsé (en anglais *Pulsed Laser Deposition* ou *PLD*) est une méthode de dépôt en couches minces utilisant un laser de très forte puissance. Le principe de base de la PLD est schématisé sur la figure (IV.3) ci-dessous. Techniquement, le dépôt de couches minces par ablation laser pulsé est fondé sur l'interaction entre le matériau cible que l'on souhaite déposer et un faisceau laser impulsionnel (impulsion de l'ordre de la nanoseconde) de forte énergie. Lors du processus d'irradiation laser, des particules sont éjectées de la cible. Dans un premier temps, elles sont confinées près de la surface de la cible, ces particules constituent ce que l'on appelle la couche de Knudsen. De mêmes dimensions que le spot laser (1 à 2 mm^2), cette dernière est principalement composée d'ions, d'électrons, mais également d'atomes neutres, de particules diatomiques ou encore de gouttelettes de matériaux en fusion; relativement dense (10^{19} à $10^{20} \text{ particules.cm}^{-3}$), la couche de Knudsen constitue le siège d'un grand nombre de collisions entre particules, ce qui engendre une élévation de la température au niveau du matériau cible. Ce fort taux de collisions, couplé à l'absorption du faisceau laser conduisent alors à l'ionisation de la couche de Knudsen, puis à la formation d'un plasma, appelé "plume". L'expansion de celui-ci, permet enfin la libération et le dépôt des particules à la surface du substrat monocristallin, positionné en vis-à-vis de la cible. De plus, les dépôts de couches minces par ablation laser pulsé peuvent s'effectuer sous des conditions de vide poussé, mais également en présence de gaz ambiants, comme l'oxygène (dépôts d'oxydes), l'azote, ou encore l'argon (milieu inerte). On obtient alors des films possédant différentes caractéristiques, comme: l'épaisseur, la cristallisation ou l'homogénéité en composition, qui dépendent directement de l'état des particules contenues dans le plasma avant l'impact sur le substrat (état d'excitation, énergie cinétique, composition spatiale du plasma...), mais aussi du

substrat utilisé (température, nature, orientation...). Un grand nombre de paramètres peuvent de ce fait influencer le dépôt: l'énergie du laser, la fréquence d'impulsion, la présence ou non de gaz résiduel dans l'enceinte, mais aussi la température du substrat ou encore la distance cible-substrat.

La technique d'ablation laser pulsé permet donc de réaliser des dépôts de matériaux complexes aux propriétés remarquables: supraconducteurs, ferromagnétiques, ferroélectriques.

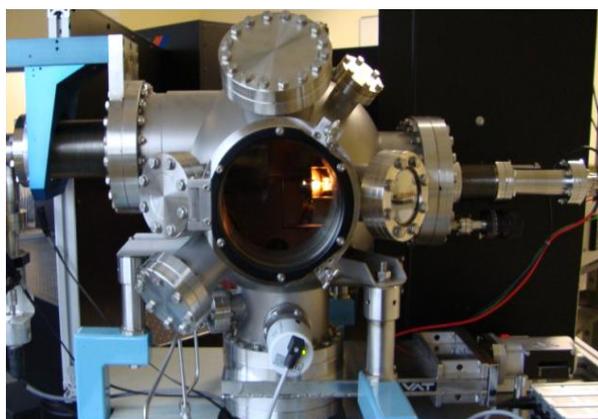


Fig. IV.2 : Un bâti de dépôt par PLD

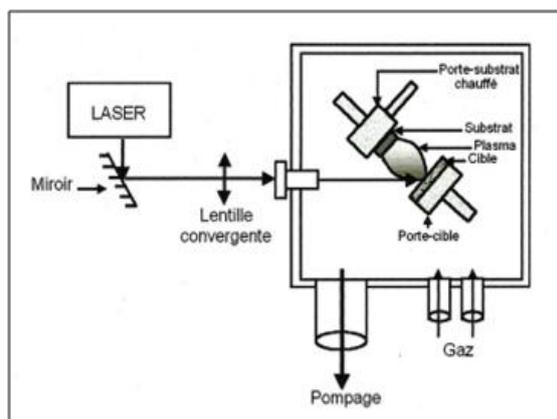


Fig. IV.3: Schéma de principe de base de PLD

IV.1.1.3) La pulvérisation ionique (Sputtering):

La pulvérisation ionique (*Sputtering*) permet de réaliser le dépôt de n'importe quels matériaux solides, aussi bien diélectriques que métalliques. L'énergie cinétique des atomes est supérieure à celle dans le cas de l'évaporation thermique ($\approx 20eV$ [10]). De ce fait, les couches minces obtenues sont, en général, denses et homogènes. Dans le principe du dépôt (Fig.IV.4), il s'agit d'une cible et un substrat qui sont placés dans une enceinte (voir fig IV.5), où on injecte le gaz (*en général, l'Argon*), sous une pression de 10^{-3} à 10^{-1} Torr (*typiquement, $1-8 \cdot 10^{-3}$ Torr*). Le plasma est, ensuite créé par l'application sur la cible d'une tension électrique continue (DC) ou haute fréquence (RF). Les ions du plasma commencent à bombarder la cible en éjectant des atomes qui, ensuite, se précipitent sur la surface du substrat placé face à la cible. Dans le cas particulier de la formation du ZnO, le zinc est utilisé comme une cible, qui est ensuite injecté conjointement à l'argon, l'oxygène s'associe au Zinc pour former des molécules de ZnO.

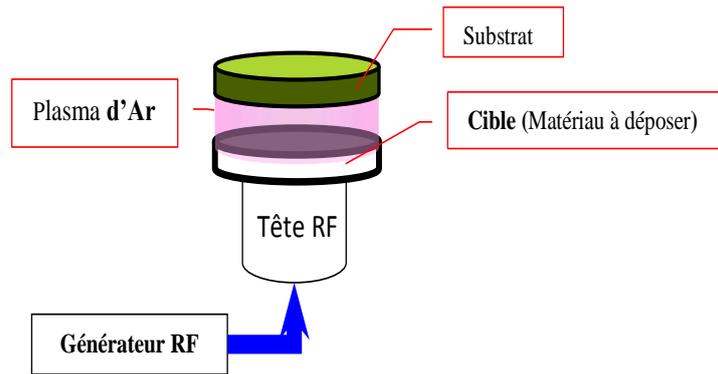


Fig. IV.4: Principe de la pulvérisation ionique.

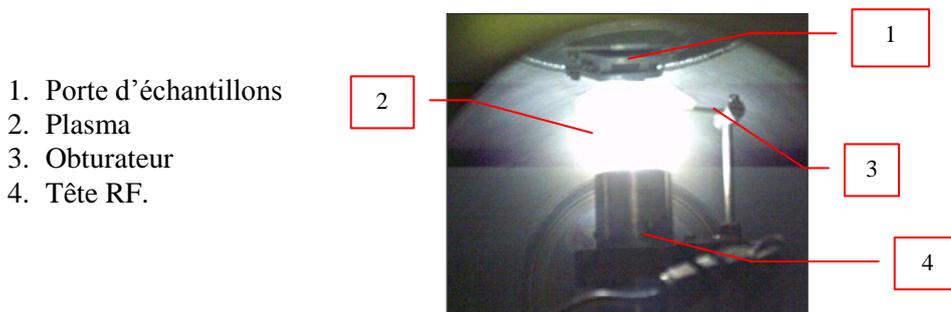


Fig. IV.5 : Chambre de la pulvérisation ionique cathodique RF

IV.1.2) Les méthodes chimiques:

IV.1.2.A) L'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 sur le parcours. Le principe de la source est l'évaporation sous vide (cellule de Knudsen) par chauffage. Les sources d'évaporation peuvent être de nature et de dopage différents, pour chaque élément évaporé, il faut adapter la puissance de chauffe de cellules mais aussi du porte-substrat. Par le contrôle des cellules d'évaporation, on crée un jet de molécules en direction du substrat. On peut ainsi réaliser couche par couche des structures très complexes telles que les super réseaux, les diodes laser, les transistors à forte mobilité d'électron. On obtient ainsi une très grande précision de croissance, des jonctions très abruptes, mais cette opération est très lente et ne concerne qu'un seul substrat à la fois [11]. La vitesse de croissance est de l'ordre de $1nm$ par minute. Cette technique est donc très coûteuse et ne concerne que des dispositifs à très forte valeur ajoutée. Ce système ultravide, 10^{-10} Torr, permet tous les contrôles et les caractérisations *in-situ* dont les principes nécessitent un vide poussé: diffraction d'électrons,

spectroscopie Auger, diffraction des rayons X, etc... On peut ainsi, en permanence, vérifier la cristallinité du cristal en cours de croissance.

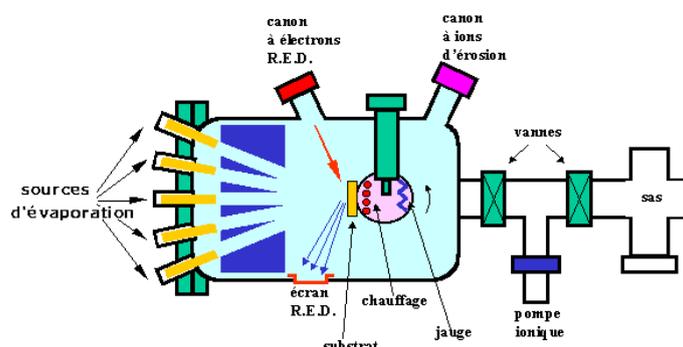


Fig. IV.6: Bâti d'épitaxie par jet moléculaire, EJM, ou Molecular Beam Epitaxy, MBE (d'après D.V Morgan et K. Board).

Des couches minces de ZnO ont été élaborées par MBE, dont le métal de Zn et les O₂ sont habituellement utilisés comme matériaux. Le métal de grande pureté de Zn est évaporé d'une cellule de débit, où la température de cellules peut être variée pour examiner l'effet du flux de Zn sur le taux de croissance et les propriétés de matériau [12].

IV.1.2.B) Méthode de dépôt en phase vapeur :(CVD: Chemical Vapor Deposition)

La technique de dépôt chimique en phase vapeur (CVD), en anglais appelée « Chemical Vopour Deposition », implique, comme son nom l'indique, la formation d'un film sur un substrat à partir de réactions chimiques entre précurseurs mis sous leur forme gazeuse au moyen d'une énergie d'activation. Ce procédé utilise une chambre de réaction, généralement constituée d'un tube de quartz ou d'une cloche en pyrex. Un bloc support chauffant fixe ou rotatif reçoit le substrat. L'ensemble est complété par un système de tubes, vannes et débitmètres qui permettent d'amener les gaz dosés dans la chambre.

Plusieurs types de techniques CVD sont distinguées selon que le substrat est chauffé à très haute température (High Temperature Chemical Vapour Deposition: HTCVD), à basse température comme la température ambiante par exemple (Low Temperature Chemical Vapour Deposition: LTCVD), selon l'utilisation d'un plasma (Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition: PECVD) ou selon l'utilisation de précurseurs organométalliques (MOCVD).

Cette technique est utilisée pour produire des matériaux solides de haute performance, et de grande pureté, elle est largement utilisée dans l'industrie du semi-conducteur pour déposer des

matériaux sous des formes variées: monocristallins, polycristallins, amorphes, épitaxiés. Ces matériaux incluent le silicium, la silice, le silicium-germanium, les carbures de silicium, du carbone diamant, les fibres, nanofibres, filaments, nanotubes de carbone, le tungstène, et des matériaux à haute permittivité électrique. [13]

IV.1.2.C) Méthodes de dépôt en phase liquide:

a) Méthode de dépôt par électrolyse:

La méthode électrolytique fait partie des techniques utilisant le principe du dépôt en phase liquide. Elle utilise une solution ionique (électrolyte) en conformité avec des électrodes servant de substrat. Un courant continu est alors nécessaire à l'opération d'électrolyse. Lorsque le dépôt s'effectue à la cathode, la couche est dite cathodique, elle est dite anodique lorsque le dépôt s'effectue à l'anode. La méthode compte parmi les plus anciennes. Elle est simple, s'utilise souvent dans des revêtements métalliques. Au niveau des électrodes jouant le rôle de substrats, on assiste à une action de neutralisation des ions. Il s'ensuit une formation de matière donnant lieu à un dépôt sur ces substrats. L'épaisseur dépend nécessairement de l'intensité du courant choisie et du temps alloué à l'opération de dépôt. La figure IV.7 montre le schéma de principe de cette technique.

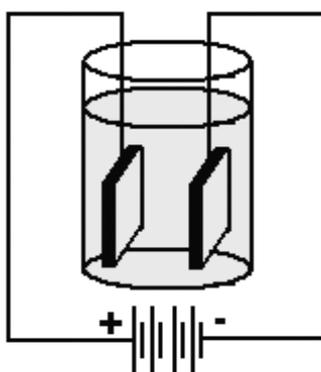


Figure IV.7: Schéma de principe du dépôt par électrolyse

Notons en outre l'existence d'autres méthodes similaires au dépôt par électrolyse. Certaines utilisent des solutions bien choisies, l'opération de dépôt s'effectue alors par simple trempage du substrat préalablement chauffé dans la solution. C'est le cas du dépôt par bain chimique où l'inconvénient est le choc thermique que peut subir le substrat.

b) Sol gel

Le procédé sol gel est l'une des voies chimiques de préparation des couches minces. Il consiste tout d'abord en la mise au point d'une suspension stable (Sol) à partir de précurseurs chimiques en solution. Ces sols vont évoluer au cours de l'étape de gélification par suite d'interactions entre les espèces en suspension et le solvant, pour donner naissance à un réseau solide tridimensionnel expansé au travers du milieu liquide. Le système est alors dans l'état gel. Ces gels dits humides sont ensuite transformés en matière sèche amorphe par évacuation des solvants (on obtient alors un aérogel) ou par simple évaporation sous pression atmosphérique (xérogel). [14]

c) Méthode de dépôt par pulvérisation de liquide: (Technique spray).

Parmi la variété des techniques et des méthodes de fabrication des couches minces, la technique spray que nous avons choisie d'étudier est le procédé chimique opératif en phase liquide le plus utilisé, et la seule adoptée dans notre laboratoire, à cause de sa rapidité, la simplicité de sa mise en œuvre et son adaptation à la réalisation de grandes surfaces moyennement homogènes. Par cette méthode, il est possible de contrôler la composition chimique du matériau que l'on souhaite obtenir, en faisant varier la molarité qui à son tour intervient dans le changement des caractéristiques de la couche. L'obtention des matériaux composites comme dans notre cas est aussi possible, en mélangeant plusieurs produits chimiques, on pourra obtenir des couches homogènes avec des épaisseurs contrôlables par la durée et le nombre de spray sur la surface du substrat. La nature du substrat utilisé (verre ou quartz) et le choix de la température de cristallisation est un autre avantage qu'on peut signaler sur cette technique, On peut varier la température jusqu'à quelque centaine de degrés Celsius. La technique spray ne nécessite pas de vide ni de plasma ni de précaution spéciale. Une opération de dépôt, même à l'air libre, est pratiquement réalisable. Cette méthode offre beaucoup d'avantages, mais comme tout autre procédé technologique, elle présente aussi des inconvénients. Actuellement son handicap majeur se résume dans l'incapacité d'élaborer des matériaux autre que des oxydes ou des sulfures [15].

• **Principe de la méthode**

La procédure de dépôt vient tout de suite après la préparation des substrats et des solutions (voir les parties au dessous) et se présente en plusieurs étapes: On place un substrat porte au dessus d'une plaque chauffante dont l'alimentation est reliée à un régulateur de température.

Pour éviter le choc thermique des substrats, ils sont chauffés progressivement de la température ambiante jusqu'à la température choisie pour les dépôts. La solution préalablement préparée est introduite dans le sprayeur. Lorsque le chauffage est réalisé, la solution est vaporisée par l'intermédiaire d'un gaz porteur "air" sur les substrats chauffés à la température choisie, on fixe le débit de pulvérisation de la solution. Des gouttelettes très fines sont pulvérisées sur le substrat chauffé qui provoque, par pyrolyse, l'activation de la réaction chimique entre les composés, le dissolvant s'évapore en raison de la réaction endothermique des deux composés formant la couche mince. Cette technique repose sur le principe de la décomposition chimique de la solution, sur un substrat porté à haute température. En fin du processus de dépôt, on arrête le chauffage et on laisse les substrats se refroidir au dessus du porte substrat jusqu'à la température ambiante, afin d'éviter les chocs thermique qui risquent de casser les verres, ensuite on récupère nos échantillons.

- **Description du dispositif expérimental existant dans notre laboratoire 'LECM'**

Un schéma de l'appareillage utilisé est représenté sur la figure IV.8. Le dispositif est constitué de :

- Une enceinte SBIM Plastec type HPV 760, munie de deux ouvertures d'évacuation des gaz résultants du processus de dépôt.
- Un sprayeur disposé à l'intérieur de l'enceinte, il s'agit d'un dispositif en verre Pyrex, fixé à l'aide d'un bras en fer. Le sprayeur est composé de trois parties :
 - Partie supérieure : tube ayant près de 9,5 cm de longueur et 3,8 cm de diamètre.
 - Partie intermédiaire : de longueur 6 cm et de diamètre d'environ 1 cm, cette partie comporte un petit robinet commandé manuellement et permettant le contrôle du débit de la solution à vaporiser.
 - Partie inférieure : a une longueur de 5,5 cm, un diamètre extérieur de 1 cm et un diamètre intérieur de 3 mm (fig. IV.9). Cette partie est munie d'une canalisation qui la relie à :
- Un compresseur SIDERS modèle 25/190, placé à l'extérieur de l'enceinte. Le compresseur délivre un gaz porteur (air comprimé) avec une pression maximale de 8bars.
- Une plaque chauffée par effet joule grâce à une résistance, sur laquelle seront déposés les substrats préalablement chauffés.
- Le système est alimenté par un autotransformateur LEYBOLD- HERAEUS.

- Enfin, la température est contrôlée par un thermocouple Ni-Cr, relié à un thermomètre à affichage numérique modèle LERMITTELBAU MAEY.

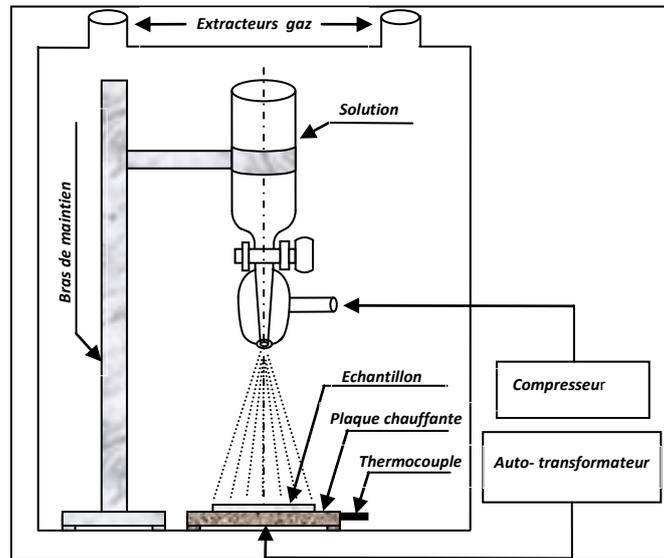


Fig.IV.8: Schéma de principe du dispositif spray. [16]

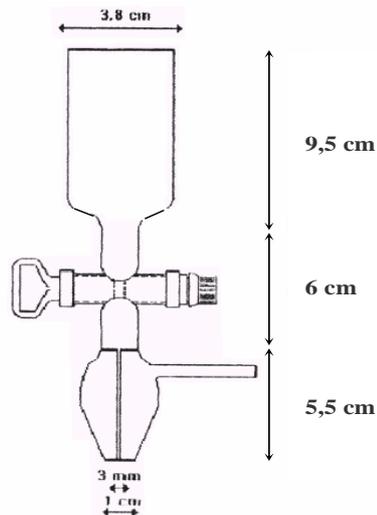


Fig. IV.9: Schéma du sprayeur "Spray Nozzle"

- **Les conditions de dépôt :**

Comme toute autre méthode de dépôt, l'obtention des couches souhaitées avec de meilleure qualité repose sur un certain nombre de facteurs qui conditionnent les résultats de l'opération. La préparation de la solution liquide, le choix du sprayeur et du substrat et tous les procédés de nettoyage soit du substrat ou des outils utilisés, la température de cristallisation et

la pression du gaz porteur, la position de la plaque chauffante au dessous du sprayeur, la durée de dépôt et la taille des gouttelettes vaporisées. Tous ces paramètres réunis sont nécessaires qui influents sur la qualité des couches déposées.

✓ **Choix du substrat de dépôt**

Les substrats utilisés sont des lames de verre de surface carrée de $2 \times 1 \text{ cm}^2$ et d'épaisseur égale à 1 mm, découpés par un stylo à pointe en diamant. Ce choix de verre est dû à deux raisons:

- Il permet d'effectuer une bonne caractérisation optique des films qui s'adapte bien pour leur transparence.
- Après le dépôt, l'échantillon (substrat + couche) va subir un refroidissement de la température de dépôt jusqu'à la température ambiante ($\sim 20^\circ\text{C}$) ce qui cause une compressibilité des deux matériaux constituant l'échantillon (le matériau du substrat et celui de la couche). Dans le cas, où ils ont des coefficients de dilatation très proches, on a une minimisation des contraintes.

✓ **Préparation des substrats:**

La qualité du dépôt et par suite celle de l'échantillon dépend de la propreté et de l'état du substrat. Son nettoyage est donc une étape très importante : il faut éliminer toute trace de graisse et de poussière et de vérifier, à l'oeil, que la surface du substrat ne comporte, ni rayures ni défauts de planéité. Ces conditions sont indispensables à la bonne adhérence du dépôt sur le substrat, et à son uniformité (épaisseur constante).

Pour effectuer des études optiques des couches minces, nous avons utilisé des substrats qui sont des lames de verre amorphe de forme parallélépipédique ($71 \times 26 \times 1 \text{ mm}^3$). Dans le but d'arriver à un dépôt de couches minces propres. Pour ce faire, il est indispensable de passer par le procédé de nettoyage des substrats car les caractéristiques de notre dépôt (structurale, morphologique, et électrique), sont aussi très sensibles aux techniques de préparation de la surface. Alors, avant toutes opérations de dépôt, ils ont subis à une opération de nettoyage qui consiste de laver les lames en verre à l'eau courantes, les dégraisser à l'acétone puis les rincer à l'eau dés-ionisée suivi d'une opération de rinçage dans le méthanol et encore dans l'eau dés-ionisée et en fin les sécher utilisant des papiers spéciales.

Toutes ces étapes de nettoyage ont pour but d'éliminer toute trace de graisse ou d'impureté susceptible de contaminer la couche mince a fabriquée.

✓ **Préparation des solutions:**

La technique spray présente un handicap, elle autorise pour l'instant uniquement l'élaboration des oxydes ou des sulfures. Dans le cas d'une réalisation d'oxyde, il est d'usage d'utiliser des produits chimiques initiaux du type chlorure, acétate ou nitrure, de grade électronique de préférence. Ils sont respectivement de formule $R-(Cl)$, $R-(CH_3CO_2)$ et $R-(NO_3)$, où R représente un radical ($R=Cd, Zn, Pb, Bi... etc.$) [15,17]. La molarité reste une inconnue majeure à déterminer de manière empirique par l'opérateur. Dans le cas d'une fabrication de sulfure, outre le choix qui précède, s'ajoute l'utilisation de la thiourée, de formule $C-S-(NH_2)_2$. Cet élément joue le rôle important d'être un réservoir en soufre pour les composés sulfurés du type $R-S$ à produire.

Les produits de départ pour les quatre matériaux, sont des poudres telles que:

- ✓ Nitrate de Zinc ($Zn((NO_3))$) pur à 99% de masse molaire 297.47 g/mole (pour ZnO);
- ✓ Nitrate de Cadmium ($Cd((NO_3))$) est de masse molaire de 308.47 g/mole (pour le CdO);
- ✓ Trichlorure de bismuth ($BiCl_3$) de masse molaire 315.3393 g/mole;
- ✓ Le bichlorure de Zinc ($ZnCl_2$) de masse molaire 136.315 g/mole;
- ✓ comme une source des ions de soufre nous avons utilisé la Thiourée dont la masse molaire est 76.12 g/mole.

Ces poudres sont dissoutes dans de l'eau dés-ionisée. Les travaux sur les couches minces de ZnO, CdO, ZnS et de Bi_2S_3 préparées par cette technique sont largement connues, nous avons effectué un choix sur la température moyenne des deux composés afin de déterminer les conditions optimales permettant d'avoir les composites désirés.

Nous avons choisi une molarité (0.1M), la masse des poudres nécessaires est calculée conformément à la formule:

$$M = \frac{\text{masse} \cdot 1000}{\text{massemolaire} \cdot V}$$

Où M : molarité choisie ;

V : Volume choisi

La masse calculée de la poudre est pesée par une balance de précision et dissoute dans le volume choisi (100 ml) d'eau dés-ionisée. Le *tableau (IV.1)*: résume tous les paramètres relatifs à la préparation des matériaux objets de notre étude et ayant donné des résultats cristallographiques concluants.

	Produits initiaux	Masse molaire (g/mole)	Masse pour 100ml (g)	Molarité	Temp. Substrat (°C)	Observation
CdO	$Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	308.47	3.0847	0.1	350	
ZnO	$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	297.47	2.9747	0.1	350	
ZnS	$ZnCl_2$	136.315	1.36315	0.1	280	Mélange à volume égal des deux solutions
	$CS(NH_2)_2$	76.1219	0.07612	0.1		
Bi₂S₃	$BiCl_3$	315.339	3.1534	0.1	280	Mélange des deux solutions avec une proportion de 2 :3
	$CS(NH_2)_2$	76.1219	0.7612	0.1		

Tableau IV.1: Tableau récapitulatif des conditions de préparation des solutions et de dépôt.

IV.2) Mesure de l'épaisseur des couches minces: La méthode de pesée

La détermination avec précision de l'épaisseur d'une couche mince n'est pas facile, surtout lorsqu'elle est mal cristallisée. En général, la mesure de l'épaisseur se fait à posteriori après le dépôt. Certaines techniques permettent d'évaluer l'épaisseur en mesurant la masse de la couche déposée et en considérant que sa densité est celle du matériau massif, on parle dans ce cas d'épaisseur équivalente en masse. [16]

La masse de la couche déposée peut être exprimée par :

$$m_c = \Delta m = m_2 - m_1 \quad (IV.1)$$

Où m_1 est la masse du substrat avant dépôt et m_2 est la masse du substrat avec la couche déposée.

L'épaisseur 'e' de la couche est fonction de sa masse et de sa surface, elle est donnée par:

$$e = \frac{m_c}{\rho \cdot L \cdot l} \quad (IV.2)$$

ρ_c masse volumique du composé relié à la densité d_c par la relation: $\rho = d_c \cdot \rho_{H_2O}$

Où: $\rho_{H_2O} = 1g.cm^{-1}$.

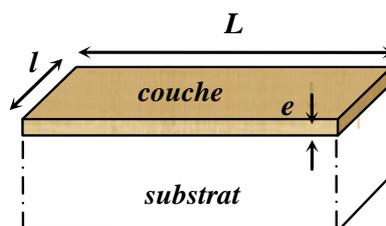


Fig. IV.: Couche déposée sur un substrat

Dans le cas des couches minces de composites $A_xB_{(1-x)}$, la masse volumique est calculée par la formule ci au dessous (IV.3), [18] en supposant que les échantillons sont uniformes et denses comme celles des couches épaisses ayant une densité ρ_A pour le premier composant et ρ_B pour le deuxième (B).

Les densités de nos composés est comme la suivante:

Pour le CdO, elle est égale à **8,15 g.cm⁻³**, et **5,67 g.cm⁻³** pour le ZnO. [18]

Pour le Bi_2S_3 , la densité ou bien encore la masse volumique $\rho_{Bi_2S_3} = 6.48 \text{ g.cm}^{-3}$, et aussi pour le ZnS $\rho_{ZnS} = 4.1 \text{ g.cm}^{-3}$. La densité d'un composite est calculée en appliquant la formule suivante :

$$\rho = x \cdot \rho_A + (1 - x) \cdot \rho_B \quad (IV.3)$$

Nos couches minces réalisées présentent une épaisseur qui varie entre 100 nm et 600 nm, ces valeurs sont très dépendantes des conditions expérimentales et plus précisément de la durée de dépôt.

Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présenté les différentes techniques de dépôt des couches minces, et précisément la technique spray pyrolysis adoptée pour le dépôt de nos couches, nous avons rappelé le principe et les conditions de dépôt par spray en présentant le système de dépôt dont dispose notre laboratoire. Dans ce cas de déposition par spray la cinétique de croissance est obtenue par un processus thermochimique qui résulte d'une réaction pyrolytique, s'effectuant à l'air libre, d'une solution chimique pulvérisée sur une surface chauffée. Les mécanismes réactionnels dépendent du type des précurseurs, de la surface du substrat et de l'énergie mise en jeu (température).

Dans ce que suit, dans les chapitres suivants on va décrire les différentes techniques de caractérisation et les matériels que nous avons utilisés pour analyser et déterminer les différentes propriétés: structurales, optiques et électrique des films élaborés, les résultats obtenus seront ainsi discutés et interprétés.

Références bibliographiques du chapitre (IV):

[1] O. Stenzel, 'Optical Coatings: Material Aspects in Theory and Practice', Springer Heidelberg New York Dordrecht London 2014. DOI 10.1007/978-3-642-54063-9

[2] S. Ismat Shah, D. Glocker, "Handbook of Thin Film Process Technology", *Institute of Physics Publishing Bristol & Philadelphia*, (1995):

- 1.1. Part A: "Physical Deposition Techniques";
- 1.2. Part B: "Chemical Deposition Techniques";

[3] R. C. Jaeger, 'Introduction to Microelectronic Fabrication ', Upper Saddle River, Prentice Hall new jersey, 2002 (ISBN 9780201444940).

[4] L. Tomasini, (SOLLAC, Groupe Usinor), La Revue de Métallurgie - CIT Avril, (2001).

[5] C. Grovenor et al, "The development of grain structure during growth of metallic films", *Acta Metall*, **32**, (1984), 773–781

[6] S.M. Sze, 'Semiconductor devices, Physics and technology', McGraw-Hill, New York, 1985.

[7] H.M. Chrisey, G.K. Hubler, Pulsed Laser Deposition of Thin Films, John Willey & Sons, Inc., New York, 1994.

[8] R. Eason, 'Pulsed Laser Deposition of Thin Films: Applications-Led Growth of Functional Materials', John Wiley & Sons, Hoboken, NJ, 2007.

[9] L. W. Martin, Y.H. Chu, R. Ramesh, Advances in the growth and characterization of magnetic, ferroelectric, and multiferroic oxide thin films, *Materials Science and Engineering* (2010) 89-133.

[10] J. Thornton, "Substrate Heating rates for planar & cylindrical post magnetron sputtering sources", *Thin Solid Film* 119, (1984), 87

[11] O. Bonnaud, "Technologie microélectronique : Du silicium aux circuits intégrés", Collection Ellipses, Technosup, ISBN978-2-7298-3866-9 (2008).

[12] Ozgur, J. Appl. Phys. **98**, 041301, P 30, 2005.

- [13] D.V Morgan et K. Board, “An introduction to semiconductor technology”, 2nd edition, John Wiley & sons (1990).
- [14] K. Daoudi “Élaboration et caractérisation de films minces d’oxyde d’indium dopé à l’étain obtenus par voie Sol-Gel”, Thèse de doctorat, université Claude Bernard-Lyon 1, (2002).
- [15] Z. Kebbeb, “préparation et caractérisation structurale et optique des matériaux CdO, CdS, ZnO et PBS en couches minces par la technique spray et calcul théorique sur ces matériaux”, mémoire de magistère (2004), Laboratoire d’Élaboration et Caractérisation des Matériaux (LECM) de SBA, Algérie.
- [16] A. Bouzidi, “élaboration et caractérisation des couches minces V_2O_5 , V_4O_9 et MoO_3 obtenues par Spray Pyrolysis”, Thèse de doctorat, 2004, université de Sidi Bel Abbès, Algérie.
- [17] M. Medles, “Préparation et caractérisation optique, électrique et photoélectrique des couches minces de Bi_2S_3 ”, mémoire de magister (1999), Université de Sidi Bel Abbès, Algérie.
- [18] A. S. Aybek, N. Baysal, M. Zor, E. Turan, M. Kul, “Optical properties of $\text{CdxZn}(1-x)\text{O}$ films deposited by ultrasonic spray pyrolysis method”, Thin Solid Films. 515 (2007), pp. 8709–8713.

CHAPITRE (V)

Caractérisation structurale par la diffraction RX

Introduction

La découverte de la diffraction des Rayons X par Max Von Laue dans le dernier siècle était un événement véritablement important dans l'histoire de la science. Depuis ce temps-là, l'utilisation de la diffraction des rayons X s'est développée, elle est considérée maintenant comme une de la plus puissante et la plus souple technique analytique pour l'identification et la détermination quantitative des phases cristallines des solides.

L'utilité de la méthode de diffraction sur les couches minces l'un des outils les plus essentiels dans la caractérisation structurale des matériaux a été prouvé aussi bien dans le milieu universitaire que dans le domaine industriel. Une large gamme des diffractomètres d'usage universel et spécialisé dans les couches minces sont aujourd'hui disponible, l'analyse des solides polycristallins commence généralement par l'enregistrement du spectre de diffraction. L'apparition de cette technique et autre telle que: la microscopie à force atomique (AFM), la microscopie électronique à balayage (MEB), spectroscopie Raman et la microscopie Auger ont été un pas substantiel dans le domaine de caractérisation structurale des matériaux, plus d'un millier de structures ont été affinées et plus d'une centaine ont été résolues à partir des seules données de diffraction sur des échantillons.

V.1) Les rayons X: sont des Rayonnements découverts par Wilhelm Röntgen en 1895 [2, 3] et pour lequel il a reçu le premier prix Nobel de physique en 1901. Les rayons X furent ultérieurement identifiés comme des ondes électromagnétiques de longueur d'onde extrêmement courte de l'ordre de l'Angström. En effet leurs modes de production sont ceux qui définissent les rayons X: ils sont émis par le bombardement de la cible par des rayons cathodiques, ou faisceaux d'électrons accélérés par des tensions variant entre 10^3 à 10^6 volts.

Du côté des grandes longueurs d'onde, le domaine des rayons X est limité pratiquement du fait de l'absorption de plus en plus considérable par toute matière, même de faible densité, si bien que ces rayons dits rayons mous, deviennent très difficiles à utiliser et à détecter quand la longueur d'onde croît. Les rayons X sont reliés au domaine de l'ultraviolet très lointain par des radiations qui ont été produites et étudiées mais qui sont très peu employées. Du côté des petites longueurs d'onde (rayons *durs*), des sources à très haute tension deviennent

nécessaires, et la limitation est due aux difficultés techniques de réalisation.

V.2) Nature du rayon X

Les premières observations de Röntgen en 1895 [2] suggéraient que le nouveau rayonnement n'était pas de nature corpusculaire. En effet, les rayons corpusculaires connus à l'époque auraient tous été absorbés par l'enveloppe de verre du tube dans lequel on les produisait. De plus, cette radiation est électriquement neutre puisqu'elle n'est pas déviée par un champ électrique ou magnétique.

Les physiciens contemporains de Röntgen furent donc très naturellement tentés de considérer les rayons X comme étant de nature ondulatoire électromagnétique. Si comme on pouvait le supposer, ces rayons constituent le prolongement de l'ultraviolet du côté des courtes longueurs d'onde, ils doivent comme tous les autres rayonnements électromagnétiques, non seulement donner lieu aux phénomènes d'interférence, de réfraction, de diffraction et de réflexion, mais encore pouvoir être polarisés. Des expériences soigneusement réalisées par Röntgen en vue de mettre ces propriétés en évidence conduisirent tout d'abord à des résultats négatifs. Dans ces conditions, la nature du nouveau rayonnement restait mystérieuse et c'est l'incertitude à ce sujet qui suggéra à Röntgen l'appellation de rayons X.

Il a fallu de nombreuses années de recherche et de discussions pour arriver à réaliser, dans des conditions convenables, des expériences qui purent démontrer l'existence des propriétés citées plus haut. C'est vers 1900 qu'on montra enfin que les rayons X étaient des ondes électromagnétiques dont la longueur d'onde est de l'ordre de l'Angström.

V.3) Information fournie par la diffraction RX sur un réseau cristallin:

Le principe de la diffraction RX est l'envoi d'un rayonnement électromagnétique sur un échantillon. Si ce rayonnement est de longueur d'onde inférieure ou égale aux distances inter atomiques de l'échantillon, alors les atomes réémettent une partie du faisceau incident dans des directions de l'espace qui sont caractéristiques de leur structure. Le domaine spectral correspondant à ces longueurs, de l'ordre de l'Angström, est le rayonnement X. L'analyse de l'information fournie par la diffraction RX permet de déterminer les distances interatomiques et l'arrangement des atomes dans les réseaux cristallins. Comme les rayons X sont diffractés de façons différentes par les éléments du réseau, suivant sa construction, ils permettent alors de remonter à sa nature cristallographique.

V.4) Conditions géométriques de la diffraction des rayons X (Condition de Bragg)

Un solide polycristallin est un agrégat de grains, constitués de cristallites, généralement assimilés au domaine de matière qui diffractent les rayons X de manière cohérente. D'un point de vue géométrique, la diffraction d'un faisceau incident par un plan réticulaire hkl ne se produit que si la relation de Bragg est vérifiée: [4], [5]

$$2d_{hkl} \sin \theta_0 = n\lambda \quad (\text{V.1})$$

Où d_{hkl} est la distance entre deux plans réticulaires (hkl) adjacents, θ_0 l'angle d'incidence du faisceau avec le plan (hkl), λ la longueur d'onde du rayonnement X et n l'ordre de la réflexion. Cette loi est indispensable en cristallographie pour déterminer les paramètres d'une maille cristalline. A chaque famille de plans (hkl) correspond un angle θ_0 . D'après l'équation précédente, l'intensité diffractée n'est différente de zéro que lorsque la condition de Bragg est vérifiée. Dès lors un diagramme de diffraction devrait être une succession de pics de Dirac localisés aux angles $2\theta_0$.

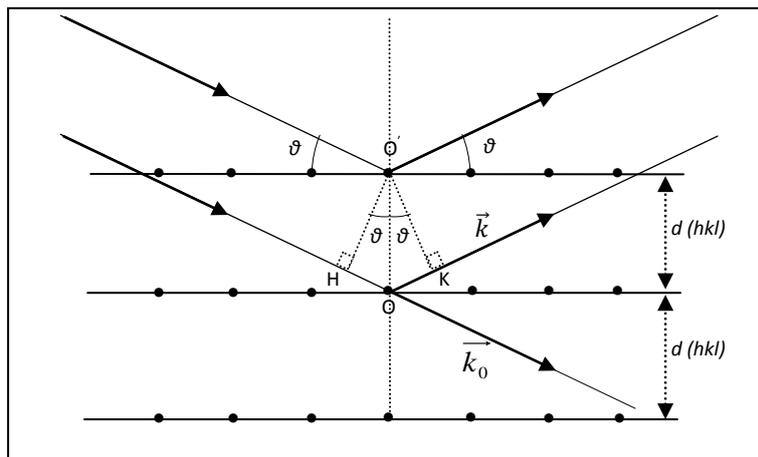


Fig. V.1: Réflexion sur une famille de plans (hkl).
(Établissement de la condition de diffraction de BRAGG).

Cette loi est une conséquence de la périodicité du réseau. Elle ne tient pas compte de l'arrangement des atomes associés à un nœud. La composition de la base détermine l'intensité relative des différents ordres n de la diffraction par une famille de plans parallèles donnée. Par ailleurs, la réflexion de Bragg nécessite des longueurs d'ondes $\lambda \leq 2d$. Ceci explique pourquoi on ne peut utiliser la lumière visible, et justifie l'emploi du rayonnement X.

V.5) Expressions des distances inter-réticulaires utilisées

Toutes ces expressions sont calculées à partir des paramètres réciproques. En exprimant la longueur du vecteur réciproque de coordonnées h , k et l en fonction des paramètres réciproques, on a la relation générale suivante [6]:

$$d_{hkl} = (h^2 a^{*2} + k^2 b^{*2} + l^2 c^{*2} + 2hka^*b^* \cos \gamma^* + 2klb^*c^* \cos \alpha^* + 2lhc^*a^* \cos \beta^*)^{-1/2}$$

Avec les trois angles représentés par la figure suivante

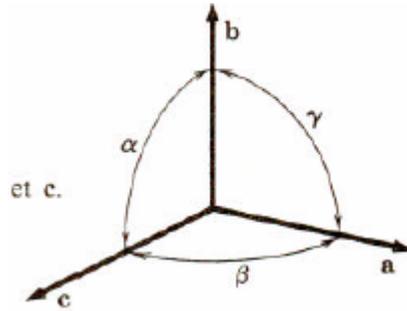


Fig. V.2: Les axes cristallins a , b et c et les angles α , β et γ

Qui exprime la distance inter-réticulaire du réseau direct en fonction des paramètres du réseau réciproque. L'expression de d_{hkl} se simplifie avec la symétrie des systèmes. On considère généralement la quantité $1/d_{hkl}^2$. Pour les systèmes cristallographiques trouvés dans la structure de nos échantillons, l'expression de la distance inter-réticulaire du système hexagonal homogène avec la structure de ZnO est :

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{\frac{4}{3}(h^2+k^2+hk)+l^2\frac{a^2}{c^2}}}, \text{ avec } a = b \neq c, \alpha = \beta = 90^\circ \text{ et } \gamma = 120^\circ \quad (\text{V.2})$$

Pour un système cubique qui est homogène avec la structure de CdO, on a :

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{(h^2+k^2+l^2)}}. \text{ Avec } a = b = c, \alpha = \beta = \gamma = \pi/2 \quad (\text{V.3})$$

Pour les réseaux orthorhombiques avec le quel la structure de Bi_2S_3 est homogène, la maille est définie par: [5][6] $a \neq b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = \pi/2$

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}}} \quad (\text{V.4})$$

Pour le système cubique à faces centrées retrouvé aussi dans la structure de ZnS, l'expression de la distance inter-réticulaire est donnée par la relation précédente (V.3) la même que celle de la structure de CdO.

V.6) Détermination des propriétés structurales

Il est possible, à partir des spectres de diffraction, de calculer les paramètres de maille, la taille des cristallites et autres propriétés. Ce sont des paramètres qui peuvent affecter de manière considérable la largeur des pics de diffraction, la contrainte est aussi l'un de ces paramètres.

V.6-a) Estimation de la taille des grains à partir de diffraction des rayons X

Les matériaux solides sont composés de grains de différentes tailles, dont les propriétés physiques sont fortement liées. La largeur à mi-hauteur des raies permet de mesurer la taille des grains, l'estimation d'une valeur moyenne est possible en utilisant la formule de Scherrer [7]:

$$G = \frac{k \cdot \lambda}{W \cdot \cos(\theta)} \quad (\text{V.5})$$

Où G : taille moyenne des grains (en Å).

k : est le facteur de forme dépendant de la forme des grains, sa valeur est comprise entre 0.7 et 1.7

W : est la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction le plus intense (en rad).

λ : Longueur d'onde du faisceau incident (en Å).

θ : Angle de Bragg (en rad).

La largeur à mi-hauteur, paramètre intervenant dans la formule de Scherrer (V.5), est habituellement obtenue par ajustage du pic le plus intense à la loi de Lorentz donnée par l'expression (V.6) suivante :

$$y = y_0 + \frac{2A}{\pi} \frac{D}{4(x - x_c)^2 + D^2} \quad (\text{V.6})$$

Dans cette expression, et comme le montre clairement la *figure* (V.3), les paramètres qui la composent signifient :

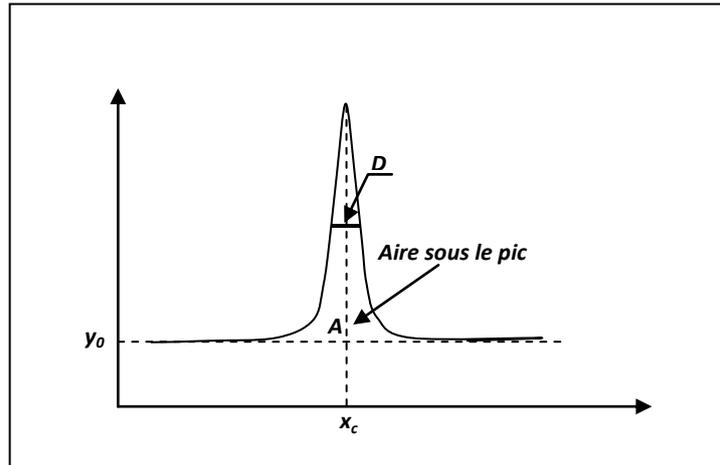


Fig. V.3: Définition des paramètres intervenant dans la loi de *Lorentz*.

- y_0 : ordonnée initiale ou "offset";
- A : aire sous le pic;
- x_c : abscisse centrale;
- D : largeur à mi-hauteur.

V.6-b) Différents types de défauts dans les matériaux

Les métaux et alliages, les composés ioniques et covalents ont été décrits comme des solides parfaitement ordonnés. Par translation de la maille élémentaire on obtient un réseau cristallin infini et sans défaut. En réalité, la plupart des cristaux peuvent présenter des irrégularités (défauts intrinsèques) ou contenir des impuretés (défauts extrinsèques) induisant des modifications de certaines propriétés. On distingue: [8]

- **Les défauts ponctuels** dus à une répartition irrégulière ou à la présence anormale de certaines entités dans le réseau. Les défauts extrinsèques constituent des défauts ponctuels (interstitiels, lacunes, atomes étrangers). Ils sont de l'ordre de grandeur du volume d'un atome. [9]
- **Les défauts dimensionnels** dus à des irrégularités selon différentes directions de l'espace. Ce sont essentiellement des dislocations (défaut linéaire), des modifications d'empilement, des cisaillements, des joints de grains ou encore des macles (défauts mono ou bidimensionnels). La présence de zones amorphes ou vitreuses au sein du cristal correspond à des défauts tridimensionnels.
- **Les défauts linéaires (dislocations)** [9] ont une importance capitale pour les propriétés physiques des matériaux cristallins, les déformations du réseau cristallin qu'elles induisent facilitent la diffusion des atomes. Elles peuvent ainsi piéger des

défauts autour d'elles (nuage de Cottrell), et aussi elles influencent les propriétés électroniques des semi-conducteurs.

Les défauts présents dans nos couches dépendent de la méthode de croissance et des conditions d'élaboration de ce matériau.

V.6.c) Détermination des contraintes:

Les contraintes, ce sont les forces internes à la matière. Si chaque cristallite est soumise à une contrainte différente, on a alors une juxtaposition de pics voisins qui se superposent. Si ces forces induisent des déformations de la maille cristalline (déformation élastique), elles vont faire varier les distances inter-réticulaires d (écarts sur la position du pic), et donc décaler la position des pics, voir figure (V.4). Si l'on mesure le décalage des pics, on peut donc en déduire l'état de contrainte de l'échantillon (la déformation de la maille) et sa valeur peut être calculée si l'on connaît les coefficients d'élasticité. Ces contraintes internes peuvent être sources d'imperfections. [8, 10]

La figure (V.4) montre les écarts sur la position du pic dus à une contrainte :

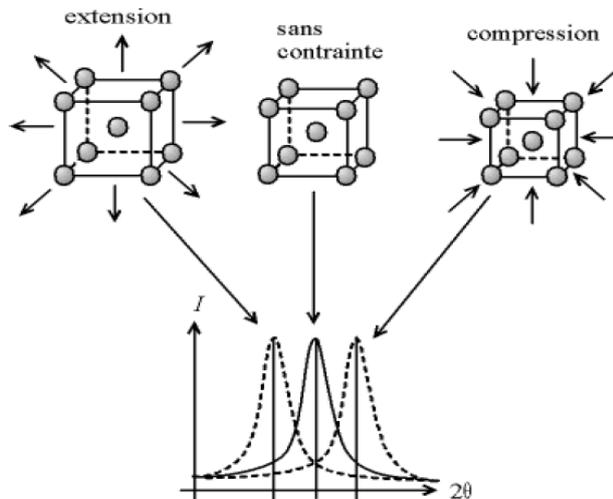


Fig.V.4: Ecart sur la position du pic dû à une contrainte.

La relation qui relie les contraintes (σ_{ij} [pascal: N/m^2]), les déformations (ε_{ij} [sans unité]) et les constantes d'élasticité (C_{ij} en [m^2/N]) est donnée selon la loi de Hook par la formule suivante:

$$\sigma_{ij} = C_{ij} \cdot \varepsilon_{ij} \quad (V.7)$$

La déformation, nous donne, donc, une idée sur la contrainte. Les constantes d'élasticité de certains matériau n'est pas disponible dans la littérature et comme les déformations varie

d'une manière proportionnelle linéairement avec les contraintes nous avons utilisé les déformations pour expliquer la variation des contraintes dans nos films.

La densité de dislocation 'δ', le nombre de cristallites 'N' par unité de surface et les contraintes 'ε' ont été calculés respectivement par les formules suivantes: [11]

$$\delta = \frac{1}{G^2}, \quad N = \frac{d}{G^3}, \quad \varepsilon = \frac{W \cdot \cos \theta}{4} \quad (\text{V.8})$$

où 'd' est l'épaisseur du film, 'G' est la taille des cristallites. W: est la largeur à mi-hauteur exprimée en radian de la raie diffractée d'angle 2θ, en anglais FWHM (Full width half maximum); et θ: est l'angle de diffraction en degrés.

En réalité, la déformation ε ainsi calculée est une grandeur sans unité qui est proportionnelle aux contraintes structurales bien connues causées par la distorsion du réseau.

V.7) Résultats de la caractérisation structurale par diffraction des rayons X des couches minces (ZnO)_(x)(CdO)_(1-x) (x= 0 à 1):

L'indexation du spectre de diffraction RX est nécessaire pour identifier nos couches obtenues par la technique Spray Pyrolysis, en consultant la base de données, comme par exemple PDF (Powder Diffraction File) commercialisée par ICDD (International Centre for Diffraction Data) [12], ceci peut mettre en évidence un composé iso-structural dont la structure servira comme modèle pour l'affinement.

V.7.1) l'échantillon ZnO

V.7.1-1) Analyse du diagramme de diffraction de l'échantillon ZnO:

L'identification de notre couche a été faite par la comparaison des distances inter-réticulaires de notre spectre avec celles de la table *ASTM 36-1451*. Le spectre de diffraction propre au ZnO donné sur la figure (V.5) est très riche des pics de diffraction ce que veut dire que le film de ZnO élaboré est bien cristallisé. Le pic le plus intense est celui de (002) à 2θ= 34.6°, il apparait clairement alors c'est lui qu'on peu l'appeler orientation préférentielle, il est de la forme (00l) ce qui prouve que les cristallites croissent avec l'axe \vec{c} perpendiculaire au plan du substrat. Autres pics sont remarquables sur le même spectre, ils sont aussi d'intensité importante et qui s'écriraient sous la forme (h0l), ils sont les pics : (101) à 2θ =36.4°, (102) à 2θ =47.7°, (103) à 2θ =63° et (202) à 2θ =77.25°. Tous ces pics appartiennent à ZnO du système hexagonal compact.

Le composé ZnO			Fiche N°36-1451 (ZnO)			
2θ	I/I_0	d	2θ	I	d	hkl
31,15	28,2398	2,8687	31,77	57	2.814	100
34,6	100	2,5901	34,42	44	2.603	002
36,4	39,8980	2,4661	36,25	100	2.475	101
47,7	23,5712	1,9049	47,53	23	1.911	102
56,6	16,9305	1,6247	56,60	32	1.624	110
63,0	28,3337	1,4741	62,86	29	1.477	103
68,05	16,7158	1,3765	67,96	23	1.378	112
72,75	9,80682	1,2987	72,56	2	1.301	004
77,25	9,35068	1,2339	76,95	4	1.238	202

Tableau (V.1): comparaison des distances réticulaires de la couche de ZnO fabriquée et ceux de la fiche ASTM n°:36-1451

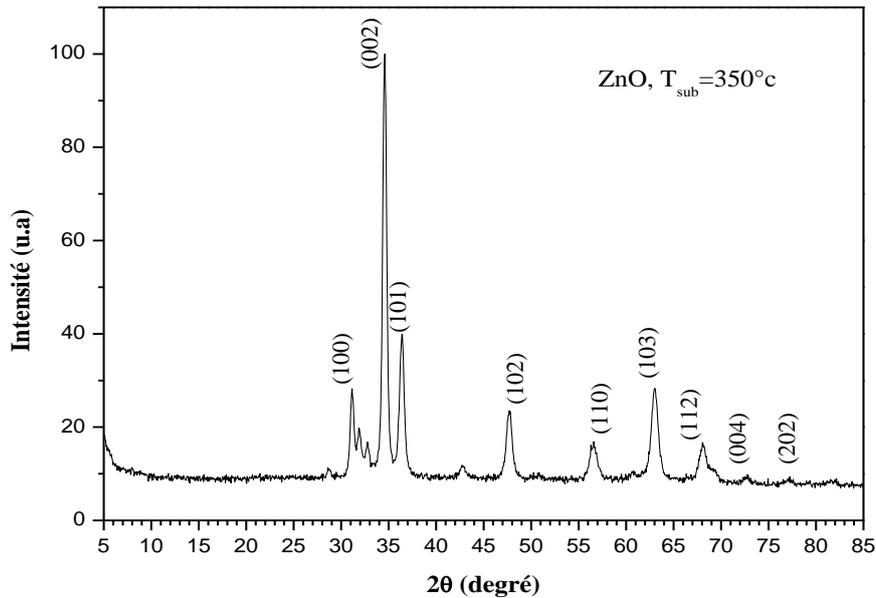


Fig (V.5): diagramme de diffraction du ZnO

V.7.1-2) Détermination des propriétés structurales de ZnO:

a) Détermination des paramètres de réseau du matériau ZnO:

Le calcul des paramètres de maille du notre matériau ZnO de structure hexagonale, se fait à partir de la relation quadratique (V.2) donnée au paravent qui relie les distances inter-réticulaires d_{hkl} avec les indices de Miller (hkl). En utilisant au moins deux distances inter-réticulaires de deux pics caractérisant la phase de ZnO trouvée.

Les paramètres de mailles calculés utilisant les deux pics ayant les plans: (002) et (102), sont ($a= 3.246\text{\AA}$, $c= 5.180\text{\AA}$). Ils sont en bonne concordance avec les données de la littérature [12], [13], [14], [15] [16], [17].

Le tableau suivant: (V.2), regroupe quelques valeurs des paramètres de réseau calculés de différents auteurs.

Nos résultats		Autres résultats			Fiche ASTM N° : 36-1451	
a (Å)	c (Å)	a (Å)	c (Å)	Ref	a (Å)	c (Å)
3.246	5.180	3.245	5.189	[15]	3.249	5.206
		3.26	5.204	[13]		
		3.24	5.20	[14]		
		3.249	5.206	[17]		
		3.24	5.2	[16]		
		3.249	5.204	[18]		
		3.2495	5.2069	[19]		

Tableau (V.2): Paramètres de maille du ZnO.

b) Estimation de la taille moyenne des cristallites, de la contrainte (ϵ), la densité de dislocation (δ) et le nombre des cristallites (N) du composé ZnO:

Utilisant la méthode d'ajustage de *Lorentz* sur le pic le plus intense (002) dans le spectre de diffraction RX de ZnO et en utilisant la formule de *Scherrer* citée au paravent et pour simplifier le calcul, on suppose que les grains ont une forme sphérique et on prend une valeur de k voisine de 1, la longueur d'onde λ du faisceau incident est 1.5406\AA . Il s'ensuit que la taille des grains a été estimée de l'ordre de **198\AA (19.8nm)**.

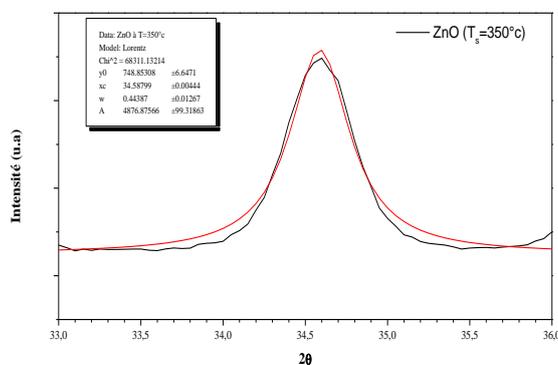


Fig (V.6): diagramme de diffraction du ZnO au voisinage du pic (002)

La contrainte " ε " ainsi calculée est une grandeur sans unité, qui est proportionnelle aux contraintes structurales bien connues causées par les distorsions du réseau. En utilisant les formules (V.8), la densité de dislocation, le nombre des cristallites N, et la valeur de la contrainte estimée sont successivement de l'ordre de $2,55.10^{-3}$ traits/nm², $6,9.10^{-2}$ /nm², et $19,33.10^{-4}$.

La présence des contraintes extensives est probablement due à l'insertion d'atomes étrangers dans le réseau cristallin (les atomes des dopants en position interstitielle). L'augmentation de la cristallinité et de la taille des grains dans une couche mince de ZnO est à l'origine de la diminution des contraintes.

V.7.2) *l'échantillon CdO*

V.7.2-1) *Analyse du diagramme de diffraction de l'échantillon CdO:*

<i>Le composé CdO</i>			<i>Fiche N°75-591 (CdO)</i>			
<i>2θ</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>2θ</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>hkl</i>
33.25	65,36585	2,69218	33,020	100	2,71058	111
38.5	100	2,33628	38,313	84	2,3474	200
55.5	37,99458	1,65427	55,300	45	1,65988	220
66.2	26,39566	1,41045	65,936	28	1,41555	311
69.5	14,79675	1,35132	69,273	12	1,35528	222
82,35	6,47696	1,17003	82,036	5	1,17371	400

Tableau (V.3): comparaison des distances réticulaires de la couche de CdO fabriquée et ceux de la fiche ASTM n°:36-1451

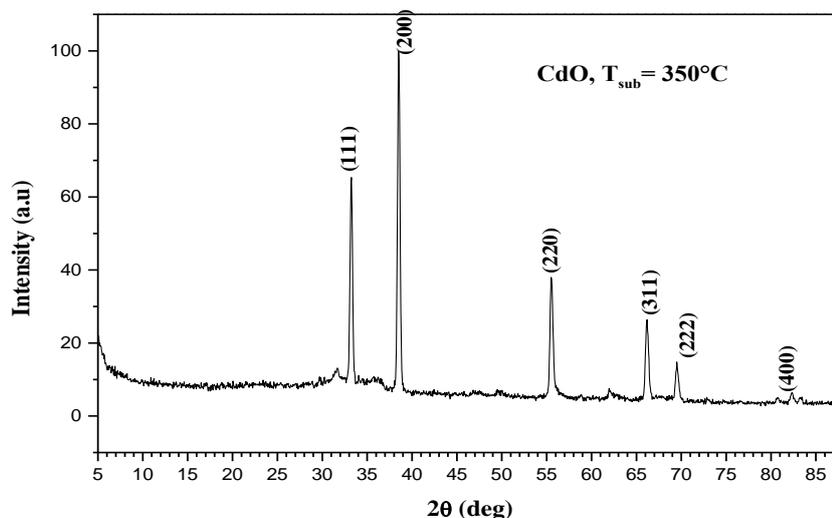


Fig (V.7): diagramme de diffraction du CdO

Le diagramme de diffraction de la figure (V.7) illustre un diffractogramme du film de CdO. La présence des pics multiples confirme la cristallinité du matériau dont le pic (200) est très intense qui a lieu à $2\theta = 38,5^\circ$ et bien que autres pics sont bien résolus, d'intensité importante, ils ont comme orientation les plans: (111), (200), (220), (311) et (222) qui sont en accord satisfaisant avec les positions de ceux de la fiche ASTM N° 75-591 [20] qui caractérise le système cubique de CdO. Un résumé de résultat de comparaison donné sur le tableau (V.3) permet d'affirmer que le spectre enregistré est la signature du matériau CdO cristallisant dans la structure NaCl.

V.7.2-2) Détermination des propriétés structurales du matériau CdO

a) Détermination des paramètres de réseau de la couche CdO:

Pour la couche CdO retrouvée avec le système cubique. Le paramètre de maille calculé à partir de la relation quadratique (V.3) correspondante au réseau cubique est : ($\mathbf{a} = 4.67\text{\AA}$), ici nous avons utilisé le pic le plus intense (200). La comparaison avec les valeurs de CdO standard de la fiche ASTM N° 75-591 [20] et ceux calculés par autres auteurs est faite dans le tableau (V.4).

Notre résultat $a(\text{Å})$	Autres résultats $a(\text{Å})$	Fiche ASTM du CdO (n°: 75-591) $a(\text{Å})$
4.67	4.689 [21] 4.689 [22] 4.686 [23] 4.696 [24] 4.710 [25]	4.69485

Tableau (V.4): Paramètre de maille du CdO.

b) Estimation de la taille moyenne des cristallites, de la contrainte (ϵ), la densité de dislocation (δ), et le nombre des cristallites (N) du composé pur CdO:

La taille des grains a été estimée de l'ordre de **351.58 Å**, utilisant la même méthode d'ajustage précédente (*Lorentz*) sur le pic le plus intense (200) dans le diagramme de diffraction RX de CdO et en sollicitant la formule de Scherrer citée au dessus, les calculs ont été simplifier en supposant que les grains ont une forme sphérique [26] et la valeur de k est voisine de 1, la longueur d'onde λ du faisceau incident est 1.5406Å. La grandeur de la taille des grains calculée est de même ordre que celle trouvée par Z. Kebbab et H.T. Derraz. La densité de dislocation ' δ ', le nombre de cristallites ' N ' par unité de surface et les contraintes ' ϵ ' que nous avons calculé utilisant les formules précédentes (V.8) sont successivement de l'ordre de: **$8,09 \cdot 10^{-4}$ traits/nm²**, **$0,301 \cdot 10^{-2}$ /nm²**, et **$11 \cdot 10^{-4}$** .

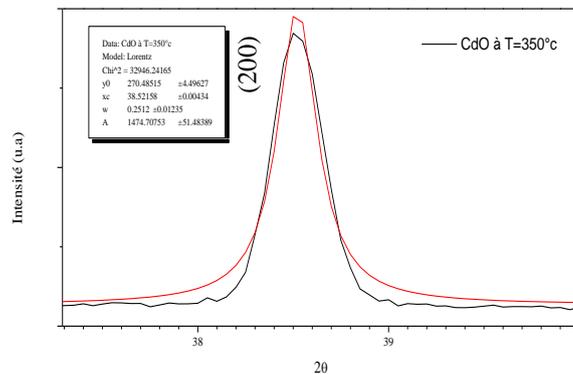


Fig (V.8): diagramme de diffraction du CdO au voisinage du pic (200)

V.7.3) L'échantillon $(\text{ZnO})_{(0,9)}(\text{CdO})_{(0,1)}$

V.7.3-1) Analyse du spectre de diffraction du $(\text{ZnO})_{(0,9)}(\text{CdO})_{(0,1)}$

Le diagramme de diffraction donné sur la figure (V.9), est celui de l'échantillon $(\text{ZnO})_{(0.9)}(\text{CdO})_{(0.1)}$ élaboré à partir d'une solution de 90% en volume de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ et un volume de 10% de $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$. Ce spectre comportant des pics très intenses qui représentent les plans suivants: $(002)^*$ à $2\theta = 34.34^\circ$, $(101)^*$ à $2\theta = 36.04^\circ$, $(103)^*$ à $2\theta = 62.55^\circ$ et $(004)^*$ à $2\theta = 72.27^\circ$, ils sont des pics caractérisant la phase ZnO . En outre, on signale la présence d'autres pics tels que (111) à $2\theta = 33.45^\circ$, (200) à $2\theta = 38.45^\circ$, et (222) à $2\theta = 69.75^\circ$, ils sont légèrement visibles indiquant la présence de la phase de CdO .

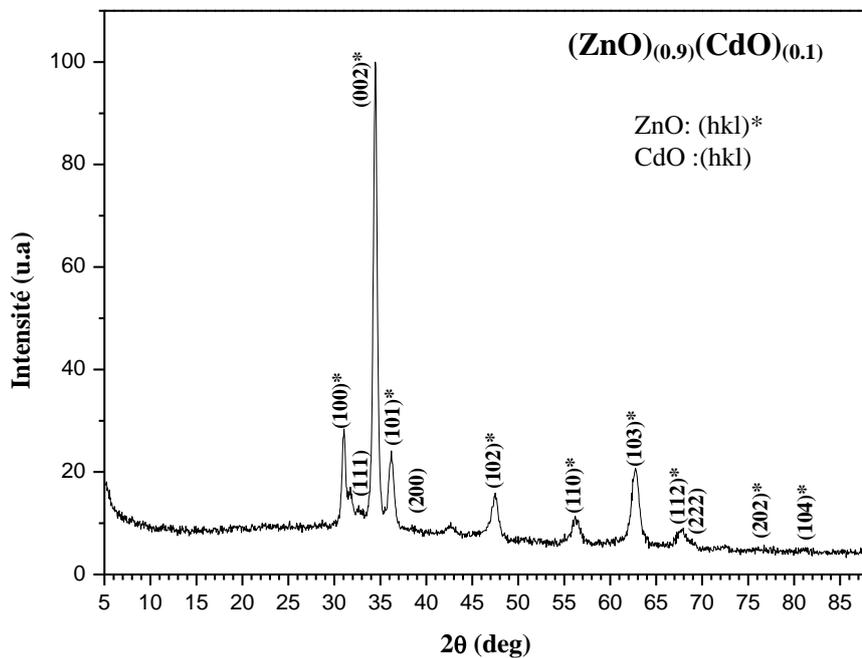


Fig (V.9): diagramme de diffraction du $(\text{ZnO})_{(0.9)}(\text{CdO})_{(0.1)}$

Le composé (ZnO) _(0,9) (CdO) _(0,1)			Fiche N°36-1451 (ZnO)				Fiche N°75-591 (CdO)			
<i>2θ</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>2θ</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>hkl</i>	<i>2θ</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>hkl</i>
31,05	28,412	2,87792	31.769	57	2,814	100		-	-	-
33,1	12,807	2,70421					33.02	100	2.7105	111
34,45	100	2,60127	34.421	44	2,603	002		-	-	-
36,2	24,114	2,47943	36.252	100	2,475	101		-	-	-
38,45	9,7058	2,33936					38.313	84	2.3474	200
47,5	15,889	1,91262	47.538	23	1,911	102				
56,2	11,367	1,63542	56.602	32	1,624	110		-	-	-
62,75	20,712	1,47953	62,862	29	1,477	103		-	-	-
67,95	9,065	1,37841	67,961	23	1,378	112				
69,75	5,3632	1,34718					69.273	12	1.3552	222
76,75	5,723	1,24081	76.953	4	1.407	202		-	-	-
81,45	5,263	1,18066	81.368	1	1,181	104				

Tableau (V.5): Tableau comparatif des distances inter-réticulaires du composite

(ZnO)_(0,9)(CdO)_(0,1) fabriqué et ceux des deux fiches ASTM n°:36-1451 et n°:75-591.

V.7.3-2) Détermination des propriétés structurales du composé (ZnO)_(0,9)(CdO)_(0,1)

a) Détermination des paramètres de réseau de composé (ZnO)_(0,9)(CdO)_(0,1):

Les paramètres de maille des deux phases de CdO de structure cubique à face centrée et de ZnO de structure hexagonale coexistant dans ce composé, sont déterminés en utilisant le pic (111) pour le CdO et ainsi les deux pics (002)* et (100)* pour le ZnO. En exploitant la relation quadratique (V.3) correspondante au réseau cubique à face centrée de CdO, alors le paramètre **a= 4.68Å**. En exploitant aussi la relation (V.2) correspondante au réseau hexagonale de ZnO, Alors les paramètres de maille calculés de cette phase sont: **a= 3.81Å et c= 5.20Å**

b) Estimation de la taille moyenne des cristallites de la couche (ZnO)_(0,9)(CdO)_(0,1):

La taille des cristallites de ZnO a été estimée de l'ordre de **319.916 Å**, utilisant la même méthode d'ajustage par l'équation de *Lorentz* sur le pic le plus intense (002)* à $2\theta = 34.34^\circ$ dans le spectre de diffraction RX. Ce pic caractérisant le composé ZnO. Pour le deuxième composant ses pics caractéristiques ne figurent pas clairement.

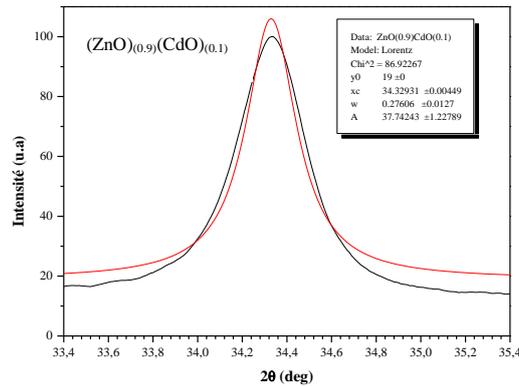


Fig (V.10): Ajustage de Lorentz sur le pic le plus intense (002)* dans le spectre de diffraction RX de $(\text{ZnO})_{0.9}(\text{CdO})_{0.1}$

V.7.4) L'échantillon $(\text{ZnO})_{0.8}(\text{CdO})_{0.2}$

Sur le diagramme DRX de ce composite, il y a des pics observables caractérisant les deux phases de ZnO et CdO en référant toujours sur les deux fiches *ASTM N°36-1451* et *N°75-591*. Les pics de ZnO sont très nombreux et plus intenses par rapport ceux de la deuxième composé. Ce composite est constitué de ZnO en majoritaire, il ne présente pas une orientation préférentielle. Le CdO commence de prendre sa place dans la composition par l'apparition de ses pics caractéristiques tels que: (111) à $2\theta=33.2^\circ$, (200) et (222) qui s'intensifient après qu'ils n'étaient pas importants dans la composition précédente, et bien d'autre pics caractéristiques de la phase CdO qui apparaissent assez intenses, tels que, (220), (400).

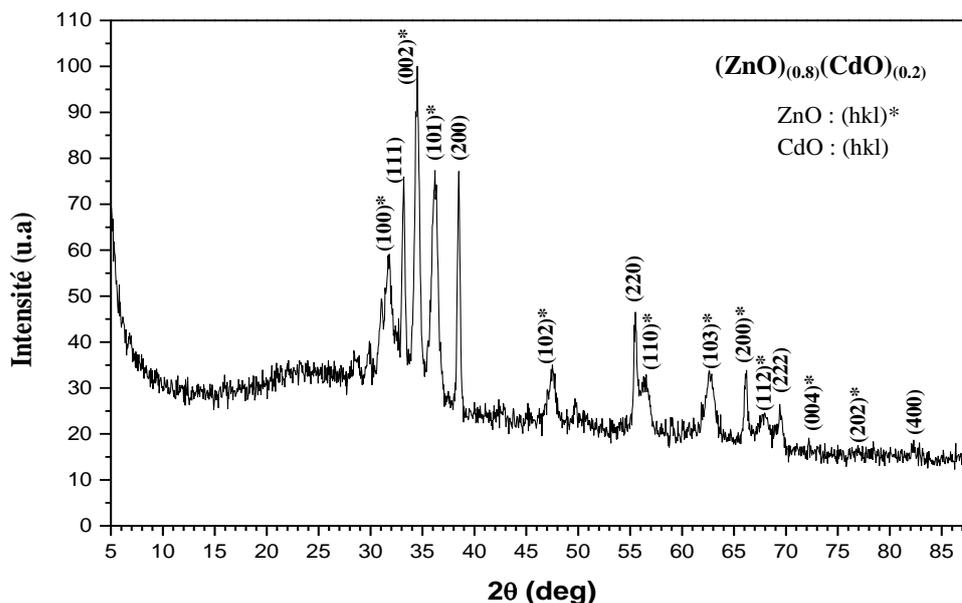


Fig (V.11): diagramme de diffraction du $(\text{ZnO})_{0.8}(\text{CdO})_{0.2}$

Le composé $(\text{ZnO})_{0.8}(\text{CdO})_{0.2}$			Fiche N°36-1451 (ZnO)				Fiche N°75-591 (CdO)			
2θ	I/I_0	d_{hkl}	2θ	I	d_{hkl}	hkl	2θ	I	d_{hkl}	hkl
31.8	59,13462	2,81173	31.769	57	2,81433	100	-	-	-	-
33.2	75,96154	2,69629	-	-	--	-	33.02	100	2,71058	111
34.5	100	2,59761	34.421	44	2,60333	002	-	-	-	-
36.2	77,33516	2,47943	36.252	100	2,47593	101	-	-	-	-
38.5	77,12912	2,33643	-	-	--	-	38.313	84	2,34741	200
47.5	35,02747	1,91262	47.538	23	1,91113	102	-	-	-	-
55.5	46,49725	1,65437	-	-	--	-	55.300	45	1,65988	220
56.55	32,89835	1,62612	56.602	32	1,62471	110	-	-	-	-
62.6	33,72253	1,48272	62.862	29	1,47713	103	-	-	-	-
66.2	33,85989	1,41054	66.378	4	1,40715	200	-	-	-	-
67.95	24,58791	1,37841	67.961	23	1,37818	112	-	-	-	-
69.4	26,44231	1,35311	-	-	-	-	69.273	12	1,35528	222
72.2	19,09341	1,30737	72.560	2	1,30174	004	-	-	-	-
76.95	17,51374	1,23808	76.953	4	1,23801	202	-	-	-	-
82.3	18,68132	1,17061	-	-	--	-	82.036	5	1,17371	400

Tableau (V.6): Tableau comparatif des distances inter-réticulaires du composite $(\text{ZnO})_{0.8}(\text{CdO})_{0.2}$ fabriqué et ceux des deux fiches ASTM n°:36-1451 et n°:75-591.

a) Détermination des paramètres de réseau de composé $(\text{ZnO})_{(0.8)}(\text{CdO})_{(0.2)}$:

Les paramètres de maille calculés de composé ZnO aux pics $(002)^*$ et $(101)^*$ les plus intenses sont: $a=3.258\text{\AA}$, $c=5.19\text{\AA}$, et ceux de composé CdO calculés au pic (200) le plus intense sont: $a=b=c=4.6728\text{\AA}$.

b) Estimation de la taille moyenne des cristallites de la couche $(\text{ZnO})_{(0.8)}(\text{CdO})_{(0.2)}$:

La taille des grains a été estimée de l'ordre de 118.849\AA , utilisant la même méthode d'ajustage par l'équation de Lorentz sur le pic le plus intense $(002)^*$ à $2\theta=34.5^\circ$ dans le spectre de diffraction RX. Ce pic caractérisant le composé ZnO. Pour le composé de CdO, la taille des grains a été estimée de l'ordre de 352.446\AA , l'ajustage a été fait sur le pic (200) à $2\theta=38.5^\circ$, (voir fig (V.12)).

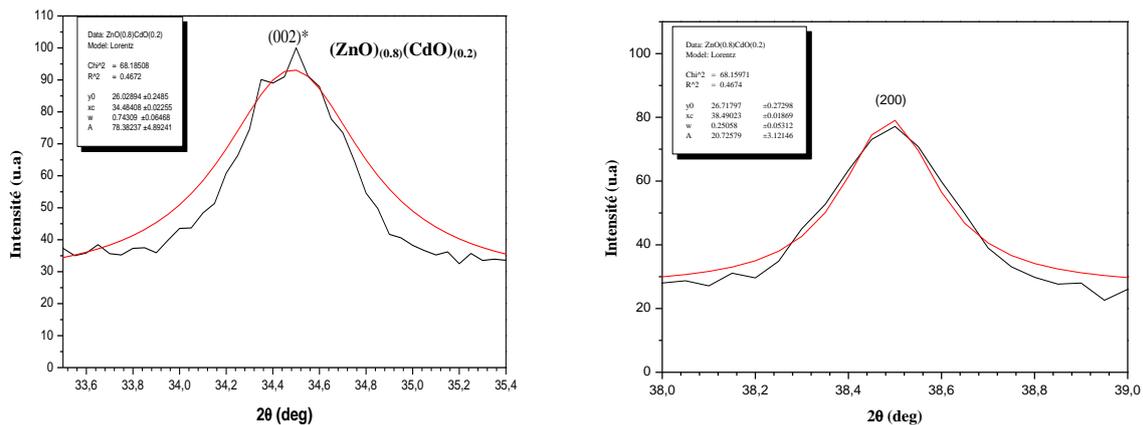


Fig (V.12): Ajustage par la loi de Lorentz sur les deux pics les plus intenses $(002)^*$ et (200) dans le spectre de diffraction RX de composé de $(\text{ZnO})_{(0.8)}(\text{CdO})_{(0.2)}$

V.7.5) L'échantillon $(\text{ZnO})_{(0.7)}(\text{CdO})_{(0.3)}$

Dans le diagramme de diffraction de l'échantillon $(\text{ZnO})_{(0.7)}(\text{CdO})_{(0.3)}$ de la figure (V.13), les pics représentant la phase de CdO comme (111) à $2\theta=33.14^\circ$, (200) à $2\theta=38.43^\circ$, (220) à $2\theta=55.44^\circ$ et (311) à $2\theta=66.02^\circ$, deviennent cette fois-ci nombreux et visible avec une intensité assez importante sachant que le volume de $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ dans la solution est 30%, c'est une quantité importante qui permet le CdO de prendre une place dans la composition. D'autre part la phase de ZnO est présente par ses pics caractéristiques tels que: $(100)^*$ à $2\theta=31.43^\circ$, $(002)^*$ à $2\theta=34.25^\circ$, $(101)^*$ à $2\theta=35.95^\circ$ et $(102)^*$ à $2\theta=47.18^\circ$.

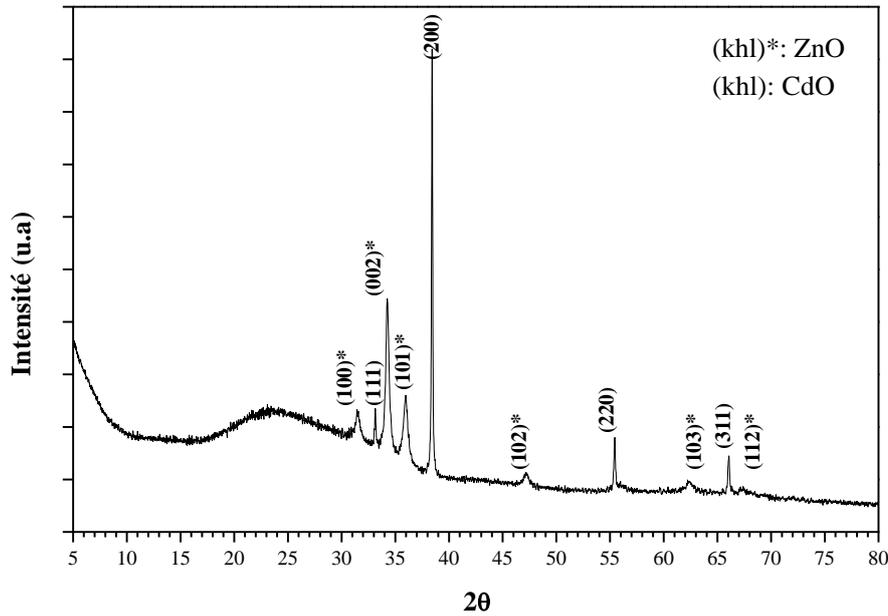


Fig (V.13): diagramme de diffraction du $(\text{ZnO})_{0.7}(\text{CdO})_{0.3}$

Le Composé $(\text{ZnO})_{0.7}(\text{CdO})_{0.3}$			Fiche N°36-1451 (ZnO)				Fiche N°05-0640 (CdO)			
2θ	I/I_0	d	2θ	I	d	hkl	2θ	I	d	hkl
31,43	25,37447	2,8438	31,76	57	2,814	100			-	-
33,14	25,58568	2,7008		-	-	-	33,020	100	2,7105	111
34,25	48,31355	2,6158	34,42	44	2,603	002		-	-	-
35,96	28,30232	2,49542	36,25	100	2,475	101		-	-	-
38,43	100	2,34053		-	-	-	38,313	84	2,347	200
47,18	12,35908	1,9247	47,53	23	1,911	102		-	-	-
55,44	19,58756	1,6559		-	-	-	55,300	45	1,6598	220
62,42	10,53441	1,4865	62,86	29	1,477	103		-	-	-
66,07	15,77107	1,4129		-	-	-	65,936	28	1,416	311
67,14	9,34926	1,3929	67,96	23	1,378	112		-	-	-

Tableau (V.7): Tableau comparatif des distances inter-réticulaires du composite

$(\text{ZnO})_{0.7}(\text{CdO})_{0.3}$, fabriqué et ceux des deux fiches ASTM n°:36-1451 et n°:75-591.

a) Détermination des paramètres de réseau de composé $(\text{ZnO})_{0.7}(\text{CdO})_{0.3}$:

À partir du diagramme précédent qui représente la coexistence des deux phases de CdO de structure cubique et de ZnO de structure hexagonale dans ce composé, nous déterminons les paramètres des deux mailles (de CdO et de ZnO), en exploitant le pic (200) pour le CdO et ainsi les deux pics (002)* et (102)* pour le ZnO. En utilisant la relation quadratique (V.3)

correspondante au réseau cubique pour le CdO, alors a trouvé est égale à: **4.6806Å**. Pour le ZnO, Les paramètres de maille (a et c) calculé à partir de la relation quadratique (V.2) sont trouvés respectivement égaux à: **3.283Å** et **5.230Å**.

b) Estimation de la taille moyenne des cristallites du composite $(\text{ZnO})_{(0.7)}(\text{CdO})_{(0.3)}$:

La taille des grains a été estimée de l'ordre de **878.855 Å**, pour le composé CdO utilisant la même méthode d'ajustage précédente (fit de *Lorentz*) sur le pic le plus intense (200) à $2\theta=38.43^\circ$, dans le spectre de diffraction RX de la figure (V.14) et en sollicitant la formule de Scherrer citée précédemment. Pour le composé ZnO utilisant la loi de *Lorentz* sur le pic le plus intense (002) à $2\theta=34.25^\circ$, la taille des grains du composé ZnO est de l'ordre de **156.6161 Å**. Les calculs ont été simplifiés en supposant que les grains ont une forme sphérique [5] et la valeur de k est voisine de 1, la longueur d'onde λ du faisceau incident est 1.5406Å.

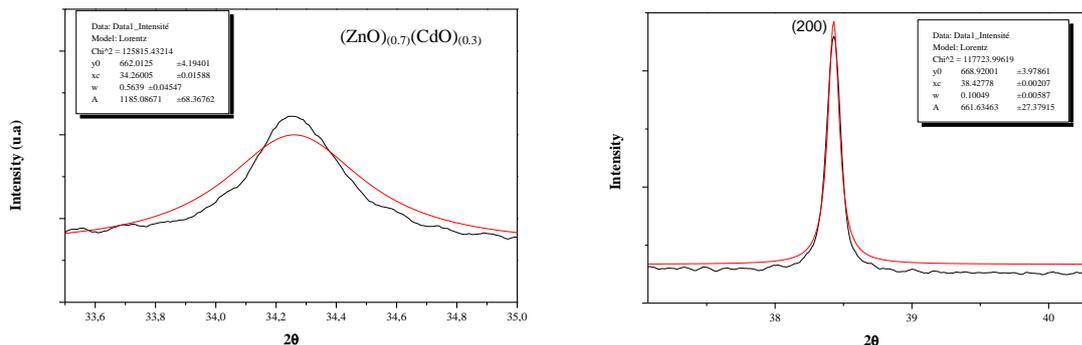


Fig (V.14): Ajustage par la loi de *Lorentz* sur les deux pics les plus intenses (002)* et (200) dans le spectre de diffraction RX de composé de $(\text{ZnO})_{(0.7)}(\text{CdO})_{(0.3)}$.

V.7.6) L'échantillon $(\text{ZnO})_{(0.6)}(\text{CdO})_{(0.4)}$

Sur le diffractogramme de ce composé (Fig (V.15)), on peut remarquer clairement que les pics de CdO deviennent relativement intenses. On signale aussi la présence de la phase hexagonale compacte de ZnO par ses pics caractéristiques mais moins intenses par rapport les composés précédentes. En outre, il y a un légère décalage de la position des pics dans les grandes valeurs des angles 2θ pour le ZnO et aussi vers les petits valeurs des angles pour le CdO ce qui produit une variation légère dans les valeurs de distances inter réticulaires 'd'. Les

deux mailles de CdO et de ZnO sont soumises à des contraintes qui engendrent la déformation de la maille.

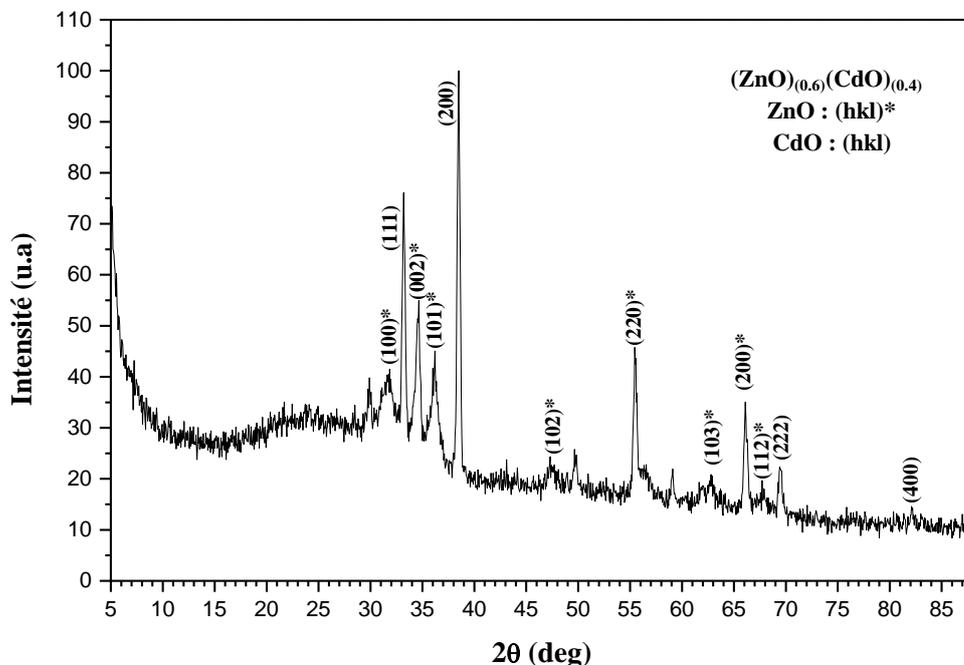


Fig (V.15): diagramme de diffraction du $(\text{ZnO})_{0.6}(\text{CdO})_{0.4}$

Le composé $(\text{ZnO})_{0.6}(\text{CdO})_{0.4}$			Fiche N°36-1451 (ZnO)($\lambda=1.54056$)				Fiche N°75-591 (CdO) ($\lambda=1.5406$)			
2θ	I/I_0	d_{hkl}	2θ	I	d	hkl	2θ	I	d	hkl
31.85	41,49879	2,80743	31.769	57	2,81433	100	-	-	-	-
33.2	76,06769	2,69629	-	-	--	-	33.020	100	2,71058	111
34.65	54,95568	2,58671	34.421	44	2,60333	002	-	-	-	-
36.2	45,04432	2,47943	36.252	100	2,47593	101	-	-	-	-
38.5	100	2,33643	-	-	--	-	38.313	84	2,34741	200
47.3	24,33521	1,92024	47.538	23	1,91113	102	-	-	-	-
55.45	45,76954	1,65575	55.300	45	1,65984	220	-	-	-	-
62.8	20,87027	1,47848	62.862	29	1,47713	103	-	-	-	-
66.1	35,05238	1,41243	66.378	4	1,40715	200				
67.7	19,66156	1,38289	67.961	23	1,37818	112				
69.4	22,32071	1,35311	69.098	11	1,35825	201	69.273	12	1,35528	222
82.1	14,58501	1,17296	-	-	-	-	82.036	5	1,17371	400

Tableau (V.8): Tableau comparatif des distances inter-réticulaires du composite $(\text{ZnO})_{0.6}(\text{CdO})_{0.4}$ fabriqué et ceux des deux fiches ASTM n°:36-1451 et n°:75-591.

a) Détermination des paramètres de réseau de composé $(\text{ZnO})_{(0.6)}(\text{CdO})_{(0.4)}$:

La détermination des paramètres de maille du réseau de CdO et de ZnO, se fait en exploitant le pic (200) le plus intense pour le CdO et ainsi les deux pics (002)* et (101)* pour le ZnO.

Le paramètre de maille (a) calculé à partir de la relation quadratique (V.3) correspondante au réseau cubique trouvé pour le CdO est: **a = 4.672Å**.

Pour le réseau hexagonal de ZnO, Les paramètres de maille (a et c) calculés à partir de la relation quadratique (V.2) sont : **a = 3.261Å et c = 5.17Å**.

b) Estimation de la taille moyenne des cristallites du composé $(\text{ZnO})_{(0.6)}(\text{CdO})_{(0.4)}$:

La taille des grains du composé ZnO est de l'ordre de **161,65 Å** et celle du composé CdO est de l'ordre de **339.247Å**.

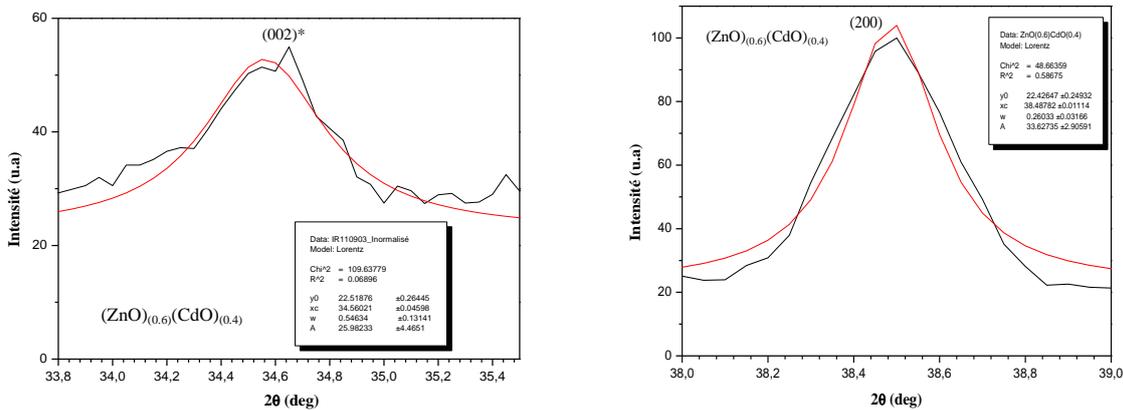


Fig (V.16): Ajustage par la loi de Lorentz sur les deux pics les plus intenses (002)* et (200) dans le spectre de diffraction RX de composé de $(\text{ZnO})_{(0.6)}(\text{CdO})_{(0.4)}$

V.7.7) L'échantillon $(\text{ZnO})_{(0.5)}(\text{CdO})_{(0.5)}$:

Pour ce composite où le volume de $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ et de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ dans la solution est 50%, il est très difficile d'obtenir un dépôt mais après plusieurs essais nous avons pu aboutir à ce dépôt mais il n'est pas uniforme sur toute la surface de substrat. La couche comporte des lacunes. La diffraction des rayons X de ce film montre des pics caractérisant les deux composés ZnO et CdO, les pics de CdO sont très intenses certains d'entre eux sont superposés avec certains pics de ZnO dans les mêmes angles comme par exemple les pics: (311) avec (200)* et (222) avec (201)*.

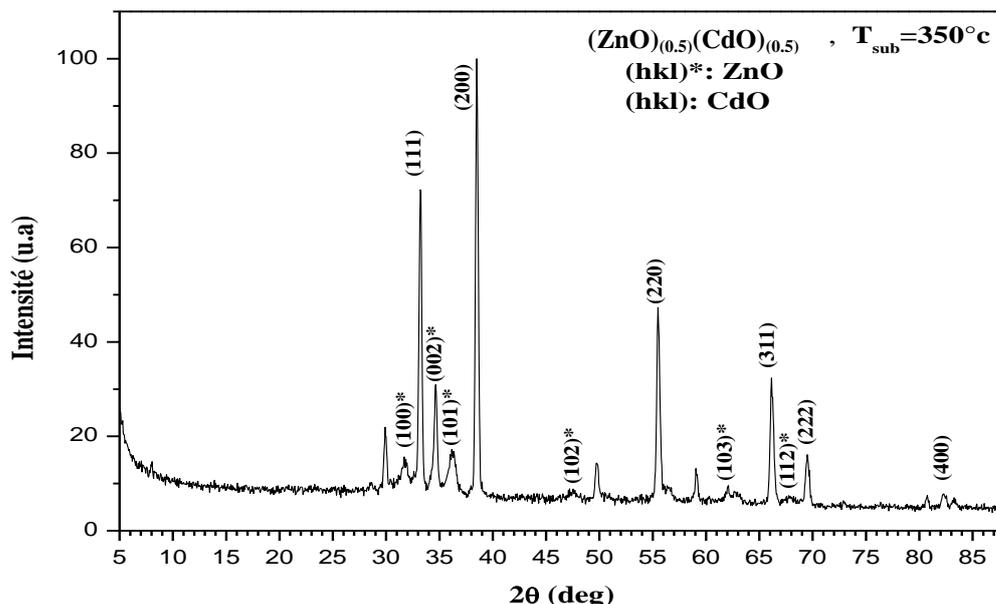


Fig (V.17): digramme de diffraction du $(\text{ZnO})_{0.5}(\text{CdO})_{0.5}$

Le composé $(\text{ZnO})_{0.5}(\text{CdO})_{0.5}$			Fiche N°36-1451 (ZnO)				Fiche N°75-591 (CdO)			
2θ	I	d	2θ	I	d	hkl	2θ	I	d	hkl
31.7	15,66369	2,82037	31.769	57	2,81433	100	-	-	--	-
33.2	72,27181	2,69629	-	-	--	-	33.02	100	2.71058	111
34.65	30,95307	2,58671	34.421	44	2,60333	002	-	-	-	-
36.15	17,21854	2,48274	36.252	100	2,47593	101	-	-	-	-
38.5	100	2,33643	-	-	-	-	38.313	84	2.34741	200
47.2	8,89721	1,92407	47,538	23	1,91113	102	-	-	-	-
55.5	47,3078	1,65437	-	-	--	-	55.3	45	1.65988	220
62.1	9,58825	1,49345	62.862	29	1,47713	103	-	-	--	-
66.15	32,36395	1,41149	66.378	4	1,40715	200	65.936	28	1.41555	311
67.75	7,45753	1,38199	67.961	23	1,37818	112	-	-	--	-
69.5	16,12439	1,35141	69.098	11	1,35825	201	69.273	12	1.35528	222
82.3	7,83185	1,17061	-	-	--	-	82.036	5	1.17371	400

Tableau (V.9): Tableau comparatif des distances inter-réticulaires du composite $(\text{ZnO})_{0.5}(\text{CdO})_{0.5}$ fabriqué et ceux des deux fiches ASTM n°:36-1451 et n°:75-591.

a) Détermination des paramètres de réseau de composé $(\text{ZnO})_{0.5}(\text{CdO})_{0.5}$:

Les paramètres de maille des deux phases de CdO de structure cubique et de ZnO de structure hexagonale coexistant dans ce composé, sont déterminés en utilisant le pic (200) pour le CdO et ainsi les deux pics (002)* et (101)* pour le ZnO . En exploitant la relation quadratique (V.3) correspondante au réseau cubique de CdO , alors le paramètre $\mathbf{a}=4.672\text{\AA}$. En exploitant aussi

la relation (V.2) correspondante au réseau hexagonale de ZnO , Alors les paramètres de maille calculées de ce composé sont: $a= 3.267\text{\AA}$, $c= 5.172\text{\AA}$.

b) Estimation de la taille moyenne des cristallites du composé $(ZnO)_{(0.5)}(CdO)_{(0.5)}$:

Utilisant la méthode d'ajustage de *Lorentz* sur le pic le plus intense $(002)^*$ caractérisant le composé ZnO et (200) caractérisant le composé CdO dans le spectre de diffraction RX et en sollicitant la formule de *Scherrer* citée précédemment et pour simplifier le calcul on suppose que les grains ont une forme sphérique [26] et on prend une valeur de k voisine de 1, la longueur d'onde λ du faisceau incident est 1.5406\AA . Il s'ensuit que la taille des cristallites de ZnO a été estimée de l'ordre de 368.013\AA ; et celle de CdO est de l'ordre de 388.835\AA .

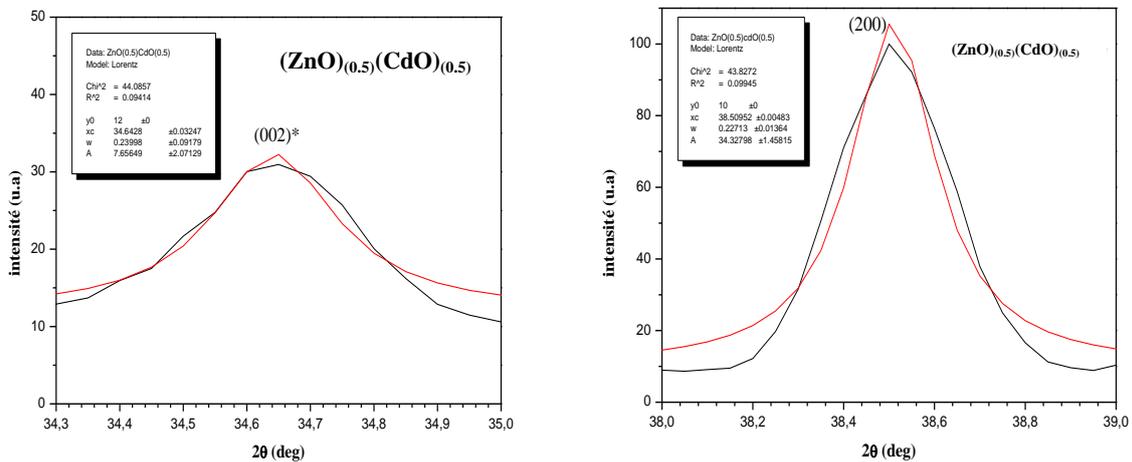


Fig (V.18): L'ajustage par la loi de Lorentze sur les deux pics $(002)^*$ et (200)

V.7.8) L'échantillon $(ZnO)_{(0.4)}(CdO)_{(0.6)}$:

Pour ce composite, la solution de $Cd(NO_3)_2$ occupe un volume important 60% du mélange par rapport la solution de $Zn(NO_3)_2, 6H_2O$ qui occupe un volume de 40% du mélange, c'est une quantité relativement importante. Le diffractogramme de ce composite donné sur la fig(V.19) montre l'existence des pics caractéristiques des deux composés précédents avec des intensités variantes, dont la plus intense est celle de (200) à $2\theta=38.5^\circ$ qui caractérise la phase de CdO de structure cubique à face centrée.

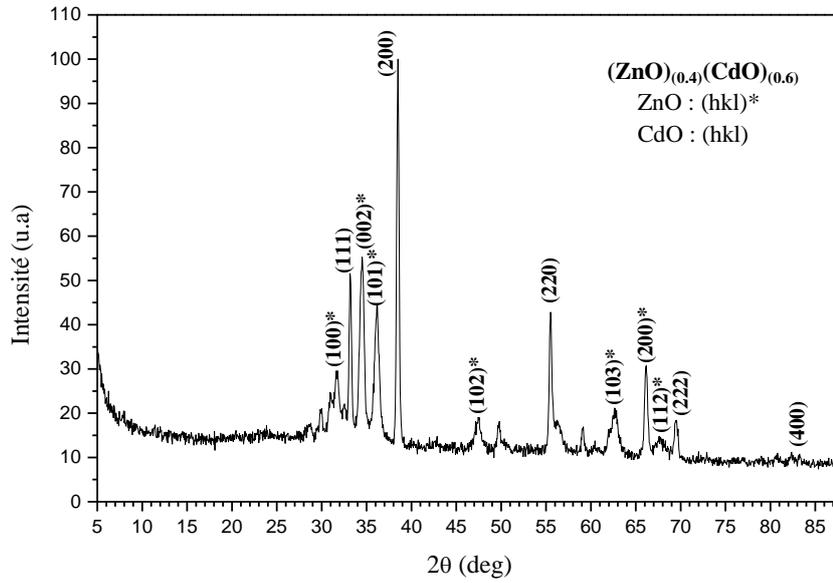


Fig (V.19): diagramme de diffraction du $(\text{ZnO})_{0.4}(\text{CdO})_{0.6}$

Le composé $(\text{ZnO})_{0.4}(\text{CdO})_{0.6}$			Fiche N°36-1451 (ZnO)				Fiche N°75-591 (CdO)			
2θ	I/I_0	d	2θ	I	d	hkl	2θ	I	d	hkl
28.8	17,77141	3,09735							--	
30	21,06772	2,97613							--	
31,75	29,59513	2,81597	31.769	57	2,81433	100			--	
33,15	51,59441	2,70018			--		33.02	100	2,71058	111
34,5	55,24901	2,59754	34.421	44	2,60333	002			--	
36,2	44,42852	2,47936	36.252	100	2,47593	101			--	
38,5	100	2,33637			--		38.313	84	2,34741	200
47,45	19,06127	1,91447	47.538	23	1,91113	102			--	
55,5	42,81619	1,65433			--		55.300	45	1,65988	220
62,6	21,13938	1,48268	62.862	29	1,47713	103			--	
66,15	30,74167	1,41145	66.378	4	1,40715	200			--	
67,6	14,79756	1,38466	67.961	23	1,37818	112			--	
69,55	18,41634	1,35053					69.273	12	1,35528	222
82,35	11,17879	1,17					82.036	5	1,17371	400

Tableau (V.10): Tableau comparatif des distances inter-réticulaires du composite $(\text{ZnO})_{0.4}(\text{CdO})_{0.6}$ fabriqué et ceux des deux fiches ASTM n°:36-1451 et n°:75-591.

a) Détermination des paramètres de réseau de composé $(\text{ZnO})_{0.4}(\text{CdO})_{0.6}$:

En utilisant le pic (200) pour le CdO et ainsi les deux pics (002)* et (101)* pour le ZnO , le paramètre calculé du réseau cubique de CdO : $a=4.672\text{\AA}$ et ceux de réseau hexagonale de ZnO sont: $a=3.26\text{\AA}$, $c=5.195\text{\AA}$.

b) Estimation de la taille moyenne des cristallites du composé $(\text{ZnO})_{(0.4)}(\text{CdO})_{(0.6)}$:

Les tailles des cristallites de ZnO et de CdO calculées, à partir de la formule de Scherrer, sont respectivement de l'ordre de 173.655\AA et 358.004\AA .

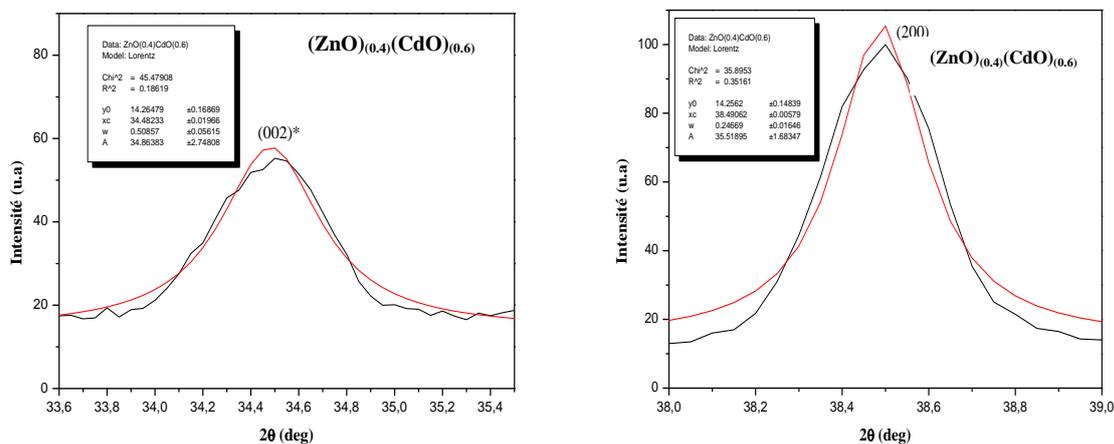


Fig (V.20): L'ajustage par la loi de Lorentz sur les deux pics (002)* et (200)

V.7.9) L'échantillon $(\text{ZnO})_{(0.3)}(\text{CdO})_{(0.7)}$:

Pour cet échantillon, le CdO est le composé principal dans la composition de la solution, son volume est un majoritaire qui est de 70% du volume total du mélange, il apparaît avec sa structure cristalline cubique dans le diagramme de diffraction RX (fig(V.21)) par ses pics caractéristiques qui sont: (311) à $2\theta = 29.4^\circ$, (111) à $2\theta = 33.09^\circ$, (200) à $2\theta = 38.38^\circ$ et (220) à $2\theta = 55.4^\circ$, dont le pic préférentiel est celui de (200) qui apparaît avec une intensité maximale. La structure hexagonale de ZnO est apparait aussi dans le spectre de diffraction, représentée par des pics suffisamment nombreux et moins intenses tels que (100)*, (002)* et (200)*.

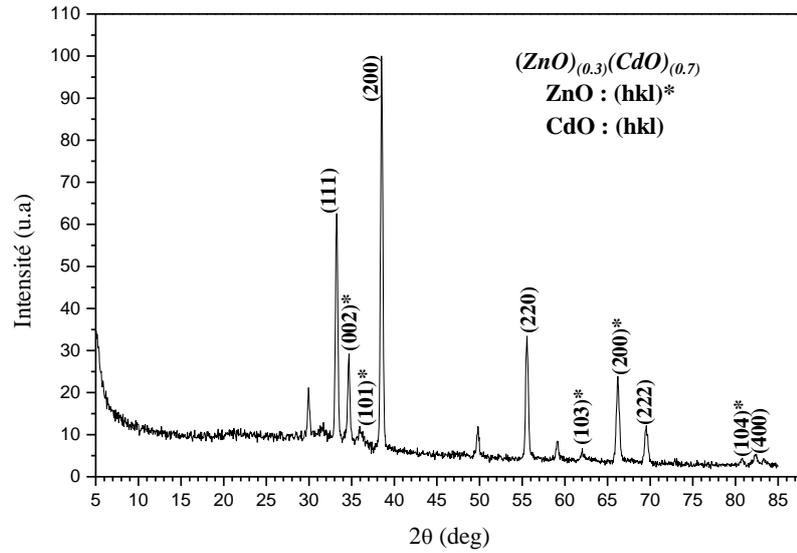


Fig (V.21): diagramme de diffraction du $(\text{ZnO})_{0.3}(\text{CdO})_{0.7}$

Le composé $(\text{ZnO})_{0.3}(\text{CdO})_{0.7}$			Fiche N°36-1451 (ZnO)				Fiche N°75-591 (CdO)			
2θ	I	d	2θ	I	d	hkl	2θ	I	d	hkl
29.95	21,21569	2,98107							--	
33.25	62,5882	2,69235					33.02	100	2,71058	111
34.7	29,1764	2,5831	34,422	44	2.603	002				
35,95	15,0406	2,4961	36.253	100	2,4759	101				
38.5	100	2,33643					38.313	84	2,34741	200
49.8	11,9215	1,82954			--					
55,55	33,4117	1,653					55.300	45	1,65988	220
59.1	8,47059	1,5619							--	
62.05	6,7451	1,49453	62.862	29	--	103				
66.2	23,84314	1,41054	66.378	4	1,9111	200			--	
69.55	12,15686	1,35056	69.098	11	--	201	69.273	12	1.35528	222
80.8	4,43137	1,18851	81.368	1	--	104				
82,45	5,37255	1,16886					82.036	5	1,17371	400

Tableau (V.11): Tableau comparatif des distances inter-réticulaires du composite $(\text{ZnO})_{0.3}(\text{CdO})_{0.7}$ fabriqué et ceux des deux fiches ASTM n°:36-1451 et n°:75-591.

a) Détermination des paramètres de réseau de composé $(\text{ZnO})_{0.3}(\text{CdO})_{0.7}$:

En utilisant le pic (200) localisé à $2\theta=38.5^\circ$ pour le CdO et ainsi les deux pics (002) et (200) qui sont localisés respectivement à $2\theta=34.7^\circ$ et $2\theta=23.84^\circ$ caractérisant le composé ZnO, les paramètres de maille calculé du réseau cubique de CdO: $\mathbf{a=b=c=4.672\text{Å}}$ et ceux de réseau hexagonale de ZnO sont: $\mathbf{a=3.2575\text{Å}}$, $\mathbf{c=5.166\text{Å}}$.

b) Estimation de la taille moyenne des cristallites du composé $(\text{ZnO})_{(0.3)}(\text{CdO})_{(0.7)}$:

La taille des cristallites de ZnO et celle de CdO calculée à partir de la formule de Scherrer sont respectivement de l'ordre de 293.0771Å et 360.665Å.

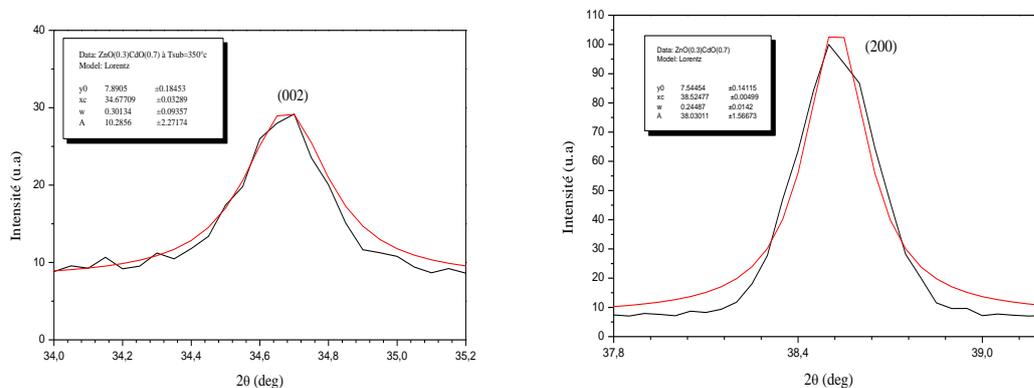


Fig (V.22): L'ajustage par la loi de Lorentz sur les deux pics (002)* et (200)

V.7.10) L'échantillon $(\text{ZnO})_{(0.2)}(\text{CdO})_{(0.8)}$:

Les principaux pics les plus intenses observables sur le diffractogramme de la figure (V.23) sont les pics: (111), (200), (220), (311) et (222). Ces pics caractérisant la phase de CdO de structure cubique. Il ya d'autres pics d'intensité moins importante que ceux les premiers comme (002)*, (103)* et (104)*, ces pics sont de la phase ZnO de la structure hexagonale. On signale que jusqu'aux ces volumes du mélange (20% de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et 80% de $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$) dont la concentration $x=0.2$, les deux phases de ZnO et de CdO sont présentes par ces pics caractéristiques, avec la disparition de certain deux et l'apparition de certain d'autre, en comparant avec le spectre de diffraction de ce composite avec ceux des composites précédents.

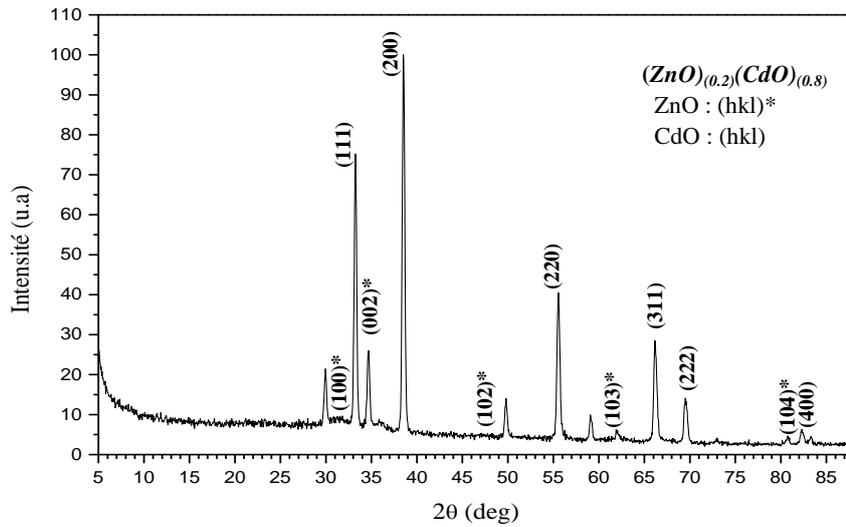


Fig (V.23): diagramme de diffraction du $(\text{ZnO})_{0.2}(\text{CdO})_{0.8}$

Le composé $(\text{ZnO})_{0.2}(\text{CdO})_{0.8}$			Fiche N°36-1451 (ZnO)				Fiche N°75-591 (CdO)			
2θ	I/I_0	d	2θ	I	d	hkl	2θ	I	d	hkl
29.95	21,52676	2,98107			--				--	
31.8	9,68119	2,81173	31.769	57	2,81433	100				
33.25	75,22667	2,69235			--		33.02	100	2,71058	111
34.7	26,00175	2,5831	34.421	44	2,60333	002				
38.5	100	2,33643			--		38.313	84	2,34741	200
47.15	5,23545	1,92599	47.538	23	1,91113	102				
49.8	14,03919	1,82954			--					
55,55	40,47967	1,653			--		55.300	45	1,65988	220
59.05	9,94443	1,5631			--				--	
61.9	6,25914	1,49779	62.862	29	1,47713	103				
66.15	28,51711	1,41149	66.378	4	1,40715	200	65.936	28	1,41555	311
69.5	14,12694	1,35141	69.098	11	1,35825	201	69.273	12	1,35528	222
80.75	4,67973	1,18912	81.368	1	1,18162	104				
82,3	6,28839	1,17061			--		82.036	5	1,17371	400

Tableau (V.12): Tableau comparatif des distances inter-réticulaires du composite $(\text{ZnO})_{0.2}(\text{CdO})_{0.8}$ fabriqué et ceux des deux fiches ASTM n°:36-1451 et n°:75-591.

a) Détermination des paramètres de réseau de composite $(\text{ZnO})_{0.2}(\text{CdO})_{0.8}$:

En utilisant le pic (200) à $2\theta=38.5^\circ$ pour le CdO et ainsi les deux pics (002)* à $2\theta=34.7^\circ$ et (100)* à $2\theta=31.8^\circ$ pour le ZnO, le paramètre de maille calculé du réseau cubique de CdO est: $a=4.672\text{Å}$ et ceux de réseau hexagonale de ZnO sont: $a=3.2458\text{Å}$, $c=5.166\text{Å}$.

b) Estimation de la taille moyenne des cristallites du composite $(\text{ZnO})_{(0.2)}(\text{CdO})_{(0.8)}$:

La taille des cristallites de ZnO et de CdO calculée à partir de la formule de Scherrer sont respectivement de l'ordre de 274.2048\AA et 353.887\AA .

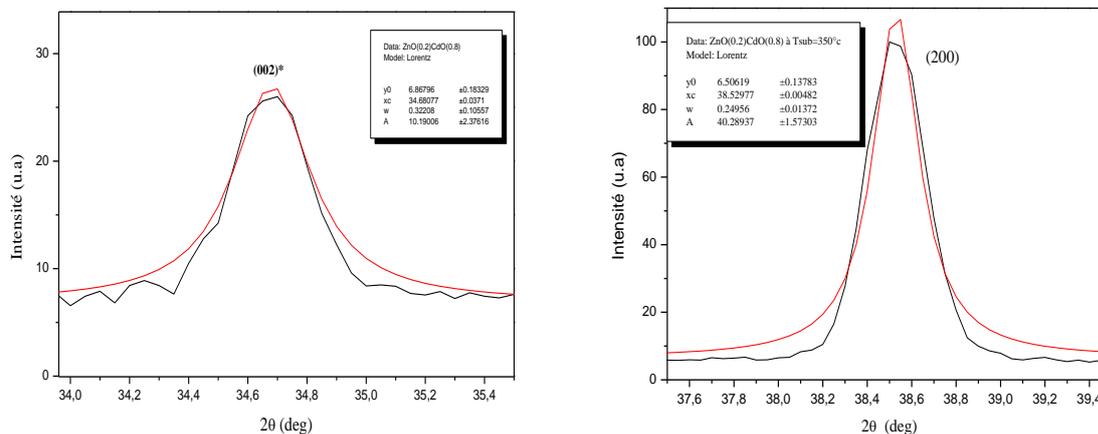


Fig (V.24): L'ajustage par la loi de Lorentz sur les deux pics (002)* et (200)

V.7.11) L'échantillon $(\text{ZnO})_{(0.1)}(\text{CdO})_{(0.9)}$:

Dans la solution, le $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ dilué dans l'eau bi-distillée est plus important en volume (90%) que celui de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (10%) ce qui augmente le nombre de CdO en volume et en taille des grains dans la couche mince élaborée, cela est confirmé par la présence des pics (111), (200) et (220), ils sont clairement observables dans le diagramme DRX de la figure (V.25), ils caractérisent la présence de la phase de CdO, ils sont dominants et très intense par rapport la phase de ZnO qui est caractérisée par les pics: (103)* à $2\theta = 62^\circ$ et (100)* à $2\theta = 31.67^\circ$, qui sont les moins intenses que ceux de CdO.

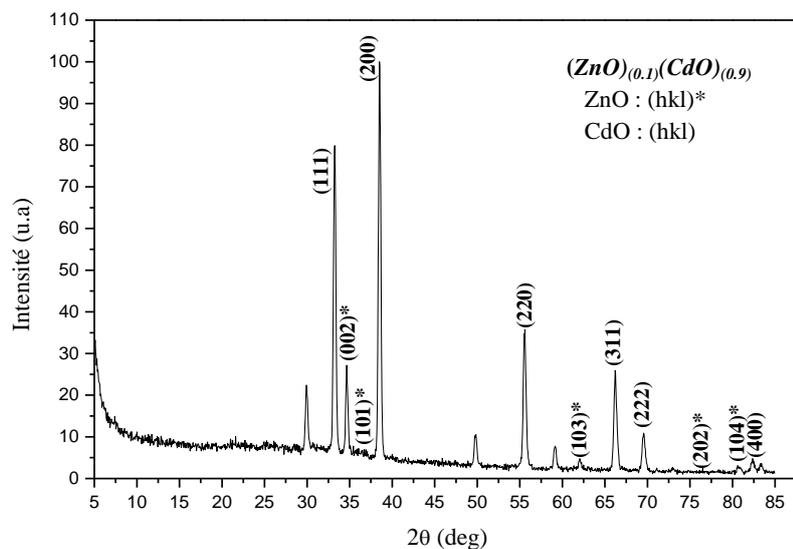


Fig (V.25): diagramme de diffraction du $(\text{ZnO})_{0.1}(\text{CdO})_{0.9}$

Le composé $(\text{ZnO})_{0.1}(\text{CdO})_{0.9}$			Fiche N°36-1451 (ZnO)				Fiche N°75-591 (CdO)			
2θ	I/I_0	d	2θ	I	d	hkl	2θ	I	d	hkl
33.25	79,90334	2,69235			--		33.02	100	2,71058	111
34.65	27,18486	2,58671	34.421	44	2,60333	002				
36.05	7,20902	2,4894	36.252	100	2,47593	101				
38.5	100	2,33643			--		38.313	84	2,34741	200
49.85	10,51148	1,82782			--					
55,6	35,76319	1,65163			--		55.300	45	1,65988	220
62.05	4,75232	1,49453	62.862	29	1,47713	103				
66.2	25,93637	1,41054	66.378	4	1,40715	200	65.936	28	1,41555	311
69.55	10,91422	1,35056	69.098	11	1,35825	201	69.273	12	1,35528	222
76.5	2,53725	1,24424	76.953	4	1,23801	202				
80.6	3,10109	1,19096	81.368	1	1,18162	104				
82,35	4,79259	1,17003			--		82.036	5	1,17371	400

Tableau (V.13): Tableau comparatif des distances inter-réticulaires du composite $(\text{ZnO})_{0.1}(\text{CdO})_{0.9}$ fabriqué et ceux des deux fiches ASTM n°:36-1451 et n°:75-591.

a) Détermination des paramètres de réseau de composé $(\text{ZnO})_{0.1}(\text{CdO})_{0.9}$:

En utilisant le pic (200) à $2\theta=38.5^\circ$ pour le CdO et ainsi les deux pics (002)* à $2\theta=34.65^\circ$ et (101)* à $2\theta=36.05^\circ$ pour le ZnO, les paramètres de maille calculés du réseau cubique de CdO sont: $a=b=c=4.672\text{Å}$ et ceux de réseau hexagonale de ZnO sont: $a=3.2790\text{Å}$, $c=5.173\text{Å}$.

b) Estimation de la taille moyenne des cristallites du composé $(ZnO)_{(0.1)}(CdO)_{(0.9)}$:

La taille des cristallites de ZnO et de CdO calculée à partir de la formule de Scherrer sont respectivement de l'ordre de **248.2247Å** et **348.153Å**.

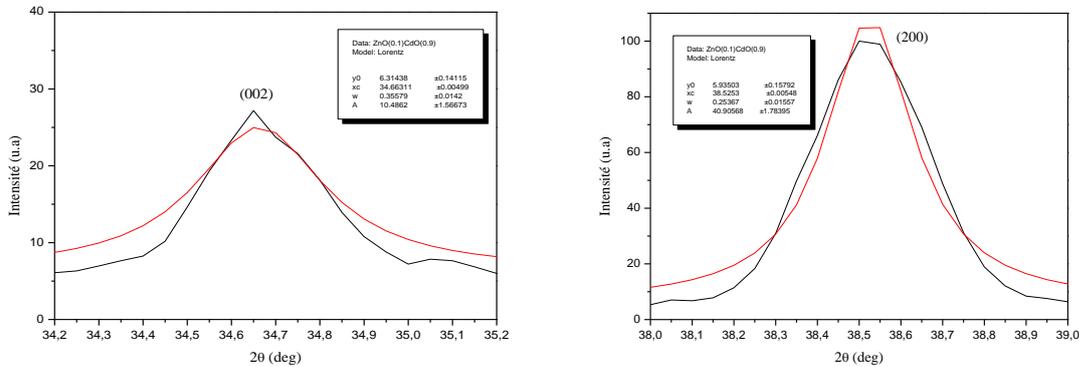


Fig (V.26): L'ajustage par la loi de Lorentz sur les deux pics (002)* et (200)

V.7.12) Diffractogrammes des composites: $(ZnO)_{(x)}(CdO)_{(1-x)}$

Nos composites ont été obtenus par un mélange équimolaire d'un certain volume de $Zn(NO_3)_2$ et un certain volume de $Cd(NO_3)_2$ et ceci suivant la valeur stœchiométrique x variante entre 0 et 1. Nos composites sont élaborés sur un substrat en verre sous une température de 350°C. Les films obtenus sont de couleurs différentes variantes entre la blanche pour la couche de ZnO et jaune foncé pour la couche de CdO, Ils ont une bonne adhérence avec le substrat. On constate au préalable que les couches sont constituées des deux composés purs: le ZnO et le CdO, ceci peut être prouvé par les résultats suivant:

L'observation d'un matériau déposé sur les substrats et d'une série de pics sur le diagramme des spectres de diffraction des couches minces de $(ZnO)_{(x)}(CdO)_{(1-x)}$ ($x=0$ à 1), de la figure (V.27), traduit la cristallisation d'un matériau. Les pics différents dans le diagramme confirment l'existence d'une ou plusieurs phases. L'indexation du spectre de diffraction montre que ces pics ont des différents plans d'orientations tels que: (002), (101), (200), (220) et (311). En comparant ces pics avec ceux des fiches ASTM ou JCPDS des deux matériaux (ZnO et CdO), ils sont attribués au ZnO de structure cristallographique *hexagonale compacte* ou au CdO de structure *cubique à faces centrées*, Les pics représentant la structure de l'un des deux matériaux (ZnO ou CdO) sont bien visibles et très intenses tant que leur volume est grand dans le composite en allant de la stœchiométrie $x = 0$ à 1. La cristallisation des deux

phases peut être expliquée par leurs énergies de formation qui sont proches. Toutes ces observations confirment la coexistence de deux structures différentes, ce qui est justifié par les spectres DRX qui n'ont révélés aucune phase amorphe. Alors nous pouvons dire que nos matériaux fabriqués en couches minces sont bien des composites. L'addition progressive de CdO dans le mélange permettant l'apparition de ses pics caractéristiques, ces derniers deviennent intenses quand le volume de CdO augmente, d'autre part les pics caractéristiques de la phase de ZnO décroissent en intensité et aussi en nombre car l'autre phase de CdO vient de prendre sa place dans la composition. La surface occupée par ZnO se réduit progressivement avec l'apparition de CdO. Il ya un passage d'une structure à l'autre, lors de ce passage, les films ne présentent pas une orientation préférentielle évidente. La maille subit une contrainte suffisante par la présence de deux structures différentes, Les travaux réalisés par *H.Tabet-Derraz* en 2007 [13], et par *F. Criz-Gandarilla* en 2003 [27] sur des films d'oxyde de cadmium-zinc obtenus par *spray pyrolysis* confirment nos constatations. Les pics sont décalés de ses valeurs standards vers les petites ou grandes valeurs d'angles selon la concentration de CdO dans le composite, ce qui implique une déformation (compression ou extension) de la structure de la maille, due essentiellement par le fait des différentes contraintes que soumises les cristallites.

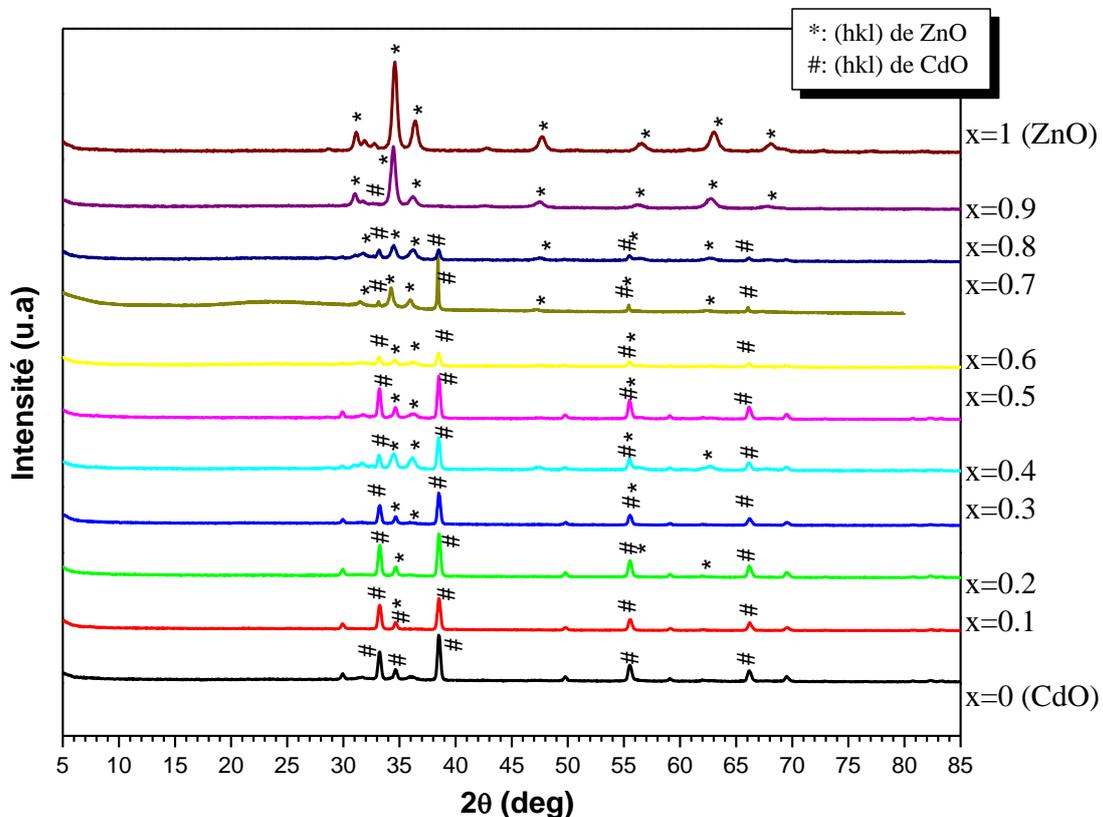


Fig (V.27): Diffractogrammes des composites: $(\text{ZnO})_x(\text{CdO})_{(1-x)}$ (x varie de 0 à 1)

La courbe de la figure (V.28) montre l'évolution de la position de pic DRX (002) de la phase de ZnO en fonction de la concentration de CdO dans les composites. Il est clair de la figure que ce pic se décale de sa valeur standard vers les grandes valeurs d'angles lorsque la concentration de CdO croît dans le composite, c'est à dire vers les angles élevés. Ce pic représente l'orientation de plan (002) qui est parallèle à l'axe c , donc normale à la surface libre de l'échantillon, ce plan nécessite la plus faible énergie de formation de ZnO. Le comportement de déplacement de pic DRX (002) de ZnO a été interprété par Y. Ohkawa [28] et Z. Sofiani [29] par l'augmentation des défauts structuraux à l'intérieur de la structure de ZnO ou par l'introduction de certains atomes étrangers dans le cristal de ZnO comme l'atome de Cd dans notre cas, alors le réseau de ZnO subit à une compression. Le déplacement d'un pic dans un spectre DRX entraîne automatiquement des changements dans les paramètres de maille du réseau cristallin et aussi dans la taille des cristallites, tout ceci a une raison qui est l'introduction d'un atome étranger, c'est pour cela nous avons tenté de tracer les courbes des figures (V.28), (V.29) et (V.30).

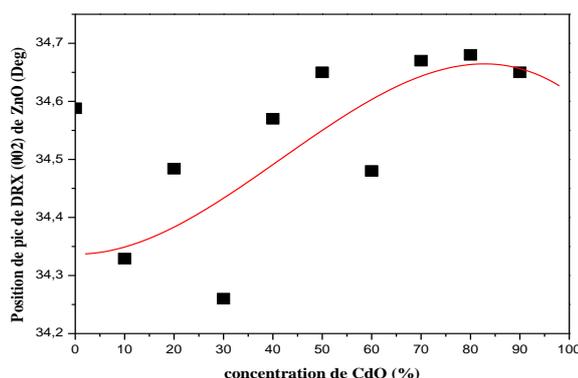


Fig. (V.28): L'évolution de la position de pic DRX (002) de la phase de ZnO en fonction de la concentration de CdO

Les paramètres des mailles calculés précédemment nous servent à tracer les courbes ci-dessous de la figure (V.29). Le réseau cristallin se dilate, provoque la variation dans les paramètres du réseau ceci est dû aussi par l'augmentation des défauts dans le réseau tels que les sites d'oxygène vacants, les anti-sites de zinc. L'introduction des atomes étrangers comme le Cd dans le réseau cristallin de ZnO est considéré comme un défaut structural. La variation dans les paramètres de maille (a et c) de ZnO avec l'ajout de CdO montre la détérioration de la cristallinité de ZnO. Pour la phase de CdO, la variation dans le paramètre de maille (a) en fonction de stœchiométrie (x) tracée sur la courbe de la figure (V.29.B) ne présente pas une

évolution cohérente en valeur moyenne, donc pas de variation notable par rapport au paramètre du composé pur.

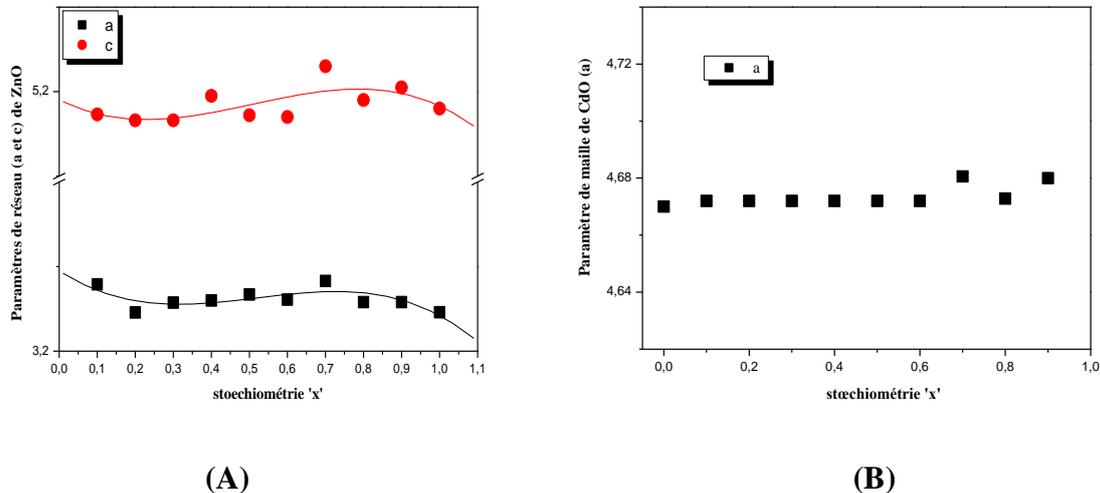


Fig (V.29): L'évolution des paramètres de maille (a et c) de réseau de ZnO (A), et celui (a) de CdO (B) dans les composites en fonction de la stœchiométrie 'x'.

Comme nos couches sont formées d'un composé binaire, nous avons pris en considération l'existence simultanée de deux types de cristallites différents (de CdO et de ZnO) pour chacun des composites étudiés ($x=0.1$ à 0.9). La taille moyenne des cristallites, qui a été déjà calculée pour chacune des deux phases coexistantes dans nos films, a été représentée en fonction de la stœchiométrie (x) dans les deux courbes de la figure (V.30). On remarque clairement que la taille des cristallites de CdO est plus importante que celle de ZnO, car le rayon de Cd^{+2} est important par rapport à celui de Zn^{+2} qui sont de l'ordre de 0.109 nm et 0.088 nm respectivement [30]. En outre la taille des cristallites de CdO dans les composites augmente avec l'accroissance de ZnO dans la solution et par conséquent avec l'accroissance des atomes de Zn, comme si le zinc agit en tant que catalyseur pour la formation des grains de CdO. Alors nous avons une amélioration de la cristallinité de CdO et l'orientation de nos couches minces, peut être due de la différence dans les rayons des ions de Zn^{+2} et de Cd^{+2} [30].

La taille moyenne des cristallites de chaque phase a été calculée au paravent utilisant la formule de Scherrer (V.5). La variation dans la taille moyenne des cristallites des deux phases (9 nm- 37 nm pour ZnO et 35 nm- 90 nm pour le CdO) est ainsi influencée par plusieurs facteurs qui entrent en jeu, tels que: les contraintes (ϵ), la densité des dislocations (δ) et même le nombre des cristallites (N) dans chaque phase.

D'après les figures (V.30), on remarque clairement l'augmentation de la taille de cristallites de CdO surtout pour le composite ($x=0.7$) due aux faibles contraintes internes (entre les grains de CdO), et aux faibles densités de dislocations et aussi à la réduction dans le nombre de cristallites dans les films. L'augmentation de la taille des cristallites d'une phase (CdO) est simultanément accompagnée par une réduction de la taille des cristallites de l'autre phase (ZnO), il y a une évolution relativement alternées des cristallites des deux phases de la couche du composite. On peut supposer que le CdO exerce une forte contrainte sur les grains de ZnO (cette forte contrainte agit comme force externe), provoquant ainsi son éclatement en plusieurs petites cristallites alors réduction de sa taille, ce qui permet aux cristallites de ZnO de croître facilement en nombre. Ces alternances dans les évolutions des deux tailles montrent la présence d'une concurrence entre les deux phases présentes dans nos couches.

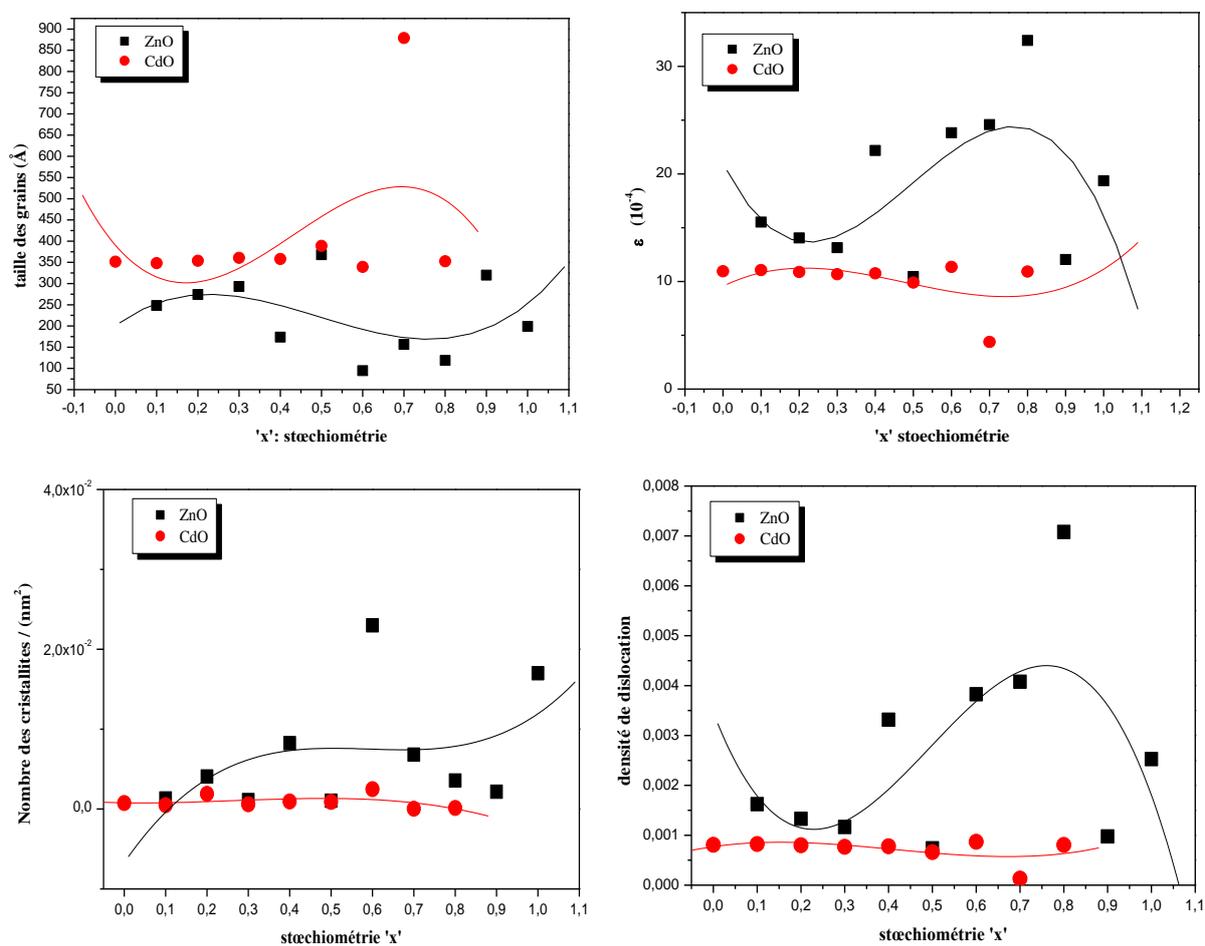


Fig (V.30): Variation de: la taille des cristallites, contraintes (ϵ), nombre des cristallites, et la densité des dislocations (δ), en fonction de la stœchiométrie x dans le composite $(\text{ZnO})_x(\text{CdO})_{1-x}$.

V.8) Résultats de la caractérisation structurale par diffraction des rayons X des couches minces $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_x(\text{ZnS})_{(1-x)}$ ($x=0$ à 1)

V.8.1) L'échantillon Bi_2S_3

a) Analyse du spectre de diffraction de l'échantillon Bi_2S_3

Les couches minces de Bi_2S_3 pur élaborées par la technique spray pyrolysis adoptée dans ce travail, sont opaques de couleur grise métallique, elles adhèrent bien aux substrats. La figure (V.31) montre un diagramme de diffraction de ces couches qui sont déposées à une température de 280°C . D'après ce diagramme, on peut conclure que le film est bien cristallisé. L'indexation de ce spectre et l'identification du matériau deviennent une tâche facile et ceci après avoir déterminé les distances inter-réticulaires inhérentes aux pics enregistrés, utilisant la carte de diffraction JCPDS n°: 43-1471 pour ce composé. Un accord très satisfaisant observable entre nos résultats et les données de la carte (voir le tableau n°:V.14), il s'agit des pics ayant les plans d'orientation suivants: (200), (120), (220), (211), (221), (410) et le pic (310) à $2\theta = 25.2^\circ$ est celui le plus intense. Il y a bien d'autres pics les moins intenses, qui sont attribués peut être aux bruits de l'appareil de mesure. Ce spectre de diffraction représente bien la phase Bi_2S_3 dominante qui se cristallise dans la structure orthorhombique, dont l'orientation préférentielle est selon le plan $(hk0)$.

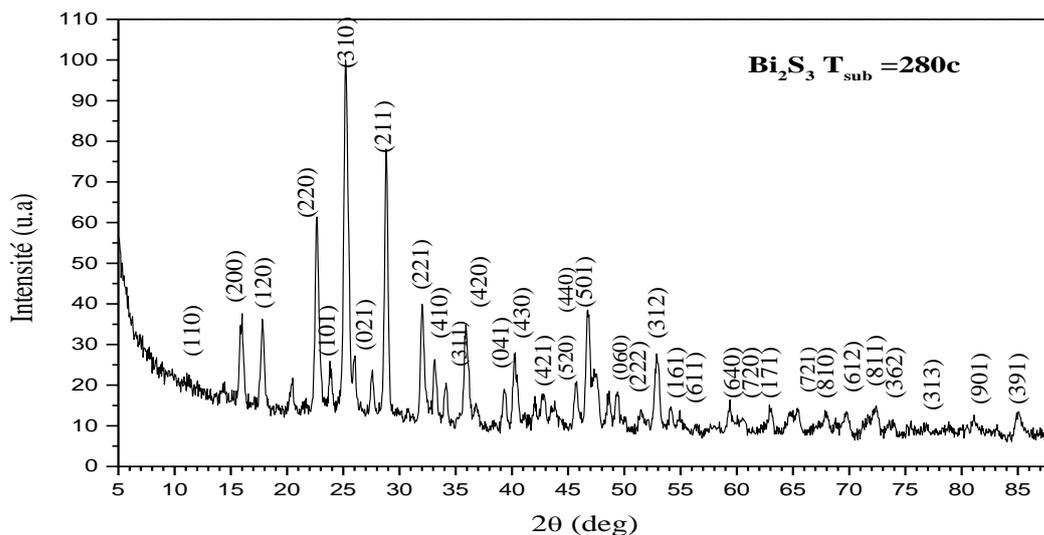


Fig (V.31): diagramme de diffraction du composé pur de Bi_2S_3

Le composé Bi_2S_3			Fiche N°43-1471 (Bi_2S_3)			
2θ	I/I_0	d	2θ	I	d	hkl
11,1	22,91545	7,96469	11,168	5	7,91635	110
16	37,60933	5,53483	15,895	7	5,57116	200
17,8	36,20991	4,97898	17,753	10	4,99206	120
20,5	21,74927	4,3289				
22,65	61,39942	3,92262	22,393	41	3,96705	220
23,8	25,88921	3,73562	23,746	9	3,74399	101
25,2	100	3,53117	25,201	61	3,53103	310
27,6	23,73178	3,22932	27,387	7	3,25395	021
28,8	78,0758	3,09743	28,681	47	3,11001	320/211
32	39,94169	2,79461	31,797	26	2,81199	221
33,15	26,35569	2,70025	33,09	10	2,70501	410
34,15	20,52478	2,62343	33,903	9	2,64198	311
35,9	34,8105	2,49946	35,892	11	2,5	420
39,3	19,00875	2,29069	39,058	10	2,30433	041
40,3	28,04665	2,23613	40,235	8	2,23959	430/411
42,8	17,84257	2,11112	42,68	6	2,11678	421
43,85	14,51895	2,06298	43,607	7	2,07391	520
45,75	20,93294	1,98162	45,668	9	1,98499	440
46,75	38,48397	1,94154	46,644	19	1,9457	501
48,65	18,54227	1,87006	48,248	29	1,8847	060
49,5	17,4344	1,83992	49,688	4	1,8334	610
51,5	13,99417	1,77307	51,309	4	1,77922	222
52,85	27,7551	1,73091	52,745	14	1,73411	312
55,35	10,49563	1,6585	55,105	1	1,66529	611
59,4	16,38484	1,55472	59,493	4	1,55251	640
60,6	11,72012	1,52677	60,32	5	1,53319	720
62,9	15,10204	1,47637	62,638	10	1,48191	171/370
65,4	14,34402	1,42585	65,14	6	1,43091	721
67,85	13,81924	1,3802	67,722	4	1,3825	810/532
69,75	13,5277	1,34718	69,648	3	1,3489	612
72,4	14,92711	1,30425	72,243	5	1,3067	811
73,9	11,6035	1,28145	73,769	2	1,2834	362/123
76,65	10,78717	1,24218	76,604	3	1,24281	313
81,1	12,65306	1,18487	81,255	2	1,183	901
85,05	13,5277	1,13965	84,999	3	1,1402	391

Tableau (V.14): Tableau comparatif des distances inter-réticulaires du composé Bi_2S_3 fabriqué et ceux de la fiche ASTM n°43-1471.

V.7.4/1) Détermination des propriétés structurales de composé Bi_2S_3 :

a) Détermination des paramètres de réseau:

L'évaluation des paramètres de la maille orthorhombique du composé pur de Bi_2S_3 , a été faite en utilisant l'équation quadratique (V.4) donnée ci-dessus. Les résultats obtenus sont: $\mathbf{a=11,0696\text{Å}}$, $\mathbf{b=11,12\text{Å}}$ et $\mathbf{c=3,968\text{Å}}$. Dans ces calculs, nous avons exploité les pics existants dans le spectre de diffraction du composé concerné et ils sont comme suivants: (200) à $2\theta = 16^\circ$, (220) à $2\theta = 22,65^\circ$ et (211) à $2\theta = 28,8^\circ$, en reliant chaque pic à la distance inter-réticulaire $d_{(hkl)}$ correspondante. Ces résultats sont proches de la littérature et de ceux trouvés

par plusieurs auteurs, le tableau comparatif (Tableau (V.15)) ci au dessous, résume ces résultats.

Nos résultats			Autres résultats				Fiche ASTM N°: 43-1471		
a (Å)	b(Å)	c (Å)	a (Å)	b(Å)	c (Å)	Ref	a (Å)	b(Å)	c (Å)
11.069	11.12	3.968	11.111	11.302	4.025	[31]	11.15	11.30	3.981
			11.149	11.304	3.981	[32]			
			11.11	11.25	3.97	[33]			

Tableau (V.15): tableau comparatif de nos résultats de paramètres de maille et ceux trouvés par autres auteurs

b) Estimation de la taille moyenne des cristallites, de la contrainte (ϵ), la densité de dislocation (δ), et le nombre des cristallites (N) du composé Bi_2S_3 :

En ajustant, par l'équation de Lorentz, le pic le plus intense (310) dans le spectre de diffraction RX de Bi_2S_3 et en sollicitant la formule de Scherrer citée au dessus et pour simplifier le calcul on suppose que les grains ont une forme sphérique et on prend une valeur de k voisine de 1, la longueur d'onde λ du faisceau incident est 1.5406\AA . La valeur de la taille moyenne estimée des cristallites de Bi_2S_3 pur est de l'ordre de 222.76\AA (22.276nm). On peut conclure que nos couches sont nanométriques. Les contraintes internes provoquant la déformation dans la maille, le nombre des cristallites ainsi la densité de dislocation sont: 0.00173 , $0.04574/\text{nm}^2$ et $2.01514 \cdot 10^{-3}$ traits/ nm^2

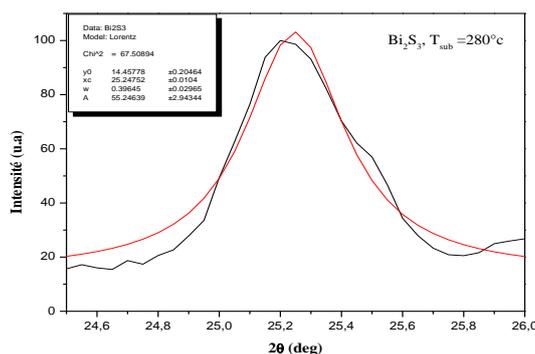


Fig (V.32): L'ajustage par la loi de Lorentz sur le pic (310)

V.8.2) L'échantillon ZnS

Analyse du spectre de diffraction de l'échantillon ZnS

Les couches minces de ZnS sont préparées à une température et un temps total de dépôt de: $T_{\text{sub}}=280^{\circ}\text{C}$ et $t_{\text{dépôt}} \approx 30\text{min}$, respectivement. Le profil de diffraction DRX pour ces couches donné dans la figure (V.33), montre un large pic (111) à $2\theta = 28,5^{\circ}$, indiquant la faible cristallinité des films déposés. Dans des travaux réalisés par plusieurs auteurs le pic (111) devenu intense avec l'augmentation de temps de dépôt (t_d) et de température (T_{sub}) de dépôt [34], montrent que les films de ZnS fabriqués par la technique spray à des basses températures sont de l'état amorphe, leurs cristallisations s'améliorent à partir d'une température de dépôt de 280°C ou de 300°C [34,35]. L'apparition d'autres pics de diffraction dans notre spectre tels que (220) à $2\theta = 47,30^{\circ}$, (311) à $2\theta = 56,15^{\circ}$ et (420) à $2\theta = 79^{\circ}$ confirment la présence d'un matériau dont la phase cubique à faces centrées où les motifs de diffraction correspondent bien au matériau ZnS et l'orientation préférentielle est dans la direction (111). L'indexation de diagramme a été faite utilisant la fiche ASTM N°:77-2100 (voir tableau(V.16)). Selon le procédé de préparation, sulfure de zinc existe à la fois avec des structures cubique et/ou hexagonale [36]. La structure cubique des films minces de ZnS ont été rapportés précédemment par certains chercheurs [37,38] et ceux de la structure hexagonale par d'autres [39,40]. Plus récemment, A. Ashour et al [41] ont trouvé une phase cubique pour ZnS en couches minces préparées par la technique spray pyrolysis.

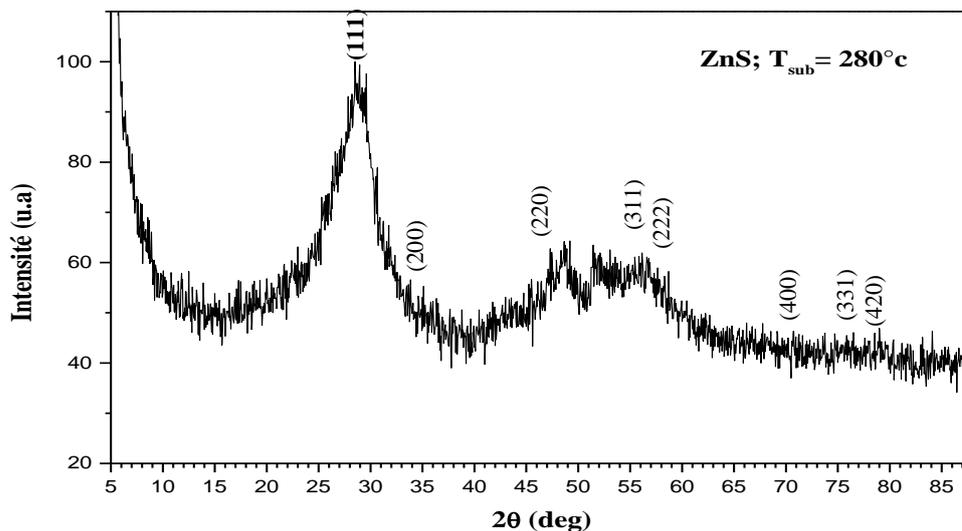


Fig (V.33): diagramme de diffraction du composé pur de ZnS

Le composé ZnS			Fiche N° 77-2100 (ZnS)			
2θ	I/I_0	d	2θ	I	d	hkl
28.5	100	3,12935	28.531	100	3,12602	111
33.45	54,8926	2,67671	33.062	9	2,70723	200
47.30	62,7685	1,92024	47.455	50	1,91433	220
56.15	61,93317	1,63675	56.308	29	1,63253	311
58.7	58,23389	1,57158	59.053	2	1,56303	222
70.7	46,30072	1,33139	69.370	6	1,35363	400
76.50	46,06205	1,24424	76.650	9	1,24218	331
79.00	46,89737	1,21101	79.023	1	1,21072	420

Tableau(V.16): Tableau comparatif des distances inter-réticulaires du composé ZnS fabriqué et ceux de la fiche ASTM n°77-2100.

a) Détermination des paramètres de réseau de composé ZnS:

Le paramètre de maille ($a=b=c= 5,419\text{\AA}$) pour ce système a été calculé à l'angle $2\theta= 28.5^\circ$ où se situe le pic (111) le plus intense, la distance inter-réticulaire correspondante est: $d_{hkl}=3,129$. Ce résultat est similaire à celle donnée dans la fiche ASTM n° 77-2100 où $a=b=c= 5,4145\text{\AA}$, et celle donnée aussi par autres auteurs, tel que: B. Elidrissi [34] et autres.

b) Estimation de la taille moyenne des cristallites, de la contrainte (ϵ), la densité de dislocation (δ), et le nombre des cristallites (N) du composé ZnS:

En adoptant la même méthode de calcul donnée auparavant, La valeur de la taille moyenne des cristallites estimée est de l'ordre de $20,09787\text{\AA}$. Cette faible taille des cristallites de ZnS assemblées en sphères sont en cause dans l'élargissement des pics de diffraction obtenus dans la figure précédente de spectre de diffraction DRX. Les contraintes internes, le nombre des cristallites de ZnS ainsi la densité de dislocation sont aussi calculés, ils sont comme suit $0,01916$; $7.39/\text{nm}^2$; et $0,248 \text{ traits}/\text{nm}^2$ respectivement.

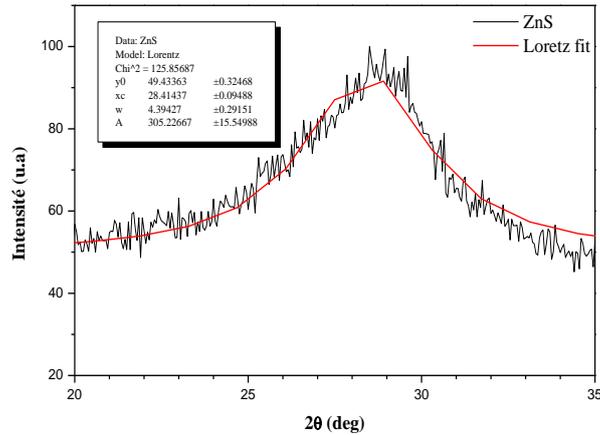


Fig (V.34): L'ajustage par la loi de Lorentz sur le pic (111)

V.8.3) L'échantillon $(Bi_2S_3)_{(0.9)}(ZnS)_{(0.1)}$:

Sur le diagramme de diffraction de la figure (V.35), on représente les réflexions de l'échantillon $(Bi_2S_3)_{(0.9)}(ZnS)_{(0.1)}$. La couche de cet échantillon préparé par la mixture de deux solutions: 90% volume de solution de Bi_2S_3 et 10% celui de ZnS , seuls les pics de la structure orthorhombique de Bi_2S_3 qui apparaissent clairement avec la réduction de certains d'eux en intensité et un petit décalage en angles de l'ordre de 0.05° , vers les grands angles, tels que: (211), (430), (501) et (312) ceci nous informe sur la contrainte de compression de la maille de Bi_2S_3 . Le pic le plus intense est celui toujours (310), on remarque l'amélioration en intensité les pics (110) à $2\theta = 11.25^\circ$ et (101) à $2\theta = 23.8^\circ$ de la phase de Bi_2S_3 . Pour les pics caractérisant la phase de ZnS sont moins intenses tels que (111)* et (200)*, certain d'eux se trouvent empilés et chevauchent avec les pics de la phase de Bi_2S_3 , comme les pics: (222)* et (400)*.

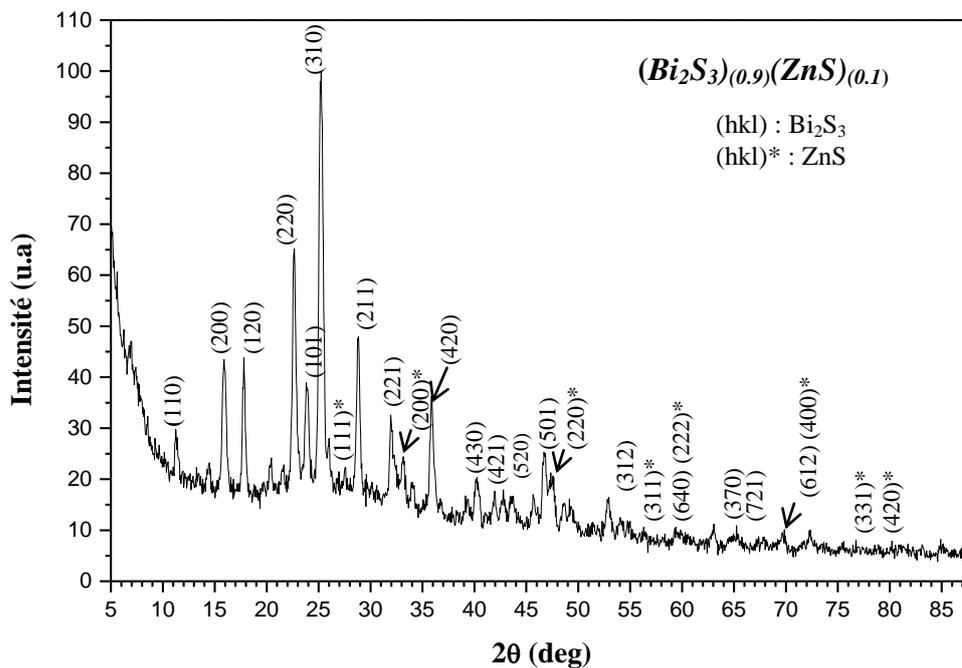


Fig (V.35): diagramme de diffraction du composite $(Bi_2S_3)_{(0.9)}(ZnS)_{(0.1)}$

Le composé $(Bi_2S_3)_{(0.9)}(ZnS)_{(0.1)}$			Fiche N°43-1471 (Bi_2S_3)				Fiche N°77-2100 (ZnS)			
2θ	I/I_0	D	2θ	I	d	hkl	2θ	I	d	hkl
11,25	29,71985	7,85882	11.168	5	7,91634	110	-	-	-	-
14,5	23,20341	6,10385	-	-	-	-	-	-	-	-
15,9	43,48356	5,56941	15.895	7	5,57115	200	-	-	-	-
17,8	43,78806	4,97897	17.753	10	4,99205	120	-	-	-	-
20,45	24,17783	4,33937			--		-	-	-	-
22,65	65,16443	3,92261	22.393	41	3,96705	220	-	-	-	-
23,8	38,91596	3,73561	23.746	9	3,74399	101	-	-	-	-
25,25	100	3,52428	25.201	61	3,53102	310	-	-	-	-
28,40	20,7064	3,140					28.531	100	3,12602	111
28,85	47,92935	3,09217	28.681	47	3,11001	211/ 320	-	-	-	-
31,95	32,58222	2,79887	31.797	26	2,81199	221	-	-	-	-
33,15	24,42144	2,70024	-	-	-	-	33.062	9	2,70723	200
35,85	36,2363	2,50283	35.892	11	2,49999	420	-	-	-	-
40,25	20,34105	2,23879	40.235	8	2,23959	430	-	-	-	-
46,7	25,27406	1,9435	46,644	19	1,9457	501	-	-	-	-
47,55	20,64555	1,91072	-	-	-	-	47.455	50	1,91432	220
52,95	16,44336	1,72787	52.910	6	1,72909	312	-	-	-	-
56,3	10,59683	1,63275	-	-	-	-	56.308	29	1,63253	311
59,4	10,59683	1,55472	59.493	4	1,55251	640	59.053	2	1,56303	222
63,05	11,20585	1,47321	62.638	10	1,48191	171/ 370	-	-	-	-

65.25	10,90134	1,42876	65.140	6	1,43091	721	-	-	-	-
69.6	9,1961	1,34971	69.648	3	1,3489	612	69.370	6	1,35363	400
76.75	8,03898	1,24081	-	-	-	-	76.650	9	1,24218	331
78.9	7.1863	1,2123	-	-	-	-	79.023	1	1,21072	420

Tableau (V.17): Tableau comparatif des distances inter-réticulaires du composite $(Bi_2S_3)_{(0.9)}(ZnS)_{(0.1)}$ fabriqué et ceux des deux fiches ASTM n°: 43-1471 et n°: 77-2100

a) Détermination des paramètres de réseau de composé $(Bi_2S_3)_{(0.9)}(ZnS)_{(0.1)}$

Les pics les plus intenses existants dans le spectre de diffraction du composé $(Bi_2S_3)_{(0.9)}(ZnS)_{(0.1)}$ caractérisant la phase orthorhombique de Bi_2S_3 sont comme suit: (200) à $2\theta = 15.9^\circ$, (220) à $2\theta = 22.65^\circ$ et (310) à $2\theta = 25.25^\circ$. On les utilise pour la détermination des paramètres de réseau, ainsi les distances inter-réticulaires correspondantes de chacun de ces pics. Ces paramètres de mailles calculés sont: $a=11.13\text{Å}$, $b= 11.05\text{Å}$, et $c= 3.965\text{Å}$. Pour la phase cubique de ZnS, le paramètre de maille calculé à l'angle $2\theta= 33.15^\circ$ où se situe le pic (200)*, est: $a=b=c= 5.40\text{Å}$.

b) Estimation de la taille moyenne des cristallites, de la contrainte (ϵ), la densité de dislocation (δ), et le nombre des cristallites (N) du composé $(Bi_2S_3)_{(0.9)}(ZnS)_{(0.1)}$

Comme nos couches sont formées de deux composés, nous avons pris en considération l'existence simultanée de deux types de grains différents. Pour prendre en compte ce paramètre, l'application de la formule de Scherrer est suffisante, comme on a procédé par cette technique de calcul auparavant. En exploitant le pic le plus intense pour chacune des deux phases. Pour la phase orthorhombique de Bi_2S_3 , le pic le plus intense est celui (310) à $2\theta= 25.25^\circ$, alors la taille moyenne des cristallites estimée est: $145,234\text{Å}$. Pour la phase cubique de ZnS, la taille moyenne de ses cristallites estimée est de 254.20Å , en exploitant son pic le plus intense (200)* à $2\theta= 33.15^\circ$. Les contraintes aussi calculées, la densité de dislocation et le nombre des cristallites de Bi_2S_3 sont successivement comme suivant: 0.00265 , $4.74093 \cdot 10^{-3}$ traits / nm^2 et $0,22785/\text{nm}^2$. Pour la phase cubique de ZnS ces paramètres successivement sont: 0.00152 , $1.54756 \cdot 10^{-3}$ traits / nm^2 , et $4.2494 \cdot 10^{-2}$ / nm^2 , les contraintes que subit le composé Bi_2S_3 sont doublées par rapport à ceux qui agissent sur le ZnS.

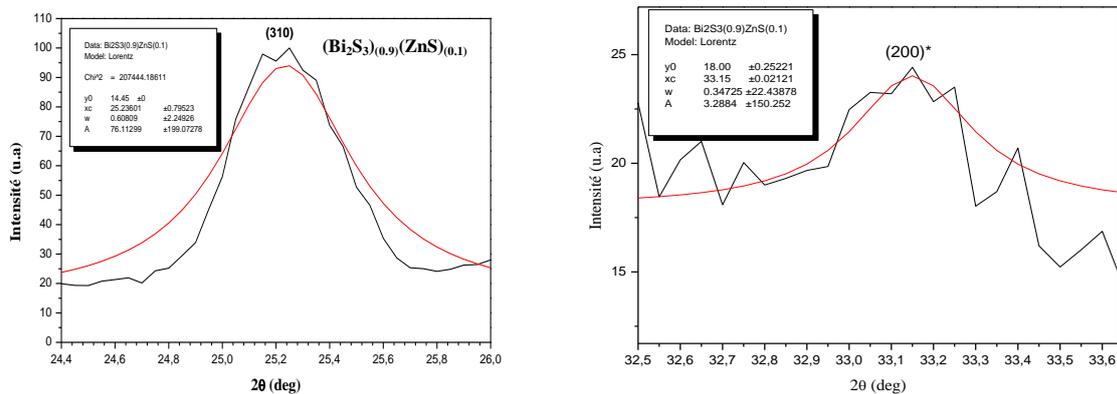


Fig (V.36) : Ajustage par la loi de Lorentz sur les deux pics (200)* et (310).

V.8.4) L'échantillon $(Bi_2S_3)_{(0.8)}(ZnS)_{(0.2)}$:

Seuls les pics du composé Bi_2S_3 apparaissent avec une intensité, dans le diffractogramme de la figure (V.37). On note qu'il y a une réduction en intensité de certains d'entre eux avec un décalage en angle de 0.05° . Ces pics sont ceux de la phase orthorhombique de Bi_2S_3 , ils sont les suivants: (200), (210), (220), (211), (420) et (531). Par contre le pic (101) à $2\theta=23.8^\circ$ devenu plus intense, on note aussi la naissance d'un autre pic (510) à $2\theta=41.85^\circ$ qui est attribué aussi à la phase de Bi_2S_3 , avec une disparition de certains autres pics tels que: (021) qui a devait être localisé à $2\theta=27.6^\circ$, (221) à $2\theta=32.00^\circ$, (410) à $2\theta=33.15^\circ$, (311) à $2\theta=34.15$ et (312) à $2\theta=52.85$. On signale aussi la présence de la phase de ZnS de structure cubique à face centrée par ces pics caractéristiques, comme les pics (111)*, (310)*, et le pic (220)* qui se trouvent convolués avec le pic (501) de la première phase. Le pic (111)* subi à un décalage de 0.05° vers les angles supérieurs, ainsi il coïncide et se convolue avec le pic (211) de la phase orthorhombique de Bi_2S_3 qui a aussi été décalé de 0.05° vers les angles inférieurs. Dans la figure (V.38-b) au dessous, on montre la convolution de ces deux pics.

Le composé $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_{(0.8)}(\text{ZnS})_{(0.2)}$			Fiche ASTM N°43-1471 (Bi_2S_3)				Fiche ASTM N°77-2100 (ZnS)			
2θ	I/I_0	d	2θ	I	d	hkl	2θ	I	d	hkl
11,35	41,33961	7,7898	11.168	5	7,91634	110	-	-	-	-
15,9	32,86238	5,56941	15.895	7	5,57115	200	-	-	-	-
17,8	29,77499	4,97897	17.753	10	4,99205	210	-	-	-	-
22,6	39,97907	3,93118	22.393	41	3,96705	220	-	-	-	-
23,8	100	3,73561	23.746	9	3,74399	101	-	-	-	-
25,15	62,84668	3,53807	25.201	61	3,53102	310	-	-	-	-
28,50	37,31031	3,12935					28.531	100	3,1260	111
28,8	46,88645	3,09743	28.681	47	3,11001	211/ 320				
32,7	34,11826	2,73637	32.977	13	2,71401	301	33.062	9	2,7072	200
35,9	30,08896	2,49945	35.892	11	2,71401	420	-	-	-	-
41,85	30,50759	2,15682	41.222	3	2,49999	510				
45,75	26,11198	1,98162	46.462	21	1,9529	431	-	-	-	-
46,8	27,83883	1,93958	46,644	19	1,9457	501	47.455	50	1,9143	220
48,7	24,1235	1,86825	49.00	9	1,9529	600/ 160	-	-	-	-
52,9	21,66405	1,72939	52,910	6	1,72909	531	-	-	-	-
56,3	15,01832	1,63275	-	-	-	-	56.308	29	1,6325	311
62,9	19,36159	1,47636	62.638	10	1,48191	171/ 370	-	-	-	-

Tableau (V.18): Tableau comparatif des distances inter-réticulaires du composite $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_{(0.8)}(\text{ZnS})_{(0.2)}$ fabriqué et ceux des deux fiches ASTM n°: 43-1471 et n°: 77-2100

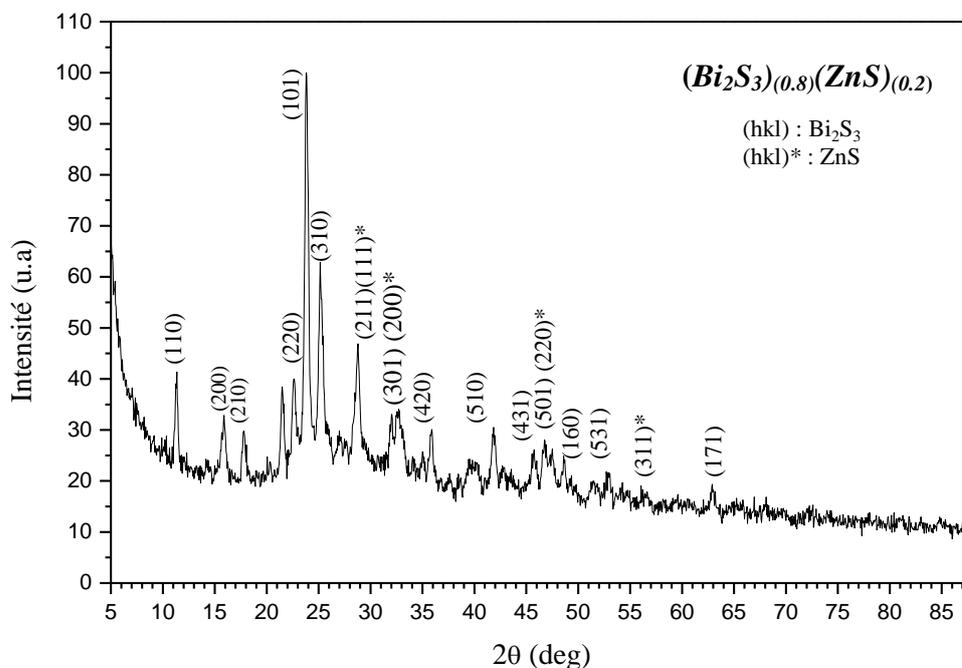


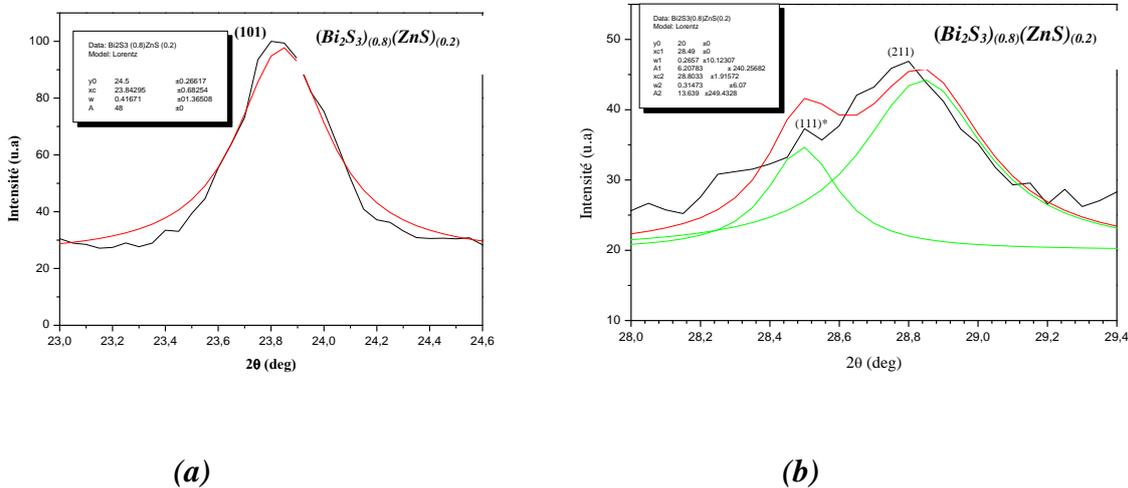
Fig (V.37): diagramme de diffraction du $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_{(0.8)}(\text{ZnS})_{(0.2)}$

a) Détermination des paramètres de réseau de composé $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_{(0.8)}(\text{ZnS})_{(0.2)}$

Les paramètres de maille de la structure orthorhombique de Bi_2S_3 sont calculés utilisant les pics les plus intenses, ces pics sont caractéristiques de cette phase, ils sont: (101) à $2\theta=23.8^\circ$, (310) à $2\theta=25.15^\circ$, et (211) à $2\theta=28.8^\circ$. Ainsi les paramètres du réseau déduit sont comme suivant: $a=11.261\text{\AA}$, $b=10.5924\text{\AA}$, et $c=3.9598\text{\AA}$. Pour la phase cubique de ZnS , exploitant son pic caractéristique (111)* à $2\theta=28.49^\circ$, le paramètre de maille $a=b=c=5.4201\text{\AA}$.

b) Estimation de la taille moyenne des cristallites, de la contrainte (ϵ), la densité de dislocation (δ), et le nombre des cristallites (N) du composé $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_{(0.8)}(\text{ZnS})_{(0.2)}$

La taille moyenne des cristallites de Bi_2S_3 de structure orthorhombique, a été estimée de l'ordre de $211,93451\text{\AA}$. On a exploité le pic (101) localisé à $2\theta=23.8^\circ$ qui caractérise cette dernière phase dans ce composite. La densité de dislocation, les contraintes et le nombre des cristallites de Bi_2S_3 sont: $2,22637 \cdot 10^{-3}$ traits/nm²; 0,00182; et $5,26667 \cdot 10^{-2}$ /nm². Pour la phase cubique de ZnS , le pic (111)* se trouve empiler avec le pic (211) de la phase de Bi_2S_3 la taille de cristallites calculée de ce composé est 323.22\AA . La densité de dislocation, les contraintes et le nombre des cristallites de ZnS sont: $9,06045 \cdot 10^{-4}$ traits/nm²; 0,00116 ; $1,36731 \cdot 10^{-2}$ /nm².



Fig(V.38): L'ajustage par le fit de Lorentz (a et b) et la convolution de deux pics (111)* et (211) (b).

V.8.5) L'échantillon $(Bi_2S_3)_{(0.7)}(ZnS)_{(0.3)}$:

Le diffractogramme de la figure (V.39) est celui de la couche mince de composite $(Bi_2S_3)_{(0.7)}(ZnS)_{(0.3)}$ fabriquée à partir de 70% de Bi_2S_3 et 30% de ZnS alors le Bi_2S_3 est le composé le plus important en volume dans ce mélange. En comparant ce spectre avec ceux des composés précédents, on note que les pics de la phase de Bi_2S_3 sont les plus intenses prédominant et ceci est vrai car ce composite est du Bi_2S_3 en majorité. On signale aussi la présence des pics de ZnS apparus avec une intensité moyenne dans cette composition. Sur le spectre DRX, le pic (310) à $2\theta = 25.2^\circ$, ainsi les deux pics (211) avec (002)* à $2\theta = 28.85^\circ$ qui sont convolués, ils deviennent intenses et ils se décalent de 0.05° par rapport à ses positions angulaire dans les spectres de composites précédents. Le pic (111)* de la phase ZnS à $2\theta = 28.55^\circ$ se décale vers les grandes angles il coïncide avec le pic (211) de Bi_2S_3 , il constitue dans ce composite un épaulement dans la partie gauche de ce deuxième pic, c'est pour cela on ne le voit pas clairement dans le diagramme DRX. Le pic (101) à $2\theta = 23.8^\circ$ devenu moins intense, c'est une réduction importante en intensité après avoir été le plus intense dans le spectre du composite précédent ($x=0.8$). Le décalage de la plus part des pics en angle où se situent, traduit par la compression de la maille. La coexistence des deux phases entraine une affectation de l'une d'elles sur l'autre provoquant une déformation de la maille affectée.

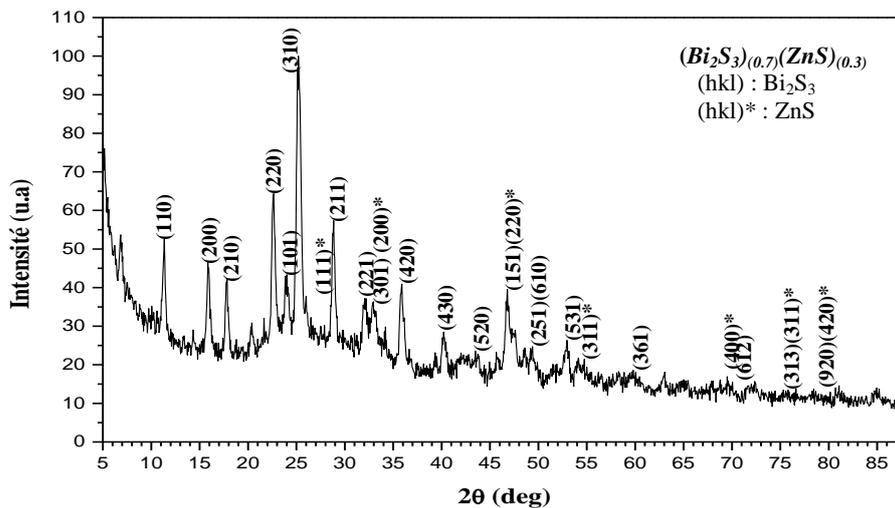


Fig (V.39): diagramme de diffraction du $(Bi_2S_3)_{(0.7)}(ZnS)_{(0.3)}$

Le composé $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_{(0.7)}(\text{ZnS})_{(0.3)}$			Fiche N°43-1471 (Bi_2S_3)				Fiche N°77-2100 (ZnS)			
2θ	I/I_0	d	2θ	I	d	hkl	2θ	I	d	hkl
11,35	52,60295	7,78981	11,168	5	7,91634	110	-	-	-	-
15,85	46,46465	5,58687	15,895	7	5,57115	200	-	-	-	-
17,85	42,19114	4,96515	17,753	10	4,99205	210	-	-	-	-
22,65	64,33566	3,92262	22,393	41	3,96705	220	-	-	-	-
24	43,35664	3,70494	23,746	9	3,74399	101	-	-	-	-
25.2	100	3,53117	25,201	61	3,53102	310	-	-	-	-
28.55	35,43124	3,12398					28.531	100	3,1260	111
28,85	57,34266	3,09218	28,681	47	3,11001	211				
32,05	37,21834	2,79037	31,797	26	2,81199	221				
32,95	36,36364	2,71618	32,977	13	2,71401	301	33.062	9	2,70723	200
35,9	40,94794	2,49946	35,892	11	2,49999	420	-	-	-	-
40,2	19,03652	2,18934	40.235	8	2,23959	430/ 411	-	-	-	-
43.5	23,54312	2,07876	43.607	7	2,0739	520				
46.8	39,54934	1,93958	46,887	10	1,98499	151	47.455	50	1,91432	220
49.4	24,70862	1,84341	49,130	10	1,8529	251				
49,55	21,21212	1,83818	49,688	4	1,83339	610				
52,95	26,34033	1,72788	52,910	6	1,72909	531	-	-	-	-
56.2	18,02642	1,63542	-	-	-	-	56.308	29	1,63253	311
59.8	18,57032	1,54527	59,675	4		361				
69.5	16,93862	1,35141	-	-	-	-	69.370	6	1,35362	400
70.05	15,54002	1,34214	69,648	3	1,3489	612		-		
76.6	13,75291	1,24286	76,604	3	1,24281	313	76.650	9	1,24218	331
79.2	12,35431	1,20846	79,064	1	1,21019	920	79.023	1	1,21072	420

Tableau (V.19): Tableau comparatif des distances inter-réticulaires du composite $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_{(0.7)}(\text{ZnS})_{(0.3)}$, fabriqué et ceux des deux fiches ASTM n°: 43-1471 et n°: 77-2100

a) Détermination des paramètres de réseau de composé $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_{(0.7)}(\text{ZnS})_{(0.3)}$

Les paramètres de maille de la structure orthorhombique de Bi_2S_3 dans ce composé, sont calculés utilisant les trois pics les plus intenses suivants: (101) à $2\theta = 24^\circ$, (310) à $2\theta = 25.2^\circ$, et (211) à $2\theta = 28.85^\circ$. Alors les paramètres de son réseau sont comme suit : $a = 11.1328 \text{ \AA}$, $b = 11.483 \text{ \AA}$, et $c = 3.9304 \text{ \AA}$. Pour la phase cubique de ZnS , exploitant son pic caractéristique (220)* à $2\theta = 46.8^\circ$, le paramètre de sa maille est $a = b = c = 5.4859 \text{ \AA}$.

b) Estimation de la taille moyenne des cristallites, de la contrainte (ϵ), la densité de dislocation (δ), et le nombre des cristallites (N) du composé $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_{(0.7)}(\text{ZnS})_{(0.3)}$

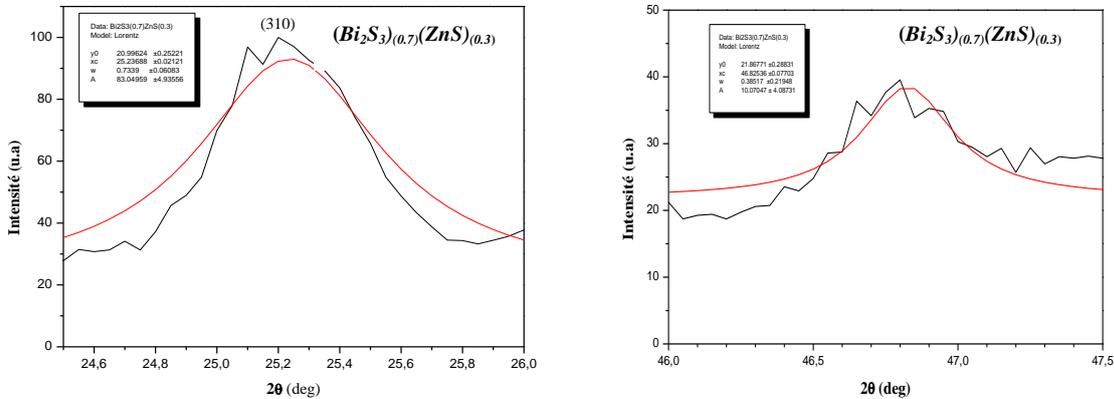


Fig (V.40): Ajustage par la loi de Lorentz sur les pics les plus intenses de ZnS et de Bi_2S_3

La taille moyenne des cristallites de Bi_2S_3 de structure orthorhombique dans ce composite $((\text{Bi}_2\text{S}_3)_{(0.7)}(\text{ZnS})_{(0.3)})$, a été estimée de l'ordre de $120,33697\text{\AA}$. On a exploité le pic (310) localisé à $2\theta = 25.2^\circ$ qui caractérise cette dernière phase, et le pic $(220)^*$ à $2\theta = 46.8^\circ$ pour la phase cubique à face centrée de ZnS, alors la taille de ses cristallites calculée est de: $229,177\text{\AA}$. Les contraintes que la maille de Bi_2S_3 subit, la densité de dislocation et le nombre des cristallites sont: 0.0032 , $6.90561 \cdot 10^{-3}$ traits/ nm^2 et $0.10341/\text{nm}^2$. Ces paramètres sont aussi calculés pour la phase de ZnS sont successivement, comme suivant: 0.00168 , $1,90396 \cdot 10^{-3}$ traits/ nm^2 , $1,49707 \cdot 10^{-2} / \text{nm}^2$.

V.8.6) L'échantillon $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_{(0.6)}(\text{ZnS})_{(0.4)}$:

Pour ce composite on note sur la figure (V.41) de son diffractogramme DRX, la présence majoritaire de la phase orthorhombique de Bi_2S_3 par ces pics (110), (220), (101) et (310) qui sont moins intenses en comparant ce spectre avec celui de Bi_2S_3 pur donné au dessus, ils sont aussi décalés en leurs positions angulaires. Les plus part des pics des deux phases sont convolués. Les pics de la deuxième phase: cubique à face centrée de ZnS, sont décalés vers petites angles cela prouve l'extension de la maille de ZnS, ainsi leurs intensités sont d'importance négligeable. On peut suggérer comme raison la différence dans les masses volumiques et la solubilité des deux matériaux mais aussi à la petitesse de la taille des grains de ZnS. Le matériau est cristallisé puisque les pics apparaissent dans le diffractogramme, les deux phases coexistant d'après le spectre DRX atteste la formation du composite.

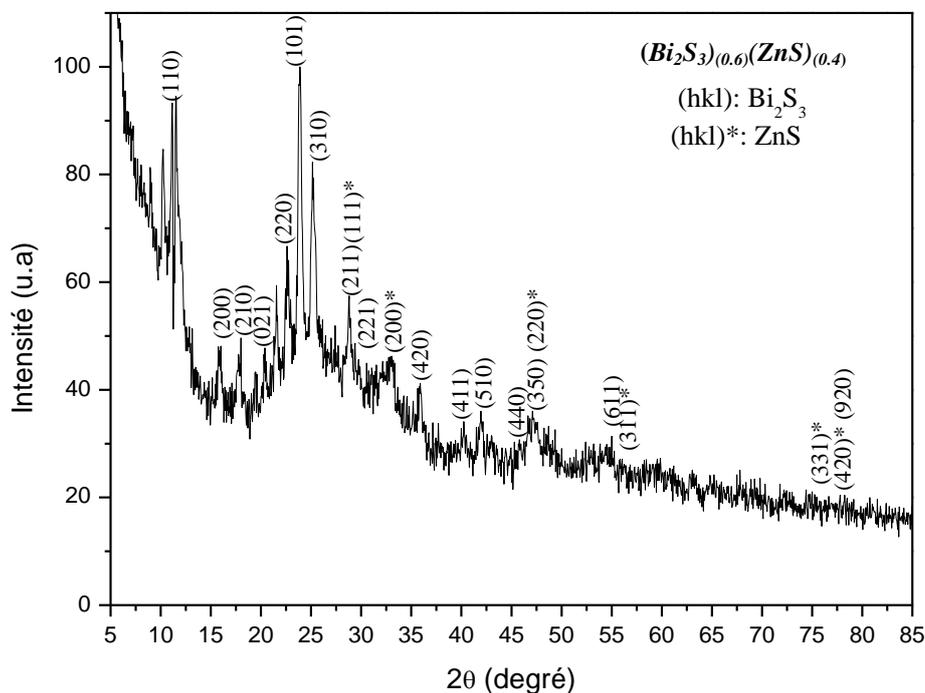


Fig. V.41: Diagramme de diffraction DRX du composite $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_{0.6}(\text{ZnS})_{0.4}$

Le composé $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_{0.6}(\text{ZnS})_{0.4}$			Fiche N°43-1471 (Bi_2S_3)				Fiche N°77-2100 (ZnS)			
2θ	I/I_0	d	2θ	I	d	hkl	2θ	I	d	hkl
11.35	100	7,78981	11,168	5	7,91634	110				
16	26,6226	5,53483	15,895	7	5,57115	200	-	-	-	-
18	27,46394	4,92411	17,753	10	4,99205	210	-	-	-	-
22.6	36,89904	3,93118	22,393	41	3,96705	220				
23,9	55,34856	3,72021	23,746	9	3,74399	101	-	-	-	-
25.15	45,55288	3,53807	25,201	61	3,53102	310	-	-	-	-
27.4	28,72596	3,25243	27,387	7	3,25395	021				
28.50	26,6226	3,12935					28.531	100	3,12602	111
28,8	31,79087	3,09743	28,681	47	3,11001	211				
31.5	24,69952	2,83782	31,797	26	2,81199	221				
33.05	25,60096	2,70819					33.062	9	2,70723	200
34.25	21,51442	2,616	33,903	9	2,64198	311				
35,9	22,77644	2,49946	35,892	11	2,49999	420	-	-	-	-
37.7	18,6899	2,38415	36,542	6	2,457	231				
39.4	16,94712	2,28511	39,058	10	2,30433	041				
			39,921	15	2,25648	141				
			40,056	8	2,24918	340				
40.25	18,87019	2,23879	40,235	8	2,23959	430/411				
41.95	19,95192	2,15191	41,222	3	2,18822	510				

43.05	17,30769	2,09944	43.135	8	2,0955	250				
44.95	16,16587	2,01501	43.607	7	2,07391	520				
			45.525	10	1,99089	002				
45.8	17,00721	1,97957	45.668	9	1,98499	440				
47.1	19,95192	1,92792	46.989	13	1,93222	350	47.455	50	1,91432	220
			47.322	13	1,91939	530/511				
48.7	18,38942	1,86826	48.248	29	1,8847	060				
50	16,10577	1,82269	49.688	4	1,83339	610				
51.25	15,20433	1,78113	51.137	3	1,7848	260				
			51.309	4	1,77922	222				
51.45	15,98558	1,77467	51.309	4	1,77922	222				
53.2	16,58654	1,72034	52.910	6	1,72909	531	-	-	-	-
53.85	16,58654	1,7011	53.812	5	1,70221	061				
55	17,36779	1,66822	55.105	1	1,66529	611				
56.25	14,48317	1,63408	-	-	-	-	56.308	29	1,63253	311
58.45	14,96394	1,57771	58.027	1	1,5882	550				
59.55	15,02404	1,55116	59.493		1,55251					
59.85	15,08413	1,5441	59.675	4	1,54821	361				
63.05	13,88221	1,47321	62.638	10	1,48191	370				
65.2	13,40144	1,42974	65.140	6	1,43091	721				
65.95	12,68029	1,41528	66.081	1	1,41279	080				
67.8	13,88221	1,3811	67.722	4	1,3825	810/532				
68.9	12,92067	1,36171	68.482	3	1,369	062				
69.8	13,04087	1,34633	69.648	3	1,3489	612				
71.8	12,4399	1,31367	72.001	6	1,3105	741				
73.15	11,17788	1,29272	73.184	2	1,29221	023				
74.4	11,83894	1,27407	73.769	2	1,2834	123				
75.25	11,35817	1,26177	75.466	1	1,2587	223				
76.650	11,17788	1,24218					76.650	9	1,24217	331
78.25	11,29808	1,22073	77.910	2	1,22521	290				
			78.714	2	1,2147	722				
79.15	10,8774	1,2091	79.064	1	1,21019	920	79.023	1	1,21072	420
80.75	11,05769	1,18912	80.826	3	1,1882	372				
81.5	10,8774	1,18007	81.255	2	1,183	901				
			81.783	1	1,1767	930				
82.4	10,45673	1,16944	82.705	2	1,1659	562/671				
83.7	10,09615	1,15456	84.532	3	1,1453	490				
85.15	11,11779	1,13856	85.183	3	1,13821	153/742				
86.9	10,51683	1,12008	86.830	1	1,1208	253/860				

Tableau (V.20): Tableau comparatif des distances inter-réticulaires du composite $(Bi_2S_3)_{(0.6)}(ZnS)_{(0.4)}$ fabriqué et ceux des deux fiches ASTM n°: 43-1471 et n°: 77-2100

a) Détermination des paramètres de réseau de composé $(Bi_2S_3)_{(0.6)}(ZnS)_{(0.4)}$

En exploitant les trois pics caractéristiques de la phase de Bi_2S_3 et qui sont (110), (310) et (101) pour le calcul des paramètres de maille de Bi_2S_3 , alors $a = 11.234 \text{ \AA}$, $b = 10.799 \text{ \AA}$, et $c = 3.9426 \text{ \AA}$. Pour la phase cubique à faces centrées de ZnS , le paramètre de maille (a) est de l'ordre de 5.4201 \AA en exploitant le pic (111)* localisé à $2\theta = 28.5^\circ$. Ce pic est d'intensité très réduite mais aussi d'autres caractérisant la phase de ZnS .

b) Estimation de la taille moyenne des cristallites, de la contrainte (ϵ), la densité de dislocation (δ), et le nombre des cristallites (N) du composé $(Bi_2S_3)_{(0.6)}(ZnS)_{(0.4)}$

La taille des grains estimée de la phase orthorhombique est de l'ordre de 102,188 Å on a procédé à l'ajustage par la loi de Lorentz sur le pic le plus intense (101). L'épaisseur de la couche est de 122,54nm, que nous avons calculé par la méthode de la pesée, cette grandeur nous sert à calculer le nombre des cristallites, qui est égale à 0,13134/nm². La densité de dislocations et les contraintes agissant sur la maille de Bi_2S_3 sont respectivement égales à: 4,17819.10⁻³ traits/nm² et 0,00249, on utilise les formules (V.8). Pour la phase cubique de ZnS, nous avons exploité son pic (111)* qui la caractérise à 2 θ = 28.81°, alors la taille de ses cristallites calculés est égale à 146,3786Å. La densité de dislocations et les contraintes agissant sur la maille de ZnS dans ce composite et le nombre de ses cristallites, sont respectivement égales à: 4,66707.10⁻³traits/nm²; 0,00263; 4,46848.10⁻²/nm²

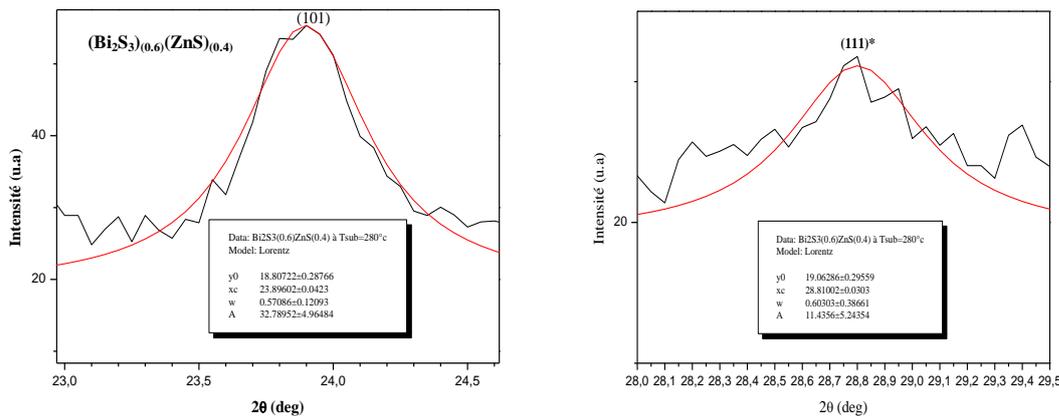


Fig. V.42 : Ajustage par la loi de Lorentz sur les deux pics (101) et (111)*

V.8.7) L'échantillon $(Bi_2S_3)_{(0.5)}(ZnS)_{(0.5)}$:

Avec un volume égale et équimolaire de Bi_2S_3 et de ZnS dans le mélange nous avons déposé une couche mince de composite $(Bi_2S_3)_{(0.5)}(ZnS)_{(0.5)}$. Dans le diffractogramme DRX de la figure (V.43), le matériau obtenu est cristallisé, il y a trois pics qui apparaissent clairement, ils sont larges, ce sont les pics (110), (101), (310) et (301) de la phase orthorhombique de Bi_2S_3 . Certains pics de la phase orthorhombique avec ceux caractérisant la phase cubique à faces centrées de ZnS sont d'intensité négligeable. Le pic (110) de la phase orthorhombique apparue le plus intense, il y a dissociation qui profite à Bi_2S_3 . La structure de Bi_2S_3 est déformée à cause de l'ajout de ZnS, ce dernier n'est pas un catalyseur pour la formation de Bi_2S_3 .

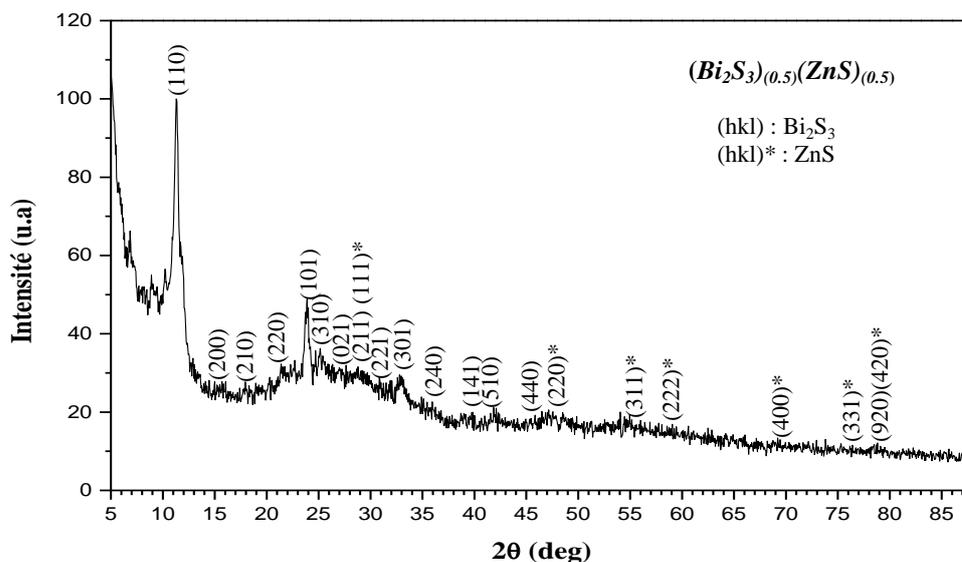


Fig (V.43): Diagramme de diffraction du $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_{0.5}(\text{ZnS})_{0.5}$.

Le composé $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_{0.5}(\text{ZnS})_{0.5}$			Fiche N°43-1471 (Bi_2S_3)				Fiche N°77-2100 (ZnS)			
2θ	I/I_0	d	2θ	I	d	hkl	2θ	I	d	hkl
11,3	100	7,82417	11,168	5	7,91634	110	-	-	-	-
16,05	27,76603	5,5177	15,895	7	5,57115	200	-	-	-	-
17,95	27,69556	4,93771	17,753	10	4,99205	210	-	-	-	-
22,7	33,26286	3,91409	22,393	41	3,96705	220				
23,9	48,90768	3,72021	23,746	9	3,74399	101				
25,15	36,29316	3,53807	25,201	61	3,53102	310	-	-	-	-
27,65	31,99436	3,22359	27,387	7	3,25394	021				
28,5	30,23256	3,12935					28,531	100	3,12602	111
28,8	31,57153	3,09743	28,681	47	3,11001	211/320				
31,9	28,04792	2,80315	31,797	26	2,81199	221				
32,8	29,52784	2,72826	32,977	13	2,71401	301				
35,1	23,39676	2,55457	35,583	33	2,52099	240				
36,25	21,28259	2,47612	36,542	6	2,457	231				
39,85	19,94362	2,26034	39,921	15	2,25648	141				
41,55	19,73221	2,1717	41,222	3	2,18822	510				
45,85	19,2389	1,97753	45,668	9	1,98499	440				
47,15	20,57787	1,92599	47,322	13	1,91939	530/411				
47,55	20,08457	1,91072					47,455	50	1,91432	220
48,5	19,87315	1,87549	48,248	29	1,8847	060				
51,3	17,68851	1,77951	51,309	4	1,77921	222				
52,55	18,04087	1,74008	52,611	12	1,73821	132				
54,05	20,01409	1,69528	54,466	3	1,68331	161				
54,95	19,37984	1,66962	55,105	1	1,66529	611				
56,4	17,40662	1,63009	-	-	-	-	56,308	29	1,63253	311
58,05	16,77237	1,58762	58,027	1	1,58819	550				
59,05	16,91332	1,5631	-	-	-	-	59,053	2	1,56303	222
60,6	16,42001	1,52677	60,320	5	1,53319	720				

62.2	14,72868	1,49129	62.241	2	1,4904	342				
62.5	15,92671	1,48485	62.638	10	1,48191	171/370				
64.2	14,51727	1,44957	64.388	4	1,44579	641/271				
66.05	14,1649	1,41338	66.081	1	1,41279	080				
67.15	13,31924	1,39288	67.094	3	1,3939	800				
68.75	12,75546	1,36431	68.482	3	1,36899	062				
69.2	13,38971	1,35654	69.366	4	1,35369	561				
69.45	12,96688	1,35226	-	-	-	-	69.370	6	1,35362	400
71.65	12,19168	1,31605	71.359	3	1,3207	380				
72.15	12,47357	1,30816	72.243	5	1,3067	811				
72.95	12,82593	1,29577	72.974	3	1,2954	281				
73.8	13,03735	1,28293	73.769	2	1,2834	362/123				
75.3	11,9098	1,26106	75.466	1	1,25869	223			--	
+76.4	11,55743	1,24562	76.199	6	1,2484	190	76.650	9	1,24217	331
77.15	10,99366	1,23537	77.430	1	1,2316	910				
79.1	11,27555	1,20973	79.064	1	1,21019	920	79.023	1	1,21072	420
81.25	10,6413	1,18306	81.255	2	1,183	901				
82.25	10,85271	1,1712	81.783	1	1,1767	930/911				
			82.705	2	1,1659	562/671				
83.95	10,00705	1,15175	82.835	1	1,1644	652				
			84.532	3	1,1453	490				
85.7	10,57082	1,13266	85.341	2	1,1365	851/812				
			86.092	1	1,1285	931/282				

Tableau (V.20): Tableau comparatif des distances inter-réticulaires du composite $(Bi_2S_3)_{(0.5)}(ZnS)_{(0.5)}$ fabriqué et ceux des deux fiches ASTM n°: 43-1471 et n°: 77-2100

a) Détermination des paramètres de réseau de composé $(Bi_2S_3)_{(0.5)}(ZnS)_{(0.5)}$:

En calculant les paramètres de maille pour ce composite, alors pour la phase de Bi_2S_3 , utilisant les pics (101) à $2\theta = 23.9^\circ$, (110) à $2\theta = 11.3^\circ$, et (301) à $2\theta = 32.8^\circ$, ils sont: $a = 11.2198 \text{ \AA}$, $b = 10.9164 \text{ \AA}$, et $c = 3.94328 \text{ \AA}$. Pour la phase cubique de ZnS, $a = b = c = 5.42019 \text{ \AA}$ sont calculés en utilisant le pic (111)* à $2\theta = 28.8^\circ$ où la distance inter-réticulaire correspondante est $d = 3.12935 \text{ \AA}$.

b) Estimation de la taille moyenne des cristallites, de la contrainte (ϵ), la densité de dislocation (δ), et le nombre des cristallites (N) du composé $(Bi_2S_3)_{(0.5)}(ZnS)_{(0.5)}$

La taille des cristallites de Bi_2S_3 dans le composite est de l'ordre de $154,7056 \text{ \AA}$ utilisant le pic le plus intense (110) représenté sur la figure ci après avec le fit de Lorentz (fig.V.44). Il semble que les cristallites de ce composite sont de petite taille de l'ordre de 154.7 \AA . La densité de dislocation, les contraintes et le nombre des cristallites de Bi_2S_3 dans ce composite sont respectivement: $9,57629 \cdot 10^{-3}$ traits/nm², 0.00377, et $1.31338 \cdot 10^{-1}$ /nm². La taille des cristallites de ZnS est de l'ordre de 742.144 \AA , la densité de dislocation, les contraintes et le

nombre de ses cristallites sont respectivement de: $1,81377.10^{-6}$ traits/nm², $5,18706.10^{-4}$, $2,99331.10^{-7}$ /nm².

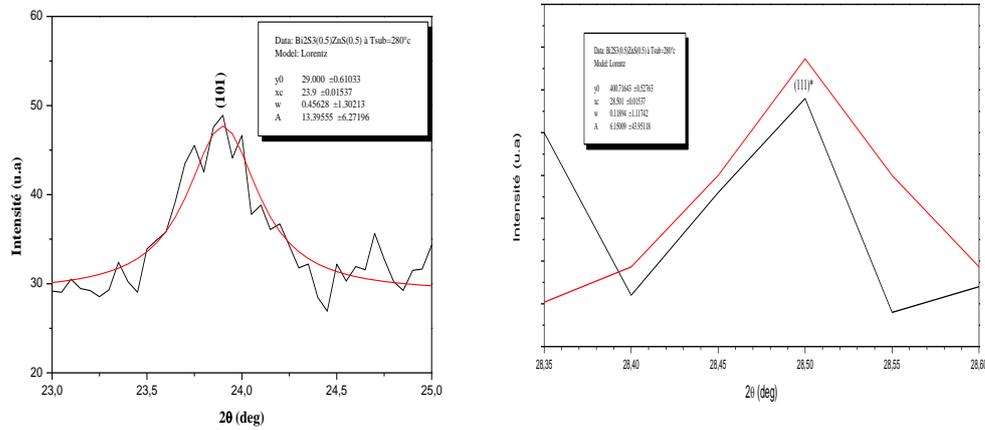


Fig.V.44: Ajustage par la loi de Lorentz sur les pics (101) et (111)*

V.8.8) L'échantillon $(Bi_2S_3)_{(0.4)}(ZnS)_{(0.6)}$:

Ce composite est préparé à partir de 40% de Bi_2S_3 et 60% de ZnS, après la pulvérisation nous avons obtenu une couche d'épaisseur **61.87nm**, l'étude structurale par DRX représentée dans le spectre au dessous confirme la cristallisation d'un matériau. Ce spectre comporte des pics différents caractérisant deux composés: le Bi_2S_3 et le ZnS, ces résultats sont obtenus après l'indexation du spectre par les deux fiches ASTM n°: 43-1471 et n°: 77-2100. Les pics de la phase de Bi_2S_3 sont apparus clairement mais d'intensité réduite et ils sont décalés vers les grands angles. Nous avons interprété ce décalage par la compression de la maille qui subit des contraintes.

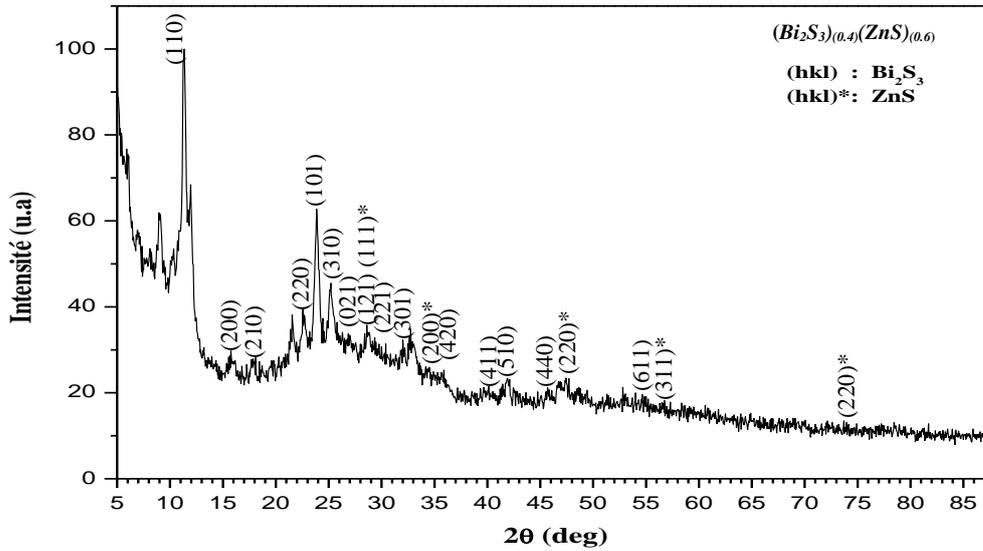


Fig (V.45): Diagramme de diffraction du $(Bi_2S_3)_{0.4}(ZnS)_{0.6}$

Le composé $(Bi_2S_3)_{0.4}(ZnS)_{0.6}$			Fiche N° 43-1471 (Bi_2S_3)				Fiche N° 77-2100 (ZnS)			
2θ	I/I_0	d	2θ	I	d	hkl	2θ	I	d	hkl
11.35	100	7,78981	11,168	5	7,91634	110				
15.75	29,7235	5,62212	15,895	7	5,57115	200	-	-	-	-
17,85	27,88018	4,96515	17,753	10	4,99205	210	-	-	-	-
22.55	39,34332	3,93979	22,393	41	3,96705	220				
23,85	62,78802	3,7279	23,746	9	3,74399	101	-	-	-	-
25.2	45,50691	3,53117	25,201	61	3,53102	310	-	-	-	-
27	33,41014	3,2997	27,387	7	3,25395	021				
28.4	33,81336	3,14014					28,531	100	3,12602	111
28,6	35,77189	3,11864	28,587	45	3,12002	121/230				
30.4	31,39401	2,93796	31,647	6	2,82498	040				
			31,797	26	2,81199	221				
32.75	34,79263	2,73231	32,977	13	2,71401	301				
32.9	31,97005	2,72019	32,977	13	2,71401	301				
35.9	25,28802	2,49946	35,892	11	2,49999	420	-	-	-	-
37.8	20,62212	2,37808	36,542	6	2,457	231				
40.15	21,54378	2,24414	40,056	8	2,24918	340				
			40,235	8	2,23959	430/411				
41.9	23,3871	2,15437	40,914	1	2,20398	331				
			41,222	3	2,18822	510				
42.45	21,14055	2,12772	42,402	4	2,13001	241				
			42,680	6	2,11678	421				
44.45	18,02995	2,03651	43,607	7	2,0739	520	-	-	-	-
45.7	21,19816	1,98367	45,668	9	1,98499	440				
47.45	23,4447	1,91452					47,455	50	1,91432	220
48.8	20,96774	1,86466	48,248	29	1,8847	060				
			49,00	9	1,85752	600/160				
51.3	19,70046	1,77951	51,309	4	1,77922	222				
51.95	18,66359	1,75876	51,740	3	1,7654	620				
52.8	21,31336	1,73243	52,745	14	1,73411	312				

			52,910	6	1,72909	531				
54	19,98848	1,69673	53.812	5	1,70221	061				
			54.466	3	1,68331	161				
55	19,18203	1,66822	55.105	1	1,66529	611				
56.75	18,20276	1,62086					56.308	29	1,63253	311
58.35	17,62673	1,58017	58.027	1	1,5882	550				
59.1	16,82028	1,5619	59.069	5	1,56264	242	59.053	2	1,56303	222
60.6	17,10829	1,52677	60.320	5	1,53319	720				
61.85	16,12903	1,49888	62.241	2	1,4904	342				
63.95	15,09217	1,45463	64.388	4	1,44579	641				
64.9	15,26498	1,43562	64.881	4	1,43599	522/650				
			65.140	6	1,43091	721				
65.75	14,51613	1,4191	66.081	1	1,41279	080				
67.6	14,1129	1,3847	67.506	2	1,38639	352				
			67.722	4	1,3825	810/532				
68.35	14,0553	1,37132	68.482	3	1,369	062				
68.9	14,1129	1,36171	69.097	2	1,35831	162				
70.05	13,65207	1,34214	69.648	3	1,3489	612	69.370	6	1,35362	400
72.15	13,47926	1,30816	72.001	6	1,3105	741				
			72.243	5	1,3067	811				
72.6	13,13364	1,30115	72.974	3	1,2954	281				
73.7	13,47926	1,28443	73.769	2	1,2834	362/123				
74.9	12,84562	1,2668	69.648	3	1,3489	612			--	
75.65	12,21198	1,25609	75.678	2	1,2557	661				
77.25	12,78802	1,23402	77.430	1	1,2316	910				
78.450	13,07604	1,21812	78.714	2	1,2147	722				
79.5	12,15438	1,20465	79.726	2	1,2018	043/481				
81.3	11,80876	1,18246	81.255	2	1,183	901				
81.7	12,78802	1,17768	81.783	1	1,1767	930/911				
83.5	11,57834	1,15681	82.835	1	1,1644	652				
85.9	11,57834	1,13053	86.092	1	1,1285	931/282				

Tableau (V.21): Tableau comparatif des distances inter-réticulaires du composite $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_{(0.4)}(\text{ZnS})_{(0.6)}$ fabriqué et ceux des deux fiches ASTM n°: 43-1471 et n°: 77-2100

a) Détermination des paramètres de réseau de composé $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_{(0.4)}(\text{ZnS})_{(0.6)}$

En appliquant l'équation de la distance inter-réticulaire en fonction des indices de Miller pour le système orthorhombique (V.4), et aussi en exploitant trois pics les plus intenses du spectre de diffraction DRX de la figure (V.45) qui sont (110) à $2\theta = 11.35^\circ$, (101) à $2\theta = 23.85^\circ$ et (310) à $2\theta = 25.2^\circ$. Les paramètres de maille du système dont le matériau Bi_2S_3 se cristallise, sont comme suivants: $a = 11.204 \text{ \AA}$, $b = 10.8384 \text{ \AA}$, et $c = 3.9531 \text{ \AA}$. Ces résultats se différencient d'un composite à autre ce qui indique la déformation de la maille de Bi_2S_3 par l'ajout de ZnS. Les paramètres de la maille de ZnS est calculés utilisant le pic (111)* à $2\theta = 28.4^\circ$ avec $d_{(hkl)} = 3.14014$, en exploitant ces données dans l'équation (V.3), nous avons trouvé $a=b=c = 5.4388 \text{ \AA}$, on peut remarquer qu'il y a une petite variation dans cette dernière valeur pour tous les composites.

b) Estimation de la taille moyenne des cristallites, de la contrainte (ϵ), la densité de dislocation (δ), et le nombre des cristallites (N) du composé $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_{(0.4)}(\text{ZnS})_{(0.6)}$

La taille des cristallites de Bi_2S_3 dans ce composite, calculée à l'angle de $2\theta=23.8^\circ$ où se localise le pic (101) est de l'ordre de $151,41917\text{\AA}$, la densité de dislocation, les contraintes que subit la maille de cette phase et aussi le nombre de ses cristallites par unité de surface sont respectivement: $4,36152 \cdot 10^{-3}$ traits/nm², 0,00254, et $1,78212 \cdot 10^{-2}$ /nm².

Pour le ZnS la taille des cristallites est $940,651\text{\AA}$, la densité de dislocation, les contraintes que la maille a subie par les forces extérieures et le nombre des cristallites sont respectivement comme suivant: $1,13017 \cdot 10^{-4}$ traits/nm²; $4,094510^{-4}$; et $7,4335 \cdot 10^{-5}$ /nm².

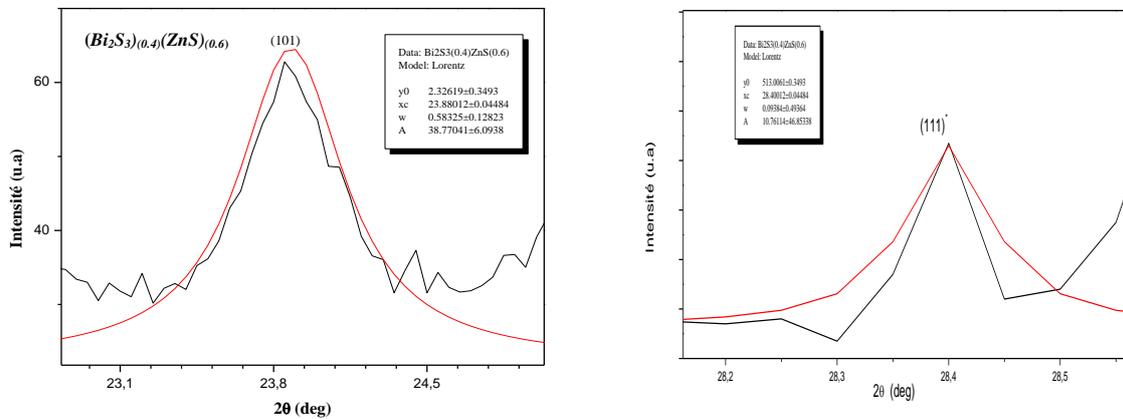


Fig (V.46): Ajustage par la loi de Lorentz sur les deux pics (101) et (111)*

V.8.9) L'échantillon $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_{(0.3)}(\text{ZnS})_{(0.7)}$:

Dans le diagramme RX du composite $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_{(0.3)}(\text{ZnS})_{(0.7)}$ (Fig (V.47)), il y a trois pics d'intensité moyenne qui sont apparus, ils sont de la phase orthorhombique de Bi_2S_3 , ils sont comme suit: (220), (101), (310) et (111)*, ce dernier caractérise la phase ZnS. Les autres pics des deux phases sont d'intensité négligeable. Au total de pics sur le spectre, on peut résumer qu'il y a une cristallisation d'un matériau composite.

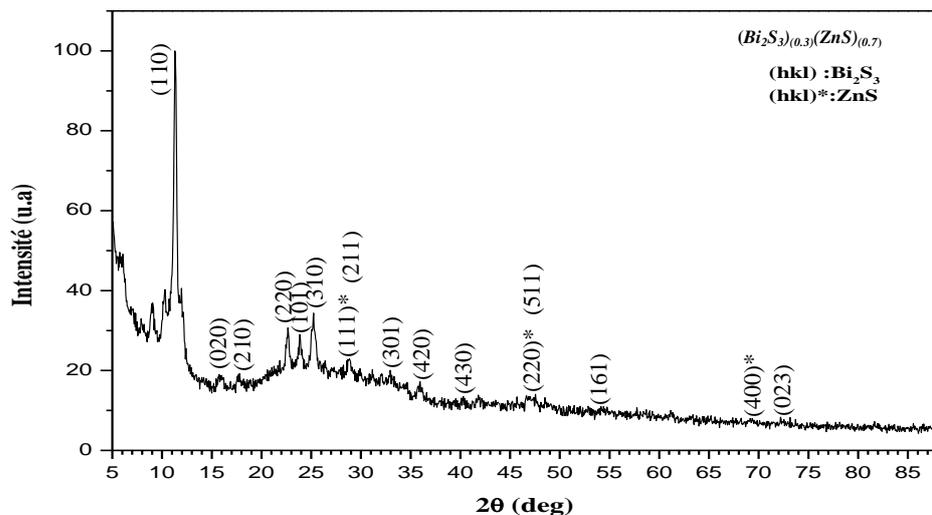


Fig (V.47): Diagramme de diffraction du $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_{0.3}(\text{ZnS})_{0.7}$

Le composé $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_{0.3}(\text{ZnS})_{0.7}$			Fiche N°43-1471 (Bi_2S_3)				Fiche N°77-2100 (ZnS)			
2θ	I	d	2θ	I	d	hkl	2θ	I	d	hkl
11,3	100	7,82417	11.168	5	7,91634	110		-	-	-
15,75	18,98678	5,62212	15.68	54	5,64705	020		-	-	-
17,8	19,2511	4,97898	17.753	10	4,99205	210		-	-	-
22,65	30,70485	3,92262	22.393	41	3,96679	220		-	-	-
23,85	29,07489	3,7279	23.746	9	3,74399	101		-	-	-
25,25	34,36123	3,52429	25.201	61	3,53102	310				
28,25	21,36564	3,15647	28.587	45	3,12002	211				
28,6	22,55507	3,1186					28.531	100	3,12602	111
28,85	22,90749	3,09218	28.681			211 320				
31,15	20,22026	2,86891	31.647	6	2,82497	040		-	-	-
32,95	20,08811	2,71618	32.977	13	2,71401	301				
35,95	17,22467	2,4961	35.892	11	2,49999	420		-	-	-
39,55	13,03965	2,27679	39.921	15	2,25648	141				
40,3	13,48018	2,23613	40.235	8	2,23959	430 411		-	-	-
41,8	13,87665	2,15929	41.222	3	2,18822	510		-	-	-
43,55	12,59912	2,07649	43.607	7	2,0739	520				
45,7	13,39207	1,98367	45.668	9	1,98499	440		-	-	-
46,65	13,70044	1,94547	46.644	19	1,9457	501		-	-	-
47,55	14,09692	1,91072	47.322	13	1,91939	511	47.455	50	1,91433	220
48,5	13,21586	1,87549	48.248	29	1,8847	060		-	-	-
50,9	11,23348	1,79255	51.137	3	1,78479	260		-	-	-
51,45	11,27753	1,77467	51.309	4	1,77921	222				
52,85	11,10132	1,73091	52.910	6	1,72909	531		-	-	-
54,4	11,01322	1,6852	54.466	3	1,68331	161				
57,75	10,70485	1,59515	57.398	1	1,60409	412				
58,7	10,17621	1,57158	59.096	5	1,56199	242				
59,9	9,11894	1,54293	60.146	2	1,53721	631				
65,2	8,67841	1,42974	65.140	6	5,64705	721				

69.15	8,01762	1,35739	69.097	2	4,99205	162	69.370	6	1,35363	400
72.2	8,32599	1,30737	72.243	5	1,30662	811				
73.15	8,28194	1,29272	73.184	2	1,29212	023				
75.65	6,96035	1,25609	75.678	2	3,74399	661				
79.05	6,60793	1,21037	79.064	1	3,53102	920	79.023	1	1,21072	420
80.65	6,60793	1,19035	80.580	2	3,12002	413 191				
81.65	7,22467	1,17828	81.783	1	3,11001	930 911				
85.55	6,74009	1,13426	85.341	2	2,71401	851 812				
86.6	6,65198	1,12318	86.830	1	--	253 860				

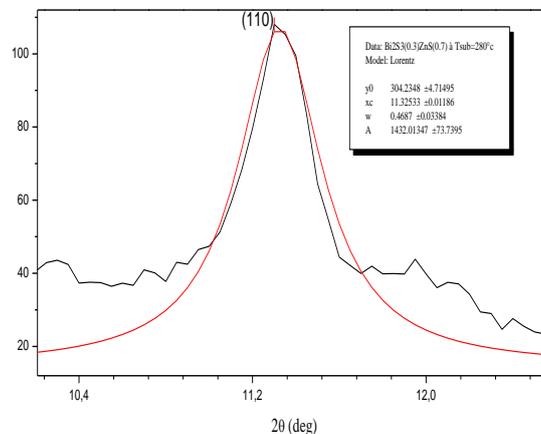
Tableau (V.22): Tableau comparatif des distances inter-réticulaires du composite $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_{(0.3)}(\text{ZnS})_{(0.7)}$ fabriqué et ceux des deux fiches ASTM n°: 43-1471 et n°: 77-2100

a) Détermination des paramètres de réseau du composé $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_{(0.3)}(\text{ZnS})_{(0.7)}$

Les pics de diffraction de la phase orthorhombique de Bi_2S_3 qu'on peut utiliser pour calculer les paramètres de maille, sont d'intensité moyenne. Ces pics sont (110), (101) et (110). Après calcul, nous avons trouvés $a = 11.165 \text{ \AA}$, $b = 10.9677 \text{ \AA}$, et $c = 3.95506 \text{ \AA}$. Les paramètres de la maille de ZnS sont: $a = b = c = 5.40157 \text{ \AA}$, ils sont calculés à $2\theta = 28.6^\circ$.

b) Estimation de la taille moyenne des cristallites, de la contrainte (ϵ), la densité de dislocation (δ), et le nombre des cristallites (N) du composé $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_{(0.3)}(\text{ZnS})_{(0.7)}$:

La taille calculée des grains de Bi_2S_3 est de l'ordre de $199,1775 \text{ \AA}$, la densité de dislocation, les contraintes et le nombre des cristallites sont $2,52069 \cdot 10^{-3} \text{ traits/nm}^2$, 0.00193 , $1.03218 \cdot 10^{-2} / \text{nm}^2$. Pour le ZnS, les pics caractéristiques sont d'intensité réduite de telles sortes qu'on n'a pas pu les exploiter pour les calculs de ces propriétés précédentes.



Fig(V.48): Ajustage par la loi de Lorentz sur le pic (110)

V.8.10) L'échantillon $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_{(0.2)}(\text{ZnS})_{(0.8)}$

Ce composite est fabriqué à partir de 80% de ZnS et 20% de Bi_2S_3 . Son diagramme de diffraction sur la figure (V.49) comportant des pics de la phase de Bi_2S_3 qu'on peut voir sur le diagramme RX. Ils sont d'intensité réduite mais non négligeable. En outre, il y a les pics de la phase de ZnS qui sont, certain deux, confondus ou bien convolués avec l'autre phase d'orthorhombique, le comportement de ce spectre est presque similaire à celui de ZnS pur. Il y a peut être un dense sur le pic attribué à Bi_2S_3 . Pour le pic (110) de la phase orthorhombique, il y a un écart de 0.2° . Il peut être attribué à une sur structure qui se forme par une répartition ordonnée d'atome sur des grandes distances atomiques.

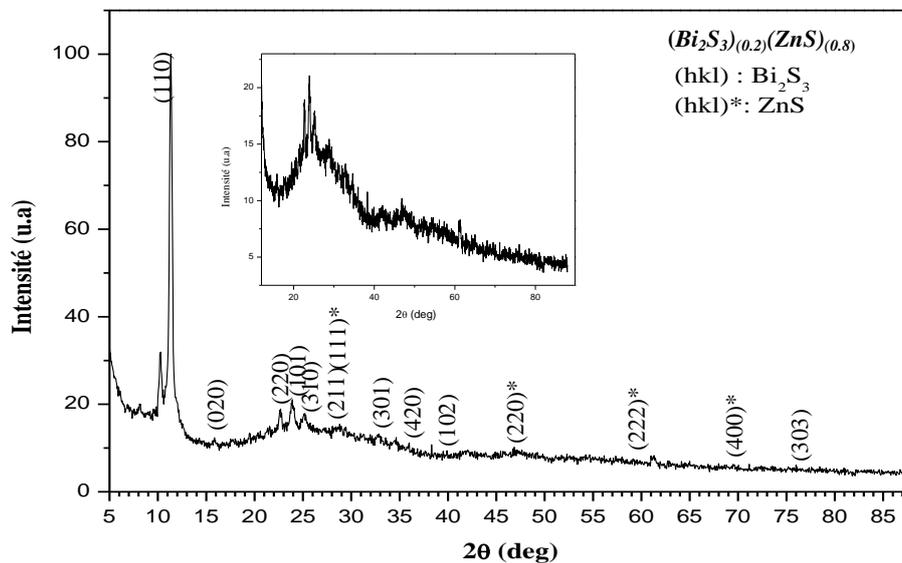


Fig (V.49): Diagramme de diffraction du $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_{(0.2)}(\text{ZnS})_{(0.8)}$

Le composé $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_{(0.2)}(\text{ZnS})_{(0.8)}$			Fiche N°43-1471 (Bi_2S_3)				Fiche N°77-2100 (ZnS)			
2θ	I/I_0	d	2θ	I	d	hkl	2θ	I	d	hkl
11,35	100	7,78981	11.168	5	7,91634	110				
15,85	12,35704	5,58687	15.895	54	5,57115	020				
22,7	18,9458	3,91409	22.393	41	3,96705	220				
23,9	21,05917	3,72021	23.746	9	3,74399	101				
25,2	17,9264	3,53117	25.201	61	3,53102	310				
28,5	14,66932	3,12935								
28,8	15,44008	3,09743	28.681	47	3,11001	211 320	28.531	100	3,12602	111
31,3	13,15266	2,8555	31.647	6	2,82497	040				
32,85	13,25211	2,72422	32.977	13	2,71401	301				
34,65	12,40676	2,58671			--					

36.00	11,18846	2,49274	35.892	11	2,49999	420				
42.8	9,24913	2,11112	42.680	6	2,11678	421		-	-	-
43.9	9,0005	2,06074	43.607	7	2,0739	520		-	-	-
45.45	9,27399	1,994	45.525	10	1,99089	002		-	-	-
47.65	9,52263	1,90695					47.455	50	1,91433	220
54.25	8,50323	1,6895	54.466	3	1,68331	161		-	--	-
57.35	8,15515	1,60532	57.304	1	1,6065	451		-	--	-
			57.398	1	1,60409	412			--	
59.15	7,53357	1,56069	59.096	5	1,56199	242	59.053	2	1,56303	222
69.5	6,2904	1,35141	69.366	4	1,35369	561	69.370	6	1,35363	400
71.15	6,2904	1,32407	71.241	3	1,3226	660 181				
76.00	6,11636	1,25117	76.077	3	1,2501	303	76.650	9	1,24217	331

Tableau (V.23): Tableau comparatif des distances inter-réticulaires du composite $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_{(0.2)}(\text{ZnS})_{(0.8)}$ fabriqué et ceux des deux fiches ASTM n°: 43-1471 et n°: 77-2100

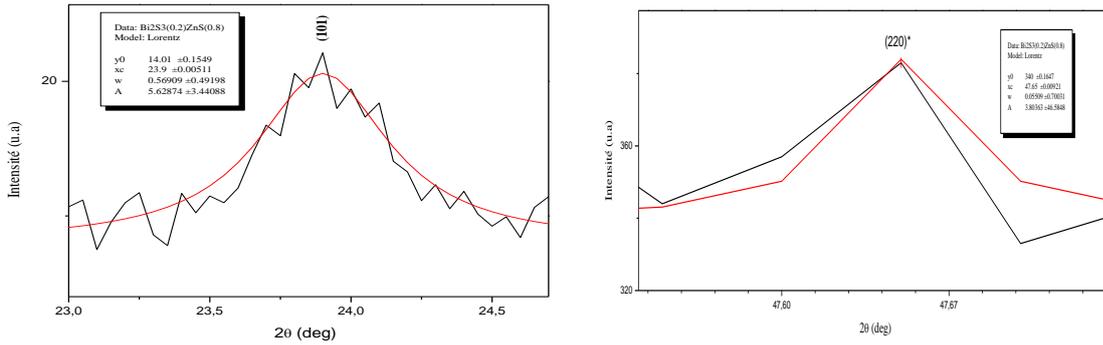
a) Détermination des paramètres de maille de composé $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_{(0.2)}(\text{ZnS})_{(0.8)}$

Les paramètres de la maille de Bi_2S_3 existant dans ce composite sont comme suit: $a=11.205\text{Å}$, $b=10.836\text{Å}$, et $c=3.944\text{Å}$. On peut remarquer clairement qu'il n'y a pas un changement important dans ces valeurs et ceux des derniers composites (pour $x \leq 0.6$). Pour le ZnS existant toujours dans ce même composite, les paramètres de sa maille sont: $a=b=c=5.3936\text{Å}$. Aussi pour ce composant, il n'y a pas un changement important dans les valeurs de paramètres de sa maille.

b) Estimation de la taille moyenne des cristallites, de la contrainte (ϵ), la densité de dislocation (δ), et le nombre des cristallites (N) du composé $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_{(0.2)}(\text{ZnS})_{(0.8)}$:

Pour le ZnS la taille de ces cristallites est de l'ordre de $1602,32\text{Å}$ (160.232nm), la densité de dislocation, les contraintes, et le nombre des cristallites sont de l'ordre de $3,89 \cdot 10^{-5}$ traits/ nm^2 , $2,4036 \cdot 10^{-4}$, $1,6133 \cdot 10^{-5} / \text{nm}^2$

Pour le Bi_2S_3 la taille de ses cristallites est $206,13585\text{Å}$, la densité de dislocation, les contraintes, et le nombre des cristallites sont calculés, ils sont respectivement égales à : $2,353 \cdot 10^{-3}$ traits/ nm^2 , $0,00187$, et $7,57724 \cdot 10^{-3} / \text{nm}^2$.



Fig(V.50): Ajustage par la loi de Lorentz sur les pics (101) et (200)*

V.8.11) L'échantillon $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_{(0.1)}(\text{ZnS})_{(0.9)}$:

Dans la composition de 90% de ZnS et 10% de Bi_2S_3 , Les intensités des pics de diffraction correspondant au Bi_2S_3 diminuent de telle sorte qu'ils apparaissent à peine dans le diagramme de diffraction RX de la figure (V.51), sauf pour le pic (110) qui est apparu clairement le plus intense grâce à l'ajout de HCl dans la solution de mélange, ce pic comporte un épaulement. Le comportement de ce spectre semble similaire à celui de la phase de ZnS pur donné sur la figure (V.33) en plus haut. Les pics des deux phases sont larges et aussi sont confondus, ils constituent un large pic dominant entre les angles de 20° jusqu'à 40° , indiquant la mauvaise cristallisation de matériau. Il y a une déformation de la maille de Bi_2S_3 de sorte qu'on n'a pas pu déterminer les paramètres de sa maille.

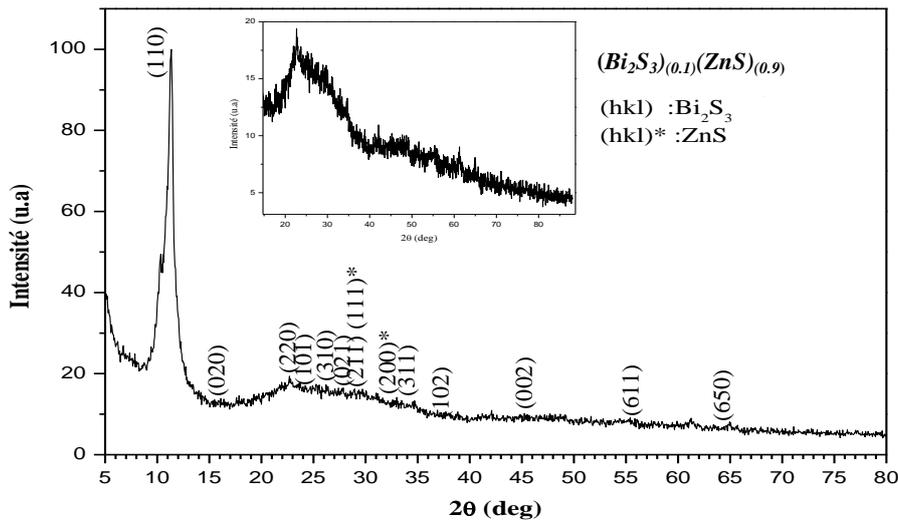


Fig (V.51): Diagramme de diffraction du $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_{(0.1)}(\text{ZnS})_{(0.9)}$

Le composé $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_{(0.1)}(\text{ZnS})_{(0.9)}$			Fiche N°43-1471 (Bi_2S_3)				Fiche N°77-2100 (ZnS)			
2θ	I/I_0	d	2θ	I	d	hkl	2θ	I	d	hkl
11,35	100	7,78981	11.168	5	7,91634	110	-	-	-	-
16.1	13,8989	5,50068	15.895	54	5,57115	020	-	-	-	-
17.85	14,5306	4,96515	17.753	10	4,99205	210				
22.7	19,3742	3,91409	22.393	41	3,96705	220				
25.25	17,3886	3,52429	25.201	61	3,53102	310	-	-	-	-
27,85	16,4560	3,20089	27.387	7	3,25394	021	-	-	-	-
28.55	15,70397	3,12398					28.531	100	3,12602	111
28.95	16,2154	3,08172	28.681	47	3,11001	211 320				
31	15,1925	2,88245	31.647	6	2,82497	040	-	-	-	-
33	14,1395	2,71218	33.090	10	2,705	410	33.062	9	2,70723	200
34,7	13,2972	2,5831	33.903	9	2,64197	311	-	-	-	-
38.85	10,5595	2,31619	39.058	10	2,30433	041				
41.2	10,1684	2,18934	41.222	3	2,18822	510				
42.1	10,9506	2,14459	42.402	4	2,13001	241	-	-	-	-
44.85	9,9278	2,01927	43.607	7	2,0739	520	-	-	-	-
45.55	9,86763	1,98986	45.525	10	1,99089	002	-	-	-	-
48.2	9,98797	1,88646	48.248	29	1,8847	060				
48.7	10,0180	1,86826	49.000	9	1,85752	600		--		
51.65	9,47653	1,76827	51.740	3	1,7654	620				
55.4	9,14561	1,65712	55.105	1	1,66529	611				
64.95	8,09266	1,43463	64.881	4	1,43599	650				
68.6	6,76895	1,36693	68.482	3	1,36899	062				
75.8	6,07702	1,25398	75.678	2	1,25569	661				

Tableau (V.24): Tableau comparatif des distances inter-réticulaires du composite $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_{(0.1)}(\text{ZnS})_{(0.9)}$ fabriqué et ceux des deux fiches ASTM n°: 43-1471 et n°: 77-2100

a) Détermination des paramètres de maille de composé $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_{(0.1)}(\text{ZnS})_{(0.9)}$

Les paramètres de la maille de Bi_2S_3 existant dans ce composite sont comme suivant: $a=11.177\text{\AA}$, $b=10.86217\text{\AA}$, et $c=3.9821\text{\AA}$. On peut remarquer clairement qu'il y a un allongement dans ces valeurs si on les compare avec ceux des autres stœchiométries du composites. Cet allongement est de l'ordre de 0.1\AA jusqu'à 0.15\AA pour le paramètre (a) et de 0.5\AA pour le paramètre (b) et de l'ordre de 0.03\AA pour le paramètre (c), ce qui juge l'extension de la maille de Bi_2S_3 . Pour le ZnS existant toujours dans ce même composite, les paramètres de sa maille sont: $a=b=c=5.4108\text{\AA}$. Ce composite ne présente pas un grand changement dans les valeurs de paramètres de sa maille par rapport les composites précédents.

b) **Estimation de la taille moyenne des cristallites, de la contrainte (ϵ), la densité de dislocation (δ), et le nombre des cristallites (N) du composé $(Bi_2S_3)_{(0.1)}(ZnS)_{(0.9)}$:**

Pour le ZnS la taille de ces cristallites est de l'ordre de 531.20\AA (53.12 nm), la densité de dislocation, les contraintes, et le nombre des cristallites sont successivement de l'ordre de $3,543.10^{-4}\text{ traits/nm}^2$; $7,25.10^{-4}$; $4,403.10^{-4}/\text{nm}^2$. Pour le Bi_2S_3 la taille de ses cristallites est 29.31\AA , la densité de dislocation, les contraintes, et le nombre des cristallites sont calculés, ils sont respectivement égales à: $116.10^{-3}\text{ traits/nm}^2$; $0,01314$; $262.10^{-2}/\text{nm}^2$.

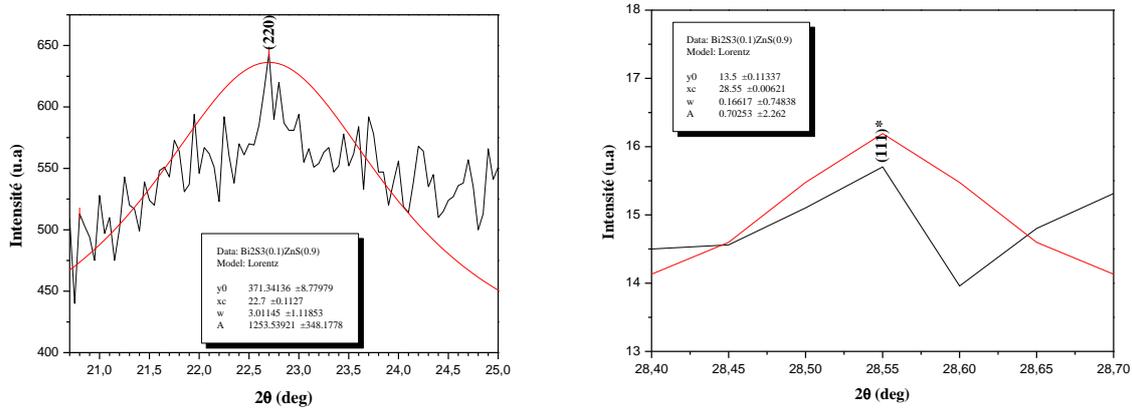


Fig (V.53): Ajustage par la loi de Lorentz sur les pics (220) et (111)*

V.8.12) Diffractogrammes des composites $(Bi_2S_3)_{(x)}(ZnS)_{(1-x)}$:

Les échantillons élaborés étaient minces, relativement uniformes, et adhérant fortement au support de substrat avec changement de couleur du blanc jaunâtre à gris métallique comme la stœchiométrie 'x' a augmenté de 0 à 1 en $(Bi_2S_3)_{(x)}(ZnS)_{(1-x)}$, certaines couches sont apparues avec la couleur marron foncé. Le changement de couleur est une indication de la formation des composites $(Bi_2S_3)_{(x)}(ZnS)_{(1-x)}$ par l'échange des ions entre le Zn^{2+} et Bi^{3+} . La grande différence de solubilité entre des deux matériaux de ZnS et Bi_2S_3 qui est égale à $2,93.10^{-25}$ et $1,82.10^{-99}$ respectivement [42], fournit la force motrice pour l'échange de cations (les ions positifs), formant les composites $(Bi_2S_3)_{(x)}(ZnS)_{(1-x)}$ finaux.

Dans le spectre de la figure (V.54), on peut voir que les différents pics de diffraction DRX des films correspondent bien aux pics de diffraction standard de la structure orthorhombique Bi_2S_3 et de cubique à face centrée ZnS, et aucune impureté distincte n'est détectée indiquant que les composites $(Bi_2S_3)_{(x)}(ZnS)_{(1-x)}$ ne sont composés que de deux phases : ZnS et Bi_2S_3 .

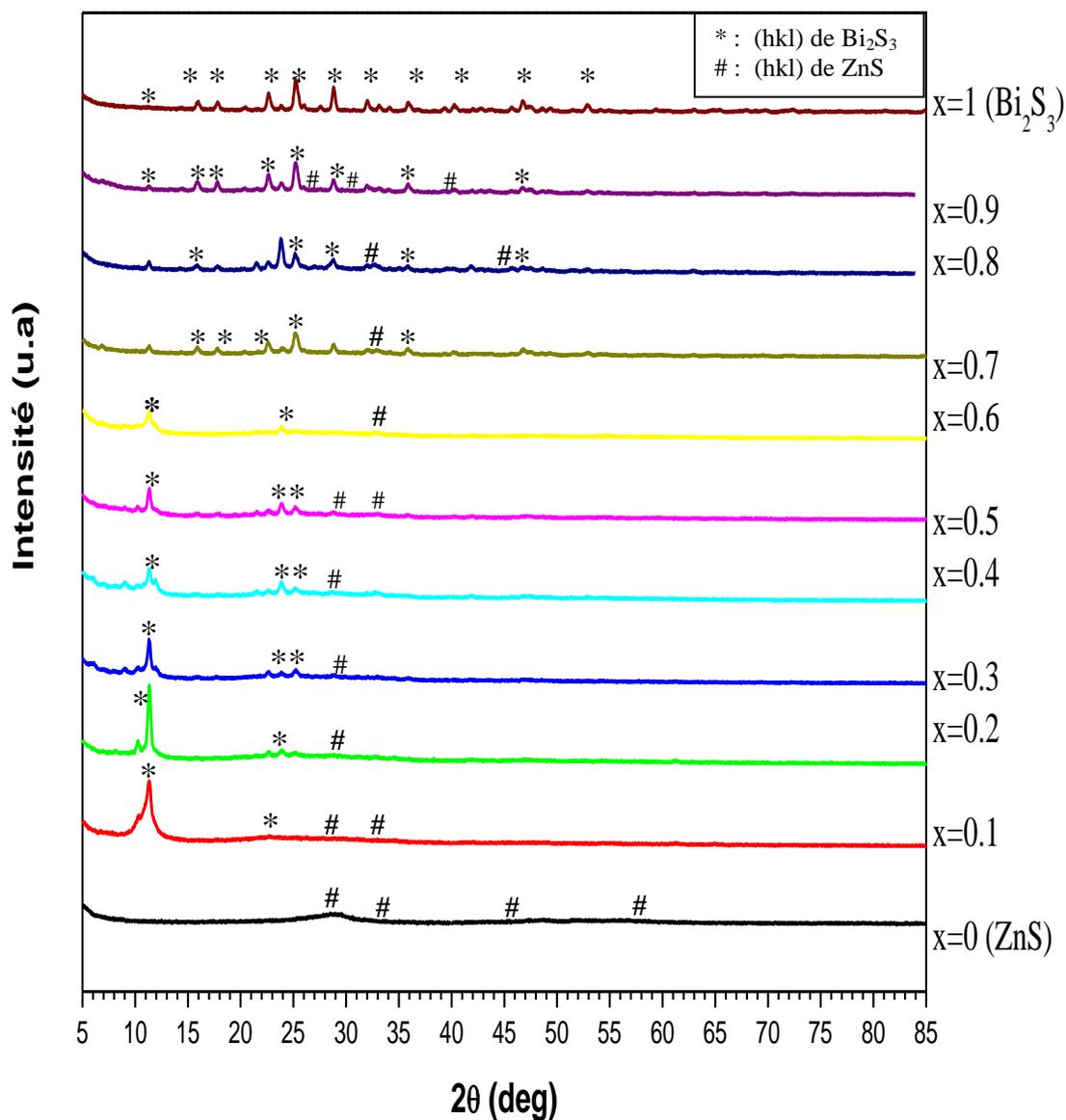


Fig (V.54): Diffractogrammes des composites: $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_x(\text{ZnS})_{(1-x)}$ (x varie de 0 à 1)

Les diagrammes de diffraction montrent que tous les films ne sont pas orientés dans une direction précise alors ils n'ont pas une orientation préférentielle. Les intensités des pics de diffraction correspondants de Bi_2S_3 se renforcent progressivement avec l'ajout progressive du Bi_2S_3 dans la solution du composite $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_x(\text{ZnS})_{(1-x)}$, tandis que ceux de ZnS s'affaiblissent progressivement à mesure que son contenu diminue et vice versa.

Au-delà de 60% de Bi_2S_3 dans la solution (c'est-à-dire pour $0.9 \geq x \geq 0.6$), la phase orthorhombique demeure dominante et la phase cubique reste toujours comme phase secondaire.

On note aussi l'élargissement et le décalage des pics de Bi_2S_3 . La largeur de ces pics s'accroît avec l'accroissement du ZnS. Ceci suggère que la phase du Bi_2S_3 se déforme et la phase de ZnS prend sa place en tant qu'une phase dominante tant que son volume dans la solution est majoritaire (ceci pour $0.4 \geq x \geq 0.1$), et vice versa. C'est comme il y a une concurrence pour la formation de l'un des deux matériaux. Pour voir la déformation de la phase orthorhombique du Bi_2S_3 , nous avons tracé la courbe de la figure (V.55) qui représente l'évolution de la position de pic DRX (310) de la phase de Bi_2S_3 en fonction de la concentration de ZnS. La déformation de la maille de Bi_2S_3 ou de ZnS affecte aussi les paramètres de leur réseau cristallin ce qu'on peut voir sur les deux figures (V.56-A et B) qui donnent successivement, la variation des paramètres de réseau (a, b et c) de Bi_2S_3 et (a) de ZnS en fonction de la stœchiométrie 'x'.

On note aussi que les pics de la phase cubique de ZnS sont parfois convolués avec l'autre phase car les deux mailles se déforment (extension ou compression) et par conséquent leurs pics coïncident en angles 2θ , communs. Ils sont aussi moins intenses et ne sont pas distincts, c'est-à-dire ils sont de faible intensité dans plus part des échantillons. Ceci peut être dû à la température choisie pour déposer nos couches. En effet le ZnS en couches minces cristallise par la technique spray pyrolysis, aux températures supérieures à 280°C . Cependant la température que nous avons choisie est une température inférieure ou un seuil (la plus minimale) pour déposer le ZnS. C'est pour cette raison on a remarqué dans les spectres DRX de nos couches que la phase de ZnS sont moyennement cristallisés. Par contre le Bi_2S_3 ne s'est pas déposé en couches minces par la même technique à des températures très supérieures à celle de seuil de 280°C . Alors le Bi_2S_3 sera bien cristallisé à une température inférieure à cette température par exemple à $T=220^\circ\text{C}$ [43] ou à $T=180^\circ\text{C}$ à 280°C [44]. Aussi on peut expliquer ces résultats à la différence dans la densité volumique des deux matériaux (6.78 g/cm^3 pour le Bi_2S_3 , et 4.1 g/cm^3 pour le ZnS) et aussi à la différence de leur solubilités, évidemment l'ajout d'un volume de ZnS supérieur à celui de Bi_2S_3 produit des précipités dans le mélange qu'on a dissous difficilement par l'ajout du HCl, et très probablement à cause de ce dernier (l'ajout de HCl) on remarque que le pic (110) à $2\theta = 11.3^\circ$ de la phase orthorhombique de Bi_2S_3 a apparu très intense. Les intensités des autres pics ont diminué, ceci est attribué au fait que les ions de Bi^{3+} trouvent des difficultés de prendre part la formation de Bi_2S_3 par

l'incorporation d'un grand volume en ZnS dans le solution. Et aussi on peut expliquer le processus par la difficulté de réaliser des films denses et avec des épaisseurs suffisantes à cause de la présence de soufre qui évapore facilement dans l'air. Un travail sur le composite de $(\text{CdS})_x(\text{ZnS})_{(1-x)}$ a été réalisé par M. E. Roncon et al [45] qui ont expliqué la réduction de l'intensité des pics de DRX par les différences dans les épaisseurs des films minces et leurs densités sur les substrats ainsi de la petitesse de la taille des grains.

Dans les spectres de diffraction des composites $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_x(\text{ZnS})_{(1-x)}$ ($0.4 \geq x \geq 0.1$) où le volume de ZnS est majoritaire dans le solution, on note la présence relative des pics de la phase orthorhombique du Bi_2S_3 qui sont moins intenses par rapport à ceux de la phase pure conjointement avec quelque pics de ZnS comme (111)*, (200)* et (220)*. Le seul pic le plus intense qui est apparu clairement et avec un épaulement, est celui de (110). D'autres moins intenses comme: (220), (101), (310), et (211) qui sont attribués à la phase orthorhombique de Bi_2S_3 ce qui atteste que l'ajout de ZnS réduit la formation du Bi_2S_3 dans le composite. De ce fait, ce dernier se décompose en petites cristallites. Dans la courbe de la figure (V.57) la taille des cristallites de Bi_2S_3 se réduit du fait que le Bi_2S_3 a subi à des forces extérieures exercées par le ZnS ce qui entraîne son éclatement en petites cristallites. D'autre part, la taille des cristallites de ZnS augmente progressivement par la diminution de volume de Bi_2S_3 dans le composite. On peut aussi voir cela clairement dans la courbe de la figure (V.58. A et B) qui représente l'évolution de nombre des cristallites et la densité de dislocation des deux phases (Zns et Bi_2S_3) en fonction de la stœchiométrie 'x'. Le nombre initial des cristallites par unité de surface de Bi_2S_3 pur et sa densité de dislocation ont été successivement égale à $4.57367.10^{-5}/\text{nm}^2$ et $2.01514.10^{-5}$ traits/ nm^2 , ces valeurs progressivement augmentent par l'ajout de ZnS jusqu'à $262.10^{-5}/\text{nm}^2$ et 116.10^{-5} traits/ nm^2 dans le composite $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_{(0.1)}(\text{ZnS})_{(0.9)}$ avec un volume élevé de 90% de ZnS. Au contraire pour le ZnS pur qui a un nombre initial de ses cristallites par unité de surface de $0,0074/\text{nm}^2$ et d'une densité de dislocation égale à $0,00248$ traits / nm^2 , ces valeurs diminuent et deviennent égale successivement à $4.2494.10^{-5}/\text{nm}^2$ et à $1.54756.10^{-5}$ traits/ nm^2 dans le composite $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_{(0.1)}(\text{ZnS})_{(0.9)}$ où le Bi_2S_3 est un majoritaire. Il y a une compétition entre les deux matériaux pour qu'ils puissent se former dans les composites. Ils exercent chacun deux des forces extérieures qui sont définies comme des contraintes. L'étude de l'évolution de contraintes sur les deux mailles: Bi_2S_3 et ZnS en fonction de la stœchiométrie 'x' tracé sur la courbe de la figure (V.58.C) nous permet de remarquer que la maille de Bi_2S_3 subie dans le matériau pur ($x=1$) à des contraintes internes réduites de l'ordre de 0.00173, les contraintes

externes sur le Bi_2S_3 augmentent avec l'ajout de ZnS dans la solution jusqu'à 0,01314 dans un volume de 90% de ZnS dans le composite $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_{(0,1)}(\text{ZnS})_{(0,9)}$ ceci est aussi vrai pour le ZnS. On peut conclure finalement qu'il y a une coexistence des deux phases orthorhombique de Bi_2S_3 et cubique à face centrée de ZnS pour tout les composites, aucune orientation préférentielle n'est à remarquer mais une croissance selon les plans (110), (310), et (101) est tout de même privilégiée pour tout ces couches surtout de la stœchiométrie allant de $x=0.6$ à 0.1.

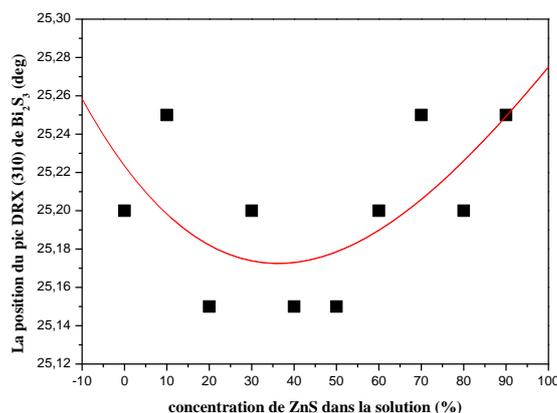


Fig. (V.55): L'évolution de la position de pic DRX (310) de la phase de Bi_2S_3 en fonction de la concentration de ZnS

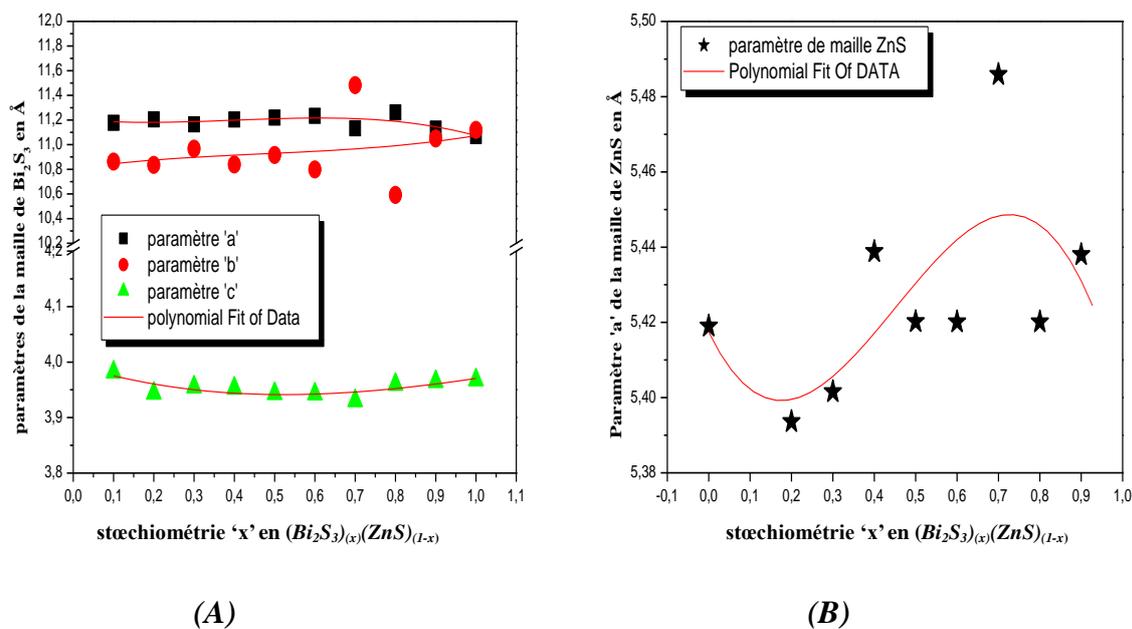
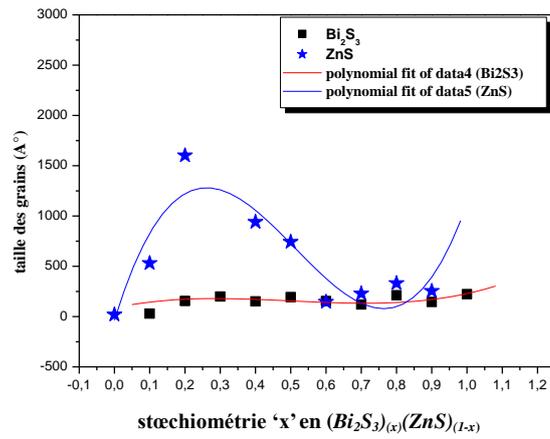
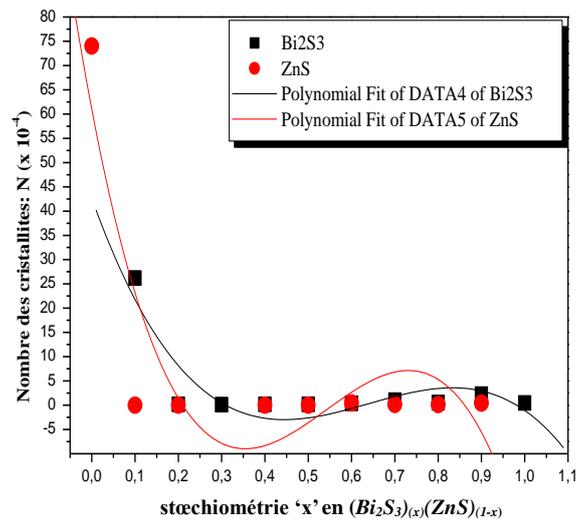


Fig (V.56): L'évolution des paramètres (a , b et c) de la maille de Bi_2S_3 :**(A)**, et celui (a) de ZnS :**(B)** dans les composites en fonction de la stœchiométrie ' x '



Fig(V.57) : L'évolution de la taille des cristallites de ZnS et de Bi₂S₃ en fonction de la stœchiométrie 'x'



(A)

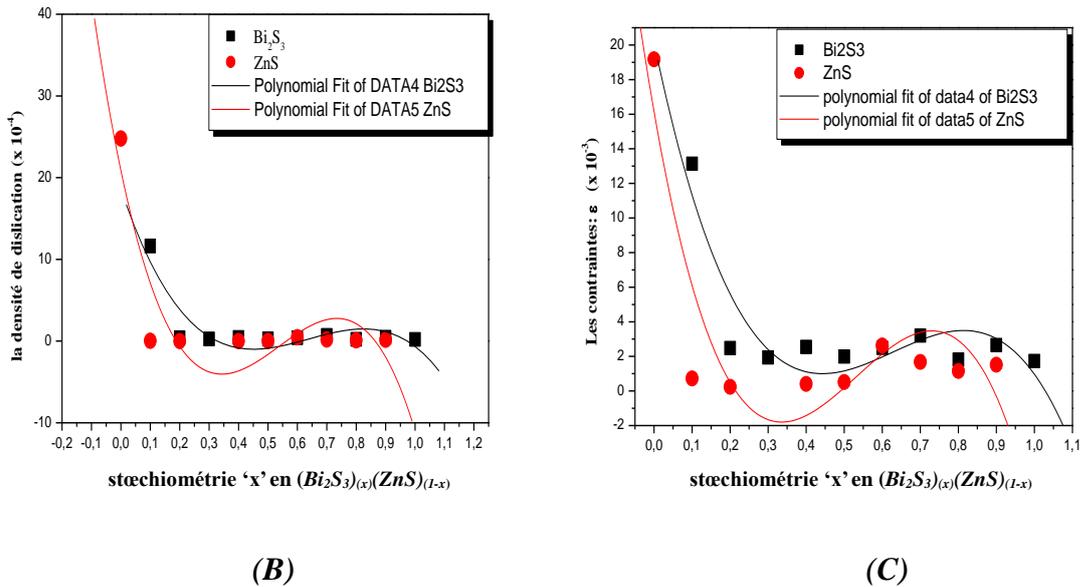


Fig. (V.58): L'évolution de: (A) nombre des cristallites de Bi_2S_3 et ZnS , (B) densité de dislocation, et (C) contraintes sur les deux mailles Bi_2S_3 et ZnS en fonction de la stœchiométrie 'x'

Conclusion

La caractérisation structurale des solides cristallins peut être effectuée par plusieurs moyens et en particulier par la diffraction des RX. Cette dernière que nous avons adoptée dans notre travail, reste le moyen le plus efficace pour identifier les matériaux élaborés. La position des pics de diffraction permet l'identification des structures ou phases cristallines présentes et donc la détermination de la composition chimique de l'échantillon analysé, elle peut également servir à identifier des transformations ordre-désordre. Cette technique offre aussi la possibilité d'effectuer une estimation sur la taille des cristallites formant une couche mince et plusieurs grandeurs tels que les paramètres de réseau cristallin, la densité des dislocations; le nombre des cristallites par unité de surface et les contraintes. Ceux-ci ne tiennent pas compte des effets des microdéformations sur la largeur du pic. Elles sont utilisées simplement pour observer l'influence des conditions optimisées d'élaboration et de l'épaisseur, sur la taille des cristallites des phases des dépôts considérés. [46, 11]

Références bibliographiques du chapitre (V):

- [1] M. Kumar; B. Sigaud, 'Le grand roman de la physique quantique: Einstein, Bohr et le débat sur la nature de la réalité', Londres, août 2008.
- [2] J. Jacques Samuëli, 'La découverte des rayons X par Röntgen', *Würzburg en Allemagne*, 28 décembre 1895.
- [3] <http://www.bibnum.education.fr/physique/sur-les-radiations-invisibles-emises-par-les-corps-phosphorescents>.
- [4] j. pierre.lauriat.pagesperso-orange 'Cours de DIFFRACTION Application aux RAYONS X et aux NEUTRONS'
- [5] J. Deferne, 'Introduction à la cristallographie et aux propriétés physiques des minéraux', mars 2007, <http://www.champ-hannut.be/fichierpdf/cristallographie.pdf>
- [6] J. Jacques Rousseau, A. Gibaud, 'Cristallographie géométrique et radiocristallographie, Cours et exercices corrigés', 3^e édition, Dunod, Paris, 2000, 2007, ISBN 978-2-10-050198-4.
- [7] L. Alexander and Harold P. Klug, 'Determination of Crystallite Size with the XRay Spectrometer', *Journal of Applied Physics* 21, 137 (1950); doi: 10.1063/1.1699612.
- [8] J. Luc Bonnardet, G. Papin, 'L'indispensable en état solide', Edition: Julien Barret: Bréal 2003, Amazon France.
- [9] J. P. Mercier, G. Zambelli, K. Wilfried, 'Introduction à la science des matériaux', 1999-2002 Troisièmes éditions. Presses polytechniques et universitaires romandes.
- [10] Z. Sofiani, 'Contributions à l'étude des propriétés optiques non linéaires de nanoparticules en couches minces à base de ZnO', Thèse de Doctorat, Université d'Ibn Tofail, (2007).
- [11] S. Prabahar, M. Dhanam, *Journal of Crystal growth* 285, 41-48, (2005).
- [12] International Centre for Diffraction Data (ICDD), Powder Diffr. File n°**36-1451** of ZnO (1993) Newtown Square, P.A. (USA)
- [13] H.Tabet. Darraz, 'préparation et caractérisation de composites en couches minces', thèse de doctorat de l'université Djillali Liabes, Algérie 2007-2008.
- [14] S. Guillermo, A. Morales-Acevedo, O. Vigila, L. Vaillant, F. Cruz, G. Contreras-Puente, *Thin Solid Films* 373 (2000) 235-238.

- [15] Z. Kebbab, 'préparation et caractérisation structurale et optique des matériaux CdO, CdS, ZnO et PBS en couches minces par la technique spray et calcul théoriques sur ces matériaux', mémoire de magister (2004). Université de Sidi Bel Abbès, Algérie
- [16] N. Adhlakha, K.L. Yadav, A. Kumar, P. K. Patel, J. Rani, M. Rawat, 'Structural, optical and magnetic study of $(1-x)\text{ZnO}-x\text{MgO}$ composites prepared through solid state reaction method', *Physica B* 407 (2012) 3427–3433.
- [17] F. Cruz-Gandarilla, A. Morales-Acevedo, O. Vigil, M. Hesiquio-Garduño, L. Vaillant, G. Contreras-Puente, *Materials Chemistry and Physics* 78 (2003) 840–846.
- [18] Z. Sofiani, B. Derkowska, P. Dalasin' ski, M. Wojdyła, S. Dabos-Seignon, M. Alaoui Lamrani, L. Dghoughi, W. Bała, M. Addou, B. Sahraoui, « Optical properties of ZnO and ZnO:Ce layers grown by spray pyrolysis », *Optics Communications* 267 (2006) 433–439
- [19] D. F. Croxall, R. C. C. Ward, C. A. Wallace, and R. C. Kell, 'Hydrothermal growth and investigation of Li-doped zinc oxide crystals of high purity and perfection', *J. Cryst. Growth*, 22 (1974) 117.
- [20] International Centre for Diffraction Data (ICDD), Powder Diffr. File n°75-591 of CdO
- [21] <http://www.webelements.com/>
- [22] O. Vigil, F. Cruz, A. Morales-Acevedo, G. Contreras-Puente, L. Vaillant, G. Santana. *Materials Chemistry and Physics*, 68 (2001) 249.
- [23] A.B.M.A. Ashrafi, H. Kumano, I. Suemune, Y.W. Ok, T.Y. Seong. *Journal of Crystal Growth* (Article in Press)
- [24] J. Desimoni, A.G. Babiloni, C.P. Massalo, M. Renteria, *Phys. Rev. B* 41 (1990) 1443.
- [25] G. Santana, A. Morales-Acevedo. *Superficies y Vacío* 9,300-302 Diciembre 1999.
- [26] W. T. Sproull, in "X-Rays in practice", Edition New York, London (1946)
- [27] F. Cruz-Gandarilla, A. Morales-Acevedo, O. Vigil, M. Hesiquio-Garduño, L. Vaillant, G. Contreras-Puente, *Materials Chemistry and Physics* 78 (2003) 840–846.
- [28] Y. Ohkawa, T. Mitsuyu, O. Yamazaki, 'Characteristics of Cl-doped ZnSe layers grown by molecular-beam epitaxy', *J. Appl. Phys.* 62 (1987) 3216.]

- [29] Z. Sofiani, B. Derkowska, P. Dalasin' ski, M. Wojdyła, S. Dabos-Seignon, M. Alaoui Lamrani, L. Dghoughi, W. Bała, M. Addou, B. Sahraoui, « Optical properties of ZnO and ZnO:Ce layers grown by spray pyrolysis », *Optics Communications* 267 (2006) 433–439
- [30] D. Sivalingam, J. B. Gopalakrishnan, J. B.B. Rayappan, Nanostructured mixed ZnO and CdO thin film for selective ethanol sensing, *Materials Letters* 77 (2012) 117–120.
- [31] M. A. Khatir, mémoire de magister: 'préparation et caractérisation des couches minces de composite $\text{Bi}_2\text{S}_{3(x)}\text{PbS}_{(1-x)}$ obtenues par Spray Pyrolysis', 2008-2009, Université de Sidi Bel Abbès, Algérie.
- [32] Ch. Gao, H. Lie Shen, Z. Shen, L. Sun, "Influence of SnS buffer layers on the growth and properties of nanostructured Bi_2S_3 films by chemical bath deposition", *Applied Surface Science* 257 (2011) 4439–4442
- [33] M. Boukhalfa, 'fabrication et caractérisation de couches minces de matériaux composites type $(\text{PbS})_x(\text{Bi}_2\text{S}_3)_{1-x}$ ', thèse de doctorat 2013-2014, Université de Sidi Bel Abbès, Algérie.
- [34] B. Elidrissi, M. Addou, M. Regragui, A. Bougrine, A. Kachouane, J.C. Bernède, 'Structure, composition and optical properties of ZnS thin films prepared by spray pyrolysis, *Materials Chemistry and Physics*, Vol.68 (1–3), (2001) 175-179.
- [35] W. Daranféd, M.S. Aida, A. Hafdallah, H, Lekiket, "Substrate temperature influence on ZnS thin films prepared by ultrasonic spray", *Thin solid films* 518 (2009), 1082-1084.
- [36] So. Ra. **Kang**, S.W. Shin, D. S. **Choi**, **A.V. Moholkar**, J.H. Moon, J. H. Kim, "Effect of pH on the characteristics of nanocrystalline ZnS thin films prepared by CBD method in acidic medium", *Current Applied Physics* 10 (2010) S473–S477.
- [37] M. Tonouchi, Y. Sun, T. Miyasato, H. Sakama and M. Ohmura, "Room-Temperature Synthesis of ZnS:Mn Films by H_2 Plasma Chemical Sputtering", *J. Appl. Phys.* Vol 29, part 2 (1990) L2453.
- [38] J. A. Lahtinen, A. Lu, T. Tuomi, and M. Tammenmaa, "Effect of growth temperature on the electronic energy band and crystal structure of ZnS thin films grown using atomic layer epitaxy" *J. Appl. Phys.* 58 (1985) 1851.
- [39] L. Schonbrodt, K. Reichelt, "Preparation of ZnS films by reactive sputtering and their investigation by electron microscopy and Rutherford backscattering", *Thin Solid Films* 81 (1981) 45-52.
- [40] J. Zhao, R. Liu, "Surfactant-free hydrothermal synthesis and optical properties of ZnS solid microspheres", *Materials Letters* 124 (2014) 239–241.

- [41] A. Ashour, H.H. Afif, S.A. Mahmoud, "Effect of some spray pyrolysis parameters on electrical and optical properties of ZnS films", *Thin Solid Films* 248 (1994) 253.
- [42] Zh. Wu, L. Chen, Ch. Xing, D. Jiang, J. Xie and M. Chen, Controlled synthesis of Bi₂S₃/ZnS microspheres by an in situ ion-exchange process with enhanced visible light photocatalytic activity, *Journal of The Royal Society of Chemistry* 2013, DOI: <http://dx.doi.org/10.1039/c3dt50984b>.
- [43] M.A. Khatir, Préparation et caractérisation des couches minces de composite Bi₂S₃(x)PbS(1-x), obtenues par Spray pyrolysis. Mémoire de magister 2008-2009, Université de Sidi Bel Abbès, Algérie.
- [44] M. Madoune, l'effet de la température du substrat sur les propriétés structurales, optiques et électriques des couches minces de Bi₂S₃ préparées par la technique spray pyrolysis, Mémoire de magister 2005-2006, Université de Sidi Bel Abbès, Algérie.
- [45] M. E. Roncon, M. W. Martinez, M. Miranda-Hernandez, "Structural, Optical and photoelectrochemical properties of screen-printed and sintered (CdS)_x(ZnS)_{1-x} (0<x<1) films", *Solar Energy Materials & Solar cells*, Vol 77 (2003), pp. 25-40.
- [46] S. Ray, R. Banerjee, A. K. Barua, *Jpn. J. of Appl. Phys.* 19, 1889, (1980).

Chapitre (VI):

Caractérisation Optique des couches minces des composites

$(ZnO)_x(CdO)_{(1-x)}$ et $(Bi_2S_3)_x(ZnS)_{(1-x)}$

Introduction

Ces dernières années, les fonctions optiques, réalisées dans de nombreux secteurs, se sont multipliées et complexifiées, nécessitant l'emploi incontournable des couches minces optiques. Diversité des substrats et des matériaux déposés, la technologie a énormément progressé, rendant possible maintenant le dépôt de plusieurs centaines de couches avec une précision nanométrique. Des méthodes optiques permettent de caractériser un grand nombre de paramètres. Elles présentent l'avantage sur les méthodes électriques, d'être non destructives et de ne pas exiger la réalisation, toujours délicate, de contacts ohmiques. Elles exigent seulement un substrat transparent dans la gamme de longueur d'onde. Ce dernier est indispensable, car il n'absorbe pas la lumière.

Les propriétés optiques des matériaux résultent de l'interaction de la lumière avec les électrons. Les radiations lumineuses sont des ondes électromagnétiques que l'on caractérise par leur longueur λ , leur fréquence ν ou leur énergie. D'un point de vue classique (c-à-d: non quantique) la lumière est constituée d'ondes électromagnétiques et est donc décrite par les équations de Maxwell combinées aux relations constitutives caractérisant le milieu dans lequel elle se propage. Dans la première partie de ce chapitre on présente les relations générales de la réponse électromagnétique du milieu vide et d'un milieu matériel en extraire les expressions de l'indice de réfraction 'n' et le coefficient d'extinction 'k', puis et précisément d'un milieu en couches minces, on décrira le matériel utilisé pour les mesures spectrophotomètres et les paramètres des matériaux extraits à partir de ces mesures tels que la transmittance, la réflectance, l'indice de réfraction et coefficient d'extinction, le gap et les transitions optiques.

Un rayonnement électromagnétique est constitué d'un champ magnétique (H) et d'un champ électrique (E) orientés perpendiculairement entre eux et satisfait aux équations de Maxwell dont les expressions sont dans le cas général comme suivant [1]:

$$\overrightarrow{rot(\vec{E})} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad (VI-1)$$

$$\overrightarrow{rot(\vec{B})} = \mu(\vec{j} + \varepsilon \frac{\partial \vec{E}}{\partial t}) \quad (VI-2)$$

$$div(\vec{E}) = \frac{\rho}{\varepsilon} \quad (VI-3)$$

$$div(\vec{B}) = 0 \quad (VI-4)$$

B: Le vecteur de l'induction magnétique défini par $\vec{B} = \mu \vec{H}$

μ : la perméabilité magnétique du milieu ;

ε, ρ : sont respectivement la permittivité et la résistivité du milieu ;

j : est la densité de courant

VI.1) Propagation des ondes électromagnétiques dans le vide

Dans le vide, considéré comme milieu linéaire, homogène et isotrope, les équations de Maxwell précédentes restent valables à condition de remplacer ε par ε_0 et μ par μ_0 . Lorsque les charges fixes et les charges mobiles (courants) sont suffisamment éloignées pour qu'elles puissent être négligées ($\rho=0$ et $j=0$), les équations de Maxwell précédentes se réduisent à: [2]

$$\overrightarrow{rot(\vec{E})} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad (VI-5)$$

$$\overrightarrow{rot(\vec{B})} = \varepsilon_0 \mu_0 \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \quad (VI-6)$$

$$div(\vec{E}) = 0 \quad (VI-7)$$

$$div(\vec{B}) = 0 \quad (VI-8)$$

Les densités ρ et j sont appelées les sources du champ électromagnétique;

μ_0 et ε_0 sont des constantes, $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7}$ MKSA est la perméabilité du vide et $\varepsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12}$

MKSA est la permittivité du vide. [2]

En calculant la dérivée de l'équation (VI-6), on obtient:

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\overrightarrow{rot(\vec{B})} \right) = \overrightarrow{rot} \left(\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \right) = -\overrightarrow{rot}(\overrightarrow{rot(\vec{E})}) = \Delta \vec{E} - \overrightarrow{grad}(div(\vec{E})) = \varepsilon_0 \mu_0 \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} \quad (VI-9)$$

Il s'ensuit

$$\Delta \vec{E} = \varepsilon_0 \mu_0 \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} \quad (\text{VI-10})$$

Et compte tenue l'équation similaire du champ électrique (dérivée de l'équation (VI-5)), en utilisant les propriétés des opérateurs divergence et rotationnel :

$$\overrightarrow{\text{rot}(\overrightarrow{\text{rot}}(X))} = \overrightarrow{\text{grad}(\text{div}X) - \Delta X}$$

Cela peut s'écrire:

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\overrightarrow{\text{rot}}(\vec{E}) \right) = \overrightarrow{\text{rot}} \left(\frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \right) = -\overrightarrow{\text{rot}} \left(\overrightarrow{\text{rot}}(\vec{B}) \right) = \Delta \vec{B} - \overrightarrow{\text{grad}} \left(\text{div}(\vec{B}) \right) = \varepsilon_0 \mu_0 \frac{\partial^2 \vec{B}}{\partial t^2} \quad (\text{VI-11})$$

$$\Delta \vec{B} = \varepsilon_0 \mu_0 \frac{\partial^2 \vec{B}}{\partial t^2} \quad (\text{VI-12})$$

Les équations (VI-10) et (VI-12) sont appelées équations de propagation de l'onde électromagnétique se mouvant à la vitesse $v = (\varepsilon_0 \mu_0)^{-1/2}$. Elles ont pour solution:

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \cdot e^{-i\omega \left(t - \frac{\vec{r}}{v} \right)} \quad (\text{VI-13})$$

$$\vec{B} = \vec{B}_0 \cdot e^{-i\omega \left(t - \frac{\vec{r}}{v} \right)}$$

Ou encore

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \cdot e^{-i(\omega t - \vec{k}_0 \cdot \vec{r})} \quad (\text{VI-14})$$

$$\vec{B} = \vec{B}_0 \cdot e^{-i(\omega t - \vec{k}_0 \cdot \vec{r})}$$

- ω : pulsation de l'onde monochromatique;
- v : vitesse de propagation ($c = v = (\varepsilon_0 \mu_0)^{-1/2} = 3 \cdot 10^8 \text{ m/s}$ dans le vide);
- \vec{r} : direction de propagation;
- $k_0 = 2\pi/\lambda_0 = 2\pi/cT$, k_0 est le vecteur d'onde dans le vide.

VI.2) Propagation des ondes électromagnétiques dans un milieu matériel

Dans un milieu matériel, l'onde électromagnétique garde une forme identique à celle que l'on observe dans le vide. Mais sa vitesse de propagation et son intensité peuvent changer. On distingue deux types de milieu matériel :

- milieu transparent.
- milieu absorbant

VI.2.1) Milieu transparent homogène et isotrope:

Les milieux étudiés en optique géométrique sont des milieux dans lesquels la lumière est susceptible de se propager. De tels milieux sont dits **transparents**.

Un milieu est **homogène** si les caractéristiques optiques du milieu sont identiques en tout point. Enfin, un milieu est **isotrope** si la propagation lumineuse est identique quelle que soit la direction de propagation dans le milieu.

Un milieu matériel non magnétique, se caractérise par: une permittivité $\epsilon = \epsilon_0 \cdot \epsilon_r$ et une perméabilité $\mu = \mu_0$.

Pour un tel milieu, et en tenant compte des résultats obtenus dans le vide, la vitesse de propagation de l'onde s'exprime par :

$$v = \frac{1}{\sqrt{\epsilon_0 \epsilon_r \mu_0}} = \frac{1}{\sqrt{\epsilon_0 \mu_0}} \frac{1}{\sqrt{\epsilon_r}} = \frac{c}{\sqrt{\epsilon_r}} \quad (VI.15)$$

L'indice de réfraction 'n' d'un milieu étant défini comme étant le rapport de la vitesse 'c' de la lumière dans le vide à sa vitesse 'v' dans ce milieu, l'on peut écrire donc :

$$n = \frac{c}{v} \quad (VI.16)$$

En tenant compte des expressions de c et v, il s'ensuit :

$$n = \frac{c}{v} = \sqrt{\epsilon_r} \quad (VI.17)$$

Ou encore $n^2 = \epsilon_r$

Par ailleurs, vu que $\omega = k_0 \cdot c$ d'une part et $\omega = k \cdot v$ d'autre part, il s'ensuit que:

$$k = k_0 \frac{c}{v} = k_0 n \Rightarrow \lambda = \frac{\lambda_0}{n} \quad (VI.18)$$

VI.2.2) Milieu absorbant homogène et isotrope:

Dans le cas d'un milieu absorbant, l'indice de réfraction est complexe. Il prend alors la forme:

$$\tilde{n} = \frac{c}{v} = n + ik \quad (VI.19)$$

n : est la partie réelle de l'indice de réfraction

k : est le coefficient d'extinction.

Pour une onde monochromatique se propageant à la vitesse v dans la direction \vec{r} , elle s'écrit:

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \cdot e^{-i\omega\left(t - \frac{\vec{r}}{v}\right)}$$

En utilisant la définition de l'indice de réfraction complexe (l'équation: (VI.19)), on peut écrire :

$$\frac{1}{v} = \frac{n}{c} + i \frac{k}{c} \quad (VI.20)$$

Et par suite

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \cdot e^{-\omega \frac{k}{c} \vec{r}} \cdot e^{-i\omega \left(t - \frac{n}{c} \vec{r}\right)} \quad (VI.21)$$

Remarque:

- L'indice de réfraction "n", affecte la phase de l'onde.
- Le coefficient d'extinction "k", agit sur l'amplitude de l'onde par une atténuation exponentielle.

VI.2.3) Loi de Lambert-Bouguer et le coefficient d'absorption:

L'intensité I des radiations diminue lorsque le faisceau lumineux traverse un milieu matériel. L'intensité suit la loi de Lambert-Bouguer, dont l'expression est :

$$I = I_0 \cdot e^{-\alpha \vec{r}} \quad (VI.22)$$

α est le coefficient d'absorption du milieu.

D'autre part, on sait en outre que l'intensité lumineuse est proportionnelle au carré du module du champ électrique E, soit :

$$I \propto E_0^2 \cdot e^{-2\omega \frac{k}{c} \vec{r}} \quad (VI.23)$$

Par comparaison des expressions des intensités (équations (IV.22) et (IV.23)), l'on obtient

$$\alpha = 2\omega \frac{k}{c} = 2 \cdot \frac{2\pi}{T} \frac{k}{c} \Rightarrow \alpha = \frac{4\pi k}{\lambda} \quad (VI.24)$$

Le milieu est d'autant plus transparent que le coefficient d'absorption α est petit.

VI.2.3.a) Milieu conducteur homogène et isotrope:

Dans un milieu conducteur homogène et isotrope (*nécessairement absorbant*), et en tenant compte de la loi d'Ohm ($j = \sigma E$), les équations de Maxwell s'écrivent dans ce cas:

$$\overrightarrow{rot} \vec{E} = - \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad (VI.25)$$

$$\overrightarrow{rot}(\vec{B}) = \mu_0 \sigma \vec{E} + \epsilon \mu_0 \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \quad (VI.26)$$

$$div(\vec{E}) = 0, \quad div(\vec{B}) = 0 \quad (\text{Milieu globalement neutre})$$

Compte tenu de l'égalité: $\overrightarrow{rot}(\overrightarrow{rot} \vec{E}) = \overrightarrow{grad} (div \vec{E}) - \Delta \vec{E}$, l'on aura :

$$\overrightarrow{rot}(\overrightarrow{rot} \vec{E}) = \overrightarrow{rot} \left(- \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \right) = - \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial \vec{r}^2} \Rightarrow - \frac{\partial(\overrightarrow{rot} \vec{B})}{\partial t} = - \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial \vec{r}^2} \quad (VI.27)$$

$$\Rightarrow -\epsilon\mu_0 \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} - \mu_0 \sigma \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} = -\frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial r^2} \quad (VI.28)$$

Soit :

$$\frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} + \frac{\sigma}{\epsilon} \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} = \frac{1}{\epsilon\mu_0} \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial r^2} \quad (VI.29)$$

En remplaçant $\vec{E} = \vec{E}_0 \cdot e^{-i\omega(t-\frac{r}{v})}$ dans la dernière équation ((VI.29)), il s'ensuit:

$$-\omega^2 \vec{E} + \frac{\sigma}{\epsilon} (-i\omega) \vec{E} = -\frac{1}{\epsilon \cdot \mu_0} \frac{\omega^2}{v^2} \vec{E} \quad (VI.30)$$

$$\omega + i \frac{\sigma}{\epsilon} = \frac{\omega}{\epsilon_r} \frac{\tilde{n}^2}{\mu_0 \epsilon_0 c^2} = \frac{\omega}{\epsilon_r} (n + ik)^2 = \frac{\omega}{\epsilon_r} [(n^2 - k^2) + 2ink] \quad (VI.31)$$

Il s'ensuit donc:

$$\epsilon_1 = \epsilon_r = n^2 - k^2 \quad (VI.32)$$

$$\epsilon_2 = 2nk = \frac{\sigma}{\epsilon_0 \omega} \quad (VI.33)$$

L'analyse des propriétés optiques d'un matériau se fait par mesure de la transmittance, de la réflectance ou encore par l'absorbance. Nous nous intéressons particulièrement à la transmittance et la réflectance optique, tout en sachant que l'exploitation de cette mesure spectrophotométrique, nous permet d'étudier les transitions optiques et de déterminer le gap.

VI.3) Coefficients de réflexion et de transmission d'une couche mince:

La réflexion est le phénomène par lequel un rayonnement électromagnétique est retourné soit à l'interface de deux milieux que l'on appelle réflexion en surface (*fig.VI.1*), soit à l'intérieur d'un milieu et est appelée réflexion en volume.

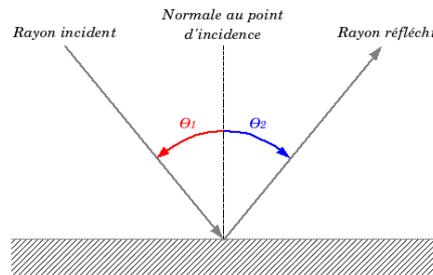


Fig. VI.1: Réflexion en optique géométrique

La transmission est le passage du rayonnement électromagnétique au travers d'un milieu.

La diffusion, en anglais *scattering* peut accompagner la réflexion et la transmission, c'est le phénomène de déflexion unidirectionnel dans de nombreuses directions.

L'absorption d'un milieu est définie par le rapport de puissance optique absorbée par la puissance optique incidente. En optique, l'absorption se réfère au processus par lequel l'énergie d'un photon est prise par une autre entité, où se fera la transition entre deux niveaux d'énergie électronique. Le photon alors est annihilé durant ce processus.

Dans le cas d'une couche mince, le faisceau incident subit des réflexions et transmissions successives sur les deux dioptries comme le montre la figure suivante:

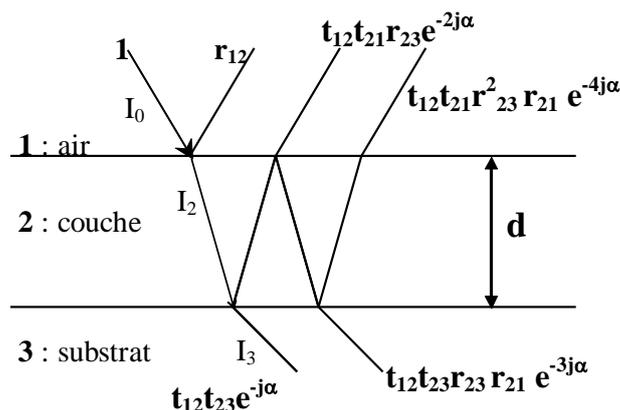


Fig. VI.2: Réflexions et transmissions successives du faisceau incident

t_{ij} et r_{ij} représentent, respectivement, les coefficients de transmission et de réflexion de la lumière pour les interfaces (air- couche), (couche -substrat) et (substrat - air).

Les coefficients 'r' et 't' sont donnés par: [3]

$$r = \frac{r_{12} + r_{23} \cdot e^{-2j\varphi}}{1 + r_{21}r_{23} \cdot e^{-2j\varphi}} \quad (\text{VI.34})$$

$$t = t_{12} \cdot t_{23} \cdot e^{-j\varphi} \frac{1 + 2r_{21}r_{23} \cdot e^{-2j\varphi}}{1 + r_{21}r_{23} \cdot e^{-2j\varphi}} \quad (\text{VI.35})$$

Expérimentalement, on ne peut avoir accès ni à r ni à t , tout ce qu'il est possible d'atteindre, par mesure photométrique sont la réflectance R et transmittance T :

$$R = \frac{\text{intensité réfléchie}}{\text{intensité incidente}} = r \cdot \tilde{r} \quad (\text{VI.36})$$

$$T = \frac{\text{intensité transmise}}{\text{intensité incidente}} = \Re \left(\frac{\tilde{n}_2 \cos r}{\tilde{n}_1 \cos i} \right) \cdot t \cdot \tilde{t} \quad (\text{VI.37})$$

Le coefficient $\Re\left(\frac{\tilde{n}_2 \cos r}{\tilde{n}_1 \cos i}\right)$ qui représente la partie réelle de $\frac{\tilde{n}_2 \cos r}{\tilde{n}_1 \cos i}$ est introduit pour tenir compte de ce que la vitesse de propagation de l'onde incidente n'est pas la même dans le milieu 1 et dans le milieu 2.

VI.3.1) Transmittance d'une couche mince:

Le coefficient d'absorption traduit l'atténuation du faisceau lumineux lors de son trajet dans un matériau massif d'épaisseur d . L'atténuation du faisceau est proportionnelle à la longueur du trajet parcouru et à l'intensité incidente.

Prenons le cas d'une trajectoire rectiligne suivant direction x , nous écrivons:

$$-dI(x) = \alpha \cdot I(x) \cdot dx \quad (VI.38)$$

L'intégration de cette équation aboutit à la loi de Beer-Lambert [3]

$$I(x) = I \cdot \exp(-\alpha d) \quad (VI.39)$$

L'intensité du faisceau transmis est donnée par : $I_t = I_2 \cdot \exp(-\alpha d)$

Où I_2 représente l'intensité du faisceau ayant traversé le matériau.

Or:

$$I_2 = I_0 \cdot T_1 = I_0(1 - R_1) \quad (VI.40)$$

D'où:

$$I_t = I_0(1 - R_1) \cdot \exp(-\alpha d) \quad (VI.41)$$

$$T = \frac{I_t}{I_0} = (1 - R_1) \cdot \exp(-\alpha d) \quad (VI.42)$$

En réalité, pour une couche mince, l'expression de la transmittance est plus compliquée, car il faut tenir compte des transmissions et réflexions successives dues aux interfaces [4]

$$T = \frac{(1 - R)^2 \exp(-\alpha d)}{1 + R^2 \exp(-2\alpha d) - 2R \cdot \exp(-\alpha d) \cdot \cos\left(\frac{4\pi nd}{\lambda}\right)} \quad (VI.43)$$

Où n est l'indice de réfraction de la couche mince.

Cependant si l'épaisseur ' d ' est trop importante par rapport à α^{-1} , alors ($\exp(-2\alpha d) \approx 0$) et l'effet des interférences ou ondulations dues aux réflexions internes devient négligeable ($2R \cdot \exp(-\alpha d) \cdot \cos\left(\frac{4\pi n d}{\lambda}\right) \ll 1$).

Dans ce cas l'équation (VI.43) peut être simplifiée à :

$$T = (1 - R)^2 \cdot \exp(-\alpha d) \quad (\text{VI.44})$$

Dans le cas général, les semi-conducteurs présentent un indice n qui varie entre 3 et 4 de sorte que R varie entre 0,25 et 0,35. C'est à dire que dans les meilleures conditions on aura 30% du rayonnement excitateur qui est réfléchi par le semi-conducteur. Pour un milieu non conducteur (transparent), La transmittance T à l'interface est donnée par :

$$T = 1 - R \quad (\text{VI.45})$$

Dans le cas d'un milieu conducteur, T est exprimée par la formule suivante:

$$T = 1 - R - A \quad (\text{VI.46})$$

Où A est l'absorbance.

VI.4) Spectre d'absorption:

L'enregistrement des données numériques réalisé par un appareil appelé spectrophotomètre de la quantité de lumière absorbée ou transmise par une substance en fonction de la longueur d'onde, de la fréquence, ou de l'énergie des photons donne le spectre d'absorption de la substance. Selon une représentation en absorbance ou en transmittance, l'allure nous permettant de déterminer la position de l'absorption maximale d'une bande correspond à la longueur d'onde de la radiation qui a provoqué la transition [5].

L'exploitation de la transmittance optique est très importante pour l'étude des propriétés optiques des couches, elle permet d'avoir accès au coefficient d'absorption α qui est un paramètre essentiel pour la détermination du gap optique du matériau et autres paramètres telles que le coefficient d'extinction ' k ', l'indice de réfraction ' n ' et l'énergie d'Urbach ' E_u '.

VI.5) Les transitions optiques:

Une transition optique fondamentale correspond à un saut d'un électron d'une bande d'énergie fondamentale occupée (bande de valence) à une autre bande d'énergie vacante (bande de conduction). La matière absorbe alors un photon dont l'énergie correspond à la différence d'énergie (ΔE) entre ces niveaux fondamental et excité. [6]

La théorie conventionnelle des transitions optiques est basée sur la règle de sélection \vec{k} , où le vecteur d'onde \vec{k}_1 de la fonction d'onde de la bande de valence et le vecteur d'onde \vec{k}_2 de la bande de conduction doivent avoir une différence égale au vecteur d'onde du photon.

VI.6) Règles de sélection: [6]

L'interaction onde-matière étant un phénomène quantique, il s'accompagne de règles de sélection. Les règles de sélection déterminent si une transition est autorisée (permise) ou interdite (non permise). L'interaction onde-électron ne peut se faire que si:

- La fréquence de la lumière correspond à l'écart énergétique (ΔE) entre les niveaux concernés.
- Le mouvement provoque, à la même fréquence, la variation du moment dipolaire μ du système.

On distingue quatre types de transitions optiques :

- transition directe permise ;
 - transition directe interdite ou non permise ;
 - transition indirecte permise ;
 - transition indirecte interdite.
- ❖ Les transitions directes (ou verticales) sont dites permises si elles se font entre des états finaux qui ont le même vecteur d'onde ($\vec{k}_2 = \vec{k}_1$) et qui provoquent une variation du moment dipolaire électrique. [6]

Dans ce type de transition optique 'directe permise', le coefficient d'absorption α est donné sous la forme suivante:

$$\alpha = A(\hbar\omega - E_g)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{VI.47})$$

A est un terme qui dépend de la masse effective m^* , de la probabilité de transition P, de carré de la constante de Planck \hbar , et de coefficient de réfraction du matériau 'n'.

La probabilité de transition 'P' ici est un opérateur périodique lié à la force d'oscillation f de la transition optique suivant la formule figurant au dessous. [7]

$$f = \frac{2|p|^2}{m\hbar\omega} \quad (VI.48)$$

- ❖ Mais toutes les transitions énergétiquement possibles ne sont pas permises. Les transitions directes interdites (non permises) sont mises en évidence lorsqu'il n'y a pas une probabilité de transition ($P(0) = 0$), le coefficient d'absorption α est donné sous la forme suivante:

$$\alpha = B(E_g - \hbar\omega)^{\frac{3}{2}} \quad (VI.49)$$

- ❖ Il y aura transition indirecte lorsque le minimum de la BC et le maximum de la BV ne sont pas alignés. Outre l'électron et le photon, on a besoin de la participation d'un phonon pour conserver la quantité de mouvement du cristal. [8][9]

Les phonons sont des pseudo- particules associées aux vibrations des ions du cristal et emportent une partie de l'énergie, qui est utilisé par l'électron dans la transition directe. Les phonons forment une part essentielle de l'agitation thermique.

Le coefficient d'absorption est proportionnel à la probabilité de l'interaction avec les phonons qui est fonction du nombre de phonons donné par la statistique de *Bose- Einstein*

$$N_{Ph} = \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1} \quad (VI.50)$$

Pour les transitions permises qui s'accompagnent de l'absorption des phonons, α s'écrit comme suivant :

$$\alpha(\omega) = A.N_{Ph}(\hbar\omega - E_g + \hbar\omega_{Ph})^2 \quad (VI.51)$$

ω_{Ph} : est la pulsation des phonons; E_g : le gap optique de la matière; et N_{Ph} : est le nombre de phonons.

- ❖ La relation $\alpha(\omega)$ pour le cas des transitions indirectes interdites est semblable à celle des transitions indirectes permises, à la seule différence, qu'ici l'exposant figurant dans l'expression du coefficient d'absorption précédente est d'une unité plus grand.

$$\alpha(\omega) \propto (\hbar\omega - E_g \pm \hbar\omega_{ph})^3 \quad (VI.52)$$

Où le signe \pm correspond à une émission (+) ou à une absorption (-) du phonon.

VI.7) Détermination de la largeur de la bande interdite (le gap optique):

La variation de coefficient d'absorption en fonction de l'énergie des photons ' $\hbar\nu$ ', s'écrit sous la forme suivante: [10]

$$\alpha = A(\hbar\nu - E_g)^n \quad (VI.53)$$

A est un paramètre de probabilité de transition, $\hbar\nu$: est l'énergie des photons, et E_g : est l'énergie de la bande interdite (le gap optique).

Pour les transitions directes $n=1/2$, et pour les transitions indirectes $n=2$.

Dans le domaine de forte absorption pour *un gap direct* tel que celui du TCO (Les Oxydes Transparent Conducteur), α s'exprime en fonction du gap optique (E_g) selon l'équation (VI.47) (transitions directes permises). Le gap optique dans ce cas est calculé par la formule suivante:

$$(\alpha\hbar\nu)^2 = A(\hbar\nu - E_g) \quad (VI.54)$$

L'extrapolation de la partie linéaire du spectre $(\alpha\hbar\nu)^2$ par rapport à l'axe des énergies, nous donne la valeur du gap optique.

VI.7.1) Détermination de la largeur de queue de bande (l'énergie d'Urbach)

Les bords de bandes décrits dans le cas de réseaux cristallins et délimités par E_v et E_c peuvent disparaître. On observe ce que l'on appelle des états localisés formés en queues de bande aux frontières de la bande interdite dans la bande de valence et de conduction. Pour des énergies supérieures à E_c et inférieures à E_v , se trouvent les états étendus (fig. (VI.3)), cet écart est connu sous le nom de désordre. Lorsque le désordre devient trop important (par exemple avec l'apparition de liaisons pendantes ou d'impuretés dans le matériau), les queues peuvent s'empiéter (se chevaucher). Nous définirons alors la notion de paramètre d'Urbach (E_u) qui

correspond à des transitions entre les états étendus de la bande de valence et les états localisés de la bande de conduction. Srikant et al [11] ont interprété l'énergie d'Urbach E_u comme étant la largeur des bandes des états localisés à l'intérieur de la largeur de la bande interdite.

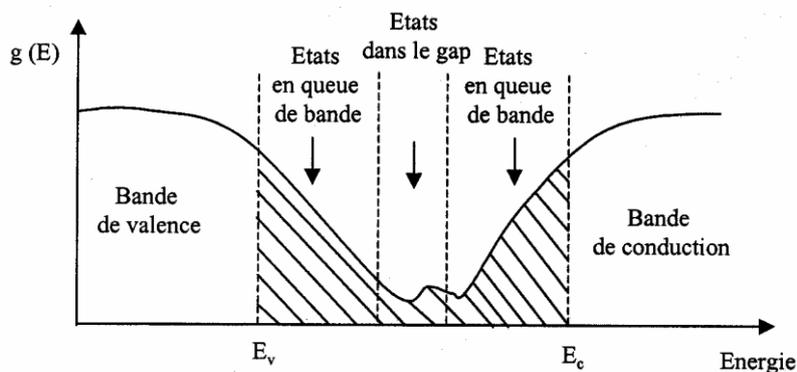


Fig (VI.3) : Fonction de distribution des états d'énergie dans les bandes

Il est possible de déduire le désordre à partir de la variation des coefficients d'absorption. Au fait que le coefficient d'absorption est lié au désordre par la loi suivante:

$$\alpha = \alpha_0 \cdot \exp(h\nu/E_u) \quad (\text{VI.55})$$

E_u : est la largeur de queue de bande qui caractérise le désordre.

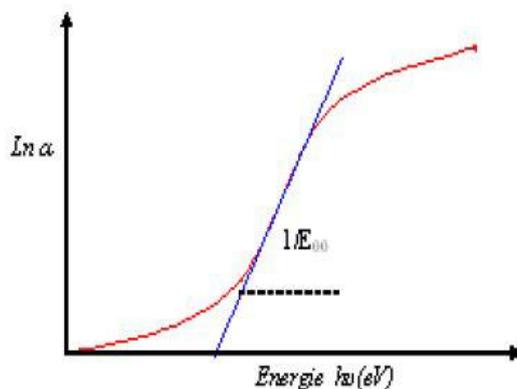


Fig. VI.4: Détermination du désordre par l'extrapolation à partir de la variation de $(\ln \alpha)$ en fonction de $h\nu$ pour une couche mince

L'estimation du désordre du film se fait par la détermination de la pente logarithmique, $1/E_u$, dans la région milieu de la courbe de la figure (VI.4), puis l'inverse de cette pente représente le désordre ' E_u ', c'est une énergie en (eV)

VI.8) Dispositif de la spectrophotométrie UV-Visible:

L'étude des absorptions nécessite l'utilisation d'un appareil appelé spectrophotomètre. La figure suivante représente le schéma de principe d'un spectromètre d'absorption UV- visible double faisceau.

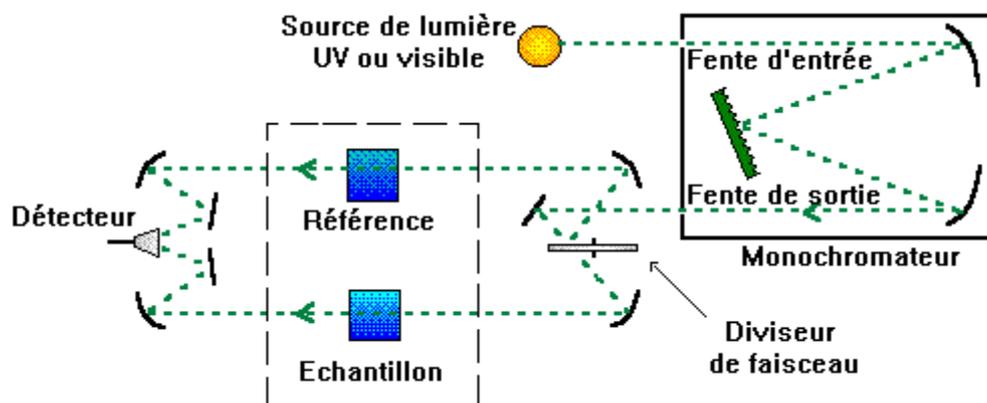


Fig. (VI.5) : Représentation schématique du spectrophotomètre UV-Visible.

Il est constitué des éléments suivants:

Source lumineuse:

Le rôle de la source est de fournir la radiation lumineuse.

Monochromateur:

Le monochromateur a pour rôle de disperser le rayonnement polychromatique provenant de la source et d'obtenir des radiations monochromatiques. Afin d'éviter de détériorer l'échantillon avec le rayonnement UV provenant de la source, celui-ci est placé à la sortie du monochromateur et ne sera donc traversé que par un domaine étroit de longueurs d'onde.

Diviseur de faisceau ou photomètre:

La lumière monochromatique qui émerge du monochromateur est séparée en deux faisceaux qui traversent les compartiments de l'échantillon et de la référence.

Détecteur:

Le détecteur convertit la lumière reçue en courant. Il est relié à un enregistreur ou un système numérique de stockage qui permettent de tracer un spectre d'absorption de l'échantillon analysé.

Porte échantillon:

L'appareil est doté de trois portes échantillons différents :

- a) Porte échantillon autorisant la manipulation des produits liquides, il est conçu pour des mesures en transmission ou en absorption.
- b) Dispositif optique permettant la manipulation des produits solides. Là encore, seules des mesures dans le mode transmission ou absorption sont possibles.
- c) Montage expérimental de réflectivité. Ce type de montage n'autorise que la mesure des spectres de réflectivité diffuse.

VI.9) Appareillage utilisé:

Les mesures de transmission optique ont été enregistrées à la température ambiante, en utilisant un spectrophotomètre modèle JASCO V-570, [12]

Cet appareil est caractérisé par:

- Un simple monochromateur (lumière parasite 3% pour la transmittance optique)
- Double faisceau à bande passante variable de 0.1 à 10 nm
- Large gamme spectrale : UV/Visible : 200 à 900 nm et UV/Visible proche infrarouge : 200 à 2500 nm
- Pilotage par micro-ordinateur avec le logiciel Jascow.

VI.10) Caractérisation optique des couches minces fabriquées:

Introduction:

L'irradiation d'un milieu par les rayonnements électromagnétiques produit trois phénomènes qui sont liés: la transmission, la réflexion et l'absorption. La transmission d'un matériau est le passage du rayonnement électromagnétique à travers ce milieu (matériau). Alors que la réflexion est le retour du rayonnement électromagnétique soit à l'interface de deux milieux que l'on appelle réflexion en surface, soit à l'intérieur d'un milieu et est appelée réflexion en volume. L'absorption d'un milieu est définie par le rapport de puissance optique absorbée et la puissance optique incidente; en optique, il se réfère au processus par lequel l'énergie d'un *photon* est coïncidée à une autre entité, où se fera la transition entre deux niveaux d'énergie électronique. Le *photon* est annihilé durant ce processus. Il en résulte que la répartition en fréquence, autrement dit le *spectre*, est différente et la couleur observée aussi.

La transmittance et la réflectance sont deux paramètres optiques mesurés qui nous permettront par la suite de déterminer toutes les autres paramètres optiques d'un matériau.

VI.10.1) Interprétation des spectres de transmittance et de réflectance des couches minces de 'ZnO' pur:

Les spectres de transmission et de réflexion optique (en %) des couches minces sont enregistrés en exploitant toute la plage des longueurs d'onde offerte par l'appareil utilisé, soit l'intervalle (200-2500nm).

Sur la courbe représentée par la *figure (VI.6)*, nous avons tracés les spectres de la transmittance et la réflectance du film de ZnO en fonction de la longueur d'onde λ . On peut distinguer trois domaines, le premier domaine au dessous de 375 nm de longueur d'onde (la gamme de rayonnement UV), le spectre de transmittance des couches de ZnO s'affaiblit puis s'annule. Cette diminution (coupure) correspond à l'absorption fondamentale de matériau en couches minces.

Le deuxième domaine vers les longueurs d'onde variantes entre (300nm à 800nm), où la transmittance augmente de façon abrupte, c'est le domaine de visible qui nous servira pour la détermination du seuil d'absorption optique, ici dans ce domaine la transmittance ne dépasse pas 70%.

Le troisième domaine dans le proche infrarouge où la transmittance commence à croître rapidement pour qu'elle stabilise à peu près à une valeur de 80% présentant un large plateau jusqu'à 2500nm. Ce spectre ne présente pas des ondulations ce qui dénote l'absence des interférences dans la couche, et indique ainsi que l'épaisseur du film sur le quel nous avons fait les mesures optiques est suffisante.

Plusieurs travaux faits sur les couches de ZnO, il a été constaté que la transmittance est de 80% jusqu'à 850 nm. Elle diminue pour des valeurs de longueurs d'onde inférieures à 850 nm. La diminution de la transmittance est due à la mise en circulation des porteurs libres (les électrons dans notre cas), sous l'action du champ électromagnétique de l'onde lumineuse, suite à la transition entre la bande de valence et la bande de conduction. Ces résultats confèrent aux couches minces de ZnO le caractère de transparence.

La courbe de réflectance tracée dans le même repère, aussi confirme que les couches ne présentent pas d'interférences. La réflectance de la couche atteint à 10% dans le visible.

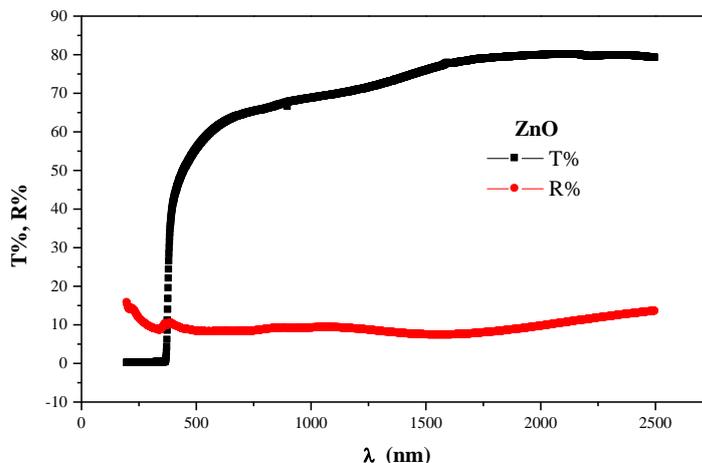


Fig.VI.6: spectres de transmittance et de réflectance de ZnO

VI.10.2) Coefficient d'absorption et gap optique:

La détermination du coefficient d'absorption ' α ', nous permet de voir les différentes transitions qui peuvent exister dans le matériau. Ces transitions sont dues soit à l'interaction électron-photon ou à l'interaction électron-phonon-photon, la première est liée à la transition directe (permise ou interdite) et l'autre est liée à la transition indirecte (permise ou interdite). En exploitant les mesures précédentes de T% et de R% pour déterminer le coefficient d'absorption ' α ' ainsi que la valeur du gap optique E_g et l'indice de réfraction ' n ' avec le coefficient d'extinction ' k '. pour faire nous avons appliqué les expressions suivantes: [13], [14]

$$\alpha = \frac{1}{d} \cdot \text{Ln} \left(\frac{1-R}{T} \right) \quad (\text{VI.56})$$

$$n = \left(\frac{1+R}{1-R} \right) + \sqrt{\frac{4R}{(1-R)^2} - k^2} \quad (\text{VI.57})$$

$$k = \frac{\alpha \lambda}{4\pi} \quad (\text{VI.58})$$

'd': est l'épaisseur du film à caractériser. Les épaisseurs de nos couches minces sont estimées par la méthode de la pesée que nous avons présentée dans le paragraphe (IV.2). L'épaisseur calculée de nos couches est varié entre 100 à 600nm.

Le coefficient d'absorption dépend de l'état de surface des couches minces, plus la rugosité de la couche est importante et plus l'erreur sur le calcul du coefficient d'absorption est importante [4]. L'indisponibilité des dispositifs, nous empêche de faire les mesures de la rugosité de nos couches.

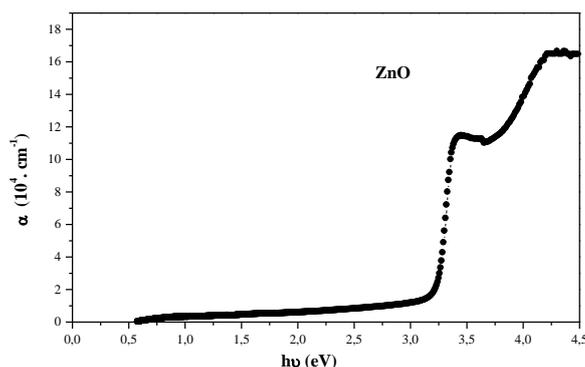


Fig. VI.7 : Spectre de l'absorption optique de la couche de ZnO

L'allure du spectre d'absorption (fig. VI.7) est comparable à celles d'un semi-conducteur quelconque, nous pouvons observer trois régions importantes:

- La première correspond, aux faibles énergies où on a l'absorption de porteurs libres et phonons, le spectre présente une absorption résiduelle de l'ordre de 1.10^4 cm^{-1} s'étalant jusqu'aux énergies des photons de 3.2eV. Dans cette région la courbe du coefficient d'absorption est lisse cela est due peut être à la qualité de la couche.
- La deuxième région est la région du gap fondamental où apparaît un front d'absorption au voisinage de 3.27 eV pour le film de ZnO , elle est caractérisée par une croissance quadratique jusqu'à l'approche du gap c'est-à-dire là où le seuil de transition des charges entre le haut de la bande de valence et le bas de la bande de conduction. Notons que, les ordres de grandeurs de l'absorption sont typiques: au delà du gap direct, elle se situe autour de 6.10^4 cm^{-1} pour nos films de ZnO .

En outre on peut remarquer un pic excitonique autour de 3.25eV, l'existence de ce pic est expliquée par [15], par la finesse de la taille des particules de ZnO ; et dans le travail de H.T. Darraz [16] ce pic là est associé à l'absorption excitonique.

- La troisième région est la région de forte absorption apparaît aux énergies supérieures à E_g . C'est là où une grande quantité de l'intensité lumineuse est absorbée. Le coefficient d'absorption dans cette région, atteint des valeurs de l'ordre de 10^5 cm^{-1} .

Pour un gap direct, et comme dans le cas de nos échantillons, ' α ' s'exprime en fonction du gap optique ' E_g ' selon l'équation (VI.54) donnée précédemment en plus haut. Les transitions dans le film de ZnO sont directes permises. Toute fois on doit vérifier les transitions indirectes (gap indirect), en appliquant l'expression (VI.53) avec $n=2$, car certain matériau comportant deux gaps optiques direct et indirect comme le résultat de caractérisation optique de CdO trouvé par Z. Kabbab [17].

Pour obtenir la valeur du gap optique ' E_g ' on trace la courbe $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie des photons $h\nu$ et on extrapole sa partie linéaire jusqu'à l'axe des abscisses. La courbe de la figure (VI.8) présente une partie linéaire au voisinage du seuil fondamental d'absorption dont on peut suggérer que nos couches de ZnO possèdent un gap optique direct de l'ordre de **3.27eV**. Cette valeur est à peu près en accord avec celle trouvé par Z. Kabbab [17] et [15].

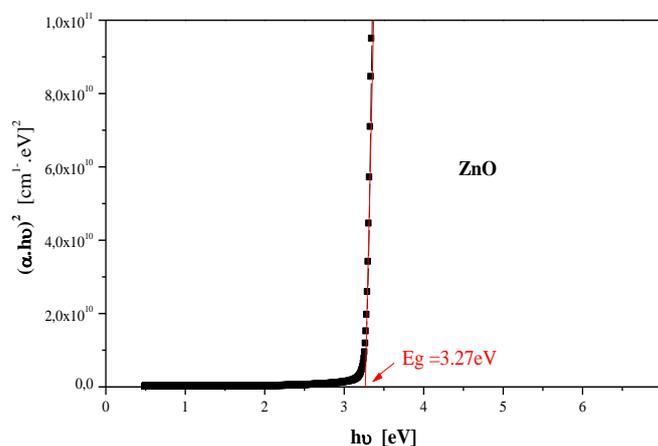


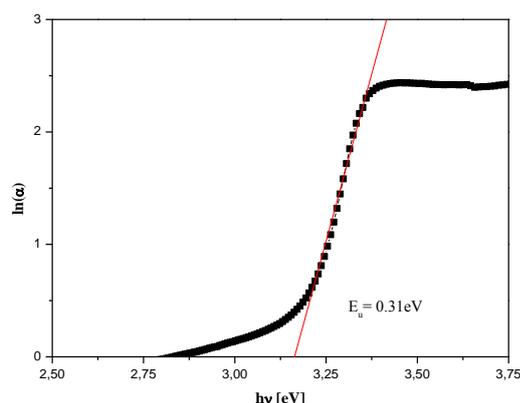
Fig. VI.8: Le gap optique de ZnO

VI.10.3) Détermination de la largeur de queue de bande (L'énergie d'Urbach)

Nous avons rapporté la variation logarithmique du coefficient d'absorption, en fonction de l'énergie des photons (Fig(VI.9)). Pour les énergies au-delà de 3eV, une loi

linéaire est observée. Dans cette région, appelée la région d'Urbach, le coefficient d'absorption est exprimé par la relation donnée précédemment (VI.55) [18]

En calculant la pente logarithmique, $1/E_u$, dans cette région, nous avons pu évaluer le désordre 'Eu' du film de ZnO, en prenant l'inverse de cette pente. Dans le cas des couches de ZnO, nous avons trouvé 'Eu' égale à $0.31eV$, cette valeur est proche avec celle trouvée par autres auteurs [19, 20, 21]



Fig(VI.9) : L'énergie d'Urbach du ZnO

VI.10.4) Constantes optiques (n) et (k) :

La détermination de l'indice de réfraction n et le coefficient d'extinction k de nos couches minces a été faite dans ce travail, en exploitant les mesures de spectrophotomètre de la transmittance et de la réflectance, dont on a appliqué les deux relations données précédemment: (VI.57) et (VI.58).

Les courbes de deux figures (VI.10. A et B) représentent respectivement la variation des constantes optiques n et k en fonction de l'énergie de photons. Elles montrent que l'indice de réfraction n de la couche de ZnO a une valeur moyenne de 1.8 aux faibles énergies. Cette valeur décroît pour qu'elle atteigne une valeur de 1.5 aux fortes énergies après un passage par un pic qui vaut à peu près 1.9 au voisinage de 3.2eV, ce pic représente le pic d'absorption. On peut expliquer ces résultats par la réflectivité du matériau dans la gamme de l'énergie avant 3.2eV qui diminue après qu'elle fait un pic d'absorption, en effet la transmittance dans cette dernière région est élevée. Ces résultats sont clairement confirmés dans les courbes de deux figures (VI.6) et (VI.7).

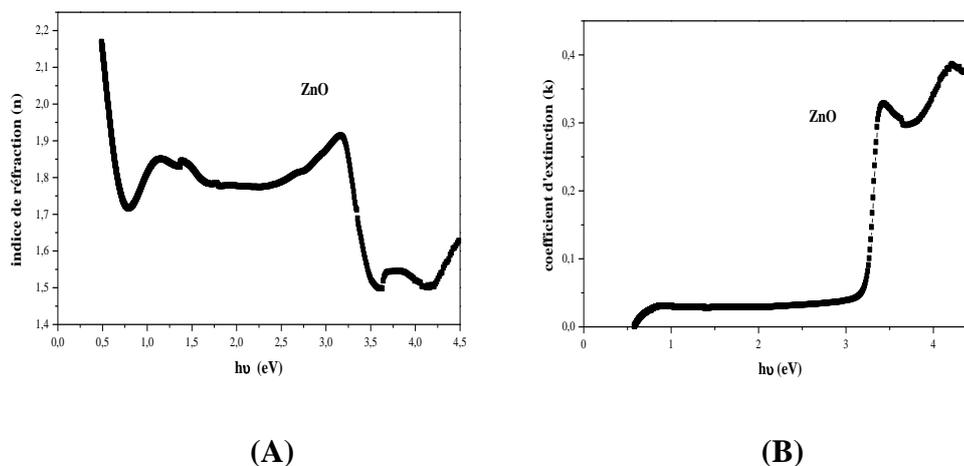


Fig (VI.10): (A): Indice de réfraction 'n', **(B):**coefficient d'extinction 'k' en fonction de l'énergie (hv)

Sur la courbe de coefficient d'extinction k , on constate du point de vue l'allure que le paramètre (k) ressemble aux variations du coefficient d'absorption, et cela est vrai car le coefficient k est proportionnel à celui de α (relation (VI.24)). L'accroissement du coefficient d'extinction k est prévisible à partir de 3.27eV, aussi que pour le coefficient d'absorption dans la courbe de la figure (VI.7). Dans la région de faible d'absorption, la valeur de coefficient d'extinction k est très réduite environ de $0.05 \cdot 10^4$ aux faibles énergies ($< 3\text{eV}$), ceci peut probablement s'expliquer par la haute transmittance de ZnO dans cette région et par sa faible absorption.

VI.11) Caractérisation optique des couches minces de CdO:

VI.11.1) Interprétation des spectres du transmittance et du réflectance des couches minces de CdO pur:

Pour les couches de CdO, la variation des spectres de transmittance et de la réflectance en fonction de la longueur d'onde donnée sur la figure (VI.12) montre l'augmentation de la transmittance d'une façon abrupte à partir de 500nm correspondante à peu près au gap optique, pour qu'elle dépasse à Paine 80%. Cette transmission s'affaiblit puis s'annule en dessous de cette longueur d'onde c'est-à-dire dans le domaine visible. Dans cette gamme les couches de CdO, qui sont de type n, sont absorbantes. Le spectre de transmittance ne présente pas des ondulations ce qui indique qu'il n'y a pas l'effet des interférences dans la couche. Le

spectre de la réflectance tracés sur la même courbe de même figure montre que la réflexion de nos couches de CdO ne dépasse pas la valeur de 15%. On peut remarquer clairement que le minimum de la transmittance correspond au maximum de la réflectance et inversement. La grandeur de l'absorption pour le film de CdO est de l'ordre de 10^5 cm^{-1} . On signale la présence d'un épaulement aux environs de 2.5eV dans la courbe de coefficient d'absorption, il correspond aux transitions directes dans la couche de CdO.

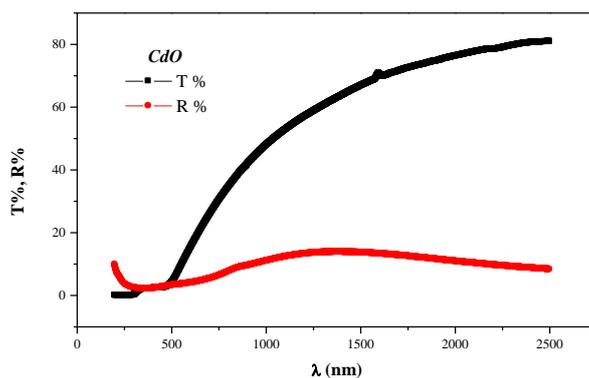


Fig. VI.11: Spectres de transmittance et de réflectance de CdO

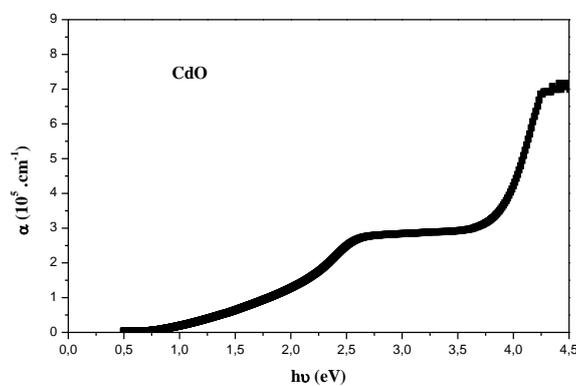


Fig. VI.12: Le coefficient d'absorption de CdO en fonction de $(h\nu)$

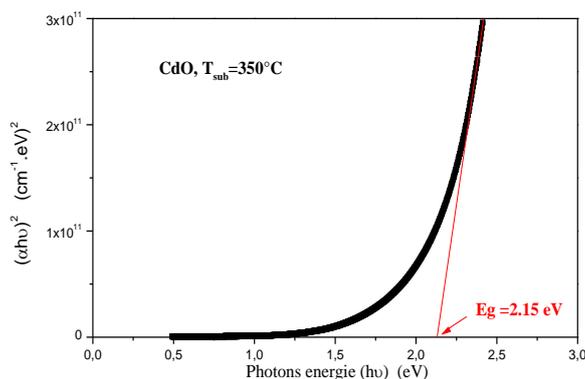


Fig. VI.13: Le gap optique de CdO

La courbe $(\alpha h\nu)^2$ de la figure (VI.14) comporte une linéarité au voisinage du seuil fondamental d'absorption, ce qui laisse suggérer que la couche mince de CdO possède un gap direct qu'on a pu le calculer par l'extrapolation de la partie linéaire de $(\alpha h\nu)^2$ suivant la formule (VI.54). Il est égal à **2.15 eV**. Il correspond bien aux transitions directes permises. Ce résultat du gap est à peu près similaire à ce qu'il a été trouvé par plusieurs auteurs tel que: [22, 23, 24, 25]

VI.11.2) Détermination de la largeur de queue de bande (l'énergie d'Urbach) de CdO

Pour caractériser le désordre dans le film de CdO, nous avons procédé à la détermination de l'énergie d'Urbach qu'on a défini précédemment comme étant la largeur des bandes des états localisés à l'intérieur de la bande interdite. Cette énergie a été évaluée à **0.268 eV** pour le CdO, On a procédé par la même méthode par l'extrapolation de la partie linéaire du spectre de $\ln(\alpha)$ avec l'axe des énergies, voir la figure (VI.14).

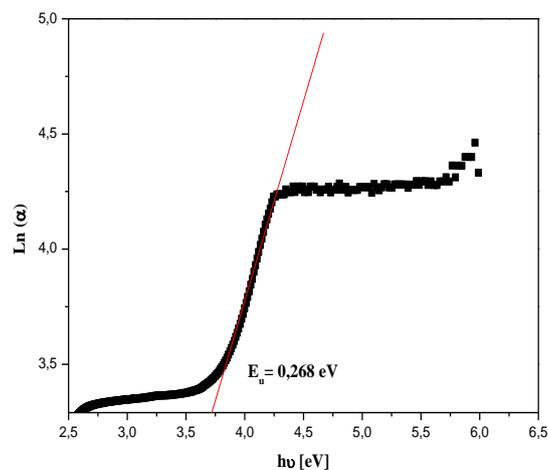


Fig (VI.14): L'énergie d'Urbach du CdO

VI.11.3) Constantes optiques (n) et (k) :

Le coefficient d'extinction k , constitue la partie imaginaire de l'indice de milieu, il détermine son pouvoir à absorber les rayonnements. Un matériau parfaitement transparent ayant un indice d'extinction nul, ce coefficient montre la transparence du matériau et son pouvoir absorbant, il reproduit les variations du coefficient d'absorption dans son allure de la figure (VI.15.A), cependant, sur la courbe on remarque l'existence d'un pic autour de 2.5eV. Il est attribué à la transition électronique autour du gap. L'indice de réfraction ' n ' d'un matériau, constitue la partie réelle de l'indice de milieu, son allure dans la figure (VI.15.B) ressemble à l'allure de la réflectivité dans toute la gamme de l'énergie. L'indice de réfraction varie entre deux valeurs $n_{\max} = 2.2$ et $n_{\min} = 1.3$.

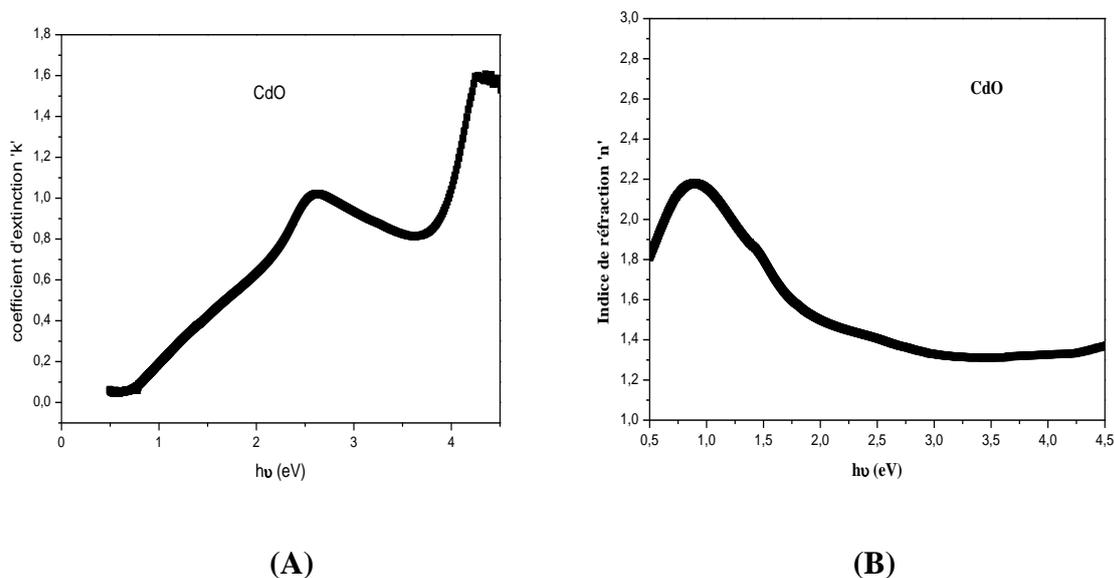


Fig (VI.15): (A): coefficient d'extinction 'k', (B): Indice de réfraction 'n', en fonction de l'énergie ($h\nu$)

VI.12) Caractérisation optique des couches minces de composites $(ZnO)_x(CdO)_{(1-x)}$

VI.12.1) Interprétation des spectres de transmittance et du réflectance des couches de composites:

L'évolution des spectres de transmittance des couches minces $(ZnO)_x(CdO)_{(1-x)}$ dont la stœchiométrie ($x = 0.9; 0.8; 0.7; 0.6$) tracée sur les courbes de la figure (VI.16-A), est très proche à celui de la couche de ZnO pure. Ces courbes ont la même forme que celle de ZnO pur, ça est bien illustré dans l'allure où la longueur d'onde est inférieure de 500nm.

La transmittance de ces couches augmente de façon abrupte, et elle atteint jusqu'à 85% dans le proche infrarouge, et dans le visible elle se varie entre 60% et 80% à peu près lorsque x varie entre 0.6 jusqu'à 0.9. Il n'y a pas des ondulations en raison d'une absence d'interférences sur les spectres. Alors ces films représentent une bonne transmittance, ils sont considérés comme des matériaux ayant un gap optique direct. Cependant l'évolution de la transmittance des couches de composites dont la stœchiométrie ($x = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$) tracée sur les courbes de la figure (VI.16-B), est de la même forme que celle de CdO pur dans la gamme des longueurs d'ondes de l'infrarouge (IR) avec des valeurs un peu supérieur que de CdO. Au dessous de 500nm, la transmittance de ces couches n'est plus négligeable elle

prend à peu près l'allure de ZnO pur, elle se varie de 40% jusqu'à 65% à peu près lorsque la stoechiométrie x se varie entre 0.1 et 0.5 c'est la gamme de visible que ces couches là leur transmittance se varie comme dans celle des couches de ZnO pur, la transmittance ici augmente avec l'augmentation de volume de ZnO dans le solution, puis elle s'affaiblit jusqu'à qu'elle s'annule au dessous de 300 nm (la région de UV), tout les photons ayant une longueur d'onde inférieure à 300 nm, alors ayant une énergie supérieure au gap, sont absorbés au lieu d'être transmis. Au dessus de 500nm la transmittance augmente jusqu'à qu'elle s'aplatit un peu et atteint 85%. Ces résultats ont été donnés aussi par A. Senol Aybek [26].

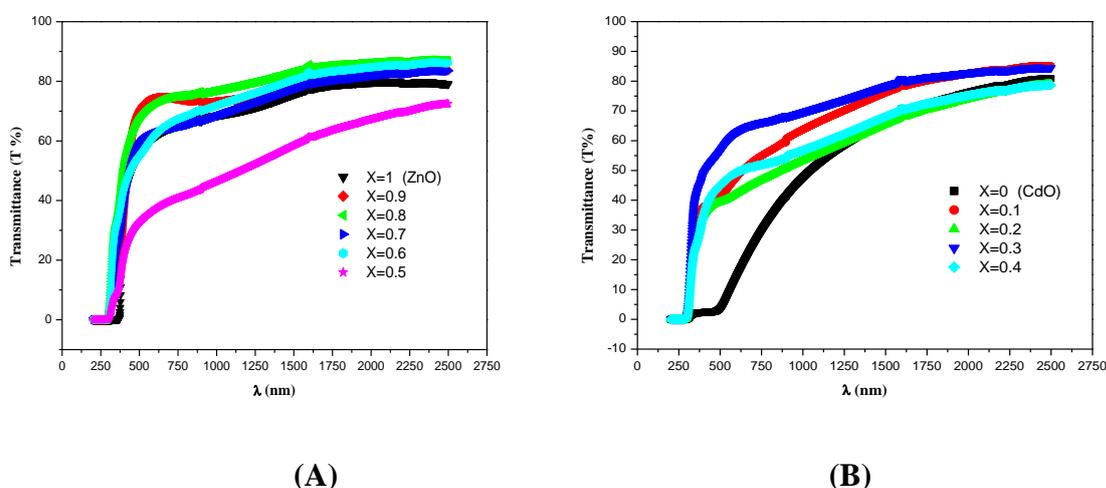


Fig (VI.16): Spectre de transmittance des couches des composites $(ZnO)_x(CdO)_{(1-x)}$ ($x=0$ à 1)

Dans les courbes des figures (VI.17, A et B) qui représentent la réflexion des couches de composites $(ZnO)_x(CdO)_{(1-x)}$ ($x=0$ à 1), on observe clairement l'absence des ondulations ce qui confirme l'absence des franges d'interférences. La réflectivité atteint à peu près 25% dans le visible (entre 300nm à 800nm) et dépasse un peu 60% dans l'UV (<300nm). Le maximum de la réflectance correspond au minimum de la transmittance dans la figure précédente (figure (VI.16. A et B)) et inversement. Il y a un pic étroit et moins intense trouvé dans le spectre de réflectivité de ZnO pur autour de 375 nm, il se décale vers les grandes longueurs d'ondes jusqu'à disparaître dans le spectre de réflectance de CdO pur, ce pic peut être nous donner une idée sur la longueur d'onde correspondante du seuil d'absorption du nos matériaux composites.

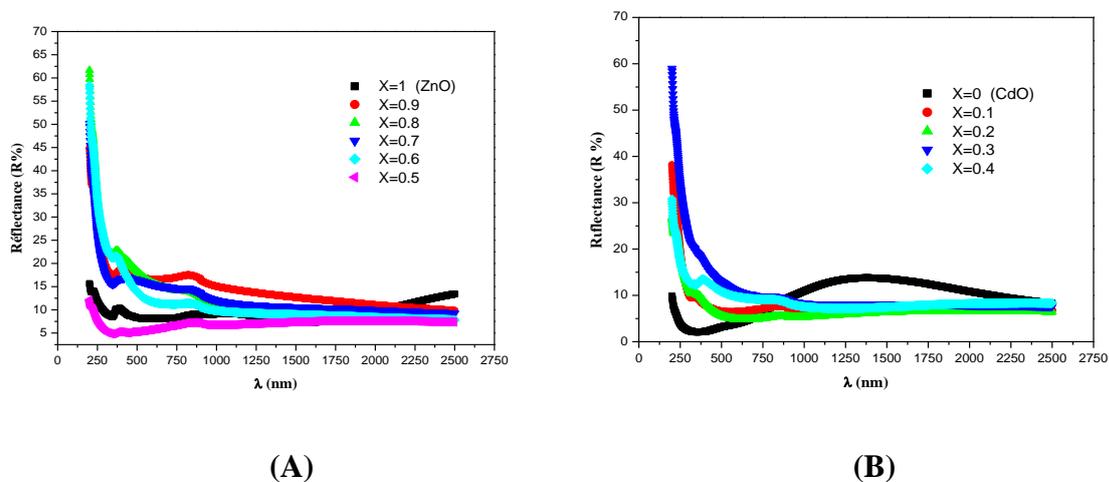


Fig. (VI.17): Spectre de réflectivité des couches des composites $(\text{ZnO})_x(\text{CdO})_{(1-x)}$ ($x= 0$ à 1)

VI.12.2) Coefficient d'absorption et gap optique du composite $(\text{ZnO})_x(\text{CdO})_{(1-x)}$

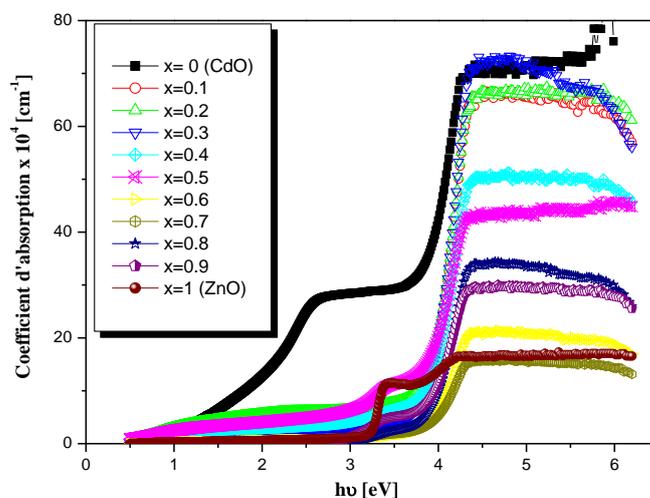


Fig. (VI.18): Spectre d'absorption des couches minces des composites de $(\text{ZnO})_x(\text{CdO})_{(1-x)}$

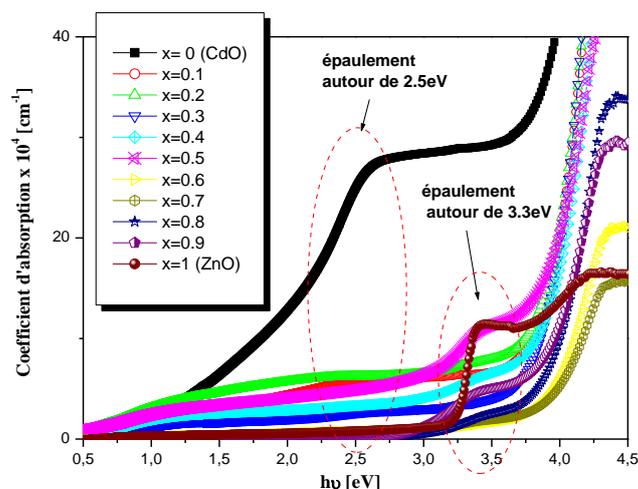
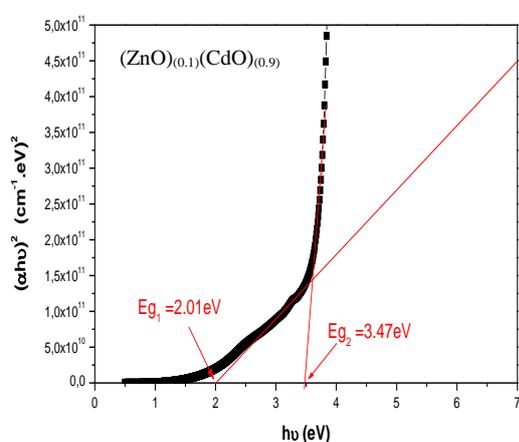


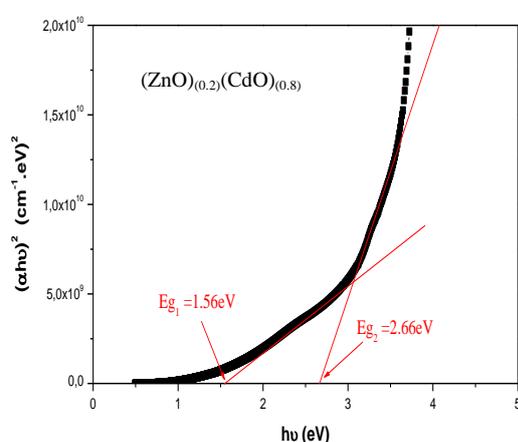
Fig. VI.19: Une zoom de deux zones sur le spectre d'absorption des couches minces des composites de $(\text{ZnO})_x(\text{CdO})_{(1-x)}$

Dans les matériaux semi conducteurs, l'absorption est dominée par les transitions directes qui sont plus probables que les transitions indirectes. Ces dernières font intervenir l'électron, le photon et le phonon pour conserver une quantité de mouvement. L'allure de spectre d'absorption de l'ensemble des composites $(\text{ZnO})_x(\text{CdO})_{(1-x)}$ tracée sur la figure (VI.18) présente une allure typique des couches minces de semi-conducteurs. On relève trois régions distinctes: la première correspond aux faibles énergies où l'absorption des couches est résiduelle, l'allure augmente d'une façon abrupte avec l'apparition d'un épaulement qui se situe à l'énergie de 2.5eV, qui est due aux transitions directes dans la couche de CdO et un autre se situe environs à l'énergie de 3.3eV dans le spectre d'absorption de ZnO en état pure. La variation du spectre d'absorption des couches de composites se caractérise aussi par deux épaulements. Le premier épaulement se situe au voisinage de 2.5eV, il se décale vers les longueurs d'ondes basses. Le deuxième épaulement se situe au voisinage de 3.3eV, il se décale vers les longueurs d'ondes élevées (voir la partie zoomée sur les courbes de la figure (VI.19)). Une deuxième région où on peut remarquer clairement une croissance quadratique; une troisième région aux énergies élevées où une grande quantité de l'intensité lumineuse est absorbée, les ordres de grandeurs maximales de l'absorption de nos couches dans cette région varient approximativement entre 1.10^5 cm^{-1} et 8.10^5 cm^{-1} lorsque la stœchiométrie x varie de 0 à 1, c'est-à-dire l'absorption de nos composites se varie entre celle de ZnO et celle de CdO. En effet l'ajout de CdO dans la solution est accompagné d'une augmentation dans la valeur de

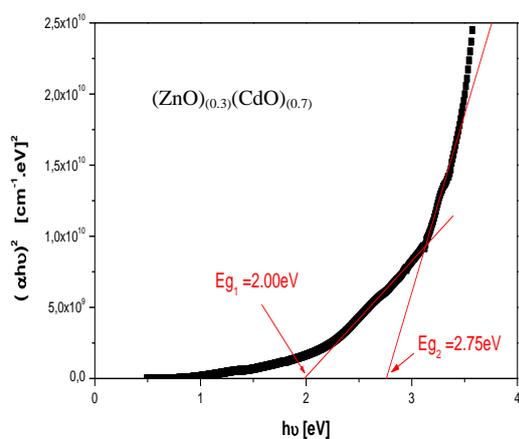
coefficients d'absorption de nos composites et d'un décalage dans le seuil d'absorption qu'on peut l'expliquer par la modification dans la structure cristalline des deux composants: ZnO et CdO à l'état pur. Finalement on peut conclure que l'absorption des couches des composites s'améliorent par l'ajout de CdO pur dans la solution, on rappelle que le CdO est le composant le plus absorbant par rapport le ZnO. Toutes les couches de ces composites sont transparentes avec une transparence qui atteint les 85 % dans le domaine du visible. Ce résultat important favorise leur application en tant que fenêtre optique dans les cellules solaires en couches minces. La longueur d'onde correspondante à la limite de l'absorption fondamentale varie entre 335nm et 700 nm.



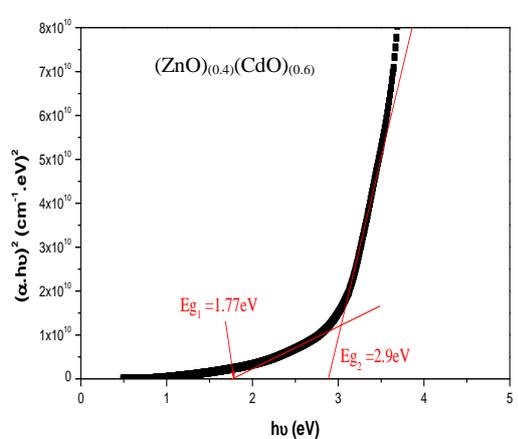
(a)



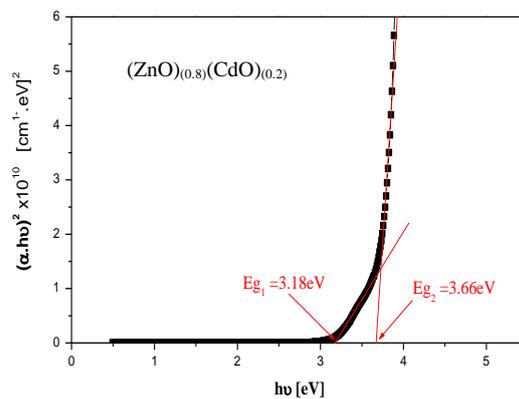
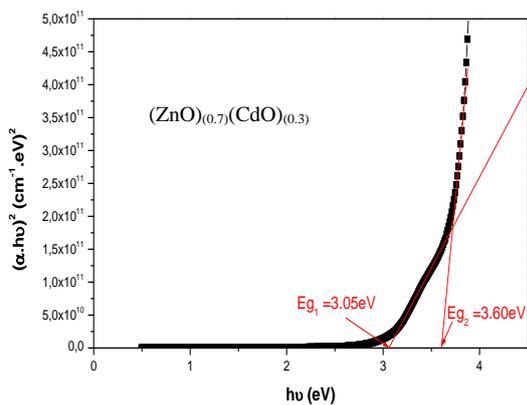
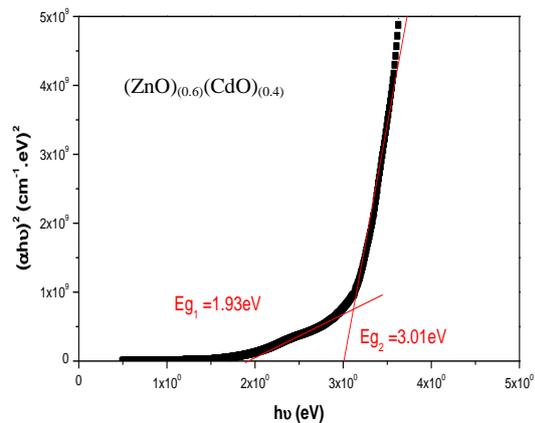
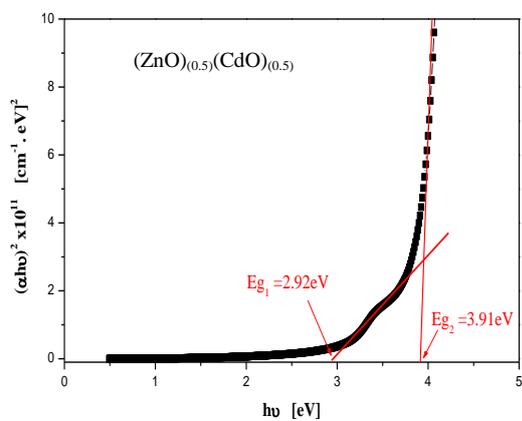
(b)



(c)

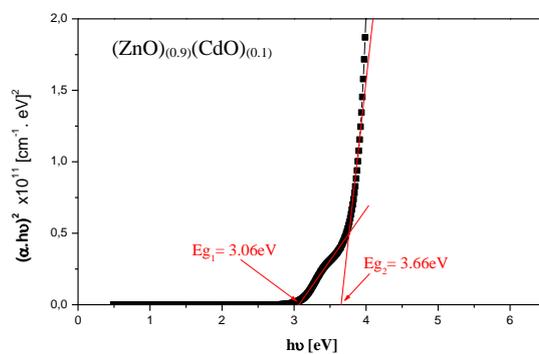


(d)



(g)

(h)



(i)

Fig. VI.20 (de (a) à (i)): Les gaps optique des composites $(\text{ZnO})_x(\text{CdO})_{(1-x)}$ ($x = 0.1$ à 0.9)

Les figures (VI.20) de (a) à (i) représentent l'intersection des droites $(ahv)^2$ avec l'abscisse des énergies qui nous permet de déterminer les gaps optique des composites $(\text{ZnO})_x(\text{CdO})_{(1-x)}$ ($x = 0.1$ à 0.9). Les courbes représentent deux droites coupant l'axe de l'énergie (en eV) en deux points différents ce qui confirme l'existence de deux gaps pour chaque composite. La valeur de premier gap est proche à celle du CdO pur qui vaut 2.15eV et la valeur de deuxième gap est proche à celui de ZnO pur qui vaut à 3.27eV, exceptionnellement pour les trois composites $(\text{ZnO})_{(0.7)}(\text{CdO})_{(0.3)}$, $(\text{ZnO})_{(0.8)}(\text{CdO})_{(0.2)}$, et $(\text{ZnO})_{(0.9)}(\text{CdO})_{(0.1)}$ on suggère qu'ils possèdent une bande interdite (3.60 et 3.66 eV) plus large que celle de ZnO pur (3.27 eV). Ceci peut être attribué au confinement quantique qui est du à l'effet de taille de nanocristalline (taille de grain variant entre 11.8 et 31.9.nm) de ZnO dans ces films minces, rappelant que ces trois composites possèdent une concentration en ZnO plus importante que le CdO. Pour Les autres compositions, c'est comme Il y a une modulation dans les valeurs du gap optique par l'ajout de l'un des deux matériaux. L'existence de deux gaps optique dans un matériau composite a été trouvée par H. TABET [16] par les calculs théoriques utilisant les modèles des milieux effectifs à partir des données des composés purs.

On peut attribuer le changement ou bien la variation dans la largeur de bande interdite (gap optique) à deux effets: l'effet de la taille des particules et la modification de la structure électronique. En effet, nos composites sont constitués par deux particules différentes et de tailles différentes; le composant CdO ajouté est de taille plus grande que le premier composant qui est le ZnO (voir figure (V.30) dans le chapitre précédent), rappelant ici que le rayon de Cd^{+2} est importante par rapport à celui de Zn^{+2} , pour introduire une contrainte mécanique locale où la compression de la maille provoque la modification dans la structure électronique qui causera la redistribution des électrons et particulièrement influe sur l'extrema de la bande de conduction ce qui conduit à la modification de l'écart de bande optique. Cette constatation a été confirmée précédemment dans l'étude structurale du chapitre précédent de ce travail où on a remarqué la modification dans les paramètres des deux mailles et aussi la taille de leurs grains par la variation du volume de composant ajouté. Cette constatation a été aussi prouvée par J.C Slater [27] qui a proposé un modèle théorique qui exprime la variation du gap optique en fonction de la taille des grains.

VI.12.3) Indice de réfraction et coefficient d'extinction de composites $(ZnO)_x(CdO)_{(1-x)}$

En exploitant les mesures de la transmittance et de la réflectivité ainsi le coefficient d'absorption déjà établis auparavant, notamment en appliquant les relations (VI-57) (VI-58), l'indice de réfraction (n) aussi bien que le coefficient d'extinction (k) sont déterminés et présentés sur les figures (VI.21, VI.22). Les pics dans le spectre de l'indice de réfraction de la figure (VI.21) correspondent aux gaps optiques de ces matériaux composites, ils se décalent par rapport l'axe des énergies. D'après de même figure l'indice de réfraction aux basses énergies se varie entre 2.47 et 2.84 selon la stœchiométrie x , ce qui confirme que nos échantillons sont absorbants dans la partie *visible-UV* [28]. Cependant dans l'intervalle des énergies élevées, les valeurs de l'indice de réfraction augmentent avec l'ajout de CdO dans la solution.

Le spectre de coefficient d'extinction ' k ' des composites $(ZnO)_x(CdO)_{(1-x)}$ ($x = 0$ à 1) suit la même allure que celui de coefficient d'absorption, les valeurs de coefficient d'extinction des composites croissent en fonction de l'énergie et avec l'ajout de CdO. Dans la région juste avant l'absorption (avant 2.5eV), le coefficient d'extinction est voisin de zéro mais n'est pas nul. Cela a été expliqué par H.TABET [16] par l'effet de phénomène de diffusion crée par les nanoparticules et les joints des grains se situant à la surface des couches et la rendant rugueuse, une partie de la lumière est piégée par ces nanoparticules dans la couche mince au lieu de traverser celle-ci et de contribuer à la transmission totale ainsi les joints des grains sont des barrières de potentiel dans le matériau ralentissant le passage des électrons.

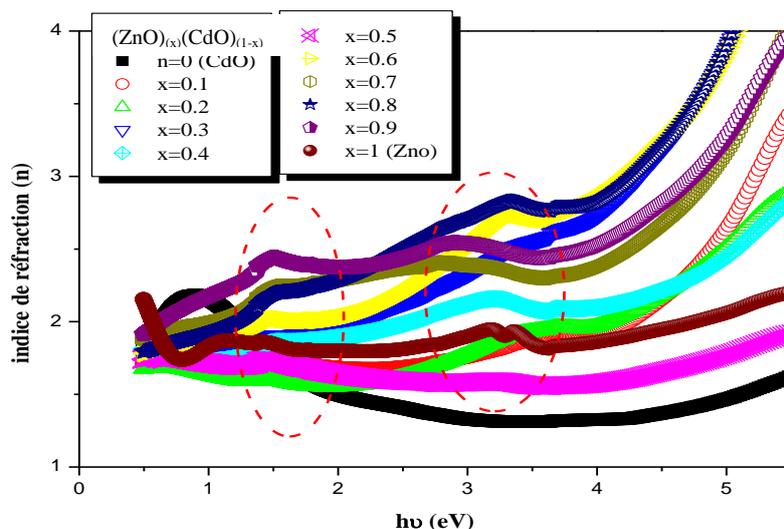


Fig. VI.21 : Indice de réfraction (n) des couches minces des composites $(\text{ZnO})_x(\text{CdO})_{(1-x)}$ ($x = 0$ à 1)

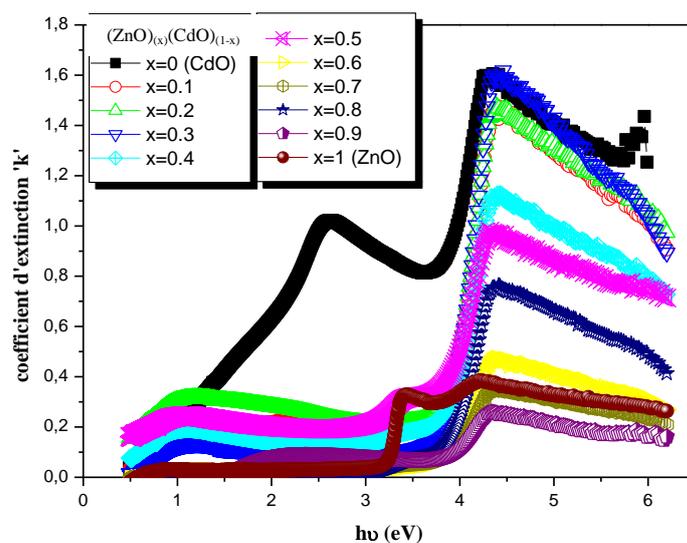


Fig. VI.22: coefficient d'extinction (k) des couches minces des composites $(\text{ZnO})_x(\text{CdO})_{(1-x)}$ ($x = 0$ à 1)

VI.13) Caractérisation optique des couches minces de Bi_2S_3 non dopées

VI.13.1) Les spectres de transmittance et de réflectance:

L'expression de la transmittance optique a été donnée dans la première partie de ce chapitre (équation IV.58), dans cette expression on tient compte de l'effet des réflexions

successives sur les interfaces air-couche, couche-substrat et substrat-air. Ces réflexions sont à l'origine des ondulations observées sur les spectres de transmission des matériaux. Cependant le spectre de transmission optique de la figure (VI.23) qui concerne le matériau pur de Bi_2S_3 , ne présentent pas des ondulations dans la région du visible, ce qui nous permet de négliger l'effet des interférences. Dans ce spectre, on peut distinguer trois régions qui sont :

- Une région de faible transmission: elle se situe dans le domaine visible qui varie entre 200nm et 790nm, cette région est caractérisée par une forte absorption.
- Une région de forte transmission couvrant une gamme de longueurs d'ondes situant entre 790nm et 1720nm. Cette région présente un seuil de transmission autour de $\lambda=790$ nm dans le quel la valeur de la transmission passe de 14% à peine plus que 44%. On peut assimiler la raison de la forte transmission de Bi_2S_3 à la non compacité du matériau et peut être aussi de l'absence de matériau dans des certains endroits dans le film, la non disponibilité des appareils d'analyse de la morphologie de la surface de la couche, tel que l'AFM et MEB, nous empêche de confirmer cette constatation.
- Une région de transmission décroissante: à partir de 1800 nm en allant de longueurs d'ondes élevées vers celles basses, la transmission du film commence à diminuer ce qui représente une perte de transparence de matériau Bi_2S_3 .

La mesure de la réflectance des couches de Bi_2S_3 recueillie par le spectrophotomètre est tracée sur la même courbe (fig. VI.23). Le spectre de réflexion de cette couche montre une assez large bande dans la gamme du proche infrarouge entre 1476nm et 1826nm présentant un minimum autour de la longueur d'onde de 1615nm et un pic dans la gamme de visible à 274.8nm.

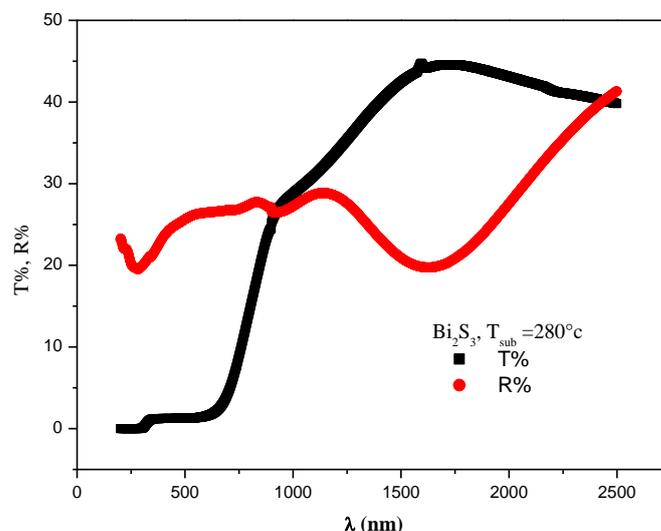


Fig. VI.23. Spectre de transmittance et de réflectance des couches minces de Bi_2S_3

VI.13.2) Coefficient d'absorption et gap optique du Bi_2S_3 à l'état pur:

L'acquisition des données de spectres de la transmittance et de la réflectance permet de remonter au spectre d'absorption. La variation du coefficient d'absorption des couches minces de Bi_2S_3 est de forme exponentielle dans la région de l'absorption fondamentale, constituant la queue d'absorption d'Urbach. Plusieurs théories ont été proposées pour expliquer la forme de variation du coefficient d'absorption dont la théorie de *Toyosawa* [29] est la plus connue, qui attribue cette variation exponentielle à l'interaction de l'exciton avec les vibrations de réseau. Autre théorie justifie ce comportement par l'interaction exciton-champ interne : c'est la théorie de *Redfield* [30].

La variation du coefficient d'absorption, en fonction de la longueur d'onde ou en fonction de l'énergie des photons, nous donne d'une part la nature de transition électronique et d'autre part le gap optique du matériau. Les valeurs de coefficient d'absorption sont estimées, elles sont d'ordre de 10^4 cm^{-1} . Ces valeurs élevées sont assignées de la nature surfacique du film (uniformité, épaisseur, rugosité,...).

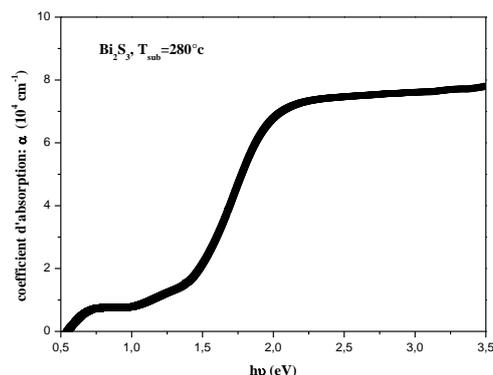


Fig. VI.24: Spectre d'absorption des couches minces de Bi_2S_3 pur

Le front d'absorption fondamental des semi-conducteurs correspond au seuil de transition des charges entre le haut de la bande de valence et le bas de la bande de conduction.

L'absorption est faible pour les photons ayant une énergie plus faible que celle de la bande interdite et croît d'une manière significative pour les énergies supérieures.

Trois régions distinctes peuvent être observées sur le spectre d'absorption :

- Dans le domaine de transparence correspondant aux faibles énergies, le spectre présente une absorption résiduelle de l'ordre de $0,5 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$. Ceci est dû à la diffusion de la lumière par les défauts géométriques (rugosité, les joints de grains) sur la surface du film [31, 16, 32, 33, 34].
- La deuxième région ou la région du gap fondamental où apparaît un front d'absorption au voisinage de 1,5 eV. Cette deuxième région est due par un désordre topologique [18].
- Une forte absorption apparaît aux énergies supérieures à E_g , dont le coefficient d'absorption atteint une valeur $8 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$.

La théorie d'absorption inter bande montre que près du seuil, le coefficient d'absorption peut être exprimé par la relation (VI.54). Par le tracé des courbes de variation de $(\alpha h\nu)^n$ en fonction de l'énergie du photon, nous avons testés toutes les différentes transitions, alors nous avons trouvés que la plus adéquate est la transition directe permise où $n = 2$. La courbe est donnée dans la figure suivante (Fig.VI.25).

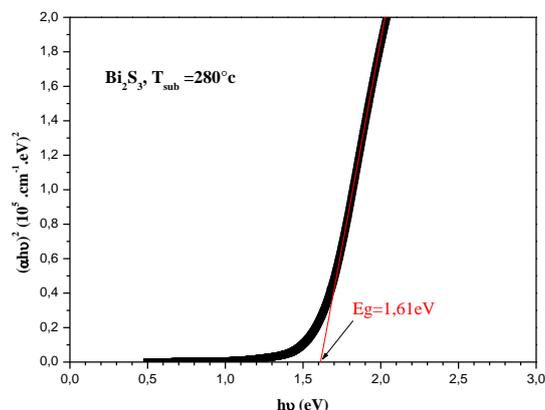
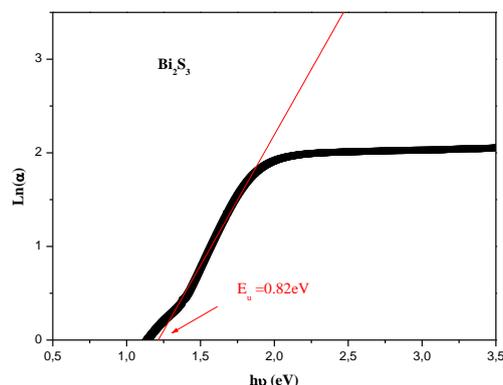


Fig. VI.25 : Le gap optique de Bi_2S_3 en couches minces

Cette courbe $(\alpha h\nu)^2$ présente une linéarité évidente au voisinage du seuil ce qui laisse suggérer que la couche mince Bi_2S_3 préparée par la technique Spray Pyrolysis possède un gap direct. Ainsi le gap optique direct est calculé par l'extrapolation de la partie linéaire de cette même courbe en respectant la formule (VI.54). Nous avons évalués le gap optique de la couche mince Bi_2S_3 à une valeur de **1,61eV**, ce résultat est en bon accord avec la valeur trouvée dans la littérature [35, 36, 37].

VI.13.3) L'énergie d'Urbach:

La largeur des bandes des états localisés à l'intérieur de la bande interdite qui représente le désordre dans le matériau encore exprimée par une énergie dite d'Urbach est évaluée de l'ordre de 0.82eV, cette valeur est comparable aussi avec celles trouvées par plusieurs auteurs [38, 39]. On peut conclure que le désordre est important dans le matériau Bi_2S_3 en couches minces.



Fig(VI.26): L'énergie d'Urbach de Bi_2S_3

VI.13.4 Constantes optiques (n) et (k):

En puisant toujours dans les résultats déjà établis auparavant, notamment en mettant en œuvre les relations (VI-58) (VI-57), le coefficient d'extinction (k) aussi bien que l'indice de réfraction (n) se laissent déterminer sans aucune difficulté. Cependant, la dernière opération n'est rendue possible qu'au prix d'une approximation classique utilisée sur la relation (IV-57) malgré sa validité exclusive pour une couche épaisse, elle est toutefois mise en application même pour une couche mince. La figure (VI.27) montre la variation de ces paramètres. On constate que du point de vue allure, le premier paramètre (k) reproduit les variations du coefficient d'absorption. Quant au deuxième (n), il présente une grande ressemblance avec la réflectivité.

Le coefficient d'extinction (k) augmente en fonction de l'énergie jusqu'à qu'il atteigne une valeur maximale de 0.33 à 2eV. Après les faibles énergies, ce matériau devient plus absorbant dont le coefficient d'absorption dans la courbe précédente (fig. VI.24) atteint à peu près 8.10^4 cm^{-1} . Pour l'indice (n), son allure présente des oscillations dans l'intervalle [0.5eV- 1.5eV], après cet intervalle, il varie pratiquement d'une façon constante. Au niveau de l'énergie de 0.5eV, la valeur de (n) atteint un maximum de l'ordre de 4.5, peut être due à la qualité de la couche, sa rugosité et uniformité, ou bien elle provient du substrat en verre.

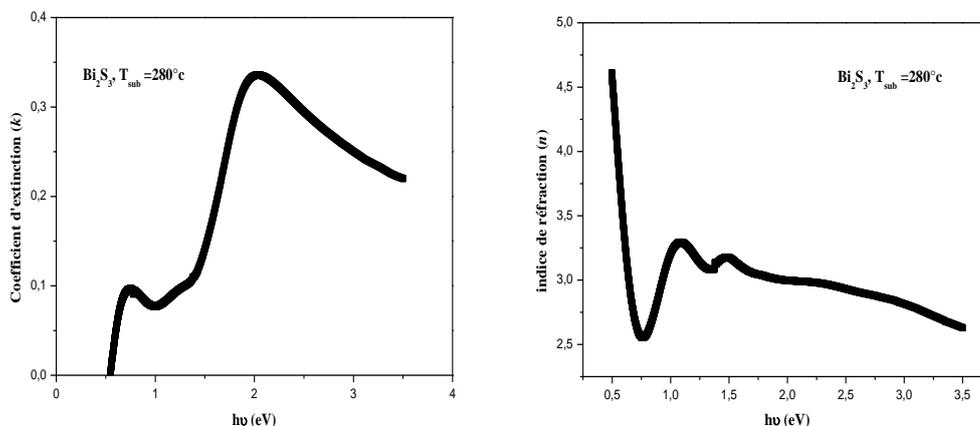


Fig. (VI.27): le coefficient d'extinction (k), l'indice de réfraction (n) de Bi_2S_3

VI.14) Caractérisation optique des couches minces ZnS à l'état pur:

VI.14.1) Les spectres de transmittance et de réflectance du ZnS:

Les propriétés optiques des films ZnS dans l'UV et le visible ont été étudiées par la spectroscopie *UV/visible*. Les spectres types de transmission et de réflexion de ces échantillons sont présentés dans la Fig.VI.28. L'allure générale des spectres est semblable, on peut distinguer deux régions de transmission selon la longueur d'onde :

- Une région aux faibles longueurs d'onde caractérisée par une forte absorption alors une faible transmission du rayonnement lumineux par la couche, elle correspond à l'absorption fondamentale ($\lambda < 350$ nm), elle est due à la transition électronique inter bande.
- Une région de forte transparence située entre 350 et 900 nm (la région de visible) avec une transmittance élevée atteint à peu près 80%. C'est la région la plus importante pour la conversion photon/électron au sein des couches absorbantes dans des cellules solaires. On note aussi une absence totale des franges d'interférence dans la région de grandes longueurs d'onde. Ces derniers sont dus aux réflexions multiples aux niveaux des interfaces film/substrat et film/air. L'absence de ces franges d'interférences dans nos échantillons peut être due à la rugosité de la surface libre de nos échantillons, en présence de rugosité en surface, la lumière sera diffusé au lieu qu'elle y soit réfléchi.

La courbe de la réflectance de ce même matériau présente une allure pratiquement lisse et faible dans les grandes longueurs d'ondes avec une petite élévation qui n'atteint pas 20%

autour de 200nm. On peut conclure que le ZnS en couches minces fabriqué par la technique spray pyrolysis est caractérisé par une bonne transmission de la lumière dans le visible et le proche infrarouge.

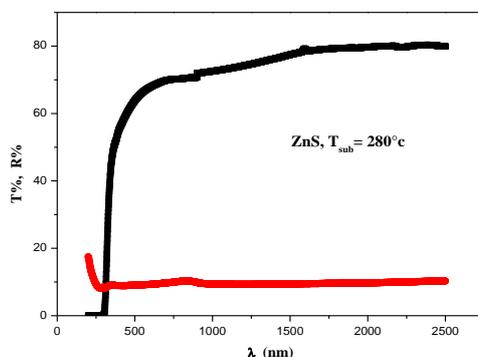


Fig. (VI.28): Spectres de transmittance et de réflectance des couches de ZnS

VI.14.2) Le coefficient d'absorption:

Dans la courbe de coefficient d'absorption représentée dans la figure (VI.29) en fonction de l'énergie des photons, on peut distinguer trois régions, dont la première se situe dans les faibles énergies, soit la région d'absorption de porteurs libres et phonons est résiduelle de l'ordre de $0,6 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$ jusqu'à l'énergie des photons de 3,7eV. dans cette région la courbe du coefficient d'absorption est monotone (pas d'un épaulement ni un pic) et caractérisé par une légère croissance en continue jusqu'à 3,7eV. Une deuxième région caractérisée par une croissance quadratique et importante continue jusqu'au le maximum, c'est la région du gap fondamental où apparaît un front d'absorption au voisinage de 3,7 eV, cette région est exploitée pour la détermination du gap. Une troisième région où une absorption forte apparaît aux énergies supérieures à E_g . C'est là où une grande quantité de l'intensité lumineuse est absorbée. Le coefficient d'absorption dans cette région, atteint des valeurs de l'ordre de $1,5 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$.

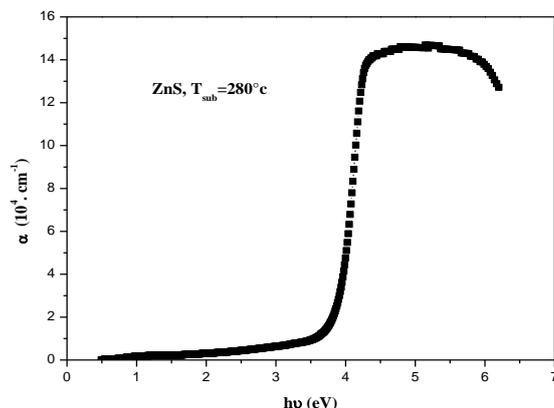


Fig. (VI.29) : l'évolution du coefficient d'absorption des couches minces de ZnS en fonction de l'énergie des photons ($h\nu$)

VI.14.3) Le gap optique et l'énergie d'urbach:

Comme il a été mentionné dans le chapitre précédent, le ZnS est un semi-conducteur à gap direct, on peut déduire ça facilement à partir du profil de la décroissance de coefficient d'absorption ou bien encore de la transmittance dans la région de forte absorption, La présence d'une pente unique et abrupte dans ces courbes suggère que les films de ZnS obtenus sont des semi-conducteurs à gap direct, pour confirmer cette résultat, on procède à l'extrapolation de la partie linéaire de la courbe $(\alpha h\nu)^{1/2} = f(h\nu)$. Cette courbe a été représentée sur la figure (VI.30), on suggère que les films synthétisés possèdent une large bande interdite de l'ordre de **3.7eV**. Cette valeur est similaire avec celle trouvée par plusieurs auteurs tels que: Fei Long et al (3.76eV) [40], Q. Xiong et al (3.68eV) [41].

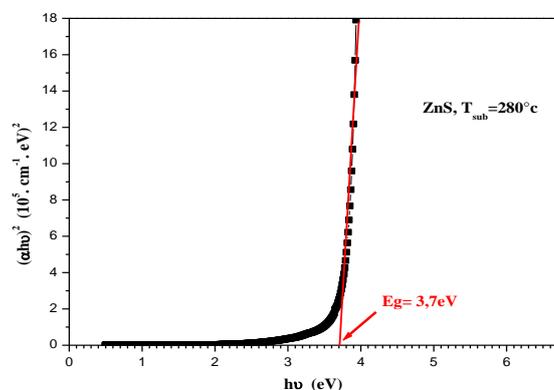


Fig. (VI.30): Le gap optique des couches minces de ZnS.

Le désordre dans le film de ZnS est estimé de **0.275eV**, voir la courbe de la figure (VI.31).

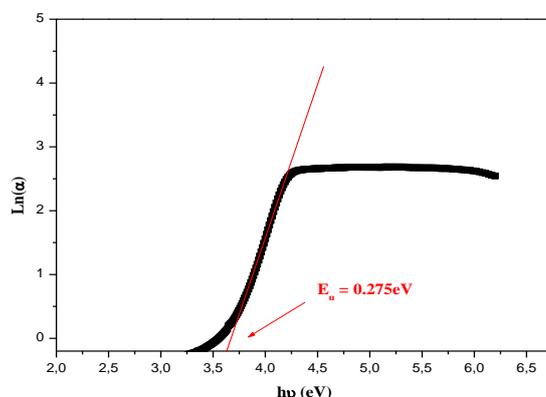


Fig. (VI.31) : Le désordre dans le film de ZnS.

VI.14.4) Constantes optiques: (n) et (k):

Les deux courbes de la figure (VI. 32) représentent le coefficient d'extinction (k) et l'indice de réfraction (n) de ZnS en couches minces. L'indice de réfraction se varie de 1.59 à 0.5eV jusqu'à 2,42 à 6.2eV. Cet indice s'étale un peu dans la gamme de l'énergie basse des photons c'est à dire dans les longueurs d'onde élevées autrement avec la transparence du matériau, ce qui rend les films de ZnS proche de l'idéal comme couche antireflet.

Le comportement spectral du coefficient d'extinction montre un maximum de l'ordre de 0.32 localisé à l'énergie 4.32eV. Il reproduit les variations du coefficient d'absorption dans son allure. Le pic raide qui se figure dans le spectre du coefficient d'extinction, présente le bord d'absorption.

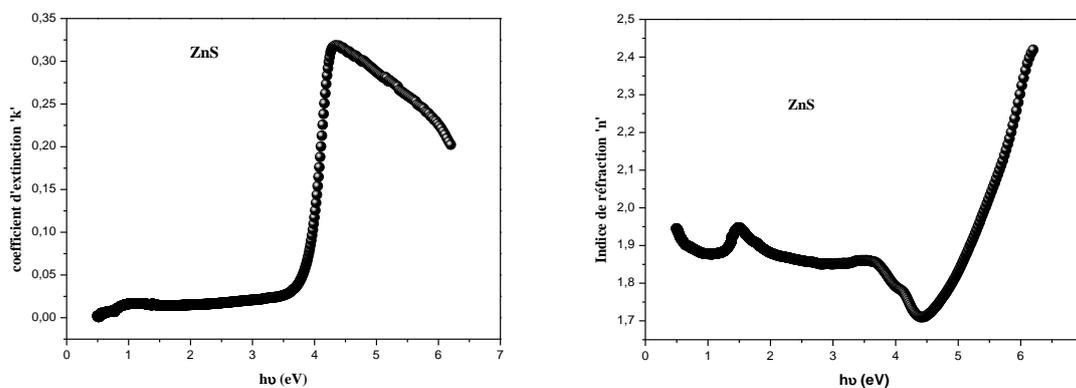


Fig. (VI.32): le coefficient d'extinction (k), l'indice de réfraction (n) de ZnS

VI.15) Caractérisation optique des composites $(Bi_2S_3)_x(ZnS)_{(1-x)}$

Il est évident que la couleur des couches de composites dépend fortement de leurs compositions. Avec un contenu en Bi_2S_3 plus élevé dans le composite $(Bi_2S_3)_x(ZnS)_{(1-x)}$, sa couleur se renforce progressivement, ce qui implique que les propriétés optiques intrinsèques ont changé.

La figure (VI.33) présente la variation de la transmittance en fonction de la longueur d'onde pour les échantillons préparés à différentes stœchiométries x allant de 0 à 1 avec un pas de 0.1. On note que ces échantillons possèdent une meilleure transparence optique. Le maximum de transmission des échantillons qui atteint 45% pour le Bi_2S_3 pur évolue jusqu'à qu'il dépasse un peu 80%. Cette dernière valeur est le maximum de transmission de ZnS pur dans la gamme de longueur d'onde comprise entre 800 nm et 2500 nm. Cette gamme de longueur d'onde est importante pour la conversion photon/électron au sein des couches absorbantes des cellules solaires. De la même façon et aussi pour toutes la gamme des longueurs d'onde étudiée, les valeurs de la transmittance de ces composites augmentent de celle de Bi_2S_3 à celle de ZnS lorsque la stœchiométrie x diminue de 1 à 0, c'est-à-dire par l'ajout de ZnS dans la solution. Alors on peut conclure que la transparence de ces composites s'améliore avec l'ajout de ZnS . D'autre part, nous notons l'absence des franges d'interférence dans la région de grande longueur d'onde qui sont dues aux réflexions multiples aux niveaux des interfaces. Il faut rappeler que ces franges n'apparaissent que lorsque l'interface film/air est parfaitement lisse, de ce fait leurs l'absence dans nos films indique que ces derniers ont un aspect rigoureux.

L'allure de la transmittance de chaque composite $(Bi_2S_3)_x(ZnS)_{(1-x)}$ ($x= 0$ à 1), montre deux courbures. Il y a un changement du sens et la forme dans la gamme des longueurs d'ondes du visible (entre 300nm et 900nm à peu près). Les deux courbures décalent vers les basses longueurs d'ondes lorsque le volume de ZnS augmente dans la solution. Elles s'aplatissent à peu près dans la gamme des longueurs d'onde de l'infra rouge. On pense qu'il existe deux transitions inter bandes pour chaque composite situant dans le spectre du visible. Les deux transitions concernent les deux composants (Bi_2S_3 et ZnS) qui composent nos composites. Par conséquent, il existe deux gaps optique pour chaque composite.

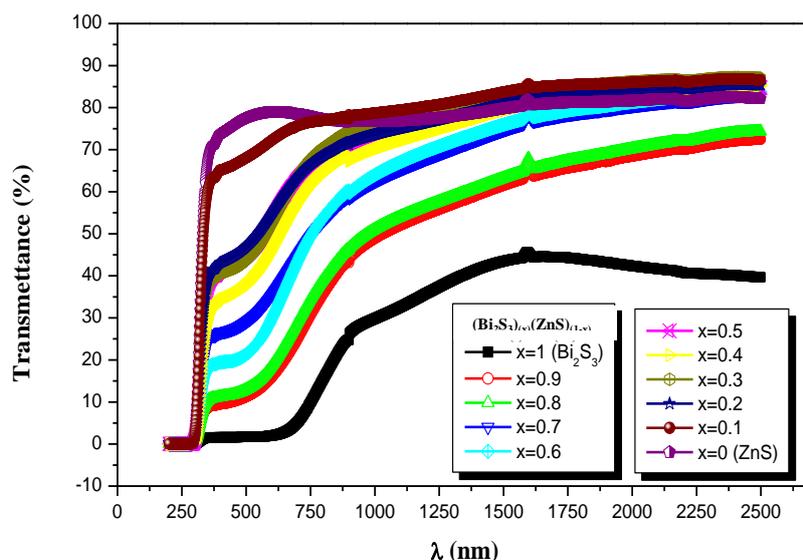


Fig. (VI.33): Spectre de la transmittance des composites $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_x(\text{ZnS})_{(1-x)}$ ($x=$ de 0 à 1)

Le spectre de la réflectance des composites $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_x(\text{ZnS})_{(1-x)}$ est tracé sur la figure (VI.34). Il montre l'augmentation de la réflectivité des couches dans toute la gamme des longueurs d'ondes étudiée lorsque le volume de ZnS croît dans la solution. En outre, on peut remarquer l'existence d'une bande assez large et d'un pic assez étroit similaires à ceux trouvés dans le spectre de réflectance de Bi_2S_3 pur dans la gamme des longueurs d'onde basses. Ils sont indiqués par deux zones (A) et (B). La première (la zone (A)) située avant 500nm et la deuxième située autour de 800nm (la zone (B)) sur la figure (VI.34). Le pic se décale vers les basses longueurs d'ondes lorsque le volume de ZnS augmente dans la solution jusqu'à qu'il disparu pour $x = 0$ et $x = 0,1$.

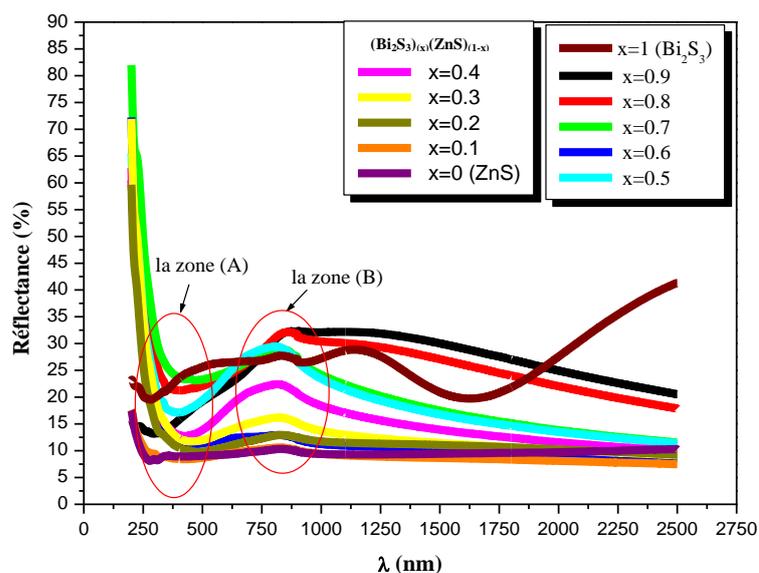


Fig. (VI.34): Spectre du réflectance des composites $(Bi_2S_3)_x(ZnS)_{(1-x)}$ ($x=$ de 0 à 1)

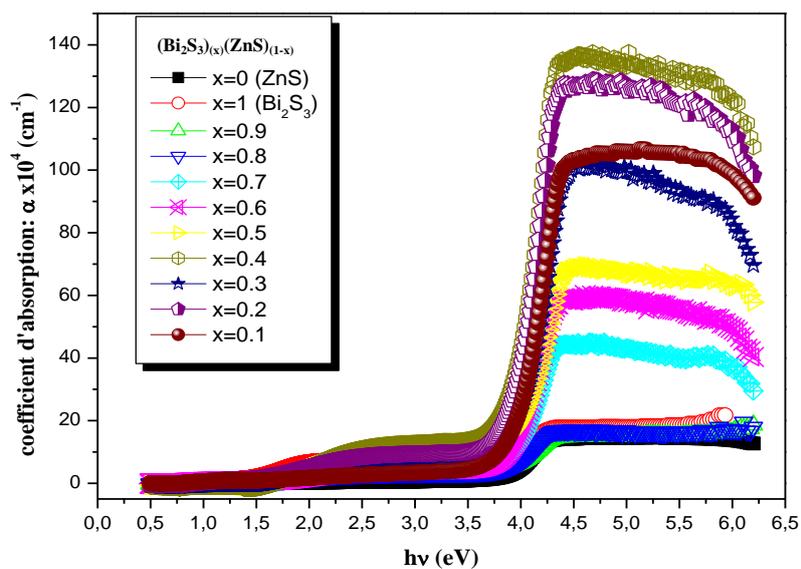


Fig. (VI.35): Spectre du coefficient d'absorption des composites $(Bi_2S_3)_x(ZnS)_{(1-x)}$ ($x=$ 0 à 1)

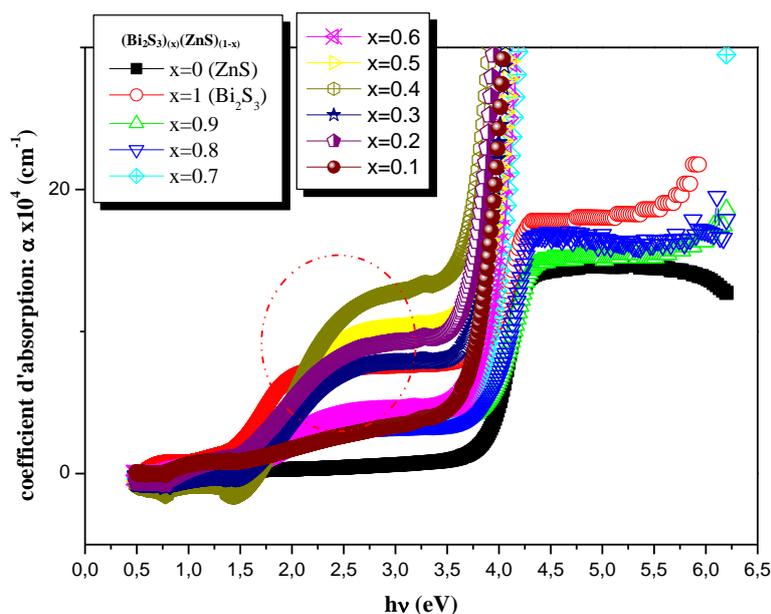


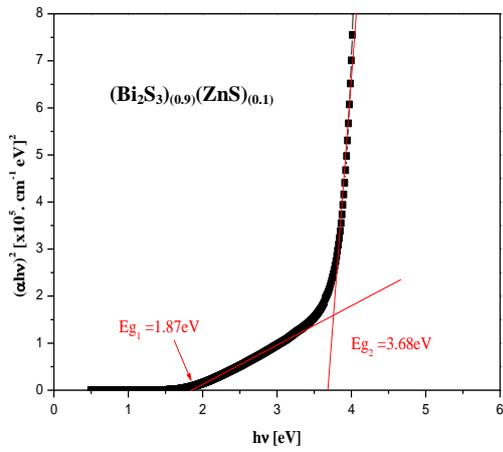
Fig. VI.36: Une zoom d'une zone sur le spectre d'absorption des couches minces des composites de $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_x(\text{ZnS})_{(1-x)}$ ($x=$ de 0 à 1)

D'après la figure (VI.35), l'absorption des couches de composites $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_x(\text{ZnS})_{(1-x)}$ est nulle pour les photons ayant une énergie plus faible dans l'intervalle des énergies basses avant 1.6 eV (la région de l'infrarouge lointain). Les photons incidents d'énergie inférieure à 1.6 eV ne sont pas absorbés par nos matériaux composites. L'absorption croît d'une manière significative dans la gamme des énergies moyennes qui s'étendent entre 1.6 eV et 3.75 eV , c'est-à-dire dans les deux régions: l'infrarouge proche et visible. Il prend la même forme que la courbe de Bi_2S_3 qui atteint 1.10^5 cm^{-1} , alors que pour le ZnS pur, presque aucune absorption n'a pu être observée dans cette gamme d'énergie. Le ZnS présente une transparence élevée dans les régions visibles et l'infrarouge proche du spectre solaire. Cette caractéristique est une conséquence de son large gap (3.7 eV). Il présente un seuil fondamental d'absorption situé dans l'ultraviolet ce qui lui rend proche de l'idéal comme couche antireflet. Dans cette région, on montre l'existence d'un épaulement entouré par un cercle pointé dans le spectre d'absorption de l'ensemble des composites $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_x(\text{ZnS})_{(1-x)}$ dans la zone zoomée sur la figure (VI.36). Cet épaulement décale vers les énergies élevées lorsque la concentration de Bi_2S_3 diminue dans la solution et celle de ZnS augmente. Ceci nous permet de constater l'existence d'un deuxième gap de valeur proche de celui de Bi_2S_3 pur. Il ya une forte croissance quadratique dans les valeurs du coefficient d'absorption. Elles atteignent leurs maximums puis elles s'aplatissent jusqu'à 6 eV . Cependant, nos couches de composites

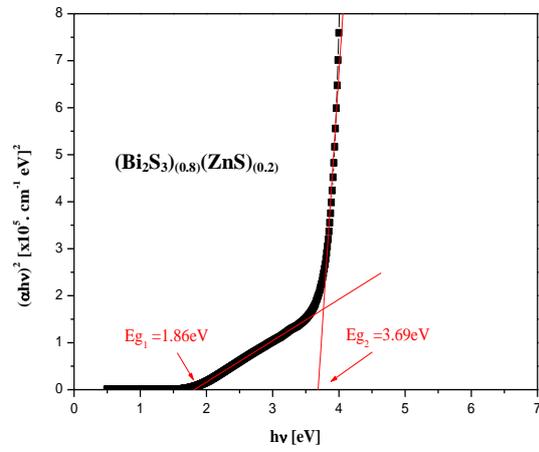
$(Bi_2S_3)_x(ZnS)_{(1-x)}$ sont absorbantes dans la région de visible et UV. Dans la région des hautes énergies des photons incidents, le coefficient d'absorption croît lorsque la concentration de ZnS croît dans la solution. Tous les composites $(Bi_2S_3)_x(ZnS)_{(1-x)}$ montrent clairement une réponse optique dans la région visible et s'étend jusqu'à l'ultra violet. Ils ont tous une forte absorption dans la région de la lumière UV-visible ce qui implique leur utilisation comme des couches photo-catalytiques à la lumière visible. Ce résultat a été aussi obtenu par W.Zhudong [42] et al dans un travail sur ce même composite.

VI.15.1) Le gap optique des couches minces des composites $(Bi_2S_3)_x(ZnS)_{(1-x)}$ ($x=0$ à 1):

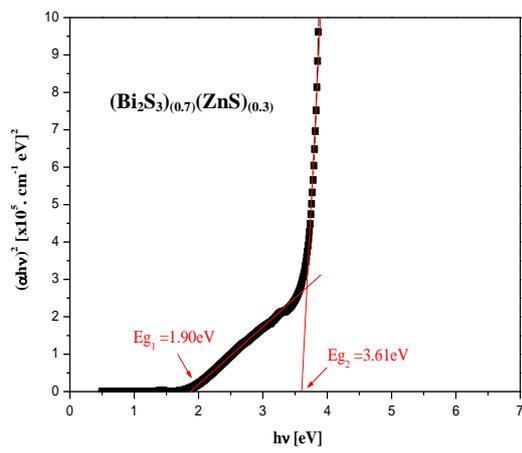
L'intersection de la tangente de $(ah\nu)^2$ avec l'axe des énergies montre une bonne approximation de l'écart énergétique de la bande interdite (gap optique) de nos échantillons (figure VI.37). Nous avons évalué le gap optique de Bi_2S_3 à 1,61eV, c'est une valeur très proche à ceux rapportés dans les littératures. Tandis que le gap optique de ZnS est de 3,7eV. Tous les composites de $(Bi_2S_3)_x(ZnS)_{(1-x)}$ montrent dans les figures (VI.37 de (a) au (i)) deux droites coupant l'axe des énergies en deux points. Ils sont proches du gap de Bi_2S_3 et celui de ZnS. Nos composites présentent deux gaps optiques, ils varient entre 1.84eV et 3.69eV. Ces deux valeurs sont proches successivement de gap de Bi_2S_3 (1.6eV) et de celui de ZnS (3.7eV). Exceptionnellement pour le composite $(Bi_2S_3)_{(0.1)}(ZnS)_{(0.9)}$ qui montre un seul gap d'ordre 3.69eV très proche à celui de ZnS pur. La valeur du gap optique ($E_{g2} = 3.75eV$) du composite $(Bi_2S_3)_{(0.3)}(ZnS)_{(0.7)}$ est importante, elle est attribuée au confinement quantique dans les nano grains. La variation dans les gaps est attribuée aux mélanges autrement à la composition entre deux particules différentes: Bi_2S_3 et ZnS, pour la formation du composite $(Bi_2S_3)_x(ZnS)_{(1-x)}$. Comme a été trouvé précédemment dans les composites précédents, la composition entre deux particules différentes induit une modification dans la taille des grains et la structure électronique de ces deux particules et influe sur l'extrema de la bande de conduction.



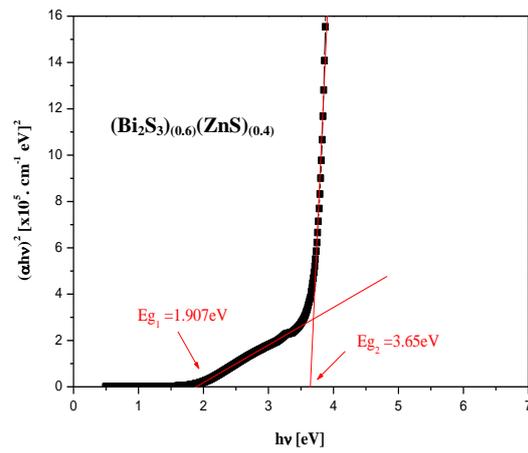
(a)



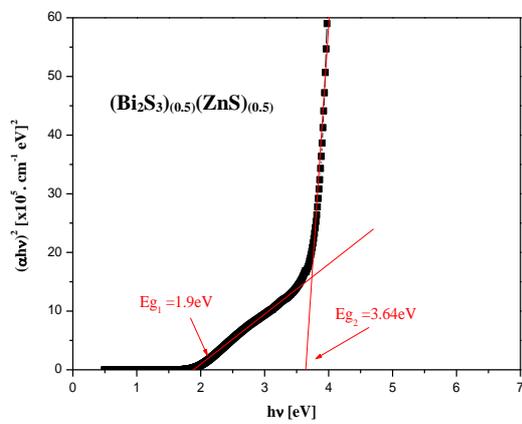
(b)



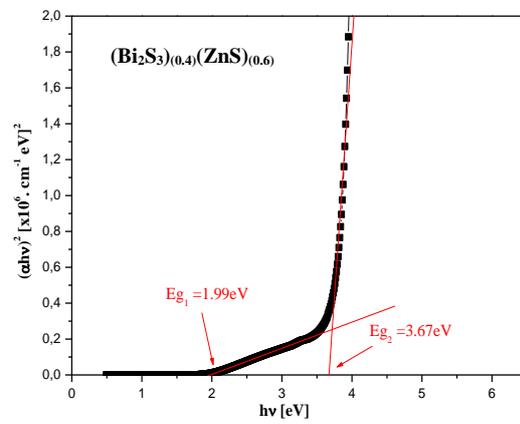
(c)



(d)



(e)



(f)

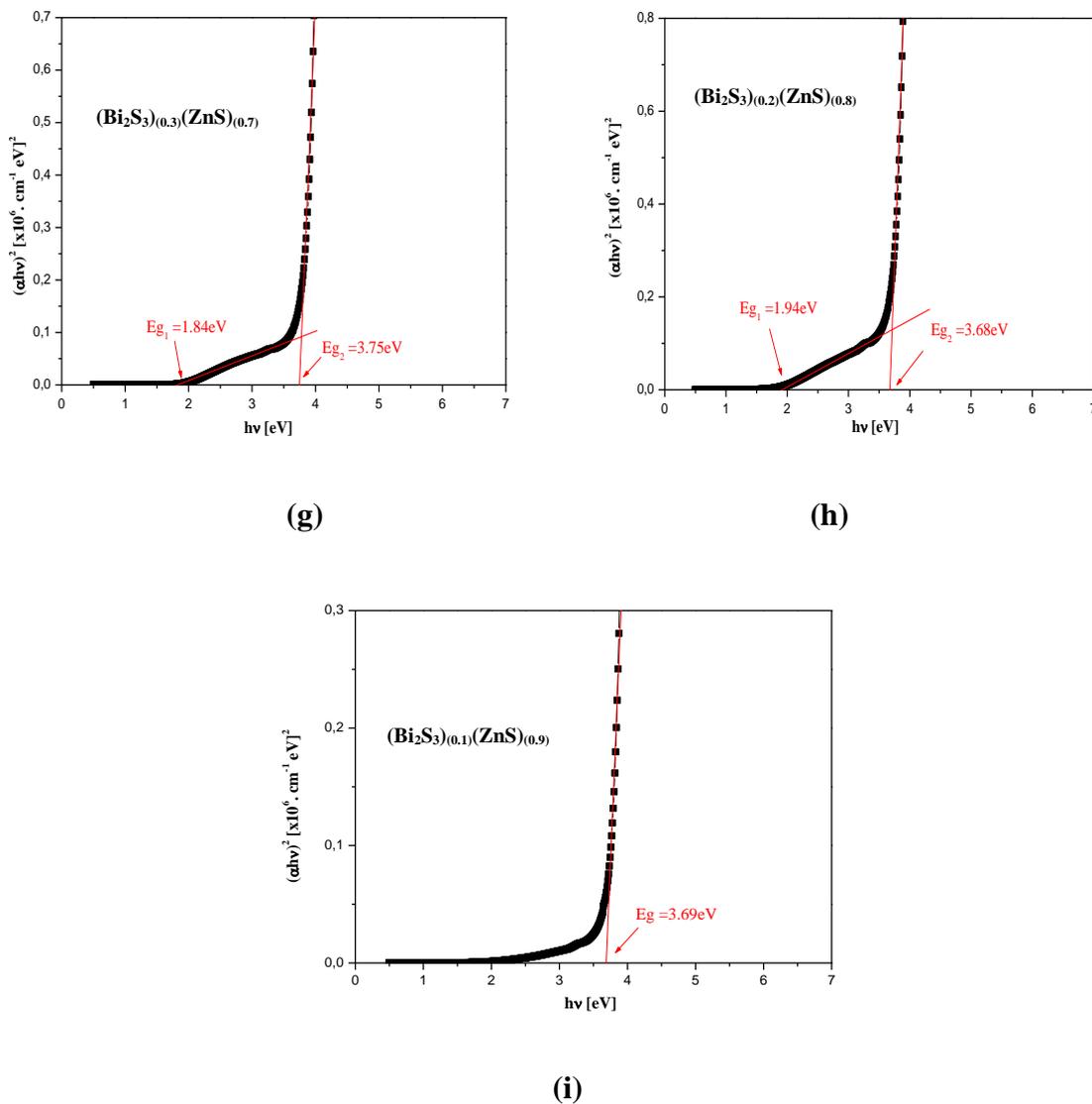


Fig (VI.37): Le gap optique des composites $(Bi_2S_3)_x(ZnS)_{(1-x)}$ ($x=$ de 0.1 à 0.9)

VI.15.2) L'indice de réfraction et le coefficient d'extinction des composites

$(Bi_2S_3)_x(ZnS)_{(1-x)}$ ($x= 0$ à 1)

Les deux figures (VI.38) et (VI.39) au dessous montrent respectivement les variations de l'indice de réfraction et le coefficient d'extinction des composites $(Bi_2S_3)_x(ZnS)_{(1-x)}$ ($x= 0$ à 1) en fonction de l'énergie des photons incidents. Les courbes de l'indice de réfraction présentent pratiquement toute la même allure avec des oscillations dans l'intervalle [0.5eV – 2eV] suivies d'une variation qui semble pratiquement constante dans le reste du domaine d'énergie étudié. Les valeurs de l'indice de réfraction augmentent avec l'augmentation du

volume de Bi_2S_3 dans la solution. Cependant, les composites ayant une concentration en ZnS élevée, leur indice de réfraction se varie de même ordre que celui de ZnS. On remarque sur l'ensemble des courbes l'existence d'un pic similaire à celui trouvé dans la courbe de Bi_2S_3 . Il décale vers les énergies élevées lorsque la concentration en Bi_2S_3 diminue dans la solution. On constate que ce pic est attribué aux transitions directes entre le haut de la bande de valence et le bas de la bande de conduction. Ce pic est disparu dans la courbe de ZnS pur ainsi dans les couches ayant une concentration élevée en ZnS.

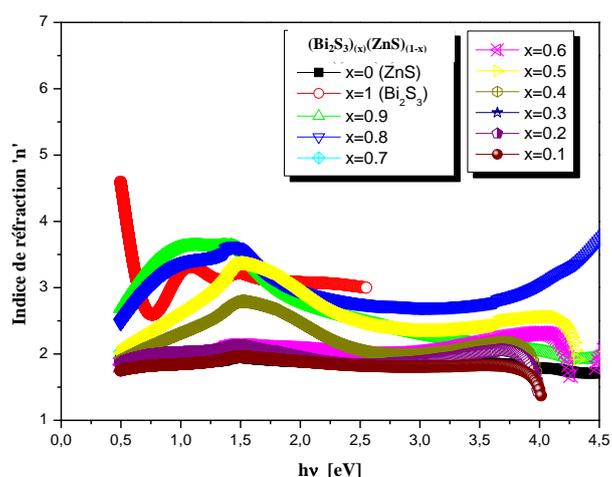


Fig (VI.38): L'évolution de l'indice de réfraction des composites $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_x(\text{ZnS})_{(1-x)}$ ($x=0$ à 1) en couches minces en fonction de l'énergie des photons incidents.

Sur la figure (VI.39), le spectre du coefficient d'extinction s'évolue pratiquement de même que l'allure du coefficient d'absorption. Ces deux coefficients sont reliés par une même formule (VI.58) donnée précédemment. Suivant la figure (VI.39), on constate que le coefficient d'extinction de nos composites est négligeable en terme valeur mais n'est plus nulle dans les énergies des photons très basses avant 1.6eV. Après cette énergie, il augmente d'une façon significative pour construire un épaulement autour de 1.5eV qui décale vers les énergies moyennes (la gamme du visible) lorsque le teneur de ZnS augmente dans la solution. L'allure des coefficients d'extinction augmente fortement et d'une façon quadratique autour l'énergie de 4eV pour qu'elle atteigne son maximum. Elle s'aplatit dans les énergies allant de visible à l'ultra violet (entre 4.5eV et 6eV). Dans toute la gamme des énergies étudiées, le coefficient (k) croît comme la concentration de ZnS croît dans la solution. Cette variation nous avons la remarqué précédemment dans les courbes du coefficient (α) de ces composites.

Les résultats sur le coefficient d'extinction confirme notre constatation sur l'absorbance des composites dans la région de visible et UV.

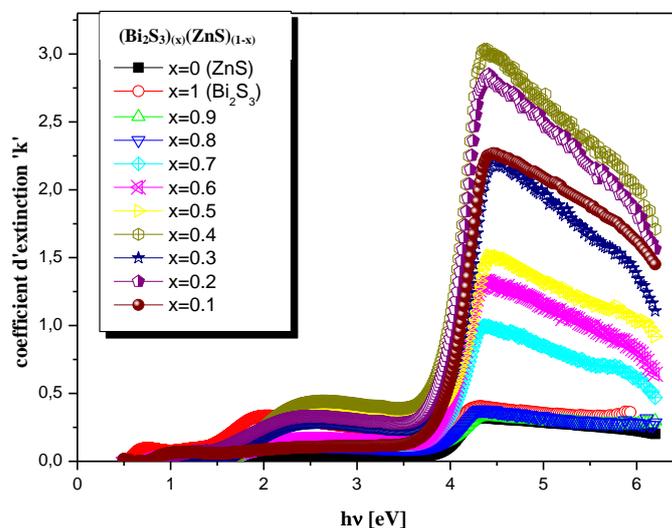


Fig (VI.39): L'évolution du coefficient d'extinction des composites $(Bi_2S_3)_x(ZnS)_{(1-x)}$ ($x= 0$ à 1) en couches minces en fonction de l'énergie des photons incidents.

Conclusion

Dans cette partie de ce travail, nous avons étudiés les propriétés optiques de deux séries des matériaux composites: $(ZnO)_x(CdO)_{(1-x)}$ et $(Bi_2S_3)_x(ZnS)_{(1-x)}$ (x varie de 0 à 1) en couches minces. La détermination de ces propriétés est nécessaire pour identifier et comprendre leur comportement vis-à-vis une excitation de la lumière. En effet, la réponse optique des couches minces des composites dépend essentiellement de l'influence des deux composants que le composite constitue. La variation dans les valeurs du gap optique pour les deux séries des composites étudiés n'était pas systématique à cause de l'impossibilité de contrôler d'une manière précise la taille des grains et l'épaisseur des couches. Les autres propriétés optiques que le gap optique, tels que les deux coefficients de réfraction et d'extinction ont été abouti à partir des mesures faites sur les spectres expérimentaux des transmittance et réflectance. Les résultats finaux sont semblables à ceux trouvés par plusieurs auteurs dans des travaux réalisés sur des différents composites. Pour les composites $(Bi_2S_3)_x(ZnS)_{(1-x)}$ et en vue de l'absence des travaux sur ce type de composites ($(Bi_2S_3)_x(ZnS)_{(1-x)}$), on propose d'être approfondir et diversifier l'étude dans le futur pour mieux connaître ses comportements.

Références bibliographiques du chapitre (VI)

- [1] P. Roger, 'Ondes électromagnétiques en radioélectricité et en optique', MASSON Paris Milan Barcelone Bonn (1992), ISBN: 2-225-81571-2.
- [2] A. Maurel, Optique géométrique, cours physique, Éditions Belin (2002), ISBN 978-2-7011-3035-4.
- [3] A. Vapaille et R. Castagné, 'Dispositifs et circuits intégrés semi-conducteurs, physique et technologie', édition Duodi Paris (1990).
- [4] P.A. Burret, 'Effets de l'insertion du lithium sur les propriétés électroniques et phononiques du séléniure d'indium', Thèse de doctorat, université Pierre et Marie Curie, (1989)
- [5] F. Lévy, 'Traité des matériaux Vol.18, Physique et technologie des semi-conducteurs', édition: Lausanne: Presses polytechniques et universitaires romandes (1995).
- [6] S. Zaydoun, 'Les Méthodes Spectroscopiques, Chimie Analytique', Université Mohamed 5 a_ faculté de science r (Um5a_fer).
- [7] Yu. Cardona, 'Fundamentals of semiconductors, Physics and Materials Properties', 3^{ième} édition, Springer Berlin (2001).
- [8] R. Maciejko, 'Optoélectronique', Editeur: Montréal, Presses internationales polytechnique (2003).
- [9] D.V. Morgan and K. Boar, 'An introduction to semi-conducteur technology', 2^{ième} édition, John Wiley et Sons (1990).
- [10] P. Kireev, ' la physique des semi-conducteurs', édition Mir, Moscou (1975).
- [11] T. Minami, S. Ida, T. Miyata, Y. Minamino, 'Transparent conducting ZnO thin films deposited by vacuum arc plasma evaporation', Thin Solid Films, 445 (2003) 268.
- [12] Spectrophotometer, Hardware/ Function manual, Jasco Corporation, 2967-5 Ishikawa-cho, Hachioji city, Tokyo, Japon, Jul. 1996.
- [13] N. Benramdane, W.A Murad, R.H. Misho, M. Ziane, Z. Kebbab, 'Achemical method for the preparation of thin films of CdO and ZnO', Material Chemistry and physics 48 (1997) 119-123.

- [14] H. A. Badran, M. F. AL-Mudhaffer, M. A. Hassan. Qusay, A.Y. AL-Ahmad, ‘Study of the linear optical properties and surface energy loss of 5’,5”- Dibromo-O-Cresolsulfophthalein thin films’, Chalcogenide Letters Vol. 9, No. 12, December (2012), p. 483 – 493.
- [15] H. Karami, A. Aminifar, H. Tavallali, N. Zeinol-Abedin, ‘PVA-Based Sol–Gel Synthesis and Characterization of CdO–ZnO Nanocomposite’, J Clust Sci 21 (2010), pp.1–9.
- [16] H.T. Darraz, ‘Préparation et caractérisation de composites en couches minces’, Thèse de doctorat (2007), Université Djillali Liabès de Sidi Bel Abbès, Algérie.
- [17] Z. Kabbab, ‘Préparation et caractérisation structurale et optique des matériaux cdO, CdS, ZnO et PBS en couches minces par la technique spray et calcul théorique sur ces matériaux’, mémoire de magister (2004), Université Djillali Liabès de Sidi Bel Abbès, Algérie.
- [18] F. Urbach, ‘The Long-Wavelength Edge of Photographic Sensitivity and of the Electronic Absorption of Solids’, Phys. Rev. 92, (1953) p. 1324, doi.org/10.1103/PhysRev.92.1324.
- [19] N. Zebbar, Y. Kheireddine, K. Mokeddem, A. Hafdallah, M. Kechouane, M.S. Aida, Materials Science in Semiconductor Processing 14 (2011) 229–234.
- [20] H. Moualkia, S. Hariech, M.S. Aida, Thin Solid Films 518 (2009) 1259–1262.
- [21] S. Benramache, ‘Elaboration et caractérisation des couches minces de ZnO dopées cobalt et indium’, thèse de doctorat, Université Mohamed Khider – Biskra, Faculté des Sciences exactes et science de la nature (2012), Algérie.
- [22] X. Han, R. Liu, Zh. Xu, Structural and optical properties of rock-salt Cd(1–x)Zn(x)O thin films prepared by thermal decomposition of electrodeposited Cd(1–x)Zn(x)O₂, Thin Solid Films 517 (2009) 5653–5657
- [23] B.J. Lokhande b, P.S. Patil a, M.D. Uplane, Materials Chemistry and Physics 84 (2004) 238–242, Studies on cadmium oxide sprayed thin films deposited through non-aqueous medium
- [24] R. Ferro, J.A. Rodriguez, Thin Solid Films 347 (1999) 295.

- [25] G. Phatak, R. Lal, *Thin Solid Films* 209 (1992) 240
- [26] A.S. Aybek, N. Baysal, M. Zor, E. Turan, M. Kul., ‘Optical properties of $\text{CdxZn}(1-x)\text{O}$ films deposited by ultrasonic spray pyrolysis method’, *Thin Solid Films* 515 (2007) 8709–8713.
- [27] J.C Slater, ‘Barrier Theory of the Photoconductivity of Lead Sulfide’, *Phys Rev*, Vol 103, Num 6 (1986).
- [28] F. Goubin, ‘Relation entre Fonction Diélectrique et Propriétés Optiques: Application à la Recherche d’Absorbeurs UV Inorganiques de deuxième génération, thèse doctorat (2003), Université de Nantes, France.
- [29] Y. Toyosawa, ‘Theory of Line-Shapes of the Exciton Absorption Bands’, *Prog. Theo*, 22 (1959) 455, doi.org/10.1143/PTP.20.53
- [30] D. Riedfield, I.D. Dow, ‘Theory of exponential absorption edges in ionic and covalent solids’, *Phys. Rev. Letter* 26 (1971)762
- [31] J. Szczyrbowski, A. Czapca, *Thin Solid Films* 46 (1977) 127.
- [32] S. Fay, Thèse n°2899, L’oxyde de zinc par dépôt chimique en phase vapeur comme contact électrique transparent et diffuseur de lumière sur les cellules solaires, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne (2003).
- [33] E. Conwell and V.F. Weisskopf, *Physical Review* 77 (1950) 388.
- [34] C.N. Wolfe, N. Holonyak and G.E. Stillman, *Physical Properties of semiconductors*, Prentice Hall, New Jersey, 07632, (1989).
- [35] N. Benramdane, M. Latreche, H. Tabet, M. Boukhalfa, Z. Kebbab, A. Bouzidi, Structural and optical properties of spray pyrolysed Bi_2S_3 thin films, *Materials science and engineering B* 64 (1999) 84-87.
- [36] N.S. Yesugade, C.D. Lokhande, C.H. Bhosale, Structural and optical properties of electrodeposited Bi_2S_3 , Sb_2S_3 and As_2S_3 thin films, *Thin Solid Films* 263 (1995) 145-149
- [37] S.A. Mahmoud, Influence of preparation parameters on physical properties of Bi_2S_3 films prepared by the spray pyrolysis method, *Physica B* 301 (2001) 310-317
- [38] M. Madoun, ‘L’effet de la température du substrat sur les propriétés structurales, optiques et électriques des couches minces de Bi_2S_3 préparées la technique Spray pyrolysis’, mémoire de magister (2005), Université Djillali liabès de Sidi Bel Abbès, Algérie.

- [39] M. Boukhalfa, fabrication et caractérisation de couches minces de matériaux composites type $PbS_xBi_2S_3(1-x)$, thèse de doctorat (2014), Université Djillali liabès de Sidi Bel Abbès, Algérie.
- [40] F. Long, W.M. Wang, Zh.k. Cui, L.Zh. Fan, Zh.g. Zou, T.k. Jia , ‘An improved method for chemical bath deposition of ZnS thin films’, *Chemical Physics Letters*, Volume 462, Issues 1–3, 1 September (2008) 84–8.
- [41] Q. Xiong, G. Chen, J.D. Acord, X. Liu, J.J. Zengel, H.R. Gutierrez, J.M. Redwing, L.C. Lew Yan Voon, B. Lassen, P.C. Eklund, *Nano Lett.* 4 (2004) 1663.
- [42] Zh. Wu, L. Chen, Ch. Xing, D. Jiang, J. Xie and M. Che, ‘Controlled synthesis of Bi_2S_3/ZnS microspheres by an in situ ion-exchange process with enhanced visible light photocatalytic activity’, *Dalton Transactions* (2013), DOI: 10.1039/c3dt50984b

Chapitre (VII)**Spectroscopie d'impédance des couches minces des composites
(ZnO)_(x)(CdO)_(1-x) et (Bi₂S₃)_(x)(ZnS)_(1-x)****Introduction:**

Ces dernières années la spectroscopie d'impédance s'est imposée comme outil analytique puissant permettant d'explorer les propriétés électriques et diélectriques de nombreux systèmes. Cette technique s'est révélée utile pour identifier la contribution du grain et joints de grains aux caractéristiques diélectriques globales du matériau.

L'objectif de cette partie est l'étude des propriétés diélectriques de nos composites en couches minces, en fonction de la fréquence et de la température par l'exploitation des mesures de l'impédance en module et en phase de matériaux élaborés en couches minces sous l'effet du champ électrique variable. Les résultats finaux de la permittivité électrique en deux parties réelle et imaginaire seront comparés avec ceux des modèles des circuits électriques.

VII.1) La spectroscopie d'impédance complexe:

Pour la détermination des propriétés électrique ou diélectrique d'un solide conducteur ou semi-conducteur, il est nécessaire de procéder à des mesures en courant alternatif (AC).

Le principe réside dans la mesure d'une fonction de transfert suite à une perturbation volontaire sur le système étudié, qui réagit en donnant un signal $y(t)$ quand il est soumis à une perturbation $x(t)$ (figure (VII.1)). Les deux signaux $x(t)$ et $y(t)$ sont alors reliés par une fonction de transfert $H(\omega)$ telle que $Y(\omega) = H(\omega).X(\omega)$; $X(\omega)$ et $Y(\omega)$ étant respectivement les transformées de Fourier de $x(t)$ et $y(t)$; à partir de cette fonction on trace les courbes de l'impédance en diverses représentations: Bode, Nyquist,...(voir fig. VII.2). [1]

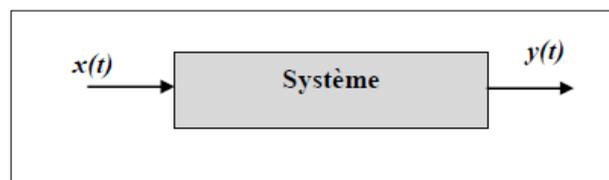


Fig. VII.1 : Schéma d'une fonction de transfert.

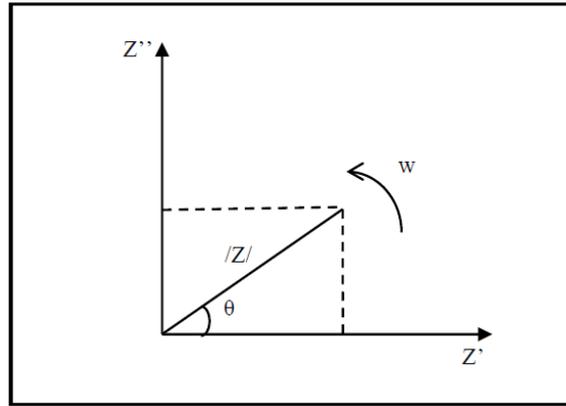


Fig. VII.2: Représentation cartésienne dite de Nyquist de l'impédance complexe.

Classiquement, la perturbation imposée est sinusoïdale. Le signal appliqué est donc de la forme $x(t) = A \cdot \sin(\omega t)$ et la réponse du système peut être $y(t) = B \cdot \sin(\omega t + \delta)$ avec une fréquence f , une pulsation $\omega = 2\pi f$ et un déphasage δ . L'impédance complexe se définit comme étant le nombre complexe $Z(\omega)$ résultant du rapport:

$$Z(\omega) = \frac{U(\omega)}{I(\omega)} \quad (\text{VII.1})$$

Où $U(\omega)$ est la perturbation imposée à un potentiel choisi U_0 , et $I(\omega)$ la réponse en courant du système étudié avec une composante continue I_0 .

L'impédance $Z(\omega)$ est un nombre complexe qui peut être écrit sous deux formes équivalentes:

$$Z(\omega) = |Z(\omega)| \cdot e^{i\delta(\omega)} \quad (\text{VII.2})$$

$$\text{Ou bien: } Z(\omega) = Z'(\omega) + i \cdot Z''(\omega) \quad (\text{VII.3})$$

avec $i = \sqrt{-1}$.

$|Z|$ étant le module de l'impédance, δ : le déphasage, Z' : la partie réelle et Z'' : la partie imaginaire.

Pour passer d'une forme à l'autre, il suffit d'utiliser les relations suivantes: [1,2]

$$|Z|^2 = Z'^2 + Z''^2 \text{ et } \delta = \tan^{-1} \left(\frac{Z''}{Z'} \right) \quad (\text{VII.4})$$

$$\text{Où } Z' = |Z| \cdot \cos\delta \text{ et } Z'' = |Z| \cdot \sin\delta \quad (\text{VII.5})$$

Un des avantages de cette technique est qu'elle permet l'étude des processus rapides, qui donneront une réponse aux fréquences élevées ; et des processus lents, qui donneront une réponse à plus basses fréquences. Il est donc possible de séparer les différents processus, des plus rapides aux plus lents.

VII.2) Circuit électrique équivalent :

Dans la méthode de caractérisation de la spectroscopie d'impédance, il semble naturel de faire l'analogie entre impédance électrique et les différents processus qui se déroulent dans le solide. Ces processus peuvent être modélisés par la construction d'un circuit électrique équivalent. Chacun des composants utilisés, branchés en série ou en parallèle, représente un phénomène physique particulier. Ces modèles sont ensuite utilisés pour ajuster les diagrammes expérimentaux afin d'extraire les paramètres nécessaires à la compréhension du système étudié. Bien entendu, cette façon de faire est une simplification et suppose que les différents phénomènes sont indépendants les uns des autres, ce qui n'est pas tout le temps le cas dans la réalité. Toutefois, l'erreur introduite par l'utilisation de cette forme de modèle est suffisamment faible pour que cette simplification puisse être considérée comme acceptable.

Dans la construction de ces circuits électriques équivalents, certains composants utilisés sont identiques à de véritables composants électriques, comme la résistance R , la capacité C ou même l'inductance L .

Il existe plusieurs modèles de circuits équivalents fréquemment rencontrés, chacun d'entre eux décrivant un système particulier (électrochimique, solide,...) [2,3]. La manière dont est branché chaque composant ainsi que l'ordre de leur apparition sont importants, à la fois pour le calcul de l'impédance et pour la lisibilité du modèle. Il faut suivre la logique physique du système : les processus successifs sont branchés en série alors que les processus simultanés sont branchés en parallèle.

VII.2.1) Circuit résistance – condensateur en série

Est le plus simple circuit qui comporte une électrode bloquante qui apporte une contribution à l'impédance totale. Ce circuit est constitué d'une résistance de substrat ' R ' branchée en série avec une capacité ' C ' [2]. Selon le type de notre échantillon, cette capacité est de film d'oxyde ou de sulfure.

Ce circuit RC série est représenté sur la *figure (VII.3.A)*, c'est la représentation de Nyquist de l'impédance qui donne une droite verticale, à haute fréquences cette droite tend vers le point $Z_R=R$. Son impédance complexe est égale à :

$$Z^* = R - \frac{i}{2\pi f C} \quad (\text{VII.6})$$

Quand la fréquence f est égale à zéro, le circuit ne conduit pas. Ses propriétés sont imposées par le condensateur. Pour les hautes fréquences, la partie imaginaire de l'impédance tend vers zéro et le circuit peut être remplacé par la résistance pure R . [4]

La figure (VII.3.B) qui montre les variations des parties imaginaire et réelle en fonction de la fréquence réduite ($x=2\pi fRC$). Cette représentation est dite diagramme de Bode qui est schématisée par deux droites qui se coupent à la vitesse angulaire $1/RC$, cette zone intermédiaire de fréquences, où les propriétés du circuit sont imposées par C et par R est placée entre: $(-Img(Z^*)=10.Réel(Z^*))$ et $(-Img(Z^*)=0.1.Réel(Z^*))$, correspond à deux décades de fréquences. C'est dans ce domaine qu'il faut mener les mesures à fin de trouver les valeurs de R et de C . Pour les fréquences plus basses, l'effet de la capacité C cache la résistance R et seule la capacité C peut être mesurée. Pour les fréquences plus hautes, l'effet de la résistance cache la capacité C et seule la résistance R peut être mesurée.

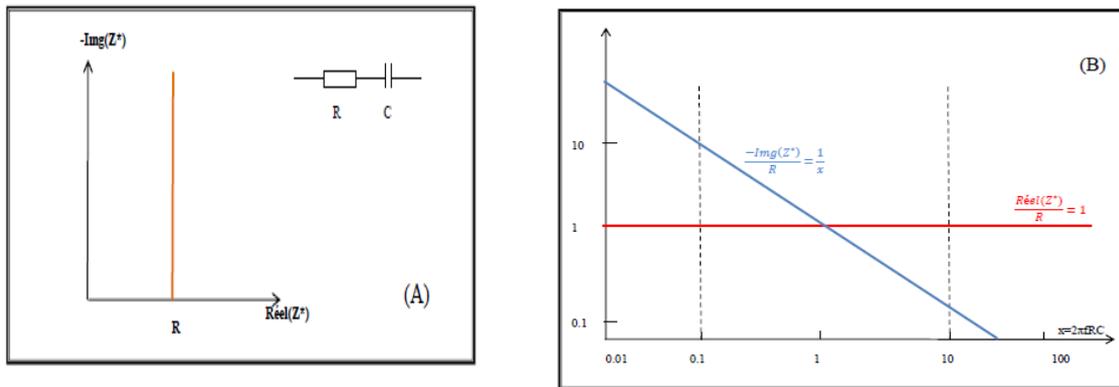


Fig.VII.3: Résistance en série avec une capacité.

(A) Partie imaginaire en fonction de la partie réelle de l'impédance complexe

(B) partie réelle et partie imaginaire de l'impédance complexe en fonction de la fréquence.

VII.2.2) Circuit RC parallèle :

Dans le cas d'électrode réversible, l'impédance peut être représentée par un circuit parallèle : capacité en parallèle avec une résistance.

L'impédance complexe de l'association RC parallèle est donnée par l'équation (VII-9).

$$\frac{1}{Z^*} = \frac{1}{R} + \frac{-i}{2\pi f C} \quad (\text{VII.7})$$

$$Z^* = \frac{R}{1+(2\pi f RC)^2} - i \cdot \frac{R \cdot 2\pi f RC}{1+(2\pi f RC)^2} \quad (\text{VII.8})$$

$$\text{Pour: } \tau = RC, \quad Z^* = \frac{R}{1+(2\pi f \tau)^2} - i \cdot \frac{R \cdot 2\pi f \tau}{1+(2\pi f \tau)^2} \quad (\text{VII-9})$$

La dernière équation (VII-9) permet de vérifier que les points représentés sur la figure (VII.4.A) se trouvent sur un demi-cercle centré sur l'axe réel. Le diagramme de Nyquist de l'impédance est donc un demi-cercle dont la vitesse angulaire ($2\pi f$) au sommet correspond à l'inverse de RC.

En courant continu ($f=0$), le circuit se comporte comme une résistance pure R. à hautes fréquences ($f \rightarrow \infty$) le circuit correspond à une capacité pure C. La valeur au sommet du demi cercle est donnée par la formule: $2\pi fRC=1$. [1,4]

La figure (VII.4.B) est le diagramme de Bode qui est schématisé par deux droites qui se coupent à la valeur angulaire $1/RC$, c'est-à-dire elle montre une zone intermédiaire de fréquences, où les propriétés du circuit sont imposées par R et C. C'est dans ce domaine de fréquences, que le processus de relaxation, caractérisé par le temps de relaxation ($\tau = RC$) se manifeste.

$$\frac{\text{Réel}(Z^*)}{R} = \frac{1}{1+(RC\omega)^2} \quad (\text{VII.10})$$

$$\frac{-\text{Im}g(Z^*)}{R} = \frac{RC\omega}{1+(RC\omega)^2} \quad (\text{VII.11})$$

La zone intermédiaire définie ci-dessus couvre deux décades de fréquences. Le circuit est équivalent à un échantillon, décrit par le modèle comprenant un seul temps de relaxation. Après la disparition du champ électrique externe la tension dans le circuit relaxe.

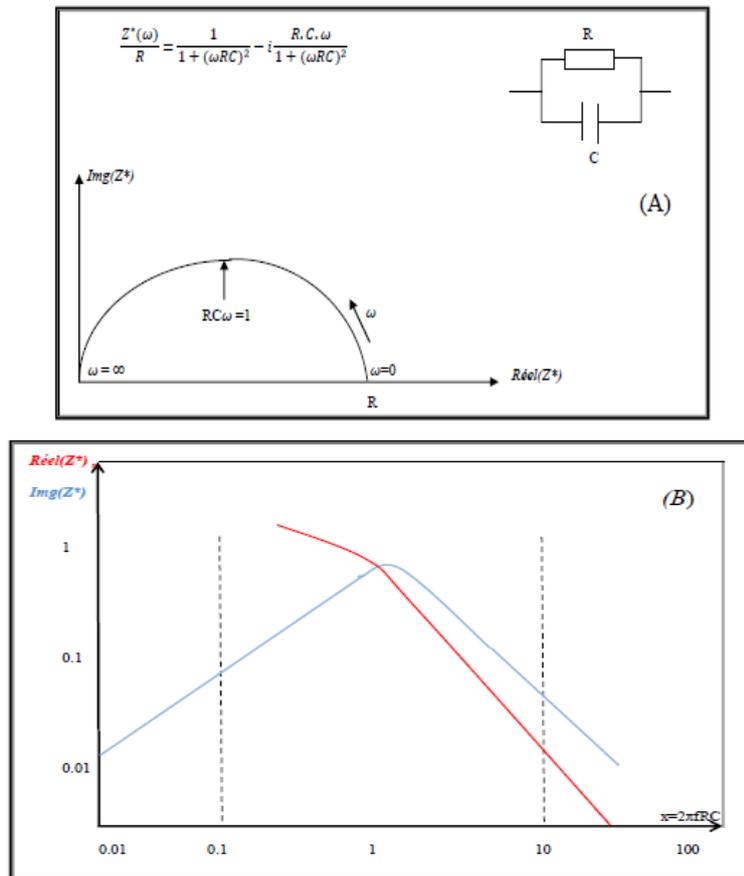


Fig.VII.4: Résistance en parallèle avec une capacité

(A). variation de la partie imaginaire en fonction de la partie réelle de l'impédance complexe.

(B). courbe de la variation logarithmique de la partie réelle et la partie imaginaire de l'impédance complexe en fonction de la fréquence. [1,4]

VII.2.3) Circuit composé d'une résistance R_2 en série avec le circuit R_1C_1 parallèle:

Ce type de circuit est aussi simple pour représenter un échantillon caractérisé par un seul temps de relaxation (circuit R_1C_1). R_2 en série (figure (VII.5.A)) représente la résistance de substrat [1]. La contribution des deux parties du circuit (circuit R_1C_1 et R_2) nous donne l'impédance complexe totale du système:

$$Z^* = R_2 + \left(\frac{1}{R_1} + i \cdot \omega \cdot C_1 \right)^{-1} \quad (\text{VII.12})$$

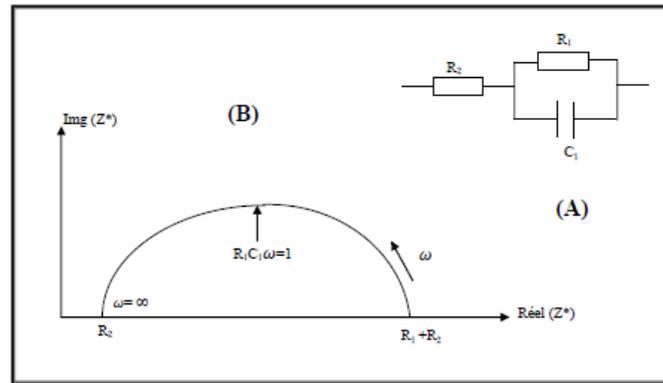


Fig.VII.5: (A) Résistance R_2 en série avec le circuit R_1C_1 parallèle [1,4]

(B) variation de la partie imaginaire en fonction de la partie réelle de l'impédance complexe

La valeur de R_2 est l'intersection de l'arc de demi-cercle avec l'axe de la partie réelle de l'impédance complexe en haute fréquence (Figure (VII.5.B)). En basse fréquence, l'intersection représente la valeur de la résistance de l'échantillon (R_1+R_2).

VII.2.4) Circuit composé d'un condensateur C_2 en série avec le circuit RC_1 parallèle:

Ce circuit est le plus simple pour représenter l'effet des électrodes bloquantes (condensateur C_2) sur un échantillon caractérisé par un seul temps de relaxation (circuit RC_1). [4]

L'impédance complexe est donnée par la formule (VII-13) suivante:

$$Z^* = \frac{R}{1+(2\pi fRC_1)^2} - i \cdot \left(\frac{2\pi fR^2C_1}{1+(2\pi fRC_1)^2} + \frac{1}{2\pi fC_2} \right) \tag{VII.13}$$

La contribution de l'électrode bloquante (condensateur C_2) est représentée par un pic dans la variation de la constante diélectrique en fonction de la fréquence (figure (VII-7)).

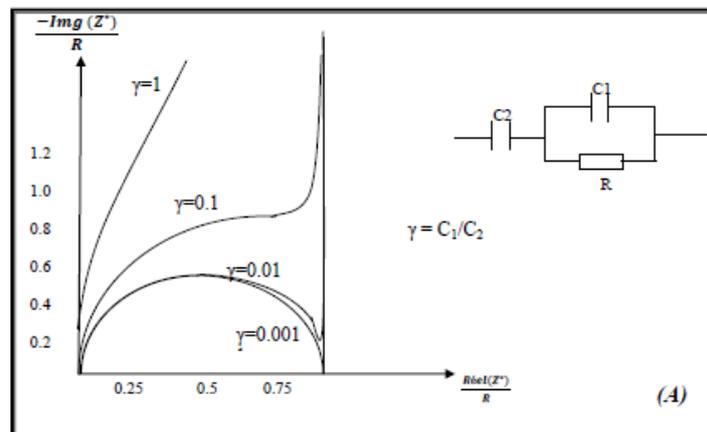


Fig.VII.6: Circuit composé d'un condensateur C_2 en série avec le circuit RC_1 parallèle:

Partie imaginaire d'impédance complexe en fonction de sa partie réelle [4]

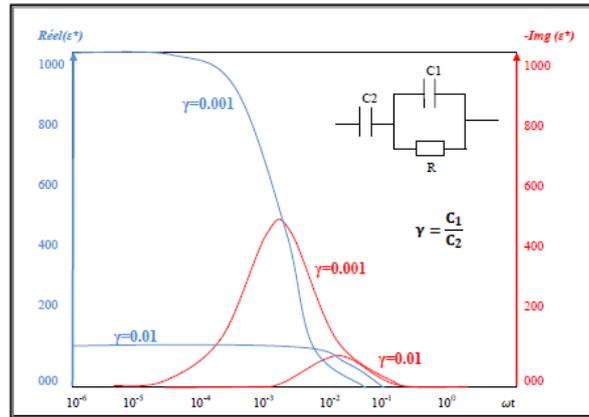


Fig.VII.7: Circuit composé d'un condensateur C_2 en série avec le circuit RC_1 parallèle: Partie réelle et partie imaginaire de la constante diélectrique en fonction de la fréquence [4]

VII.3) La méthode expérimentale

VII.3.1) Étude en courant continu:

Les mesures en courant continu ont été menées pour déterminer la résistivité et pour vérifier l'Ohmicité des contacts de nos échantillons. Nous avons utilisé la méthode de deux pointes pour estimer la résistance de matériau en courant continu. La mesure de la résistivité passe par l'intermédiaire de la loi d'Ohm, on mesure un courant traversant la couche ainsi qu'une différence de potentielle entre deux points de l'échantillon. Cette mesure nécessite dans le cas le plus simple, deux électrodes métalliques entre les quelles un champ électrique externe oriente les porteurs de charges vers une direction bien déterminée. Le résultat est un courant de conduction qui varie en fonction de la tension de polarisation appliquée entre les électrodes, dans un même plan de la couche mince que nous avons déposé sur un substrat en verre, nous avons réalisé les deux électrodes en cuivre soudées à l'aide de contacts de la laque d'argent (Fig. VII.8).

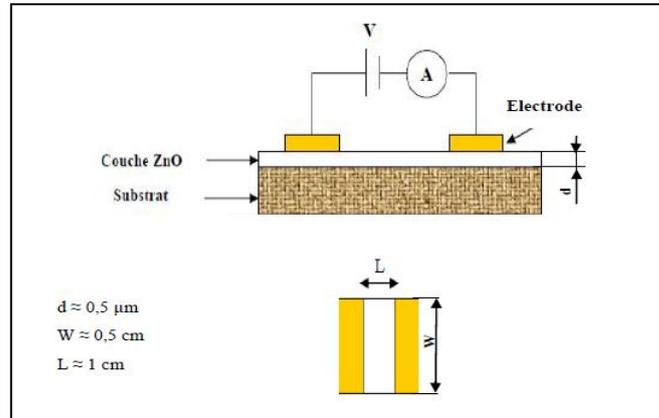


Fig. VII.8: Principe de mesure en courant continu

Les mesures que nous avons effectuées sont des caractéristiques $I(V)$. En variant la tension de polarisation, le courant mesuré qui circule dans la couche est de l'ordre de quelque μA pour les composites de l'oxyde $(\text{ZnO})_{(x)}(\text{CdO})_{(1-x)}$ et de l'ordre de quelque nano ampère pour ceux de sulfure $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_{(x)}(\text{ZnS})_{(1-x)}$.

Le calcul de la pente de la caractéristique $I(V)$ conduit à la valeur de résistance, à partir de la loi d'Ohm: $V = RI$

Cette loi représente une variation linéaire entre le courant et la tension (contact ohmique).

Tenant compte de la géométrie, la résistivité des échantillons est donnée par :

$$R = \frac{\rho.L}{S} = \frac{\rho.L}{W.d} = \left(\frac{1}{\sigma}\right) \cdot \left(\frac{L}{W.d}\right) \quad (\text{VII.14})$$

Donc à partir de la caractéristique Ohmique: I en fonction de V , on peut déduire la résistance et par conséquent la résistivité et la conductivité.

La conductivité est donnée par l'expression suivante:

$$\sigma = \left(\frac{1}{R}\right) \cdot \left(\frac{L}{W.d}\right) \quad (\text{VII.15})$$

σ : la conductivité du film;

R : la résistance ;

W : la longueur de l'électrode (cm);

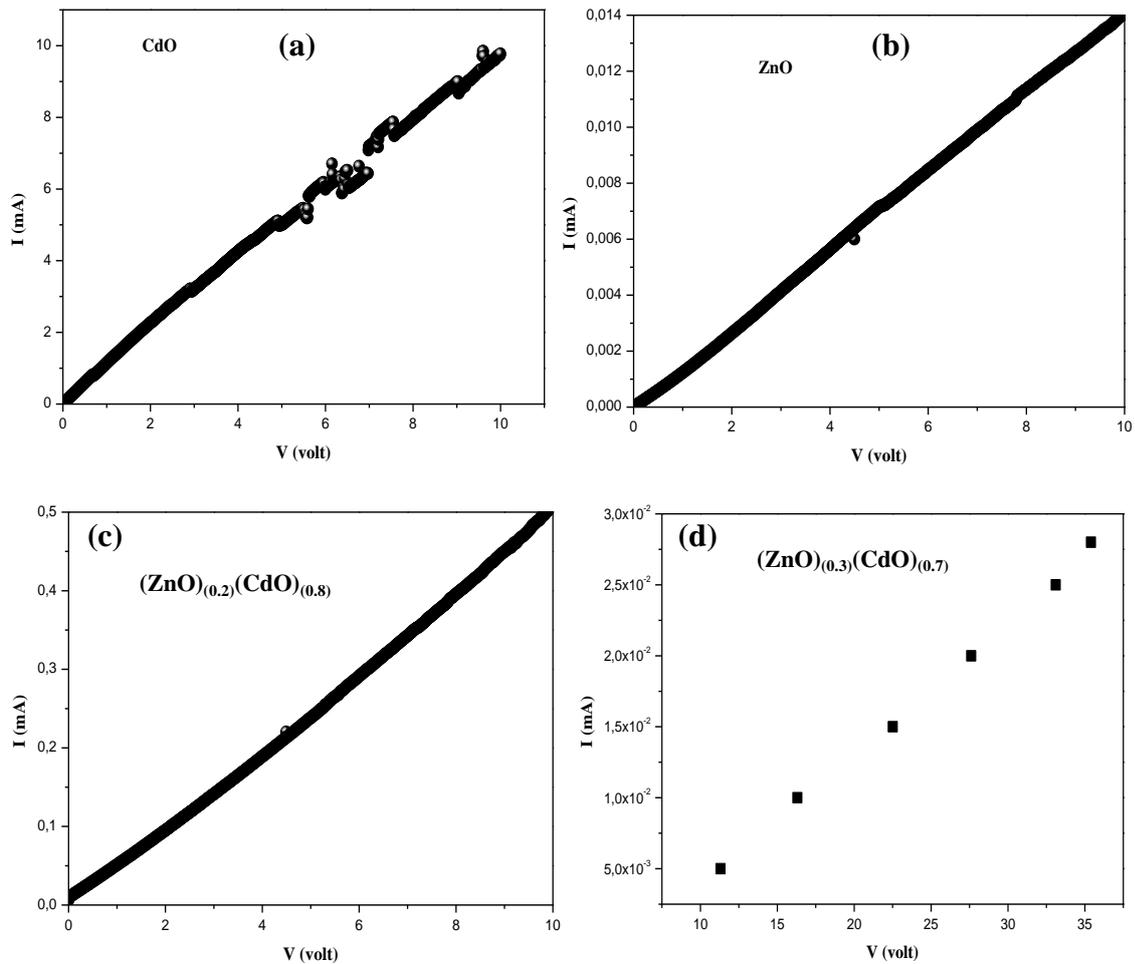
d : l'épaisseur du film à caractériser (μm);

L : distance entre les deux électrodes (cm);

S : la section du conducteur ($S = W.d$).

Les résultats obtenus sont montrés sur *les figures (VII.9) et (VII.10)*. Il apparait clairement que quelque soit la composition des couches des deux composites $(\text{ZnO})_{(x)}(\text{CdO})_{(1-x)}$ et

(Bi₂S₃)_x(ZnS)_(1-x), le contact n'est jamais redresseur, d'où l'absence d'une résistance de contact. Les contacts sont parfaitement ohmiques, les effets mesurés sont dus à la composition des couches et non à une résistance d'un contact redresseur.



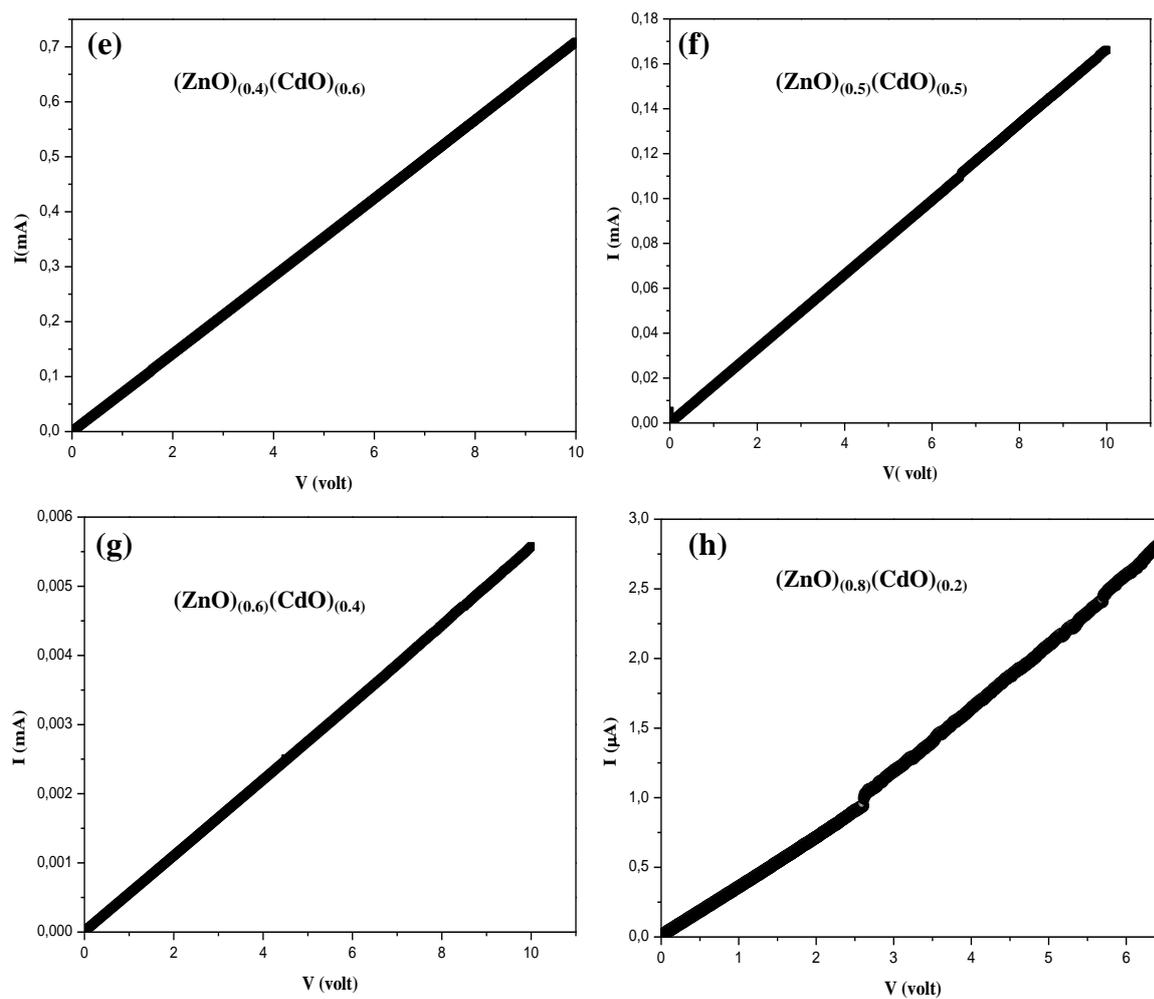
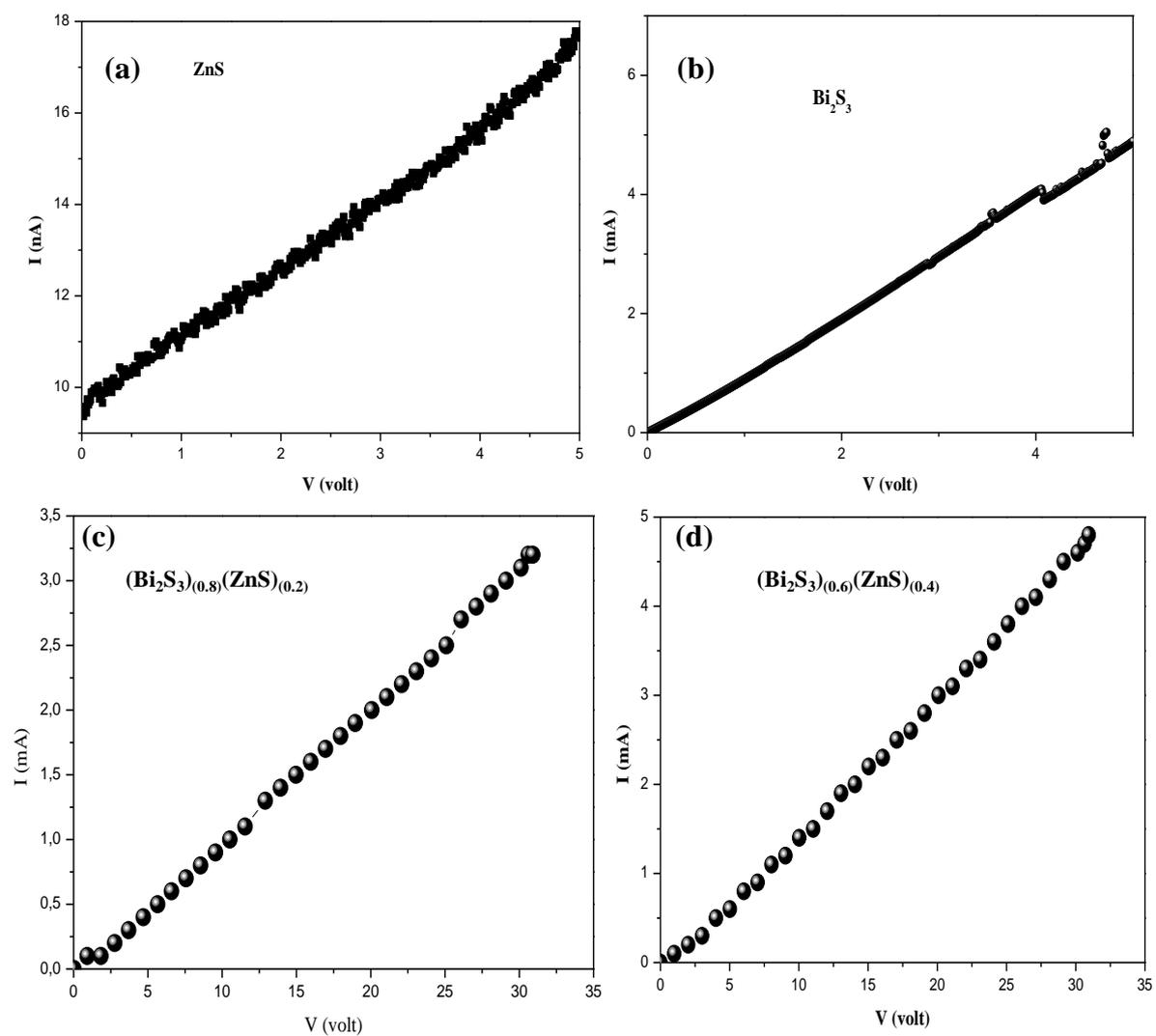


Fig. VII.9 (de (a) à (h)): Les courbes caractéristiques $I(V)$ en courant continu de $(\text{ZnO})_x(\text{CdO})_{(1-x)}$ (x = de 0 à 1)



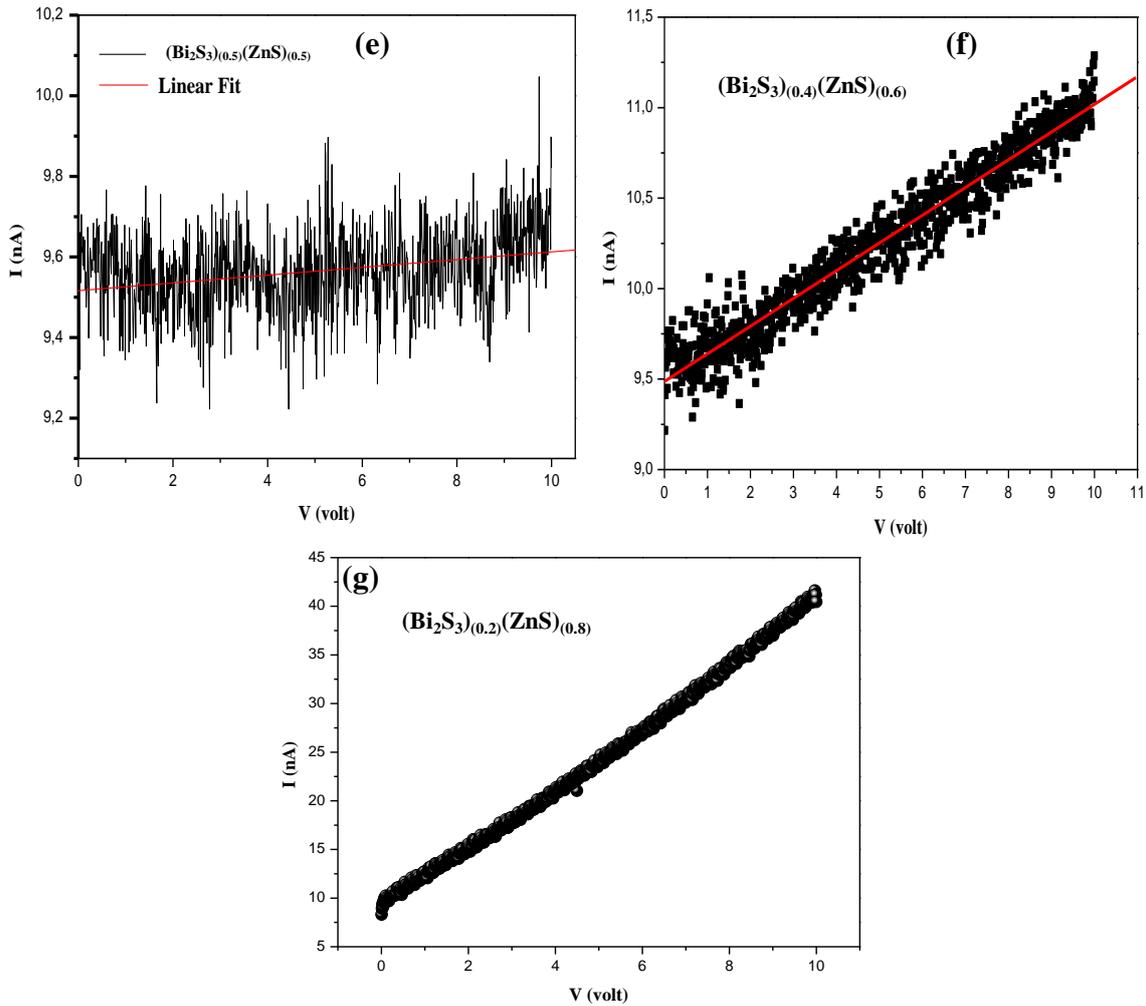


Fig. VII.10 (de (a) à (g)): Les courbes caractéristiques $I(V)$ en courant continu des composites $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_x(\text{ZnS})_{(1-x)}$ ($x=0$ à 1).

Les courbes de la caractéristique $I(V)$ données sur les figures (VII-9) et (VII-10) sont toutes des droites linéaires, alors l'Ohmicité de nos échantillons est vérifiée ce qui nous permet de dire que leur comportement n'est pas un comportement redresseur mais un contact qui est sous barrière de potentiel pour les électrons. On note aussi que pendant les mesures de certains échantillons de l'oxyde $(\text{ZnO})_x(\text{CdO})_{(1-x)}$ telles que ($x=0.5, 0.6, 0.7$ et 0.8), le matériau composite est trop résistant, leurs résistances sont de l'ordre de quelque méga Ohm (voir tableau.VII.1).

	R [Ω]	ρ [$\Omega.m$]	σ_{DC} [$\Omega^{-1}.m^{-1}$]
CdO pur	962,09998	0,251820045	3,97108969
(ZnO)_(0.2)(CdO)_(0.8)	21188,522087	0,01426284	70,1122
(ZnO)_(0.4)(CdO)_(0.6)	14,0606169. 10 ³	0.048542311	20.60058
(ZnO)_(0.5)(CdO)_(0.5)	2,73973. 10 ⁶	1,369863	0,7299
(ZnO)_(0.6)(CdO)_(0.4)	1,798278. 10 ⁶	1,86253646	0,536902239
(ZnO)_(0.7)(CdO)_(0.3)	4,9505. 10 ⁶	2,4752475	0.404
(ZnO)_(0.8)(CdO)_(0.2)	2,726088.10 ⁶	0,762668	1,31118
ZnO pur	712,82598.10 ³	0,721956997	1,385124

Tableau.VII.1: Les grandeurs électrique calculées en courant continu à température ambiante des composites (ZnO)_(x)(CdO)_(1-x) avec $x=$ de 0 à 1.

Pour la deuxième série des composites de soufre ((Bi₂S₃)_(x)(ZnS)_(1-x)), les échantillons qui ont une concentration élevée en ZnS telles que ($x=0.2, 0.4$ et le ZnS pur), ils sont trop résistifs, leur résistance est de l'ordre de quelque centaines de méga-Ohm et même du giga-Ohm, elle est trouvée égale à $1.10^9 \Omega$ pour l'échantillon (Bi₂S₃)_(0.5)(ZnS)_(0.5) qui a une concentration égale en Bi₂S₃ et ZnS (voir tableau.VII.2). La résistance de l'échantillon de Bi₂S₃ pur est estimée aussi, elle est moins que celui de ZnS ($687,694209. 10^6 \Omega$), elle est de l'ordre de 992 Ohm et par conséquence sa résistivité est négligeable si on la compare avec celle de l'échantillon (ZnS). On prise en compte les dimensions de chaque échantillon. On peut voir aussi ce comportement pour les autres échantillons ayant une concentration élevée en Bi₂S₃ tels que (Bi₂S₃)_(0.8)(ZnS)_(0.2) et (Bi₂S₃)_(0.6)(ZnS)_(0.4).

	$R [\Omega]$	$\rho [\Omega.m]$	$\sigma_{DC} [\Omega^{-1}.m^{-1}]$
Bi₂S₃ pur	991.948	1.253823	0.79756072
(Bi₂S₃)_(0,8)(ZnS)_(0,2)	10,038095. 10 ³	0,0012581497	794,8179
(Bi₂S₃)_(0,6)(ZnS)_(0,4)	6,6966. 10 ³	0,002346321225	426.19910
(Bi₂S₃)_(0,5)(ZnS)_(0,5)	1.10 ⁹	0,24508.10 ³	4,0803003.10 ⁻³
(Bi₂S₃)_(0,4)(ZnS)_(0,6)	6,81468829.10 ⁶	0,9486557	1,054123
(Bi₂S₃)_(0,2)(ZnS)_(0,8)	323,44275.10 ⁶	42,93379	0,0232916
ZnS	687,694209. 10 ⁶	1031,5413	9,6942312. 10 ⁻⁴

Tableau.VII.2: Les grandeurs électrique calculées en courant continu à température ambiante des composites (Bi₂S₃)_(x)(ZnS)_(1-x) avec x= de 0 à 1.

Il est un fait remarquable donné par la lecture de la courbe de résistivité des composites (ZnO)_(x)(CdO)_(1-x) en fonction de la composition (x) (figure (IV.11)). La courbe montre clairement un saut de résistivité pour une composition supérieure à 40%. En effet, on constate un changement de conductivité pour un volume de 40% d'oxyde de zinc. À partir de 40% la conductivité du CdO est complètement modifiée, le transport ne se fait plus par CdO, car les cristallites de ce composé commencent à être séparées par celles de ZnO. On est dans le cas de matériau hétérogène dans le quel les cristallites conductrices séparées par celles isolantes de ZnO. La théorie prévoit un volume de l'ordre de 20% du matériau conducteur dans l'isolant pour produire une percolation, c'est-à-dire un chemin particulier pour le transport électrique, qui n'est plus gouverné par les cristallites isolantes.

Cependant, pour la deuxième série de composites ((Bi₂S₃)_(x)(ZnS)_(1-x)), la lecture de la courbe de résistivité en fonction de la composition (x) (figure (VII.12)) montre que la résistivité de ZnS à l'état pure est très élevée. Elle diminue progressivement par l'augmentation de la concentration de Bi₂S₃ dans les composites. Le Bi₂S₃ est un matériau semi conducteur avec une conductivité élevée, l'incorporation de ce composé avec le ZnS améliore et s'élève la conductivité de ce dernier qui est un matériau très résistif, (voir le Tableau.VII.2).

De même chose qu'on peut remarquer dans la courbe de la figure (VII.12). Il y a un saut de résistivité pour une composition supérieure à 40%, ce qui permet de constater d'un

changement de conductivité pour un volume de 40% de sulfure de zinc (à partir de x supérieure à 0,6 dans la figure (VII.12)).

La résistivité de composite $(Bi_2S_3)_{(0,5)}(ZnS)_{(0,5)}$, à concentration égale des deux composés purs, est moyenne alors sa conductivité a une valeur aussi moyennant entre celle des deux matériaux à l'état pure. Le transport dans cet échantillon ne se fait plus par le composant conducteur Bi_2S_3 car ses cristallites sont séparées par celles de ZnS qui est un composant isolant. Toujours et dans ce cas là aussi, on parle d'un matériau hétérogène dans le quel les cristallites conductrices de Bi_2S_3 séparées par celles isolantes de ZnS .

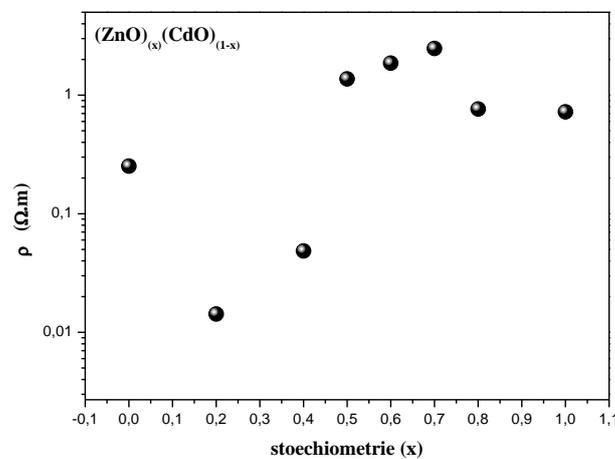


Fig. VII.11: résistivité électrique ' ρ ' en fonction de la concentration x dans les composites

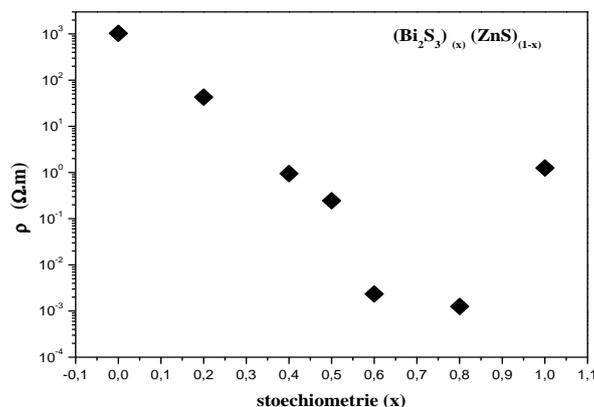
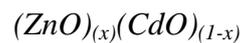
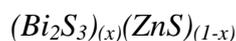


Fig. VII.12 : résistivité électrique ' ρ ' en fonction de la concentration x dans les composites



VII.3.2) Étude en courant alternatif:

Les mesures d'impédance ou de l'admittance d'un système s'effectuent en appliquant au système une excitation sous la forme d'une variation sinusoïdale de la différence de potentiel électrique, de fréquence f . cette différence de potentiel étant imposée entre deux contacts ayant des dimensions (voir Fig. VII.8), le dépôt à base du composite choisi ou bien du matériaux pures, est effectué en configuration coplanaire entre deux contacts métalliques servant d'électrodes: ces deux contacts sont en laque d'argent qui est un conducteur, afin d'assurer une bonne adhérence de l'électrode sur l'ensemble (couche et substrat).

Les mesures en courant alternatif ont été faite utilisant un banc de mesure expérimental comportant: un impédance mètre de type *HP4192* fonctionnant dans la gamme de fréquences *5Hz-13MHz* relié à l'accessoire *16047A (test fixture)* aux deux électrodes de l'échantillon qui sont réalisés par les deux contacts métalliques qui sont deux fils en cuivre soudés sur la surface planaire de la couche mince, utilisant la laque d'argent conductrice pour réaliser des contacts coplanaires. Le matériau peut jouer le rôle du diélectrique entre contacts métalliques. Un thermocouple permettant de repérer la température de l'échantillon, il est utilisé en position contact avec le support de l'échantillon qui est porté sur une plaque chauffante à des températures variante entre l'ambiante et celle de 40°C et 80°C. La plaque chauffante est alimentée par un transformateur électrique pour régler la température. L'ensemble du dispositif est piloté par un microordinateur qui nous permet de balayer la fréquence d'excitation pour chaque température, ce qui assure une bonne reproductibilité des mesures. La tension d'oscillation est fixée à 1volt.

Les mesures de l'impédance complexe en module ' $|Z|$ ' et la phase ' θ ' directement sont prélevées à partir de l'impédance mètre. Ces deux grandeurs sont variables en fonction de la fréquence. Les mesures sont dépendantes des différents types de mécanismes qui se déroulent dans le solide. Souvent, le résultat est interprété en terme de circuit équivalent simple consistant en une combinaison (série, parallèle ou mixte) des éléments résistifs et capacitifs, on retient les modèles des circuits électriques de base qui sont étudiés précédemment. Par l'ajustage des courbes, on détermine les valeurs numériques des éléments résistifs et capacitifs introduites dans le schéma électrique équivalent de chaque échantillon.

La détermination de la conductivité et la constante diélectrique ϵ^* ont été faite aussi en géométrie coplanaire, sous l'air libre, et sous température variante entre l'ambiante et 60°C.

Ces grandeurs sont déduites par la façon suivante:

$U^* = U_0 \cdot \cos(i \cdot 2\pi ft)$ et $I^* = I_0 \cdot \cos(i \cdot 2\pi ft + \delta)$ respectivement sont la tension électrique appliquée et le courant dans le plan complexe avec U_0 et I_0 sont l'amplitude de la tension et du courant respectivement.

δ : est la différence des phases entre le courant et la tension.

L'impédance complexe: $Z^* = U^*/I^* = \text{Réel}(Z^*) + i \cdot \text{img}(Z^*)$;

L'admittance complexe: $Y^* = 1/Z^* = i \cdot \omega \cdot \varepsilon^* \cdot C_0$

Avec $\varepsilon^* = \text{Réel}(\varepsilon^*) - i \cdot \text{img}(\varepsilon^*)$ et $C_0 = \varepsilon_0 \cdot S/d$ est le condensateur à vide (ε_0 est la permittivité de vide). Alors la mesure de la constante diélectrique ε^* se ramène à la mesure de l'impédance complexe ou de l'admittance complexe. On peut aussi procéder à la détermination par une autre grandeur tel que le module électrique $M^* = 1/\varepsilon^*$, ou la résistivité $\rho^* = Z^* \cdot S/d$, ou bien par la conductivité:

$$\sigma^* = 1/\rho^* = Y^* \cdot d/S \quad (\text{VII.16})$$

VII.4) Discussion de résultats expérimentaux:

VII.4.1) Les échantillons des composites (ZnO)_(x)(CdO)_(1-x)

Les courbes des figures (VII.13 de a à h) représentent les diagrammes de Nyquist de l'ensemble des composites des oxydes (ZnO)_(x)(CdO)_(1-x) (avec x varie de 0 à 1). Les deux parties réelle et imaginaire sont deux grandeurs calculées dans la gamme fréquentielle de [5Hz-13MHz], à des températures $T = 20^\circ\text{C}$, 40°C et 60°C .

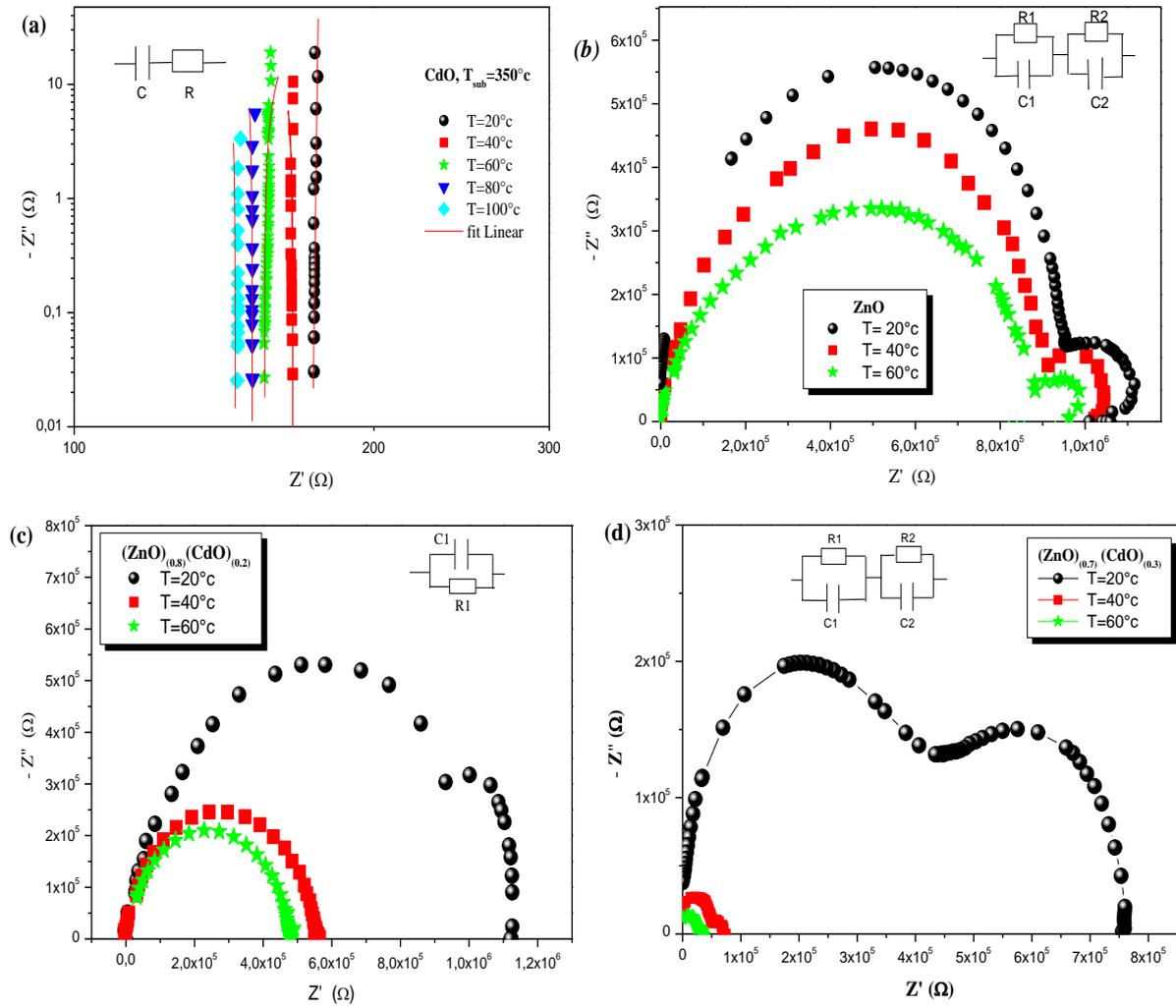
Dans la représentation de Nyquist (Z'' .vs Z') du composé CdO pur et celui de (ZnO)_(0.2)(CdO)_(0.8) où dans ce dernier la concentration de CdO est un majoritaire. Le diagramme de Nyquist de ces deux échantillons est des droites verticales qui ne commencent pas par l'origine. Elles correspondent à un circuit électrique équivalent constitué d'une résistance montée en série avec une capacité. L'intersection de ces droites avec l'axe horizontal qui représente les valeurs de la résistance R, se décale vers les hautes fréquences lorsqu'on augmente la température. Cependant pour le composé de ZnO pur et ceux des échantillons ayant une concentration élevée en ZnO tel que (x=0.8, 0.7, et 0.5), leur représentation de Nyquist (Z'' .vs Z') est sous forme de deux arcs c'est-à-dire deux demi cercles centrés sur l'axe des abscisses. Le premier arc dans les basses fréquences correspond à

la contribution des joints des grains et l'autre dans les hautes fréquences correspond à la contribution des grains pour la conduction [5]. Les diamètres de ces demi-cercles ressemblent à la valeur d'une résistance 'R' (R_g : résistance des grains en hautes fréquences, et R_{jg} : résistance des joints des grains en basses fréquences). Ils sont larges à la température ambiante et se diminuent lorsqu'on augmente la température à 40°C et à 60°C, ce qui fait penser à un processus thermiquement activé. Pour l'échantillon (ZnO)_(0.7)(CdO)_(0.3), les arcs à 20°C sont bien résolus et ils représentent la contribution des grains et joints de grains. On note que dans le cas de (ZnO)_(0.5)(CdO)_(0.5), le deuxième arc est déformé à basse fréquence et n'est pas bien résolu. En haute fréquence le demi-cercle voit son diamètre augmenter lorsque la température augmente, ceci peut faire penser à un processus de piégeage des porteurs. En haute fréquence, on peut voir un petit arc qui peut être dû à l'interface électrode-échantillon et la contribution de l'impédance de l'électrode. Pour les autres échantillons, ce petit arc est absent indiquant le comportement de conduction électronique du matériau. [6]

Le circuit électrique équivalent de nos échantillons (ZnO)_(x)(CdO)_(1-x) (avec x=1, 0.8, 0.7, et 0.5) est équivalent à une série de deux circuits électriques (R₁C₁ et R₂C₂) parallèles comportant des résistances et capacités, ce modèle comprend deux temps de relaxation: $\tau_1=R_1.C_1$ et $\tau_2=R_2.C_2$, qu'on peut les calculer dans le tableau (VII.4).

Pour l'échantillon (ZnO)_(0.6)(CdO)_(0.4), le diagramme de Nyquist est un seul demi-cercle à chaque température (20°C, 40°C et 60°C), il est équivalent à une résistance en parallèle avec un condensateur. Cependant, deux demi-cercles à la température ambiante sont bien résolus en hautes et en basses fréquences pour l'échantillon (ZnO)_(0.8)(CdO)_(0.2). Aux températures de 40°C et 60°C, il y a un seul arc pour ce même échantillon. L'existence d'un seul arc pour cet échantillon à la température de 40°C et 60°C, peut être prise pour interpréter que le processus de conduction du grain et du joints de grains a un seul constante de temps.

Le demi cercle qui est dans les basses fréquences pour l'échantillon (ZnO)_(0.4)(CdO)_(0.6) n'est pas résolu. Il se dévie vers le haut d'une façon inclinée. La partie basse fréquence de l'arc ressemble à un éperon ou encore à une impulsion dû à la contribution de l'électrode, ou il ressort encore plus clairement d'un arc très large qui est due à la contribution des joints de grains à 40°C et 60°C. L'intersection de ce large arc avec l'axe d'impédance réelle est à une valeur très élevée. Ce dernier échantillon est modélisé par un circuit composé d'un condensateur C₂ en série avec un circuit RC₁ parallèle.



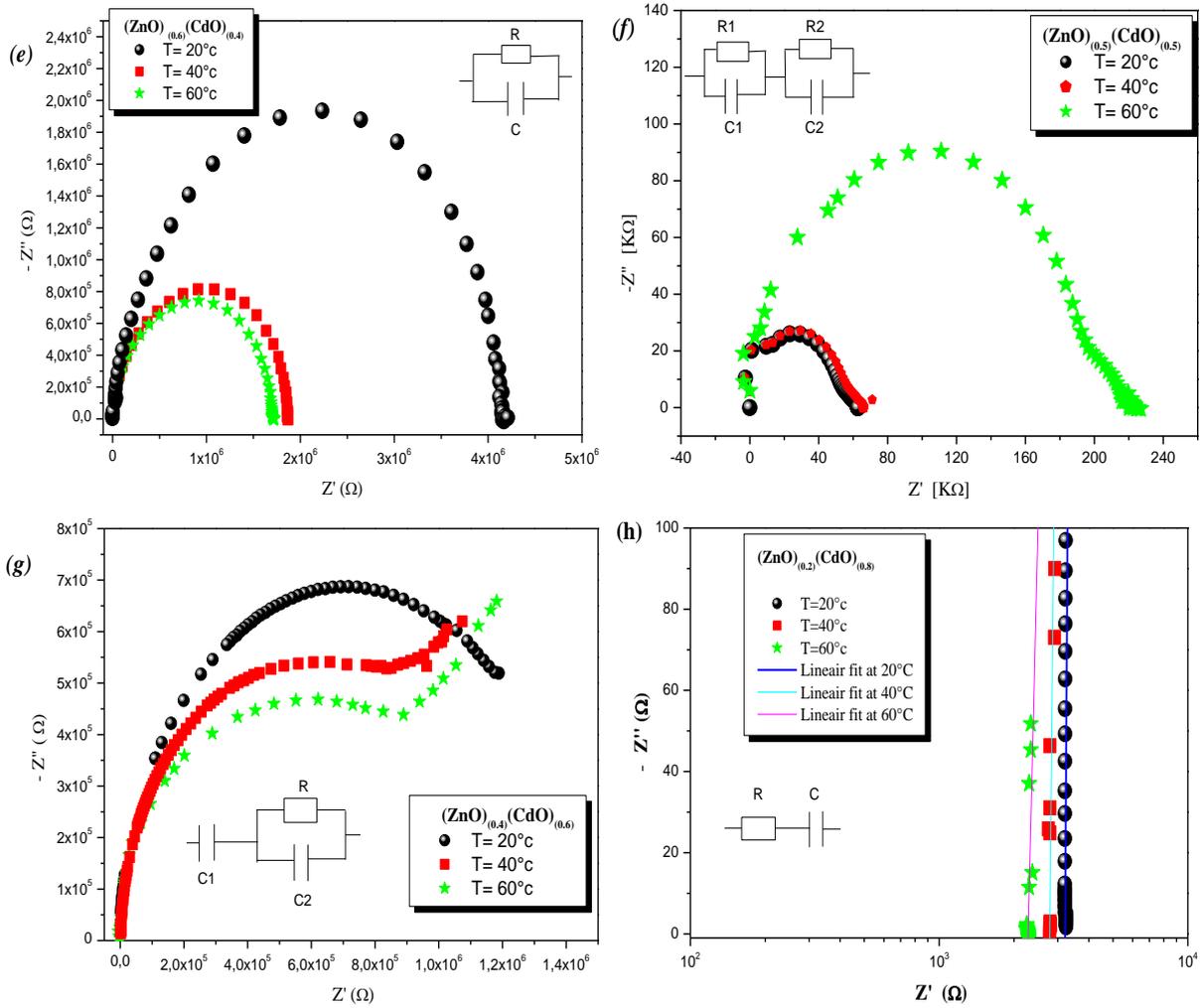


Fig. VII.13 (a -h): Variation de la partie imaginaire en fonction de la partie réelle de l'impédance complexe des échantillons $(ZnO)_{(x)}(CdO)_{(1-x)}$ ($X=0$ à 1).

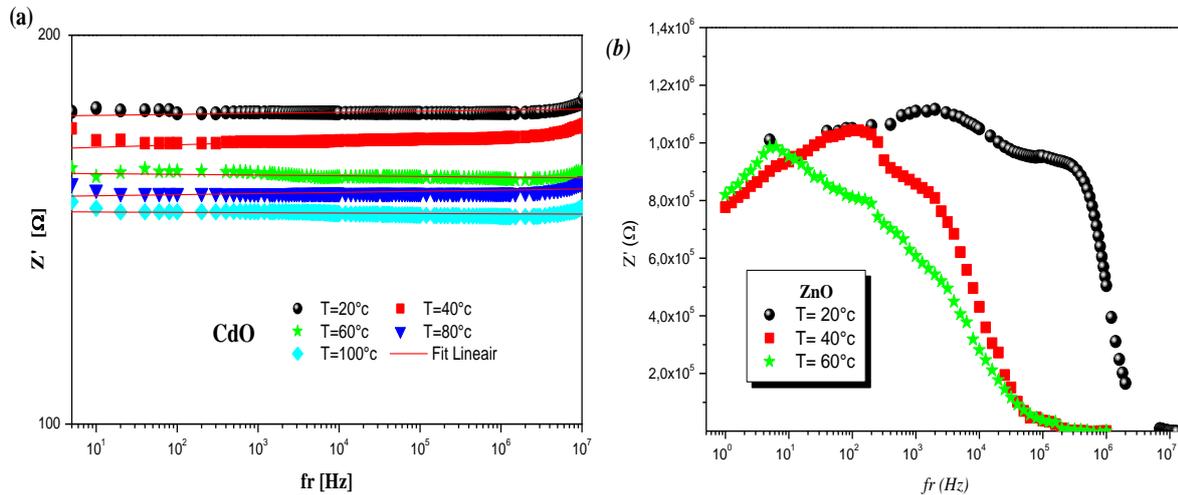
Pour confirmer les résultats obtenus, nous avons représenté les variations des parties imaginaire et réelle en fonction de la fréquence en échelle logarithmique (Figures (VII.14 et VII.15)).

La partie réelle de l'impédance complexe de l'échantillon CdO et celui de $(ZnO)_{(0.2)}(CdO)_{(0.8)}$ majoritaire en CdO, qui représente ici la résistance 'R', est indépendante de la fréquence dans toute la gamme de fréquence et diminue avec l'augmentation de la température. On constate que la conductivité varie pratiquement linéairement avec la température. Selon la loi d'Austin et Mott [7, 8], la conduction se fait par saut d'électron au niveau de Fermi. La variation de la partie réelle de l'impédance complexe en fonction de la fréquence est quasiment constante pour les deux échantillons dont la stœchiométrie $x=0$ et $x=0.2$. (Voir figure (VII.14)).

La partie réelle de l'impédance complexe varie avec la température, elle diminue quand la température augmente pour tous les échantillons sauf le (ZnO)_(0.5)(CdO)_(0.5) que nous l'avons expliqué par la conduction électrique qui se fait dans cet échantillon par le processus de piégeage des porteurs.

Pour les autres composites (ZnO)_x(CdO)_(1-x) (x=0.8, 0.7, 0.6, 0.5 et 0.4), on signale aussi l'indépendance de la partie réelle de la fréquence avant 10³Hz jusqu'à 10⁴Hz c'est-à-dire en basse et moyenne fréquences puis une diminution de la partie réelle en haute fréquence (après la fréquence de 10³Hz ou de 10⁴Hz).

Dans les courbes des parties réelles en fonction de la fréquence correspondant les deux composés de ZnO pur et (ZnO)_(0.7)(CdO)_(0.3), les deux pics traduisent la contribution de grains et les joints des grains et l'existence de deux temps de relaxation. Pour le composite (ZnO)_(0.4)(CdO)_(0.6), il ya une diminution dans la partie réelle de l'impédance complexe en haute fréquence pour toutes les températures. Cependant, en basse fréquence les courbes ne sont pas résolues comme nous l'avons vu précédemment dans le diagramme de Nyquist de ce même échantillon (ZnO)_(0.4)(CdO)_(0.6). La diminution vue dans la partie réelle en haute fréquence de tous les échantillons est traduite par l'effet de la réduction de la capacité à se polariser (stocker l'énergie) qui correspond à la relaxation dans le milieu. Si la fréquence du champ électrique est très importante, la polarisation n'agit plus dans le matériau.



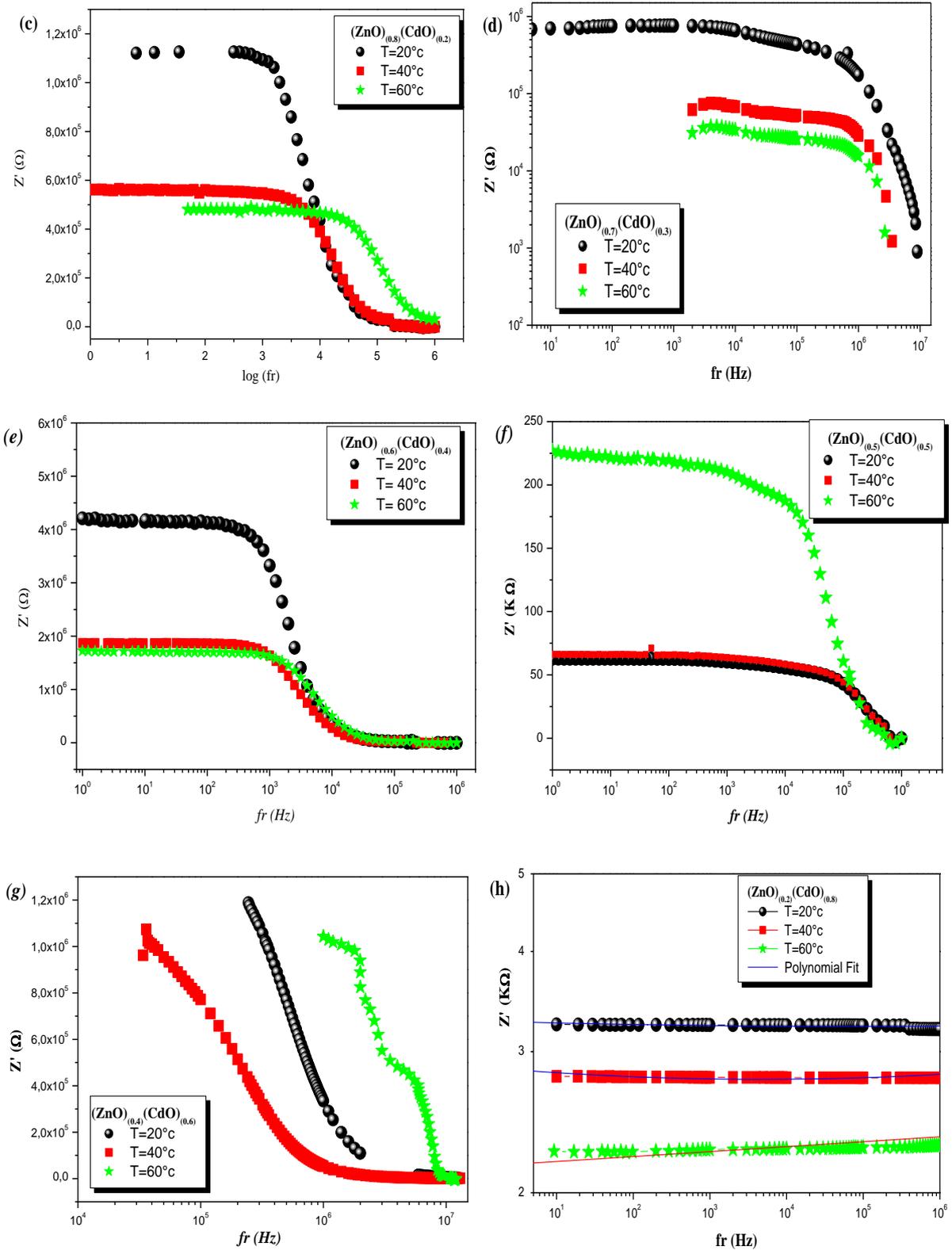


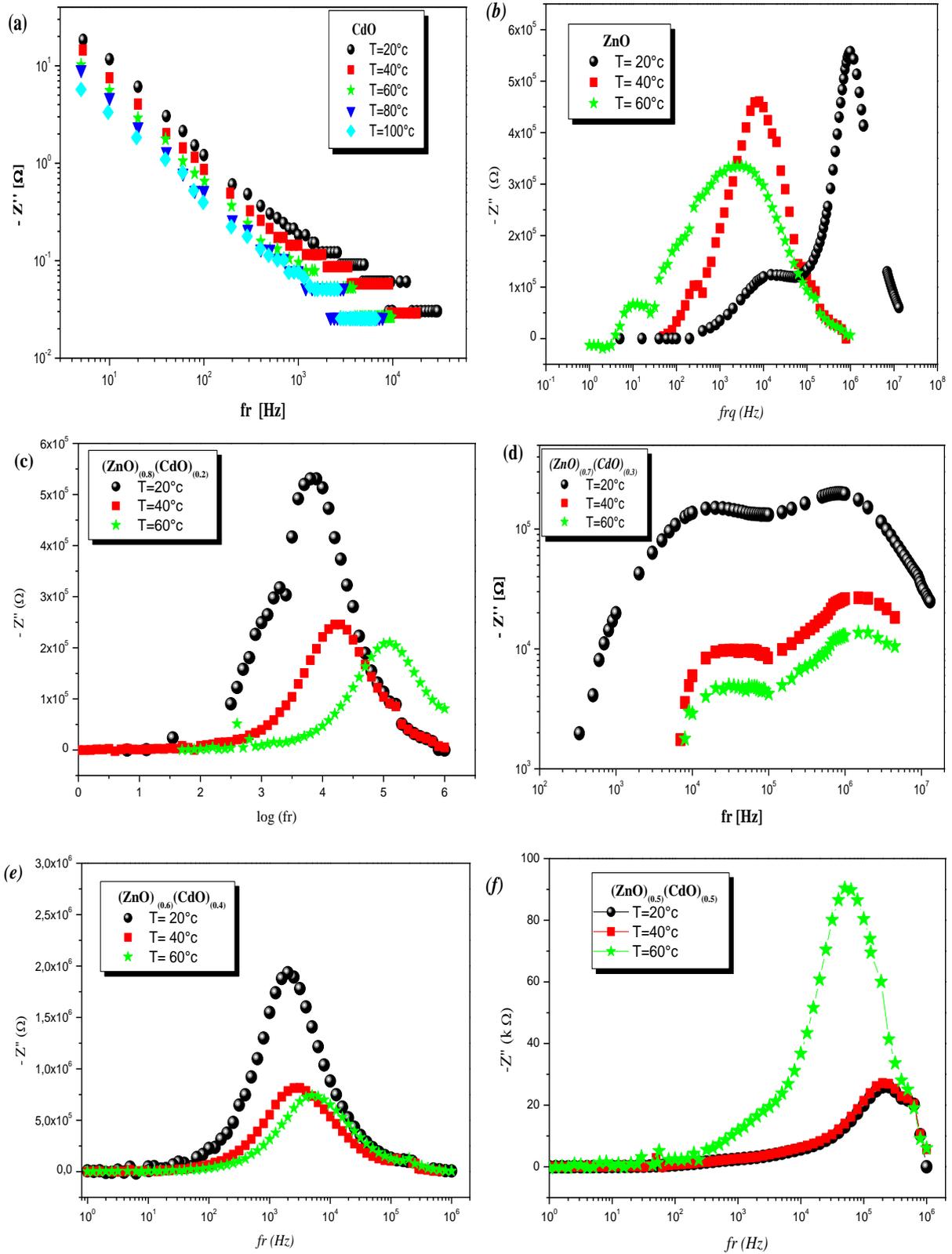
Fig. VII.14 (a -h): Variation de la partie réelle de l'impédance complexe en fonction de la fréquence des échantillons $(\text{ZnO})_x(\text{CdO})_{(1-x)}$ ($x=0$ à 1).

Le diagramme de Bode de la partie imaginaire de l'impédance complexe des deux échantillons CdO et (ZnO)_(0.2)(CdO)_(0.8) qui est majoritaire en CdO sont représentés sur la figure (VII.15 a et h), cette partie imaginaire représente ici la capacité 'C', elle diminue avec l'augmentation de la fréquence.

Il apparaît clairement que l'allure de (-Z'') en fonction de la fréquence (figure (VII.15 a et h)) varie selon la prévision théorique (voir paragraphe (VII.2.1)), ce qui confirme le modèle électrique retenu pour représenter les couches de ces deux compositions ($x = 0$ et 0.2) à la température $T = 20^\circ\text{C}$, 40°C et 60°C . Ce modèle donné précédemment est le circuit RC série, d'où on peut estimer les valeurs de R et C par l'ajustage des courbes (Z'' vs fr) et (Z' vs fr).

	T= 20°c		T= 40°c		T= 60°c	
	R (Ω)	C [Farad]	R (Ω)	C [Farad]	R (Ω)	C[Farad]
CdO pur	174,5	60.10 ⁻⁶	165.91	350. 10 ⁻⁶	156.3	1030. 10 ⁻⁶
(ZnO)_(0.2)(CdO)_(0.8)	3232,08	1,8036. 10 ⁻¹²	2822,02	1,203. 10 ⁻¹²	2326,26	3,616.10 ⁻¹²

Tableau (VII.3): Les valeurs ajustées de 'R' et 'C' des deux composés CdO pur et
(ZnO)_(0.2)(CdO)_(0.8)



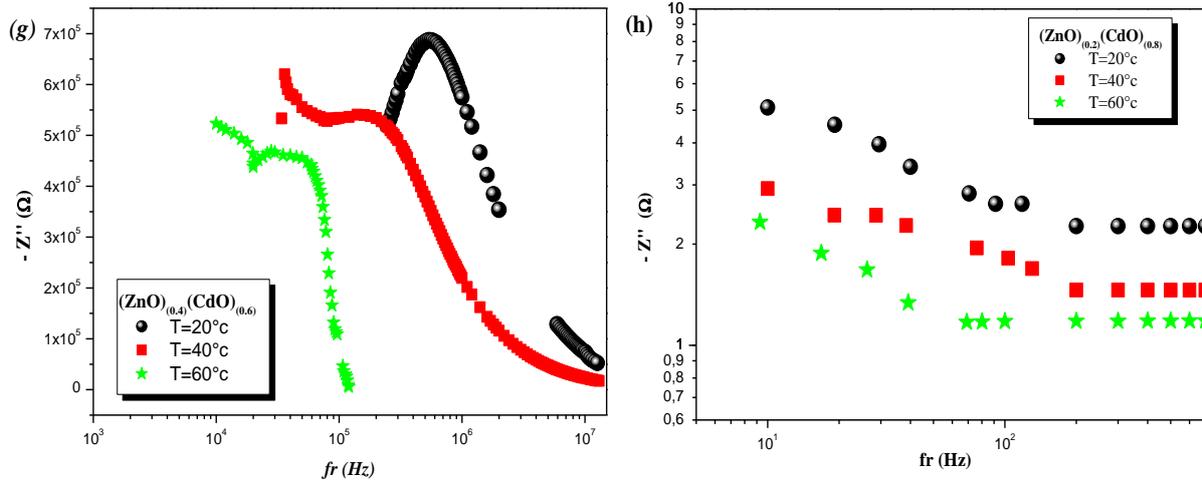


Fig. VII.15 (de (a) à (h)) : Variation de la partie imaginaire de l'impédance complexe en fonction de la fréquence des échantillons $(ZnO)_{(x)}(CdO)_{(1-x)}$ ($x = 0$ à 1).

Les courbes $(-Z'' \text{ vs } fr)$ de la même figure (VII.15: de b à g) des autres échantillons $(ZnO)_{(x)}(CdO)_{(1-x)}$ ($x = 0.5, 0.7, 0.8$ et 1) font apparaitre deux maximums de deux pics différents pour chaque température. Ceci indique la présence de deux processus de relaxation chacun caractérisé par une fréquence de relaxation qui s'écrit comme les deux formules suivantes : $(f_1=1/(2\pi R_1 C_1)$ et $f_2=1/(2\pi R_2 C_2))$. Elles correspondent aux fréquences des maximums des pics dans le diagramme de Bode de la partie imaginaire $(Z'' \text{ vs } fr)$. Cependant pour l'échantillon $(ZnO)_{(0.4)}(CdO)_{(0.6)}$ on peut voir clairement en haute fréquence l'apparition d'un pic indiquant un seul temps de relaxation. En basse fréquence la courbe n'est pas résolue.

Les maximums des pics satisfont à la condition $\omega_1 \cdot \tau_1 = 1$ et $\omega_2 \cdot \tau_2 = 1$ alors $\tau_1 = 1/2\pi f_1$ et $\tau_2 = 1/2\pi f_2$. On peut estimer les valeurs de ces paramètres directement à partir des courbes de la partie imaginaire $(-Z'' \text{ vs } fr)$, voir *tableau (VII.4)*.

	T =20°c		T =40°c		T =60°c	
	τ_1 [sec]	τ_2 [sec]	τ_1 [sec]	τ_2 [sec]	τ_1 [sec]	τ_2 [sec]
ZnO pur	$1,06 \cdot 10^{-4}$	$0,1592 \cdot 10^{-6}$	$5,0469 \cdot 10^{-4}$	$2,0044 \cdot 10^{-5}$	0,0159325	$6,334 \cdot 10^{-5}$
$(ZnO)_{(0.8)}(CdO)_{(0.2)}$	$79,889 \cdot 10^{-6}$	$25,233 \cdot 10^{-6}$	$7,9805 \cdot 10^{-6}$	$7,9805 \cdot 10^{-6}$	$1,264883 \cdot 10^{-6}$	$1,264883 \cdot 10^{-6}$
$(ZnO)_{(0.7)}(CdO)_{(0.3)}$	$51,2 \cdot 10^{-6}$	$1,28 \cdot 10^{-6}$	$33,2 \cdot 10^{-6}$	$0,67 \cdot 10^{-6}$	$33,94 \cdot 10^{-6}$	$0,67 \cdot 10^{-6}$
$(ZnO)_{(0.6)}(CdO)_{(0.4)}$	$79,889 \cdot 10^{-6}$	/	$56,933 \cdot 10^{-6}$	/	$31,458 \cdot 10^{-6}$	/
$(ZnO)_{(0.5)}(CdO)_{(0.5)}$	/	$7,644 \cdot 10^{-7}$	/	$7,98 \cdot 10^{-7}$	/	$3,1772 \cdot 10^{-6}$
$(ZnO)_{(0.4)}(CdO)_{(0.6)}$	/	$2,9488 \cdot 10^{-7}$	/	$1,13739 \cdot 10^{-6}$	/	$5,6869 \cdot 10^{-6}$

Tableau (VII.4) : Les valeurs estimées de temps de relaxation ' τ_1 ' et ' τ_2 '

De manière générale et pour la majorité des échantillons de (ZnO)_(x)(CdO)_(1-x), nous constatons une diminution du temps de relaxation quand la température augmente. Ces temps de relaxation correspondent aux fréquences de la relaxation pour des mécanismes typiques de polarisation: d'orientation, interfaciale ou atomique, (voir *figure (II-1)*).

La variation thermique de la fréquence de relaxation présente un comportement de type Arrhenius qui s'écrit comme la relation suivante: $f = f_0 \cdot \exp(-E_a/k.T)$, où f_0 est un facteur pré-exponentiel, ' E_a ' correspond à l'énergie d'activation du phénomène responsable de la relaxation puisque la fréquence de relaxation augmente avec la température.

On peut justifier que dans la représentation de Nyquist ($-Z''$.vs Z'), la réponse en haute fréquence (le premier arc de demi-cercle) des échantillons (ZnO)_(x)(CdO)_(1-x) (avec $x = 1, 0.8, 0.7, 0.6$ et 0.5) est caractérisée par ' R_1 ' et ' C_1 ' où ' R_1 ' est la contribution de la résistance ' R_g ' des grains et ' C_1 ' est la contribution de la capacité ' C_g ' des grains. La réponse en basses fréquences (le deuxième arc de demi-cercle) caractérisée par ' R_2 ' et ' C_2 ' où ' R_2 ' représente la contribution de la résistance ' R_{jg} ' des joints de grains et ' C_2 ' représente la contribution de la capacité ' C_{jg} ' des joints de grains.

Les valeurs de ' R_1 ', ' C_1 ', ' R_2 ' et ' C_2 ' sont enregistrées dans le *tableau (VII.5)*, elles sont estimées par l'ajustage des courbes de la partie réelle ou celles de la partie imaginaire. Pour l'échantillon (ZnO)_(0.4)(CdO)_(0.6), les propriétés des joints de grains et des grains ne peuvent être séparées que pour les arcs résolus. Cependant, la capacité C_2 représente une électrode bloquante.

On note aussi que dans tous les spectres des échantillons (ZnO)_(x)(CdO)_(1-x) sauf celui de (ZnO)_(0.5)(CdO)_(0.5), l'arc dû à l'interface électrode-échantillon est absent indiquant le comportement de conduction électronique du matériau [6]

	Température	R_1 [Ω]	C_1 [Farad]	R_2 [Ω]	C_2 [Farad]
ZnO pur	20°C	944256.19817	$1,956.10^{-11}$	174382.17031	$1.1546E-12$
	40°C	886189.94076	$2,1352.10^{-11}$	159188,66815	$4,0125.10^{-11}$
	60°C	881887.12	$4.7175E-11$	11009.65369	$2.8942E-9$
(ZnO)_(0,8)(CdO)_(0,2)	20°C	1120621,39	$1.9529.10^{-11}$	100000	$1.9934.10^{-6}$
	40°C	562052	$1.7099.10^{-11}$	562052	$1.7099.10^{-11}$
	60°C	480272	$2.7363.10^{-12}$	480272	$2.7363.10^{-12}$
(ZnO)_(0,7)(CdO)_(0,3)	20°C	29701,63	$5,6592.10^{-12}$	312222,85	$25,15.10^{-12}$
	40°C	192103,35	$40,148.10^{-12}$	876592,51	$0,14996.10^{-12}$
	60°C	95383,80	$0,3763.10^{-12}$	95383,849	$0,37633.10^{-12}$
(ZnO)_(0,6)(CdO)_(0,4)	20°C	3980663.97661	$1.8575.10^{-11}$	/	/
	40°C	1768362.98931	$2.9165.10^{-11}$	/	/
	60°C	1606321.6034	$1.7545.10^{-11}$	/	/
(ZnO)_(0,5)(CdO)_(0,5)	20°C	16540.51098	$2.2197.10^{-11}$	16482.68326	$2.2556.10^{-11}$
	40°C	16970.60382	$2.8553.10^{-11}$	16939.2494	$2.8887.10^{-11}$
	60°C	19243.87642	$1.2592.10^{-10}$	19225.092	$1.2857.10^{-10}$
(ZnO)_(0,4)(CdO)_(0,6)	20°C	1364254,6747	$9,2457.10^{-11}$	/	$2,1244.10^{-13}$
	40°C	1389139,7048	$1,4668.10^{-6}$	/	$9,1118.10^{-13}$
	60°C	785859.59	$6,7095.10^{-11}$	/	$7,762.10^{-12}$

Tableau (VII.5) : Les valeurs de R_1 , C_1 , R_2 , et C_2 ajustées.**VII.4.2) Les échantillons des composites (Bi₂S₃)_(x)(ZnS)_(1-x)**

Les mesures de l'impédance complexe de l'ensemble des échantillons des sulfures (Bi₂S₃)_(x)(ZnS)_(1-x) (avec x varie de 0 à 1) sous forme des composites est aussi faite dans cette partie dans la gamme fréquentielle [5Hz-13MHz] à des températures $T = 20^\circ\text{C}$, 40°C et 60°C . Les mesures diélectriques sur l'échantillon de Bi₂S₃ pur, montrent dans la représentation de Nyquist l'apparition d'un seul demi-cercle pour chaque température. Ce demi-cercle est abaissé sous l'abscisse des x, il n'est pas centré sur l'axe des abscisses. L'existence d'un demi-cercle unique pour cet échantillon peut être interprétée comme étant à la fois que le processus de conduction des grains et celui des joints de grains ont des constantes de temps identiques. Le diamètre de demi-cercle est large à la température ambiante ($T=20^\circ\text{C}$), et il diminue lorsqu'on augmente la température à 40°C et 60°C . La diminution dans les diamètres des demi-cercles ressemble la diminution dans les valeurs de la partie réelle de l'impédance complexe qui est la résistance R du film. Elle est définie comme étant la résistance des grains. Cette diminution nous permettant aussi de penser au processus de l'activation thermiquement, lorsque R diminue c'est-à-dire la résistivité ' ρ ' diminue aussi et par conséquent la

conductivité σ de l'échantillon augmente après d'une excitation thermique. Le circuit électrique équivalent de ce composé (Bi₂S₃ pur) est tracé sur la même figure (Fig. VII.16- a). Ce circuit est une résistance en parallèle avec un condensateur. Ces deux éléments représentent la contribution de la résistance et la capacité des grains, respectivement. La déviation des demi-cercles au dessous de l'axe des parties réelles est interprétée par la distribution de temps de relaxation [1]. Celle ci est typique pour des matériaux dipolaire ce qui confirme la nature dipolaire de composé pur de Bi₂S₃ en couches minces.

Le tracé de Nyquist de composant de ZnS pur est sous forme des lignes inclinées (Fig. VII.16- b). Elles ne commencent pas par l'origine, elles ressemblent aux débuts des demi-cercles, dont leurs diamètres sont larges. Le circuit électrique équivalent de ce composé pur est un circuit R₁C₁ parallèle monté en série avec une résistance R₂ et avec un condensateur C₂, dont la résistance R₂ est l'intersection des courbes avec l'abscisse des x et C₂ est une électrode bloquante dans les basses fréquences, dont le rapport $C_1/C_2 = 1$. Voir le modèle électrique équivalent dans la partie (VII.2.4).

Le diagramme de Nyquist de composite (Bi₂S₃)_(0.6)(ZnS)_(0.4) est tracé sur la figure (VII.16-c). Cette courbe montre un demi-cercle pour chaque température, il se diminue lorsqu'on augmente la température. Le schéma électrique équivalent possible pour ce composé est un circuit RC en parallèle. L'intersection de chaque demi-cercle avec l'axe des x en basses fréquences, nous donne la valeur de la résistance R des grains. Les valeurs de la résistance et de la capacité sont enregistrées dans le tableau (VII.6), elles sont estimées par la méthode de l'ajustage des courbes des parties réelle et imaginaire de l'impédance complexe. Les diamètres des demi-cercles de ce composite sont très larges en les comparant avec ceux de Bi₂S₃ pur. En outre, ils ne sont pas complets surtout lorsqu'on augmente la température pour ce dernier composite ((Bi₂S₃)_(0.6)(ZnS)_(0.4)). Ce composite est un système couplé de 60% de Bi₂S₃ et 40% de ZnS, alors le composant de Bi₂S₃ est un majoritaire, il est un matériau métallique moyennement résistif cependant le composé de ZnS est très capacitif, et par conséquence le système de (Bi₂S₃)_(x)(ZnS)_(1-x) va d'un comportement résistif à celui capacitif lorsqu'on ajoute progressivement le ZnS. Ce comportement a été aussi vu par M.E. Rincon dans un travail sur un système de (CdS)_(x)(ZnS)_(1-x) [9] dont le CdS est de comportement résistif et celui de ZnS est capacitif. On confirme notre constatation dans l'étude de comportement du composite de (Bi₂S₃)_(0.4)(ZnS)_(0.6) (voir figure (VII.16-d)), dont le quel le ZnS est un majoritaire (60% de ZnS et 40% de Bi₂S₃). Dans ce dernier système

((Bi₂S₃)_(0.4)(ZnS)_(0.6)), le diagramme de Nyquist montre la disparition des demi-cercles dans les basses fréquences. Les demi-cercles sont apparus à peine mais ils ne se complètent pas dans les hautes fréquences, alors ils ne sont pas résolus. Lorsque le domaine des basses fréquences atteint, la courbe dévie vers le haut parallèlement avec l'axe des parties imaginaires. C'est comme le cas étudié précédemment de l'échantillon (ZnO)_(0.4)(CdO)_(0.6). Dans la partie des basses fréquences le petit arc ressemble à un aiguillon dont l'origine est la contribution de l'électrode. L'étude en fonction de la température montre que le diagramme de Nyquist de ce même échantillon à la température ambiante commence par l'origine par contre pour la température de 40°C et 60°C, ce diagramme commence par des valeurs différentes de l'origine. Il coupe l'axe des parties réelles (Z') en haute fréquence à des valeurs différentes pour ces deux températures (40°C et 60°C). La valeur de l'intersection représente la résistance R de l'échantillon. Le circuit équivalent de ce composite est un condensateur C₂ monté en série avec un circuit R₁C₁ parallèle et en série avec une résistance R₂ pour les deux tracés en température de 40°C et 60°C. La valeur de C₂ est très grande 10 fois que celle de C₁ (voir les modèles théoriques dans la partie (VII.2.4)). Ce comportement est la contribution de l'électrode bloquante sur un échantillon caractérisé par un seul temps de relaxation (circuit R₁C₁ parallèle).

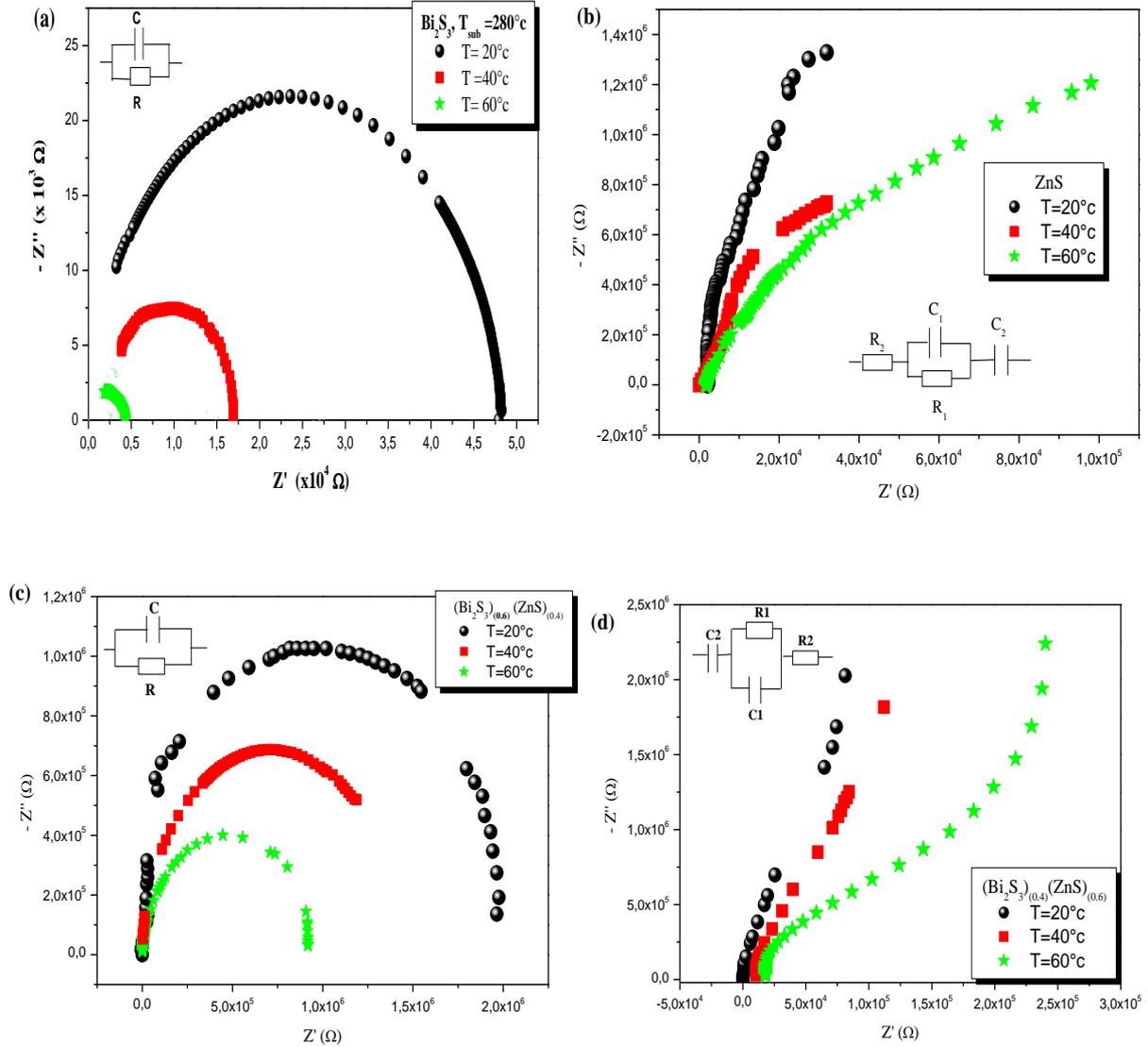


Fig. VII.16 ((a)- (d)): Variation de la partie imaginaire en fonction de la partie réelle de l'impédance complexe des échantillons $(Bi_2S_3)_x(ZnS)_{(1-x)}$ ($x=0$ à 1).

Les parties réelles de l'impédance complexe des échantillons $(Bi_2S_3)_x(ZnS)_{(1-x)}$ ($x=0$ à 1) sont aussi étudiées en fonction de la température et de la fréquence dans l'intervalle [5Hz-13MHz]. Les courbes des parties réelles de l'ensemble des échantillons sont tracées dans les figures montrées au dessous (Fig.VII.17) (de (a) à (d)).

Pour le composé pur de Bi_2S_3 , la courbe de la partie réelle est indépendante de la fréquence jusqu'à une fréquence de l'ordre de 10^6 Hz. Après cette fréquence et précisément en haute fréquence la courbe diminue. Cette diminution est traduite comme auparavant par l'effet de la réduction de la capacité à se polariser (stocker l'énergie) qui correspond à la relaxation dans le milieu. On peut voir aussi et clairement ce comportement dans le composite

(Bi₂S₃)_(0.6)(ZnS)_(0.4) qui représente un système composé de ZnS et de Bi₂S₃ dont ce dernier est majoritaire (60% de Bi₂S₃), cependant ce composite prend le même comportement de Bi₂S₃ pur. En basse fréquence, il y a une indépendance de la fréquence puis une diminution qui se traduit par la relaxation de système et la réduction de la capacité à se polariser. La seule différence qui se figure est dans les valeurs de Z' . Ces valeurs sont de l'ordre de $10^4 \Omega$ pour le Bi₂S₃ pur et de l'ordre de $10^6 \Omega$ pour le composite (Bi₂S₃)_(0.6)(ZnS)_(0.4). Il y a un passage d'un comportement résistif à celui capacitif, c'est pour cette raison qu'on peut voir l'absence des valeurs de Z' en basse fréquence dans les courbes de la partie réelle.

Pour le composé pur de ZnS, la grande valeur de la partie réelle de l'impédance complexe ($10^6 \Omega$) et aussi la forme de son allure à basse fréquence indique un comportement hautement capacitif des films de ZnS. L'allure de ce composé (ZnS) dans la figure (VII.17-b) montre clairement une dépendance fréquentielle de la partie réelle de l'impédance complexe. Cependant, pour le film (Bi₂S₃)_(0.4)(ZnS)_(0.6) qui est un composite dont le ZnS est un majoritaire (60% de ZnS), on signale la présence de trois portions dans l'allure de la partie réelle. Ces trois portions caractérisent la résistance du milieu inhomogène, qui est dans ce cas: Bi₂S₃, (Bi₂S₃+ZnS), et ZnS successivement, alors les trois portions caractérisent le changement de la résistance dans les différentes régions du milieu inhomogène. Pour ce dernier composite et selon le modèle électrique, nous avons noté la présence d'une capacité C_2 d'une valeur d'environ élevée 10 fois la valeur de la capacité de circuit de relaxation, cette prévision théorique a été donné dans la partie (VII.2.4) plus haut. Cette capacité représente la contribution d'une électrode bloquante, ce qui empêche la réponse de l'échantillon à une excitation en basse fréquence. Les valeurs des capacités et résistances sont enregistrées dans le tableau (VII.7).

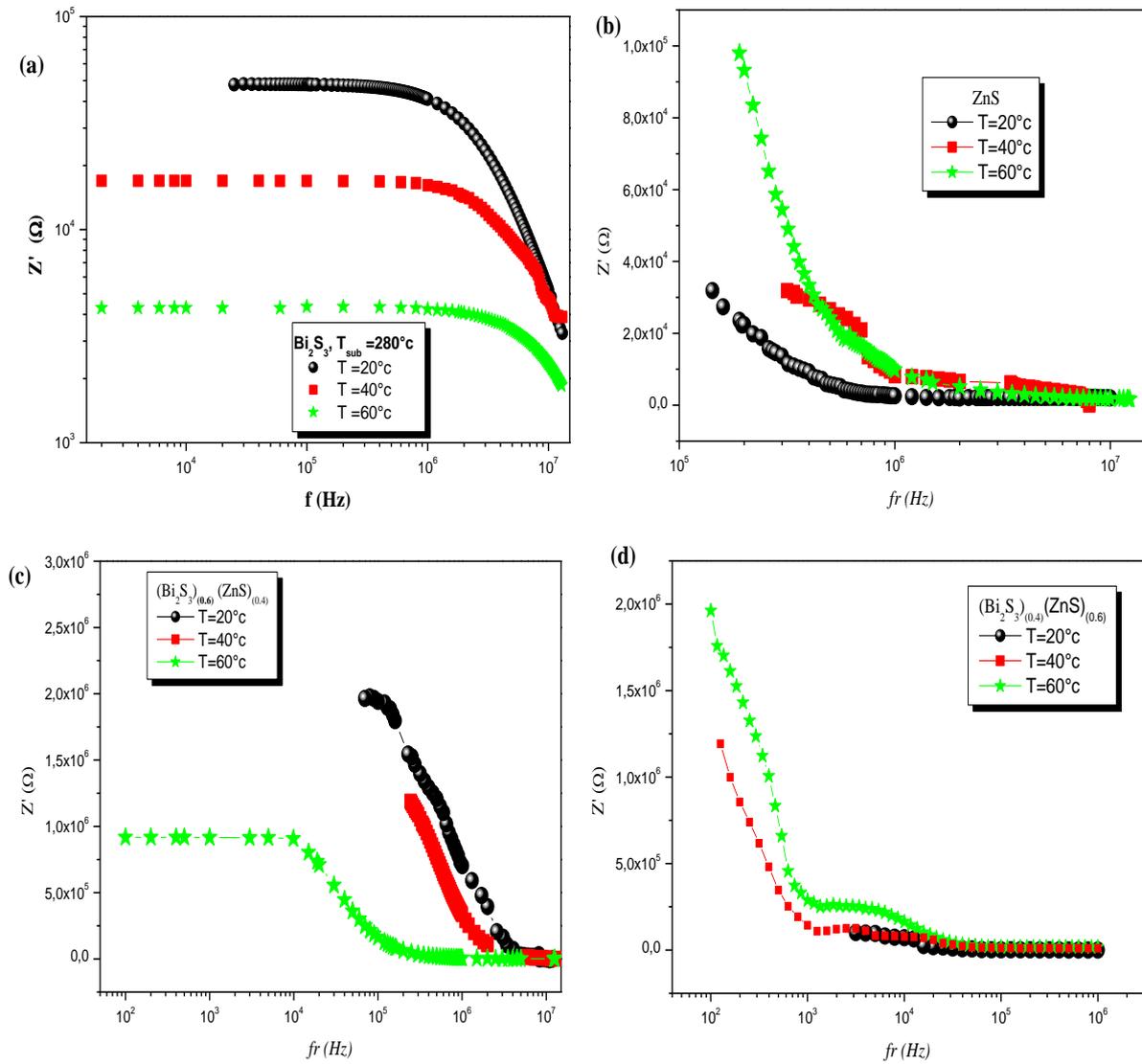


Fig. VII.17 (de (a) à (d)): Variation des parties réelles de l'impédance complexe des échantillons $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_x(\text{ZnS})_{(1-x)}$ ($X = 0$ à 1) en fonction de la fréquence et de la température.

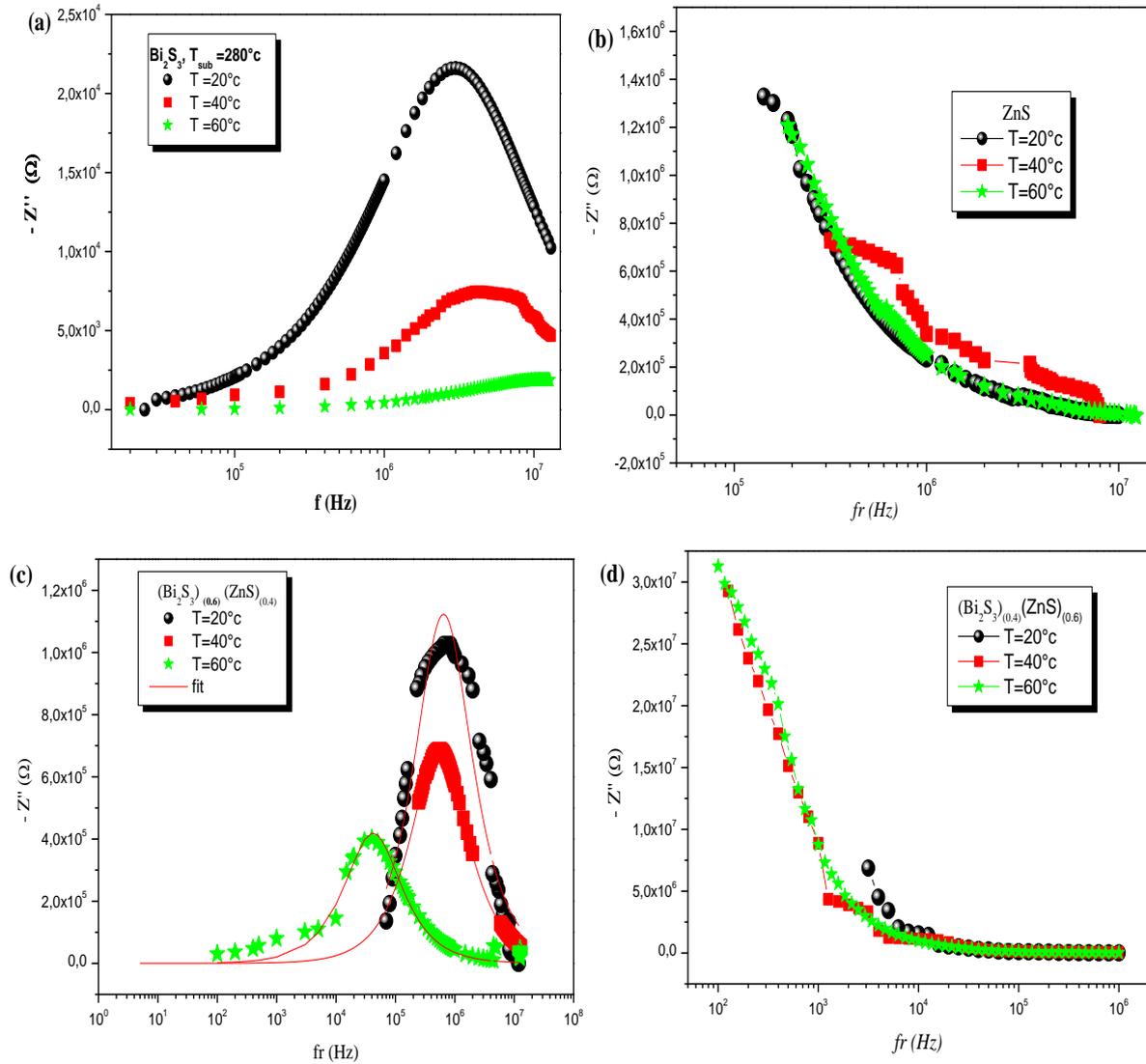


Fig. VII.18 (de (a) à (d)): Variation des parties imaginaires de l'impédance complexe des échantillons $(Bi_2S_3)_x(ZnS)_{(1-x)}$ ($X = 0$ à 1) en fonction de la fréquence et de la température.

Sur la figure (VII.18. de (a) à (d)), nous avons représenté de façon similaire à l'étude précédente la partie imaginaire de l'impédance complexe en fonction de la fréquence et de la température de la deuxième série des échantillons $(Bi_2S_3)_x(ZnS)_{(1-x)}$ avec $(x = 0$ à $1)$. Pour les deux échantillons: Bi_2S_3 pur et $(Bi_2S_3)_{(0.6)}(ZnS)_{(0.4)}$, nous avons obtenu une courbe avec un pic qui se décale lorsque la température augmente à partir de celle de l'ambiante. La présence de ces pics indique la présence des processus de relaxation caractérisés par une fréquence de relaxation qui s'écrit comme suit: $(f=1/(2\pi RC))$. La fréquence de relaxation correspond à la fréquence au maximum du pic dans le diagramme de Bode de la partie imaginaire, dont on peut estimer la valeur de temps de relaxation τ dans le *Tableau (VII.6)*.

	T =20°c	T =40°c	T =60°c
	τ [n. sec]	τ [n. sec]	τ [n. sec]
Bi ₂ S ₃ pur	53	36.1	14.2
(Bi ₂ S ₃) _(0.6) (ZnS) _(0.4)	212,314	231,68	397,39

Tableau (VII.6): Les valeurs estimées de temps de relaxation en nano seconde des composites (Bi₂S₃)_(x)(ZnS)_(1-x) avec (x =0 à 1) à chaque températures

	Température	R ₁ [Ω]	C ₁ [Farad]	R ₂ série	C ₂ électrode
Bi ₂ S ₃ pur	20°c	47,735 .10 ³	1,0933 .10 ⁻¹²	/	/
	40°c	18,638.10 ³	1,787 .10 ⁻¹²	/	/
	60°c	10,92 .10 ³	1,638 .10 ⁻¹²	/	/
(Bi ₂ S ₃) _(0.6) (ZnS) _(0.4)	20°c	2245421.08259	1,0951.10 ⁻¹³	/	/
	40°c	1372065.77403	2,1253.10 ⁻¹³	/	/
	60°c	838439,57249	4,5417.10 ⁻¹²	/	/
(Bi ₂ S ₃) _(0.4) (ZnS) _(0.6)	20°c	110693,80733	1,2739.10 ⁻¹⁰	765,54908Ω	8,8874.10 ⁻¹²
	40°c	1312700,02399	4,1199.10 ⁻¹⁰	10562,3354Ω	6,6064.10 ⁻¹¹
	60°c	1874506.936	2,3333.10 ⁻¹⁰	17872,7794Ω	3,7329.10 ⁻¹¹
ZnS pur	20°c	3751255,1519	6,4903.10 ⁻¹³	2033,26Ω	6,4903.10 ⁻¹³
	40°c	1457404.4267	3,3393.10 ⁻¹³	62,7362Ω	3,3393.10 ⁻¹³
	60°c	3833000,55016	5,9793.10 ⁻¹³	1771,448Ω	5,9793.10 ⁻¹³

Tableau (VII.7) : Les valeurs des résistances 'R' et capacités 'C' obtenues par l'ajustage des courbes.

L'analyse de l'impédance complexe de nos composites (ZnO)_(x)(CdO)_(1-x) et (Bi₂S₃)_(x)(ZnS)_(1-x) avec (x =0 à 1) modélisées par les circuits électriques équivalents, nous conduit à dire que ces deux séries des composites sont des films polycristallins comportant des grains et des joints de grains qui peuvent être de nature différentes: joints de grains entre matériau de même nature (joints de grains A-A) ou joints de grains entre matériau de nature différente (joints A-B), ce qui complique la situation par rapport à un matériau monophasé.

En général une relaxation se traduit par un pic dans la partie imaginaire et une diminution de la partie réelle pour les circuits simples. La relaxation correspond à la réduction de la capacité à se polariser (stocker l'énergie) du milieu. Si la fréquence du champ électrique est trop importante, la polarisation n'agit plus dans le matériau.

Dans le cas des couches, nous avons une série de combinaisons de grains et de joints de grains, il y a des effets inter-grains et intra-grains. Ces effets peuvent être représentés par des circuits électriques simples: une résistance en parallèle avec une capacité dans le grain et aussi dans les joints de grains. On peut également tenir compte d'une résistance série si les demi-cercles sont décalés. Dans les matériaux polycristallins, ce circuit équivalent est largement utilisé. Ou bien un circuit de relaxation comportant une électrode bloquante représentée par un condensateur monté en série avec un circuit RC en parallèle.

VII.5) Étude de la conductivité:

La conductivité en courant alternatif (σ_{AC}) a été calculée à partir de l'impédance complexe, nous avons utilisé la relation suivante:

$$\sigma = \left(\frac{1}{Z^*}\right) \cdot \left(\frac{L}{W \cdot d}\right) \quad (VII-17)$$

Où 'Z*' est l'impédance complexe, 'W': la longueur de l'électrode, 'd': l'épaisseur du film à caractériser et 'L': est la distance entre les deux électrodes (voir figure (VII.8)).

Dans le cas général, les études expérimentales sur la conductivité électrique des matériaux de différentes natures en champ alternatif ont révélé un comportement universel caractérisé par une valeur de conductivité indépendante de la fréquence dans la région des basses fréquences jusqu'à une valeur critique où la conductivité commence à augmenter de manière monotone.

En basse fréquence, la conductivité s'identifie à la conductivité au régime statique:

$\sigma(\omega) = \sigma_{DC}$. L'allure de la conductivité $\sigma(\omega)$ est indépendante de la fréquence en dessous d'une fréquence critique (ω_c). En haute fréquence, la conductivité croît exponentiellement avec la fréquence selon la relation empirique de Jonscher [10, 11, 12] suivante: $\sigma_{AC} = A(\omega, T) \cdot \omega^{s(\omega, T)}$, où le paramètre 'S' varie généralement entre (0 et 1). Ce dernier mécanisme prend son origine physique dans les sauts entre infinité de paires de sites distribués aléatoirement.

Sur l'étude qualitative de nos couches, on remarque une certaine dispersion entre σ_{DC} et $\sigma(\omega)$ dans les basses fréquences. En effet, pour (ZnO)_(0.7)(CdO)_(0.3) σ_{DC} est de l'ordre de 0,00404 ($\Omega \cdot \text{cm}$)⁻¹, la conductivité $\sigma(\omega)$ en basse fréquence pour ce même échantillon est égale à 0,015879 ($\Omega \cdot \text{cm}$)⁻¹. Pour (ZnO)_(0.6)(CdO)_(0.4), σ_{DC} est égale à 0,0053690 ($\Omega \cdot \text{cm}$)⁻¹ et en basse fréquence la conductivité $\sigma(\omega)$ est égale à 0,0019004 ($\Omega \cdot \text{cm}$)⁻¹. Pour le ZnO pur, $\sigma_{DC} = 0,01385(\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$, cette valeur est comparable à celle mesurer en basse fréquence

$0,0076923(\Omega.cm)^{-1}$. Pour la couche de ZnS pur, σ_{DC} est égale à $9,6942312 \cdot 10^{-4} (\Omega.m)^{-1}$, et $\sigma(\omega)$ est égale à $5,4198 \cdot 10^{-4} (\Omega.cm)^{-1}$ en basses fréquences.

Il y a en général une augmentation de la conductivité en fonction de la fréquence. Pour $\omega < \omega_c$, la conductivité est indépendante de la fréquence: $\sigma(\omega < \omega_c) = \sigma_{DC}$.

Pour les couches de CdO et (ZnO)_(0.2)(CdO)_(0.8) où dans ce dernier la concentration en CdO est forte, on a un comportement conducteur ou semi-conducteur de couche mince de composite. Pour ces deux derniers composés, la conductivité en fonction de la fréquence est indépendante de la fréquence (Fig. VII.19 (a) et (h)). Dans ce cas, il n'y a pas de fréquence critique du changement de mécanisme de conductivité.

Comme en continu par suite de l'excitation, le transport des charges s'effectue entre états localisés, dues aux effets du désordre dans les couches.

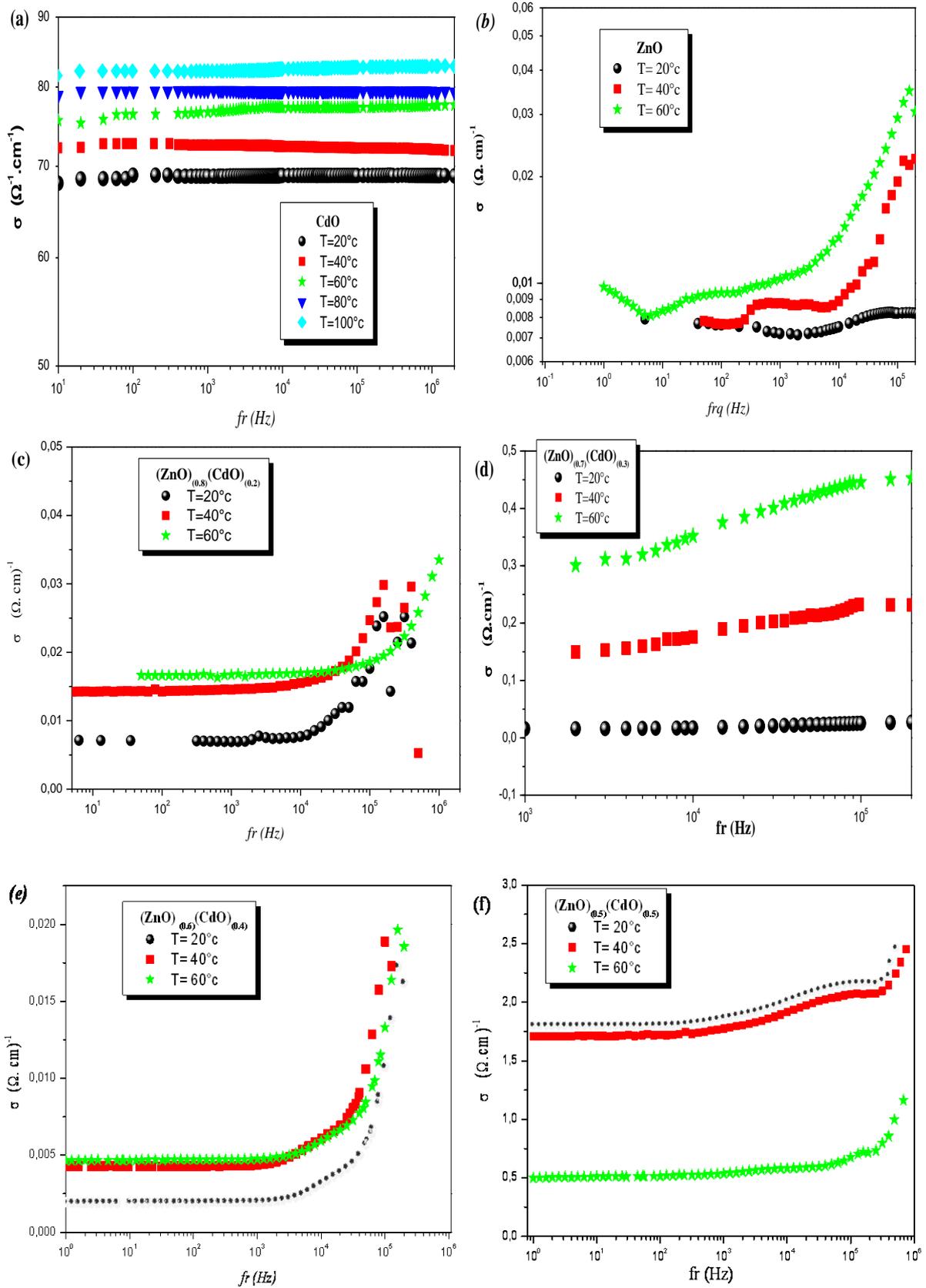
Pour les couches des composites (ZnO)_(x)(CdO)_(1-x) ayant une forte concentration de ZnO telles que ($x= 1; 0.8; 0.7; 0.6; 0.5; 0.4$) (Fig. VII.19) (de (b) à (g)), et aussi pour toutes les couches des composites (Bi₂S₃)_(x)(ZnS)_(1-x) (Fig. VII.20) (de (a) à (d)), aux hautes fréquences où la fréquence (la fréquence angulaire: ω) est supérieure de la fréquence critique ($\omega > \omega_c$), on constate une variation typique des matériaux désordonnés dont la conductivité en courant alternatif s'écrit sous la forme: $\sigma_{AC}(\omega) = A \cdot \omega^s$. On est dans le cas d'un comportement des matériaux désordonnés où le transport s'effectue par saut entre les sites pairs aléatoirement distribués. [7, 8, 9,13]

L'observation principale qu'on peut signaler de l'étude de la conductivité est la valeur élevée de la conductivité de composé de CdO pur, on constate que ce dernier (CdO) est un semi conducteur de haute conductivité, sa conductivité estimée dans le tableau (VII.7) ci au dessous est de l'ordre de $68 (\Omega.cm)^{-1}$ en basses fréquences, alors elle est très élevée par rapport à celui de nano-ZnO. On s'attend donc naturellement à ce que la conductivité des autres nano-composites de (ZnO)_(x)(CdO)_(1-x) est supérieure à celle du ZnO à l'état pur. Cependant, les nano composites (ZnO)_(x)(CdO)_(1-x) où la stœchiométrie $x= 0.8, 0.6, 0.7, 0.4$, leur conductivité est un peu élevée si on les compare avec celle de ZnO. Elle est de quelque $10^{-3}(\Omega.cm)^{-1}$ en basses fréquences. En accroît la concentration de CdO jusqu'à 70% dans le composite, la conductivité du système commence à croître jusqu'à une valeur qui atteint à $6,165(\Omega.cm)^{-1}$ pour le composite (ZnO)_(0.2)(CdO)_(0.8) où le CdO est de 80%.

Il apparaît que le mélange de ZnO avec CdO, même à faible concentration, réduit d'au moins un ordre de grandeur la conductivité du composite par rapport à celle de CdO.

Pour le deuxième système: (Bi₂S₃)_(x)(ZnS)_(1-x) (x= de 0 à 1), la conductivité de Bi₂S₃ pur est très élevée si on la comparant avec le ZnS pur ($5,4198 \cdot 10^{-4} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$), elle est de l'ordre de $0,289 (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ (valeurs mesurées en basses fréquences et à la température ambiante). Même si la conductivité de Bi₂S₃ est assez élevée, le mélange de Bi₂S₃ avec le ZnS dans les autres composite ((Bi₂S₃)_(x)(ZnS)_(1-x)) ne permet pas d'accroître leurs conductivités plus que celle de Bi₂S₃ pur. Leur conductivité est presque en même ordre que le ZnS, elle est de quelque $10^{-4} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ en basses fréquences. La conductivité du système commence à croître à partir de 60% de Bi₂S₃, elle est de l'ordre de $0,02530 (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ en basses fréquences et à la température ambiante pour le composite (Bi₂S₃)_(0,6)(ZnS)_(0,4).

Néanmoins, il y a une variation dans la conductivité de nos systèmes nano-composites par l'ajout de l'un de deux composés, cette variation peut être attribuée à la modification de la structure des défauts dues aux interactions des joints de grains des deux constituants (CdO avec le ZnO et aussi Bi₂S₃ avec le ZnS).



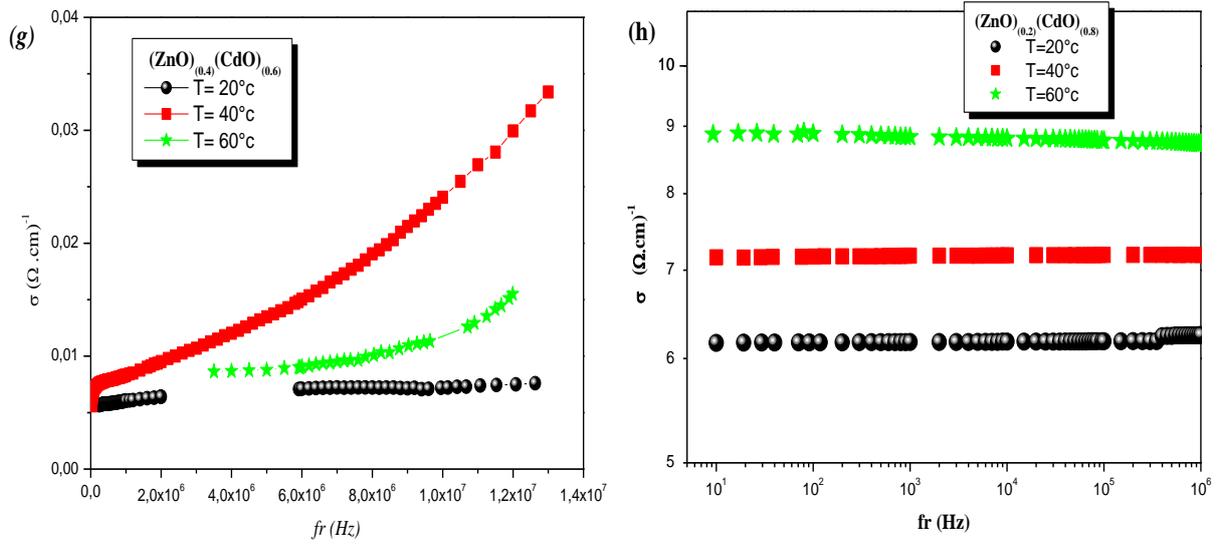


Fig. VII.19 (de (a) à (h)): La conductivité électrique en courant alternatif des composites $(\text{ZnO})_x(\text{CdO})_{(1-x)}$ en fonction de la fréquence et de la température.

Le composite	T [°c]	$\sigma_{AC} [\Omega.cm]^{-1}$ en basses fréquences	Exposant 's'	$N(E_F) \times 10^{20}$ [eV ⁻¹ .cm ⁻³]
CdO pur	20	68,0319	1,1131.10 ⁻³	31,510
	40	72,21474	1,054.10 ⁻³	30,99
	60	75,6077	2,168.10 ⁻³	31,02
(ZnO) _(0,2) (CdO) _(0,8)	20	6,16522	1,7533.10 ⁻³	9,488
	40	7,158192	0,207.10 ⁻³	9,792
	60	8,87569	1,13236.10 ⁻³	10,41
(ZnO) _(0,4) (CdO) _(0,6)	20	0,005652	0,28676	0,14010
	40	0,007587	0,574	6,75
	60	0,008636	0,8005	0,172
(ZnO) _(0,5) (CdO) _(0,5)	20	1,8017	0,2413	7,6487
	40	1,7070	0,18266	7,02856
	60	0,49863	0,463	4,6131
(ZnO) _(0,6) (CdO) _(0,4)	20	0,0019004	0,96	0,952
	40	0,00427726	0,737	1,20208
	60	0,00463721	0,732	0,98446
(ZnO) _(0,7) (CdO) _(0,3)	20	0,015879	0,165	0,712824
	40	0,14977	0,157	1,908
	60	0,301027	0,122	2,601
(ZnO) _(0,8) (CdO) _(0,2)	20	0,00713889	0,4238	1,2191
	40	0,0142239	0,4236	1,3265
	60	0,016657	0,3530	1,73573
ZnO pur	20	0,0076923	0,03859	0,83367
	40	0,0078169	0,338362	1,231
	60	0,009037	0,33794	1,4602

Tableau (VII.7): Les valeurs de ' σ_{AC} ' prélevées en basses fréquences, l'exposant 's' et la densité d'état au niveau de Fermi ' $N(E_F)$ ' calculées pour l'ensemble des composites (ZnO)_(x)(CdO)_(1-x).

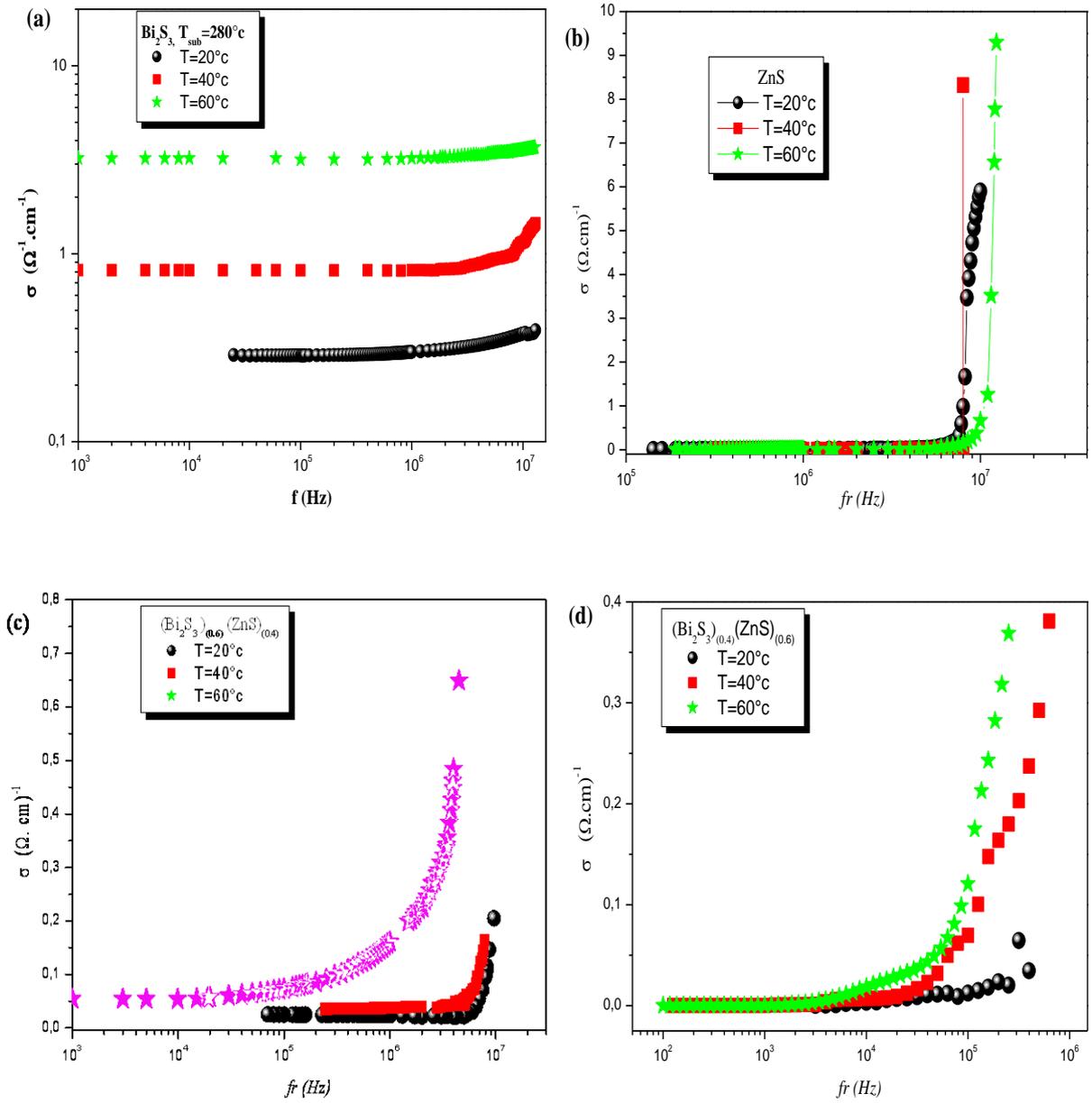


Fig. VII.20 (de (a) à (d)): La conductivité électrique en courant alternatif des composites $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_x(\text{ZnS})_{(1-x)}$ en fonction de la fréquence et de la température

Le composite	T [°c]	$\sigma_{AC} [\Omega.cm]^{-1}$ en basses fréquences	Exposant 's'	$N(E_F)$ $\times 10^{20} [eV^{-1}.cm^{-3}]$
Bi ₂ S ₃ pur	20	0,289	0,24	5,11
	40	0,817	0,14	8,27
	60	3,225	0,12	15,96
(Bi ₂ S ₃) _(0,6) (ZnS) _(0,4)	20	0,02530	0,2033	0,4347
	40	0,0358	0,11866	0,58412
	60	0,05435	0,11665	1,3035
(Bi ₂ S ₃) _(0,4) (ZnS) _(0,6)	20	$1,3514.10^{-4}$	0,192344	1,87465
	40	$1,57.10^{-4}$	0,16918	2,5502
	60	$2,259.10^{-4}$	0,048	3,8406
ZnS pur	20	$5,4198.10^{-4}$	0,086997	3,68768
	40	$7,2172.10^{-4}$	0,11951	4,91476
	60	$8,026.10^{-4}$	0,02302	1,23388

Tableau (VII.8): Les valeurs de ' σ_{AC} ' prélevées en basses fréquences, l'exposant 's' et la densité d'état au niveau de Fermi ' $N(E_F)$ ' calculées pour l'ensemble des composites
(Bi₂S₃)_(x)(ZnS)_(1-x).

La conductivité augmente aussi en fonction de la température. Selon la loi de puissance universelle de Jonscher [10,14], elle s'écrit comme suivant: $\sigma_{AC}(\omega) = A.\omega^s$, où 's' est un exposant qui dépend de la température ($0 < s < 1$), 'A' est un quasi constant et ω : est la fréquence angulaire. Nous avons estimé la valeur de 's' à partir des figures (IV.19) et (IV.20), nous avons utilisé le logarithme de l'équation: $\sigma_{AC}(\omega) = A.\omega^s$, alors: $s = \frac{d \log(\sigma_{AC})}{d \log(f)}$ [3, 4, 5] est la pente de la partie linéaire des courbes de l'ensemble des figures (IV-19) et (IV.20) en haute fréquence. Les valeurs de 's' sont listées sur les deux tableaux (VII.7) et (VII.8) ci-dessus.

Suivant ces deux tableaux, et pour les deux séries des composites (ZnO)_(x)(CdO)_(1-x) et (Bi₂S₃)_(x)(ZnS)_(1-x) avec $0 \leq x \leq 1$, l'exposant 's' dépend de la température. Il décroît quand la température augmente conformément à l'hypothèse du saut thermiquement activé entre les différents états localisés. Cette décroissance nous suggère que le modèle CBH (Correlated Barrier Hopping) est le mécanisme de conduction en courant alternatif prédominant [11].

Ce modèle est l'un des modèles utilisés pour décrire le comportement de la conductivité en 'AC' à travers le paramètre 's' [11, 15]. Parmi ces modèles et comme nous avons cité précédemment, on a:

1. Le modèle tunnel entre sites monovalents: dans ce modèle on suppose que les états localisés aléatoires sont simplement occupés et distribués d'une façon uniforme dans l'espace et en énergie. Dans ce cas l'exposant 's' est indépendant de la température.
2. Le modèle petit polaron: Dans ce modèle on considère le déplacement par effet tunnel des électrons entre états localisés près du niveau de Fermi avec en plus un abaissement de l'état d'énergie par relaxation du réseau autour de la position d'arrivée de l'électron (polaron). Dans ce modèle de conduction, l'exposant 's' augmente quand la température augmente. Ce modèle a été vérifié dans les matériaux diélectriques conducteurs.

Par ailleurs, le modèle 'CBH' considère un saut simultané de deux électrons au dessus d'une barrière de potentiel séparant des sites distants de R . Dans ce modèle, 's' diminue avec la température [15]. Donc la variation de 's' avec la température nous aide à identifier le mécanisme de conduction.

La caractéristique du modèle 'CBH' est que la magnitude de 's' à une température est déterminée par l'énergie de bande W_M des porteurs de charge dans leur sites de localisation.

En accord avec l'équation: $\sigma_{AC}(\omega) = A \cdot \omega^s$, l'exposant 's' doit obéir à la formule:

$$s = 1 - \frac{6 \cdot k_B \cdot T}{W_M - k_B \cdot T \cdot \ln(1/\omega \cdot \tau_0)} = 1 - \frac{6 \cdot k_B \cdot T}{E_g} \quad (\text{VII.18})$$

L'expression $(W_M - k_B \cdot T \cdot \ln(1/\omega \cdot \tau_0))$ représente l'énergie (E_g) nécessaire pour franchir la barrière. W_M représente la différence d'énergie du porteur entre son état libre dans la bande de conduction et son état localisé fondamental dans un puits de potentiel.

τ_0 : est le temps de relaxation qui est en ordre avec la période vibrationnelle des atomes ($\tau_0 \approx 10^{-13}$ sec), k_B est la constante de Boltzman ($k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$) et 'T': est la température en Kelvin. Pour les valeurs larges de $(W_M/k_B \cdot T)$, 's' est proche de 1.

L'équation (VII.18) prédit aussi que 's' décroît avec l'augmentation de la température à des valeurs de $(W_M/k_B \cdot T)$ larges. On simplifie cette équation, on obtient:

$$s = 1 - \frac{6.k_B.T}{E_g} \quad (\text{VII.19})$$

Pour les échantillons suivants: (ZnO)_(0.4)(CdO)_(0.6), ZnO et ZnS, l'exposant 's' augmente avec la température. Le modèle donnant une meilleure description de comportement de ces trois échantillons est le modèle du tunnel du polaron, où l'exposant 's' augmente avec la température [16]. L'exposant 's' pour ce modèle s'écrit par la relation suivante :

$$s = 1 + \frac{4}{\frac{W_H}{k_B.T} + \text{Ln}(\omega.\tau_{ph})} \quad (\text{VII.20})$$

Avec W_H est l'énergie d'activation, et τ_{ph} est le temps de relaxation associé au processus de formation du polaron.

L'évolution de la conductivité en fonction de la fréquence et de la température a été exprimée par plusieurs hypothèses qui sont généralement proposées pour expliquer ce phénomène dans les semi-conducteurs amorphes ou polycristallins:

- le seuil de mobilité peut être considéré comme diffus;
- le mécanisme observé résulte d'une somme de processus par sauts entre états localisés;
- la densité d'états dans le gap est telle qu'elle peut conduire à un léger déplacement du niveau de Fermi, E_F , avec la température [17].

Afin de vérifier ce dernier point, nous avons effectué un calcul de la densité d'état au niveau de Fermi, $N(E_F)$, à partir de la conductivité σ_{AC} selon la théorie d'Austin et Mott [7, 8] représentée par l'équation suivante:

$$\sigma(\omega) = \frac{\pi}{3} \cdot e^2 \cdot k_B \cdot T \cdot N(E_F)^2 \cdot \alpha^{-5} \cdot \omega \cdot [\ln(\Omega/\omega)]^4 \quad (\text{VII.20})$$

Où $N(E_F)$ est la densité d'états au niveau de Fermi ' E_F ', $\alpha = 0.3\text{nm}^{-1}$: est en ordre de la fréquence de vibration des phonons à la température ambiante [18], $\Omega = 5.10^{12}\text{Hz}$ est; ω : est la fréquence angulaire; k_B : est la constante de Boltzman; 'e' et 'T' sont respectivement la charge et la température en Kelvin. Ces paramètres sont pris dans la littérature

En effet, les courbes de la conductivité données précédemment en plus haut présentent une portion linéaire en hautes fréquences, ce qui permettant de même d'effectuer un calcul de la densité d'états au niveau de Fermi, $N(E_F)$, à partir de la pente d'une courbe défini par l'équation: $\sigma(\omega) \cdot [\ln(\Omega/\omega)]^{-4}$, cette dernière ressorti de l'équation (VII.20) précédente.

Nous pouvons souligner dans le cas général et pour tous nos échantillons que les calculs de $N(E_F)$ révèlent un accroissement de la densité d'état au niveau de Fermi lorsque la température augmente. La densité d'états au niveau de Fermi est définie comme étant le nombre des porteurs libres par unité de volume. L'augmentation de la densité d'états dans le gap c'est-à-dire le nombre des porteurs libres, conduit à un léger déplacement du niveau de Fermi, E_F , avec la température [17]. Ce déplacement peut également être dû à la variation de la fonction d'état avec la température.

L'accroissement de la densité d'états au niveau de Fermi est en effet observé aussi lorsque le teneur en CdO croît dans le matériau de $(ZnO)_{(x)}(CdO)_{(1-x)}$, ce qui indique bien un élargissement des queues de bandes lié à une augmentation de la densité de défauts dans le gap. Pour les films de (Bi_2S_3) pur, la densité d'états au niveau de Fermi est égale à 5.10^{20} (eV.cm)⁻¹ à la température ambiante. Pour les films de ZnS pur, elle est presque de même ordre que celle de (Bi_2S_3) pur, elle est égale à $3,687.10^{20}$ (eV.cm)⁻¹ à la température ambiante. La densité d'états au niveau de Fermi de système $(Bi_2S_3)_{(x)}(ZnS)_{(1-x)}$ enregistre une légère baisse lorsque la concentration en ZnS augmente dans le composite. Ceci est expliqué par les porteurs libres créés dans la bande interdite qui ensuite sont peut être piégées ou bien leur durée de vie limitée dans le matériau.

VII.6) L'étude de la constante diélectrique et les pertes diélectriques:(ϵ' et ϵ'')

Les deux parties réelle et imaginaire (ϵ' , ϵ'') de la permittivité complexe des composites de $(ZnO)_{(x)}(CdO)_{(1-x)}$ et celles de $(Bi_2S_3)_{(x)}(ZnS)_{(1-x)}$ dérivées de la mesure de l'impédance complexe, sont montrées successivement sur les courbes des deux figures (VII.21) et (VII.22).

La partie réelle de la permittivité complexe (ϵ') dite encore la constante diélectrique alors que la partie imaginaire représente les pertes diélectriques dans le matériau (ϵ''). En basses fréquences, les échantillons de nano-composites $(ZnO)_{(x)}(CdO)_{(1-x)}$ et $(Bi_2S_3)_{(x)}(ZnS)_{(1-x)}$ ont montré des grandes valeurs de constantes diélectriques et de pertes diélectriques. Les valeurs accrues de la constante diélectrique sont interprétées sur la base du fait que les porteurs de charges sont accumulés à l'interface de l'électrode et le solide. Ce phénomène est dit polarisation interfaciale, il prédomine dans la gamme des fréquences basse et moyenne. La polarisation interfaciale est due au saut de porteurs de charge qui sont très élevées dans les nanomatériaux par rapport aux matériaux épais. Les valeurs de ces grandeurs sont ensuite

abaissées, ceci est attribué aux migrations des porteurs de charges sous l'influence du champ électrique, ce phénomène est dit polarisation d'orientation ou dipolaire, elle correspond aux molécules qui possèdent un moment dipolaire permanent.

Les valeurs élevées de la partie imaginaire de la permittivité complexe (ϵ'') sont attribuées à l'augmentation des pertes diélectriques des matériaux nanométriques qui sont dues à la structure de défauts accrue au niveau des joints de grains. La présence d'un pic dans les parties imaginaires de la permittivité complexe autour des fréquences moyennes atteste le retour à l'état d'équilibre du système après la migration des porteurs de charge sous l'influence du champ électrique.

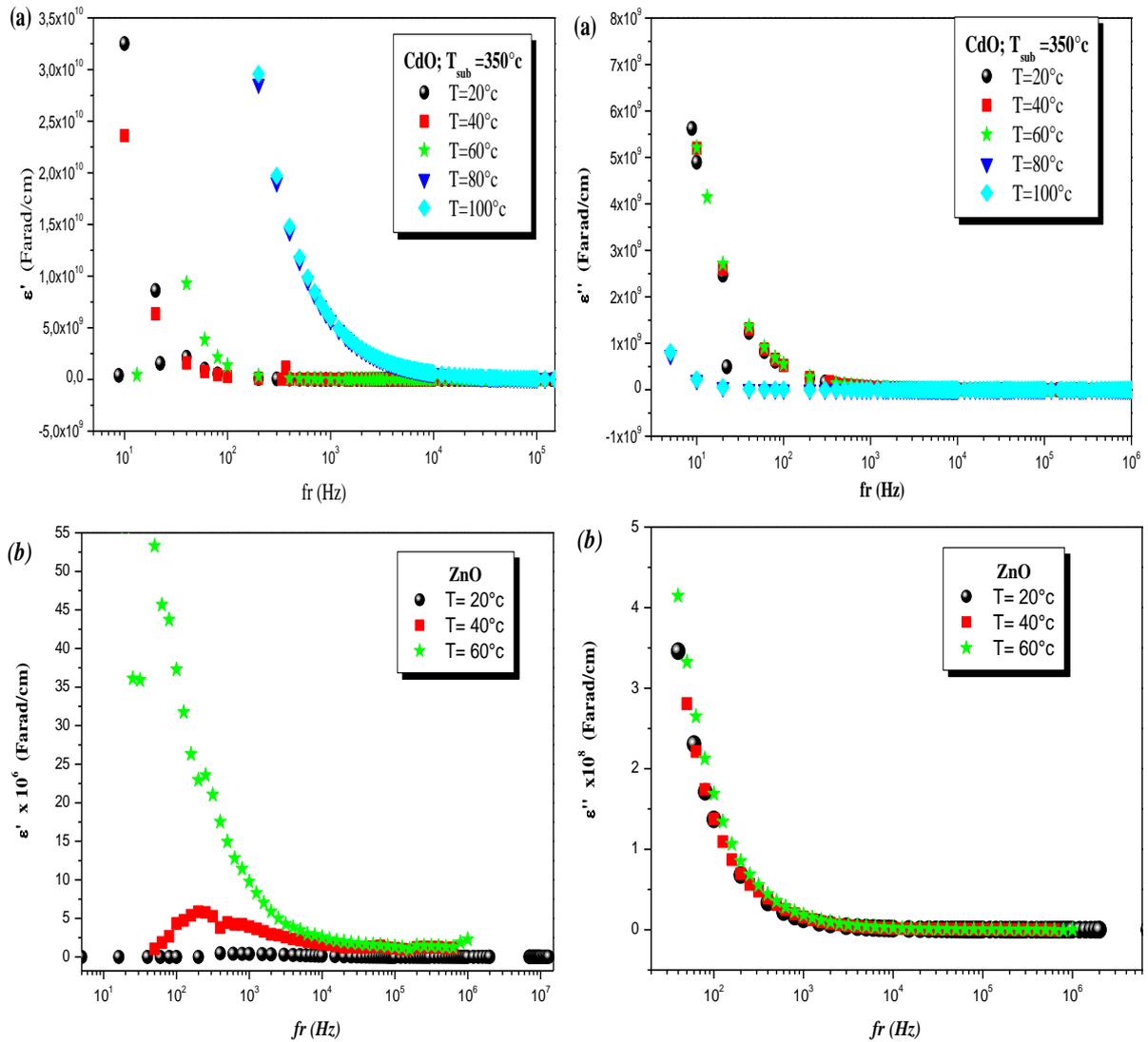
Pour les couches de la deuxième série des composites ((Bi₂S₃)_(x)(ZnS)_(1-x)), les deux composantes de la permittivité complexe (ϵ' , ϵ'') leurs valeurs se trouvent élevées mais moins que les premiers de (ZnO)_(x)(CdO)_(1-x).

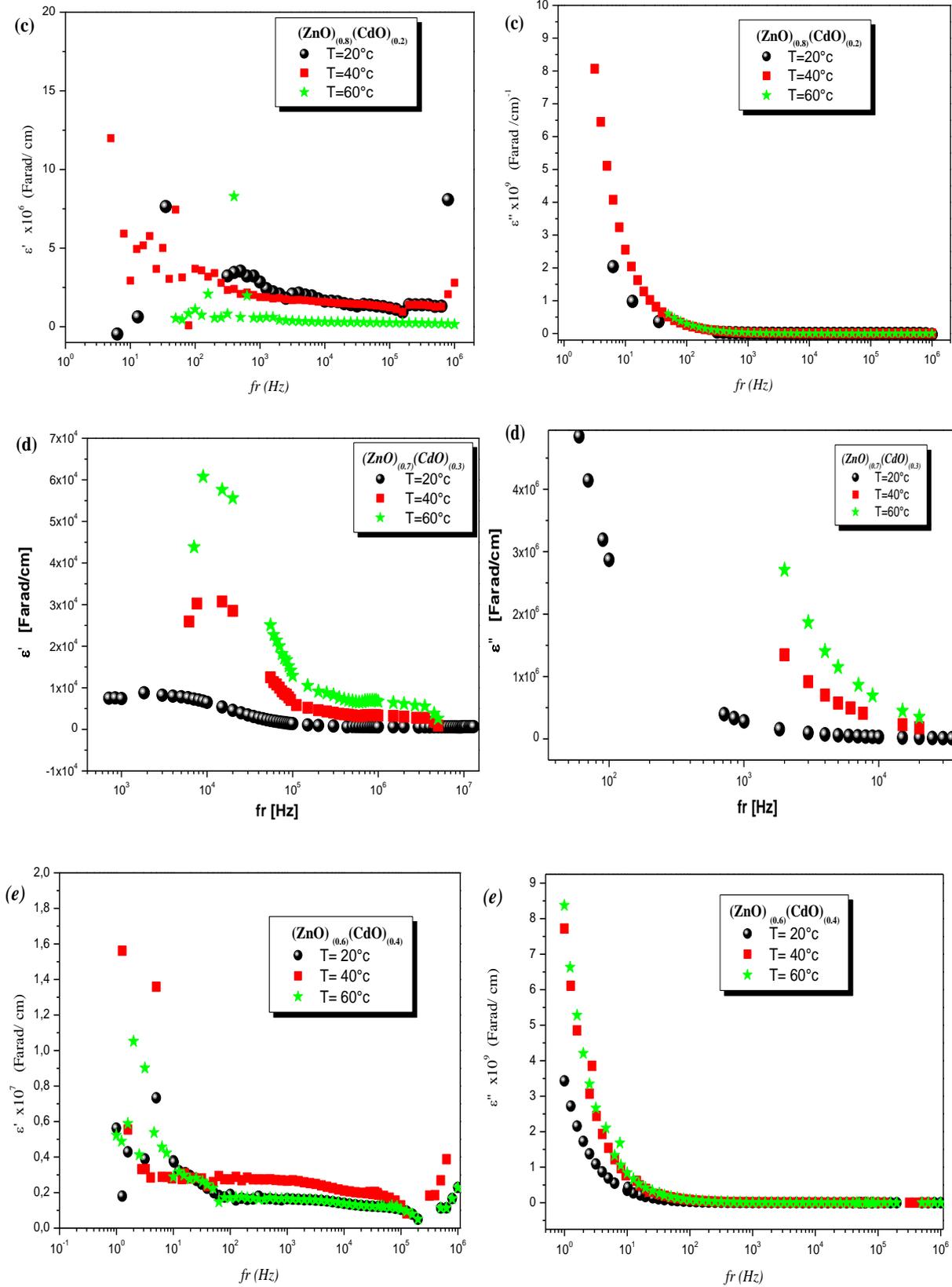
Dans certain échantillons tel que (Bi₂S₃)_(0.4)(ZnS)_(0.6), des oscillations apériodiques apparaissent aussi (Fig.(VII.22-d)) dans la variation de la constante diélectrique et de pertes diélectriques en fonction de la fréquence. Il se peut donc que les constantes diélectriques et les pertes diélectriques de ces couches minces présentent des variations apériodiques qui peuvent être due à l'épaisseur, uniformité et la rugosité de la couche. Le fait que nos couches déposées par la méthode *spray*, n'ont pas une surface lisse mais très rugueuse, influe sur la forme des spectres de la permittivité.

La température accélère la conduction des porteurs de charge et facilite l'orientation des molécules. La permittivité complexe croit aussi avec la température, on peut observer cette dépendance en température dans les parties réelles et imaginaires de la permittivité complexe sur les courbes des figures (VII.21 et VII.22 (de (a) à (d))). Pour les compositions $x = 1, 0.8, 0.7$ et 0.5 de la série des composites (ZnO)_(x)(CdO)_(1-x) et pour les deux températures 40°C et 60°C, les pics de relaxation sont déplacés dans la gamme des fréquences. On peut dire que la température affecte la polarisation des porteurs dans le milieu et la relaxation du système. Pour les compositions telle que: $x = 0, 0.2, 0.4$ et 0.6 de la série des composites (ZnO)_(x)(CdO)_(1-x) et aussi pour les échantillons de la deuxième série des composites ((Bi₂S₃)_(x)(ZnS)_(1-x)), la position des pics de relaxation est conservée.

Dans le cas général, les variations des parties réelles et imaginaires sont à rapprocher avec ce qui est prévu par la théorie, soit une partie réelle qui décroît en fonction de la fréquence et une

partie imaginaire qui présente un maximum et qui traduit des pertes et une dissipation de l'énergie.





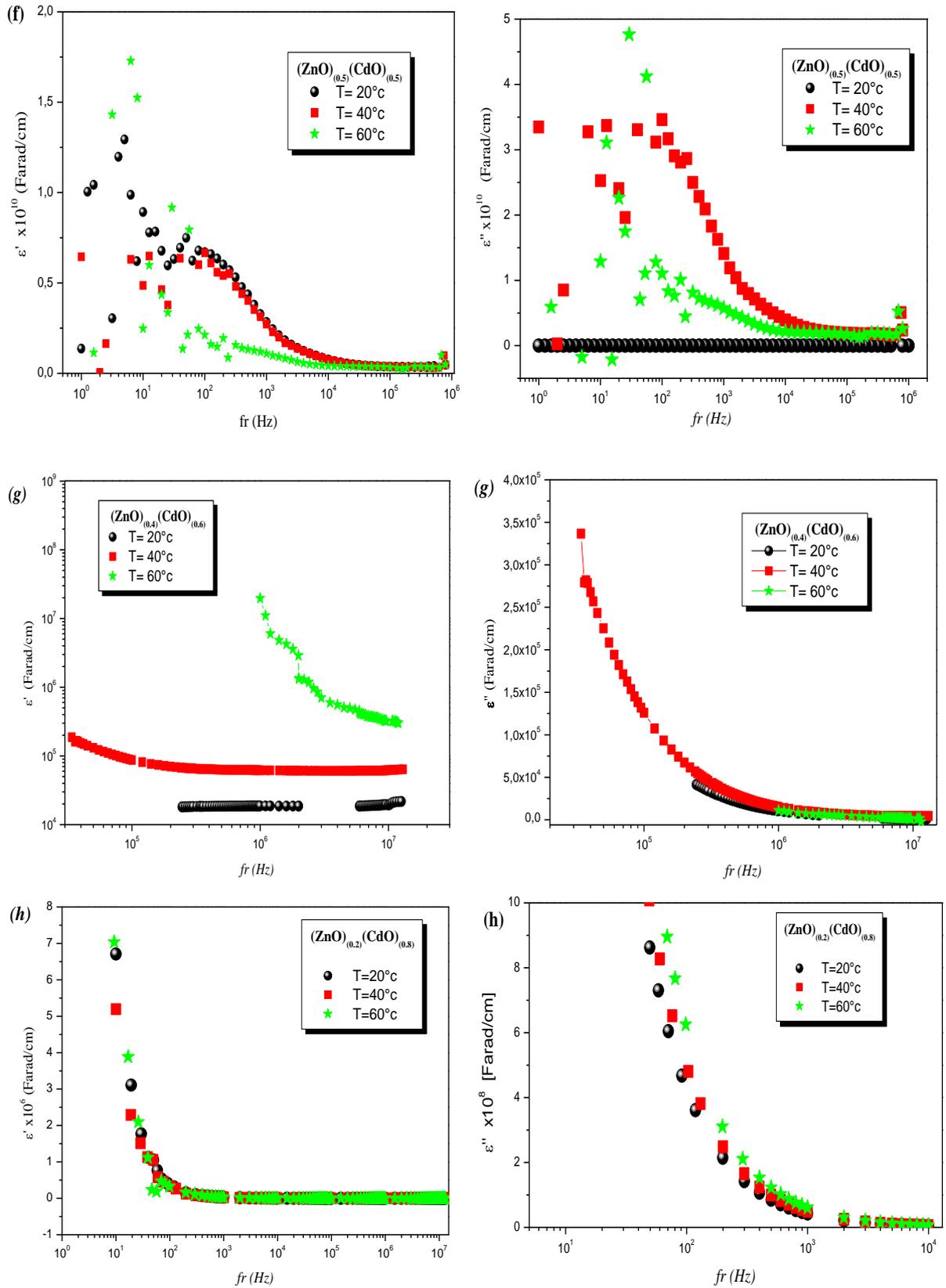
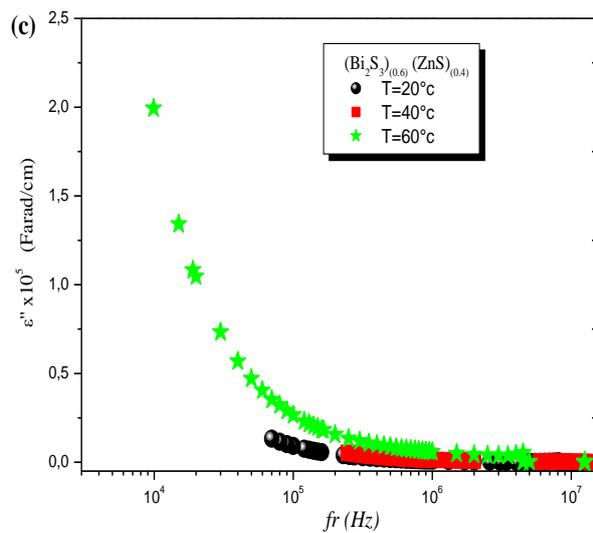
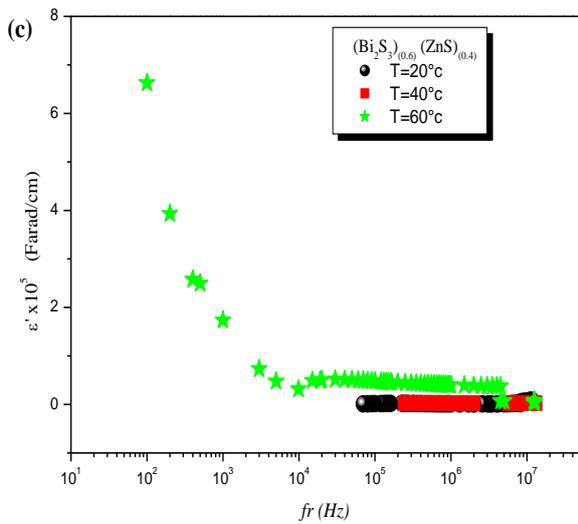
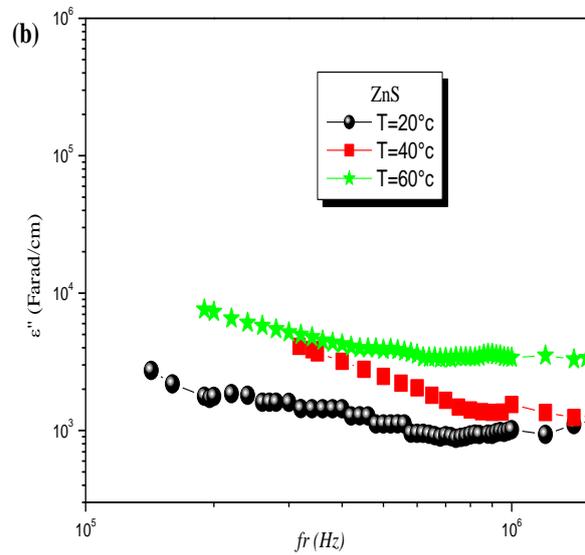
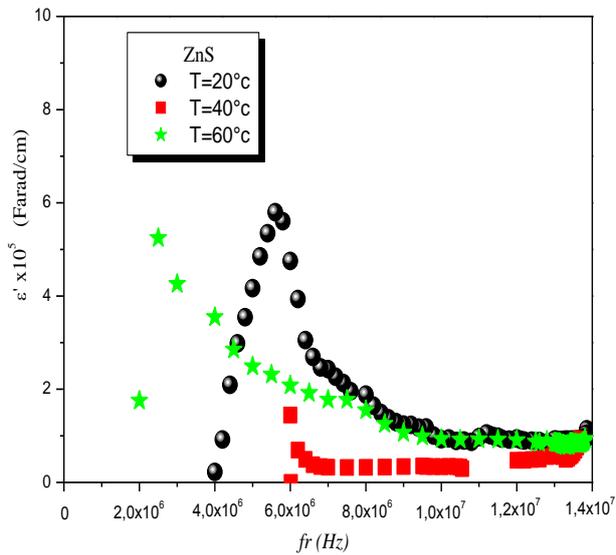
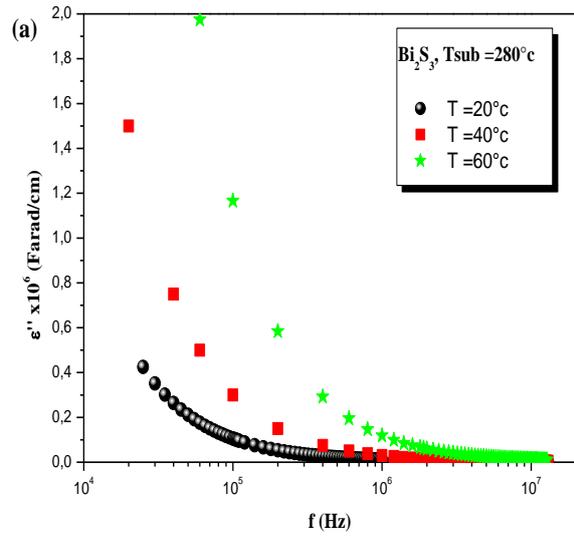
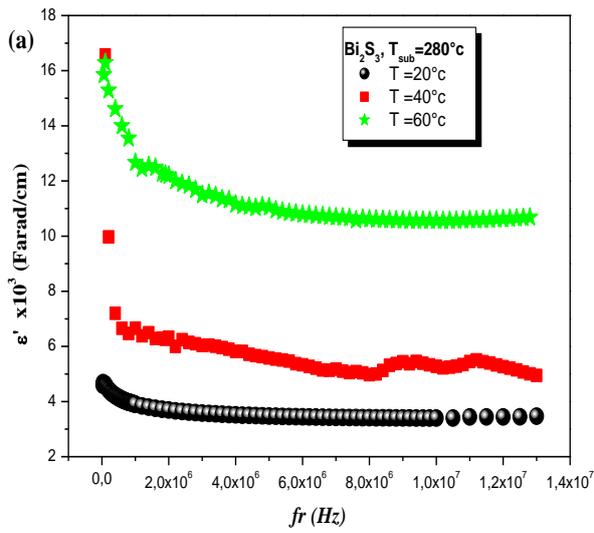


Fig. VII.21 (de (a) à (h)): Variation de (ϵ') et (ϵ'') en fonction de la fréquence et de la température des composés de $(ZnO)_x(CdO)_{(1-x)}$ ($x=$ de 0 à 1)



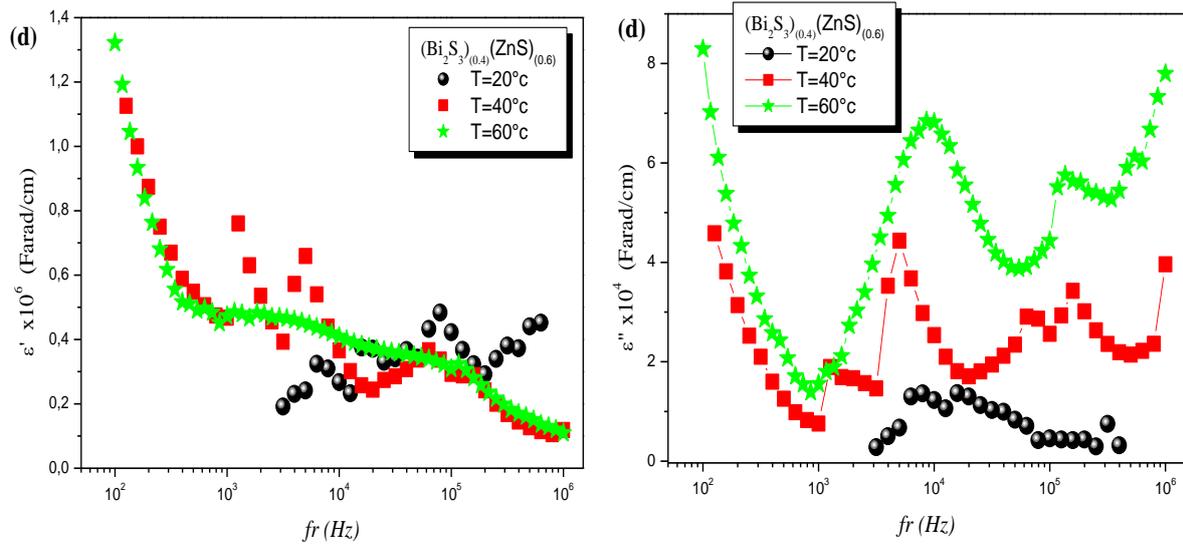


Fig. VII.22 (de (a) à (d)): Variation de (ϵ') et (ϵ'') en fonction de la fréquence et de la température des composés de $(Bi_2S_3)_x(ZnS)_{(1-x)}$ ($x=$ de 0 à 1)

Références bibliographiques du chapitre (VII)

- [1] J. Ross Macdonald, Fundamentals of impedance spectroscopy. Edit march (1987).
- [2] J.B. Jorcin, Spectroscopie d'impédance électrochimique locale: caractérisation de la délamination des peintures et de la corrosion des alliages Al-Cu, Thèse de doctorat (2007), L'institut national polytechnique de Toulouse.
- [3] M. Quintin, Synthèse et caractérisation de nanoparticules et de nano composites, étude de leur comportement vis-à-vis de l'insertion électrochimique du lithium, Thèse de doctorat (2006), Université bordeaux I.
- [4] P. Dzwonkowski, micro-générateur électrochimique Li/B₂O₃ +X-LiO₂/InSe, thèse de doctorat (1990), Université pierre et marie curie.
- [5] R. MacDonald, Impedance Spectroscopy, Emphasizing Solid, Materials and Systems, Wiley & Sons, New York (1987).
- [6] Y. M. Chiang, E. B. Lavik, and D. A. Blom, Nanostruct. Mater. 9, (1997) 633.
- [7] E.A. DAVIS and N.F. MOTT, "Conduction in non-crystalline systems V. Conductivity, optical absorption and photoconductivity in amorphous semiconductors", Philosophical Magazine, vol. 22, issue 179, pp. 903-922. DOI: 10.1080/14786437008221061
- [8] N.F. MOTT et E.A. DAVIS, "Electronic processes in non crystalline Materials", 2 nd Ed, Clarendon Press, Oxford (1979).
- [9] M.E. Rincon, M. W. Martinez, M. Miranda-Hernandez, Structural, optical and photoelectrochemical properties of screen-printed and sintered (CdS)_x(ZnS)_{1-x} (0<x<1) films, Solar Energy materials & Solar cells 77, (2003), 25-40.
- [10] A.K. Jonscher, 'The universal dielectric response', Review article, Nature 267 (1977) 673-679.
- [11] A.K. Jonscher, Frequency dependence of conductivity in hopping systems. J. Non-Cryst. Solids, 8 (10), 1972, pp. 293-315.
- [12] R.Arora, K. Komar, Rev. Phys. Appl. 25 (1990) 169.
- [13] I.G. Austin, N.F. Mott, Adv. Phys. 18 (1969) 41.
- [14] R.M. Hill and A.K. Jonscher, 'DC and AC conductivity in hopping electronic systems', Journal of Non-Crystalline Solids 32 (1979) 53-69.
- [15] A. Ghosh, Transport properties of vanadium germinate glassy semiconductors, Phys. Rev. B 42 (1990) 5665-5676.
- [16] A. R. Long, Frequency-dependent loss in amorphous semiconductors, Advances in Physics, 31 (5), (1982) 553-637.
- [17] J. STUKE, J. Non Cryst. Sol. 4 (1970) 1.
- [18] A. Khelifa, N. Benramdane, J.P Guesdon, C. Julien, 'AC conductivity of amorphous indium-selenium films', Semicond. Sci. Technol. 9 (1994) 1-4.

Conclusion Générale

Ce présent travail de thèse a pour but d'élaborer et de caractériser des couches minces de deux séries des composites $(ZnO)_{(x)}(CdO)_{(1-x)}$ et $(Bi_2S_3)_{(x)}(ZnS)_{(1-x)}$. Ces derniers composites $((Bi_2S_3)_{(x)}(ZnS)_{(1-x)})$ avec $x= 0$ à 1 qui sont caractérisés par la présence du soufre, n'ont pas été étudiés au paravent. Il n'y a pas d'information dans la littérature. Un travail systématique dans la préparation des couches minces à été mené pour l'obtention des composites. Pour ce faire, nous avons adopté la technique Spray pyrolysis disponible dans notre laboratoire LECM (Laboratoire d'Elaboration et Caractérisation des Matériaux) dispose. L'avantage de cette technique qu'elle est simple et économique. La première série est sous forme d'oxydes avec le mélange des composites purs: ZnO et CdO et l'autre est sous forme de sulfures qui combine les deux matériaux purs: Bi_2S_3 et ZnS. Bien entendu, nous avons remarqué un changement de couleurs de nos couches du gris métallique à une blancheur jaunâtre pour les composites $(Bi_2S_3)_{(x)}(ZnS)_{(1-x)}$. De même, du blanc-jaune au jaune foncé pour les couches de composites $(ZnO)_{(x)}(CdO)_{(1-x)}$. La variation de couleurs de nos échantillons est une bonne indication de la formation des composites. Notre constatation a été confirmé dans les résultats donnés dans l'étude structurale par diffraction des rayons X, à travers la réduction ou l'augmentation des intensités des pics attribués aux phases à l'état pur et à travers le changement dans les valeurs des paramètres des mailles des composés purs par rapport leurs états purs.

Les mesures optiques effectuées par le spectrophotomètre UV-Visible modèle JASCO V-570 pour relever les spectres expérimentaux des transmittance et réflectance. L'exploitation des mesures montre que les couches minces $(ZnO)_{(x)}(CdO)_{(1-x)}$ présentent deux gaps optiques de 2.15eV et 3.27eV. Pour le deuxième composite, l'exploitation des mesures montre que le gap optique est de 1.61eV et 3.7eV. Les couches de nos composites $(ZnO)_{(x)}(CdO)_{(1-x)}$ sont transparentes avec une transparence qui atteint 85 % dans le domaine du visible ce qui favorise leur application en tant que fenêtre optique dans les cellules solaires en couches minces. Pour le deuxième composites $(Bi_2S_3)_{(x)}(ZnS)_{(1-x)}$, nous avons trouvés que ces échantillons possèdent une meilleure transparence optique. Le maximum de transmission des échantillons varie de 45% jusqu'à dépasser 80% dans la gamme de longueur d'onde comprise entre 800 nm et 2500 nm, qui est la plage la plus importante pour la conversion photon/électron au sein des couches absorbantes des cellules solaires. La modulation du gap

optique et la variation de la transmission des couches déposées dans les parties de spectre de la lumière prouvés encore cette fois la formation de nos composites en couches minces.

Les propriétés électriques et diélectriques sont aussi discutées dans ce travail. La conductivité électronique des couches minces et la permittivité complexe en deux parties réelle et imaginaire ont été obtenues à travers les mesures de l'impédance complexe. La conductivité montre que le processus de transport est dû aux sauts de porteurs de charge entre les états localisés et se fait également par effet tunnel à travers une barrière de potentiel. Parmi les modèles utilisés pour décrire le comportement de la conductivité en courant alternatif à travers le paramètre 's', nous trouvons que le modèle 'CBH' qui est prédominant. Ce modèle semble satisfaisant sur le plan phénoménologique pour décrire le comportement de la conductivité en courant alternatif.

Nous avons tenté de préciser aussi la nature de notre matériau et cela à travers l'analyse de résultats de l'impédance complexe et les différents modèles des circuits électriques équivalents. Dans le cas de nos échantillons nous avons trouvé que certains sont de type isolant et autre sont conducteurs.

Dans cette étude nous sommes intéressés à la détermination des propriétés diélectriques des couches minces et la détermination des parties réelles et imaginaires de la constante diélectrique de celles-ci.

En fin, nous avons trouvés que tous ces résultats montrent que les couches minces obtenues par la technique Spray Pyrolysis présentent des propriétés structurales, optiques et électriques intéressantes, ce qui donne une bonne perspective pour leur application dans les cellules photovoltaïques, les photopiles,... etc.

Résumé

Les composites des couches minces de $(\text{ZnO})_x(\text{CdO})_{(1-x)}$ et de $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_x(\text{ZnS})_{(1-x)}$ sont succinctement déposés sur des substrats en verre par la technique spray pyrolysis. La croissance des films de $(\text{ZnO})_x(\text{CdO})_{(1-x)}$ a été préparée par la réaction des solutions de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, $6\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$, $4\text{H}_2\text{O}$ sur des substrats chauffés à une température de 350°C . Pour les films de $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_x(\text{ZnS})_{(1-x)}$ ont été préparé aussi par la réaction des solutions de (BiCl_3) et chlorure de zinc (ZnCl) avec la Thiourea.

Les propriétés structurales ont été identifiées en utilisant la diffraction des rayons X. Les films déposés sont de nature polycristalline. Les phases mélangées (ZnO avec CdO) et (Bi_2S_3 avec ZnS) ont été bien observées dans les diagrammes de diffraction des rayons X. Les propriétés optiques ont également été étudiées en utilisant les mesures de transmittance et de réflectance dans la gamme de longueurs d'onde (200nm - 2500nm). Les gaps optiques ont été évalués; Nos composites de $(\text{ZnO})_x(\text{CdO})_{(1-x)}$ et $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_x(\text{ZnS})_{(1-x)}$ ($x = 0$ à 1) en couches minces sont caractérisés par deux gaps optiques. Pour les premiers sont limités entre le gap de ZnO (3.27eV) et celui de CdO (2.15eV) ZnS en phase pure. La deuxième série des composites, leurs gaps optiques sont limités entre le gap de Bi_2S_3 (1.61eV) et ZnS (3.7eV).

La conductivité en courant alternatif de nos échantillons a été rapportée dans la gamme de fréquences de 5 Hz à 13 MHz et à la température de 20°C , 40°C et 60°C en utilisant la spectroscopie d'impédance. Les principaux résultats ont été présentés en fonction de la fréquence de l'impédance complexe des parties réelles et imaginaires des échantillons et des diagrammes de Nyquist à différentes températures. Les propriétés électriques des films minces ont été déterminées, ils sont modélisés par des circuits équivalents constitués de résistances et de capacités. Les valeurs calculées de temps de relaxation des films suggèrent un ou deux processus de relaxation. La dépendance de la conductivité AC de la fréquence et la température a révélé que le modèle CBH de la conduction AC était le processus le plus probable dans les films de composites. De plus, les constants diélectriques calculés dépendent de la fréquence et de la température. La polarisation interfaciale et d'orientation a contribué à l'amélioration de la réponse diélectrique des deux composites.

Abstract

$(\text{ZnO})_x(\text{CdO})_{(1-x)}$ and $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_x(\text{ZnS})_{(1-x)}$ composites in thin films were successfully grown on glass substrates by the spray pyrolysis technique. The films growth were prepared by the reaction of aqueous solutions of $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, $6\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$, $4\text{H}_2\text{O}$ on substrates heated to a temperature of 350°C . For thin films $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_x(\text{ZnS})_{(1-x)}$ composites, they were prepared also from the reaction of aqueous solutions of bismuth (III) chloride (BiCl_3) and zinc chloride (ZnCl) with Thiourea on substrates heated to a temperature of 280°C .

The structural properties have been identified using X-ray diffraction spectra. The deposited films are of polycrystalline natures. The both of the phases mixed (ZnO with CdO) and (Bi_2S_3 with ZnS) were well observed in the X-ray diffraction plots. The optical properties were also studied using transmittance and reflectance measurements in the wavelength range (200nm - 2500nm). Optical gaps were evaluated; our $(\text{ZnO})_x(\text{CdO})_{(1-x)}$ and $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_x(\text{ZnS})_{(1-x)}$ ($x = 0$ to 1) composites in thin films are characterized by two optical gaps. For the first, they are limited between the gap of ZnO (3.27eV) and that of CdO (2.15eV) films in the pure phase. The second series of composites, their optical gaps are limited between the gap of Bi_2S_3 (1.61eV) and that of ZnS (3.7eV).

AC conductivity of our composites was reported in the frequency range of 5 Hz to 13 MHz and at the temperature of 20°C , 40°C and 60°C using impedance spectroscopy. The main results were presented by frequency dependence of complex impedance real and imaginary parts of the samples and by Nyquist diagrams at different temperatures. Thin films electrical properties were determined, proposing an equivalent circuits constituted by resistances and capacities. The relaxation times values of films computed suggested one or two relaxation process. The AC conductivity dependence on frequency and temperature revealed that a correlated barrier hopping (CBH) model of the AC conduction was the most probable process in thin films of composites. Furthermore the calculated dielectric constants depended on frequency and temperature. The interfacial and orientation polarization contributed to the enhancement of the dielectric response of the two composites.